



CENTRO INTERNACIONAL DE ESTUDOS  
DE DOUTORAMENTO E AVANZADOS  
DA USC (CIEDUS)

TESE DE DOUTORAMENTO

**ESTUDIO DEL CARÁCTER HEMILÁBIL DE LIGANDOS  
HETEROBIDENTADOS DERIVADOS DE CARBORANO**

Jose Luis Rodríguez Rey

ESCOLA DE DOUTORAMENTO INTERNACIONAL

PROGRAMA DE DOUTORAMENTO EN CIENCIA E TECNOLOXÍA QUÍMICA

SANTIAGO DE COMPOSTELA

2019





## DECLARACIÓN DO AUTOR DA TESE

### Estudio del carácter hemilábil de ligandos heterobidentados derivados de carborano

D. Jose Luis Rodríguez Rey

Presento a miña tese, seguindo o procedemento axeitado ao Regulamento, e declaro que:

- 1) A tese abarca os resultados da elaboración do meu traballo.
- 2) De selo caso, na tese faise referencia ás colaboracións que tivo este traballo.
- 3) A tese é a versión definitiva presentada para a súa defensa e coincide coa versión enviada en formato electrónico.
- 4) Confirmo que a tese non incorre en ningún tipo de plaxio doutros autores nin de traballos presentados por min para a obtención doutros títulos.

*En Santiago de Compostela, 9 de Xullo de 2019*

Asdo. Jose Luis Rodríguez Rey





## AUTORIZACIÓN DO DIRECTOR / TITOR DA TESE

Estudio del carácter hemilábil de ligandos  
heterobidentados derivados de carborano

D. Antonio Sousa Pedrares

INFORMA:

*Que a presente tese, correspóndese co traballo realizado por D. **Jose Luis Rodríguez Rey**, baixo a miña dirección, e autorizo a súa presentación, considerando que reúne os requisitos esixidos no Regulamento de Estudos de Doutoramento da USC, e que como director desta non incorre nas causas de abstención establecidas na Lei 40/2015.*

*En Santiago de Compostela, 9 de Xullo de 2019*

Asdo. Antonio Sousa Pedrares



## Agradecimientos

A mi director de tesis, Dr. Antonio Sousa Pedrares, por aceptarme en el grupo de investigación, por su tiempo, implicación, dedicación y apoyo constante en el presente proyecto de investigación. No estaría en este punto de no ser por su ayuda. Muchas gracias.

A mi mentor en técnicas experimentales, Dr. Pablo Crujeiras Barral, por enseñarme el funcionamiento del laboratorio de investigación, así como de las técnicas de atmósfera inerte, y, lo más importante, a afrontar los resultados negativos que derivan de la investigación.

A todos mis compañeros de laboratorio con los que he convivido, por los buenos momentos y por aquellos en los que necesité apoyo, en especial a Luis Miguel y a Sandrita.

A los servicios generales de la Universidade de Santiago de Compostela, por los análisis realizados, en especial a Guillermo Zaragoza por su empeño y dedicación con las muestras de cristales.

A todos los miembros del Departamento de Química Inorgánica, quienes, a pesar de haber convivido conmigo durante poco tiempo, siempre me trataron con respeto y estuvieron ahí cuando necesité ayuda.

Al margen del campo de la química:

En primer lugar, a mis padres, por todo lo que me han dado en estos años, por todos los sacrificios que han tenido que hacer, y sin ellos jamás habría llegado hasta aquí.

A toda mi familia por el apoyo siempre recibido, y a mis amigos más cercanos, que nunca dejaron de creer en mí.

Al equipo de Lápices 4 por su asesoramiento y ayuda en cuestiones de formato y maquetación de la tesis doctoral.

Finalmente, agradecer a la Xunta de Galicia, por la financiación de este trabajo a través de la beca predoctoral.





## Abreviaturas.

$\delta$	Desplazamiento químico
°C	Grado Celsius
Å	Armstrong
AcOEt	Acetato de etilo
Ar	Aromático
ATR	Attenuated Total Reflectance
bd	Doblete ancho (RMN)
bm	Multiplete ancho o gran número de señales anchas
BNCT	Boron neutron capture therapy
bs	Singlete ancho
Cc	Carbono de la caja de carborano
cm	Centímetro
Cp	Ciclopentadienilo
CSD	Cambridge Structural Database
d	Doblete (RMN)
DFT	Density Functional Theory
DME	Dimetoxietano
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano
dppm	1,2-bis(difenilfosfino)metano
EI	Electron Ionization
ESI	Electrospray Ionization
Et	Etilo
EtOH	Etanol
Et <sub>2</sub> O	Éter etílico
g	Gramo
h	Hora
Hz	Hertz
IR	Espectroscopía de infrarrojo
J	constante de acoplamiento escalar (RMN)
K <sub>a</sub>	Constante de acidez
L	Ligando
M	Molar
m	Multiplete (RMN), intensidad media (IR)
MALDI	Matrix-Assisted Laser

Me	Desorption/Ionization
MeOH	Metilo
mL	Metanol
mmol	Mililitro
MS	Milimol
m/z	Espectrometría de masas
n-BuLi	Relación masa/carga
Ph	n-butil litio.
ppm	Fenilo
py	Partes por millón
RMN	Piridina
s	Resonancia Magnética Nuclear
t	Singlete (RMN), intensidad fuerte (IR)
TBDMS	Triplete (RMN)
<sup>t</sup> BuONO	<i>Tert</i> -butildimetilsililo
THF	Nitrito de <i>tert</i> -butilo
TMSN <sub>3</sub>	Tetrahidrofurano
TOF	Trimetilsilil azida
UV	Time of flight
vs	Ultravioleta
vw	Muy fuerte (IR)
w	Muy débil (IR)
	Débil (IR)

# Índice.

Abreviaturas. ....	I
1. Introducción. ....	1
1.1. Carboranos. Estructura, isomería, y propiedades.....	2
1.2. <i>Orto</i> -Carborano. Distribución irregular de carga. ....	5
1.2.1. Efectos inductivos de la unidad <i>orto</i> -carborano. ....	5
1.2.2. Reactividad de <i>orto</i> -carborano.....	6
1.2.2.1. Sustitución electrófila de los átomos de boro. Derivados B- carboranilo. ....	14
1.2.2.2. Ataque nucleófilo sobre los boros B3/B6. Derivados nido..	10
1.2.2.3. Sustitución electrófila de los átomos de boro. Derivados B- carboranilo.....	10
1.3. Ligandos carborano en química de coordinación. ....	15
1.4. Ligandos iminofosforano.....	18
2. Objetivo. ....	25
3. Reactivos y disolventes.....	31
3.1. Reactivos. ....	31
3.2. Disolventes.....	32
3.2.1. Secado de disolventes.....	33
4. Técnicas de purificación y de caracterización.....	35
4.1. Técnicas de purificación.....	35
4.1.1 Purificación por cromatografía en columna. ....	35
4.2. Técnicas de caracterización. ....	35
4.2.1. Análisis elemental (AE).....	35

4.2.2. Espectroscopía infrarroja (IR).....	35
4.2.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).....	36
4.2.4. Espectrometría de masas (MS).....	36
4.2.5. Difracción de rayos X (DRX).....	37
4.2.6. Cálculos DFT. ....	37
4.2.7. Medidas de conductividad molar.....	38
5. Ligandos fosfina-iminofosforano derivados de carborano. ....	39
5.1. Discusión de resultados.....	39
5.1.1. Cálculos DFT. ....	43
5.2. Síntesis de los fosfina-iminofosforano <b>L1-L12</b> .....	46
5.2.1. Síntesis de los precursores.....	46
5.2.2. Ligandos C-carboranilo <b>L1-L6</b> . ....	47
5.2.3. Ligandos B3-carboranilo <b>L7-L10</b> . ....	50
5.2.4. Ligandos análogos orgánicos <b>L11</b> y <b>L12</b> .....	53
5.3. Caracterización de los ligandos fosfina-iminofosforano <b>L1-L12</b> .....	54
5.3.1. Descripción de la estructura cristalina de <b>L4</b> .....	60
6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.....	65
6. 1. Discusión de resultados.....	65
6.1.1 Comparación entre modos de coordinación.....	73
6.2. Síntesis de los complejos de paladio con ligandos fosfina- iminofosforano. ....	85

6.3. Caracterización de los complejos de paladio con ligandos fosfina- iminofosforano.....	90
6.3.1 Descripción de las estructuras cristalinas de <b>Pd1-Pd12</b> . ....	99
7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.....	117
7.1. Discusión de resultados. ....	117
7.1.1 Aductos de cloruro de oro(I). Compuestos <b>Au1-Au6</b> .....	118
7.1.2. Dímeros de oro(I). Compuestos <b>Au1(D)-Au4(D)</b> .....	124
7.2. Síntesis de los complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.	130
7.2.1. Síntesis de los aductos de oro <b>Au1-Au6</b> .....	130
7.2.2. Síntesis de los dímeros de oro <b>Au1(D)-Au4(D)</b> . ....	132
7.3. Caracterización de los complejos de oro con ligandos fosfina- iminofosforano.....	135
7.3.1. Caracterización de los aductos de oro <b>Au1-Au6</b> .....	135
7.3.2. Descripción de la estructura cristalina del producto de descomposición <b>Au6Desc</b> .....	146
7.3.3. Caracterización de los dímeros <b>Au1(D)-Au4(D)</b> .....	148
8. Ligandos bis(iminofosforano) derivados de carborano. ....	157
8.1. Discusión de resultados. ....	157
8.2. Síntesis de ligandos bis(iminofosforano). ....	165
8.2.1. Síntesis de bis(iminofosforanos) simétricos C-carboranilo <b>L13-</b> <b>L16</b> . ....	165
8.2.2. Síntesis de bis(iminofosforanos) simétricos B3-carboranilo <b>L17-</b> <b>L20</b> . ....	167

8.2.3. Síntesis de bis(iminofosforanos) asimétricos <b>L21-L23</b> . ....	169
8.3. Caracterización de los ligandos bis(iminofosforano). ....	172
8.3.1. Descripción de las estructuras cristalinas de <b>L13, L15, L16, L19 y L20</b> . ....	177
9. Complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano). ....	185
9.1 Discusión de resultados. ....	185
9.1.1. Estabilidad de los compuestos de coordinación. ....	191
9.2. Síntesis de los complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano). Compuestos <b>Pd13-Pd23</b> . ....	194
9.3. Caracterización de los complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano). Compuestos <b>Pd13-Pd23</b> . ....	199
9.3.1 Descripción de la estructura cristalina de <b>Pd21</b> . ....	205
9.3.2 Descripción de la estructura cristalina del producto de descomposición <b>Pd20Desc</b> . ....	210
10. Conclusiones .....	215
11. Bibliografía. ....	221

## 1. Introducción.

Los hidruros de boro y sus derivados forman una gran familia de compuestos conocidos como boranos. El término fue acuñado por el científico alemán Alfred Stock, que empezó a preparar esta serie de compuestos a partir de 1912.<sup>1</sup> En estas moléculas los átomos de boro se sitúan en los vértices de poliedros con caras triangulares (deltaedros). Estos clústeres son moléculas “no clásicas” en el sentido de que su enlace no puede ser descrito totalmente en términos de enlaces por par electrónico entre cada par de átomos enlazados. En general, hay menos electrones de los que se necesitarían para formar este tipo de enlaces, por lo que es necesaria la existencia de enlaces multicéntricos. Así, los enlaces entre átomos de boro del clúster se describen como enlaces de tres centros y dos electrones (3c-2e), mientras que los enlaces B-H son enlaces clásicos, de dos centros y dos electrones (2c-2e).<sup>2</sup> El reconocimiento de este tipo de enlace y del profundo impacto que tiene en las propiedades de estos compuestos le valió a William Lipscomb el premio Nobel de Química en 1976.<sup>3</sup>

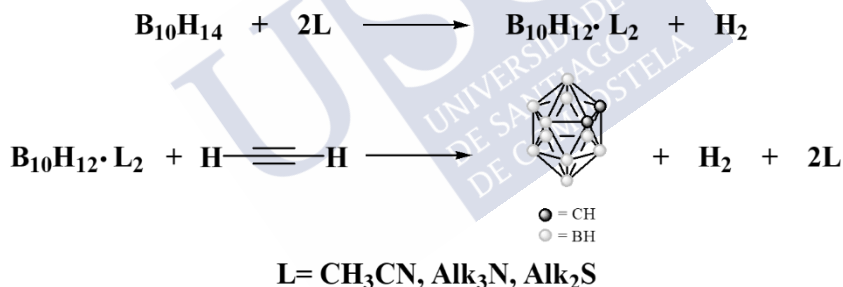
Los heteroboranos son un tipo de boranos en los que al menos uno de los vértices ha sido sustituido por otro átomo diferente. Se conocen una gran variedad de heteroboranos que incluyen átomos no metálicos como carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, arsénico, antimonio, azufre, selenio o telurio.<sup>2,4</sup> De todos ellos, los que incluyen carbono son los más estudiados, y se conocen como carbaboranos o simplemente carboranos.

Los carboranos son clústeres poliédricos formados por átomos de boro y carbono estabilizados por enlaces multicéntricos. Por esta razón, los átomos de carbono presentan hasta cinco o seis enlaces, incluyendo además enlaces localizados C-H. Dentro de la familia de los carboranos nos encontramos con dos grandes grupos, los de estructura cerrada y los de estructura abierta. De los primeros, llamados *closo*-carboranos, es conocida una gran variedad de compuestos tanto neutros como aniónicos, que presentan fórmulas  $C_2B_{m-2}H_m$  y  $(CB_{n-1}H_n)^-$  respectivamente, donde  $5 \leq m \leq 14$  y  $6 \leq n \leq 12$ . También se conocen los derivados de cadena abierta, y su obtención se basa en sustraer uno o varios átomos de boro de la estructura cerrada, es decir, del *closo*-carborano. Los derivados de cadena abierta se denominan en función del número de boros

que se han sustraído respecto a la estructura cerrada. Así, se pueden obtener las estructuras *nido*, *aracno* o *hipo*, si el número de boros que se extraen de la capa cerrada son uno, dos o tres, respectivamente.

Dentro de la gran variedad de estructuras posibles de carboranos, los clústeres sobre los cuales más se ha estudiado e investigado son los de doce vértices, con estructura icosaédrica e isoelectrónicos con el anión  $B_{12}H_{12}^{2-}$ . Este anión, extremadamente estable, cuya estructura fue predicha en 1955 por Longuet-Higgins y Roberts,<sup>5</sup> fue sintetizado en 1960 por Hawthorne.<sup>6</sup> La existencia de este clúster aniónico sugirió la posibilidad de la obtención de derivados carborano isoelectrónicos neutros, de fórmula  $C_2B_{10}H_{12}$ , aunque no fue hasta 1963 que su síntesis fue descrita, casi simultáneamente, por grupos de investigación de Estados Unidos y de la Unión Soviética.

La síntesis original del clúster  $C_2B_{10}H_{12}$  se consiguió mediante la reacción entre *nido*-decaborano(14),  $B_{10}H_{14}$ , con acetileno en presencia de bases de Lewis (acetonitrilo, alquil aminas, sulfuros de alquilo, etc.),<sup>7</sup> tal como se muestra en el Esquema 1.1.



**Esquema 1.1.** Síntesis original de 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano.

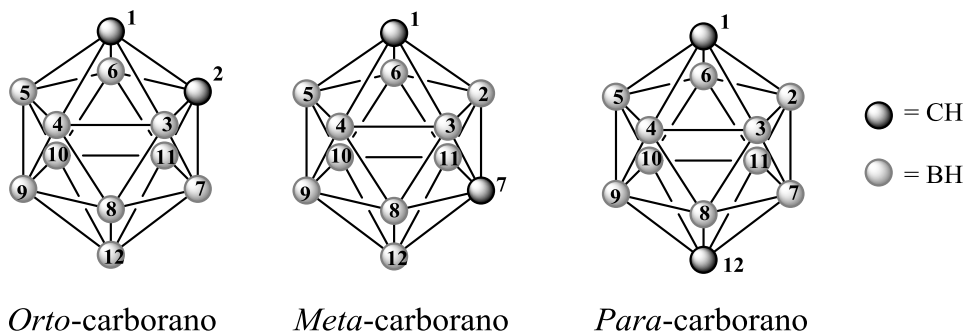
### 1.1. Carboranos. Estructura, isomería, y propiedades.

Los carboranos son clústeres deltaédricos (con caras triangulares) de fórmula  $C_2B_{10}H_{12}$  que presentan una estructura icosaédrica distorsionada, debido al tamaño diferente de los átomos de boro y carbono. Esta estructura está derivada del anión regular isoelectrónico  $B_{12}H_{12}^{2-}$ . Existen tres isómeros de posición de la molécula de carborano, según la posición relativa de los carbonos. En caso de que los carbonos se encuentren enlazados, nos encontramos ante el isómero (1,2), *orto* (simetría  $C_{2v}$ ). Si ambos carbonos se sitúan en vértices opuestos, se trata del isómero (1,12), *para* (simetría  $D_{5d}$ ), y si



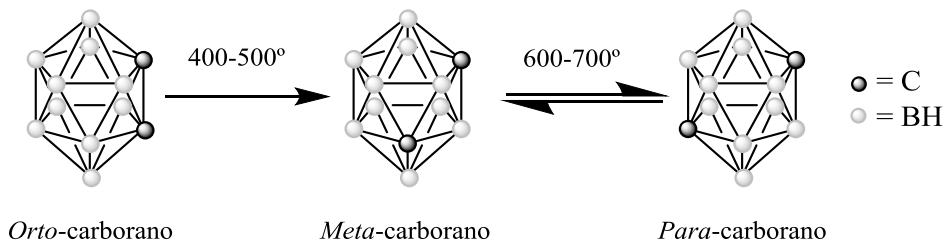
## 1. Introducción

no ocurre ninguno de los dos casos, hablamos del isómero (1,7), *meta* (simetría  $C_{2v}$ ).<sup>8</sup> Estos tres isómeros se representan en la Figura 1.1, junto con el esquema de numeración de sus vértices, según las reglas de la IUPAC.<sup>9</sup>



**Figura 1.1.** Isómeros de posición de dicarba-closo-dodecaborano.

El clúster *orto-closo-carborano* es el isómero que se obtiene mediante la síntesis original, indicada anteriormente (Esquema 1.1). Este compuesto es muy estable al calentamiento, aunque isomeriza a los derivados *meta* y *para* a temperaturas elevadas. Estas isomerizaciones fueron estudiadas en 1963 por Grafstein y Dvorak, que describieron que el derivado *orto* evoluciona al *meta* de forma irreversible por calentamiento en atmósfera inerte por encima de 400°C (ver Esquema 1.2).<sup>10</sup> Si bien es posible sintetizar directamente el derivado *meta* haciendo reaccionar decaborano-14 con acetileno a alta temperatura,<sup>11</sup> se sigue utilizando la vía de isomerización por calentamiento del isómero *orto*. Un año después fue descrita la isomerización reversible del derivado *meta* al *para* por calentamiento por encima de 500°C (ver Esquema 1.2).<sup>12</sup> El calentamiento por encima de los 700°C conduce a la descomposición del clúster. La mayor estabilidad termodinámica de los derivados *para* con respecto a los *meta* y a los *orto* deriva de la mayor fortaleza de los enlaces B-C en comparación con el enlace C-C.<sup>13</sup>



**Esquema 1.2.** Isomerización de 1,2-dicarba-closo-dodecaborano.

Para la preparación de *meta*-carboranos sustituidos, es posible, siempre en atmósfera inerte, someter al derivado *orto* a calentamiento, sin que se comprometa la integridad del clúster. La única limitación deriva de la estabilidad térmica de los sustituyentes situados sobre el clúster, que se conoce como *caja* del carborano.

Los carboranos son compuestos aromáticos en tres dimensiones. En estos clústeres cerrados (*closo*) los átomos de boro y carbono presentan seis enlaces, aunque sólo los enlaces terminales B-H y C-H se describen como enlaces de dos centros-dos electrones; los demás son enlaces deslocalizados multicéntricos.<sup>2</sup>

La estructura en capa cerrada de los *closo*-carboranos es responsable de muchas de las propiedades de estos compuestos, lo que determina las posibles aplicaciones de sus derivados. Entre estas propiedades destacan su carácter voluminoso, su hidrofobicidad y su gran estabilidad térmica.

-El carborano es un **grupo voluminoso**. El tamaño medio de los tres isómeros de carborano (141-148 Å<sup>3</sup>) es comparable al de un grupo adamantano (136 Å<sup>3</sup>), significativamente más grande (40%) que un anillo fenilo en rotación (102 Å<sup>3</sup>) y ligeramente menor (10%) que fullereno C60 (160 Å<sup>3</sup>).<sup>14</sup> Por ello, a veces se usan unidades de carborano como grupos estéricos, por ejemplo para la construcción de materiales luminiscentes, ya que los grupos voluminosos pueden dificultar el establecimiento de interacciones intermoleculares.<sup>15</sup>

-**Hidrofobia**. Los enlaces B-H, con carácter hidruro, les confieren a los carboranos un gran carácter hidrofóbico. La hidrofobia de algunos derivados de carborano les ha permitido encontrar diversas aplicaciones médicas.<sup>16</sup>

-**Estabilidad térmica**. La estructura de capa cerrada de los derivados carborano les confiere una gran estabilidad térmica. Esta estabilidad depende del isómero del que se trate ya que, como se ha comentado, los derivados *orto* isomerizan por calentamiento a *meta*, y después a *para*. La estabilidad térmica es una de las propiedades más explotadas de los carboranos. De hecho, desde el inicio del desarrollo de la química de carboranos estas moléculas se han incorporado a otros materiales produciendo, por ejemplo, polímeros,<sup>17</sup> materiales híbridos<sup>18</sup> y dendrímeros<sup>19</sup> muy robustos, así como armazones metalo-orgánicos (MOFs) térmicamente estables.<sup>20</sup>

## 1.2. *Orto*-Carborano. Distribución irregular de carga.

En el caso concreto de los derivados *orto-closo*-carborano, más relevantes para el presente trabajo, el hecho de que existan dos átomos contiguos de carbono origina su propiedad electrónica más interesante: **la distribución irregular de carga**.

El átomo de carbono es más electronegativo y contribuye con más electrones al clúster que el boro, ya que tiene más electrones de valencia. Esto hace que los átomos de carbono presenten una deficiencia electrónica con respecto a los boros. De este modo se establece un gradiente de densidad electrónica desde los átomos de carbono (que poseen carga parcial positiva) hacia los boros más alejados, los cuales presentan la mayor densidad de carga. Así, siguiendo la numeración indicada anteriormente (Figura 1.1), el orden de densidad electrónica (de mayor a menor carga negativa) es el siguiente: 9 (12) > 8 (10) > 4 (5, 7, 11) > 3 (6) > 1 (2). Los números entre paréntesis indican posiciones equivalentes por simetría. Experimentalmente, este fenómeno se refleja en la presencia de un momento dipolar permanente de 4.45 Debyes para la molécula de *orto*-carborano.<sup>21</sup> Incidentalmente, el isómero *meta* también presenta una distribución irregular de carga característica, dada la posición relativa de sus dos átomos de carbono, mientras que en el caso del isómero *para* su simetría hace que no exista un momento dipolar permanente.

Esta distribución irregular de carga descrita para los isómeros *orto*-carborano influye en los distintos efectos inductivos que este grupo puede ejercer sobre sus sustituyentes y en la reactividad de los distintos vértices de la caja de *orto*-carborano

### 1.2.1. Efectos inductivos de la unidad *orto*-carborano.

El orden de densidad electrónica sobre cada uno de los vértices de la caja de *orto*-carborano se refleja en el distinto efecto inductivo que cada posición del clúster ejerce sobre su átomo de hidrógeno o sobre cualquier grupo que esté conectado a esa posición.

Los átomos de carbono, con menor densidad electrónica, ejercen un claro efecto electrón-atrayente sobre los sustituyentes conectados a ellos. Este efecto electrón-atrayente es menos acusado sobre los sustituyentes de los

boros B3 y B6, conectados a los dos átomos de carbono. Los átomos de boro de las posiciones centrales (B4, B5, B7 y B11) son electroneutros, mientras que los boros más alejados B8 y B10 y, especialmente, los boros diametralmente opuestos a los carbonos, B9 y B12, ejercen un efecto electrón-dador sobre sus sustituyentes (ver numeración en Figura 1.1). El efecto dador de estas posiciones más alejadas B9/B12 es comparable al de compuestos orgánicos tradicionales.<sup>22</sup>

Estos efectos inductivos se han demostrado de forma experimental, aunque todos los estudios se centran en los efectos electrónicos más acusados, es decir, en el efecto atrayente de los grupos C-carboranilo y en el efecto dador de los boros más alejados B9/B12. Plesek<sup>23</sup> demostró que un grupo tiol (-SH) conectado a la posición B9 de la caja presenta una acidez del orden de entre  $10^5$  a  $10^6$  veces menor que los correspondientes tioles conectados a través de uno de los átomos de carbono de la caja. Diferencias similares se aprecian para ácidos carboxílicos, pues un grupo ácido (-COOH) conectado a C-carboranilo, presenta un valor de pKa de 2.61 (50% EtOH en H<sub>2</sub>O)<sup>24</sup> mientras que, conectado a B9-carboranilo presenta un pKa de 7.70, en las mismas condiciones.<sup>25</sup>

Es interesante destacar que el grupo carborano permite ejercer distintos efectos electrónicos sobre un sustituyente, simplemente modificando la posición de conexión del clúster, sin que ello afecte al impedimento estérico del grupo carborano. Esto no ocurre cuando la modulación se realiza con sustituyentes orgánicos, ya que los grupos alquilo, asociados con un efecto electrón-dador, presentan un impedimento diferente a los grupos arilo, asociados con un efecto electrón-atrayente.

### 1.2.2. Reactividad de *orto*-carborano.

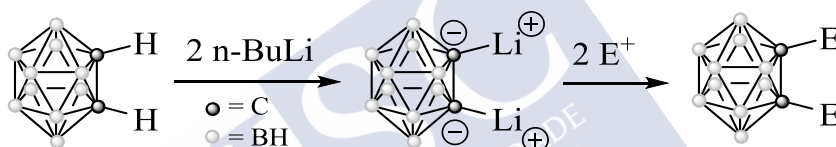
La distribución irregular de carga de *orto*-carborano también afecta a la reactividad de las distintas posiciones del clúster, lo que determina sus modos de funcionalización.

## 1.2.2.1. Funcionalización de los átomos de carbono.

## Derivados C-carboranilo.

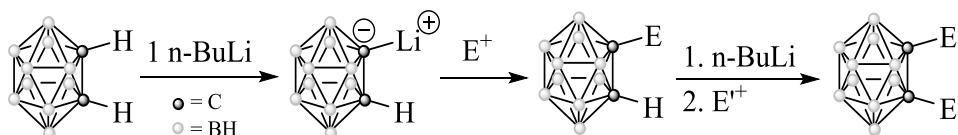
El efecto electrón-atrayente que los átomos de carbono del clúster de *orto*-carborano ejercen sobre los átomos de hidrógeno conectados directamente a ellos, hace que estos grupos  $C_{\text{caja}}\text{-H}$  sean moderadamente ácidos ( $pK_a = 23.3$ ),<sup>26</sup> de modo que una base fuerte como  $n\text{BuLi}$  es suficiente para desprotonarlos.<sup>27</sup>

La acidez de los grupos C-H permite la funcionalización de los carbonos de *orto*-carborano mediante de la reacción del producto desprotonado con distintos electrófilos. En el Esquema 1.3 se indica la obtención de derivados homodisustituidos, por doble desprotonación de *orto*-carborano y posterior reacción del intermedio dilitiado con dos equivalentes de electrófilo.



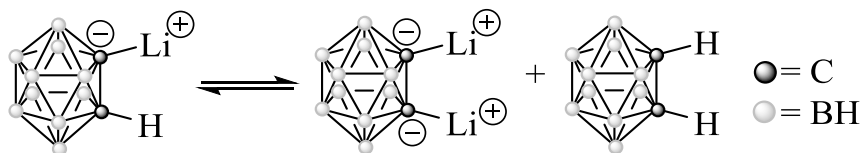
**Esquema 1.3.** Obtención de derivados de carborano homodisustituidos.

Los procesos de monosustitución también son posibles utilizando un equivalente de base y, posteriormente, un equivalente de electrófilo. La funcionalización sucesiva de los dos grupos  $C_{\text{caja}}\text{-H}$  mediante este método conduce a la obtención de derivados de *orto*-carborano heterodisustituidos, tal como se muestra en el Esquema 1.4.



**Esquema 1.4.** Obtención de derivados de carborano heterodisustituidos.

En el caso de los procesos de monosustitución, la obtención del intermedio monolitiado, con un grupo  $C_{\text{caja}}\text{-H}$  libre, merece una especial atención, ya que este compuesto tiende a dismutar y se encuentra en equilibrio con la forma dilitiada y carborano libre (ver Esquema 1.5).

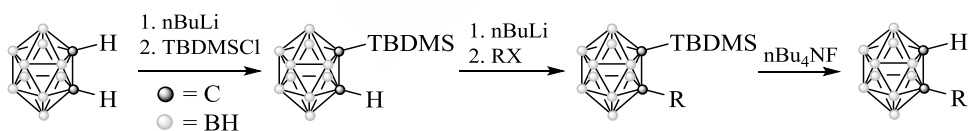


**Esquema 1.5.** Dismutación de 1-Li-orto-closo-carborano.

Se han descrito diversas vías para solventar el problema de la dismutación: (i) uso de grupo protector, (ii) modificación de la naturaleza del disolvente, y (iii) modificación en las condiciones de reacción.

(i) Grupos protectores.

Una manera de evitar la dismutación, es evitar la formación del derivado monolitiado 1-Li-carborano. La utilización de grupos muy voluminosos, como *tert*-butildimetilsililo (TBDMS),<sup>28</sup> hace que los procesos de disustitución descritos anteriormente no tengan lugar, debido al impedimento estérico que produciría la sustitución de los dos carbonos contiguos. Así, aunque se haga reaccionar el derivado dilitiado con exceso de electrófilo (TBDMS-Cl), el resultado es el producto monosustituido. De este modo, es posible aislar el carborano con el grupo protector y emplearlo como reactivo de partida para realizar la funcionalización de la posición libre C<sub>caja</sub>-H con electrófilos más pequeños. El grupo protector se elimina en un último paso, empleando para ello una sal que contenga al anión fluoruro, como fluoruro de tetrabutilamonio, dando lugar al derivado monosustituido deseado (ver Esquema 1.6).



**Esquema 1.6.** Monosustitución de *orto*-carborano usando grupos protectores.

(ii) Naturaleza del disolvente.

El método del grupo protector no da buenos resultados en algunos casos, probablemente debido al volumen de este grupo.<sup>29</sup> Por ello, la reacción de dismutación se siguió estudiando, con el fin de obtener las condiciones más favorables de monolitiación.

Teixidor y colaboradores (2012)<sup>30</sup> describieron que la naturaleza del disolvente usado en los procesos de obtención de derivados de C-carboranilo

## 1. Introducción

juega un papel fundamental en el proceso de dismutación de carborano monolitiado. Experimentalmente se encuentra que el tipo de reactivo usado como electrófilo determina el tipo de disolvente etéreo que maximiza la producción del derivado carborano monolitiado. En reacciones en las que se genera un haluro, como con clorodifenilfosfina (ClPPh<sub>2</sub>) el éter etílico parece favorecer la monolitiación, mientras que, en otros casos, como con azufre elemental o cuando no se genera haluro, el tetrahidrofurano (THF) o el dimetoxietano (DME) facilitan un mayor grado de monosustitución.<sup>30</sup>

### (iii) Condiciones de reacción.

Otra de las formas de evitar la dismutación es el empleo de alta dilución y/o baja temperatura. Esto se debe a que, para que ocurra la dismutación, dos moléculas de carboranil-litio deben reaccionar entre sí.

Estas condiciones fueron usadas, por ejemplo, por Kahl y colaboradores para la síntesis de diversos aldehídos derivados de carborano, empleando para ello temperaturas bajas (-78°C).<sup>31</sup> Este método, sin embargo, presenta un claro inconveniente; el uso de temperaturas bajas dificulta la dismutación, pero también limita la reacción del electrófilo con carboranil-litio. Por ello, para emplear este método debemos asegurarnos de que el electrófilo puede reaccionar a dicha temperatura.

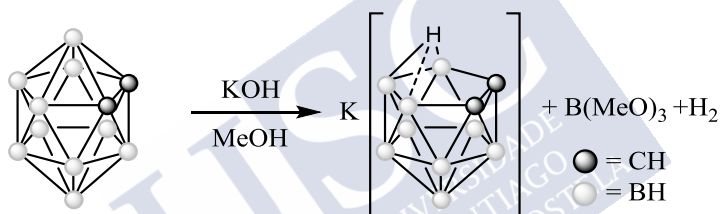
**Otros métodos de obtención de C-carboranilos.** El método de funcionalización de *orto*-carborano expuesto, basado en la acidez de los grupos C<sub>caja</sub>-H, no es la única manera de obtener derivados funcionalizados de C-carboranilo, aunque es el único método que será empleado para la obtención de estos derivados en el presente trabajo. Otro método conocido se basa en la reacción original de obtención de *orto*-carborano, expuesto anteriormente (ver Esquema 1.1). Este método consiste en la reacción de decaborano(14) con acetilenos sustituidos (R-C≡C-R') en presencia de una base de Lewis. Aunque este método es ampliamente utilizado, presenta ciertos problemas, como la síntesis de los acetilenos precursores, las condiciones de reacción más drásticas, o los rendimientos bajos que se producen con acetilenos disustituidos. En cualquier caso, se siguen produciendo avances sintéticos en este tipo de procesos, como el empleo de líquidos iónicos,<sup>32</sup> el empleo de catalizadores<sup>33</sup> e incluso variando la metodología de síntesis.<sup>34</sup>

### 1.2.2.2. Ataque nucleófilo sobre los boros B3/B6.

#### Derivados *nido*.

La estructura icosaédrica de capa cerrada de *orto*-carborano hace que presente una sorprendente inercia química. Así, el carborano es estable en presencia de agentes oxidantes, alcoholes y ácidos fuertes como ácido sulfúrico caliente o la mezcla sulfonítrica. Sin embargo, *orto-closo*-carborano ( $C_2B_{10}H_{12}$ ) se degrada cuantitativamente a la especie aniónica abierta *nido*- $[C_2B_9H_{12}]^-$  por reacción con hidróxido potásico o con otros nucleófilos.

La degradación del clúster fue llevada a cabo por primera vez por Wiesboeck y Hawthorne, quienes aislaron por primera vez el clúster *nido* [7,8- $C_2B_9H_{12}$ ], llamado anión carballuro, por tratamiento de *closo*-carborano en medio básico y metanol (ver Esquema 1.7).<sup>35</sup>



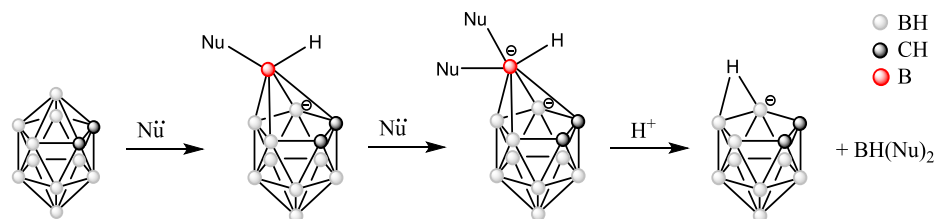
**Esquema 1.7.** Degradación de *closo*-carborano a *nido*-carborano.

La especie aniónica *nido*- $[C_2B_9H_{12}]^-$  presenta una cara pentagonal abierta  $C_2B_3$ . Además de los grupos B-H terminales, la especie *nido* contiene un hidrógeno puente entre las posiciones B9, B10 y B11 (ver numeración en Figura 1.1), aunque la interacción más fuerte es con el boro B10, dado que presenta mayor carga negativa que los otros dos.<sup>36</sup>

La reacción aquí presentada ocurre debido a la abstracción de uno de los átomos de boro de la caja, originando así la especie abierta *nido*, y es un reflejo de la distribución irregular de carga de *orto*-carborano expuesta anteriormente. Así, se ha demostrado que el mecanismo implica un ataque nucleófilo al átomo de boro con mayor deficiencia electrónica, por lo que el ataque ocurre sobre uno de los átomos de boro unidos directamente a los dos átomos de carbono (boro B3 o B6). En una segunda etapa, otro equivalente de nucleófilo ataca al mismo boro del clúster (B3 o B6). La posterior protonación provoca la eliminación de borano como producto secundario y resulta en la



obtención de la especie abierta *nido*-correspondiente, como se muestra en el Esquema 1.8.



**Esquema 1.8.** Mecanismo de deboronación de *closo*-carborano.

Este mecanismo de reacción se apoya en el aislamiento de los dos intermedios propuestos, cuyas estructuras pudieron ser estudiadas, en algunos casos, por difracción de rayos X. Así, se ha descrito tanto la estructura de uno de los intermedios del primer tipo, con un nucleófilo iminofosforano conectado al átomo de boro activado,<sup>37</sup> como las estructuras de intermedios del segundo tipo, con dos nucleófilos piridina<sup>38</sup> y con dos carbenos N-heterocíclicos<sup>39</sup> sobre el boro activado.

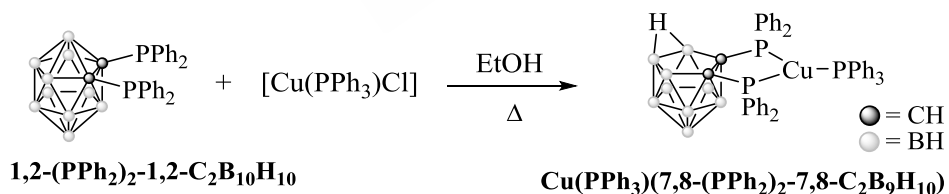
Dada la equivalencia por simetría entre los boros B3 y B6 en el carborano libre (conectados a los dos carbonos de la caja), el producto de la degradación es el mismo independientemente del boro sustraído de la estructura cerrada. En el caso de los derivados sustituidos sobre los carbonos, para los que también funciona la reacción de deboronación,<sup>40</sup> la situación es diferente. En estos casos, la ausencia de simetría conduce a la formación de mezclas racémicas de los derivados *nido*, debido al ataque a ambos boros, B3 y B6.

A partir del trabajo original de Hawthorne y colaboradores,<sup>41</sup> se han descubierto otros nucleófilos capaces de promover la degradación al derivado abierto *nido*, como aminas,<sup>16b,38</sup> fluoruros,<sup>42</sup> alcóxidos, etc.<sup>43</sup> El uso de fluoruros es particularmente interesante, pues su utilización en disolventes polares práticos como etanol, promueve una deboronación selectiva sin que ello afecte a los sustituyentes conectados a los átomos de carbono de la caja, ya sean grupos alquilo,<sup>44</sup> amidas<sup>45</sup> o grupos carboxilo o hidroxilo.<sup>46</sup> Sin embargo, en el caso de algunos grupos funcionales es necesario utilizar condiciones de deboronación particulares. Este es el caso de los derivados *closo*-fosfinacarborano, con un enlace C<sub>caja</sub>-P poco estable en presencia de nucleófilos,<sup>47</sup>

para los que se ha propuesto el uso de piperidina en tolueno o etanol como agente deboronante.<sup>48</sup>

Se ha demostrado que las propiedades electrónicas dadoras oceptoras de los sustituyentes, juegan un papel muy importante en la velocidad de la degradación.<sup>49</sup> Los *orto*-carboranos que presentan sustituyentes electrón-atrayentes, tales como grupos éster o aldehído conectados directamente a un carbono de la caja, evolucionan a los derivados *nido* incluso en medio neutro.<sup>50</sup> De la misma forma, Xie y colaboradores obtuvieron derivados *nido*-carborano con grupos base de Schiff, simplemente refluendo los derivados *closo* en metanol, sin utilizar medio básico.<sup>51</sup> Este mismo comportamiento fue observado por nuestro grupo de investigación, durante el estudio de otros derivados imino-carborano.<sup>52</sup> Una excepción a este comportamiento son los sustituyentes carbamato, que aun siendo aceptores de carga, no promueven la deboronación en condiciones de medio neutro.<sup>16c</sup>

Otra manera conocida de activación de los derivados *closo*-carborano para sufrir la degradación a *nido* es por coordinación a iones metálicos. Se ha demostrado que la coordinación quelato de ciertos grupos dadores neutros conectados a ambos carbonos de la caja de carborano favorece la evolución a *nido*, la cual ocurre simplemente por reacción con disolventes dadores (acetonitrilo, metanol, etanol, etc.). Este efecto fue observado por primera vez con ligandos carborano con grupos fosfina sobre sus átomos de carbono.<sup>53</sup> Tal como se indica en el Esquema 1.9, la coordinación de este ligando a un átomo de cobre(I) favorece su deboronación por efecto del disolvente dador (etanol).



**Esquema 1.9.** Primer ejemplo de degradación de un ligando carborano de *closo* a *nido* por coordinación a iones metálicos en disolventes dadores.<sup>53</sup>

A partir de este primer ejemplo de 1993, los ligandos tipo *closo*-1,2-di(fosfina)-carborano se probaron con diversos iones metálicos, observándose el proceso de deboronación por coordinación a Pt(II),<sup>54</sup> Pd(II),<sup>55</sup> Cu(I)<sup>53</sup>, Ag(I)<sup>56</sup>, Au(I)<sup>57</sup> y Au(III)<sup>58</sup>. El empleo de disolventes nucleófilos es fundamental, ya que

el uso de disolventes como diclorometano da lugar a los complejos en los que los ligandos carborano quelatantes conservan su estructura *closo*.<sup>59</sup>

Aunque la degradación por coordinación está más estudiada para C-carboranil difosfinas, se conocen otros grupos neutros que favorecen este proceso. Así, esta evolución se ha observado para 1,2-ditiocarboranos, con dos grupos tioéter,<sup>60</sup> y para el ligando heterobidentado (P, S) 1-SR-2-PPh<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, cuya coordinación a diversos iones metálicos favorece su deboronación.<sup>61</sup>

A medida que la química de carboranos avanza y produce ligandos potenciales con otras funcionalidades, el fenómeno de la activación de la promoción de *closo* a *nido* se va ampliando a otras combinaciones de grupos funcionales neutros. Así, recientemente nuestro grupo de investigación publicó el primer ejemplo de ligando carborano heterobidentado (P, N), con un grupo fosfina y un grupo iminofosforano conectados directamente a los carbonos de una unidad *orto*-carborano, que evoluciona al derivado *nido* por coordinación a Pd(II) en acetonitrilo.<sup>62</sup>

La explicación de porqué estos complejos evolucionan con facilidad a los derivados *nido* está en la activación extra que sufren los boros susceptibles de ser deboronados (boros B3 o B6, conectados a ambos carbonos del clúster). La coordinación de un ion metálico a grupos dadores neutros conectados a los carbonos de la caja produce un efecto electrón-atrayente que aumenta la electrofilia de los boros conectados a los carbonos, aumentando su tendencia a sufrir un ataque nucleófilo.

**Otros métodos de obtención de derivados *nido*.** No todos los métodos de obtención de los derivados *nido* aprovechan que el carácter electropositivo de los boros conectados a los carbonos favorece su degradación por ataque nucleófilo. Otros métodos se basan en variantes de la síntesis original de *orto*-carborano, comentada anteriormente. Así, Kennedy describió en 2005 una ruta alternativa partiendo directamente de decaborano(14).<sup>63</sup> En este caso, el empleo de exceso de formaldehído, junto a un medio alcalino fuerte, permite obtener directamente el derivado *nido*.

### 1.2.2.3. Sustitución electrófila de los átomos de boro.

#### Derivados B-carboranilo.

La distribución irregular de carga del clúster *orto-closo*-carborano, también puede ser explotada para obtener derivados con sustitución sobre los átomos de boro, B-carboranilos.

Tal como se indicó anteriormente, el orden de densidad electrónica sobre los átomos de boro es  $9(12) > 8(10) > 4(5, 7, 9) > 3(6)$ , lo que marca la tendencia de estas posiciones a experimentar reacciones de sustitución electrófila. De esta forma, los electrófilos atacan en primer lugar las posiciones B9 y B12, más alejadas de los átomos de carbono, y continúan en el orden indicado bajo condiciones de reacción más drásticas.<sup>64</sup> Los boros B3 y B6, electropositivos, no pueden ser funcionalizados por este método. Incidentalmente, la funcionalización de las posiciones B3 y B6 debe hacerse por reconstrucción de los derivados *nido*.<sup>2,65</sup>

Ejemplos de estas sustituciones electrófilas, que transforman un enlace B-H en uno B-X en presencia de ácidos de Lewis ( $AlCl_3$ ), incluyen reacciones de alquilación electrófila,<sup>66</sup> reacciones con azufre para producir tioles,<sup>67</sup> y halogenaciones,<sup>68,69</sup> por ejemplo. Algunos de estos productos pueden ser aprovechados, a su vez, como productos de partida para posteriores funcionalizaciones de esas posiciones, por ejemplo, mediante reacciones de acoplamiento cruzado de Kumada<sup>69</sup> o de Negishi,<sup>70</sup> entre otras.

### 1.3. Ligandos carborano en química de coordinación.

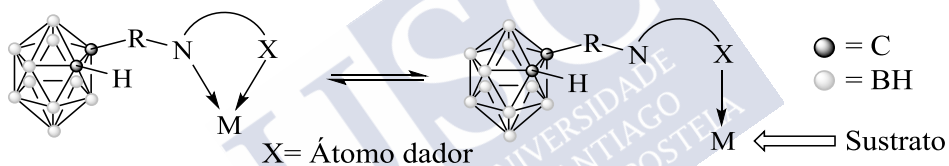
El primer compuesto de coordinación con un ligando carborano fue descrito en 1965 por Hawthorne y colaboradores.<sup>71</sup> Este complejo era el metalaborano sándwich  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^{2-}$ , en el que el átomo de hierro(II) se coordina a las caras pentagonales abiertas  $\text{C}_2\text{B}_3$  de dos aniones dicarballuro,  $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$  ( $\text{Cb}^{2-}$ ). Este compuesto es similar al ferroceno, ya que el anión dicarballuro ( $\text{Cb}^{2-}$ ) es similar al anión ciclopentadienilo, ( $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ) ( $\text{Cp}^-$ ). La obtención de este tipo de complejos implica la preparación previa del anión dicarballuro por desprotonación del hidrógeno puente del correspondiente derivado *nido*, obtenido a su vez por deboronación del derivado *closo*, tal como se indicó más arriba.

La analogía isolobal entre el ligando ciclopentadienilo y el anión dicarballuro ha sido siempre la motivación para usar el anión  $\text{Cb}^{2-}$  como ligando para la obtención de complejos metálicos. Los dos ligandos  $\text{Cb}^{2-}$  y  $\text{Cp}^-$  donan seis electrones al centro metálico a través de la cara pentagonal. De todas formas, los dos aniones muestran propiedades coordinativas diferentes debidas a sus diferencias en carga y en simetría (carga -1 y simetría  $D_{5h}$  para  $\text{Cp}^-$  y carga -2 y simetría  $C_s$  para  $\text{Cb}^{2-}$ ). Además, los cálculos teóricos indican que el enlace entre el metal y el anión dicarballuro es fundamentalmente de carácter  $\sigma$ , con una contribución  $\pi$  secundaria.<sup>72</sup> Debido a estas diferencias, los complejos metalaborano tienen propiedades diferentes a los basados en ligandos  $\text{Cp}^-$ . Desde el primer ejemplo de Hawthorne se han sintetizado una gran cantidad de metalaboranos tipo sándwich, medio-sándwich y angulares,<sup>73</sup> algunos de los cuales han encontrado aplicaciones en catálisis<sup>74</sup> o en medicina.<sup>40,75</sup>

Además de la extensa química de metaloboranos con ligandos abiertos dicarballuro, existe la posibilidad de funcionalizar los átomos de carbono o boro de *orto-closo*-carborano con átomos dadores, lo que permite usar derivados *closo* como ligandos en compuestos de coordinación. A pesar de que se han conseguido ligandos funcionalizados con una gran variedad de átomos dadores, la mayoría de los sistemas estudiados incluyen grupos dadores de fósforo, azufre, nitrógeno y oxígeno.<sup>76,77</sup> Algunos de estos complejos han encontrado aplicación en ciencia de materiales, para la producción de materiales ópticos no lineales,<sup>78</sup> preparación de polímeros redox-activos,<sup>79</sup> y

como componentes básicos para polímeros y macrociclos,<sup>80</sup> materiales híbridos,<sup>18</sup> dendrímeros,<sup>19</sup> MOFs,<sup>20</sup> materiales luminiscentes,<sup>81</sup> etc. Otros se han utilizado en química médica, principalmente por su hidrofobicidad y/o alto contenido de boro (para la terapia de captura de neutrones con boro, BNCT).<sup>82</sup> Sin embargo, la principal aplicación de los compuestos de coordinación derivados de carborano es en el campo de la catálisis.<sup>76,83</sup>

En catálisis homogénea, los ligandos polidentados que combinan átomos dadores duros y blandos, según el principio de ácidos y bases duros y blandos de Pearson (HSAB), suelen ser superiores a los que presentan únicamente dadores de un tipo, ya que estos ligandos híbridos pueden presentar comportamiento hemilábil.<sup>84</sup> Este comportamiento consiste en disociar momentáneamente uno de los extremos dadores del ligando polidentado, generando un lugar vacante de coordinación, lo cual es fundamental en los procesos catalíticos ya que permite la coordinación del sustrato a catalizar al centro metálico activo,<sup>85</sup> tal como se indica en el Esquema 1.10.



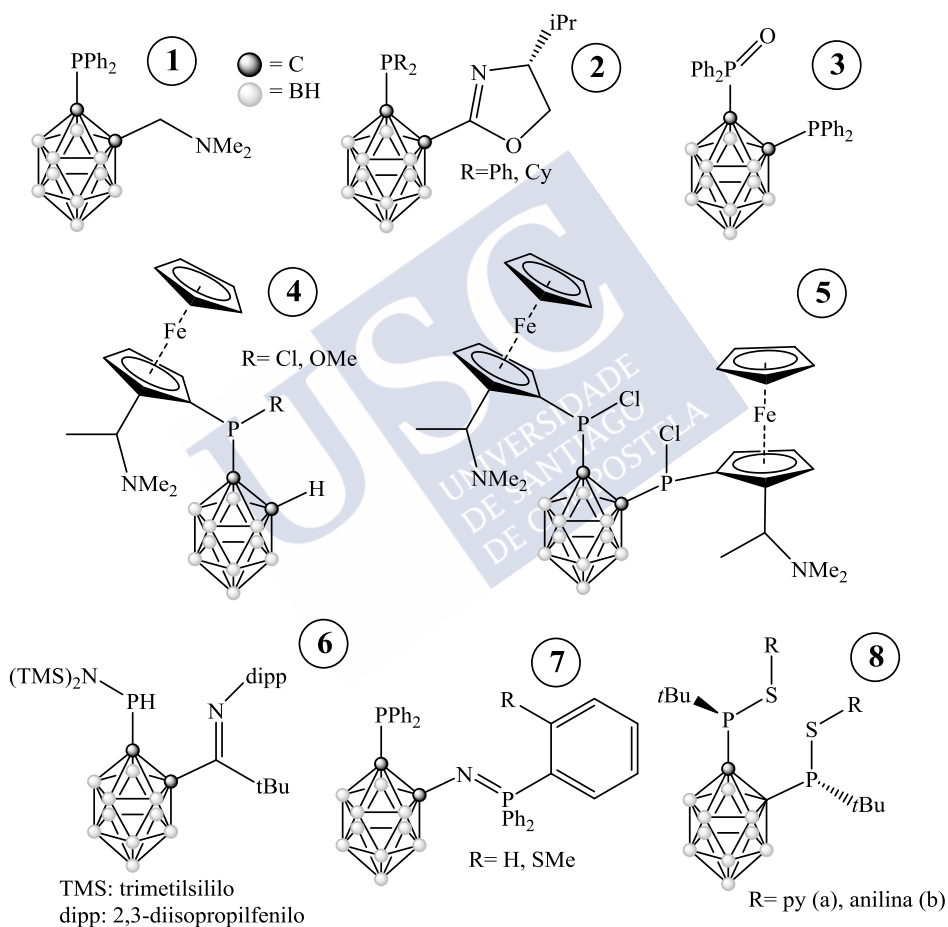
**Esquema 1.10.** Representación del comportamiento hemilábil.

Teniendo en cuenta el carácter blando de los metales que normalmente encuentran aplicación en catálisis homogénea (por ejemplo: Rh, Ir, Pd, Pt), los ligandos con potencial comportamiento hemilábil se suelen diseñar con un extremo blando, normalmente dador de fósforo, que actúa de anclaje del ligando al átomo metálico, y un extremo más duro, normalmente oxígeno o nitrógeno, con menor tendencia a coordinar a estos centros metálicos blandos, lo que favorece su disociación temporal. Así, los ligandos más usados en catálisis homogénea suelen ser ligandos heterobidentados de tipo (P, O) o (P, N).

Es interesante poder modificar el carácter coordinante de los átomos dadores, ya que influye en su comportamiento hemilábil. Normalmente, la modificación de las propiedades dadoras de los ligandos se realiza de forma electrónica, por conexión de grupos con distintos efectos inductivos, o bien de forma estérica, por conexión de grupos más o menos voluminosos. En general,

## 1. Introducción

los grupos alquilo se consideran dadores de carga mientras que los grupos arilo se consideran aceptores. Los grupos carborano, con sus distintos efectos inductivos según su posición de conexión, apenas se han usado para el diseño de ligandos hemilábiles con potencial aplicación en catálisis homogénea. De hecho, Hey-Hawkins y colaboradores (2019)<sup>77</sup> han detectado en la bibliografía sólo ocho ejemplos de tipos de ligandos (P, O) y (P, N) derivados de *orto*-carborano que pueden ser clasificados como potencialmente hemilábiles. Estos ligandos se muestran en la Figura 1.2.



**Figura 1.2.** Ligandos potencialmente hemilábiles derivados de *orto*-carborano descritos en la bibliografía.<sup>62,77,86</sup>

En todos los casos, el átomo dador de fósforo forma parte de un grupo fosfina y se une directamente a uno de los átomos de carbono de una unidad

*orto*-carborano. El único ejemplo con un grupo adicional dador de oxígeno incluye un grupo óxido de fosfina (Compuesto 3),<sup>86b</sup> mientras que los ejemplos con funcionalidades dadoras de nitrógeno incluyen grupos amina (Compuestos 1, 4, 5, 8b),<sup>86a,c,g</sup> oxazolona (Compuesto 2),<sup>86d</sup> imina (Compuesto 6),<sup>86</sup> piridina (Compuesto 8a)<sup>86g,77</sup> e iminofosforano (Compuesto 7).<sup>62</sup> Aunque los autores se refieren a las aplicaciones potenciales en el campo de la catálisis homogénea de muchos de estos compuestos, hasta la fecha sólo se han probado tres de ellos; los compuestos 1 y 2 se probaron en procesos de hidrogenación de olefinas,<sup>86a,d</sup> y los compuestos del tipo 8 se probaron en reacciones de dehidroacoplamiento de amino-boranos.<sup>77</sup>

Los compuestos del tipo 7, que combinan un grupo fosfina y un grupo iminofosforano conectados a los carbonos de una unidad *orto*-carborano, son una aportación de nuestro grupo de investigación, y suponen un antecedente del presente trabajo.

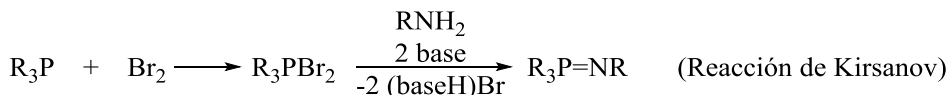
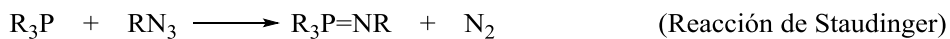
## 1.4. Ligandos iminofosforano.

### (A) Ligandos iminofosforano orgánicos. Generalidades.

Los iminofosforanos, también conocidos como fosforaniminas, fosfiniminas o fosfacenos, son compuestos orgánicos de fórmula  $R_3P=NR'$ . Estos compuestos se conocen desde 1919, cuando Staudinger y Meyer publicaron la síntesis de N-feniliminotriphenilfosforano,<sup>87</sup> aunque sólo se ha profundizado en su química desde los años ochenta del siglo pasado. Desde entonces, la química de los iminofosforanos ha sido muy desarrollada, dando lugar a aplicaciones importantes,<sup>88</sup> como su uso como intermedios en síntesis orgánica (reacción aza-Wittig),<sup>89</sup> como “superbases”,<sup>90</sup> o como unidades de construcción para polímeros con esqueletos P-N (polifosfacenos).<sup>91</sup>

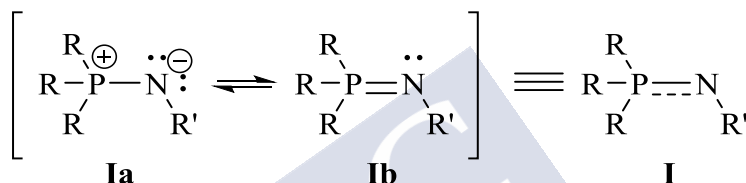
La síntesis de estos compuestos suele llevarse a cabo mediante las reacciones de Staudinger y Kirsanov (Esquema 1.11). La reacción de Staudinger implica la oxidación directa de la fosfina con una azida orgánica,<sup>87</sup> mientras que la reacción de Kirsanov se refiere a la reacción entre una amina primaria y un bromuro de fosfina, obtenido a su vez por reacción entre una fosfina y bromo.





### Esquema 1.11. Métodos de síntesis de iminofosforanos.

Los iminofosforanos poseen un enlace P-N corto y muy polarizado. Su enlace se describe como intermedio entre dos formas canónicas; una forma de cargas separadas (“zwitteriónica”) con un enlace sencillo P-N (iluro, **Ia**, Figura 1.3) y otra neutra con un enlace doble P=N (**Ib**, Figura 1.3).



**Figura 1.3.** Representación de las formas canónicas iluro (**Ia**) y doble enlace (**Ib**) de un iminofosforano.

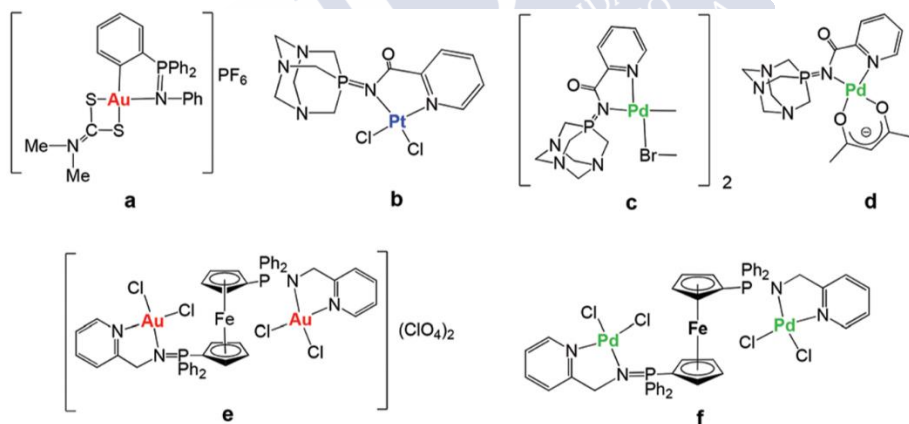
Los iminofosforanos  $\text{R}_3\text{P}=\text{NR}'$  son compuestos básicos que se protonan sobre el átomo de nitrógeno, aunque su basicidad es muy dependiente de su sustituyente  $\text{R}'$ .<sup>92</sup> La protonación del átomo de nitrógeno provoca que la forma mayoritaria sea el iluro (**Ia**, Figura 1.3). Esto se puede demostrar fácilmente dado que la reducción del orden de enlace afecta a la frecuencia de vibración P-N, lo cual puede apreciarse claramente en espectroscopía IR, puesto que la banda de vibración intensa  $\nu(\text{PN})$  se desplaza a menor número de onda (respecto a la especie desprotonada).<sup>93</sup>

El átomo de nitrógeno, de hibridación  $sp^2$ , posee un par electrónico con el que puede coordinar iones metálicos, dando lugar a compuestos de coordinación estables. Este nitrógeno es un dador fundamentalmente  $\sigma$ , con propiedades aceptoras  $\pi$  menores. De todas formas, su capacidad coordinante es intrínsecamente baja, por lo que se intercambia por otros ligandos con facilidad.<sup>94</sup> La combinación del grupo iminofosforano con otros dadores más fuertes da lugar a la formación de ligandos quelatantes que pueden ser usados para obtener complejos metálicos más estables. Este tipo de ligandos quelatantes ha sido estudiado recientemente para su aplicación en catálisis

homogénea. Algunos de estos ligandos híbridos incluyen grupos tioéter<sup>95</sup> y amina,<sup>96</sup> aunque la mayoría de los ejemplos con actividad catalítica incluyen como grupo adicional una fosfina.<sup>94</sup>

Algunos complejos metálicos derivados de ligandos fosfina-iminofosforano con centros metálicos como Pd(II)<sup>94</sup> y Au(I)<sup>97</sup> han encontrado uso como catalizadores de reacciones de acoplamiento cruzado, reacciones de oligomerización de olefinas, reagrupamientos y reacciones de heteroanelación.<sup>94</sup>

Los derivados iminofosforano también han encontrado aplicaciones médicas. Así, se han descrito ligandos quelatantes (C, N) y (N, N) con un grupo iminofosforano (no tóxico), que se han usado como ligandos estabilizantes para la preparación de compuestos de coordinación con propiedades anticancerígenas.<sup>98</sup> Algunos de estos complejos activos, todos ellos con metales d<sup>8</sup> (Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>, Au<sup>III</sup>), se muestran la Figura 1.4. El tipo de ligandos híbridos usados, con posible comportamiento hemilábil, está de acuerdo con estudios recientes que relacionan este tipo de comportamiento con el carácter citotóxico de sus complejos.<sup>99</sup>



**Figura 1.4.** Algunos complejos con ligandos iminofosforano con propiedades anticancerígenas.<sup>98</sup>

(B) Ligandos iminofosforano-carborano.

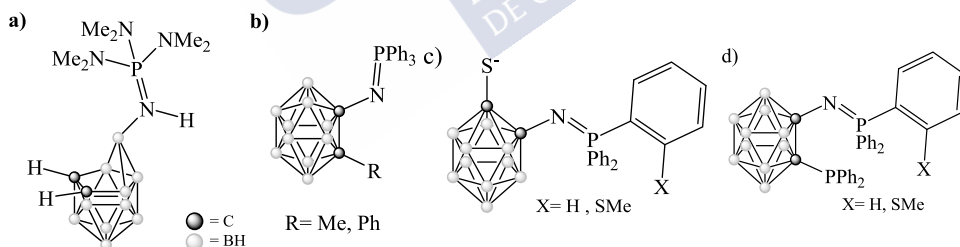
En el campo de la química de carboranos los derivados iminofosforano apenas son conocidos. De hecho, el primer compuesto caracterizado (1999) fue el aducto de *nido*-carborano e iminotris(dimetilamino)fosforano, *nido*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>HNP(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>,<sup>37</sup> obtenido como intermedio en la deboronación de *orto*-

## 1. Introducción

carborano (ver Figura 1.5a). En este caso, el átomo de nitrógeno está conectado al átomo de boro con menor densidad electrónica (boro B3). Con respecto a derivados *closo*, más relacionados con el presente trabajo, Kennedy publicó más recientemente (2010) las estructuras de los derivados trifeniliminofosforano de metil- y fenil-*orto-closo*-carborano, en los que el átomo de nitrógeno está conectado a uno de los carbonos de la caja (ver Figura 1.5b).<sup>100</sup> Es interesante destacar que ya estos primeros trabajos detectaron que la unidad carborano le confiere una gran robustez al grupo iminofosforano, haciendo que sean resistentes a la hidrólisis e inertes para la reacción de aza-Wittig, es decir, no reaccionan con aldehídos para dar lugar a bases de Schiff.

Estos primeros carboranil-iminofosforanos sintetizados, con un único átomo dador de nitrógeno, no fueron usados para obtener compuestos de coordinación.

Los demás ejemplos conocidos de derivados iminofosforano-carborano son contribuciones muy recientes de nuestro grupo de investigación (2017), que incluyen además otros átomos potencialmente dadores. Estos ejemplos incluyen a los derivados tiolato-iminofosforano representados en la Figura 1.5c,<sup>101</sup> y a los derivados fosfina-iminofosforano representados en la Figura 1.5d.<sup>62</sup>



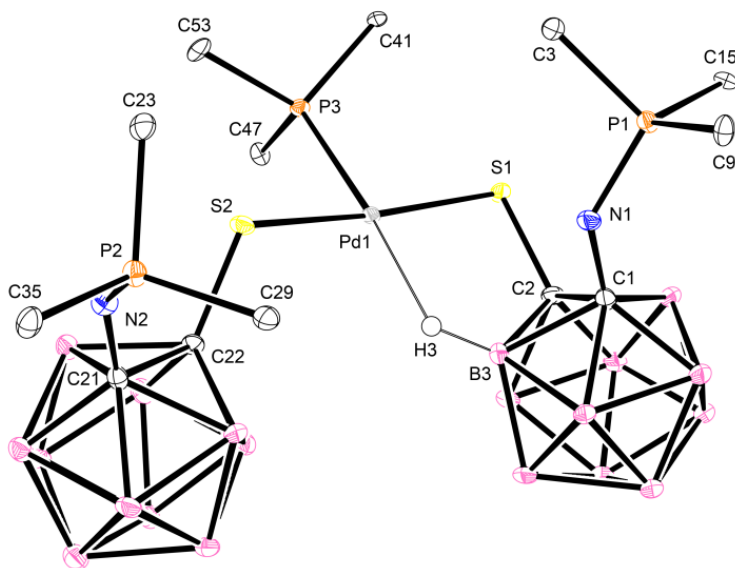
**Figura 1.5.** Derivados iminofosforano-carborano descritos en la bibliografía.

Nuestros estudios sobre derivados iminofosforano-carborano se han centrado en el efecto que la unidad C-carboranilo, muy electrón-atrayente, ejerce sobre la capacidad coordinante del nitrógeno del grupo iminofosforano, unido directamente a uno de los carbonos de la caja. Estos estudios se suman a los pocos en los que se tratan de utilizar las propiedades electrónicas de los carboranos para modificar el carácter coordinante de átomos dadores. De hecho, sólo Mirkin y colaboradores (2011) publicaron un estudio sobre la

variación de la capacidad coordinante de un grupo tioéter en función de la posición de unión a grupos carborano.<sup>22</sup> Así, los autores demostraron que el grupo tioéter reduce su capacidad coordinante cuando el átomo de azufre se conecta a un grupo *C-meta*-carborano, aunque aún conserva cierta fuerza dadora, mientras que aumenta su capacidad cuando se conecta a grupos *orto*- o *meta*-carborano a través del átomo de boro opuesto a los carbonos (B9). Estos estudios están de acuerdo con el conocimiento acumulado sobre carboranil-fosfinas, que han sido más empleadas. De hecho, es bien conocida la reticencia de las *C-orto*-carboranil-fosfinas a coordinar iones de metales de transición, debido a su carácter pobre en electrones, mientras que las B9-*meta*-carboranil-fosfinas son extremadamente ricas en electrones.<sup>102</sup>

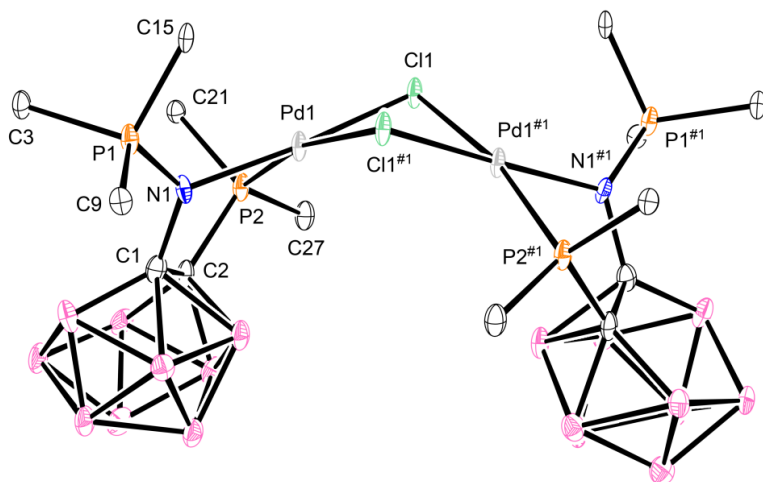
En el caso de los derivados iminofosforano-carborano (Figuras 1.5c y 1.5d), nuestros estudios se centraron en estudiar la reducción de la capacidad coordinante del nitrógeno del grupo iminofosforano conectado directamente al carbono de la caja (conexión desactivante). Se escogió el grupo iminofosforano para realizar estos estudios ya que, tal como se comentó anteriormente para los derivados orgánicos, estos compuestos son intrínsecamente dadores débiles, por lo que una mayor reducción en su carácter dador debería reflejarse más claramente en las estructuras finales de sus compuestos de coordinación. Los estudios revelaron que el grupo funcional adicional, tiolato ( $-S^-$ , aniónico) o fosfina ( $-PPh_2$ , neutro), tiene una gran influencia sobre el efecto que el grupo C-carboranilo ejerce sobre el nitrógeno potencialmente dador.

En el caso de los derivados tiolato-iminofosforano (Figura 1.5c), el estudio estructural de sus complejos con paladio y platino reveló que el grupo C-carboranilo desactiva totalmente el poder coordinante del nitrógeno del grupo iminofosforano, ya que en ningún caso se observa la formación de un enlace M-N.<sup>101</sup> El ejemplo más clarificador se muestra en la Figura 1.6, en la que se observa que el ligando 1-tiolato-2-(trifenilfosforanilideno)-carborano establece una interacción pseudo-agóstica débil con el átomo de paladio, Pd...H-B, con preferencia a la formación de un enlace Pd-N, lo que parecía estar favorecido por la formación de un anillo quelato de cinco miembros.<sup>101</sup>



**Figura 1.6.** Estructura molecular de  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(1\text{-S-2-NPPH}_3\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ . Los átomos de hidrógeno (excepto el pseudo-agóstico H3) y los anillos fenilo sobre los átomos de fósforo (P1-P3) se han omitido por claridad.<sup>101</sup>

Los estudios posteriores realizados con los derivados fosfina-iminofosforano (Figura 1.5d), revelaron que en estos casos la reducción de la capacidad coordinante del nitrógeno no es tan drástica, lo que permite obtener compuestos de coordinación de paladio en los que estos ligandos se comportan como quelatantes (P, N).<sup>62</sup> En cualquier caso, este modo de coordinación activa a los ligandos *closo* frente a la deboronación, y los complejos evolucionan a los derivados abiertos *nido* en presencia de disolventes polares, lo que reactiva la fuerza dadora del nitrógeno. A modo de ejemplo, la Figura 1.7 muestra la estructura del derivado de paladio dímero con el ligando *nido*-1-difenilfosfino-2-(trifenilfosforanilideno)-carborano.



**Figura 1.7.** Estructura molecular de  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{nido-1-PPh}_2\text{-2-NPPh}_3\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})]_2$ . Los átomos de hidrógeno y los anillos fenilo sobre los átomos de fósforo (P1, P2, P1<sup>#1</sup>, P2<sup>#1</sup>) se han omitido por claridad. Operación de simetría #1:  $-x + 3/2, -y, z$ .<sup>62</sup>

En la presente tesis doctoral se profundizará en el estudio de los ligandos fosfina-iminofosforano derivados de carborano.

## 2. Objetivo.

El objetivo general del trabajo es profundizar en el estudio de derivados de *orto-closo*-carborano funcionalizados con grupos iminofosforano (P=N), en los que el átomo de nitrógeno, potencialmente dador, se conecta directamente al clúster. Estos compuestos se usarán como ligandos frente a diferentes iones metálicos para así estudiar cómo la unidad carborano afecta a las propiedades coordinantes del átomo de nitrógeno.

Se proyectan dos tipos de conexiones entre el átomo de nitrógeno del grupo iminofosforano y el clúster carborano: a través de uno de los átomos de carbono de la caja (derivados C-carboranilo) y a través de uno de los átomos de boro conectados directamente a los dos carbonos (derivados B3-carboranilo). Estas dos conexiones son las que están asociadas a un efecto inductivo electrón-atrayente, si bien la conexión a través del carbono presenta un efecto mucho más acusado, tal como se explicó en la introducción. Por tanto, se espera que la conexión C-carboranilo reduzca la capacidad coordinante del nitrógeno en mayor medida que la conexión B3-carboranilo.

El estudio de los compuestos de coordinación obtenidos con los ligandos con distintas conexiones (C- y B3-), nos permitirá analizar la influencia de esta variable en la capacidad coordinante del nitrógeno dador. Es interesante destacar que, hasta la fecha, no se han realizado estudios que analicen la influencia de la conexión B3-carboranilo en la coordinación de átomos dadores adyacentes.

Se tratará de analizar la influencia de grupos R conectados a uno de los carbonos de la caja, contiguos a la conexión entre el grupo iminofosforano y el clúster carborano. Para ello se usarán grupos con diferentes efectos inductivos y estéricos (R= H, Me, Ph). De esta forma, para cada una de las dos conexiones proyectadas (C- o B3-carboranilo) se estudiará si la modificación de estos grupos R permite una modulación más fina de las propiedades coordinantes del nitrógeno dador.

**Ligandos fosfina-iminofosforano.** El grupo funcional iminofosforano se combinará con un grupo funcional fosfina, potencialmente P-dador, de forma que los compuestos fosfina-iminofosforano finales puedan comportarse como

ligandos potencialmente quelatantes (P, N). De esta forma, estos ligandos heterobidentados combinarán un átomo dador blando (fósforo) y otro más duro (nitrógeno), por lo que podrían presentar comportamiento hemilábil.

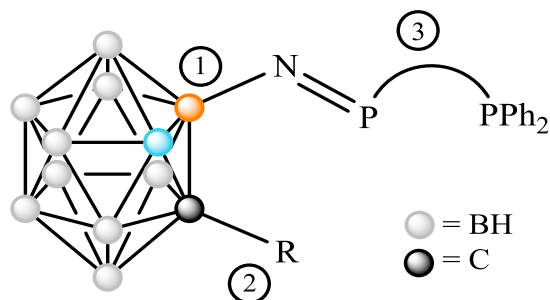
Se probará el comportamiento como ligandos de estos derivados fosfina-iminofosforano frente a metales blandos, más relevantes para aplicaciones en catálisis homogénea. Se espera que la funcionalidad blanda fosfina produzca enlaces M-P muy estables, actuando como primer lugar de anclaje del ligando y favoreciendo su coordinación (P, N) por efecto quelato.

Los ligandos se diseñarán con el extremo más coordinante fosfina no conectado directamente al clúster carborano, sino conectado al átomo de nitrógeno dador a través de un esqueleto orgánico, de forma que la unidad *orto*-carborano no influya sobre el grupo fosfina. Así, se trata de favorecer el comportamiento hemilábil del ligando (P, N), tratando de incidir únicamente sobre el grupo iminofosforano, ya de por sí menos coordinante, pero sin reducir la capacidad coordinante del grupo fosfina. Es interesante destacar que todos los ejemplos conocidos de ligandos híbridos potencialmente hemilábiles derivados de carborano (ver Figura 1.2, Introducción), presentan un grupo C-carboranilo conectado directamente al átomo de fósforo del grupo fosfina. Por tanto, el tipo de ligandos carborano (P, N) proyectado para el presente trabajo, con el grupo fosfina no conectado al clúster carborano, no ha sido nunca estudiado.

Se diseñarán compuestos con conectores de distinta longitud entre los átomos dadores de nitrógeno y fósforo, para tratar de analizar cómo influye el espaciador en el comportamiento de los derivados fosfina-iminofosforano como ligandos.

A continuación se incluye un esquema general de los ligandos proyectados, resaltando las distintas variables que se analizarán a la hora de realizar el estudio comparativo del comportamiento de estos compuestos como ligandos en compuestos de coordinación.

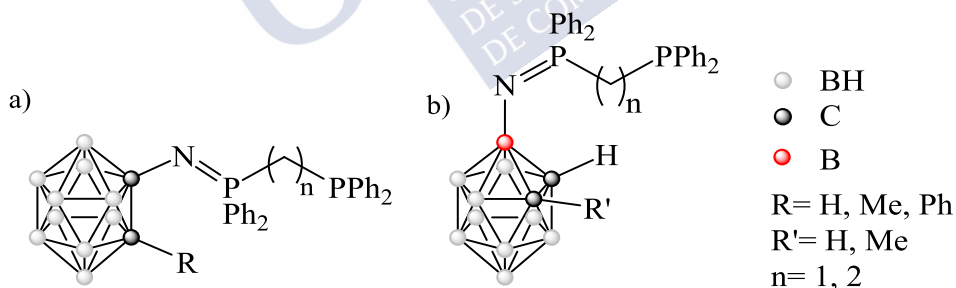




- 1: ● = B o C, ● = CH o BH, respectivamente  
 2: R= H, Me, Ph  
 3: Espaciador: 2 o 3 eslabones

**Figura 2.1.** Esquema general de los ligandos fosfina-iminofosforano proyectados. Variables a estudiar: (1) conexión del grupo iminofosforano al clúster (C- o B3-carboranilos); (2) grupo R sobre un carbono del clúster (R= H, Me, Ph); (3) espaciador entre los átomos dadores (dos o tres eslabones).

A la vista de estos objetivos generales, se propone la síntesis de carboranil-fosfina-iminofosforanos derivados de las difosfinas comerciales difenildifosfinometano (*dppm*) y difenildifosfinoetano (*dppe*), cuyas estructuras se esquematizan en las Figuras 2.2a (derivados C-carboranilo) y 2.2b (derivados B3-carboranilo).



**Figura 2.2.** Carboranil-fosfina-iminofosforanos diseñados para este trabajo.

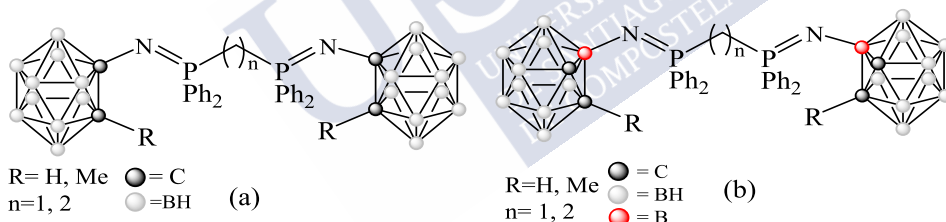
Se proyecta obtener los derivados carboranil-iminofosforano usando el método de Staudinger, es decir, por reacción entre el derivado carboranil-azida y la difosfina escogida (*dppm* o *dppe*), tal como se recoge en la bibliografía para otros derivados C-carboranil-iminofosforano. En el caso de los derivados B3-carboranilo, este método deberá ser puesto a punto, ya que nunca se han descrito derivados iminofosforanos conectados al boro B3 de una unidad *orto*-carborano.

Una vez sintetizados los derivados fosfina-iminofosforano, se procederá a estudiar sus propiedades como ligandos. Para ello, se usarán estos ligandos para obtener aductos neutros con cloruro de paladio(II), para así estudiar los modos de coordinación preferidos por estos ligandos.

Se proyecta también usar los ligandos para obtener aductos de cloruro de oro(I). En este caso, se proyecta utilizar estos aductos como productos de partida para obtener complejos catiónicos de oro, por precipitación del ligando cloruro, y así estudiar la coordinación de los ligandos fosfina-iminofosforano en estos complejos catiónicos, en los que se fuerza la coordinación del nitrógeno.

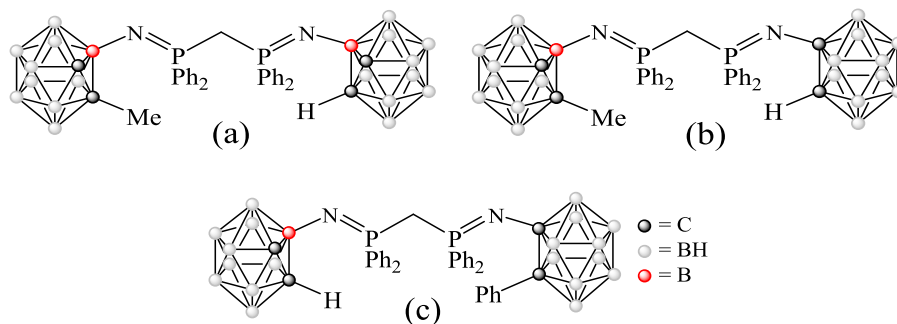
**Ligandos bis(iminofosforano).** Como ampliación del estudio de ligandos iminofosforano derivados de carborano, se proyecta también la obtención de una serie de ligandos bis(iminofosforano) derivados de las difosfinas *dppm* y *dppe*. Estos ligandos poseen dos átomos dadores de nitrógeno que están afectados por el efecto inductivo de la unidad *orto*-carborano.

Se proyecta la síntesis de derivados bis(iminofosforano) simétricos, tanto derivados de C-carboranilo (Figura 2.3a) como de B-carboranilo (Figura 2.3b), que incluyan grupos adicionales sobre un átomo de carbono (R= H, Me).



**Figura 2.3.** Ligandos bis(iminofosforano) simétricos derivados de C-carboranilo (a) y de B<sub>3</sub>-carboranilo (b).

Se proyecta, además, la síntesis de derivados bis(iminofosforano) asimétricos, en los cuales los dos átomos de nitrógeno presentan distinta capacidad dadora. A continuación, se indican las estructuras de los ligandos asimétricos proyectados (Figura 2.4).



**Figura 2.4.** Ligandos bis(iminofosforano) asimétricos proyectados.

Una vez aislados y caracterizados, los derivados bis(iminofosforano), tanto simétricos como asimétricos, se usarán para obtener aductos de cloruro de paladio(II) con objeto de estudiar su comportamiento como ligandos en química de coordinación.





## 3. Reactivos y disolventes.

### 3.1. Reactivos.

**Azida sódica** (Sigma-Aldrich): se utilizó para preparar el precursor tosil azida.

**Benzofenona** (Sigma-Aldrich): se utilizó como indicador en el secado de tetrahidrofurano (THF).

***n*-Butil-litio** (Sigma-Aldrich): de concentración 1.6 M en disolución de hexano. Se utilizó como reactivo en algunas síntesis de ligandos.

**Cloro(dimetilsulfuro)oro(I)** (Sigma-Aldrich): se utilizó para la síntesis de los aductos de cloruro de oro.

**Cloruro de *para*-toluensulfonilo, *p*-TsOH**, (Sigma-Aldrich): se utilizó en la síntesis del precursor tosil azida.

**Dicarba-*closo*-dodecaborano** (Katchem): Se utilizó para la síntesis de ligandos.

**Dicloruro de bis(benzonitrilo)paladio(II), [PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>]**: reactivo no comercial que se utilizó como precursor en la obtención de algunos complejos de paladio. El compuesto fue sintetizado a partir de dicloruro de paladio monohidratado.<sup>103</sup>

**Dicloruro de paladio hidratado, PdCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O**, (Apollo Scientific): se utilizó para la síntesis del precursor metálico dicloruro de bis(benzonitrilo) paladio(II).

**Difenildifosfinoetano, *dppe***, (Sigma-Aldrich): se utilizó en la síntesis de ligandos.

**Difenildifosfinometano, *dppm***, (Sigma-Aldrich): se utilizó en la síntesis de ligandos.

**1-metildicarba-*closo*-dodecaborano** (Katchem): se utilizó en la síntesis de ligandos.

**1-fenildicarba-*closo*-dodecaborano** (Katchem): se utilizó en la síntesis de ligandos.

**Hexafluoroantimoniato de plata** (Acros): se utilizó para la síntesis de los dímeros de oro.

**Nitrito de *tert*-butilo**: se utilizó para la síntesis de los iminofosforanos derivados de B3-carboranilo.

**Sodio metal, Na**, (Panreac): se utilizó como agente desecante en el secado de algunos disolventes (ver secado de disolventes, Sección 3.2.1). También se utilizó como reactivo en la síntesis de aminas de B3-carboranilo.

**Sulfato de magnesio anhidro** (Fisher): se utilizó para el secado de la fase orgánica de algunas reacciones después de las extracciones.

**Sulfato sódico anhidro** (Panreac): se utilizó para el secado de la fase orgánica de algunas reacciones después de la extracción.

**Tosil azida**: reactivo no comercial que se utilizó para obtener las diferentes azidas derivadas de carborano.<sup>104</sup>

**Trimetilsililazida** (Acros): se utilizó para la síntesis de los iminofosforanos derivados de B3-carboranilo.

## 3.2. Disolventes.

**Acetato de Etilo** (Panreac, para análisis): fue empleado como eluyente en las purificaciones cromatográficas de los ligandos.

**Acetona** (Sigma-Aldrich): fue empleada en intentos de cristalización y para las pruebas de conductividad de los compuestos **Au1(D)-Au4(D)**.

**Acetonitrilo** (Fisher Chemical): fue utilizado seco (ver secado de disolventes, Sección 3.2.1) para la síntesis de algunos complejos de paladio.

**Amoníaco** (Praxair): se utilizó licuado en la síntesis de aminas de B3-carboranilo.

**Cloroformo** (Sigma-Aldrich, HPLC): se utilizó en recristalizaciones.

**Diclorometano** (Panreac, para análisis): se utilizó en síntesis de diversos complejos y en recristalizaciones.

**Éter etílico** (Panreac, para análisis): fue utilizado sin purificar en recristalizaciones.

### 3. Reactivos y disolventes.

**n-Hexano** (Scharlau, para análisis): se utilizó durante la elaboración del precursor de paladio. Se utilizó como eluyente en las purificaciones por columna cromatográfica y también en recristalizaciones.

**Etolol, MeOH**, (Scharlau, para análisis): se utilizó sin ningún tipo de purificación en varias recristalizaciones.

**Metanol, MeOH**, (Scharlau, para análisis): se utilizó sin ningún tipo de purificación en varias recristalizaciones.

**Tetrahidrofurano, THF**, (Fisher Chemical): Se utilizó seco (ver secado de disolventes, Sección 3.2.1) en diversas síntesis.

#### **Disolventes deuterados:**

**Cloroformo deuterado, CDCl<sub>3</sub>**, (Sigma-Aldrich): se utilizó para la realización de los espectros de RMN de la mayor parte de los compuestos.

**Dimetilsulfóxido deuterado, DMSO-d<sub>6</sub>**, (Apollo Scientific): se utilizó para la realización de algunos espectros de RMN.

#### 3.2.1. Secado de disolventes.

En su mayoría, las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte, ya sea de argón (Ar) o de nitrógeno (N<sub>2</sub>).

Los disolventes son destilados en presencia de agentes deshidratantes, los cuales se escogen en función de cada disolvente.

Para el secado de tetrahidrofurano (THF) se empleó sodio (Na) como agente deshidratante y benzofenona como indicador, adquiriendo ésta una tonalidad violácea en ausencia de agua.

El diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) se deshidrata empleando para ello hidruro de calcio (CaH<sub>2</sub>).

El acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN) se deshidrata empleando pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

En algunos casos también se emplearon disolventes secos recogidos de un sistema de purificación de disolventes marca MBraun, modelo SPS-800, que purifica disolventes de grado HPLC (de la casa comercial Sigma-Aldrich) haciéndolos pasar a través de unas columnas MB-KOL-A o MB-KOL-M

Jose Luís Rodríguez Rey

(dependiendo del disolvente). Se emplearon THF, diclorometano, acetonitrilo y éter etílico deshidratados mediante esta vía.





## **4. Técnicas de purificación y de caracterización.**

### 4.1. Técnicas de purificación.

#### 4.1.1 Purificación por cromatografía en columna.

Se llevaron a cabo todas las purificaciones por cromatografía en columna empleando como fase estacionaria gel de sílice 60 (0,043-0,060 mm) de la casa comercial Merck. Como fase móvil se empleó en todos los casos una mezcla de acetato de etilo y hexano. En las secciones de síntesis se indicará la proporción de la mezcla de elución, señalando siempre el porcentaje de acetato.

La cromatografía en columna se sigue mediante el método de capas finas. Para ello, se emplean capas de gel de sílice 60 con indicador de fluorescencia UV<sub>254</sub> (ALUGRAM® SIL G/UV<sub>254</sub>) de la casa comercial Macherey-Nagel. Para revelar las capas finas se emplea una lámpara de UV-VIS de 254 nm de longitud de onda. Además, para los compuestos que contienen al menos una unidad carborano, se emplea un revelador específico: 0.2% [PdCl<sub>2</sub>] (peso/volumen) en 100 mL de acetona/ácido clorhídrico concentrado (1:9).<sup>105</sup> Para revelar los productos de carborano es necesario calentar la capa fina hasta la aparición de las correspondientes manchas negras. Se empleó para ello una pistola de aire caliente modelo SAL-1500, de la marca SALKI.

### 4.2. Técnicas de caracterización.

#### 4.2.1. Análisis elemental (AE).

Los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre han sido determinados en un analizador elemental THERMO FINNIGAN modelo FLASH 1112 de la Unidad de Análisis Elemental, RIAIDT, Universidad de Santiago de Compostela.

#### 4.2.2. Espectroscopía infrarroja (IR).

La mayoría de los espectros de IR fueron registrados en la unidad IR-RAMAN de la Universidad de Santiago de Compostela en un espectrofotómetro BRUKER FT-NIR modelo MPA, empleando muestras en forma de pastilla de KBr. Otra parte de los espectros se registró en un

espectrofotómetro FT-IR PerkinElmer, modelo Spectrum Two. En este caso, las muestras sólidas se registran en modo ATR, y se colocan directamente en una superficie de diamante.

En las secciones de caracterización de la presente tesis doctoral, los datos de IR se darán en  $\text{cm}^{-1}$ , acompañados de la intensidad de cada señal (con su abreviatura en inglés): vw (muy débil), w (débil), m (media), s (fuerte) y vs (muy fuerte).

### 4.2.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

Los espectros de RMN fueron registrados en la sección de RMN del edificio CIQUS, Universidad de Santiago de Compostela. Se ha empleado un espectrómetro VARIAN MERCURY operando a 300 MHz para algunos de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ . Asimismo, se empleó un espectrómetro VARIAN INOVA operando a 500 MHz para diversos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ , además de la totalidad de los espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$ .

Los desplazamientos químicos fueron medidos frente a tetrametilsilano (TMS) como estándar interno para el caso del protón. Para los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  se usó  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% como estándar interno, y en el caso del  $^{11}\text{B}$  se utilizó  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ .<sup>106</sup>

En las secciones de caracterización de la presente tesis doctoral, los datos de RMN se darán en ppm, acompañados de la multiplicidad de cada señal (con su abreviatura en inglés): s (singlete), bs (singlete ancho), d (doblete), bd (doblete ancho), dd (doble doblete), t (triplete), m (multiplete), bm (multiplete ancho o gran numero de señales anchas).

### 4.2.4. Espectrometría de masas (MS).

Los espectros fueron registrados en la unidad de Espectrometría de Masas e Proteómica, en el edificio CACTUS, Universidad de Santiago de Compostela.

Los ligandos se registraron mediante la técnica de ionización electrónica (impacto electrónico, EI), en un espectrómetro de masas SCION TQ. Para los complejos se llevó a cabo el análisis mediante la técnica MALDI-TOF, en un espectrómetro Bruker Autoflex, empleando como matriz DCTB. Algunos

#### 4. Técnicas de purificación y caracterización.

complejos se estudiaron mediante ionización por electrospray (ESI) de ion positivo, para lo que se empleó un espectrómetro de masas Bruker Microtof.

En las secciones de caracterización de la presente tesis doctoral, los datos de espectrometría de masas se darán en relaciones masa/carga ( $m/z$ ), acompañados de la asignación del fragmento entre corchetes. En el caso de los resultados de ionización electrónica, se acompaña el valor de la abundancia en tanto por ciento y entre paréntesis.

#### 4.2.5. Difracción de rayos X (DRX).

Los datos de difracción de rayos X de monocristal se recogieron en la Unidad de Rayos X, edificio CACTUS, Universidad de Santiago de Compostela, en un difractor con detector de área Bruker X8 Kappa APEXII, equipado con un monocromador de grafito y utilizando radiación  $\text{Mo K}\alpha$ ,  $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ . Los cristales se midieron a 100 K usando la técnica de omega y phi scans.

Todos los cristales presentaron estabilidad suficiente y no se descomposieron durante la toma de datos. Se aplicaron correcciones de Lorenz, de polarización y correcciones semi-empíricas de absorción usando el programa SADABS.<sup>107</sup> Todas las estructuras fueron resueltas por métodos directos y refinadas por el método de mínimos cuadrados de matriz completa, usando parámetros de desplazamiento anisotrópico para todos los átomos diferentes a hidrógeno. En los últimos ciclos de refinamiento se introdujo un esquema de peso, calculado según la fórmula  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ , donde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ .

Los programas cristalográficos utilizados para la solución y refinamiento de las estructuras fueron los contenidos en SHELX97.<sup>108</sup> Los gráficos de las estructuras fueron generados, en todos los casos, utilizando el programa ORTEP3.<sup>109</sup>

#### 4.2.6. Cálculos DFT.

Se realizaron las optimizaciones geométricas completas de los ligandos fosfina-iminofosforano **L1-L10** usando la aproximación híbrida *meta*-GGA de los cálculos DFT (Teoría del Funcional de la Densidad), empleando la función TPSSh (10% intercambio)<sup>110</sup> y el conjunto estándar de bases 631 +G(d, p). No se impusieron restricciones de simetría durante las optimizaciones. Todos los puntos estacionarios encontrados en las superficies de energía potencial como

Jose Luís Rodríguez Rey

resultado de optimizaciones de geometría se caracterizaron por análisis de frecuencia para confirmar que corresponden a los verdaderos mínimos de energía. El análisis de la función de onda se realizó con el programa Multiwfn 3.2.<sup>111</sup>

#### 4.2.7. Medidas de conductividad molar.

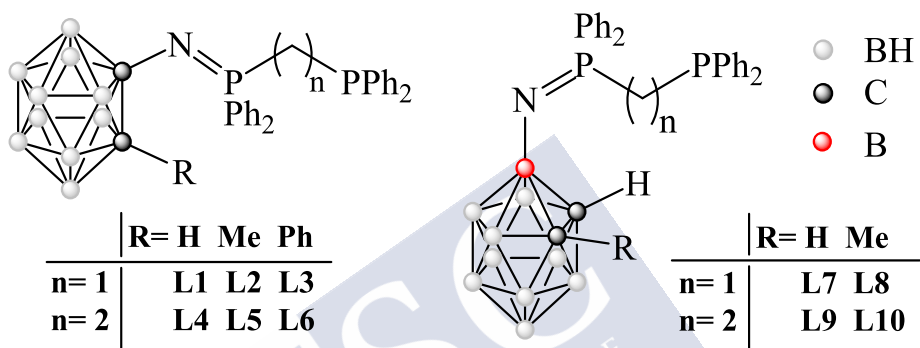
Se llevaron a cabo medidas de conductividad para los compuestos de oro **Au1(D)-Au4(D)**. Para ello se prepararon disoluciones en acetona de concentración  $10^{-3}$  M, las cuales se midieron empleando un conductímetro Crison micro CM 2200. Se tomaron como referencia los valores propuestos en la bibliografía.<sup>112</sup>



## 5. Ligandos fosfina-iminofosforano derivados de carborano.

### 5.1. Discusión de resultados.

Para el estudio de los ligandos carboranil-fosfina-iminofosforano, se han sintetizado los diez ligandos **L1-L10** que se muestran en la Figura 5.1.



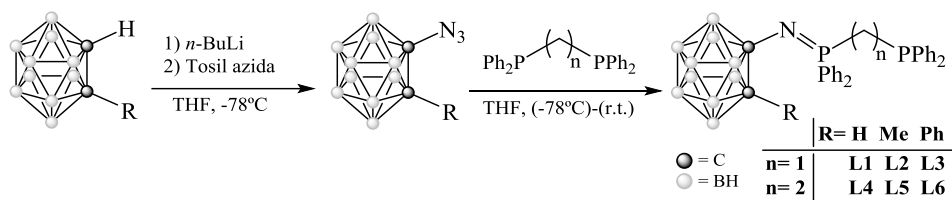
**Figura 5.1.** Esquema de los ligandos fosfina-iminofosforano **L1-L10** sintetizados.

Los derivados C-carboranilo (**L1-L6**) derivan de las difosfinas *dppm* (**L1-L3**) o *dppe* (**L4-L5**), y distintos precursores carborano (R= H, Me, Ph). Los derivados **L7-L10** son los análogos B3-carboranilo de los derivados C-carboranilo **L1**, **L2**, **L4** y **L5**, respectivamente.

Los ligandos fosfina-iminofosforano diseñados **L1-L10** fueron sintetizados mediante el método de Staudinger,<sup>87</sup> es decir, haciendo reaccionar la C- o B3-carboranil-azida con la difosfina correspondiente (*dppm* o *dppe*). La diferencia en la síntesis de los derivados C-carboranilo y B3-carboranilo reside en el método de síntesis de la azida precursora.

En el caso de los derivados C-carboranilo (ligandos **L1-L6**), la síntesis de los intermedios necesarios R-carboranil-azida se realizó tal como se describe en la bibliografía para estos precursores con R= H,<sup>101</sup> Me<sup>100,113</sup> y Ph,<sup>113,114</sup> es decir, por desprotonación del correspondiente carborano de partida (R= H, Me, Ph) con un equivalente de n-BuLi y posterior reacción con tosil-azida (Esquema 5.1). Una vez obtenidas las azidas, dada su baja estabilidad, se

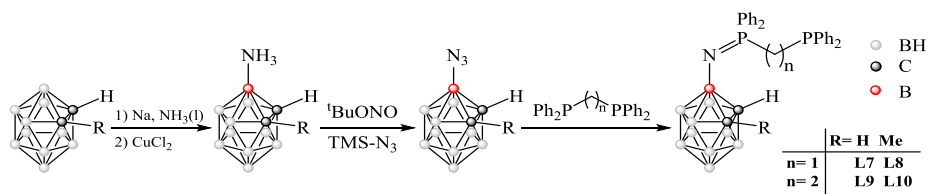
hicieron reaccionar *in situ* (síntesis *one pot*) con la difosfina correspondiente en cada caso (*dppm* o *dppe*) en cantidad equimolar, tal como se indica en el Esquema 5.1. Este método utilizado para los ligandos **L1-L6** es el mismo que se describe en la bibliografía para la síntesis de otros iminofosforanos derivados de C-carboranilo.<sup>62,100,101</sup>



**Esquema 5.1.** Síntesis de los C-carboranil fosfina-iminofosforanos (**L1-L6**).

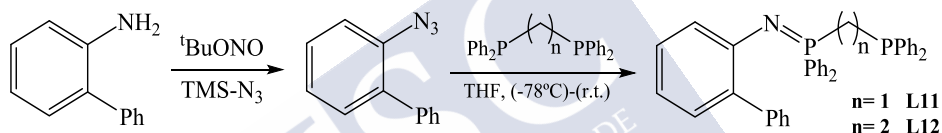
En el caso de los ligandos B-carboranilo (**L7-L10**), aunque la síntesis de 3-azido-carborano se ha descrito en la bibliografía usando tetrafluoroborato de 3-diazonio-*o*-carborano como producto de partida,<sup>115</sup> se decidió aplicar el método descrito para la preparación de azidas aromáticas orgánicas a partir de las correspondientes aminas.<sup>116</sup> Este método requiere la síntesis previa de los diferentes precursores 1-R-3-amino-carborano (R = H, Me), que se describen en la bibliografía.<sup>117,118</sup> La síntesis de estos compuestos se lleva a cabo por reducción de los derivados *orto-closo*-carborano con metales alcalinos (Li, Na, K), seguido de reacción con agentes oxidantes (KMnO<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub>). En nuestros casos (**L7-L10**) la obtención se realizó por reacción del precursor 1-R-carborano con sodio en amoníaco líquido, seguido de tratamiento con el oxidante cloruro de cobre (II) (Esquema 5.2). Los derivados 1-R-3-NH<sub>2</sub>-*o*-carborano son muy versátiles, y se han usado previamente como precursores de otras funcionalidades de nitrógeno, como aminas,<sup>119</sup> isocianos,<sup>120</sup> y sales de diazonio, que, a su vez, se han utilizado para preparar otros carboranos B3-sustituídos.<sup>115,121</sup> Sin embargo, nunca se han utilizado para preparar 3-azido-carboranos. Los derivados 1-R-3-amino-carborano (R = H, Me)<sup>117,118</sup> aislados se convirtieron en las azidas deseadas en condiciones suaves, por reacción con nitrito de *tert*-butilo y azidotrimetilsilano.<sup>116</sup> Las azidas se hicieron reaccionar *in situ* con la difosfina correspondiente (*dppm* o *dppe*), dando como producto los ligandos fosfina-iminofosforano esperados (**L7-L10**).

## 5. Ligandos fosfina-iminofosforano derivados de carborano.



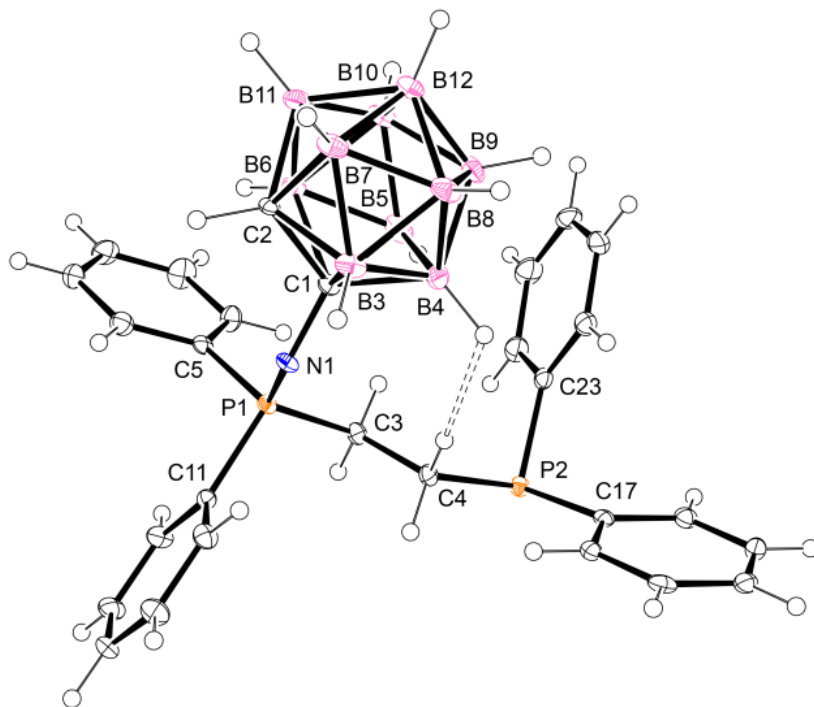
**Esquema 5.2.** Síntesis de los B3-carboranil fosfina-iminofosforanos (**L7-L10**).

Debido al escaso número de complejos de paladio con ligandos del tipo fosfina-iminofosforano con los que establecer una comparación, se decidió llevar a cabo la síntesis de dos ligandos no-carboranilo (**L11** y **L12**). Estos ligandos fueron obtenidos utilizando el mismo procedimiento que los derivados B3-carboranilo (**L7-L10**), es decir, por reacción entre la difosfina (*dppm* o *dppe*) y 1-azido-2-fenilbenzoceno, obtenido *in situ* a partir de 2-fenil-anilina (ver Esquema 5.3).<sup>116</sup>



**Esquema 5.3.** Síntesis de los fosfina-iminofosforanos orgánicos **L11** y **L12**.

Todos los derivados fosfina-iminofosforano obtenidos, tanto los derivados carboranilo (**L1-L10**) como los derivados orgánicos para comparación (**L11** y **L12**) fueron caracterizados mediante las técnicas habituales, es decir, espectroscopía IR, espectroscopía RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{11}\text{B}$ ), espectrometría de masas y análisis elemental. Además, en el caso del ligando **L4** fue posible el estudio de su estructura cristalina mediante difracción de rayos X de monocristal. La Figura 5.2 muestra una vista de la estructura de **L4**.



**Figura 5.2.** Vista de la estructura cristalina de **L4**.

Las demás técnicas de análisis empleadas confirman las estructuras propuestas para los derivados fosfina-iminofosforano **L1-L12** (ver caracterización detallada en Sección 5.3). En particular, la espectroscopía IR confirma la formación del grupo iminofosforano (P=N) mediante la aparición de una banda muy intensa entre 1304 y 1433  $\text{cm}^{-1}$  asignable a la tensión del enlace  $\nu(\text{P}=\text{N})$ . En el caso de los derivados de carborano **L1-L10**, la presencia de una banda intensa en torno a 2570  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(\text{B-H})$ , confirma la presencia de la unidad *orto-closo*-carborano en los compuestos finales. En disolución, la formación de los fosfina-iminofosforanos deseados **L1-L12** se confirma por la presencia de dos dobletes en sus espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ , asignables al grupo fosfina, P(III), y al grupo iminofosforano, P(V). El resto de las técnicas también apoyan las estructuras propuestas (ver Sección 5.3).

Los ligandos fosfina-iminofosforano son estables al aire y en disolución, pudiendo llevarse a cabo tanto la purificación por columna cromatográfica como la caracterización en disolución sin oxidación del extremo fosfina, que presenta un fósforo (III) (susceptible de ser oxidado).



## 5. Ligandos fosfina-iminofosforano derivados de carborano.

### 5.1.1. Cálculos DFT.

Con el objetivo de profundizar en el estudio de las propiedades dadoras de los ligandos fosfina-iminofosforano **L1-L10** se realizaron cálculos de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), en colaboración con los doctores Platas-Iglesias y Esteban-Gómez, de la Universidade da Coruña (UDC).

Para realizar estos estudios, se optimizaron las estructuras de todos los ligandos, **L1-L10**, y entonces se calcularon las cargas de Mulliken sobre los átomos de nitrógeno usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Estos datos, que se resumen en la Tabla 5.1, reflejan el diferente carácter electrón-atrayente de los sustituyentes carboranilo. Se han calculado también los valores de las frecuencias de vibración  $\nu(\text{PN})$  del grupo iminofosforano, para comprobar la precisión de los cálculos por comparación con los valores experimentales.

	Mulliken	$\nu(\text{PN})_{\text{calcd}}$	$\nu(\text{PN})_{\text{exp}}$
<b>L1</b>	-0.052	1349	1369
<b>L2</b>	-0.240	1357	1304
<b>L3</b>	+0.156	1376	1375
<b>L4</b>	-0.267	1348	1340
<b>L5</b>	-0.365	1345	1329
<b>L6</b>	-0.129	1364	1338
<b>L7</b>	-0.829	1409	1433
<b>L8</b>	-0.903	1393	1374
<b>L9</b>	-0.968	1407	1376
<b>L10</b>	-1.004	1391	1406

**Tabla 5.1.** Cargas de Mulliken para los ligandos **L1-L10** y frecuencias de vibración  $\nu(\text{P=N})$  calculadas con DFT (TPSSH/631+G(d,p)) comparadas con los valores experimentales.

El análisis de los datos indica una gran dependencia de la carga con la conexión de la caja (B3 o C-carboranilo), y una menor dependencia tanto con el sustituyente sobre uno de los carbonos (Cc-R, R= H, Me, Ph) como con el espaciador entre átomos dadores (derivados de *dppm* o *dppe*).

(a) Las cargas de Mulliken para los ligandos B3-carboranilo **L7-L10**, entre -0.829 y -1.004, son claramente más negativas que para los C-carboranilo **L1-L6**, entre -0.052 y +0.16, lo que refleja el gran efecto electrón-atrayente que muestra la conexión Cc-N. Estas cargas se reflejan en los valores calculados para las frecuencias de vibración  $\nu(\text{P}=\text{N})$ , que son menores para los derivados C-carboranilo, entre 1345 y 1376  $\text{cm}^{-1}$ , que para los B3-carboranilo, entre 1391 y 1409  $\text{cm}^{-1}$ . Los valores experimentales obtenidos para las frecuencias  $\nu(\text{P}=\text{N})$ , son concordantes con los valores calculados (ver Tabla 5.1). Por tanto, los cálculos sugieren que el mayor efecto-electrón atrayente de los derivados C-carboranilo debilita el enlace iminofosforano.

(b) Las cargas de Mulliken también muestran el diferente efecto inductivo que los sustituyentes sobre el átomo de carbono de la caja ejercen sobre el átomo de nitrógeno. Los cálculos indican un efecto de electrón-atrayente para el sustituyente fenilo (**L3, L7**) y un carácter donador de electrones para el grupo metilo (**L2, L6, L8 y L10**). Es importante resaltar que el efecto inductivo (dador) del grupo metilo es mayor cuando el nitrógeno está conectado al otro átomo de carbono que si está conectado al boro B3. Así, por ejemplo, el cambio del ligando **L1** (Cc-N, R= H, *dppm*) al ligando **L2** (Cc-N, R= Me, *dppm*) se refleja en un cambio de carga sobre el nitrógeno de -0.052 a -0.240, mientras que el cambio del ligando **L7** (B3-N, R= H, *dppm*) al ligando **L8** (B3-N, R= Me, *dppm*) implica un aumento de carga menor, de -0.829 a -0.903. Los mismos cambios se observan para los derivados de *dppe*, tal como se recoge en la Tabla 5.1. Los cálculos, por tanto, muestran el carácter dador del grupo metilo cuando se conecta a un carbono de la caja, lo que contrasta con el efecto electrón-atrayente observado cuando el grupo metilo se conecta a átomos de boro de la caja.<sup>122</sup>

(c) Los cálculos muestran también una dependencia menor de la carga localizada sobre el átomo de nitrógeno y el espaciador entre los átomos dadores de fósforo y nitrógeno. Así, los derivados de la difosfina *dppe*, con un espaciador de tres miembros [ $-\text{P}(\text{Ph})_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ] presentan una mayor carga negativa sobre el nitrógeno que los derivados de la difosfina *dppm*, con un espaciador de dos miembros [ $-\text{P}(\text{Ph})_2\text{-CH}_2\text{-}$ ]. Este efecto se refleja en los valores de cualquier par de ligandos entre los que sólo cambie el espaciador, como por ejemplo entre los derivados de C-carboranilo **L1** (Cc-N, R= H, *dppm*), con carga -0.052, y **L4** (Cc-N, R= H, *dppe*), con carga -0.267, o como entre los derivados

5. Ligandos fosfina-iminofosforano derivados de carborano.  
de B3-carboranilo **L7** (B3-N, R= H, *dppm*), con carga -0.829, y **L9** (B3-N, R= H, *dppe*), con carga -0.968.



## 5.2. Síntesis de los fosfina-iminofosforano **L1-L12**.

### 5.2.1. Síntesis de los precursores.

#### Tosil azida:

La síntesis de tosil azida se llevó a cabo siguiendo el proceso descrito en la bibliografía:<sup>104</sup>

En un matraz de fondo redondo de 500 mL se disuelve cloruro de tosilato (10.0 g; 52.45 mmol) en acetona (100 mL), que se mantiene en agitación a 0° mediante un baño de hielo/agua. Mediante un embudo de presión compensada se añade gota a gota una disolución de azida sódica (5.15 g, 79.22 mmol) en 40 mL de agua, durante un periodo de aproximadamente una hora, manteniendo la reacción en agitación continua.

Una vez terminada la adición, se retira la mezcla de reacción del baño de agua/hielo y se deja equilibrar a temperatura ambiente. La reacción se mantiene bajo agitación magnética durante 16 horas aproximadamente. Se elimina la acetona mediante concentración en rotavapor y se elabora la reacción mediante extracción con éter (2x50 mL), y lavado de la fase orgánica con carbonato sódico 5 % (2x50 mL) y agua (2x50 mL). La fase orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtra y se concentra en rotavapor.

Líquido incoloro. Rendimiento: 8.5 mL (10.3 g,  $\rho = 1,21$  g/mL a 25 °C), cuantitativo.

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  en ppm): 7.82 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8 Hz), 7.40 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8 Hz), 2.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); IR (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3274w, 3066w, 2978w, 2926w, 2871w, 2592w, 2352w, 2121s v(N<sub>3</sub>), 1594m, 1494w, 1450w, 1366m v(SO<sub>2</sub>), 1161s v(SO<sub>2</sub>), 1084s, 1040m, 1018m, 812m, 742s, 656s, 586s, 535s, 500m.

#### 3-amino-orto-carborano y 1-metil-3-amino-orto-carborano:

Se introduce el carborano de partida correspondiente en un matraz de fondo redondo de 100 mL de 3 bocas (refrigerante de hielo seco provisto de llave de gases conectada a la línea en una boca, llave de gases conectada a la línea en otra y septum en la otra) y se pone bajo atmósfera de argón. El montaje se coloca en un baño de acetona y se enfría a -50°C, empleando un refrigerador Cryocool. Se condensa en el interior del balón amoníaco hasta alcanzar un volumen de 40 mL. En el caso de o-carborano se obtiene una

## 5. Ligandos fosfina-iminofosforano derivados de carborano.

disolución incolora mientras que en el caso del metil-*o*-carborano, parte del compuesto permanece en suspensión. Se añade sodio metal en exceso, en pequeñas porciones. Se observa en ambos casos la aparición de una disolución azul. Se mantiene la reacción a reflujo con el refrigerante de hielo seco durante dos horas. En ese punto se retira el refrigerante y se le añade cloruro de cobre ( $\text{CuCl}_2$ ) en pequeñas porciones. Se retira el baño frío y se deja evaporar el resto de amoníaco. El exceso de sodio es destruido añadiendo con precaución agua destilada gota a gota (20 mL). A continuación, se extrae con éter etílico (3x20 mL) y la fase orgánica se lava con agua destilada (3x20 mL). Se seca la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro  $\text{MgSO}_4$ , se filtra y se concentra en rotavapor.

Se obtiene un sólido castaño que se purifica mediante columna cromatográfica, empleando como eluyente una mezcla de acetato de etilo/hexano (20% de acetato). El producto se aísla como un sólido blanco con un tono amarillo muy pálido.

3-amino-orto-carborano: *orto*-carborano (2 g, 13.9 mmol), Na (1.28 g, 55.5 mmol),  $\text{CuCl}_2$  (9.46 g, 70.36 mmol). Rendimiento: 1.102 (50%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.04-3.04 (bm, 10H, BH), 3.55 (bs, 2H,  $\text{C}_c\text{-H}$ );  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -19.6, -16.4, -15.7, -15.0, -10.6, -5.3, -0.5; MS (EI, m/z): 159 (27.2%). Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_2\text{H}_{13}\text{B}_{10}\text{N}$ : C 15.1, H 8.2, N 8.8; experimental C 15.2, H 8.2, N 8.9.

1-metil-3-amino-orto-carborano: 1-metil-*orto*-carborano (2 g, 12.6 mmol), Na (1.16 g, 50.4 mmol),  $\text{CuCl}_2$  (8.49 g, 63.2 mmol). Rendimiento: 1.004 (46%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.43-2.75 (bm, 10H, BH), 2.00 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.19 (bs, 1H,  $\text{C}_c\text{-H}$ );  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -18.5, -16.9, -15.2, -13.5, -12.7, -11.9, -10.7, -8.1, -6.5, -0.3; MS (EI, m/z): 173 (29.5%)  $[\text{M}]^+$ . Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_3\text{H}_{15}\text{B}_{10}\text{N}$ : C 20.8, H 8.7, N 8.0; experimental: C 21.0, H 8.6, N 8.1.

### 5.2.2. Ligandos C-carboranilo **L1-L6**.

La síntesis de los ligandos **L1-L6** se llevó a cabo mediante la misma metodología, que se describe a continuación:

Se carga un schlenk de 100 mL con el *orto*-carborano correspondiente y se coloca bajo atmósfera inerte de argón realizando varios ciclos vacío/argón. Se disuelve el reactivo en 40 mL de THF seco, obteniéndose una disolución incolora. La disolución se enfría mediante un baño de hielo/acetona (-10°C) y se añade, gota a gota, una disolución de n-BuLi 1.6 M. La mezcla de reacción se agita durante 20 minutos a la misma temperatura. Se agrega entonces tosil azida y la disolución adquiere una turbidez amarilla. La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos a -10°C. Transcurrido ese tiempo, se deja aumentar la temperatura gradualmente hasta temperatura ambiente y se agita otros 30 minutos a dicha temperatura. Se añade gota a gota una disolución de la difosfina correspondiente (*dppm* o *dppe*) en 10 mL de THF seco. La disolución adquiere una tonalidad amarilla intensa y desaparece la turbidez. La reacción se refluye durante hora y media, apreciándose el desprendimiento de gas (nitrógeno).

Una vez concluida la reacción, se elimina el disolvente a vacío, obteniéndose un producto aceitoso. El crudo de reacción se purifica mediante cromatografía en columna usando una mezcla de acetato de etilo/hexano (10% de acetato) como mezcla de eluyentes.

**Ligando L1:** *orto*-carborano (0.50 g, 3.47 mmol), n-BuLi 1.6 M (2.28 mL, 3.65 mmol), tosil azida (0.60 mL, 3.68 mmol), *dppm* (1.43 g, 3.72 mmol). Rendimiento: 0.810 g (43%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.90-2.81 (bm, 10H, BH), 3.23 (d, 2H, P-CH<sub>2</sub>-P), 3.72 (s, 1H, C<sub>caja</sub>-H), 7.27 (m, 10H, PPh<sub>2</sub>), 7.39 (m, 4H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.50 (m, 2H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.58 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -30.9 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 54.7$  Hz, -CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>), 5.9 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 54.7$  Hz, P=N) ppm;  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -15.7, -14.8, -13.3, -12.2, -11.0, -5.9; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3057w, 2613s, 2588vs  $\nu(\text{B-H})$ , 2562vs, 1434vs, 1370s  $\nu(\text{P=N})$ , 1326s, 1307s, 1117s, 1107s, 770s, 692vs. MS (EI,  $m/z$ ): 541 (27.8%) [L]<sup>+</sup>, 464 (66.5%) [L-Ph]<sup>+</sup>, 342 (7.5%) [L-CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 262 (25.1%) [PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 199 (96.2%) [CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 185 (56.2%) [PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 121 (100.0%) [CH<sub>2</sub>PPh-H]<sup>+</sup>. Análisis elemental calculado (%) para C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>B<sub>10</sub>NP<sub>2</sub>: C 59.9, H 6.1, N 2.6; experimental: C 59.2, H 6.1, N 2.5.

**Ligando L2:** 1-metil-*orto*-carborano (0.50 g, 3.14 mmol), n-BuLi 1.6 M (2.15 mL, 3.45 mmol), tosil azida (0.55 mL, 3.45 mmol), *dppm* (1.39 g, 3.61 mmol). Rendimiento: 0.890 g (51%).

## 5. Ligandos fosfina-iminofosforano derivados de carborano.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 1.12-3.02 (bm, 10H, BH), 2.01 (s, 3H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-CH}_3$ ), 3.32 (d, 2H,  $\text{P-CH}_2\text{-P}$ ), 7.28 (m, 10H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.38 (m, 4H,  $m\text{-PPh}_2$ ), 7.51 (m, 2H,  $p\text{-PPh}_2$ ), 7.63 (m, 4H,  $o\text{-PPh}_2$ ) ppm;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -30.1 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 57.0$  Hz,  $\text{-CH}_2\text{PPh}_2$ ), 9.1 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 57.0$  Hz,  $\text{P=N}$ ) ppm;  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -14.5, -13.4, -12.7, -12.2, -9.1. IR (KBr,  $\text{v/cm}^{-1}$ ): 3056w, 2566vs  $\text{v(B-H)}$ , 1481w, 1433m, 1372w, 1304s  $\text{v(P=N)}$ , 1121m, 1108m, 1087m, 772m, 741m, 687vs; MS (EI,  $m/z$ ): 555 (12.8%)  $[\text{L}]^+$ , 478 (9.8%)  $[\text{L-Ph}]^+$ , 370 (3.4%)  $[\text{L-PPh}_2]^+$ , 356 (4.0%)  $[\text{L-CH}_2\text{PPh}_2]^+$ , 276 (100.0%)  $[\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph}]^+$ . Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{NP}_2$ : C 60.5, H 6.3, N 2.5; experimental: C 59.8, H 6.4, N 2.6.

**Ligando L3:** 1-fenil-orto-carborano (0.50 g, 2.26 mmol), n-BuLi 1.6 M (1.55 mL, 2.49 mmol), tosil azida (0.39 mL, 2.49 mmol), *dppm* (1.00 g, 2.60 mmol). Rendimiento: 0.558 g (40%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 1.11-3.44 (bm, 10H, BH), 2.89 (d, 2H,  $\text{P-CH}_2\text{-P}$ ), 7.14 (m, 4H,  $m\text{-PPh}_2$ ), 7.25 (m, 12H: 4H,  $o\text{-PPh}_2$ ; 4H,  $m\text{-PPh}_2$ ; 4H,  $p\text{-PPh}_2$ ), 7.33 (m, 2H,  $m\text{-Ph}$ ), 7.42 (m, 4H,  $o\text{-PPh}_2$ ), 7.52 (m, 1H,  $p\text{-Ph}$ ), 7.70 (m, 2H,  $o\text{-Ph}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -30.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 56.7$  Hz,  $\text{-CH}_2\text{PPh}_2$ ), 7.4 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 56.5$  Hz,  $\text{P=N}$ ) ppm;  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -14.8, -12.6, -11.5, -10.4, -6.5; IR (KBr,  $\text{v/cm}^{-1}$ ): 3436s, 3058w, 2580s  $\text{v(B-H)}$ , 1703vw, 1435s, 1375vs  $\text{v(P=N)}$ , 1115m, 1074m, 1028w, 738s, 692vs; MS (EI,  $m/z$ ): 617 (19.1%)  $[\text{L}]^+$ , 540 (13.0%)  $[\text{L-Ph}]^+$ , 432 (3.0%)  $[\text{L-PPh}_2]^+$ , 418 (5.4%)  $[\text{L-CH}_2\text{PPh}_2]^+$ , 341 (1.1%)  $[\text{L-(CH}_2\text{PPh}_2\text{-Ph)}]^+$ , 276 (100.0%)  $[\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph}]^+$ , 262 (15.3%)  $[\text{PPh}_3]^+$ . Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{B}_{10}\text{NP}_2$ : C 64.2, H 6.0, N 2.3; experimental: C 62.6, H 5.8, N 2.4.

**Ligando L4:** orto-carborano (0.50 g, 3.47 mmol), n-BuLi 1.6 M (2.28 mL, 3.65 mmol), tosil azida (0.60 mL, 3.68 mmol), *dppe* (1.50 g, 3.76 mmol). Rendimiento: 0.675 g (35%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.07-3.27 (bm, 10H, BH), 2.00 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P(III)}$ ), 2.47 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P(V)}$ ), 3.73 (bs,  $^1\text{H}$ ,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$ ), 7.31 (m, 10H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.48 (m, 10H,  $\text{PPh}_2$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -14.8 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 46.6$  Hz,  $\text{-CH}_2\text{PPh}_2$ ), 9.7 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 46.6$  Hz,  $\text{P=N}$ );  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -15.6, -13.2, -12.2, -11.0, -5.8. IR (KBr,  $\text{v/cm}^{-1}$ ): 3059m, 2910w, 2582vs  $\text{v(B-H)}$ , 1482m, 1436s, 1400m, 1340vs  $\text{v(P=N)}$ , 1267m, 1137m, 1112m, 1072m, 1012m, 748s, 721s, 692s, 530m, 506m, 490w; MS (EI,  $m/z$ ): 555 (7.8%)  $[\text{L}]^+$ , 478 (2.0%)  $[\text{L-Ph}]^+$ , 370 (7.4%)  $[\text{L-PPh}_2]^+$ , 342 (21.4%)  $[\text{L-CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2]^+$ , 262 (73.8)  $[\text{PPh}_3]^+$ , 212 (100.0%)

$[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-H}]^+$ . Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{NP}_2$ : C 60.5, H 6.3, N 2.5; experimental: C 59.8, H 6.3, N 2.6.

**Ligando L5:** 1-metil-orto-carborano (0.50 g, 3.14 mmol), n-BuLi 1.6 M (2.15 mL, 3.45 mmol), tosil azida (0.55 mL, 3.45 mmol), *dppe* (1.44 g, 3.61 mmol). Rendimiento: 0.572 g (32%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.40-2.94 (bm, 10H, BH), 2.11 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P(III)}$ ), 2.09 (s, 3H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-CH}_3$ ), 2.60 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P(V)}$ ), 7.36 (m, 10H: 8H *m*-PPh<sub>2</sub>, 2H *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.49 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.58 (m, 6H, 4H *o*-PPh<sub>2</sub>, 2H *p*-PPh<sub>2</sub>).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -14.7 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 46.7$  Hz,  $\text{-CH}_2\text{PPh}_2$ ), 11.2 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 46.7$  Hz,  $\text{P=N}$ ).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -12.2, -11.6, -6.8, -6.3. IR (ATR,  $\text{v/cm}^{-1}$ ): 3055w; 2581s v(B-H); 2557s v(B-H); 1587vw; 1481s; 1435m; 1377m; 1329vs v(P=N); 1167w; 1114m; 1090m; 1026w; 999w; 874w; 722m; 694s; 560w; 518w; 497w. MS (EI,  $m/z$ ): 569 (28.4%)  $[\text{L}]^+$ , 384 (100.0%)  $[\text{L-PPh}_2]^+$ , 356 (42.6%)  $[\text{L-CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2]^+$ , 262 (22.6%)  $[\text{PPh}_3]^+$ , 212 (92.2%)  $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-H}]^+$ . Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{B}_{10}\text{NP}_2$ : C 61.1, H 6.5, N 2.5; experimental: C 60.7, H 6.2, N 2.7.

**Ligando L6:** 1-fenil-orto-carborano (0.50 g, 2.26 mmol), n-BuLi 1.6 M (1.55 mL, 2.49 mmol), tosil azida (0.39 mL, 2.49 mmol), *dppe* (1.04 g, 2.60 mmol). Rendimiento: 0.513 g (36%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.22-3.20 (bm, 10H, BH), 1.84 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P(III)}$ ), 2.30 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P(V)}$ ), 7.16 (m, 4H *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.28 (m, 6H, 4H *o*-PPh<sub>2</sub>, 2H *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.34 (m, 8H, 2H *m*-Ph, 2H *p*-PPh<sub>2</sub>, 4H *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.45 (t, 1H, *p*-Ph), 7.52 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.67 (d, 2H, *o*-Ph).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -14.9 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 47.7$  Hz,  $\text{-CH}_2\text{PPh}_2$ ), 9.9 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 47.7$  Hz,  $\text{P=N}$ ).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -14.8, -12.7, -11.5, -5.7, -4.7. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3059w, 2910w, 2586s v(B-H), 2573s v(B-H), 2555s v(B-H), 1635w; 1435s; 1338vs v(P=N); 1169m; 1115s; 1072s; 731s; 692s; 525m; 496m. MS (EI,  $m/z$ ): 631 (5.5%)  $[\text{L}]^+$ , 446 (3.1%)  $[\text{L-PPh}_2]^+$ , 418 (18.7%)  $[\text{L-CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2]^+$ , 341 (1.5%)  $[(\text{L-CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{-Ph}]^+$ , 262 (42.9%)  $[\text{PPh}_3]^+$ , 212 (100.0%)  $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-H}]^+$ . Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{B}_{10}\text{NP}_2$ : C 64.6, H 6.2, N 2.2; experimental: C 62.3, H 6.1, N 2.3.

### 5.2.3. Ligandos B3-carboranilo L7-L10.

La síntesis de los ligandos L7-L10 se llevó a cabo mediante la misma metodología, que se describe a continuación:



## 5. Ligandos fosfina-iminofosforano derivados de carborano.

En un balón de 50 mL se coloca la amina del carborano correspondiente bajo atmósfera inerte de argón. Se añaden 10 mL de acetonitrilo seco. Se coloca la disolución resultante en un baño de hielo/agua (0°C), se añade nitrito de *tert*-butilo y, a continuación, trimetilsilil azida, observándose que la disolución adquiere una tonalidad amarilla. Se deja que la reacción alcance la temperatura ambiente y se mantiene bajo agitación magnética durante hora y media. En ese momento se añade una disolución de la difosfina correspondiente (*dppm* o *dppe*) en 10 mL de THF seco. La reacción se refluxa durante dos horas. Transcurrido ese tiempo, se deja toda la noche a temperatura ambiente.

Una vez concluida la reacción, se elimina el disolvente a vacío. El crudo de reacción se purifica mediante cromatografía en columna, usando como eluyente una mezcla de acetato de etilo/hexano (10% acetato de etilo).

**Ligando L7:** 3-amino-*orto*-carborano (0.20 g, 1.25 mmol), <sup>t</sup>BuONO (0.22 mL, 1.84 mmol), TMSN<sub>3</sub> (0.24 mL, 1.84 mmol), *dppm* (1.41 g, 3.67 mmol). Rendimiento: 0.453 g (67%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.20-2.76 (bm, 10H, BH), 3.03 (bs, 2H, C<sub>caja</sub>-H), 3.17 (d, 2H, P-CH<sub>2</sub>-P), 7.30 (m, 6H, 2H, *p*-PPh<sub>2</sub>, 4H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.38 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.43 (m, 4H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.50 (m, 2H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.71 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -30.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 51.6 Hz, -CH<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>), 5.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 50.0 Hz, P=N). <sup>11</sup>B RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -23.3, -17.1, -15.3, -13.6, -7.5, 1.3. IR (ATR, ν/cm<sup>-1</sup>): 3071w, 3058w, 2586s, ν(B-H) 2560s ν(B-H), 1586vw, 1480vs, 1433vs ν(P=N), 1133w, 1108m, 1025w, 980w, 773m, 747m, 736m, 721m, 692s, 615w, 531m, 498m. MS (EI, m/z): 540 (67.6%) [L]<sup>+</sup>, 463 (70.0%) [L-Ph]<sup>+</sup>, 355 (14.5%) [L-PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 341 (35.3%) [L-CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 271 (100.0%) [C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>], 262 (67.1%) [PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Análisis elemental calculado (%) para C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>B<sub>10</sub>NP<sub>2</sub>: C 59.8, H 6.1, N 2.6; experimental C 60.2, H 6.3, N 2.4.

**Ligando L8:** 1-metil-3-amino-*orto*-carborano (0.20 g, 1.15 mmol), <sup>t</sup>BuONO (0.22 mL, 1.84 mmol), TMSN<sub>3</sub> (0.24 mL, 1.84 mmol), *dppm* (0.75 g, 1.95 mmol). Rendimiento: 0.421 g (66%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.12-2.50 (bm, 9H, BH), 1.90 (s, 3H, C<sub>caja</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.69 (bs, 1H, C<sub>caja</sub>-H), 3.22 (t, 1H, P-CH<sub>2</sub>-P), 3.32 (t, 1H, P-CH<sub>2</sub>-P), 7.30 (m, 4H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.38 (m, 2H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.44 (m, 8H, 4H *o*-PPh<sub>2</sub>, 4H *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.52 (m, 2H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.78 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -29.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 52.5

Jose Luís Rodríguez Rey

Hz, CH<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>), 8.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 53.0 Hz, P=N). <sup>11</sup>B RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -22.2, -17.4, -14.8, -13.8, -12.9, -10.6, -8.0, 2.0. IR (ATR, ν/cm<sup>-1</sup>): 3055w; 2571s ν(B-H); 2147m; 1480m; 1433s; 1403s; 1374s ν(P=N); 1113m; 1026m; 997m; 771m; 735vs; 691vs; 530m; 500s. MS (EI, m/z): 555 (21.6%) [L]<sup>+</sup>, 478 (20.6%) [L-Ph]<sup>+</sup>, 370 (4.3%) [L-PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 356 (9.1%) [L-CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 276 (100.0%) [N=PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 262 (42.9%) [PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Análisis elemental calculado (%) para C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>B<sub>10</sub>NP<sub>2</sub>: C 60.5, H 6.3, N 2.5; experimental: C 59.3, H 6.2, N 2.6.

**Ligando L9:** 3-amino-orto-carborano (0.20 g, 1.25 mmol), <sup>t</sup>BuONO (0.22 mL, 1.84 mmol), TMSN<sub>3</sub> (0.24 mL, 1.84 mmol), *dppe* (0.73 g, 1.83 mmol). Rendimiento: 0.451 g (65%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.04-2.58 (bm, 9H, BH), 2.20 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-P(III)), 2.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-P(V)), 3.33 (s, 1H, C<sub>caja</sub>-H), 7.34 (m, 10H, PPh<sub>2</sub>), 7.46 (m, 4H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.55 (m, 6H, 2H *p*-PPh<sub>2</sub>, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -7.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 48.3 Hz, CH<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>), 18.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 50.3 Hz, P=N). <sup>11</sup>B RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -23.3, -16.9, -15.2, -13.5, -7.2, 1.8. IR (ATR, ν/cm<sup>-1</sup>): 3053w, 2908w, 2570s ν(B-H), 1481w, 1430w, 1376vs ν(P=N), 1112m, 1027m, 1010w, 982w, 750w, 724m, 690s, 524m, 506m. MS (EI, m/z): 555 (44.4%) [L]<sup>+</sup>, 478 (26.4%) [L-Ph]<sup>+</sup>, 370 (9.8%) [L-PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 342 (70.1%) [L-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 262 (83.0%) [PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 212 (100.0%) [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup>. Análisis elemental calculado (%) para C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>B<sub>10</sub>NP<sub>2</sub>: C 60.5, H 6.3, N 2.5; experimental: C 60.4, H 5.8, N 2.4.

**Ligando L10:** 1-metil-3-amino-orto-carborano (0.20 g, 1.15 mmol), <sup>t</sup>BuONO (0.22 mL, 1.84 mmol), TMSN<sub>3</sub> (0.24 mL, 1.84 mmol), *dppe* (0.84 g, 2.11 mmol). Rendimiento: 0.400 g (61%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.22-2.80 (bm, 10H, BH), 1.96 (s, 3H, C<sub>caja</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.28 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-P(III)), 2.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-P(V)), 2.94 (bs, 1H, C<sub>caja</sub>-H), 7.37 (m, 10H, PPh<sub>2</sub>), 7.46 (m, 4H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.54 (m, 2H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.62 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -13.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 48.2 Hz, CH<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>), 12.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 47.9 Hz, P=N). <sup>11</sup>B RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -22.3, -17.5, -15.0, -13.6, -12.9, -10.5, -7.9, 2.1. IR (ATR, ν/cm<sup>-1</sup>) 3053m, 2576vs ν(B-H), 1584w, 1420vs, 1406vs ν(P=N), 1163w, 1111m, 1093m, 1066w, 870w, 737m, 714m, 694s, 527m, 514w, 477w. MS (EI, m/z): 569 (6.5%) [L]<sup>+</sup>, 492 (2.7%) [L-Ph]<sup>+</sup>, 384 (1.8%) [L-PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 356 (39.4%) [L-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 262 (31.1%) [PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 212 (100.0%) [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup>. Análisis elemental calculado (%) para C<sub>29</sub>H<sub>37</sub>B<sub>10</sub>NP<sub>2</sub>: C 61.1, H 6.5, N 2.5; experimental: C 60.3, H 6.3, N 2.6.

## 5. Ligandos fosfina-iminofosforano derivados de carborano.

### 5.2.4. Ligandos análogos orgánicos L11 y L12.

Los análogos orgánicos fueron sintetizados mediante la misma metodología que los derivados B3-carboranilo L7-L10, empleando 2-fenilnilina como amina de partida.

**Ligando L11:** 2-fenilnilina (0.30 g, 1.77 mmol), <sup>t</sup>BuONO (0.25 mL, 2.12 mmol), TMSN<sub>3</sub> (0.28 mL, 2.12 mmol), *dppm* (1.02 g, 2.65 mmol). Rendimiento: 0.469 g (48%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 3.27 (bd, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.45 (bd, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.75 (t, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.86 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.14-7.18 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.21-7.24 (m, 5H, H<sub>Ar</sub>), 7.26-7.31 (m, 3H, *m*-Ph), 7.33-7.36 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.38-7.44 (m, 5H, H<sub>Ar</sub>), 7.69-7.73 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.78-7.80 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -29.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 52.1 Hz, -CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>), -1.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 51.9 Hz, P=N) ppm. IR (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3050w; 2959vw; 1585w; 1473s; 1429s v(P=N); 1328m; 1285m; 1117; 1061m; 1023m; 980w; 796w; 771m; 731s; 691vs; 613w; 570m; 521m; 494s; MS (EI, m/z): 551 (100.0%) [L]<sup>+</sup>, 474 (67.1%) [L-Ph]<sup>+</sup>, 352 (60.3%) [L-(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>, 199 (40.4%) [CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. ]<sup>+</sup>. Análisis elemental calculado (%) para C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>NP<sub>2</sub>: C 80.6, H 5.7, N 2.5; experimental: C 81.1, H 5.9, N 2.3

**Ligando L12:** 2-fenilnilina (0.30 g, 1.77 mmol), <sup>t</sup>BuONO (0.25 mL, 2.12 mmol), TMSN<sub>3</sub> (0.28 mL, 2.12 mmol), *dppe* (1.06 g, 2.65 mmol). Rendimiento: 0.452 g (45%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 2.04-2.09 (m, 2H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-P), 2.35-2.42 (m, 2H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-P), 6.42-6.44 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.77-6.79 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.87-6.90 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.18-7.22 (m, 4H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.25-7.28 (m, 6H, 4H *m*-PPh<sub>2</sub> + 2H *m*-Ph), 7.29-7.31 (m, 2H, 1H *p*-Ph + 1H), 7.33-7.36 (m, 2H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.36-7.41 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.46-7.50 (m, 2H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.58-7.62 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.74-7.76 (m; 2H, *o*-Ph); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -14.4 (d), 3.1 (d). IR (ATR, v/cm<sup>-1</sup>): 3047m; 3014w; 1739m; 1583m; 1471s; 1427s v(P=N); 1263m; 1241m; 1164m; 1112s; 1059m; 1034m; 1003w; 871w; 800w; 755m; 735m; 719s; 692s 560w; 514m; 492w; MS (EI, m/z): 565 (11.5%) [M]<sup>+</sup>, 488 (28.3%) [M-Ph]<sup>+</sup>, 412 (3.0%) [M-PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 380 (2.5%) [M-PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. 352 (100.0%) [M-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 262 (7.3%) [PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Análisis elemental calculado (%) para C<sub>38</sub>H<sub>33</sub>NP<sub>2</sub>: C 80.7, H 5.8, N 2.5; experimental: C 81.0, H 6.1, N 2.4.

### 5.3. Caracterización de los ligandos fosfina- iminofosforano **L1-L12**.

Los ligandos fosfina-iminofosforano **L1-L12** fueron caracterizados por espectroscopía IR, espectroscopía RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{11}\text{B}$ , espectrometría de masas y análisis elemental. Además, en el caso de **L4**, se pudo determinar de su estructura cristalina mediante difracción de rayos X.

Los datos de análisis elemental para los compuestos **L1-L12** se recogen en la Tabla 5.2. Estos datos experimentales son concordantes con los datos teóricos calculados para las fórmulas propuestas, lo que indica la pureza de los productos obtenidos.

Compuesto	%C	%H	%N
<b>L1</b> [ $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{NP}_2\text{B}_{10}$ ]	59.2 (59.9)	6.1 (6.1)	2.5 (2.6)
<b>L2</b> [ $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{NP}_2\text{B}_{10}$ ]	59.8 (60.5)	6.4 (6.3)	2.6 (2.5)
<b>L3</b> [ $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{NP}_2\text{B}_{10}$ ]	62.6 (64.2)	5.8 (6.0)	2.4 (2.3)
<b>L4</b> [ $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{NP}_2\text{B}_{10}$ ]	59.8 (60.5)	6.3 (6.3)	2.6 (2.5)
<b>L5</b> [ $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{NP}_2\text{B}_{10}$ ]	60.7 (61.1)	6.2 (6.5)	2.7 (2.5)
<b>L6</b> [ $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{NP}_2\text{B}_{10}$ ]	62.3 (64.6)	6.1 (6.2)	2.3 (2.2)
<b>L7</b> [ $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{NP}_2\text{B}_{10}$ ]	60.2 (59.8)	6.3 (6.1)	2.4 (2.6)
<b>L8</b> [ $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{NP}_2\text{B}_{10}$ ]	59.3 (60.5)	6.2 (6.3)	2.6 (2.5)
<b>L9</b> [ $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{NP}_2\text{B}_{10}$ ]	60.4 (60.5)	6.4 (6.3)	2.4 (2.5)
<b>L10</b> [ $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{NP}_2\text{B}_{10}$ ]	60.3 (61.1)	6.3 (6.5)	2.6 (2.5)
<b>L11</b> [ $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{NP}_2$ ]	81.1 (80.6)	5.9 (5.7)	2.3 (2.5)
<b>L12</b> [ $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{NP}_2$ ]	81.0 (80.7)	6.1 (5.9)	2.4 (2.5)

**Tabla 5.2.** Análisis elemental para los ligandos **L1-L12** (valores teóricos entre paréntesis).

El análisis de muestras sólidas de los ligandos **L1-L10** mediante espectroscopía IR muestra la presencia de la entidad *closo*-carborano, que se ve reflejada en una banda intensa  $\nu(\text{B-H})$  en el rango  $2566\text{-}2588\text{ cm}^{-1}$  (Tabla 5.3), típico de los derivados *closo* (los derivados *nido* muestran estas señales a números de onda significativamente menores). En los espectros IR de los ligandos **L11** y **L12** esta banda no aparece, lógicamente, debido a que se trata de derivados no-carboranilo. En todos los casos (**L1-L12**) aparece una banda intensa correspondiente a la tensión de enlace  $\nu(\text{P=N})$ , entre  $1304\text{-}1433\text{ cm}^{-1}$  (Tabla 5.3), lo que demuestra la formación del enlace iminofosforano ( $\text{P=N}$ ). Estos valores se parecen a los encontrados para otros derivados carboranilo-

## 5. Ligandos fosfina-iminofosforano derivados de carborano.

iminofosforano descritos en la bibliografía, para los que el rango se establece entre 1332 y 1422  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>62,100,101</sup> Estos valores también son similares a los encontrados para iminofosforanos aromáticos no derivados de carborano.<sup>123</sup>

El análisis detallado de los valores de tensión  $\nu(\text{P}=\text{N})$  muestra la diferencia de fuerza del enlace  $\text{P}=\text{N}$  dependiendo del tipo de conexión con la caja de carborano. En el caso de los ligandos C-carboranilo (**L1-L6**) el rango se establece entre 1304 y 1375  $\text{cm}^{-1}$  y para los B3-carboranilo entre 1374 y 1433  $\text{cm}^{-1}$ , siendo este valor similar a los obtenidos para los derivados orgánicos **L11** (1429  $\text{cm}^{-1}$ ) y **L12** (1427  $\text{cm}^{-1}$ ).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{B-H}}$	$\nu_{\text{P=N}}$	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{B-H}}$	$\nu_{\text{P=N}}$
<b>L1</b>	2588	1370	<b>L7</b>	2586, 2560	1433
<b>L2</b>	2566	1304	<b>L8</b>	2571	1374
<b>L3</b>	2580	1375	<b>L9</b>	2570	1376
<b>L4</b>	2582	1340	<b>L10</b>	2576	1406
<b>L5</b>	2581, 2557	1329	<b>L11</b>	-	1429
<b>L6</b>	2586, 2573, 2555	1338	<b>L12</b>	-	1427

**Tabla 5.3.** Bandas IR representativas ( $\text{cm}^{-1}$ ) para los compuestos **L1-L12**.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de todos los ligandos (**L1-L12**) muestran dos señales doblete. La señal a campo alto (desplazamiento químico negativo) se asigna al fósforo P(III) del grupo fosfina ( $-\text{PPh}_2$ ), mientras que la señal a campo bajo es la correspondiente al fósforo P(V) del grupo iminofosforano. Un análisis más detallado revela que los valores de desplazamiento químico de las señales de  $^{31}\text{P}$  se ven afectados por el espaciador de la difosfina, *dppm* o *dppe* (ver Tabla 5.4) y por la naturaleza del sustituyente en el átomo de nitrógeno (carboranilo o no carboranilo).

dppm	$\text{PPh}_2$	$\text{P}=\text{N}$	$J/\text{Hz}$	dppe	$\text{PPh}_2$	$\text{P}=\text{N}$	$J/\text{Hz}$
<b>L1</b>	-30.9	5.9	54.7	<b>L4</b>	-14.8	9.7	46.6
<b>L2</b>	-30.1	9.1	57.0	<b>L5</b>	-14.7	11.2	46.7
<b>L3</b>	-30.5	7.4	56.6	<b>L6</b>	-14.9	9.9	47.7
<b>L7</b>	-30.2	5.8	50.8	<b>L9</b>	-7.4	18.6	49.3
<b>L8</b>	-29.9	8.1	52.7	<b>L10</b>	-13.5	12.6	48.1
<b>L11</b>	-29.6	-1.2	52.0	<b>L12</b>	-14.4	3.1	47.1

**Tabla 5.4.** Datos de RMN de  $^{31}\text{P}$  para los ligandos **L1-L12** (valores en ppm).

Los derivados carboranilo de *dppm* muestran valores de desplazamiento químico menores que los derivados de *dppe*. Los primeros (**L1**, **L2**, **L3**, **L7** y **L8**)

muestran señales para el grupo fosfina en el intervalo entre -30.9 y -29.9 ppm, mientras que en el caso de los derivados de *dppe* (**L4**, **L5**, **L6**, **L9** y **L10**) estos valores se encuentran entre -14.9 y -7.4 ppm. Las constantes de acoplamiento siguen la tendencia opuesta, es decir, los derivados de *dppm* presentan mayores valores para la constante de acoplamiento que los derivados de *dppe* (Tabla 5.4).

En cuanto a los derivados orgánicos, las señales debidas a los grupos fosfina muestran valores similares a los observados para los ligandos carborano derivados de la misma difosfina. Así, **L11** (*dppm*) muestra un valor de -29.5 ppm y **L12** (*dppe*) un valor de -14.4 ppm. Sin embargo, los valores de desplazamiento de las señales del grupo iminofosforano de **L11** y **L12** (-1.2 y 3.1 ppm, respectivamente) se encuentran a campo más alto con respecto a los ligandos derivados de carborano. Otros ligandos fosfina-iminofosforano libres recogidos en la bibliografía presentan valores muy similares para el grupo fosfina, -PPh<sub>2</sub>, (en torno a -29 ppm<sup>123,124,125</sup> para los derivados *dppm* y en torno a -12 ppm<sup>125,126,127</sup> para los derivados de *dppe*), aunque muestran valores diferentes para el grupo iminofosforano, P=N-R, dependiendo del carácter electrón-atrayente del grupo R sobre el átomo de nitrógeno. Los derivados N-arilo de *dppm* muestran valores para el grupo iminofosforano entre 0 y 5 ppm,<sup>124,125</sup> y los de *dppe* en torno a 8 ppm.<sup>125,126,127</sup> La introducción de grupos electrón-atrayentes en el átomo de nitrógeno promueve el movimiento de la señal del fósforo del grupo iminofosforano a campo bajo, tanto para derivados de *dppm* (10-12 ppm, R= anillos aromáticos con sustituyentes -F, -CN o -NO<sub>2</sub>)<sup>128,129</sup> como para derivados de *dppe* (24.6 ppm, R= -CH<sub>2</sub>CN).<sup>127</sup> Estos valores, situados a campo más bajo, se asemejan más a los encontrados para los derivados de carborano (**L1-L10**), lo que muestra que el desapantallamiento del fósforo del grupo iminofosforano en el caso de los ligandos carboranilo es un efecto del carácter electrón-atrayente de la caja de carborano.

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H de los ligandos carboranilo (**L1-L10**) muestra las señales debidas a los protones B-H de la caja de carborano, a los protones C<sub>caja</sub>-H (a excepción de **L2**, **L3**, **L5** y **L6** dada la doble sustitución de los carbonos de la unidad carborano), a los protones de los puentes metileno o etileno (en función de la difosfina empleada, *dppm* o *dppe*, respectivamente) y a los protones de los anillos aromáticos.

## 5. Ligandos fosfina-iminofosforano derivados de carborano.

En todos los espectros de los ligandos **L1-L10** destaca la presencia a campo alto, entre 0.72 y 3.17 ppm, de un multiplete ancho debido a los grupos BH. Este grupo de señales es muy característico de los derivados carborano, y demuestra la presencia de estas unidades en los compuestos finales.

En el caso del espaciador metileno (*dppm*), la señal aparece como multiplete debido al acoplamiento entre los dos fósforos no equivalentes. Esta señal aparece entre 2.89 y 3.22 ppm, a campo bajo respecto a las obtenidas para los ligandos derivados de *dppe*, las cuales aparecen como dos señales multiplete entre 1.84-2.28 ppm y 2.30-2.60 ppm (Tabla 5.5). Los datos recogidos en la bibliografía para otros fosfina-iminofosforanos derivados de N-arilo con espaciador *dppe*, indican que el multiplete a campo alto se debe a los protones vecinos al grupo fosfina [-CH<sub>2</sub>P(III)], mientras que el multiplete a campo bajo corresponde a los protones vecinos al grupo iminofosforano [-CH<sub>2</sub>P(V)].<sup>126</sup>

Los ligandos orgánicos **L11** y **L12** muestran valores en el mismo rango que los ligandos carboranilo para los espaciadores (3.27 ppm para **L11**, y 2.06 y 2.38 ppm para **L12**), por lo que en este caso no existe una diferencia evidente en los valores para los derivados carboranilo y los orgánicos.

Como se ha comentado, a excepción de los ligandos C-carboranilo disustituidos (**L2**, **L3**, **L5** y **L6**), los espectros de RMN de <sup>1</sup>H muestran una señal debida a los protones C-H de la caja (C<sub>caja</sub>-H). Para el caso de los derivados C-carboranilo **L1** y **L4**, esa señal aparece a 3.69 y 3.73 ppm respectivamente. Estos valores se encuentran desplazados a campo bajo si los comparamos con los análogos B3-carboranilo **L7** y **L9**, cuyas señales aparecen a 3.03 y 3.33 ppm, respectivamente. Para el caso de los derivados B3-carboranilo, la sustitución de uno de los protones C<sub>caja</sub>-H por un grupo metilo (**L8** y **L10**) conduce a un movimiento de la señal C<sub>caja</sub>-H a campo alto (2.69 y 2.93 ppm respectivamente). Estas señales C<sub>caja</sub>-H muestran una ligera dependencia con la naturaleza de la fosfina (*dppm* o *dppe*), de forma que las señales de los derivados *dppm* están siempre ligeramente desplazadas a campo más alto en comparación con los análogos *dppe*. Esta dependencia del valor de la señal C<sub>caja</sub>-H con la fosfina se hace más evidente cuando se emplean fosfinas diferentes, como el caso de 1-trifeniliminofosforano-carborano, recogido en la bibliografía, cuya señal C<sub>caja</sub>-H aparece a campo bajo, 3.82 ppm.<sup>101</sup>

Los grupos metilo de los ligandos C-carboranilo **L2** (2.01 ppm) y **L5** (2.09 ppm), aparecen ligeramente a campo bajo con respecto a los ligandos B-carboranilo **L8** (1.9 ppm) y **L10** (1.96 ppm), y casi al mismo valor que el compuesto de la bibliografía 1-trifeniliminofosforano-2-metil-carborano (2.02 ppm).<sup>100</sup>

Finalmente, los protones de los anillos aromáticos de los sustituyentes fenilo sobre los grupos carborano de **L3** y **L6**, los protones del grupo bifenilo de los ligandos orgánicos **L11** y **L12** y los anillos aromáticos de las difosfinas, aparecen en la región aromática de los espectros.

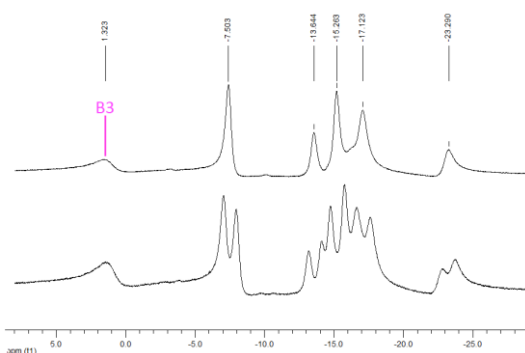
RMN <sup>1</sup> H	C <sub>caja</sub> -H	CH <sub>2</sub>	C <sub>caja</sub> -CH <sub>3</sub>	B-H	
<b>L1</b>	3.72	3.23	-	0.90-2.81	
<b>L2</b>	-	3.32	-	2.01	1.12-3.02
<b>L3</b>	-	2.89	-	-	1.11-3.44
<b>L4</b>	3.73	2.00	2.47	-	1.07-3.27
<b>L5</b>	-	2.11	2.60	2.09	1.40-2.94
<b>L6</b>	-	1.84	2.30	-	1.22-3.20
<b>L7</b>	3.03	3.17	-	-	1.20-2.76
<b>L8</b>	2.69	3.22	3.32	1.90	1.12-2.50
<b>L9</b>	3.33	2.20	2.41	-	1.04-2.58
<b>L10</b>	2.94	2.28	2.49	1.96	1.22-2.80
<b>L11</b>	-	3.27	-	-	-
<b>L12</b>	-	2.06	2.39	-	-

**Tabla 5.5.** Datos de <sup>1</sup>H RMN para los ligandos **L1-L12** (valores en ppm).

Los espectros de RMN de <sup>11</sup>B muestran rangos similares para todos los derivados de C-carboranilo (**L1-L6**), entre -15.7 y -4.7 ppm (Tabla 5.6), un rango habitual para derivados de *closo*-carborano. Sin embargo, en el caso de los derivados B3-carboranilo, este rango se ensancha, apareciendo señales entre -23.3 y -2.1 ppm. En estos casos, la señal a campo más bajo (la única que aparece a valores positivos) es la correspondiente al boro B3, el que se encuentra sustituido. La asignación de esta señal es muy sencilla, ya que puede hacerse por comparación entre los espectros de RMN de <sup>11</sup>B acoplado y desacoplado de protón. La Figura 5.3 muestra, a modo de ejemplo, estos espectros para el caso del ligando **L7**, en los que se observa cómo la señal a campo más bajo no se desdobra en el espectro acoplado de protón, lo que indica que se trata del boro sustituido B3.



## 5. Ligandos fosfina-iminofosforano derivados de carborano.



**Figura 5.3.** Espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$  del ligando **L7** (arriba: desacoplado de protón; abajo: acoplado de protón).

RMN $^{11}\text{B}$	Rango de señales	Boro B3	
<b>L1</b>	-15.7	-5.9	
<b>L2</b>	-14.5	-9.1	
<b>L3</b>	-14.8	-6.5	
<b>L4</b>	-15.5	-5.8	
<b>L5</b>	-12.2	-6.3	
<b>L6</b>	-14.8	-4.7	
<b>L7</b>	-23.3	1.3	1.3
<b>L8</b>	-22.2	2.0	2.0
<b>L9</b>	-23.3	1.8	1.8
<b>L10</b>	-22.3	2.1	2.1

**Tabla 5.6.** Datos de RMN de  $^{11}\text{B}$  para los ligandos **L1-L10** (valores en ppm). La señal del boro B3 sólo se asigna para los derivados B3-carboranilo (**L7-L10**).

En el caso de estos iminofosforanos derivados de B3-carboranilo, los rangos son incluso más amplios que los encontrados para otros derivados con grupos de nitrógeno sobre el boro B3. Así, los compuestos 3-amino-carborano y 1-metil-3-amino-carborano, ambos sintetizados en este trabajo, muestran señales entre -19.6 y -0.5 ppm y entre -18.5 y -0.3 ppm, respectivamente (ver Sección 5.2.1). Otros ejemplos encontrados en la bibliografía incluyen a 3-nitro-carborano, con señales entre -14.8 y -3.5,<sup>115</sup> derivados 3-amido entre -15.0 y -3.0 ppm,<sup>130</sup> derivados 3-tiazol entre -12.9 y -2.8 ppm<sup>131</sup>, y derivados 3-amino, entre -17.0 y -1.0 ppm.<sup>132</sup> Es interesante señalar que ninguno de los casos recogidos en la bibliografía muestra señales a desplazamientos químicos positivos, lo que indica que el grupo iminofosforano produce un desapantallamiento mayor.

Los espectros de masas de los compuestos **L1-L10** se realizaron mediante la técnica de impacto electrónico (EI) de ion positivo de baja resolución. En todos los espectros se localizan los picos correspondientes al ion molecular, así como otros de menor relación  $m/z$  debidos a fragmentos de los compuestos (Tabla 5.7).

Masas	[L] <sup>+</sup> (%)	Masas	[L] <sup>+</sup> (%)
<b>L1</b>	541 (27.8)	<b>L7</b>	540 (67.6)
<b>L2</b>	555 (12.8)	<b>L8</b>	555 (21.6)
<b>L3</b>	617 (19.1)	<b>L9</b>	555 (44.4)
<b>L4</b>	555 (7.8)	<b>L10</b>	569 (6.5)
<b>L5</b>	569 (28.4)	<b>L11</b>	551 (100.0)
<b>L6</b>	631 (5.5)	<b>L12</b>	565 (11.5)

**Tabla 5.7.** Datos de espectroscopía de masas (EI) para los ligandos **L1-L12**.  
Datos de abundancia entre paréntesis.

### 5.3.1. Descripción de la estructura cristalina de **L4**.

La estructura en estado sólido del ligando libre **L4** se estudió mediante difracción de rayos X de monocristal. Los cristales se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución del compuesto en una mezcla de diclorometano y hexano. El compuesto **L4** presenta al clúster carborano desordenado en dos posiciones con ocupaciones relativas 50:50 [la cara  $CB_4$  en *orto* al átomo de carbono sustituido C(1) está desordenada en dos posiciones en relación 1:1].

La Figura 5.2 (página 42) muestra una vista de la estructura de **L4** con el esquema de numeración empleado. Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en la Tabla 5.8. Asimismo, una selección de distancias y ángulos de enlace puede consultarse en la Tabla 5.9. Los valores que implican al carbono desordenado del clúster (C2 o C2A) aparecen duplicados en las tablas. Los valores completos de las distancias y ángulos se encuentran recogidos en las Tablas S1 y S2 incluidas en el Material suplementario (CD adjunto).

## 5. Ligandos fosfina-iminofosforano derivados de carborano.

<b>L4</b>	
Fórmula empírica	C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>2</sub>
Masa molecular (g/mol)	555.61
Temperatura (K)	100(2) K
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
a (Å)	9.8262(10)
b (Å)	10.0279(8)
c (Å)	17.2749(17)
α (°)	81.115(4)
β (°)	80.835(5)
γ (°)	64.082(4)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1504.5(3)
Z	2
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.166
Tamaño del cristal	0.22 x 0.20 x 0.12
Refl. Recogidas/únicas	35060/5894 [R(int)= 0.0780]
Datos / restr. / parámetros	5894/0/370
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	1.079
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1= 0.0494; wR <sup>2</sup> = 0.1146
Índices R (todos los datos)	R1= 0.0673; wR <sup>2</sup> = 0.1234

**Tabla 5.8.** Datos cristalográficos para **L4**.

<b>Cc-Cc*</b>	1.710(3), 1.711(3)	<b>P<sup>III</sup>-CCH<sub>2</sub></b>	1.858(2)
<b>N-Cc</b>	1.376(3)	<b>P<sup>III</sup>-CPh</b>	1.835(2), 1.835(2)
<b>P-N</b>	1.5845(17)	<b>P<sup>V</sup>-CCH<sub>2</sub></b>	1.817(2)
<b>Cc-N-P</b>	129.62(15)	<b>P<sup>V</sup>-CPh</b>	1.805(2), 1.800(2)

**Tabla 5.9.** Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para **L4**. \*Desorden en el clúster [los valores que implican al carbono de la caja desordenado C(2) aparecen dos veces].

El análisis de rayos X muestra que el compuesto **L4** es el ligando esperado, con un resto carborano icosaédrico distorsionado sustituido en uno de los átomos de carbono de la caja con un grupo difenilfosfina-etil-difenil-iminofosforano, Figura 5.2 (página 42). El grupo iminofosforano, con un ángulo de enlace P-N-Cc (Cc: átomo de carbono de la caja) de 129.62 (15)°, se pliega hacia el espaciador etileno de la difosfina. Esta conformación es el resultado de una interacción intramolecular BH...HC (enlace "dihidrógeno") establecida entre un grupo BH parcialmente cargado negativamente del resto carborano

(B4-H4) y el CH parcialmente cargado positivamente de un grupo  $-\text{CH}_2-$  del espaciador (H...H: 2,368 Å, CHH: 171.8°, BHN: 113.6°), como se resalta en la Figura 5.2.

Los parámetros estructurales que implican al átomo de nitrógeno muestran valores típicos de un grupo iminofosforano no coordinado. El átomo de nitrógeno no coordinado puede participar en un enlace *exo- $\pi$*  con la caja de carborano, lo que produce el alargamiento de la distancia Cc-Cc y acorta el enlace N-Cc.<sup>100</sup> Aunque la distancia Cc-Cc para **L4** es artificialmente larga debido al desorden del clúster carborano, la interacción de enlace *exo- $\pi$*  se refleja en el valor corto de la distancia de enlace N-Cc, 1.373 (3) Å. Este valor es muy similar a los valores encontrados en la bibliografía para otros C-carboranil-iminofosforanos no coordinados [rango: 1.339(2)-1.373(3) Å],<sup>62,100,101</sup> incluyendo tanto a derivados similares sin otros grupos dadores sobre el otro carbono de la caja [1.366(1)-1.373(3)Å],<sup>100,101</sup> como a derivados con otros grupos dadores sobre el otro Cc, como fosfina [1.355(3)-1.369(2) Å],<sup>62</sup> y grupos de azufre [1.339(2)-1.365(4) Å].<sup>101</sup> La falta de coordinación del átomo de nitrógeno también se refleja en la distancia PN del grupo iminofosforano, que presenta un valor corto, 1.587 (2) Å, similar a los encontrados en la bibliografía para otros C-carboranil-iminofosforanos libres [rango: 1.5659(17)-1.5870(16) Å].<sup>62,100,101</sup> Este valor también es similar a los valores encontrados para ligandos iminofosforano orgánicos (no carboranilo) no coordinados, depositados en la Base de datos estructural de Cambridge (Versión 1.22, 2019), tanto con conexión  $\text{CN}=\text{PC}_3$  (315 estructuras, valor medio: 1.580 Å) como con conexión  $\text{BN}=\text{PC}_3$  (20 estructuras, valor medio: 1.566 Å). Por lo tanto, los datos indican que la caja de carborano no afecta en gran medida a la longitud del enlace P-N.

Las distancias de enlace P-C dependen del estado de oxidación del átomo de fósforo (ver Tabla 5.9). Las distancias del grupo iminofosforano P(V)-C (promedio: 1.807 Å) son más cortas que las distancias del grupo fosfina P(III)-C (promedio: 1.842 Å). En ambos casos, las distancias que implican a los anillos de fenilo son siempre ligeramente más cortas [P(V)-C(Ph): 1.805(2), 1.800(2) Å; P(III)-C(Ph): 1.835(2), 1.835(2) Å] que las distancias correspondientes que involucran el espaciador alifático [P(V)-C(CH<sub>2</sub>): 1.817(2) Å; P(III)-C(CH<sub>2</sub>): 1.858(2) Å]. La bibliografía no incluye ejemplos de ligandos fosfina-iminofosforano libres derivados de la difosfina *dppe*, y solo cuatro ejemplos de ligandos libres derivados de la difosfina *dppm*.<sup>129</sup> Estos ejemplos muestran el

## 5. Ligandos fosfina-iminofosforano derivados de carborano.

mismo patrón de distancias de enlace P-C, con rangos muy similares para el mismo tipo de distancias P-C [P(V)-C(Ph): 1.787-1.806 Å; P(V)-C(CH<sub>2</sub>): 1.799-1.808 Å; P(III)-C(Ph): 1.826-1.839 Å; P(III)-C(CH<sub>2</sub>): 1.853-1.864 Å].<sup>129</sup>

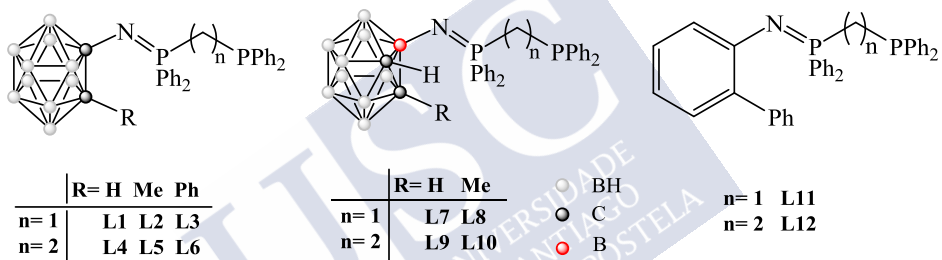




## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

### 6. 1. Discusión de resultados.

Se han diseñado y caracterizado diez ligandos fosfina-iminofosforano derivados de carborano, ligandos **L1-L10** (Figura 6.1), con el objetivo de estudiar cómo la unidad *orto-closo*-carborano influye en las propiedades coordinantes del nitrógeno del grupo iminofosforano, conectado directamente a la caja de la unidad carborano. Los análogos orgánicos **L11** y **L12** (Figura 6.1) se sintetizaron con fines comparativos.



**Figura 6.1.** Ligandos fosfina-iminofosforano (**L1-L12**) sintetizados.

Todos los ligandos presentan grupos dadores fosfina ( $-PPh_2$ ) e iminofosforano ( $P=N$ ), por lo que son ligandos heterobidentados potencialmente dadores (P, N). El nitrógeno del grupo iminofosforano se conecta al átomo de fósforo del grupo fosfina a través de un espaciador flexible de dos  $[-P(Ph)_2-CH_2-]$ , derivados *dppm*] o tres eslabones  $[-P(Ph)_2-CH_2-CH_2-]$ , derivados *dppe*] lo que favorece que en todos los casos el ligando pueda comportarse como quelatante (P, N). El grupo fosfina se encuentra lejos de la caja de carborano, por lo que se espera que no se vea afectado en gran medida por la presencia de esta unidad y muestre una tendencia a coordinarse a átomos metálicos blandos como paladio. Sin embargo, el grupo iminofosforano se ha diseñado conectado a la caja de carborano, por lo que se espera que sus propiedades coordinantes se vean modificadas. De esta forma, se espera que los ligandos coordinen átomos metálicos blandos como paladio, como mínimo a través del átomo de fósforo del extremo fosfina. Esta primera

coordinación sitúa al átomo de nitrógeno en la vecindad del átomo metálico, favoreciendo el modo de coordinación quelato (P, N). El objetivo del estudio es analizar la interacción entre el nitrógeno potencialmente dador y el centro metálico para cada ligando.

El diseño de los ligandos se ha realizado introduciendo una serie de variables que permiten una modulación más precisa de las propiedades coordinantes del nitrógeno del grupo iminofosforano: (i) conexión a la unidad carborano; (ii) sustituyentes adyacentes sobre la caja; y (iii) longitud del espaciador de la difosfina.

(i) Los ligandos **L1-L5** presentan al nitrógeno dador unido directamente a un carbono de la unidad *orto*-carborano, derivados C-carboranilo, mientras que los ligandos **L6-L10** son derivados de B3-carboranilo, donde B3 es uno de los átomos de boro conectado a los dos carbonos de la caja. Tal como sugieren los cálculos realizados sobre los ligandos libres presentados anteriormente (ver Sección 5.1.1), se espera una mayor reducción de la capacidad coordinante en el caso de los derivados con la unidad C-carboranilo, más electrón-atrayente, que en el caso de los derivados de B3-carboranilo.

Los ligandos análogos orgánicos **L11** y **L12** proporcionan una comparación adicional para valorar el efecto de la unidad carborano en relación con grupos orgánicos.

(ii) Los sustituyentes situados sobre uno de los carbonos de la caja, en posición contigua al átomo de nitrógeno dador tanto en los derivados de C-carboranilo **L1-L5**, como en los derivados de B3-carboranilo **L6-L10**, influyen en la capacidad de coordinación del átomo dador de nitrógeno. Esta influencia es doble, ya que modifican las propiedades electrónicas y estéricas de la unidad carborano. Tal como se ha comentado anteriormente (ver Sección 5.1.1), los cálculos indican que el grupo metilo aumenta la capacidad dadora del átomo de nitrógeno, si bien la transmisión del efecto es más acusada para los derivados C-carboranilo que para los B3-carboranilo. El grupo fenilo, en cambio, contribuye al carácter aceptor que presenta el grupo carborano, reduciendo la capacidad dadora. Además, estos sustituyentes aumentan el impedimento estérico en torno al átomo de nitrógeno, dificultando su coordinación. Debido a su mayor volumen, el grupo fenilo produce un mayor impedimento que el metilo. Para el grupo metilo se dan, por tanto, dos efectos

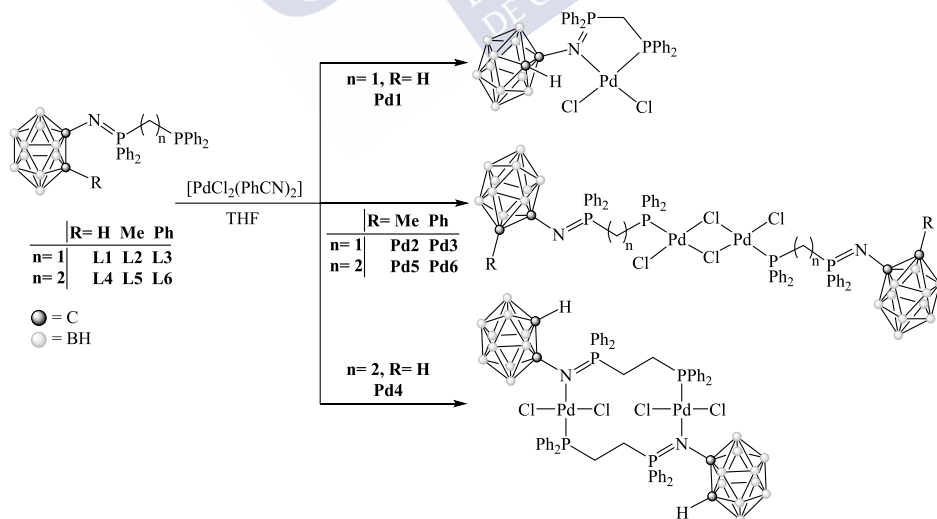


## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

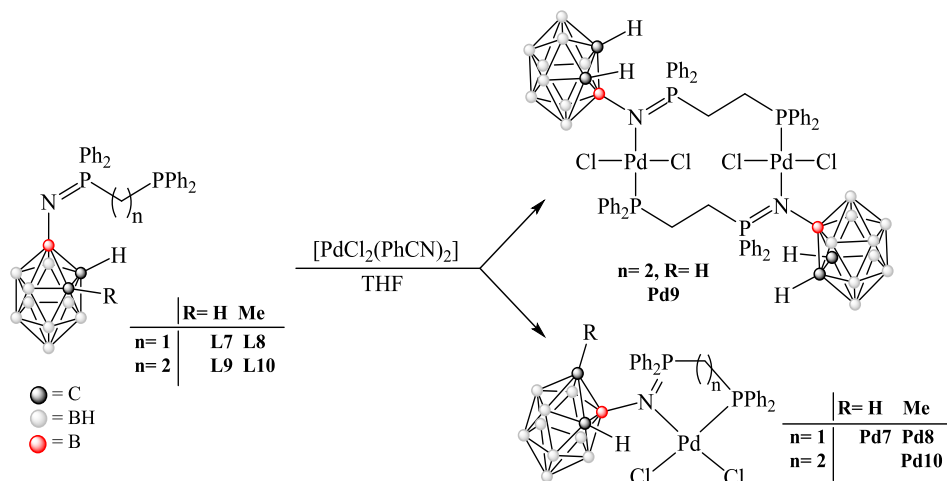
contrapuestos: se favorece la coordinación del nitrógeno por efecto inductivo, a la vez que se dificulta por efectos estéricos.

(iii) La longitud del espaciador flexible de la difosfina (*dppm* o *dppe*) influye en el número de eslabones del anillo quelato final, en el caso de que el ligando actúe como bidentado quelato (P, N). En el caso de los derivados de *dppm* este modo de coordinación daría lugar a anillos quelato de cinco eslabones, más favorables que los anillos de seis eslabones que producirían los derivados de *dppe*.

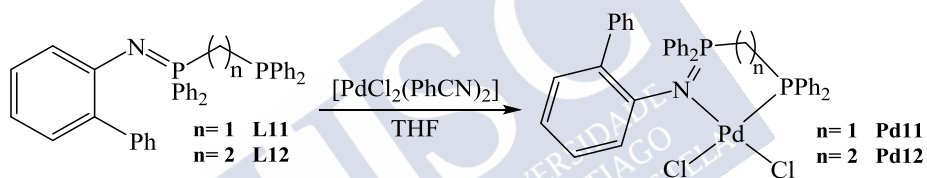
Una vez obtenidos y caracterizados los derivados fosfina-iminofosforano **L1-L12** se estudió su capacidad coordinante, para lo que se trató de usarlos como ligandos para la obtención de compuestos de coordinación. Teniendo en cuenta que se trata de ligandos neutros heterobidentados potencialmente quelatantes (P, N), se trató de obtener los correspondientes aductos con cloruro de paladio(II). La obtención de estos compuestos se realiza con facilidad, por reacción directa entre el ligando correspondiente y el precursor no comercial *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>],<sup>103</sup> en atmósfera inerte y a temperatura ambiente (ver detalles en Sección 6.2). Estas reacciones se resumen en el Esquema 6.1 para los derivados de C-carboranilo, en el Esquema 6.2 para los derivados de B3-carboranilo y en el Esquema 6.3 para los derivados análogos orgánicos **L11** y **L12**, empleados como comparación.



**Esquema 6.1.** Síntesis de los complejos de paladio derivados de los ligandos fosfina-iminofosforano C-carboranilo, **Pd1-Pd6**.



**Esquema 6.2.** Síntesis de los complejos de paladio derivados de los ligandos fosfina-iminofosforano B3-carboranilo, **Pd7-Pd10**.

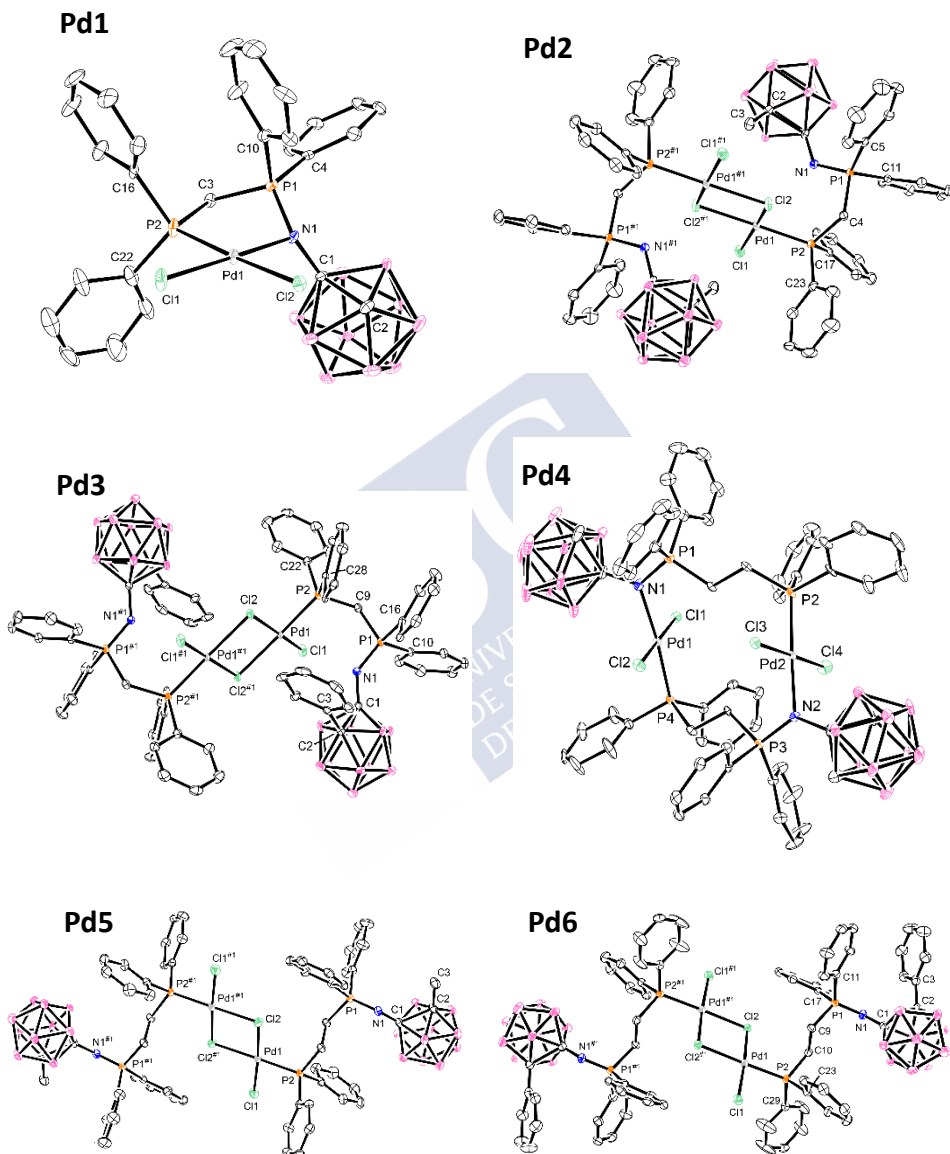


**Esquema 6.3.** Síntesis de los complejos de paladio derivados de los ligandos fosfina-iminofosforano orgánicos, **Pd11** y **Pd12**.

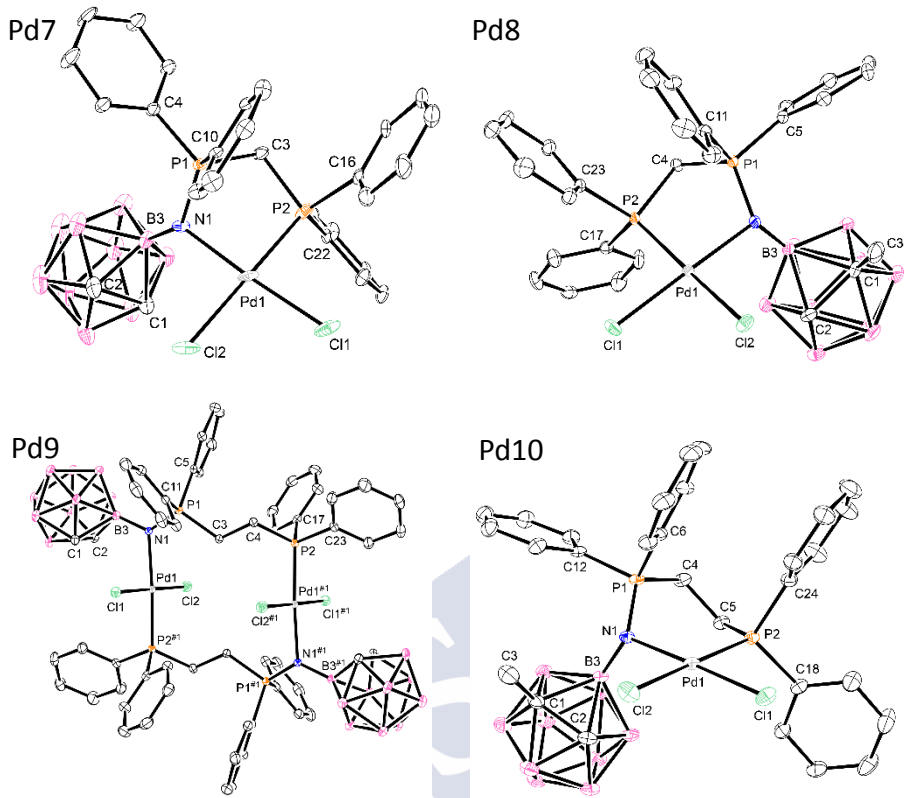
La obtención de los aductos implica la sustitución de los ligandos lábiles benzonitrilo del precursor *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>]. Los aductos finales precipitan del medio de reacción añadiendo hexano, lo que permite su aislamiento y caracterización. Los doce complejos de paladio **Pd1-Pd12** fueron caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas habituales. Además, en todos los casos fue posible estudiar la estructura de los complejos mediante difracción de rayos X. Aunque las técnicas espectroscópicas muestran la presencia de los ligandos en los complejos, los estudios de rayos X fueron cruciales para asignar los modos de coordinación de los ligandos fosfina-iminofosforano. Los estudios de rayos X (ver descripción de las estructuras en Sección 6.3.1) revelaron tres modos de coordinación diferentes para estos ligandos: coordinación P-terminal (complejos dímeros **Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6**, ver estructuras simplificadas en Esquema 6.1), coordinación bidentada puente (P, N) (complejos dímeros **Pd4** y **Pd9**, ver Esquemas 6.1 y 6.2) y coordinación

## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

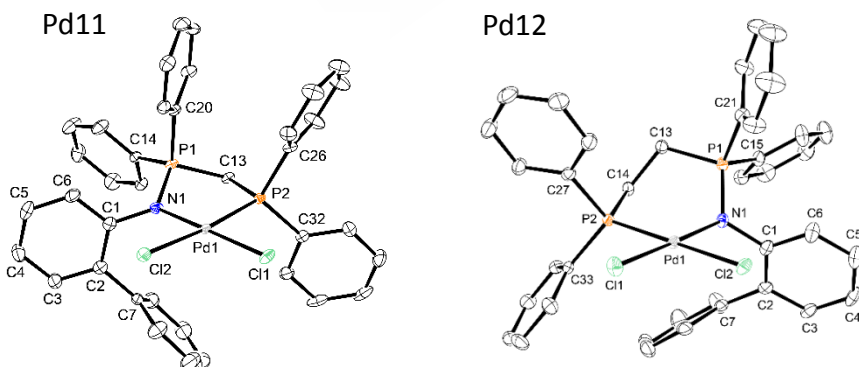
quelato (P, N) (complejos monómeros **Pd1**, **Pd7**, **Pd8**, **Pd10**, **Pd11** y **Pd12**, ver Esquemas 6.1, 6.2 y 6.3). En la Figura 6.2 se muestran vistas de las estructuras cristalinas de estos compuestos.



**Figura 6.2.** Estructuras cristalinas de los complejos de paladio derivados de ligandos fosfina-iminofosforano C-carboranilo (**Pd1-Pd6**).



**Figura 6.3.** Estructuras cristalinas de los complejos de paladio derivados de ligandos fosfina-iminofosforano B3-carboranilo (**Pd7-Pd10**).



**Figura 6.4.** Estructuras cristalinas de los complejos de paladio derivados de los ligandos fosfina-iminofosforano orgánicos (**Pd11 y Pd12**).

## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

La caracterización espectroscópica de los complejos confirma la formación de los productos indicados, si bien presenta dificultades a la hora de distinguir entre los posibles modos de coordinación, especialmente entre los modos bidentados, quelato y puente.

Los espectros IR de los complejos de paladio son muy informativos. Tal como se comentó en el caso de los ligandos carborano (**L1-L10**), una banda muy informativa es la debida a la vibración de tensión de los enlaces B-H,  $\nu(\text{B-H})$ . Esta banda aparece para los complejos **Pd1-Pd10** en un rango de valores propio de los derivados *closo*-carborano, 2551-2587  $\text{cm}^{-1}$ , lo que demuestra la integridad de la unidad *closo*-carborano en los complejos. Estos valores son muy parecidos a los encontrados en los espectros IR de los ligandos *closo*-carborano libres, 2566-2588  $\text{cm}^{-1}$ .

Otra banda muy informativa es la debida a la tensión de enlace  $\nu(\text{P=N})$ , propia del grupo iminofosforano. Esta banda es sensible a la coordinación del nitrógeno al centro metálico, lo que permite estimar la fuerza de la interacción Pd-N. La interacción entre el nitrógeno dador y el átomo de paladio debilita el enlace  $\text{P=N}$ ,<sup>133</sup> lo que en espectroscopía IR se ve reflejado en un desplazamiento de la banda  $\nu(\text{P=N})$  a números de onda menores. La extensión de dicho desplazamiento con respecto al ligando libre puede emplearse para estimar la fuerza de la interacción entre el metal y el ligando. En el caso de los complejos con ligandos C-carboranilo disustituidos (**Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6**), las bandas  $\nu(\text{P=N})$  aparecen en posiciones similares a los ligandos libres correspondientes, lo que indica que en estos casos no se produce la formación del enlace Pd-N. Por tanto, la espectroscopía IR sugiere que en estos cuatro casos los ligandos presentan el modo de coordinación P-terminal, lo que coincide con las estructuras obtenidas por difracción de rayos X. Para el resto de los complejos (derivados carborano **Pd1**, **Pd4**, **Pd7-Pd10** y derivados orgánicos **Pd11** y **Pd12**), las bandas  $\nu(\text{P=N})$  aparecen desplazadas a números de onda menores, entre 132 y 180  $\text{cm}^{-1}$ , por lo que podemos concluir que en estos casos existe un enlace Pd-N. La magnitud del desplazamiento en cada caso (ver detalles en Sección 6.3) indica una interacción más débil en el caso de los complejos dímeros con ligandos puente (P, N) [**Pd4** (derivado C-carboranilo) y **Pd9** (B3-carboranilo)], que en el caso de los complejos monómeros con ligandos quelatantes (P, N). En estos casos, los datos indican una menor fuerza de enlace Pd-N para el derivado C-carboranilo **Pd1** que para los B3-carboranilo

(**Pd7**, **Pd8** y **Pd10**), que muestran una interacción comparable a los ligandos orgánicos en los complejos **Pd11** y **Pd12**. En cualquier caso, las diferencias de desplazamiento de la banda  $\nu(\text{P}=\text{N})$  entre los modos de coordinación puente y quelato no son muy grandes, por lo que puede resultar complicado diferenciar entre estos modos usando únicamente espectroscopía IR.

La caracterización de los complejos en disolución mediante espectroscopía de RMN ( $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{11}\text{B}$ ) también prueba, en todos los casos, la presencia de los ligandos en los complejos formados. Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  muestran dos señales doblete debido al acoplamiento que se produce entre los dos fósforos de la molécula, el del grupo iminofosforano y el del grupo fosfina, al igual que ocurría con los ligandos libres.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  se pueden usar para obtener información sobre el modo de coordinación del ligando fosfina-iminofosforano, ya que la coordinación de los grupos dadores produce un desapantallamiento de la señal del átomo de fósforo implicado. En el caso de los complejos con ligandos C-carboranilo disustituidos (**Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6**) se observan desplazamientos para la señal de la fosfina de unos 50 ppm, lo que indica la coordinación del grupo fosfina al átomo de paladio, mientras que la otra señal, debida al fósforo del grupo iminofosforano, aparece prácticamente en la misma posición que la señal correspondiente del ligando libre, lo que indica que no se ha formado el enlace Pd-N. Este resultado está de acuerdo con la coordinación P-terminal encontrada por difracción de rayos X para estos compuestos.

En los demás casos, las dos señales doblete aparecen muy desplazadas a campo bajo con respecto a las señales de los ligandos libres, lo que indica la coordinación (P, N), aunque este efecto es más pronunciado para el grupo de fosfina que para el grupo iminofosforano. De todas formas, no hay diferencias claras entre los espectros de los derivados con coordinación puente y quelato, lo que no permite usar esta técnica para asignar el tipo de coordinación (P, N). El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  del derivado puente **Pd4** (C-carboranilo) presenta no sólo diferencias con los espectros de los derivados con coordinación quelato, sino también con el del otro derivado puente **Pd9** (B3-carboranilo), lo que dificulta la asignación de las dos señales doblete en estos casos (ver discusión detallada en Sección 6.3).

## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los complejos de paladio **Pd1-Pd12** muestran las mismas señales que los ligandos libres correspondientes, aunque ligeramente desplazadas, lo que demuestra la presencia de los ligandos en los complejos. Los espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$  de los complejos de paladio con ligandos carborano, **Pd1-Pd10**, muestran rangos típicos de derivados *closo*-carborano, similares a los ligandos libres.

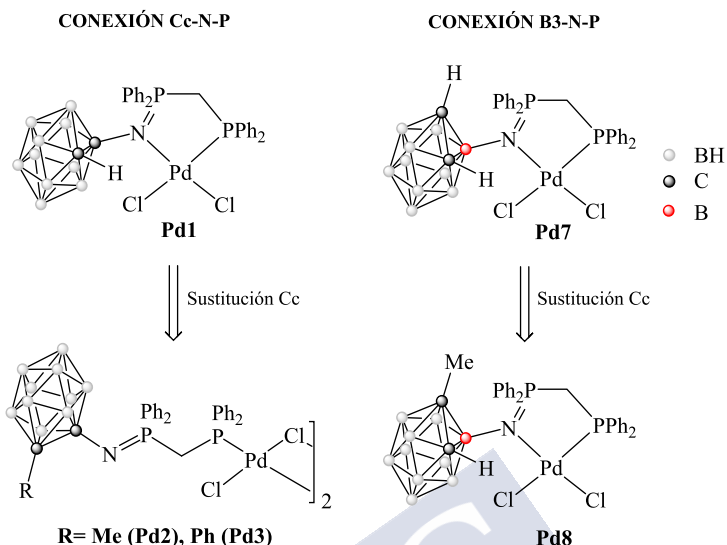
En resumen, si bien los datos de análisis elemental y las distintas técnicas espectroscópicas confirman la presencia de los ligandos en los complejos, sólo distinguen con claridad el modo de coordinación monodentado P-terminal de los bidentados (P, N), presentando dificultades para diferenciar entre los modos puente y quelato, revelados por los estudios de difracción de rayos X (Sección 6.3.1).

### 6.1.1 Comparación entre modos de coordinación.

La caracterización de los complejos de paladio con ligandos carboranil-fosfina-iminofosforano **Pd1-Pd10**, reveló la existencia de tres modos de coordinación diferentes para estos ligandos: coordinación P-terminal (complejos dímeros **Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6**), coordinación bidentada puente (P, N) (complejos dímeros **Pd4** y **Pd9**) y coordinación quelato (P, N) (complejos monómeros **Pd1**, **Pd7**, **Pd8**, **Pd10**). Estos modos de coordinación se resumen en las Figuras 6.5 (derivados *dppm*) y 6.6 (derivados *dppe*).

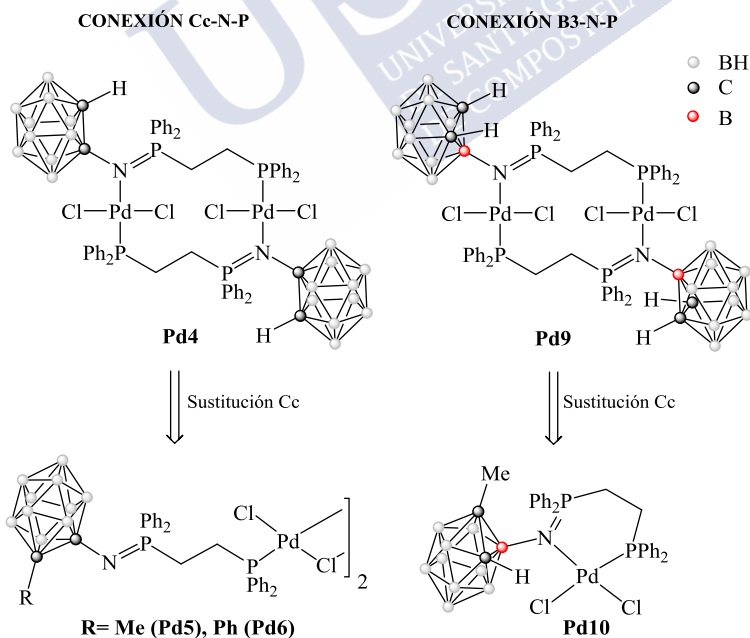
Los modos de coordinación bidentados (P, N), tanto puente como quelato, confirman que el grupo fosfina puede promover la coordinación del átomo de nitrógeno del grupo carboranil-iminofosforano,<sup>101</sup> a pesar de su reticencia habitual a unirse a un átomo de paladio.<sup>62</sup> Es interesante destacar que en estos casos los grupos carborano mantienen su estructura cerrada *closo* en los complejos finales. Por lo tanto, la coordinación (P, N) no promueve la evolución a derivados de *nido*, tal como se había observado cuando ambos grupos dadores, fosfina e iminofosforano, estaban unidos directamente a los átomos de carbono del grupo *orto*-carborano.<sup>62</sup>

DERIVADOS *DPPM*



**Figura 6.5.** Resumen de las estructuras de los complejos de paladio con los ligandos carboranil-fosfina-iminofosforano derivados de la difosfina *dppm*.

DERIVADOS *DPPE*



**Figura 6.6.** Resumen de las estructuras de los complejos de paladio con los ligandos carboranil-fosfina-iminofosforano derivados de la difosfina *dppe*.



## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

La Base de Datos de Cambridge (Versión 1.22, 2019) recopila 24 estructuras cristalinas de complejos de paladio con ligandos orgánicos (no carboranilo) fosfina-iminofosforano (P, N),<sup>124-128,134</sup> de los cuales 14 son aductos de cloruro de paladio (II), PdCl<sub>2</sub>.<sup>134b-h</sup> En todos los casos, los ligandos se comportan como ligandos quelatantes (P, N), independientemente del espaciador entre los átomos dadores o del sustituyente sobre el átomo de nitrógeno del grupo iminofosforano. Las únicas excepciones son dos aductos de PdCl<sub>2</sub> con ligandos P-terminales, aunque en esos casos la coordinación P-terminal se fuerza por la estequiometría de los complejos, [PdCl<sub>2</sub>(κ<sup>1</sup>-P)<sub>2</sub>] o [PdCl<sub>2</sub>(κ<sup>1</sup>-P)(L')] donde (κ<sup>1</sup>-P) es el ligando fosfina-iminofosforano P-terminal y L' es un coligando neutro monodentado.<sup>134g</sup> De hecho, los mismos ligandos muestran coordinación quelato (P, N) cuando ambas posiciones de coordinación están disponibles.<sup>134g</sup> Por tanto, de acuerdo con la bibliografía, el átomo de nitrógeno de un ligando fosfina-iminofosforano orgánico siempre dona lo suficiente para promover la coordinación (P, N). La mayoría de los ligandos fosfina-iminofosforano presentes en las estructuras de la bibliografía son derivados de *dppm*,<sup>134a-l</sup> y sólo un ejemplo incluye un derivado de *dppe*.<sup>134m</sup> Este complejo bibliográfico de *dppe* es un ejemplo de un ligando fosfina-iminofosforano orgánico con poco impedimento estérico alrededor del átomo dador, ya que el sustituyente sobre el átomo de nitrógeno es un grupo cianometilo, -CH<sub>2</sub>-CN. Debido a los escasos datos para comparación, decidimos sintetizar el complejo de paladio **Pd12**, con un grupo bifenilo sobre el átomo de nitrógeno, como un ejemplo de derivado orgánico de *dppe* con mayor impedimento estérico alrededor del átomo dador. Tal como se describió anteriormente, incluso en este caso se observa el modo de coordinación quelato. Los otros ligandos fosfina-iminofosforano orgánicos encontrados en la bibliografía presentan otros espaciadores de 3 miembros entre la fosfina y el grupo iminofosforano.<sup>134h-j</sup> En todos esos casos, los ligandos muestran coordinación quelato (P, N), independientemente de que el espaciador sea flexible, como una cadena propilo<sup>134h</sup> o rígido, como los derivados de fenil-difosfina<sup>134j</sup> o de etenil-difosfina.<sup>134i</sup>

La conclusión de que el único modo de coordinación conocido para los ligandos orgánicos fosfina-iminofosforano es el modo quelato (P, N), siempre que ambas posiciones de coordinación estén disponibles, contrasta con la variedad de modos de coordinación que presentan los ligandos carboranil-fosfina-iminofosforano **L1-L10**. Así, el modo de coordinación puente (P, N)

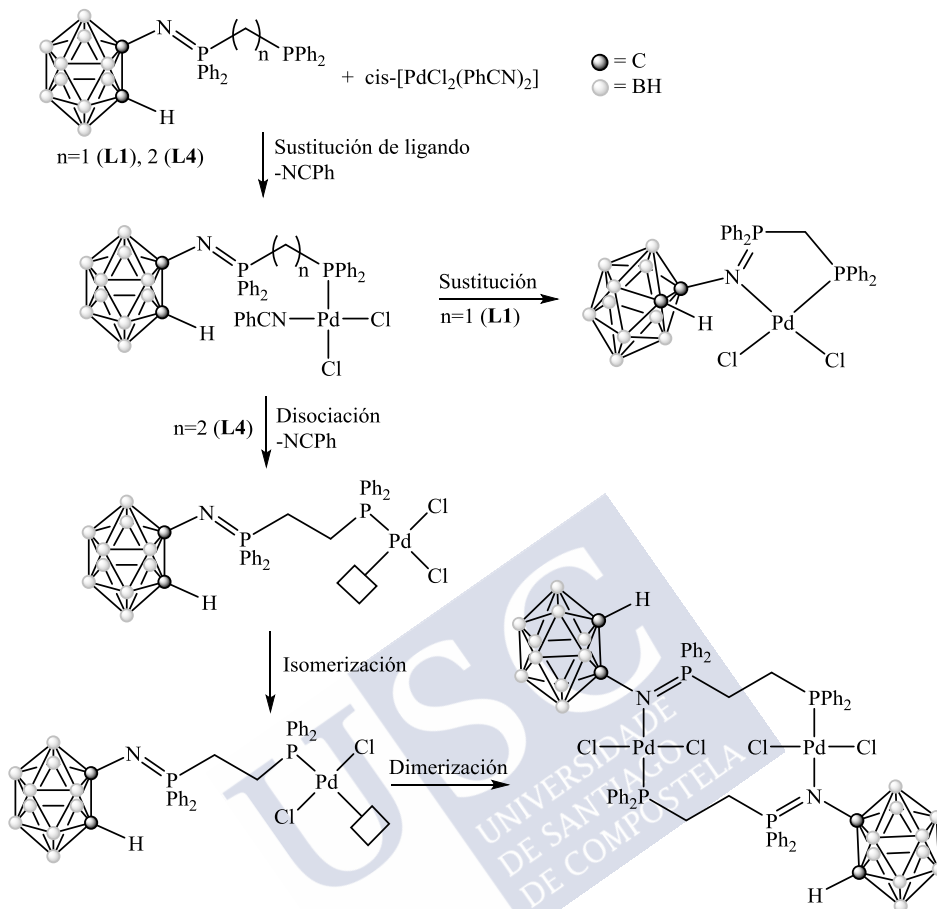
nunca se ha observado para ligandos orgánicos fosfina-iminofosforano, y el modo de coordinación P-terminal únicamente se ha observado cuando sólo hay una posición de coordinación disponible.<sup>134g</sup>

A pesar de que no hay ejemplos en la bibliografía de ligandos fosfina-iminofosforano orgánicos que den lugar a aductos dímeros de PdCl<sub>2</sub>, existen algunos ejemplos con otros tipos de ligandos bidentados (P, N). Los dímeros de paladio con un anillo central [Pd<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>] y un entorno de coordinación [PdPCL<sub>3</sub>] mostrado por los ligandos P-terminales (complejos **Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6**), son muy comunes para aductos (1: 1) de PdCl<sub>2</sub> con monofosfinas, pero raros para ligandos potencialmente bidentados. Sin embargo, se conocen algunos ejemplos de dímeros similares con fosfinas P-terminales que incluyen grupos dadores adicionales de nitrógeno como carbazol,<sup>135a</sup> indol,<sup>135b</sup> ciano<sup>135c</sup> o piridina.<sup>135d,e</sup> Asimismo, la bibliografía también recoge ejemplos de dímeros de paladio con dos grupos *trans*-PdCl<sub>2</sub> conectados por dos ligandos neutros puente (P, N) (como los complejos **Pd4** y **Pd9**) aunque con otros tipos de ligandos (P, N). Un análisis de la base de datos CSD muestra diez aductos de PdCl<sub>2</sub> dímeros con distintos ligandos puente (P, N), fundamentalmente derivados fosfina-piridina (8 estructuras),<sup>136</sup> y también derivados fosfina-oxazol (2 estructuras),<sup>137</sup> fosfina-amina (2 estructuras)<sup>138</sup> y derivados de pirazol (1 estructura).<sup>139</sup> Estos ejemplos de la bibliografía incluyen distintas longitudes para el espaciador entre los átomos dadores P y N: 1 átomo (3 estructuras),<sup>136b,137</sup> 2 átomos (1 estructura),<sup>138b</sup> 3 átomos (6 estructuras),<sup>136a,e,f,138a</sup> 4 átomos (2 estructuras),<sup>137,139</sup> y 8 átomos (2 estructuras).<sup>136c,d</sup> Es interesante destacar que los ligandos carboranil-fosfina-iminofosforano que muestran este modo de coordinación, **L4** y **L9**, también tienen 3 átomos en el espaciador (derivados de *dpppe*).

La variedad de modos de coordinación exhibidos por los ligandos carboranil-fosfina-iminofosforano (complejos **Pd1-Pd10**) puede explicarse por el equilibrio entre la capacidad dadora del átomo de nitrógeno iminofosforano directamente unido a la caja de carborano y el impedimento estérico alrededor del átomo de nitrógeno dador. Los ligandos **L1** y **L4**, ambos con el grupo iminofosforano conectado al átomo de carbono de la caja (conexión Cc-NP) y sin sustituyentes en el otro átomo Cc, proporcionan un buen punto de partida para la discusión. La única diferencia entre ellos es el número de eslabones del espaciador entre los átomos dadores P y N: 2 átomos en el caso

## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

de **L1** (derivado *dppm*) y 3 átomos en el caso de **L4** (derivado *dppe*). El análisis de las estructuras cristalinas de los aductos de cloruro de paladio y estos ligandos, complejos **Pd1** y **Pd4**, reveló que ambos ligandos C-carboranilo muestran coordinación (P, N), aunque con diferentes modos de coordinación. El ligando **L1** (derivado de *dppm*), muestra un modo de coordinación quelato (P, N) en el complejo monómero **Pd1**, mientras que el ligando **L4** (derivado de *dppe*) muestra una coordinación puente (P, N) en el complejo dímero **Pd4**. Este resultado indica que el modo puente es un reflejo de la menor estabilidad del anillo quelato de seis miembros resultante de una coordinación que se produciría por la coordinación quelato del ligando **L4**, en comparación con el anillo quelato de cinco miembros producido por la coordinación del ligando **L1**. Como se mencionó anteriormente, aunque se sabe que algunos ligandos (P, N) muestran una coordinación puente, no se han descrito dímeros de paladio de este tipo con ligandos orgánicos fosfina-iminofosforano, incluso con espaciadores flexibles de tres átomos.<sup>134e</sup> Además, nuestros análogos orgánicos de comparación **Pd11** (derivado *dppm*) y **Pd12** (derivado *dppe*), con un grupo bifenilo voluminoso sobre el átomo de nitrógeno, también muestran la formación de anillos quelato de cinco y seis miembros, respectivamente, lo que refuerza la idea de que los ligandos fosfina-iminofosforano orgánicos tienen suficiente capacidad dadora para forzar la coordinación quelato (P, N). Por lo tanto, el hecho de que el ligando **L4** muestre un modo de coordinación puente (P, N) en **Pd4** no puede atribuirse únicamente a un efecto del espaciador de tres átomos (derivado *dppe*). Por otra parte, el modo de coordinación quelato encontrado para el análogo de *dppm* **L1** en el complejo **Pd1** implica que el efecto electrón-atrayente del grupo C-carboranilo tampoco es suficiente por sí solo para promover el modo puente, ya que los átomos de nitrógeno de ambos ligandos **L1** y **L4** deberían tener la misma capacidad de coordinación. De hecho, los cálculos de las cargas de Mulliken llevados a cabo para los ligandos libres (ver Sección 5.1.1) indican que los derivados de *dppe* tienen una carga sobre el nitrógeno ligeramente mayor que los derivados de *dppm*, por lo que la diferencia en los modos de coordinación de **L1** y **L4** no se debe únicamente a la diferencia de su poder dador. Así, la formación del modo de coordinación puente (P, N) se debe a la combinación de ambos factores; un espaciador flexible de 3 átomos y una capacidad de coordinación reducida del átomo de nitrógeno inducida por efecto del grupo C-carboranilo.



**Esquema 6.4.** Racionalización de la formación de los complejos **Pd1** y **Pd4**.

Otra diferencia interesante entre el complejo monómero **Pd1** y el complejo dímero **Pd4** es la orientación relativa de los ligandos del cloruro terminal. El modo puente (P, N) está asociado con una disposición *trans* más estable de los ligandos cloro terminales, aunque el modo quelato está favorecido entrópicamente (efecto quelato). En el caso del complejo **Pd1**, el modo quelato del ligando fuerza una disposición *cis*, mientras que en el caso del dímero puente **Pd4** los ligandos cloro se disponen en posiciones relativas *trans*. El precursor de paladio,  $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ , con dos ligandos benzonitrilo lábiles adyacentes, promueve una disposición *cis* en el complejo sustituido final. Se espera que los ligandos fosfina-iminofosforano se coordinen en primer lugar a través del grupo fosfina, puesto que el fósforo es más dador y más blando, reemplazando uno de los ligandos lábiles del precursor de paladio. La

## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

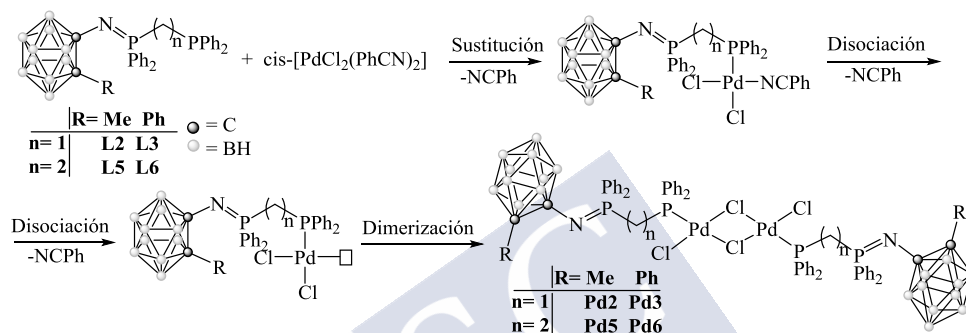
sustitución inmediata (asociativa) del segundo ligando benzonitrilo por el átomo de nitrógeno iminofosforano produce un complejo *cis* monómero con un ligando quelatante (P, N), tal como se encuentra para **Pd1**. Sin embargo, la no coordinación del átomo de nitrógeno al átomo de paladio puede dar como resultado la disociación del segundo ligando benzonitrilo, produciendo un intermedio con coordinación tres “tipo-*cis*” (“cis-like”) que puede isomerizar al intermedio “tipo-*trans*” (“trans-like”), más estable.<sup>140</sup> Esta especie se puede estabilizar finalmente mediante la formación de enlaces Pd-N, dando lugar a dímeros de paladio, tal como se encuentra para **Pd4**. La formación del compuesto dímero **Pd4** se puede tomar como una prueba del carácter hemilábil del ligando **L4**, ya que muestra temporalmente la coordinación P-terminal (durante la isomerización *cis* a *trans*) para finalmente coordinar el átomo de nitrógeno al metal.

Los ligandos C-carboranilo no sustituidos **L1** y **L4** se pueden funcionalizar con diferentes **sustituyentes sobre el otro átomo de carbono de la caja**, para explorar un ajuste “más fino” de la capacidad de coordinación del átomo de nitrógeno. Tal como se indicó anteriormente, se obtuvieron derivados con un sustituyente metilo [**L2** (derivado *dppm*), **L5** (derivado *dppe*)] y con un sustituyente fenilo [**L3** (derivado *dppm*), **L6** (derivado *dppe*)].

Tal como indican los cálculos de las cargas de Mulliken de los ligandos libres comentadas anteriormente (Sección 5.1.1), el grupo fenilo sobre un átomo de carbono de la caja aumenta el carácter electrón-atrayente de la unidad C-carboranilo, mientras que el grupo metilo disminuye este carácter. De esta forma, desde el punto de vista electrónico se esperaría que los ligandos **L2** y **L5** (R= Me) tuviesen un átomo de nitrógeno más dador que los ligandos **L1** y **L4** (R= H), mientras que los ligandos **L3** y **L6** (R= Ph) deberían presentar un átomo de nitrógeno más desactivado.

Desde el punto de vista estérico, la incorporación de cualquier sustituyente al otro carbono de la caja de carborano hará que el impedimento en torno al átomo de nitrógeno dador aumente, lo que debería reducir la facilidad de formación del enlace Pd-N, sobre todo en los casos de sustituyentes más voluminosos. Desde este punto de vista, se esperaría que la facilidad de formación del enlace Pd-N disminuyese progresivamente para los derivados no sustituidos (R= H), los sustituidos con grupos metilo (R= Me) y los sustituidos con grupos fenilo (R= Ph).

El análisis de las estructuras cristalinas de los aductos de paladio con estos ligandos (complejos **Pd2**, **Pd5**, **Pd3** y **Pd6**, respectivamente) reveló la misma coordinación P-terminal para todos los ligandos, dando lugar a dímeros de paladio con un anillo central  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ , independientemente del sustituyente sobre el otro átomo de la caja o del espaciador de la difosfina precursora. Este resultado parece indicar que el modo de coordinación P-terminal está condicionado por el efecto estérico de los sustituyentes, metilo o fenilo.



**Esquema 6.5.** Racionalización de la formación de los complejos **Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6**.

En el caso de los complejos **Pd3** y **Pd6**, con sustituyentes fenilo, la coordinación P-terminal es más fácil de racionalizar, ya que tanto los factores electrónicos como los estéricos cooperan para dificultar la formación del enlace Pd-N. En el caso de los complejos **Pd2** y **Pd3**, con sustituyentes metilo, el resultado es más sorprendente, ya que parece que el grupo electrón-donador metilo, que tradicionalmente no está asociado con efecto estéricos, evita la formación del enlace Pd-N y por tanto del anillo quelato. El caso del complejo **Pd2**, con el derivado *dppm* **L2**, es particularmente sorprendente, ya que el grupo metilo evita la formación de un anillo quelato muy estable de cinco miembros.

Es importante recordar que los complejos **Pd11** y **Pd12**, que son los análogos orgánicos de **Pd3** y **Pd6**, respectivamente, muestran el modo quelato esperado, con una fuerza de interacción Pd-N similar a la de otros ligandos fosfina-iminofosforano orgánicos descritos en la bibliografía, a pesar de presentar el grupo electrón-atrayente y voluminoso bifenilo adyacente al nitrógeno iminofosforano.

## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

En la práctica, parece que la ganancia de carácter dador que induce electrónicamente el grupo metilo es menor que el impedimento estérico que provoca, lo que fuerza la coordinación P-terminal del ligando. Así, parece que los derivados C-carboranilo **L1** y **L4**, sin otros sustituyentes sobre el otro carbono de la caja, marcan el límite en la capacidad coordinante del nitrógeno para dar lugar a un enlace Pd-N, lo que no permite una modulación adicional de su carácter dador por medio de sustituciones sobre el otro carbono de la caja. Sin embargo, tal como se mencionó en la introducción, la caja de carborano presenta una distribución irregular de carga que le permite cambiar su carácter inductivo dependiendo de la posición por la que se una al sustituyente. Este cambio se produce sin modificar el impedimento estérico de la unidad carborano.

Los ligandos **L7** (derivado *dppm*) y **L9** (derivado *dppe*), con una conexión B3-NP y sin sustituyentes en los átomos de carbono de la caja, son los análogos B3-carboranilo de los ligandos C-carboranilo **L1** y **L4**, respectivamente. Tal como indica la distribución de carga en la unidad *orto*-carborano (ver Introducción), la conexión a través del boro B3 debería estar ligada a un efecto electrón atrayente menos acusado con respecto a la conexión a través de uno de los carbonos de la caja. De hecho, las cargas de Mulliken calculadas sobre el átomo de nitrógeno en los ligandos libres B3-carboranilo (**L7-L10**) son claramente más negativas que las que presentan los ligandos C-carboranilo (**L1-L6**) (ver Sección 5.1.1), lo que indica un mayor carácter dador.

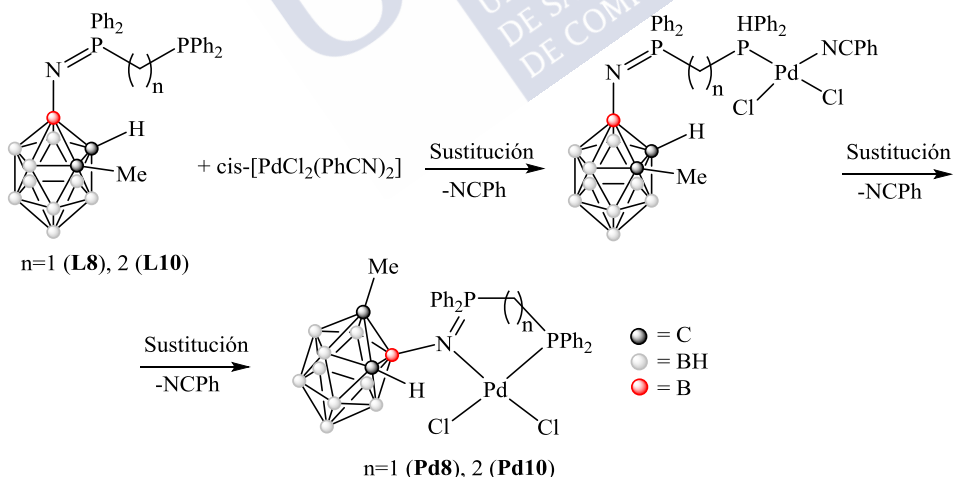
El análisis de las estructuras de los aductos de PdCl<sub>2</sub> con los ligandos B3-carboranilo **L7** y **L9**, complejos **Pd7** y **Pd9**, revela el mismo comportamiento de coordinación que los análogos de C-carboranilo, es decir, un modo quelato (P, N) para el ligando con espaciador de dos átomos **L7** en el complejo monómero **Pd7**, y un modo puente (P, N) para el ligando con espaciador de tres átomos **L9** en el complejo dímero **Pd9**.

La estructura monómera encontrada para el complejo **Pd7**, con el ligando **L7** (derivado *dppm*) actuando como quelato (P, N), es la esperada, ya que el ligando análogo C-carboranilo **L1**, menos dador y con el mismo impedimento estérico, también presenta este modo de coordinación (compuesto **Pd1**). Sin embargo, la estructura dímera encontrada para el complejo **Pd9**, con el ligando **L9** (derivado *dppe*) actuando como puente (P, N), es menos predecible. La estructura encontrada para **Pd9** indica que el

aumento en la fuerza de coordinación del átomo de nitrógeno debido a la conexión B3-NP, en comparación con la conexión Cc-NP (**Pd4**) no es suficiente para promover el cambio de modo de coordinación del derivado de *dppe* de puente a quelato (P, N). En cualquier caso, la caracterización espectroscópica de este complejo **Pd9** indica una interacción Pd-N más fuerte que para el análogo C-carboranilo **Pd4** (ver Sección 6.3).

Los ligandos B3-carboranilo **L7** y **L9** no presentan sustituyentes en los átomos de carbono de la caja, por lo que pueden ser funcionalizados con grupos que influyan en el carácter coordinante del átomo de nitrógeno. Tal como se comentó, se prepararon los ligandos con sustituyente metilo **L8** (derivado *dppm*) y **L10** (derivado *dppe*), que son los análogos B3-carboranilo de los ligandos C-carboranilo sustituidos **L2** y **L5**, respectivamente.

La comparación entre las estructuras de los complejos de paladio con los derivados B-carboranilo sustituidos (**L8** y **L10**) y los no sustituidos (**L7** y **L9**), nos indica el efecto del grupo metilo. Como se ha comentado, las cargas de Mulliken sobre el átomo de nitrógeno de los ligandos B-carboranilo sin sustituir (**L7**, **L9**) son menores que para los ligandos con sustituyente metilo (**L8**, **L10**), lo que indica que el sustituyente metilo aumenta la capacidad dadora del nitrógeno (Sección 5.1.1).



**Esquema 6.6.** Racionalización de la formación de los complejos **Pd8** y **Pd10**.

En el caso del derivado de *dppm* **L8**, el efecto de la sustitución Cc-Me no es tan claro, ya que tanto el derivado sin sustituir (**L7**) como el sustituido (**L8**)



## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

dan lugar a coordinación quelato (P, N) en sus aductos con cloruro de paladio. De todas formas, el análisis de los datos espectroscópicos y estructurales sugieren una interacción Pd-N ligeramente más fuerte. En el caso de los derivados de *dppe*, el efecto del grupo metilo es muy claro, ya que la sustitución se traduce en un cambio de modo de coordinación de puente (**L9**) a quelato (**L10**) en sus aductos con cloruro de paladio, dando lugar a un anillo de quelato de seis miembros. Estos resultados indican que la sustitución de un carbono de la caja con un grupo metilo aumenta el carácter coordinante del nitrógeno de los ligandos B-carboranilo debido a su efecto inductivo electrón-dador, y que este aumento es mayor que la desestabilización que genera este grupo metilo por impedimento estérico en torno al átomo de nitrógeno.

La coordinación quelato encontrada para los ligandos B-carboranilo metilados **L8** y **L10** contrasta con el modo de coordinación P-terminal encontrado para los análogos C-carboranilo metilados **L2** y **L5**. En esos casos, tal como se ha comentado, la metilación del carbono de la caja se traduce en la no formación del enlace Pd-N, a diferencia de los ligandos C-carboranilo sin sustituir, que muestran coordinación quelato (**L1**) o puente (**L4**). Es importante recordar que el cambio de conexión B3-NP a la conexión Cc-N-P no produce ningún cambio en el impedimento estérico que genera el grupo carborano, por lo que estas variaciones en el modo de coordinación son debidas a efectos electrónicos. Si bien en el caso de los derivados metilados C-carboranilo **L2** y **L5** se concluyó que el incremento electrónico de carácter dador no compensaba al impedimento estérico introducido por el grupo metilo, en el caso de los derivados metilados B-carboranilo **L8** y **L10** ocurre al contrario, predominando el efecto electrónico. Esto es un reflejo del mayor carácter dador del nitrógeno con conexión B3-NP en comparación a la conexión Cc-NP. El mayor carácter dador del átomo de nitrógeno conectado al boro B3 hace que pueda superar el obstáculo estérico que impidió que los análogos de C-carboranilo formen un enlace Pd-N. Este resultado muestra el aumento de la fuerza de coordinación del átomo de nitrógeno iminofosforano por efecto inductivo de un grupo B3-carboranilo, en comparación con uno C-carboranilo.

En conclusión, los estudios expuestos revelan que la desactivación progresiva del átomo de nitrógeno del grupo iminofosforano se refleja en un cambio del modo de coordinación de quelato (P, N), que es el único observado

para los derivados orgánicos, a modo puente (P, N) y finalmente a coordinación P-terminal.

La desactivación producida por el grupo C-carboranilo parece marcar el límite para la formación del enlace Pd-N, ya que la sustitución adicional de los otros átomos de carbono de la caja conduce a la desactivación total de la capacidad de coordinación del nitrógeno, incluso con grupos metilo, dadores y pequeños. Este modo de coordinación P-terminal indica que no es posible una modulación adicional de la fuerza dadora del átomo de nitrógeno mediante la funcionalización del otro átomo de carbono de la caja. Los ligandos análogos B3-carboranilo son posiblemente más versátiles, ya que la sustitución de los carbonos de la caja no desestabiliza la formación del enlace Pd-N, por lo que permiten un ajuste más fino de la fuerza de coordinación del átomo de nitrógeno

El modo puente, solo mostrado por los ligandos derivados de *dppe* (**Pd4** y **Pd9**), es especialmente interesante ya que es una indicación de que otras variables como la longitud del espaciador entre los átomos dadores pueden influir en el modo de coordinación final, una vez que la capacidad coordinante del átomo de nitrógeno se reduce por efecto del grupo carborano. Es interesante recordar que la disposición *trans* de los ligandos cloruro terminales en los dímeros puente **Pd4** y **Pd9** se puede tomar como una indicación del carácter hemilábil de los ligandos, lo cual es muy importante para sus posibles aplicaciones catalíticas.<sup>94</sup>

## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

### 6.2. Síntesis de los complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

La síntesis de los compuestos de coordinación de paladio con los ligandos fosfina-iminofosforano, **Pd1-Pd12**, se llevó a cabo mediante la misma metodología, la cual se describe a continuación:

En un Schlenk de 50 mL se introduce el ligando correspondiente y se coloca bajo atmósfera inerte (argón), empleando para ello ciclos de vacío/argón. Se adicionan 20 mL de diclorometano seco, observando la completa disolución del ligando. En otro Schlenk de 50 mL se introduce el precursor de paladio, *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>], el cual también se coloca bajo atmósfera inerte (argón), y se disuelve en 15 mL de acetonitrilo seco. Se añade esta disolución lentamente sobre la del ligando y se mantiene la mezcla de reacción bajo agitación magnética durante un periodo de 16 horas. Se adicionan entonces 5 mL de hexano a la mezcla de reacción y se reduce su volumen a la mitad mediante evaporación a baja presión, apareciendo un precipitado amarillo. El producto obtenido se separa por filtración a vacío, se lava con éter etílico y se seca a vacío.

**Complejo Pd1:** ligando **L1** (0.150 g, 0.28 mmol), [PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] (0.106 g, 0.28 mmol). Rendimiento: 0.050 g (26%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.89-2.79 (bm, 10H, BH), 4.04 (m, 2H, P-CH<sub>2</sub>-P), 5.15 (bs, 1H, C<sub>caja</sub>-H), 7.50 (m, 20H, H<sub>Ar</sub>) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> 32.7 Hz, CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>), 38.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> 32.7 Hz, P=N). <sup>11</sup>B RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -13.0, -11.6, -10.7, -10.1, -9.3, -8.2. IR (ATR, v/cm<sup>-1</sup>): 3434s, 3055w, 2958w, 2864w, 2581s v(B-H), 1706vw, 1627w, 1462s, 1436vs, 1385m, 1238m v (P=N), 1159m, 1112s, 1070m, 1021m, 875m, 772w, 732m, 690m, 648vw, 600w, 530w, 503w, 482w. MS (MALDI, m/z): 682.1 [PdLCl-H], 541.7 [L]. Análisis elemental calculado (%) para C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>B<sub>10</sub>NP<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pd: C 45.0, H 4.6, N 1.9, experimental: C 44.6, H 4.8, N 1.8.

**Complejo Pd2:** ligando **L2** (0.150 g, 0.27 mmol), [PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] (0.104 g, 0.27 mmol). Rendimiento: 0.053 g (27%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.78-2.90 (bm, 10H, BH), 1.27 (s, 3H, C<sub>caja</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 2H, P-CH<sub>2</sub>-P), 7.34 (m, 6H, 4H *m*-PPh<sub>2</sub> + 2H *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.52 (m, 8H, 4H *o*-

Jose Luís Rodríguez Rey

$\text{PPh}_2 + 4\text{H } m\text{-PPh}_2$ , 7.65 (m, 6H, 2H  $p\text{-PPh}_2 + 4\text{H } o\text{-PPh}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 17.5 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 8.6$  Hz,  $P=\text{N}$ ), 20.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 8.6$  Hz,  $-\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -17.1, -14.8, -12.1, -5.6, -3.9. IR (ATR,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3056w, 2926m, 2854w, 2580s  $\nu(\text{B-H})$ , 1437s, 1336m  $\nu(\text{P=N})$ , 1104m, 1027w, 777w, 740w, 691m. MS (MALDI,  $m/z$ ): 697.1  $[\text{PdLCl-H}]$ , 555.5  $[\text{L}]^+$ . MS (ESI,  $m/z$ ): 1393.4  $[\text{Pd}_2\text{L}_2\text{Cl}_2]^+$ , 607.2  $[\text{PdLCl-H}]^+$ . Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{P}_4\text{B}_{20}\text{Cl}_4\text{Pd}_2$ : C 45.9, H 4.8, N 1.9, experimental: C 45.0, H 4.7, N 2.1.

**Complejo Pd3:** ligando **L3** (0.100 g, 0.16 mmol),  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (0.062 g, 0.16 mmol). Rendimiento: 0.062 g (31%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.07-3.27 (bm, 10H, BH), 3.68 (t, 2H,  $P\text{-CH}_2\text{-P}$ ), 7.20 (m, 4H), 7.31 (m, 8H), 7.47 (m, 6H), 7.54 (m, 4H) 7.62 (m, 1H), 7.67 (m, 2H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 2.1 (d,  $^2J_{\text{PP}} 13.9$  Hz,  $P=\text{N}$ ), 20.6 (d,  $^2J_{\text{PP}} 13.9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$ ).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -13.2, -11.6, -8.3. IR (ATR,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3057w, 2923w, 2852w, 2586s  $\nu(\text{B-H})$ , 2551s  $\nu(\text{B-H})$ , 1587w, 1483w, 1434m, 1396vs  $\nu(\text{P=N})$ , 1189w, 1160m, 1103m, 1073m, 1000w, 796w, 771m, 741s, 715m, 687s, 540w, 502m, 481w. MS (MALDI,  $m/z$ ): 759.2  $[\text{PdLCl-H}]$ , 616.3  $[\text{L}]^+$ . MS (ESI,  $m/z$ ): 1554.4  $[\text{Pd}_2\text{L}_2\text{Cl}_3]^+$ . Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{66}\text{H}_{74}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{Cl}_4\text{Pd}_2$ : C 49.8, H 4.7, N 1.8, experimental: C 49.7, H 4.9, N 1.8.

**Complejo Pd4:** ligando **L4** (0.150 g, 0.27 mmol),  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (0.104 g, 0.27 mmol). Rendimiento: 0.029 g (24%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.10-3.20 (bm, 10H, BH), 1.94 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P(III)}$ ), 4.52 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P(V)}$ ), 5.09 (s, 1H,  $\text{C}_{\text{caja-H}}$ ), 7.29 (m, 4H,  $m\text{-PPh}_2$ ), 7.46 (m, 2H,  $p\text{-PPh}_2$ ), 7.55 (m, 8H, 4H  $o\text{-PPh}_2$ , 4H  $m\text{-PPh}_2$ ), 7.66 (m, 2H,  $p\text{-PPh}_2$ ), 8.11 (m, 4H,  $o\text{-PPh}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 24.3 (d,  $^3J_{\text{PP}} 73.7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$ ), 37.6 (d,  $^3J_{\text{PP}} 73.5$  Hz,  $P=\text{N}$ ).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -12.6, -10.4, -8.8, -7.4. IR (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3054w, 3015w, 2895w, 2577vs  $\nu(\text{B-H})$ , 1588w, 1484w, 1436s, 1347w, 1248s  $\nu(\text{P=N})$ , 1159m, 1109s, 1069m, 1016w, 998w, 877w, 766m, 735vs, 685s, 601w, 531w, 502w, 480w. MS (MALDI  $m/z$ ): 697.4  $[\text{PdLCl-H}]$ , 555.7  $[\text{L}]$ , (ESI,  $m/z$ ): 1394.4  $[\text{Pd}_2\text{L}_2\text{Cl}_2]^+$ , 607.2  $[\text{PdLCl-H}]^+$ . Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{Cl}_4\text{Pd}_2$ : C 45.9, H 4.8, N 1.9, experimental: C 45.7, H 4.9, N 1.8.

**Complejo Pd5:** ligando **L5** (0.100 g, 0.18 mmol),  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (0.104 g, 0.27 mmol). Rendimiento: 0.029 g (24%).

## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.71-2.53 (bm, 10H, BH), 1.94 (s, 3H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-CH}_3$ ), 2.26 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P(III)}$ ), 2.78 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P(V)}$ ), 7.46 (m, 4H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.50 (m, 2H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.54 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.57 (m, 4H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.61 (m, 2H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.72 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 10.7 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 56.4$  Hz,  $\text{P}=\text{N}$ ), 32.1 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 57.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$ ).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -12.3, -11.3, -10.5, -9.6, -9.1, -6.2, -5.2. IR (ATR,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2918w 2849w, 2576m  $\nu(\text{B-H})$ , 1482w, 1435m. 1331s  $\nu(\text{P}=\text{N})$ , 1173m, 1102m, 1043w, 1026m, 998m, 878w, 733s, 723s, 690vs, 561w, 537s, 509s, 483s, 463s. MS (MALDI,  $m/z$ ): 1494.3 [ $\text{Pd}_2\text{L}_2\text{Cl}_4$ ], 747.1 [ $\text{PdLCl}_2$ ], 710.2 [ $\text{PdLCl-H}$ ]. Análisis elemental calculado (%) for  $\text{C}_{58}\text{H}_{74}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_4$ : C 46.6, H 5.0, N 1.9, experimental: C 47.3, H 5.2, N 1.8.

**Complejo Pd6:** ligando **L6** (0.100 g, 0.16 mmol), [ $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ ] (0.61 g, 0.16 mmol). Rendimiento: 0.034 g (26%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 1.19-2.80 (bm, 10H, BH), 2.09 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P(III)}$ ), 2.63 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P(V)}$ ), 7.14 (m, 4H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.26 (m, 2H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.31 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.36 (m, 1H, *p*-Ph), 7.50 (m, 8H, 4H *m*-PPh<sub>2</sub>, 2H *o*-Ph, 2H *p*-Ph), 7.59 (m, 2H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.66 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.1 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 56.9$  Hz,  $\text{P}=\text{N}$ ), 31.3 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 56.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$ ).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -13.8, -11.6, -5.7. IR (ATR,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3057w, 2919vw, 2851w, 2579vs  $\nu(\text{B-H})$ , 1589 w, 1484w, 1435s, 1349vs  $\nu(\text{P}=\text{N})$ , 1279m, 1176m, 1115s, 1074m, 1027w, 998w, 872vw, 724s, 689vs, 575w, 527w, 509m, 485m. MS (MALDI,  $m/z$ ): 773.3 [ $\text{PdLCl-H}$ ]. Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{68}\text{H}_{78}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{PdCl}_2$ : C 50.5, H 4.9, N 1.7, experimental: C 50.8, H 5.0, N 1.6.

**Complejo Pd7:** ligando **L7** (0.100 g, 0.18 mmol), [ $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ ] (0.071 g, 0.18 mmol). Rendimiento: 0.048 g (37%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.08-2.58 (bm, 10H, BH), 3.71 (m, 2H,  $\text{P-CH}_2\text{-P}$ ), 5.16 (bs, 2H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$ ), 7.36 (m, 4H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.50 (m, 6H, 4H *o*-PPh<sub>2</sub>, 2H *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.67 (m, 6H, 2H *p*-PPh<sub>2</sub>, 4H *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.86 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 11.4 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 27.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$ ), 40.9 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 27.6$  Hz,  $\text{P}=\text{N}$ ).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -17.9, -15.3, -12.1, -5.5, -1.2. IR (ATR,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3038m, 2953w, 2900w, 2587s  $\nu(\text{B-H})$ , 2569s  $\nu(\text{B-H})$ , 1484w, 1436s, 1253vs  $\nu(\text{P}=\text{N})$ , 1197w, 1118s, 1101s, 1023m, 989m, 971m, 878w, 765m, 732vs, 686s, 593w, 525w, 502w, 481w. MS (MALDI,  $m/z$ ): 1401 [ $\text{Pd}_2\text{L}_2\text{Cl}_3\text{-H}$ ], 717 [ $\text{PdLCl}_2$ ], 683 [ $\text{PdLCl-H}$ ]. Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{B}_{10}\text{NP}_2\text{Pd Cl}_2$ : C 45.1, H 4.6, N 1.9, experimental: C 45.8, H 4.8, N 1.8.

**Complejo Pd8:** ligando **L8** (0.100 g, 0.18 mmol),  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (0.069 g, 0.18 mmol). Rendimiento: 0.041 g (31%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.07-3.27 (bm, 10H, BH), 2.11 (s, 3H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-CH}_3$ ), 3.13 (t, 1H, P- $\text{CH}_2$ -P), 4.46 (m, 1H, P- $\text{CH}_2$ -P), 6.05 (bs, 1H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$ ), 7.12 (m, 2H), 7.37 (m, 4H), 7.51 (m, 3H), 7.57 (m, 3H), 7.66 (m, 5H), 8.02 (m, 3H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.6 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 28.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 40.8 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 28.4$  Hz, P=N).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -16.6, -12.7, -9.9, -6.8, -4.1, -0.4. IR (ATR,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2984m, 2904w, 2571m v(B-H), 2544m v(B-H), 1587w, 1483w, 1437m, 1383w, 1364w, 1222s v(P=N), 1121m, 1098m, 1027w, 998m, 955m, 877m, 784m, 747s, 728vs, 686vs, 596m, 551m, 530m, 501s, 481s. MS (MALDI, m/z): 697 [PdLCl-H], 555 [L]. Análisis elemental calculado (%) for  $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{NP}_2\text{PdCl}_2$ : C 45.9, H 4.8, N 1.9, experimental: C 46.6, H 5.0, N 1.7.

**Complejo Pd9:** ligando **L9** (0.080 g, 0.14 mmol),  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (0.055 g, 0.14 mmol). Rendimiento: 0.036 g (35%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.02-2.75 (bm, 10H, BH), 2.14 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -P(III)), 2.61 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -P(V)), 4.38 (bs, 2H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$ ), 7.23-7.25 (m, 1H), 7.46 (m, 15H), 7.99 (m, 3H), 8.29 (m, 1H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 16.7 (d,  $3J_{\text{PP}} = 16.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 28.5 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 15.8$  Hz, P=N).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -17.1, -14.6, -12.0, -5.4, -3.6, -1.4. IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3037m, 2597s, 2572s v(B-H), 1484w, 1435s, 1405w, 1255vs v(P=N), 1179m, 1115s, 1104s, 1027m, 975s, 879m, 728vs, 690s, 584w, 518m, 476m. MS (MALDI, m/z): 1430.2 (4.8%)  $[\text{Pd}_2\text{L}_2\text{Cl}_3\text{-H}]^+$ , 1396.5 (3.9%)  $[\text{Pd}_2\text{L}_2\text{Cl}_2\text{-2H}]^+$ , 697.1 [PdLCl-H], 555.4 [L]. Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{Pd}_2\text{Cl}_4$ : C 45.9, H 4.8, N 1.9, experimental: C 46.1, H 4.9, N 1.8.

**Complejo Pd10:** ligando **L10** (0.100 g, 0.18 mmol),  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (0.067 g, 0.18 mmol). Rendimiento: 0.032 g (32%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.11-3.10 (bm, 10H, BH), 2.18 (s, 3H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-CH}_3$ ), 2.52 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -P(III)), 3.49 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -P(V)), 6.16 (bs, 1H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$ ), 7.20 (m, 2H), 7.58 (m, 14H), 7.88 (m, 2H), 8.42 (bm, 2H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 15.6 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 18.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 28.4 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 17.5$  Hz, P=N).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -14.3, -11.3, -9.9, -9.2, -7.3, -0.5. IR (ATR,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3052w, 2986vs, 2607s, 2579s v(B-H), 2562vs v(B-H), 2543s, 1589w, 1485w, 1435s, 1405w, 1336w, 1277m, 1222vs v(P=N), 1192m, 1110s, 1100s, 1001m, 975m, 952m, 909w, 862w, 793w, 740m, 719s, 684s, 593w, 551m, 540m, 517w. MS (MALDI,

## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

m/z): 711.2 [PdLCl-H] Análisis elemental calculado (%) para  $C_{29}H_{37}B_{10}NP_2PdCl_2$ : C 46.6, H 5.0, N 1.9, experimental: C 46.9, H 5.1, N 1.8.

**Complejo Pd11:** ligando **L11** (0.100 g, 0.18 mmol),  $[PdCl_2(PhCN)_2]$  (0.070 g, 0.18 mmol). Rendimiento: 0.062 g (47%).

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 2.79 (t, 1H, P- $CH_2$ -P), 3.00 (m, 1H, P- $CH_2$ -P), 6.98 (m, 3H), 7.07 (m, 2H), 7.13 (m, 2H), 7.21 (m, 5H), 7.31 (m, 2H), 7.43 (m, 4H), 7.54 (m, 7H), 7.68 (d, 2H), 8.02 (m, 2H).  $^{31}P\{^1H\}$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 12.9 (d,  $^2J_{PP} = 35.2$  Hz,  $CH_2PPh_2$ ), 41.7 (d,  $^2J_{PP} = 35.2$  Hz, P=N). IR (ATR,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3057w, 2966w, 2920w, 1588w, 1472w, 1346w, 1271m  $\nu(P=N)$ , 1233w, 1190vw, 1162vw, 1131w, 1112m, 1053w, 1028w, 1007w, 999w, 917vw, 863vw, 816m, 784m, 766m, 746s, 732vs, 686s, 632w, 613w, 535m, 505s, 494m, 473s. MS (MALDI, m/z): 1421 (7.8%)  $[Pd_2L_2Cl_3-H]^+$ , 694 (100.0%)  $[PdLCl-H]^+$ . Análisis elemental calculado (%) para  $C_{37}H_{31}NP_2PdCl_2$ : C 61.0, H 4.3, N 1.9, experimental: C 60.8, H 4.2, N 2.0.

**Complejo Pd12:** ligando **L12** (0.150 g, 0.27 mmol),  $[PdCl_2(PhCN)_2]$  (0.104 g, 0.27 mmol). Rendimiento: 0.029 g (24%).

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.26 (bm, 2H,  $CH_2$ -P(III)), 2.14 (m, 2H,  $CH_2$ -P(V)), 6.74 (m, 2H), 6.87 (m, 2H), 7.09 (bm, 3H), 7.59 (m, 20H), 8.39 (bs, 2H).  $^{31}P\{^1H\}$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 11.9 (bd,  $^2J_{PP} = 9.9$  Hz,  $CH_2PPh_2$ ), 25.1 (bd,  $^2J_{PP} = 9.9$  Hz, P=N). IR (KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3054m, 2966w, 2911vw, 2866vw, 2226vw, 1642vw, 1588w, 1474w, 1435m, 1256m  $\nu(P=N)$ , 1221w, 1109m, 996m, 922vw, 869w, 824w, 744m, 727s, 703s, 690vs, 672s, 613w, 549m, 533s, 520s, 486m. MS (MALDI, m/z): 742  $[PdLCl_2]$ , 706  $[PdLCl-H]$ , 670  $[PdL-2H]$ . Análisis elemental calculado (%) para  $C_{38}H_{33}NP_2PdCl_2$ : C 61.4, H 4.4, N 1.8, experimental: C 61.8, H 4.5, N 1.7.

### 6.3. Caracterización de los complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

La caracterización de los compuestos de coordinación de paladio con los ligandos fosfina-iminofosforano, derivados **Pd1-Pd12**, se llevó a cabo mediante las técnicas habituales, es decir, espectroscopía IR, espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{11}\text{B}$ , espectrometría de masas y análisis elemental. Además, en todos los casos se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X, lo que permitió su caracterización estructural.

Los datos de análisis elemental para los compuestos **Pd1-Pd12**, se recogen en la Tabla 6.1. Los resultados concuerdan con los datos teóricos calculados para las estructuras propuestas.

Compuesto [Fórmula molecular]	%C	%H	%N
<b>Pd1</b> [ $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ ]	44.6 (45.0)	4.8 (4.6)	1.8 (1.9)
<b>Pd2</b> [ $\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{Cl}_4\text{Pd}_2$ ]	45.0 (45.9)	4.7 (4.8)	2.1 (1.9)
<b>Pd3</b> [ $\text{C}_{66}\text{H}_{74}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{Cl}_4\text{Pd}_2$ ]	49.7 (49.8)	4.9 (4.7)	1.8 (1.8)
<b>Pd4</b> [ $\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{Cl}_4\text{Pd}_2$ ]	45.7 (45.9)	4.9 (4.8)	1.8 (1.9)
<b>Pd5</b> [ $\text{C}_{58}\text{H}_{74}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_4\text{Pd}_2$ ]	47.3 (46.6)	5.2 (5.0)	1.8 (1.9)
<b>Pd6</b> [ $\text{C}_{68}\text{H}_{78}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{Cl}_2\text{Pd}$ ]	50.8 (50.5)	5.0 (4.9)	1.6 (1.7)
<b>Pd7</b> [ $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ ]	45.8 (45.1)	4.8 (4.6)	1.8 (1.9)
<b>Pd8</b> [ $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ ]	46.6 (45.9)	5.0 (4.8)	1.7 (1.9)
<b>Pd9</b> [ $\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{Cl}_2\text{Pd}_2$ ]	46.1 (45.9)	4.9 (4.8)	1.8 (1.9)
<b>Pd10</b> [ $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ ]	46.9 (46.6)	5.1 (5.0)	1.8 (1.9)
<b>Pd11</b> [ $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ ]	60.8 (61.0)	4.2 (4.3)	2.0 (1.9)
<b>Pd12</b> [ $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ ]	61.8 (61.4)	4.5 (4.4)	1.7 (1.8)

**Tabla 6.1.** Datos analíticos para los compuestos **Pd1-Pd12** (valores teóricos entre paréntesis).

Los espectros IR de los complejos de paladio son muy informativos. En primer lugar, las bandas intensas de tensión  $\nu(\text{B-H})$  aparecen en una región típica de derivados *closo*-carborano, entre  $2551\text{-}2587\text{ cm}^{-1}$ , lo que indica que en ningún caso se produjo la evolución a las correspondientes especies abiertas *nido* por coordinación de los ligandos al metal. Estas señales aparecen en posiciones similares a los ligandos libres,  $2566\text{-}2588\text{ cm}^{-1}$ , lo que indica que la coordinación del ligando no modifica la fuerza de los enlaces B-H.



## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

La banda intensa asociada con la frecuencia de vibración de alargamiento del grupo iminofosforano,  $\nu(\text{P}=\text{N})$ , es muy interesante ya que demuestra la presencia del grupo iminofosforano en los ligandos coordinados. Además, tal como se comentó en la discusión de resultados, esta banda es sensible a la coordinación del nitrógeno al centro metálico. El desplazamiento de esta banda a números de onda menores con respecto a la banda del ligando libre nos indica la fuerza de la interacción Pd-N.

Los complejos de paladio **Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6**, con ligandos C-carboranilo disustituídos en los carbonos de la caja, muestran bandas  $\nu(\text{P}=\text{N})$  en posiciones similares a las observadas para los ligandos libres (ver Tabla 6.2). De hecho, es sorprendente que estas bandas se desplazan a números de onda mayores (rango de desplazamiento positivo entre  $2\text{-}32\text{ cm}^{-1}$ ). Esto indica claramente que el átomo de nitrógeno del grupo iminofosforano no se coordina al centro metálico en estos casos. Este resultado está de acuerdo con el modo de coordinación P-terminal que se encontró para estos complejos mediante los estudios de cristalografía de rayos X.

Para el resto de los complejos de paladio con ligandos carboranil-fosfina-iminofosforano, las bandas  $\nu(\text{P}=\text{N})$  se desplazan a números de onda inferiores con respecto a las bandas correspondientes de los ligandos libres, lo que indica la existencia de una interacción Pd-N, aunque el grado de desplazamiento de la banda depende de cada caso (ver Tabla 6.2). Los complejos **Pd4** ( $\Delta\nu = -92\text{ cm}^{-1}$ ) y **Pd9** ( $\Delta\nu = -121\text{ cm}^{-1}$ ), con los ligandos C-carboranilo (**L4**) y B3-carboranilo (**L9**) no sustituidos, respectivamente, muestran los cambios negativos más bajos, lo que indica la presencia de un enlace Pd-N más débil. Los datos sugieren que esta interacción es aún más débil para el complejo **Pd4**, con el ligando C-carboranilo, de mayor carácter electrón atrayente. Los estudios de difracción de rayos X mostraron que estos dos complejos son dímeros de paladio con ligandos carboranil-fosfina-iminofosforano con coordinación puente (P, N) entre los dos átomos metálicos. Los menores desplazamientos de la banda  $\nu(\text{P}=\text{N})$  en estos dos casos indica una interacción Pd-N más débil para este modo de coordinación puente.

El resto de los complejos con ligandos derivados de carborano (**Pd1**, **Pd7**, **Pd8** y **Pd10**) muestran mayores desplazamientos de las bandas  $\nu(\text{P}=\text{N})$  a números de onda más bajos, lo que indica una interacción Pd-N más fuerte. Por lo tanto, los datos de IR sugieren que el modo de coordinación (P, N)

quelato, revelado para estos complejos por cristalografía de rayos X, implica una interacción Pd-N más fuerte que el modo puente (P, N) encontrado para **Pd4** y **Pd9**. Sin embargo, existe una diferencia entre el cambio encontrado para el derivado C-carbonilo **Pd1** ( $\Delta\nu = -132 \text{ cm}^{-1}$ ) y los encontrados para los derivados B3-carboranilo **Pd7** ( $\Delta\nu = -180 \text{ cm}^{-1}$ ), **Pd8** ( $\Delta\nu = -152 \text{ cm}^{-1}$ ) y **Pd10** ( $\Delta\nu = -184 \text{ cm}^{-1}$ ). El menor desplazamiento encontrado para el compuesto **Pd1**, con un ligando derivado de C-carboranilo más electrón-atrayente, coincide con lo encontrado para los dímeros puente **Pd4** y **Pd9**, tal como se comentó más arriba.

Compuesto	$\nu(\text{B-H})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{P=N})/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu(\text{P=N})/\text{cm}^{-1}$
<b>Pd1</b>	2581	1238	-132
<b>Pd2</b>	2580	1336	32
<b>Pd3</b>	2554	1396	21
<b>Pd4</b>	2577	1248	-92
<b>Pd5</b>	2576	1331	2
<b>Pd6</b>	2579	1349	11
<b>Pd7</b>	2587	1253	-180
<b>Pd8</b>	2571	1222	-152
<b>Pd9</b>	2572	1255	-121
<b>Pd10</b>	2579	1222	-184
<b>Pd11</b>	-	1271	-158
<b>Pd12</b>	-	1256	-171

**Tabla 6.2.** Datos de IR para los complejos **Pd1-Pd12**.

Es interesante destacar que los complejos de paladio con ligandos derivados de B3-carboranilo muestran desplazamientos de la banda  $\nu(\text{P=N})$  similares a los encontrados para los complejos con los ligandos orgánicos, **Pd11** ( $\nu = -158 \text{ cm}^{-1}$ ) y **Pd12** ( $\Delta\nu = -171 \text{ cm}^{-1}$ ), lo que sugiere interacciones Pd-N similares entre ambos tipos de derivados. De hecho, la comparación de los desplazamientos de la banda  $\nu(\text{P=N})$  entre los complejos de B3-carboranilo **Pd8** y **Pd10** y los complejos de los derivados orgánicos **Pd11** y **Pd12** revela una mayor dependencia con el espaciador de la difosfina, *dppm* (**Pd8** y **Pd11**) y *dppe* (**Pd10** y **Pd12**), indicando una interacción más fuerte para los derivados de *dppe* en comparación con los de *dppm*, independientemente de la presencia del grupo B3-carboranilo.

Los complejos de paladio también se caracterizaron por espectroscopía de RMN ( $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{11}\text{B}$ ). De entre estas técnicas, el RMN de  $^{31}\text{P}$  es la más

## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

informativa. Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de los complejos de paladio muestran dos dobletes debido al acoplamiento de los dos átomos de fósforo presentes en la molécula, el del grupo fosfina ( $-\text{PPh}_2$ ) y el del grupo iminofosforano ( $\text{P}=\text{N}$ ). En el caso de **Pd12** las señales aparecen como dos singletes anchos. Los datos completos se recogen en la Tabla 6.3. A modo de ejemplo, la Figura 6.7 muestra el espectro de **Pd10** y la comparación con el espectro del ligando libre **L10**.

Las señales de los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  prueban la presencia de los ligandos en los complejos. Sin embargo, la asignación de las señales es difícil debido a la influencia de diversos factores tales como el espaciador de la difosfina o el modo de coordinación al centro metálico. Así, la asignación fue posible debido al conocimiento previo del modo de coordinación de los ligandos en los complejos (proporcionado por los estudios de cristalografía de rayos X) y por comparación con los datos de la bibliografía para otros complejos de paladio con ligandos orgánicos similares.

Los complejos de paladio dímeros **Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6**,  $[\text{PdCl}_2(\text{L})]_2$ , presentan ligandos C-carboranilo disustituídos que se comportan como P-terminales. La señal debida al grupo fosfina no se ve afectada por la diferente sustitución de la caja de carborano, aunque aparece a campo más bajo para los derivados de *dppe* **Pd5** (32.1 ppm) y **Pd6** (31.3 ppm) que para los derivados de *dppm* **Pd2** (20.5 ppm) y **Pd3** (20.6 ppm). Estas señales se desplazan alrededor de 50 ppm a campo bajo con respecto a las señales de los ligandos libres, lo que confirma la formación del enlace Pd-P(fosfina). Además de la existencia de complejos metálicos con ligandos fosfina-iminofosforano con coordinación P-terminal,<sup>134g</sup> la bibliografía recoge ejemplos de compuestos dímeros de paladio similares con fosfinas monodentadas terminales. Estos complejos muestran una señal singlete en sus espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ , generalmente entre 25 y 40 ppm, también muy desplazada con respecto a los ligandos libres.<sup>141</sup>

La otra señal en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de los complejos dímeros **Pd2** (17.5 ppm), **Pd3** (2.1 ppm), **Pd5** (10.7 ppm) y **Pd6** (9.1 ppm) puede asignarse al átomo de fósforo iminofosforano. Estas señales a campo alto se ven poco desplazadas (derivados de *dppm* **Pd2** y **Pd3**) o no desplazadas en absoluto (derivados de *dppe* **Pd5** y **Pd6**) con respecto a las señales correspondientes de los ligandos libres (Tabla 6.3), lo que está de acuerdo con la coordinación P-terminal encontrada para los ligandos en estado sólido

(difracción de rayos X). La magnitud de las constantes de acoplamiento  $^2J_{PP}$  es también dependiente del espaciador de la difosfina. Así, los derivados de *dppm* **Pd2** y **Pd3** muestran una gran reducción en las constantes de acoplamiento ( $\Delta \approx -45$  Hz), mientras que los derivados de *dppe* **Pd5** y **Pd6** muestran un ligero aumento (10 Hz).

El resto de los complejos de paladio sintetizados presentan ligandos carboranil-fosfina-iminofosforano con coordinación (P, N), ya sea puente (**Pd4** y **Pd9**) o quelato (**Pd1**, **Pd7**, **Pd8** y **Pd10**). Los dos complejos análogos sintetizados con ligandos orgánicos no-carboranilo, **Pd11** y **Pd12**, también presentan ligandos con coordinación quelato (P, N), lo que coincide con todos los ejemplos recogidos en la bibliografía para otros complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano orgánicos. El complejo **Pd4** (*dppe*) muestra un espectro de RMN de  $^{31}P$  discrepante y no sigue alguna de las tendencias observadas para los otros complejos con coordinación (P, N), por lo que será discutido de forma independiente.

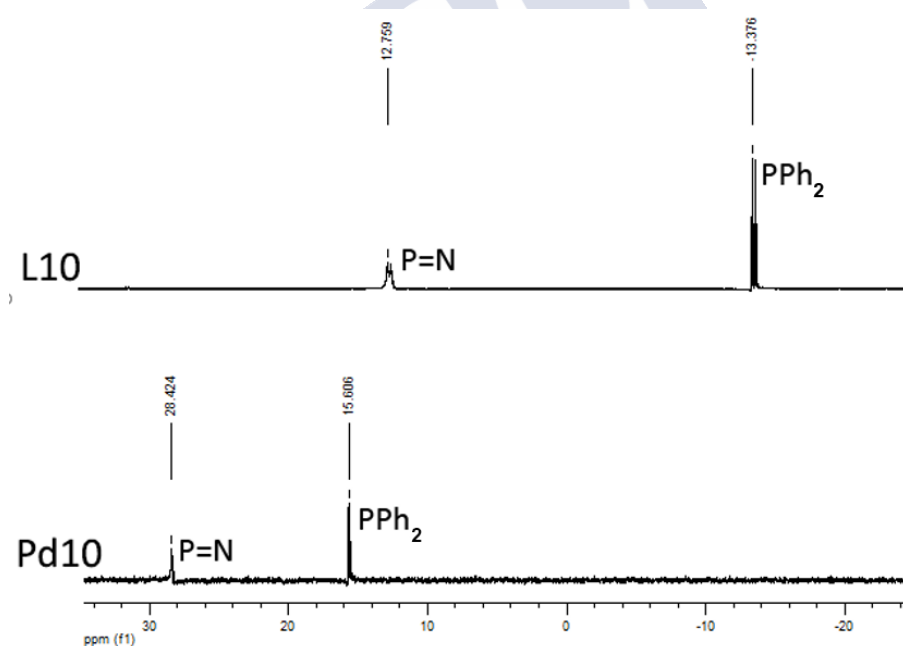


Figura 6.7. Espectros de RMN de  $^{31}P$  de **L10** y **Pd10**.

Por comparación con los datos encontrados en la bibliografía,<sup>123-128</sup> la asignación de los espectros de RMN de  $^{31}P$  de los complejos con coordinación (P, N), fue la opuesta a de los complejos con ligandos P-terminales, es decir, la

## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

señal a campo alto (8.2-16.7 ppm) se asignó al grupo  $\text{-PPh}_2$  y la señal a campo bajo (25.1-41.7 ppm) se asignó al grupo  $\text{P=N}$  (Tabla 6.3).

La posición de la señal debida al grupo  $\text{P=N}$  es sensible a la naturaleza del espaciador de la difosfina. Así, los derivados de *dppm* [**Pd1** (38.2 ppm), **Pd7** (40.9 ppm), **Pd8** (40.8 ppm) y el derivado orgánico **Pd11** (41.7 ppm)] muestran la señal  $\text{P=N}$  desplazada a campo bajo respecto a los análogos de *dppe* [**Pd9** (28.5 ppm), **Pd10** (28.4 ppm) y el derivado orgánico **Pd12** (25.1 ppm)]. La posición de la señal debida al grupo fosfina es menos sensible a la naturaleza del espaciador, aunque aparece a campo más alto para los derivados de *dppm* (8.2-12.9 ppm) que para los derivados de *dppe* (11.9-16.7 ppm).

En todos los casos, ambas señales doblete están muy desplazadas a campo bajo con respecto a las señales de los ligandos libres por el efecto de la coordinación (P, N), aunque este efecto es más pronunciado para el grupo de fosfina que para el grupo iminofosforano, como también ocurre en los ejemplos de la bibliografía.<sup>134f</sup> La magnitud del desplazamiento con respecto a los ligandos libres también depende de la naturaleza de la difosfina, siendo los cambios mayores para los derivados de *dppm* [ $\Delta(\text{PPh}_2) = 39.1\text{-}42.5$  ppm;  $\Delta(\text{P=N}) = 32.3\text{-}42.9$  ppm] que para los derivados de *dppe* [ $\Delta(\text{PPh}_2) = 24.1\text{-}29.1$  ppm;  $\Delta(\text{P=N}) = 9.9\text{-}22.0$  ppm]. Desafortunadamente, no hay diferencias claras entre los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  del derivado de *dppe* **Pd9**, con coordinación de puente (P, N), y los derivados de *dppe* **Pd10** y **Pd12**, con coordinación quelato (P, N). La única diferencia (aunque menor) es el menor desplazamiento de la señal  $\text{P=N}$  respecto al ligando libre en el complejo **Pd9** ( $\Delta = 9.9$  ppm), en comparación con los cambios encontrados para los otros complejos, **Pd10** ( $\Delta=15.8$  ppm) y **Pd12** ( $\Delta = 22.0$  ppm).

En todos los casos la magnitud de la constante de acoplamiento  $^2J_{\text{PP}}$  disminuye con la complejación, y la reducción es más pronunciada para los derivados de *dppe* ( $\Delta \approx -30$  Hz) que para las derivadas *dppm* ( $\Delta \approx -20$  Hz), como se muestra en la Tabla 6.3.

El complejo **Pd4** (*dppe*, coordinación puente) muestra un espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  discrepante, con señales de doblete a 24.3 y 37.6 ppm. Estas señales se asignaron de la misma forma que las de los otros complejos, es decir, la señal a campo alto (24.3 ppm) al grupo fosfina y la señal a campo bajo (37.6 ppm) al grupo iminofosforano. Esta última se encuentra más cercana a

los valores mostrados por los derivados de *dppm*. Esta discrepancia no puede atribuirse a su modo de coordinación puente (P, N), ya que el complejo **Pd9**, con el mismo modo de coordinación, muestra la señal P=N a un valor muy próximo a los de los complejos con ligandos quelato derivados de la difosfina *dppe*, tal como se ha indicado. El complejo **Pd4** también muestra una constante de acoplamiento discrepante de  $^2J_{PP}$ , 73.4 ppm, inesperadamente más alta que el ligando libre.

En conclusión, aunque los datos  $^{31}P$  están de acuerdo con las estructuras encontradas en estado sólido por cristalografía de rayos X, las similitudes entre los espectros de los diferentes complejos, independientemente del modo de coordinación del ligando, dificultan la asignación de las señales sin el conocimiento previo de las estructuras finales.

RMN $^{31}P$ (ppm)	PPh <sub>2</sub>	$\Delta PPh_2$	P=N	$\Delta P=N$	$J_{PP}$	$\Delta J_{PP}$
<b>Pd1</b>	8.2	39.1	38.2	32.3	32.7	-22
<b>Pd2</b>	20.5	50.6	17.5	8.4	8.6	-48.4
<b>Pd3</b>	20.6	51.1	2.1	5.3	13.9	-42.7
<b>Pd4</b>	24.3	39.1	37.6	27.9	73.4	27.0
<b>Pd5</b>	32.1	46.8	10.7	-0.5	56.7	10.0
<b>Pd6</b>	31.3	46.2	9.1	-0.8	56.6	8.9
<b>Pd7</b>	11.4	41.6	40.9	35.1	27.6	-23.2
<b>Pd8</b>	9.6	39.5	40.8	32.7	28.4	-24.3
<b>Pd9</b>	16.7	24.1	28.5	9.9	15.9	-33.4
<b>Pd10</b>	15.6	29.1	28.4	15.8	15.7	-30.3
<b>Pd11</b>	12.9	42.5	41.7	42.9	35.2	-16.8
<b>Pd12</b>	11.9	26.2	25.1	22.0	--	--

**Tabla 6.3.** Datos de RMN de  $^{31}P$  para los compuestos **Pd1-Pd12**.

Los espectros de RMN de  $^1H$  de los complejos de paladio muestran las mismas señales que los ligandos libres correspondientes, lo que demuestra la presencia de los ligandos en los complejos.

Los complejos con ligandos carborano, **Pd1-Pd10**, muestran a campo alto las señales debidas a los protones BH, como un multiplete ancho entre 0.71 y 3.27 ppm, típico de los derivados carborano. Los derivados que presentan átomos de carbono de la caja sin sustituir (**Pd1**, **Pd4**, **Pd7-Pd10**), muestran las señales Cc-H entre 4.38 y 6.16 ppm (Tabla 6.4), desplazadas a campo bajo en comparación con los ligandos libres. La magnitud de desplazamiento positivo parece reflejar la interacción Pd-N, ya que es menor

## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

para los complejos con ligandos puente (P, N), **Pd4** ( $\Delta = 1.36$  ppm) y **Pd9** ( $\Delta = 1.05$  ppm), que para los complejos con ligandos quelato (P, N), **Pd1** ( $\Delta = 1.43$  ppm), **Pd7** ( $\Delta = 2.13$  ppm), **Pd8** ( $\Delta = 3.36$  ppm) y **Pd10** ( $\Delta = 3.22$  ppm).

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN de todos los complejos de paladio, **Pd1-Pd12**, muestra las señales debidas a los protones alifáticos de los espaciadores de metileno (*dppm*) o etileno (*dppe*). Estas señales están ligeramente desplazadas con respecto a las señales correspondientes de los ligandos libres, pero en una magnitud diferente según el caso particular, sin una clara influencia del modo de coordinación del ligando. Los espectros de los complejos **Pd2**, **Pd5**, **Pd8** y **Pd10** también muestran la señal singlete debida al grupo metilo, a campo más alto, 1.27-2.18 ppm.

Finalmente, a campo más bajo aparecen las señales debidas a los protones aromáticos de los grupos fenilo, entre 6.74 y 8.42 ppm, aunque estas señales son menos informativas.

Compuesto	C <sub>caja</sub> -H	-CH <sub>2</sub> -		C <sub>caja</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>Pd1</b>	5.15	4.04		-
<b>Pd2</b>	-	2.20		1.27
<b>Pd3</b>	-	3.68		-
<b>Pd4</b>	5.09	1.94	4.52	-
<b>Pd5</b>	-	2.26	2.78	1.94
<b>Pd6</b>	-	2.09	2.63	-
<b>Pd7</b>	5.16	3.71		-
<b>Pd8</b>	6.05	3.13	4.46	2.11
<b>Pd9</b>	4.38	2.14	2.61	-
<b>Pd10</b>	6.16	2.52	3.49	2.18
<b>Pd11</b>	-	2.79	3.00	-
<b>Pd12</b>	-	1.26	2.14	-

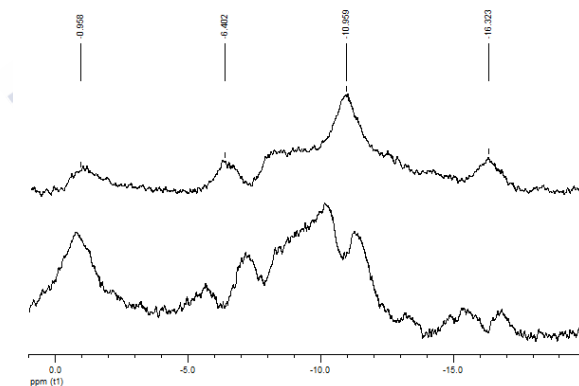
**Tabla 6.4.** Selección de datos de RMN de  $^1\text{H}$  para los compuestos **Pd1-Pd12**.

Los espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$  de los complejos de paladio con ligandos carborano, **Pd1-Pd10**, muestran resonancias anchas en el rango (-0.4) - (-17.9) ppm, lo que demuestra la presencia de la unidad *closo*-carborano. Los complejos con ligandos B-carboranilo [(-0.4) - (-17.9) ppm] muestran rangos más amplios que los complejos con ligandos de C-carboranilo [(-3.9) - (-17.1) ppm], aunque en menor medida que los ligandos libres (ver Sección 5.3). Los espectros de los derivados B3-carboranilo **Pd7-Pd10**, muestran la señal del átomo de boro B3 a campo alto [(-0.4) - (-1.2) ppm] (Tabla 6.5). Tal como se

comentó en el caso de los ligandos libres, esta señal B3 se localiza con facilidad, por comparación entre los espectros acoplado y desacoplado de protón (Figura 6.8). Esta señal aparece desplazada con respecto a la señal del ligando libre correspondiente (1.3-2.1 ppm), por efecto de la coordinación Pd-N.

Compuesto	Rango $^{11}\text{B}$ RMN/ ppm	
<b>Pd1</b>	-13	-8.2
<b>Pd2</b>	-17.1	-4
<b>Pd3</b>	-13.2	-8.3
<b>Pd4</b>	-12.7	-6.7
<b>Pd5</b>	-12.3	-5.2
<b>Pd6</b>	-13.8	-5.7
<b>Pd7</b>	-17,9	-1,2
<b>Pd8</b>	-16,7	-0,4
<b>Pd9</b>	-17.1	-3.9
<b>Pd10</b>	-15.1	0.6

**Tabla 6.5.** Datos de RMN de  $^{11}\text{B}$  para los compuestos **Pd1-Pd10**.



**Figura 6.8.** Espectros de RMN de  $^{31}\text{B}$  de **Pd8** desacoplado y acoplado de protón.

Las estequiometrías de los complejos **Pd1-Pd12** también se confirmaron mediante espectrometría de masas (MALDI-TOF).

Los espectros de masas de los complejos de paladio **Pd1-Pd12** muestran en todos los casos picos asociados con fragmentos de las moléculas (Tabla 6.6), lo que demuestra la formación de los nuevos compuestos de coordinación. Sin embargo, la naturaleza dímera de los compuestos **Pd2-Pd6** y **Pd9** no es fácil de probar mediante espectrometría de masas. Los espectros MALDI-TOF sólo



## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

muestran picos asociados con fragmentos del dímero en el caso de **Pd5** y **Pd9**. Para el resto de los complejos con estructura dímica, la técnica ESI detecta picos asociados con las especies dímicas. Incidentalmente, los espectros MALDI de los compuestos monómeros **Pd7** y **Pd11** también muestran picos asociados con especies dímicas, por lo que los espectros de masas no resultan muy informativos.

Compuesto	MALDI-TOF	Compuesto	MALDI-TOF
<b>Pd1</b>	682.1	<b>Pd7</b>	1401.0
<b>Pd2</b>	697.1	<b>Pd8</b>	697.0
<b>Pd3</b>	759.2	<b>Pd9</b>	1430.2
<b>Pd4</b>	697.4	<b>Pd10</b>	711.2
<b>Pd5</b>	1494.3	<b>Pd11</b>	1421.0
<b>Pd6</b>	773.3	<b>Pd12</b>	742.0

**Tabla 6.6.** Datos de espectrometría de masas MALDI para **Pd1-Pd12**.

### 6.3.1 Descripción de las estructuras cristalinas de **Pd1-Pd12**.

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de todos los compuestos de coordinación de paladio con los ligandos fosfina-iminofosforano, compuestos **Pd1-Pd12**. Las estructuras moleculares de los doce compuestos están relacionadas, por lo que serán discutidas de forma conjunta.

La mayoría de las estructuras cristalinas de estos compuestos contiene moléculas del disolvente usado en los procesos de cristalización. Así, la estructura cristalina de **Pd1** contiene 2.2 moléculas de acetonitrilo por unidad asimétrica (dos moléculas y una fracción de otra, 20%); las estructuras de **Pd2**, **Pd3**, **Pd5**, **Pd6** y **Pd7** contienen 2, 1, 3, 1.5 y 0.5 moléculas de diclorometano por unidad asimétrica, respectivamente; la estructura de **Pd5** contiene dos moléculas de acetato de etilo por unidad asimétrica; y las estructuras de **Pd11** y **Pd12** contienen dos y una moléculas de cloroformo por unidad asimétrica, respectivamente. Los contenidos de las redes cristalinas se reflejan en la tabla de datos cristalográficos (Tabla 6.7). En cualquier caso, las moléculas de disolvente están alojadas en huecos de las redes cristalinas y no interaccionan

con los compuestos de coordinación, por lo que no serán tenidas en cuenta en la discusión.

Las Figuras 6.2, 6.3 y 6.4 (páginas 69 y 70) muestra perspectivas de los compuestos **Pd1-Pd12** con el esquema de numeración empleado en cada caso. La Tabla 6.8 recoge una selección de distancias de enlace, mientras que las Tablas 6.9 y 6.10 recogen una selección de ángulos de enlace para estos compuestos. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las Tablas S3-S26, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto). La unidad asimétrica de todas las estructuras cristalinas presenta una molécula de complejo, excepto en los casos de **Pd1** y **Pd12**, que presentan dos moléculas. Por esta razón, los parámetros estructurales para estos compuestos aparecen duplicados en las tablas (un valor por cada molécula independiente por simetría). En el caso del compuesto **Pd4** los parámetros estructurales aparecen también duplicados en las tablas debido al carácter dímero del compuesto. Hay que destacar que, aunque los compuestos **Pd2**, **Pd3**, **Pd5**, **Pd6** y **Pd9** también son dímeros, en estos casos las dos unidades  $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$  son equivalentes por simetría, por lo que las distancias aparecen una vez en las tablas (ver operaciones de simetría en Tabla 6.8). El compuesto **Pd4** presenta desorden en los clústeres carborano, similar al descrito para **L4**, por lo que los valores que implican al carbono desordenado del clúster aparecen duplicados en las tablas.

Las estructuras cristalinas de los complejos de paladio se pueden agrupar en tres clases diferentes de acuerdo con el modo de coordinación de los ligandos: (i) complejos dímeros con dos ligandos P-terminales; (ii) complejos dímeros con dos ligandos puente (P, N) y (iii) complejos monómeros con un ligando quelatante (P, N).

**(i) Ligandos P-terminales.** Los compuestos **Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6** (Figura 6.2, página 69) son complejos neutros dinucleares de paladio (II) con un puente cloruro ( $\mu\text{-Cl}$ ), dos ligandos cloruro terminales equivalentes y dos ligandos carboranil-fosfina-iminofosforano equivalentes con coordinación P-terminal (**L2**, **L3**, **L5** y **L6**, respectivamente). Los ligandos equivalentes están relacionados en los cuatro casos por un centro de inversión (operaciones de simetría en Tabla 6.8). Los ligandos que muestran este modo de coordinación son derivados C-carboranilo disustituidos con un grupo fosfina-iminofosforano en un átomo de carbono de la caja y un grupo metilo (**L2**, **L5**) o fenilo (**L3**, **L6**)

## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

en el otro átomo de carbono de la caja. La longitud del espaciador de la difosfina (metileno para **L2** y **L3**; etileno para **L5** y **L6**) no afecta al modo de coordinación del ligando. El centro de inversión, en el punto medio de la línea que une los dos átomos de paladio, refleja la planaridad de los anillos de cuatro miembros centrales,  $[(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}_2]$ , y la disposición *anti* de los ligandos terminales alrededor del anillo central  $\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ . Cada átomo de paladio presenta un entorno de coordinación  $[\text{PCl}_3]$  en una geometría plano-cuadrada distorsionada. La principal fuente de distorsión con respecto a la geometría ideal es la formación del anillo central  $[(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}_2]$  [rango Cl-Pd-Cl#1: 84.04(5)-85.72(3)°]. El plano de coordinación  $[\text{PdPCl}_3]$  es esencialmente plano en todos los casos [rms: 0.0735 Å (**Pd2**), 0.0602 Å (**Pd3**), 0.0142 Å (**Pd5**), 0.0142 Å (**Pd6**)]. El efecto de la longitud de la cadena del esqueleto de la difosfina sólo se refleja en la conformación de los ligandos carborano. En el caso de los derivados *dppm* **Pd2** y **Pd3**, las cajas de carborano ocupan el espacio por encima y por debajo del anillo central  $[(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}_2]$ , con los sustituyentes metilo (**Pd2**) y fenilo (**Pd3**) apuntando hacia este anillo. En el caso de los derivados de *dppe*, las cajas de carborano apuntan hacia afuera del anillo central, mientras que el espacio por encima y por debajo de este anillo está ocupado por moléculas de disolvente (acetato de etilo para **Pd5** y diclorometano para **Pd6**). Hay que destacar que las estructuras cristalinas de **Pd2** y **Pd3** también contienen moléculas de diclorometano en los huecos de la red, por lo que la conformación diferente no puede atribuirse a un efecto del disolvente.

En el caso de los ligandos carboranilo P-terminales, los parámetros estructurales que implican el átomo de nitrógeno del grupo iminofosforano no se ven afectados por la coordinación del ligando al metal. Como se mencionó para el ligando libre **L4**, la falta de coordinación del átomo de nitrógeno le permite participar en la unión *exo- $\pi$*  con el átomo de carbono de la caja directamente unido, lo que alarga las distancias Cc-Cc [rango: 1.767(3)-1.795(8) Å], y acorta las distancias N-Cc [1.364(7)-1.388(3) Å]. La no coordinación del átomo de nitrógeno también se refleja en las distancias P-N de los grupos iminofosforano, que presentan valores cortos [1.568(3)-1.586(2) Å, valor medio: 1.577 Å], y también en ángulos abiertos Cc-N-P [127.5(2)-132.7(2)°, valor medio: 129.8°]. Todos estos parámetros (distancias Cc-Cc, N-Cc y P-N; ángulos Cc-N-P) son muy similares a los encontrados para el ligando libre **L4** (ver Sección 5.3.1) y para otros ligandos carboranil-iminofosforano no

coordinados encontrados en la bibliografía,<sup>62,100,101</sup> especialmente para los derivados de trifeniliminofosforano de metil y fenilcarborano.<sup>100</sup>

Las distancias Pd-P [rango: 2.2099(7)-2.2262(6) Å, valor medio: 2.2184 Å], *trans* a un átomo de cloro puente, son las esperadas para este tipo de geometría. Casi los mismos valores se encuentran en dímeros de paladio similares con fosfinas terminales, especialmente en el caso de fosfinas relacionadas (Ph<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>-), como por ejemplo [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Pr)]<sub>2</sub>, 2.227 Å,<sup>141a</sup> o [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub>, 2.221 Å.<sup>141b</sup> El efecto de la coordinación del fósforo del grupo fosfina al metal también se refleja en las distancias de enlace P-C. Así, aunque las distancias P(V)-C que afectan al fósforo del grupo iminofosforano no se ven afectadas por la coordinación del ligando [P(V)-C(Ph): 1.795(2)-1.806(3) Å; P(V)-C(CH<sub>2</sub>): 1.815(3)-1.820(3)], las distancias P(fosfina)-C [P(III)-C(Ph): 1.799(3)-1.818(5) Å; P(III)-C(CH<sub>2</sub>): 1.815(3)-1.830(2) Å] son más cortas que las encontradas para el ligando libre **L4** [1.835(2) y 1.858(2) Å, respectivamente] y más similares a distancias P(V)-C.

En conclusión, la presencia del resto carboranil-iminofosforano no coordinado no afecta las capacidades de coordinación del grupo fosfina del ligando, que se comporta como un ligando fosfina terminal típico.

Las distancias de enlace Pd-Cl dependen del modo de coordinación del ligando cloruro y del átomo dador situado en posición *trans* (influencia *trans*). Las distancias Pd-Cl más cortas corresponden al ligando cloruro terminal, *trans* a un ligando cloruro puente [2.2674(14)-2.2853 (8) Å, valor medio: 2.2734 Å]. Las otras dos distancias Pd-Cl son diferentes (puente cloro asimétrico) debido a la diferente influencia *trans* del grupo de fosfina y del ligando cloruro terminal. Las distancias de enlace Pd-Cl *trans* al fósforo del grupo fosfina son más largas [2.4209(7)-2.4291(14) Å, valor medio: 2.4235 Å] y las distancias de enlace Pd-Cl *trans* al ligando cloruro terminal son más cortas, [2.3202(6)-2.3486 (8) Å, valor medio: 2.3286 Å]. El mismo patrón de distancias Pd-Cl se encuentra en la bibliografía para dímeros de paladio similares con fosfinas terminales, por ejemplo [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Pr)]<sub>2</sub> [2.268, 2.444 y 2.321 Å, respectivamente],<sup>141a</sup> o [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub>, [2.273, 2.412 y 2.315 Å, respectivamente].<sup>141a</sup>

6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

	<b>Pd1-(1.1 MeCN)</b>	<b>Pd2-(4 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>	<b>Pd3-(2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>	<b>Pd4-(3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>
Fórmula emp.	C <sub>29</sub> H <sub>36.30</sub> B <sub>10</sub> N <sub>2.1</sub> P <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Pd	C <sub>60</sub> H <sub>78</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Cl <sub>12</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>68</sub> H <sub>78</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>59</sub> H <sub>76</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> Pd <sub>2</sub>
Masa mol. (g/mol)	764.04	1805.52	1759.80	1720.59
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Longitud onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico	Monoclinico	Triclinico
Grupo espacial	P-1	P-1	P2(1)/n	P-1
a (Å)	14.3478(5)	10.0348(9)	9.6471(8)	13.3812(6)
b (Å)	15.2150(6)	12.5745(13)	20.3872(16)	15.1896(8)
c (Å)	17.8257(6)	17.0634(17)	20.3717(15)	20.6714(11)
α (°)	90.742(2)	108.249(6)	90	84.856(3)
β (°)	100.401(2)	95.507(6)	100.521(3)	77.425(3)
γ (°)	109.907(2)	98.630(6)	90	85.762(3)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3587.1(2)	1998.1(3)	3939.3(5)	4077.9(4)
Z	4	1	2	2
Coef. Abs. (mm <sup>-1</sup> )	0.781	0.971	0.852	0.885
Tamaño del cristal	0.45x0.12x0.06	0.22x0.05x0.04	0.45x0.10x0.06	0.25x0.07x0.06
Ref.	56187/14618	63178/8784	36811/7760	67799 /16052
recogidas/únicas	[R(int)= 0.0726]	[R(int)=0.0707]	[R(int)=0.0527]	[R(int)=0.0910]
Datos/restr./parám.	14618/62/926	8784/0/452	7760/0/470	16052/60/874
Bondad ajuste (F <sup>2</sup> )	1.010	1.037	1.026	1.026
Índices R finales	R1=0.0423;	R1=0.0371;	R1=0.0402;	R1=0.0825;
[I>2σ(I)]	wR <sup>2</sup> = 0.0766	wR <sup>2</sup> =0.0783	wR <sup>2</sup> =0.0882	wR <sup>2</sup> =0.1791
Índices R (todos los datos)	R1=0.0705;	R1=0.0603;	R1=0.0576;	R1=0.1285;
	wR <sup>2</sup> =0.0867	wR <sup>2</sup> =0.0866	wR <sup>2</sup> =0.0958	wR <sup>2</sup> =0.2001

Tabla 6.7. Datos cristalográficos para Pd1-Pd12.

	<b>Pd5 (2 AcOEt)</b>	<b>Pd6 (3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>	<b>Pd7 (0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>	<b>Pd8</b>
Fórmula emp.	C <sub>74</sub> H <sub>106</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>71</sub> H <sub>84</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>27,5</sub> H <sub>34</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> Pd	C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Pd
Masa mol. (g/mol)	1846.28	1872.78	761.34	732.91
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Longitud onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c	P2(1)/c	P b c n	P2(1)/c
a (Å)	10.7366(6)	16.053(3)	16.5388(16)	12.4520(8)
b (Å)	12.1515(7)	10.8382(17)	15.5576(14)	16.2137(8)
c (Å)	35.5344(16)	24.758(4)	26.972(2)	17.6328(11)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	98.497(3)	90.992(11)	90	109.186(4)
γ (°)	90	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	4585.1(4)	4306.8(12)	6940.0(11)	3362.2(4)
Z	2	2	8	4
Coef. Abs. (mm <sup>-1</sup> )	0.629	0.844	0.880	0.829
Tamaño del cristal	0.26x0.16x0.04	0.30x0.10x0.02	0.62 x 0.04 x 0.03	0.42x0.23x0.11
Ref.	83491 / 11381	53010/8176	47928/6592	77182/10260
recogidas/únicas	[R(int)]=0.0558]	[R(int)]=0.1257]	[R(int)]= 0.1230]	[R(int)=0.0785]
Datos/restr./parám.	11381/0/613	8176/6/505	6592/668/502	10260/0/402
Bondad ajuste (F <sup>2</sup> )	1.026	1.024	1.056	1.048
Índices R finales	R1=0.0374;	R1=0.0589;	R1=0.0621;	R1=0.0362;
[>2σ(I)]	wR <sup>2</sup> =0.0770	wR <sup>2</sup> =0.1450	wR <sup>2</sup> = 0.0976	wR <sup>2</sup> =0.0708
Índices R (todos los datos)	R1=0.0566;	R1=0.1066;	R1=0.1124;	R1=0.0564;
	wR <sup>2</sup> =0.0845	wR <sup>2</sup> =0.1707	wR <sup>2</sup> =0.1125	wR <sup>2</sup> =0.0764

**Tabla 6.7 (Cont).** Datos cristalográficos para **Pd1-Pd12**.

## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

	<b>Pd9</b>	<b>Pd10</b>	<b>Pd11:(2 CHCl<sub>3</sub>)</b>	<b>Pd12:(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>
Fórmula emp.	C <sub>56</sub> H <sub>70</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Pd	C <sub>39</sub> H <sub>33</sub> NP <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> Pd	C <sub>39</sub> H <sub>34</sub> NP <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> Pd
Masa mol. (g/mol)	1465.82	746.93	967.60	862.26
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Longitud onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P2(1)/n	P2(1)/n	P2(1)/c	P -1
a (Å)	9.5983(6)	13.9797(8)	15.7503(16)	14.3610(19)
b (Å)	14.0880(8)	17.9443(9)	15.9367(16)	14.980(2)
c (Å)	24.6872(16)	14.9517(9)	17.0977(16)	21.960(3)
α (°)	90	90	90	89.184(6)
β (°)	100.919(4)	114.270(4)	107.832(5)	77.619(5)
γ (°)	90	90	90	62.086(6)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3277.8(4)	3419.2(3)	4085.5(7)	4057.1(9)
Z	2	4	4	4
Coef. Abs. (mm <sup>-1</sup> )	0.850	0.816	1.086	0.893
Tamaño del cristal	0.52x0.16x0.07	0.38x0.30x0.03	0.60x0.09x0.03	0.79x0.11x0.06
Ref.	32271/7839	198286/10434	60588/8352	124620/15906
recogidas/únicas	[R(int)]=0.0424]	[R(int)]=0.0650]	[R(int)]=0.0864]	[R(int)]=0.0519]
Datos/restr./parám.	7839/0/405	10434/0/411	8352/0/460	15906/0/865
Bondad ajuste (F <sup>2</sup> )	1.040	1.053	1.013	1.022
Índices R finales	R1=0.0341;	R1=0.0313;	R1=0.0422;	R1=0.0425;
[>2σ(I)]	wR <sup>2</sup> =0.0762	wR <sup>2</sup> =0.0681	wR <sup>2</sup> =0.0766	wR <sup>2</sup> =0.0942
Índices R (todos los datos)	R1=0.0460;	R1=0.0427;	R1=0.0797;	R1=0.0618;
	wR <sup>2</sup> =0.0816	wR <sup>2</sup> =0.0732	wR <sup>2</sup> =0.0885	wR <sup>2</sup> =0.1028

Tabla 6.7 (Cont). Datos cristalográficos para Pd1-Pd12.

	Pd-N	Pd-P	Pd-Cl1	Pd-Cl2	Pd-Cl2 <sup>#1</sup>	P=N	N-Cc/B	Cc-Cc
<b>Pd1*</b>	2.132(3)	2.2248(10)	2.2948(9)	2.3725(9)	----	1.628(3)	1.417(4)	1.680(5)
	2.118(3)	2.2219(9)	2.2888(9)	2.3717(9)	----	1.621(3)	1.430(4)	1.665(5)
<b>Pd2</b>	----	2.2099(7)	2.2853(8)	2.3486(8)	2.4209(7)	1.586(2)	1.388(3)	1.769(4)
<b>Pd3</b>	----	2.2120(8)	2.2699(9)	2.3251(8)	2.4210(8)	1.568(3)	1.366(4)	1.786(5)
<b>Pd4**</b>	N1: 2.154(6)	P4: 2.217(2)	C1: 2.302(2)	C12: 2.2922(19)	----	1.619(6)	1.409(9)	1.705(12), 1.702(10)\$
	N2: 2.180(6)	P2: 2.238(2)	C3: 2.296(2)	C4: 2.3166(19)	----	1.626(6)	1.416(10)	1.685(11), 1.693(12)\$
<b>Pd5</b>	----	2.2262(6)	2.2712(6)	2.3202(6)	2.4231(6)	1.577(2)	1.373(3)	1.767(3)
<b>Pd6</b>	----	2.2255(15)	2.2674(14)	2.3207(14)	2.4291(14)	1.575(5)	1.364(7)	1.795(8)
<b>Pd9</b>	2.148(2)	P2 <sup>#1</sup> : 2.2339(7)	2.2948(7)	2.3114(6)	----	1.596(2)	1.441(3)	1.617(4)
<b>Pd7</b>	2.103(4)	2.2258(17)	2.3012(16)	2.3878(17)	----	1.606(4)	1.437(8)	1.628(7)
<b>Pd8</b>	2.0972(17)	2.2243(6)	2.2908(6)	2.4023(6)	----	1.6075(18)	1.461(3)	1.623(3)
<b>Pd10</b>	2.1203(14)	2.2278(5)	2.2883(5)	2.3940(5)	----	1.6165(15)	1.444(2)	1.623(3)
<b>Pd11</b>	2.059(3)	2.2135(10)	2.2999(10)	2.3789(9)	----	1.605(3)	1.430(4)	----
<b>Pd12*</b>	2.072(3)	2.2334(10)	2.3074(9)	2.3670(10)	----	1.615(3)	1.434(5)	----
	2.076(3)	2.2272(10)	2.3145(9)	2.3644(10)	----	1.611(3)	1.442(4)	----

**Tabla 6.8.** Selección de distancias (Å) de enlace para **Pd1-Pd12**. \*Dos moléculas por unidad asimétrica; \*\*dímero; \$Desorden en el clúster [los valores que implican al carbono de la caja desordenado, C(2), aparecen dos veces]. Operaciones de simetría:

**Pd2** #1: -x+1,-y+1,-z+1; **Pd3** #1: -x+1,-y,-z+1; **Pd5** #1: -x+1,-y,-z; **Pd6** #1: -x+2,-y+1,-z+1.



6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

	P2-Pd-Cl1	P2-Pd-Cl2	P2-Pd-Cl2 <sup>#1</sup>	Cl1-Pd-Cl2	Cl1-Pd-Cl2 <sup>#1</sup>	Cl2-Pd-Cl2 <sup>#1</sup>	C1/B3-N1-P1
<b>Pd2</b>	92.83(3)	90.37(3)	175.52(3)	170.52(3)	90.70(3)	85.72(3)	127.5(2)
<b>Pd3</b>	86.96(3)	95.09(3)	178.22(3)	172.54(3)	92.43(3)	85.31(3)	132.7(2)
<b>Pd5</b>	89.07(2)	94.95(2)	178.54(2)	175.51(2)	91.18(2)	84.75(2)	128.05(16)
<b>Pd6</b>	88.75(5)	94.13(5)	178.15(5)	175.30(5)	93.09(5)	84.04(5)	130.9(4)

**Tabla 6.9.** Selección de ángulos ( $\theta$ ) de enlace para **Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6** (coordinación P-terminal). \* Dos moléculas por unidad asimétrica; \*\* dímero. Operaciones de simetría: **Pd2** #1: -x+1,-y,-z+1; **Pd3** #1: -x+1,-y,-z+1; **Pd5** #1: -x+1,-y,-z; **Pd6** #1: -x+2,-y+1,-z+1.

	P-Pd-N	P-Pd-Cl1	P-Pd-Cl2	N-Pd-Cl1	N-Pd-Cl2	Cl1-Pd-Cl2	Cc/B-N-P
<b>Pd1*</b>	90.51(8)	86.34(3)	174.51(4)	176.57(8)	92.34(8)	90.91(3)	125.4(2)
	88.13(8)	88.36(3)	177.73(3)	176.06(8)	92.69(8)	90.89(3)	126.0(2)
<b>Pd4**</b>	174.95(16)	92.62(8)	87.34(7)	89.97(17)	90.14(17)	178.96(8)	124.8(5)
	174.60(18)	Cl3: 86.48(7)	Cl4: 94.79(7)	Cl3: 90.02(18)	Cl4: 88.86(18)	177.65(7)	124.0(5)
<b>Pd7</b>	89.45(13)	87.18(6)	179.47(6)	176.58(13)	90.68(13)	92.69(7)	125.2(4)
<b>Pd8</b>	89.95(5)	86.65(2)	171.618(18)	172.74(4)	91.62(5)	92.68(2)	124.30(15)
<b>Pd9</b>	175.35(6)	90.50(2)	88.88(2)	90.41(6)	90.19(6)	179.34(2)	125.71(18)
<b>Pd10</b>	94.76(4)	84.958(18)	174.793(18)	178.02(4)	89.77(4)	90.599(18)	122.92(12)
<b>Pd11</b>	88.34(9)	87.22(4)	173.40(4)	173.76(9)	91.80(9)	93.11(3)	120.3(2)
<b>Pd12*</b>	92.27(9)	87.50(3)	175.64(3)	178.54(9)	91.56(8)	88.61(3)	117.3(2)
	92.39(8)	Cl3: 86.10(3)	Cl4: 173.47(3)	Cl3: 177.83(8)	Cl4: 92.91(8)	88.70(3)	117.0(2)

**Tabla 6.10.** Selección de ángulos ( $^{\circ}$ ) de enlace para **Pd1**, **Pd4**, **Pd7-Pd12** [coordinación (P, N)]. \* Dos moléculas por unidad asimétrica; \*\* dímero.

## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

(ii) **Ligandos puente (P, N)**. Los compuestos **Pd4** y **Pd9** (Figuras 6.2 y 6.3, páginas 69 y 70) son complejos dinucleares neutros de paladio (II) en los que cada átomo metálico se coordina a dos ligandos cloro terminales mutuamente *trans* y a los átomos dadores de fósforo y nitrógeno de dos ligandos carboranil-fosfina-iminofosforano (**L4** y **L9**, respectivamente), que actúan como ligandos puente (P, N) entre los dos átomos de paladio del dímero. Los ligandos que muestran este modo de coordinación son derivados de *dppf* con el sustituyente fosfina-iminofosforano conectado a un átomo de carbono de la caja (**L4**) o al átomo de boro B3 (**L9**), y sin otros sustituyentes en los átomos de carbono de la caja. La coordinación de ambos ligandos carborano puente forma un anillo de doce miembros. En el caso del compuesto **Pd9**, el dímero de paladio muestra un centro de inversión en el punto medio de la línea que une los dos átomos de paladio (operación de simetría #1:  $-x+1, -y+1, -z+1$ ). Por lo tanto, los entornos de coordinación de los dos átomos metálicos en **Pd9** son equivalentes de simetría.

En ambos casos, **Pd4** y **Pd9**, cada átomo de paladio presenta un entorno de coordinación  $[PnCl_2]$  en una geometría plano-cuadrada. No hay fuentes obvias de distorsión, por lo que las geometrías en ambos casos se aproximan a la geometría regular, especialmente en el caso del dímero centrosimétrico **Pd9**. La única distorsión, en ambos casos, es que los enlaces Pd-P están ligeramente doblados con respecto al plano de coordinación, hacia afuera del anillo central de doce miembros. Por lo tanto, los ángulos *trans* P-Pd-N están más distorsionados  $[174.60(18)-175.35(6)^\circ]$  que los ángulos *trans* Cl-Pd-Cl  $[177.65(7)-179.34(2)^\circ]$ . Debido al centro de inversión de **Pd9**, los planos de coordinación de ambos átomos metálicos son paralelos (rms: 0.0411 Å; ángulo entre planos:  $0^\circ$ ) y están perfectamente alineados (ángulo de torsión Cl1-Pd1-Pd1<sup>#1</sup>-Cl1<sup>#1</sup>:  $180^\circ$ ), mientras que en el caso de **Pd4**, los planos de coordinación no son paralelos [rms-Pd(1): 0.0480 Å; rms-Pd(2): 0.0536 Å; ángulo entre planos:  $13.10(11)^\circ$ ] ni están alineados [ángulo de torsión Cl1-Pd1-Pd2-Cl3:  $149.45(8)^\circ$ ].

Los ligandos cloruro terminales, mutuamente *trans*, muestran distancias Pd-Cl en el rango 2.2922(19)-2.3166(19) Å, valor medio: 2.3067 Å, muy cercanas al valor medio de 2.3032 Å que se encuentra en la Base de Datos de Cambridge para enlaces Pd-Cl mutuamente *trans*. Los valores de las distancias de enlace Pd-N [rango: 2.148(2)-2.180(6) Å, valor medio: 2.160 Å] y Pd-P [rango: 2.217(2)-2.238(2) Å, valor medio: 2.2296 Å], situadas mutuamente *trans*, son comparables con las encontradas en la bibliografía para complejos de paladio (II) con un entorno *trans*-

[ $\text{PNCl}_2$ ], con ligandos fosfina y ligandos de dadores de nitrógeno ( $\text{sp}^2$ ) (48 estructuras, CSD). Los valores encontrados en la bibliografía para las distancias Pd-N, 2.078-2.207 Å, son ligeramente más cortos que los encontrados para **Pd4** y **Pd9**, y los valores encontrados para las distancias Pd-P, 2.219-2.271 Å, son ligeramente más largos, aunque algunos ejemplos de la bibliografía incluyen trialquilfosfinas terminales, más dadoras. Por lo tanto, los datos indican que el átomo de nitrógeno carboranil-iminofosforano presenta una capacidad coordinante reducida en comparación con ligandos orgánicos dadores de nitrógeno, lo que se refleja en enlaces Pd-N más largos y en enlaces Pd-P (en posición *trans*) más cortos. De hecho, las distancias de Pd-P encontradas para **Pd4** y **Pd9** son sólo un poco más largas que las encontradas en los dímeros de paladio con ligandos P-terminales, **Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6** [valor medio: 2.2184 Å], *trans* a ligandos cloro puente, que son dadores muy débiles (ver más arriba).

La coordinación (P, N) de los ligandos de fosfina-iminofosforano también se refleja en otros parámetros estructurales. Así, tal como se mencionó anteriormente para los dímeros con ligandos P-terminales, la coordinación Pd-P(fosfina) reduce las distancias de enlace P(fosfina)-C, pero no afecta a las distancias de enlace P(iminofosforano)-C. La coordinación Pd-N también afecta a algunos parámetros estructurales que implican al átomo de nitrógeno. Así, la coordinación Pd-N debilita el enlace P-N,<sup>133</sup> lo que se refleja en distancias de enlace PN [1.596(2)-1.626(6) Å] más largas que las encontradas para ligandos carboranil-iminofosforano libres, como los ejemplos recogidos en la bibliografía [1.5659(17)-1.5870(16) Å],<sup>62,100,101</sup> el ligando libre **L4**, 1.587(2) Å, o los complejos P-terminales discutidos anteriormente **Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6**, [1.568(3)-1.586(2) Å]. Un análisis más detallado también revela diferencias menores entre el derivado **Pd4**, con el átomo de nitrógeno conectado al átomo de carbono de la caja, Cc-NP [PN: 1.619(6) Å, 1.626(6) Å], y el derivado **Pd9**, con el átomo de nitrógeno conectado a un átomo de boro, B3-NP [PN: 1.596(2) Å]. Los datos indican una interacción ligeramente más fuerte para la conexión B3-NP. Este valor más corto encontrado para **Pd9** es más similar a los valores depositados (CSD) para complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforanos orgánicos (P, N) quelantes [23 estructuras publicadas, rango: 1.574-1.627 Å, valor medio: 1.600 Å].<sup>133,134</sup> En el caso del compuesto **Pd4**, con una conexión Cc-NP, la coordinación Pd-N también afecta las distancias de los enlaces Cc-Cc y Cc-N, ya que compite con el enlace *exo-π* a los átomos de carbono de la caja. Las distancias Cc-Cc no se comentarán, ya que las dos unidades carborano presentan desorden en el

## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

clúster,<sup>62</sup> pero los valores largos de los enlaces Cc-N [1.409(9), 1.416(10) Å] en comparación con los encontrados en la bibliografía para C-carboranil-iminofosforanos libres [rango: 1.339 (2)-1.373(3) Å]<sup>62,100,101</sup> indican claramente esta competencia. En el caso del compuesto **Pd9**, con una conexión B3-NP y sin átomos dadores en los átomos de carbono de la caja, la distancia Cc-Cc es muy corta, 1.617 (4) Å, incluso más corta que el valor encontrado para *o*-carborano libre [distancia Cc-Cc: 1.630 Å].<sup>142</sup> El valor de la distancia B-N, 1.441 (3) Å, es más largo que el valor medio de 1.379 Å encontrado para los ligandos de boril-iminofosforano orgánico libre (20 estructuras, CSD).

Finalmente, la coordinación Pd-N se refleja también en ángulos Cc/B3-N-P cerrados [124.0(5)-125.71(18)°, valor medio: 124.8°] en comparación con el valor encontrado para el ligando libre **L4**, 129.62 (15) Å, o para los complejos P-terminales **Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6**, valor medio: 129.8°.

(iii) **Ligandos quelatantes (P, N)**. Los compuestos **Pd1**, **Pd7**, **Pd8**, **Pd10**, **Pd11** y **Pd12** (Figuras 6.2, 6.3 y 6.4, páginas 69 y 70) son complejos monómeros neutros de paladio (II) en los que el átomo metálico se coordina a dos ligandos cloruro terminales mutuamente *cis* y a los átomos dadores de fósforo y nitrógeno de un ligando fosfina-iminofosforano (**L1**, **L7**, **L8**, **L10**, **L11** y **L12**, respectivamente) que actúa como ligando quelatante (P, N). Los ligandos carborano que muestran este modo de coordinación son derivados de *dppm* (espaciador metileno) con el sustituyente fosfina-iminofosforano en un átomo de carbono de caja (**L1**) o en el átomo de boro B3 (**L7**) y sin otros sustituyentes en los átomos de carbono de caja, es decir los análogos *dppm* de **Pd4** y **Pd9** (dímeros con ligandos puente, ver más arriba). La coordinación quelato también la muestran los ligandos carborano con el sustituyente fosfina-iminofosforano en el átomo de boro B3 y un grupo metilo en un átomo de carbono de la caja, independientemente de si el espaciador de la difosfina es metileno (*dppm*, **Pd8**) o etileno (*dppe*, **Pd10**). Este último compuesto, **Pd10**, presenta el único ligando carborano derivado de *dppe* que muestra el modo de coordinación quelato (P, N). Finalmente, los complejos de comparación que incluyen los ligandos orgánicos **L11** y **L12** (complejos **Pd11** y **Pd12**), también muestran el modo de coordinación quelato.

La coordinación de los ligandos quelatantes (P, N) da lugar a anillos quelato de cinco miembros en el caso de los derivados de *dppm* (**Pd1**, **Pd7**, **Pd8** y **Pd11**) y a anillos quelato de seis miembros en el caso de los derivados de *dppe* (**Pd10** y **Pd12**). Los anillos quelato presentan una conformación de sobre. En los anillos de

cinco miembros formados por los derivados de *dppm*, el fragmento N1-Pd1-P2-C es plano [rms: 0.0449 y 0.1451 Å para **Pd1**; 0,0673 Å para **Pd7**; 0,0283 Å para **Pd8**; 0.0185 Å para **Pd11**] y forma un ángulo de 53.19(16)° y 49.83(18)° (**Pd1**), 53.85(23)° (**Pd7**), 50.07(9)° (**Pd8**) y 43.96(16)° (**Pd11**) con el plano N1-P1-C. En el caso del anillo de seis miembros formado por los derivados de *dppe*, el fragmento N1-Pd1-P2-C es plano [rms: 0.0881 Å para **Pd10** y 0.0529 y 0.0748 Å para **Pd12**] y forma un ángulo de 53.50(5)° (**Pd10**) y 56.52(14)° y 53.00(10)° (**Pd12**) con el plano del fragmento N1-P1-C-C [rms: 0.1225 Å para **Pd10** y 0.0908 y 0.1617 Å para **Pd12**].

La coordinación de los ligandos derivados de *dppe* produce una mayor distorsión [ángulo quelato P-Pd-N: 94.76(4)° para **Pd10** y 92.27(9)° y 92.39(8)° para **Pd12**] que la coordinación de los ligandos derivados de *dppm* [rango de ángulos quelato P-Pd-N: 88.13(8)-90.51(8)°]. La desviación de los ángulos *trans* con respecto al valor teórico de 180° es un reflejo de la planaridad del plano de coordinación, [PdPNCI<sub>2</sub>]. Por ejemplo, los ángulos *trans* más distorsionados [171.618(18)° y 172.74(4)°, **Pd8**] corresponden a la estructura con un ángulo diedro más alto entre el plano PdPN y el plano PdCl<sub>2</sub> [10.23(4)°], mientras que los ángulos *trans* más regulares [179.47(6)° y 176.58(13)°, **Pd7**] corresponden a la estructura con el ángulo diedro más bajo entre estos planos [0.79(16)°].

En el caso de los complejos **Pd8** y **Pd10**, con una conexión B3-NP y un sustituyente metilo en un átomo de carbono de la caja, el grupo metilo se aleja del plano de coordinación, mientras que los grupos Cc-H apuntan a este plano y se involucran en interacciones Cc-H...Cl intramoleculares [d(H...Cl): 2.373 Å para **Pd8** y 2.473 Å para **Pd10**]. En el caso del complejo **Pd7**, con una conexión B3-NP y sin sustituyentes en los átomos de carbono de la caja, ambos grupos Cc-H se involucran en interacciones intramoleculares Cc-H...Cl [d(H...Cl): 2.683 y 2.854 Å].

Las distancias Pd-Cl son un reflejo de la diferente influencia *trans* del átomo de fósforo del grupo fosfina y el átomo de nitrógeno del grupo iminofosforano. Las distancias Pd-Cl(*trans*-P) encontradas para los complejos con ligandos carboranilo son ligeramente más largas [2.3717(9)-2.4023(6) Å, valor medio: 2.3857 Å] que las encontradas para los complejos **Pd11** y **Pd12**, con los ligandos orgánicos [2.3644(10)-2.3789(9) Å, valor medio: 2.3701 Å], mientras que las distancias Pd-Cl(*trans*-N) son ligeramente más cortas [2.2883(5)-2.3012(16) Å, valor medio: 2.2928 Å] que las encontrados para los ligandos orgánicos [2.2999(10)-2.3145(9) Å, valor medio: 2.3073 Å]. Los valores encontrados para los

## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

complejos con los ligandos orgánicos **L11** y **L12** son similares a los valores encontrados en la bibliografía para aductos de PdCl<sub>2</sub> con ligandos quelatantes fosfina-iminofosforano orgánicos (P, N) (14 estructuras, CSD), con valores medios de 2.371 Å para distancias Pd-Cl(*trans*-P) y 2.302 Å para distancias Pd-Cl(*trans*-N).<sup>133,134</sup>

Las distancias Pd-P que involucran a los ligandos carboranilo (complejos **Pd1**, **Pd7**, **Pd8** y **Pd10**) son todas muy similares [2.2219(9)-2.2278 Å, valor medio: 2.2249 Å]. Las distancias correspondientes encontradas en **Pd11** y **Pd12**, con los ligandos orgánicos **L11** y **L12**, muestran un rango más amplio de valores, 2.2135(10)-2.2334(10) Å, aunque el mismo valor medio, 2.2247 Å. La comparación de estas distancias con las encontradas en la bibliografía para otros aductos de PdCl<sub>2</sub> con ligandos de fosfina-iminofosforano orgánicos, muestra un valor medio similar, 2.2266 Å, aunque en un rango más amplio, 2.203-2.253 Å.<sup>133,134</sup> Este resultado indica que el resto carboranilo no afecta en gran medida a la interacción Pd-P. La comparación con las distancias Pd-P encontradas para los complejos con ligandos carborano puente (P, N) (**Pd4** y **Pd9**, valor medio: 2.2296 Å), muestra una interacción Pd-P similar.

Las distancias Pd-N encontradas para los derivados de carborano **Pd1**, **Pd7**, **Pd8** y **Pd10**, 2.0972(17)-2.132(3) Å (valor medio: 2.1141 Å), son claramente más largas que las encontradas para los derivados orgánicos **Pd11** y **Pd12**, 2.059(3)-2.076(3) Å (valor medio: 2.069 Å), que son muy similares a los valores encontrados en la bibliografía para otros aductos de PdCl<sub>2</sub> con ligandos fosfina-iminofosforano orgánicos (2.020-2.131 Å, valor medio: 2.073 Å).<sup>133,134</sup> Este resultado indica que el resto carboranilo reduce la capacidad de coordinación del átomo de nitrógeno iminofosforano. La comparación de las distancias Pd-N con los datos encontrados para los complejos **Pd4** y **Pd9** indica una interacción Pd-N ligeramente más débil para los ligandos carborano puente (P, N) (valor medio: 2.160 Å).

También es interesante comparar los datos estructurales de los ligandos carborano quelatantes con los datos descritos en la bibliografía para complejos de paladio con ligandos carboranil-fosfina-iminofosforano con cada funcionalidad en cada átomo de carbono de la caja. Los dos ejemplos descritos recientemente,<sup>62</sup> son complejos de paladio con ligandos *nido*-carboranil-fosfina-iminofosforano (P, N). Las distancias Pd-N encontradas para estos ligandos *nido* quelatantes (P, N), 2.0447(13) Å (*trans* a un ligando cloro puente) y 2.072(4) Å (*trans* a un ligando

cloro terminal), son más parecidas a los valores encontrados para los derivados orgánicos (ver antes), lo que indica que sólo los derivados de *closo*-carborano muestran la reducción de la capacidad dadora del átomo de nitrógeno por efecto inductivo de la caja de carborano.

Como se mencionó anteriormente para los otros modos de coordinación, la coordinación (P, N) también se refleja en otros parámetros estructurales. La coordinación Pd-P(fofina) de los ligandos quelatantes (P, N) también reduce las distancias del enlace P(fofina)-C, pero no afecta las distancias del enlace P(iminofosforano)-C, tal como se encontró para los otros modos de coordinación. La coordinación Pd-N afecta a otros parámetros estructurales de la misma manera que se describió para los ligandos puente (P, N) **Pd4** y **Pd9**. En todos los casos, con ligandos carborano o ligandos orgánicos, el enlace P-N muestra un claro alargamiento [1.605(3)-1.628(3) Å] con respecto a los valores encontrados para los ligandos libres. Un análisis detallado revela las mismas diferencias encontradas para **Pd4** y **Pd9**, es decir, el derivado **Pd1**, con una conexión Cc-NP [distancia P-N: 1.621(3), 1.628(3) Å], muestra más alargamiento P-N que los derivados **Pd7**, **Pd8** y **Pd11**, con una conexión B3-NP [1.606(4)-1.6165(15) Å, valor promedio: 1.610 Å], reflejando una interacción P-N ligeramente más fuerte. Los datos para los complejos B3-NP **Pd7**, **Pd8** y **Pd11** son más similares a los valores encontrados para los análogos orgánicos **Pd11** y **Pd12** [1.605(3)-1.615(3) Å], que a su vez son similares al valor medio de 1.603 Å encontrado en la bibliografía para aductos de PdCl<sub>2</sub> con ligandos fofina-iminofosforano orgánicos.<sup>133,134</sup> Es interesante recordar que el complejo **Pd1** (conexión Cc-NP) da lugar a una interacción Pd-N más débil que **Pd7**, **Pd8** y **Pd11**, a juzgar por las distancias de enlace Pd-N (ver antes), por lo que el mayor alargamiento del enlace P-N es un efecto del grupo C-carboranilo. Este resultado no se observó para el compuesto recogido en la bibliografía *nido-exo*-fofina-iminofosforano, que muestra un alargamiento normal del enlace PN debido a la coordinación Pd-N [1.6100(14) y 1.611(5) Å],<sup>62</sup> lo que indica que el mayor alargamiento PN es un efecto del derivado *closo*.

En el caso del compuesto **Pd1**, con una conexión Cc-NP, la coordinación Pd-N también se refleja en algunos parámetros estructurales que involucran al átomo de carbono de la caja, como se comentó para **Pd4**, con un ligando puente (P, N). La competencia entre la coordinación Pd-N y la unión *exo*- $\pi$  del átomo dador de nitrógeno a los átomos de carbono de la caja conduce a distancias de Cc-Cc más



## 6. Complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano.

cortas [1.665(5), 1.680(5) Å] y a distancias de Cc-N más largas [1.417(4), 1.430(4) Å] que las encontrados en la bibliografía para un ligando C-carboranil-iminofosforano libre sin otros sustituyentes en el otro átomo de carbono de la caja, 1.688(3) Å y 1.368(2) Å, respectivamente.<sup>101</sup> En el caso de los complejos **Pd7**, **Pd8** y **Pd11** (conexión B3-NP), sin átomos dadores en los átomos de carbono de la caja, las distancias Cc-Cc son muy cortas [1.623(3)-1.628(7) Å], también más cortas que el valor encontrado para *o*-carborano libre [distancia Cc-Cc: 1.630 Å],<sup>142</sup> tal como se encontró para **Pd9**, 1.617(4) Å (ver más arriba). Inesperadamente, la distancia más corta, 1.623(3) Å, se encuentra para los derivados con un sustituyente metilo en un átomo de carbono de la caja (**Pd8** y **Pd11**), mientras que la distancia más larga, 1.628(7) Å, se encuentra para **Pd7**, sin sustituyentes en los átomos Cc. Los valores para las distancias Cc-Cc también son similares al valor encontrado para **Pd9**, 1.617(4) Å, con un ligando puente con una conexión B3-NP. Las distancias B3-N [1.437(8)-1.461(3) Å, valor medio: 1.447 Å] están muy cerca del valor encontrado para **Pd9**, 1.441(3) Å. Así, los valores similares encontrados para las distancias P-N y Cc/B3-N para los complejos con ligandos puente (**Pd4** y **Pd9**) y ligandos quelatantes (**Pd1**, **Pd7**, **Pd8** y **Pd11**) no reflejan la interacción ligeramente más fuerte encontrada para los ligandos puente en comparación con los quelatantes, según las distancias Pd-N (ver antes).

Finalmente, la coordinación PN de los ligandos carborano quelatantes también se refleja en ángulos Cc/B3-N-P cerrados [122.92(12)-126.0(2)°, valor medio: 124.7°], tal como se encontró para los complejos **Pd4** y **Pd9**, con ligandos puente (valor medio: 124.8°). Sin embargo, estos ángulos están más abiertos que los encontrados para los análogos orgánicos **Pd11** y **Pd12** [117.0(2)-120.3(2)°, valor medio: 118.2°].



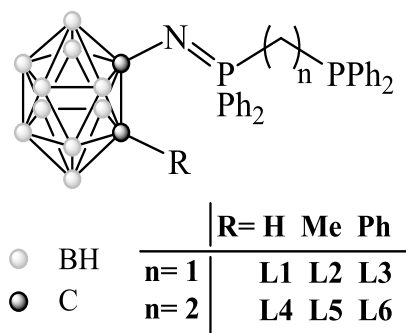
## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

### 7.1. Discusión de resultados.

Los ligandos carboranil-fosfina-iminofosforano **L1-L10** han sido empleados con éxito en la síntesis de diversos compuestos de coordinación de paladio, lo que ha permitido explorar el distinto efecto electrón atrayente que la caja de carborano ejerce sobre el átomo de nitrógeno conectado directamente a ella, ya sea con conexión C-carboranilo o B3-carboranilo, obteniendo una serie de complejos que ponen de manifiesto la posibilidad de modular la capacidad dadora del átomo dador conectado directamente a la caja.

Con el objetivo de profundizar en el comportamiento coordinativo de nuestros ligandos carboranil-fosfina-iminofosforano, potencialmente hemilábiles, se proyectó la obtención de complejos de oro. El interés último de estos complejos de oro radica en su potencial uso en catálisis, ya que, tal como se comentó en la introducción teórica (Sección 1.4), algunos complejos de oro con ligandos orgánicos de este tipo son activos en procesos de catálisis homogénea.<sup>97</sup>

Para la síntesis de los complejos de oro se seleccionaron los ligandos C-carboranil-fosfina-iminofosforano, **L1-L6** (Figura 7.1). Estos ligandos, con conexión C-carboranilo, son los que presentan los átomos de nitrógeno con un carácter dador menor. Estos estudios nos permitirán explorar otros métodos para forzar la coordinación del átomo de nitrógeno al centro metálico.

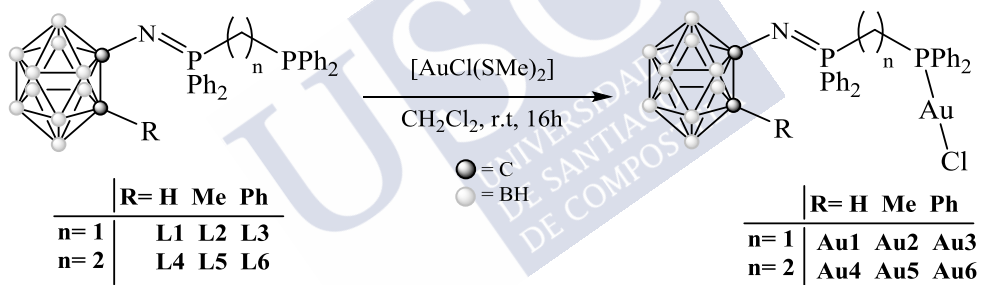


**Figura 7.1.** Ligandos C-carboranilo, **L1-L6**, usados para obtener complejos de Au(I).

Los ligandos C-carboranil-fosfina-iminofosforano **L1-L6** se usaron para obtener dos tipos de complejos de oro: (i) aductos de cloruro de oro(I) y (ii) dímeros de oro(I), obtenidos a partir de los aductos anteriores por precipitación del ligando cloruro.

### 7.1.1 Aductos de cloruro de oro(I). Compuestos **Au1-Au6**.

Para la obtención de los aductos de cloruro oro(I) se utilizó el precursor comercial de oro [AuCl(SMe<sub>2</sub>)] que presenta un ligando lábil sulfuro que puede ser sustituido con rapidez por otros ligandos. El intercambio de este ligando por los ligandos C-carboranil-fosfina-iminofosforano **L1-L6** se realizó siguiendo el método indicado en el Esquema 7.1, simplemente por reacción entre los dos reactivos en diclorometano seco, bajo atmósfera inerte. En todos los casos la adición de hexano a la mezcla de reacción favorece la precipitación del producto final.

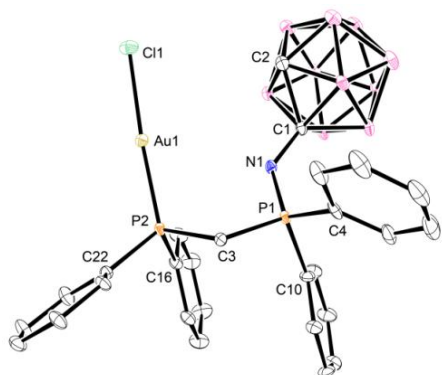


**Esquema 7.1.** Esquema general de obtención de aductos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano derivados de C-carboranilo, **Au1-Au6**.

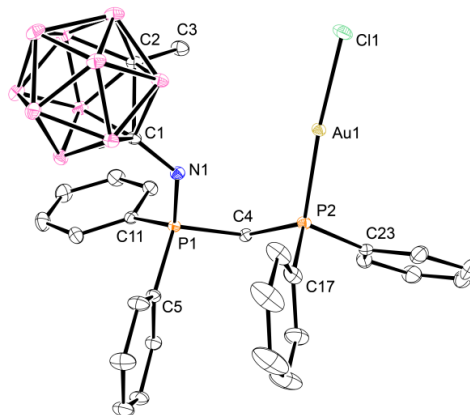
Los productos obtenidos, complejos **Au1-Au6**, fueron caracterizados mediante análisis elemental y las técnicas espectroscópicas habituales. Además, en el caso de los compuestos **Au1-Au4**, fue posible estudiar sus estructuras mediante difracción de rayos X. Estas estructuras se muestran en la Figura 7.2.

## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

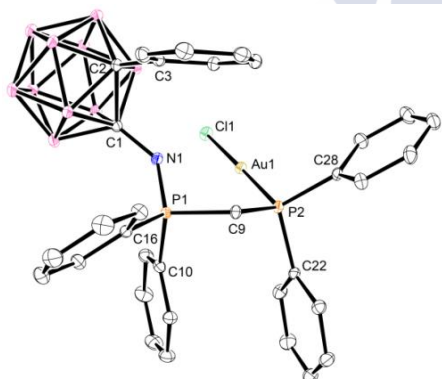
a) **Au1**



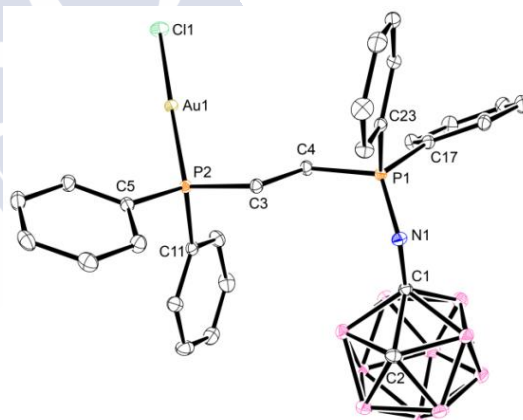
b) **Au2**



c) **Au3**



d) **Au4**



**Figura 7.2.** Estructuras cristalinas de los aductos de cloruro de oro(I) **Au1-Au4**.

Las estructuras cristalinas muestran que los compuestos **Au1-Au4** son los aductos de cloruro de oro(I) de fórmula general  $[\text{AuCl}(\text{L}-\kappa^1\text{-P})]$ , donde L es el correspondiente ligando fosfina-iminofosforano **L1-L4**, con coordinación P-terminal, es decir, sin implicación del nitrógeno en la coordinación al centro metálico.

La caracterización espectroscópica de los compuestos **Au1-Au6** (ver caracterización completa en Sección 7.3.1) no sólo indica con claridad la presencia

de los ligandos en los complejos, sino que también revela la estructura final de los compuestos, confirmada para **Au1-Au4** por difracción de rayos X. Así, tanto el rango de señales en el RMN de  $^{11}\text{B}$  como la posición de la banda  $\nu(\text{B-H})$  en sus espectros IR indica la naturaleza *closa* de la unidad carborano de los ligandos. La espectroscopía IR muestra además bandas intensas  $\nu(\text{P=N})$  en posiciones similares a los ligandos libres, lo que indica claramente que el átomo de nitrógeno del grupo iminofosforano no se encuentra coordinado al centro metálico. Este hecho se comprueba además mediante espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}$ , que muestra las señales debidas al fósforo  $\text{P=N}$  en posiciones similares a los ligandos libres. Estos espectros muestran además las señales debidas a los grupos fosfina muy desplazadas a campo bajo con respecto a los ligandos libres, lo que indica un modo de coordinación P-terminal para los ligandos fosfina-iminofosforano. Otras técnicas, como espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y espectrometría de masas, también reflejan la presencia de los ligandos coordinados en los complejos finales.

Las estructuras de los compuestos **Au1-Au6**, con geometría prácticamente lineal en torno al átomo de oro y coordinación P-terminal de los ligandos C-carboranil-fosfina-iminofosforano, son las estructuras esperadas para estos compuestos. De hecho, las pocas estructuras conocidas de aductos de cloruro de oro(I) con ligandos fosfina-iminofosforano orgánicos (no carboranilo),<sup>97a,b</sup> muestran un modo de coordinación P-terminal para estos ligandos, sin implicación, en ningún caso, del átomo de nitrógeno en la coordinación al átomo de oro. En realidad, todas las estructuras conocidas de aductos de cloruro de oro(I) con ligandos fosfina funcionalizados con distintos grupos dadores de nitrógeno, y por tanto potencialmente dadores (P, N), presentan un modo de coordinación P-terminal para estos ligandos.<sup>143,144</sup> Finalmente, es interesante añadir que también se han descrito casos de empleo de ligandos bidentados (P, P), en los cuales tampoco se logra la conexión de los dos átomos dadores de fósforo al átomo de oro, en aductos de cloruro de oro(I).<sup>145,146</sup>

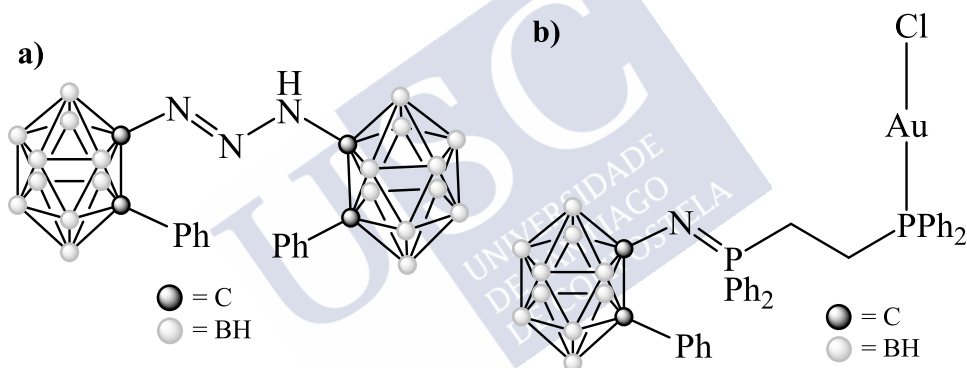
### 7.1.1.1 Estabilidad de los aductos **Au1-Au6**. Obtención de **Au6Desc**.

Los aductos de oro **Au1-Au6** son compuestos que presentan una gran estabilidad tanto en estado sólido como en disolución, especialmente en disolventes no próticos como diclorometano, cloroformo o hexano. Esto se refleja en los procesos de recristalización, ya que los monocristales de los complejos **Au1-**

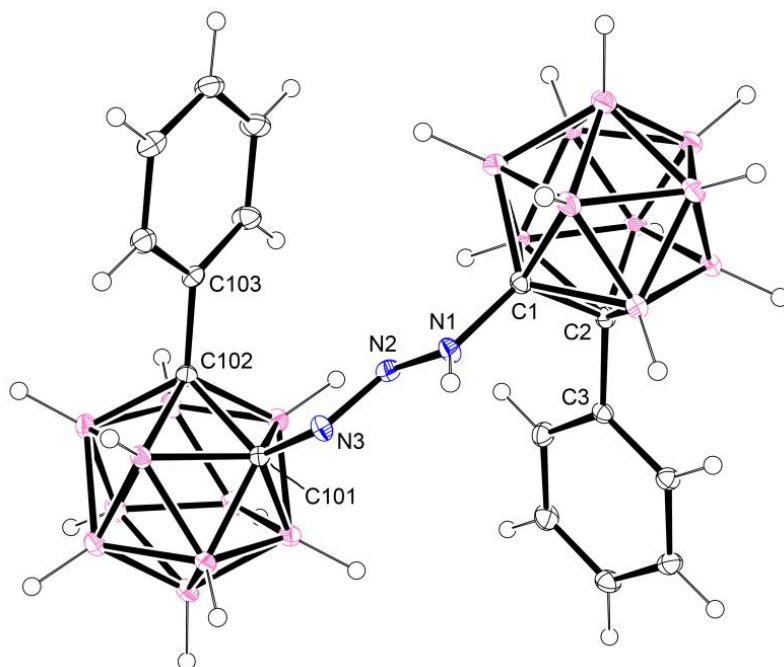
## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

**Au4** fueron obtenidos por evaporación al aire de disoluciones de los compuestos en mezclas diclorometano/hexano o cloroformo/hexano. Sin embargo, el uso de disolventes próticos, como metanol o etanol, puede provocar la evolución de los compuestos.

En el caso del compuesto **Au6**, experimentos de recristalización en una mezcla de metanol y diclorometano dieron lugar a la descomposición del compuesto. Se separaron de la disolución monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X, lo que reveló la estructura del fragmento de descomposición con el grupo carborano. En la Figura 7.3 se muestra un esquema del producto de descomposición (7.3a) y la estructura del complejo de oro de partida, **Au6** (7.3b). En la Figura 7.4 se muestra una vista de la estructura cristalina de este compuesto de descomposición, **Au6Desc**.



**Figura 7.3.** Esquema del producto de descomposición (7.3a) obtenido a partir de **Au6** (7.3b).



**Figura 7.4.** Estructura cristalina del producto de descomposición **Au6Desc**.

El compuesto **Au6Desc** consiste en dos unidades de C-fenilcarborano conectadas mediante un grupo triaceno a través del otro átomo de carbono de la caja.

Este compuesto también fue caracterizado mediante análisis elemental, espectroscopía IR, espectroscopía RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ) y espectrometría de masas. Todos estos análisis confirman la estructura obtenida por difracción de rayos X (ver datos en Sección 7.2.1).

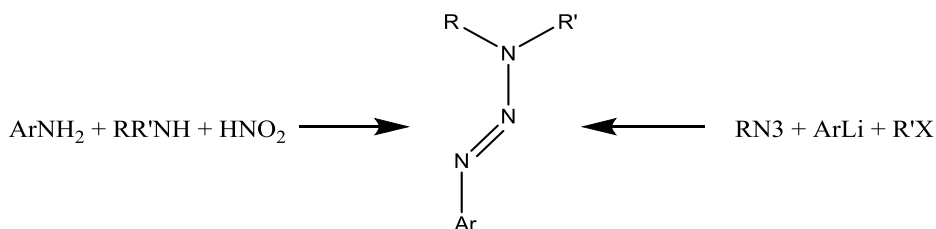
Debido a lo inesperado del resultado, el experimento de cristalización se repitió en las mismas condiciones, lo que dio lugar a la obtención del mismo producto **Au6Desc**. De esta forma, se comprobó la reproducibilidad del experimento.

Los triacenos son compuestos muy interesantes y con un gran número de aplicaciones, como por ejemplo, en la preparación de compuestos anticancerígenos.<sup>147</sup> Estos derivados se conocen desde antes de los años treinta del siglo XX y las rutas sintéticas para prepararlos apenas han sido modificadas desde entonces.<sup>148</sup> Partiendo de anilinas, se lleva a cabo la reacción con ácido



## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

nitroso, lo cual forma en primer lugar la correspondiente sal de diazonio, que reacciona a su vez con una amina primaria o secundaria, dando como producto el triaceno deseado con elevado rendimiento. (Esquema 7.2). Otra de las rutas sintéticas se basa en la reacción de una azida orgánica con una sal de aril litio y un haluro de alquilo, obteniendo así el triaceno correspondiente (Esquema 7.2).<sup>149</sup>



**Esquema 7.2.** Rutas sintéticas para la obtención de triacenos.<sup>149</sup>

En el campo de los carboranos, este último método fue usado para obtener dos derivados carboranil-diazoaminobenceno,  $\text{H}_{10}\text{B}_{10}\text{C}(\text{R})\text{C}-\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{Ph}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ,<sup>150</sup> por reacción entre el correspondiente derivado carboranil-litio y fenil-azida. Estos compuestos fueron usados para preparar los derivados amina, por tratamiento con ácido clorhídrico en metanol.<sup>150</sup> Más recientemente Xie y colaboradores obtuvieron complejos de zirconio con carborano-diazoaminobenceno por reacción entre fenil-azida y complejos zirconio-carborino (1,2-dehidro-carborano estabilizado).<sup>151</sup>

También se conocen dos derivados relacionados carboranil-fosfazida,  $\text{H}_{10}\text{B}_{10}\text{C}(\text{R})\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{N}=\text{PPh}_3$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ,<sup>100</sup> obtenidos por reacción entre los correspondientes derivados azido-carborano y trifenilfosfina. Estos compuestos, intermedios en las reacciones de Staudinger, pudieron ser estabilizados en estado sólido y caracterizados estructuralmente, si bien se descomponen a los derivados iminofosforano en disolución, completando la reacción de Staudinger.

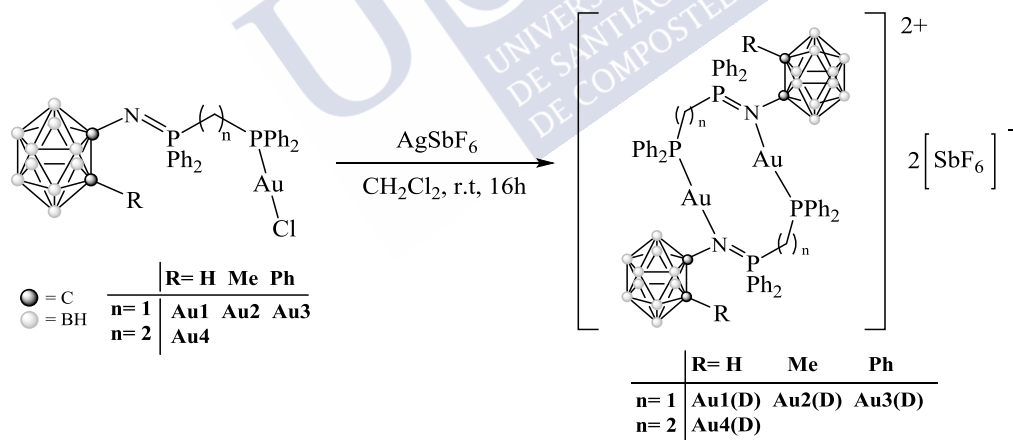
El análisis de los pocos ejemplos bibliográficos de derivados carborano triaceno indica que la formación de estos compuestos implica el uso de especies muy reactivas (azidas, derivados litiados, carborinos). Esto contrasta con las condiciones suaves en las que se forma el compuesto **Au6Desc**, por recristalización del aducto de cloruro de oro **Au6** en una mezcla de diclorometano y metanol, al aire.

### 7.1.2. Dímeros de oro(I). Compuestos **Au1(D)-Au4(D)**.

Una vez sintetizados y caracterizados los aductos de cloruro de oro(I), con coordinación P-terminal de los ligandos C-carboranil-fosfina-iminofosforano, se trató de implicar al átomo de nitrógeno en la coordinación al ion metálico mediante la precipitación del ligando cloruro.

Para realizar estos estudios se seleccionaron los complejos **Au1-Au4**, todos ellos con ligandos derivados de C-carboranilo, lo que provoca una disminución de la capacidad coordinante del átomo de nitrógeno. Los complejos **Au1-Au3**, derivados del espaciador *dppm*, presentan distintos impedimentos estéricos en torno al nitrógeno que se quiere implicar en la coordinación [H (**Au1**), Me (**Au2**), Ph (**Au3**)], mientras que **Au4** se ha usado de ejemplo de derivado del espaciador *dppe*.

Los complejos **Au1-Au4** se hicieron reaccionar a temperatura ambiente con hexafluoroantimoniato de plata ( $\text{AgSbF}_6$ ), en diclorometano seco bajo atmósfera inerte, tal como se muestra en el Esquema 7.3. Esta reacción produce la precipitación del ligando cloruro como  $\text{AgCl}$ , lo que da lugar a la formación de los productos finales, **Au1(D)-Au4(D)**.



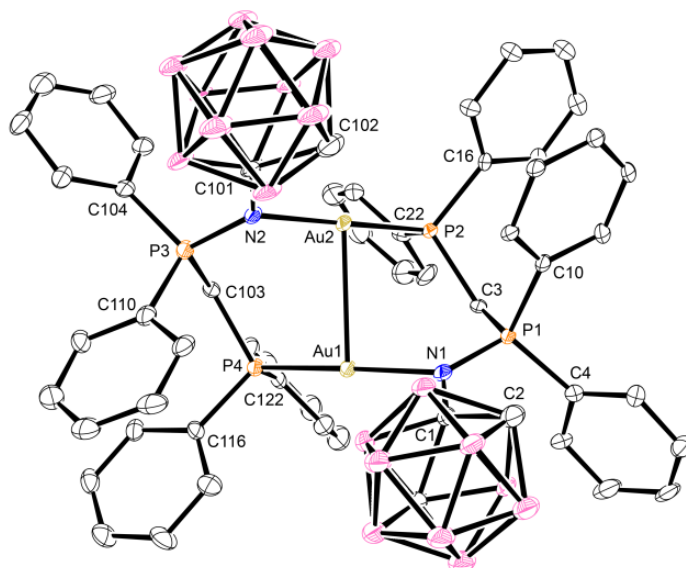
**Esquema 7.3.** Síntesis de los derivados dímeros **Au1(D)-Au4(D)**.

Los compuestos **Au1(D)-Au4(D)** fueron caracterizados mediante las técnicas habituales (análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopía infrarroja y espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  y  $^{31}\text{P}$ ). Además, se obtuvieron monocristales de los compuestos **Au1(D)** y **Au2(D)**, lo que permitió su estudio estructural por difracción de rayos X. Las estructuras de los complejos dímeros finales se

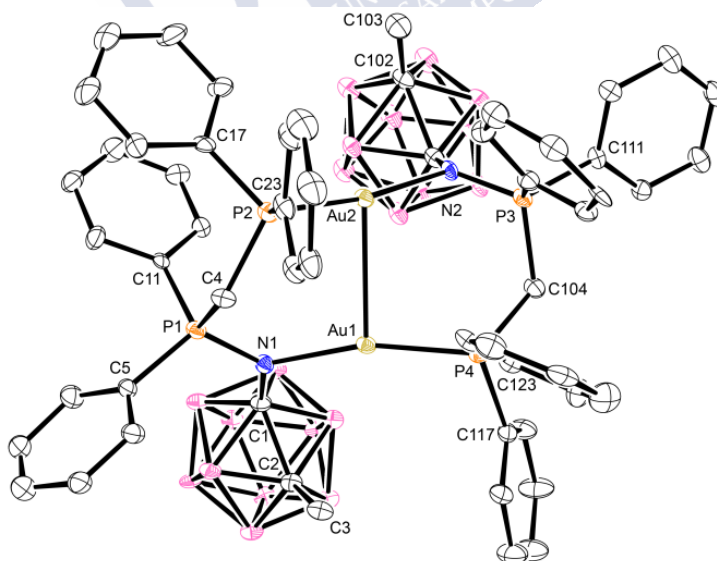
## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

muestran de forma simplificada en el Esquema 7.2. Las estructuras cristalinas de los compuestos **Au1(D)** y **Au2(D)** se muestran en la Figura 7.5.

(a) **Au1(D)**.



(b) **Au2(D)**.



**Figura 7.5.** Estructuras cristalinas de los compuestos **Au1(D)** (a) y **Au2(D)** (b).

Los análisis muestran que los complejos finales son compuestos salinos de fórmula  $[\text{Au}_2\text{L}_2](\text{SbF}_6)_2$ , en los que la entidad de coordinación catiónica está formada por dímeros de oro(I). Los ligandos neutros fosfina-iminofosforano (L= **L1-L4**) actúan como bidentados puente (P, N) entre los dos átomos metálicos. El análisis de las estructuras cristalinas de **Au1(D)** y **Au2(D)** facilitó la asignación de las estructuras de los complejos, si bien los demás análisis permiten proponer las mismas estructuras (ver caracterización completa en Sección 7.3.3).

Todos los análisis demuestran la presencia de los ligandos fosfina-iminofosforano en los complejos. Los análisis indican que en todos los casos se mantiene la integridad de las unidades *closo*-carborano en los complejos (RMN de  $^{11}\text{B}$ , banda BH en espectroscopía IR). Los datos de análisis elemental son concordantes con fórmulas empíricas del tipo  $[\text{AuL}](\text{SbF}_6)$ . Aunque los datos de espectrometría de masas no son definitivos para la asignación de la estructura dímera de la entidad catiónica, los experimentos de conductividad lo ponen de manifiesto. Los valores obtenidos para sus disoluciones  $10^{-3}$  M en acetona, entre 160 y 200 S/m (Tabla 7.1), entran en el rango de conductividades esperado para electrolitos 1:1.<sup>112</sup>

Compuesto	Conductividad (S/m)
<b>Au1(D)</b>	190
<b>Au2(D)</b>	181
<b>Au3(D)</b>	184
<b>Au4(D)</b>	201

**Tabla 7.1.** Medidas de conductividad en acetona ( $10^{-3}$  M) para los compuestos **Au1(D)-Au4(D)**.

Con respecto al modo de coordinación de los ligandos, tanto los datos de espectroscopía IR (posición de la banda de alargamiento P=N) como los de espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}$  indican que los ligandos se comportan como bidentados (P, N). Todo ello nos permite proponer en los cuatro casos, **Au1(D)-Au4(D)**, estructuras del tipo  $[\text{Au}_2(\mu\text{-L-}\kappa^2\text{-P,N})_2](\text{SbF}_6)_2$ , lo que se confirmó para **Au1(D)** y **Au2(D)** mediante difracción de rayos X.

Las estructuras encontradas para los compuestos **Au1(D)-Au4(D)**, con entidades de coordinación catiónicas formadas por dos átomos de oro(I) puenteados por dos ligandos neutros (P, N), son las estructuras esperadas para este tipo de compuestos. De hecho, la Base de Datos de Cambridge no recoge ninguna estructura de oro(I) en la que un ligando potencialmente bidentado (P, N)

## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

actúe como ligando quelatante. Todos los complejos conocidos que incluyen oro(I), un ligando neutro potencialmente bidentado (P, N) y aniones no coordinantes, dan lugar a estas mismas entidades catiónicas del tipo  $[\text{Au}_2(\mu\text{-L-}\kappa^2\text{-P,N})_2]^{+2}$ , independientemente del número de eslabones entre los átomos dadores P y N. Así, se conocen ejemplos de dímeros catiónicos de este tipo con ligandos neutros (P, N) con los átomos dadores conectados a través de espaciadores de uno,<sup>152</sup> dos,<sup>153</sup> tres<sup>154</sup> o más átomos.<sup>155</sup> Sólo en el caso de ligandos con espaciadores de un átomo entre los átomos dadores (P, N) se han encontrado estructuras trímeras relacionadas como alternativa,  $[\text{Au}_3(\mu^2\text{-L-}\kappa^2\text{-P,N})_3]^{+3}$ .<sup>156</sup> Es interesante señalar que ninguno de los ejemplos bibliográficos incluye ligandos fosfina-iminofosforano, ni ligandos de otro tipo derivados de carborano.

Las estructuras cristalinas encontradas en la bibliografía revelan que en los casos de espaciadores cortos de uno y dos eslabones entre los átomos dadores (P, N), las distancias finales entre los átomos oro(I) son inferiores a la suma de sus radios de van der Waals, lo que confirma la existencia de interacciones Au...Au, conocidas como interacciones aurofílicas. Los espaciadores más largos, de tres o más átomos, no permiten la formación de estas interacciones. En el caso de nuestros complejos **Au1(D)** y **Au2(D)**, derivados del espaciador *dppm* y, por tanto, con dos átomos entre los átomos dadores (P, N), los estudios de rayos X también revelaron la existencia de interacciones aurofílicas (ver Sección 7.3.3.1).

Las interacciones aurofílicas se engloban dentro de las interacciones metalofílicas, encontradas con cierta frecuencia para metales de transición que presentan configuración  $d^{10}$ , como Au(I), Ag(I) y Cu(I).<sup>157,158</sup> Desde el punto de vista teórico, las interacciones metalofílicas son fuerzas dispersivas, amplificadas por efectos relativistas. Estos efectos son muy acusados para Au(I) lo que hace que las interacciones aurofílicas sean las más importantes dentro de las interacciones metalofílicas.<sup>157,158</sup> Estas interacciones se suelen invocar con frecuencia para explicar la estabilidad de complejos de Au(I). Sin embargo, investigaciones recientes relativizan el peso de estas interacciones frente a interacciones entre fragmentos de ligandos (interacciones ligando-ligando),<sup>159</sup> lo que implica que la no existencia de las interacciones aurofílicas no implica compuestos menos estables.

En el caso de nuestros complejos **Au1(D)-Au4(D)**, los estudios de rayos X revelaron la existencia de estas interacciones para **Au1(D)** y **Au2(D)**, tal como se ha comentado. Teniendo en cuenta que **Au3(D)** también presenta un ligando

fosfina-iminofosforano derivado del espaciador *dppm* (con dos átomos entre P y N) es seguro que presentará interacciones aurofílicas Au-Au. Sin embargo, en el caso del compuesto **Au4(D)**, con ligandos **L4** derivados del espaciador *dppe* (con tres átomos entre P y N), es poco probable que presente este tipo de interacciones. De todas formas, los cuatro compuestos parecen tener una estabilidad similar, ya que todos ellos se descomponen en disolución dando lugar a una película de oro que recubre el interior del recipiente. Independientemente de la presencia [**Au1(D)-Au3(D)**] o ausencia [**Au4(D)**] de interacciones aurofílicas, los cuatro compuestos se descomponen en un plazo de dos días, lo que apoya el peso similar que las interacciones aurofílicas y las ligando-ligando juegan en la estabilización de estos complejos de oro(I).

### **Modo de coordinación (P, N).**

La obtención de los complejos dímeros de oro **Au1(D)-Au4(D)**, [ $\text{Au}_2\text{L}_2$ ]( $\text{SbF}_6$ )<sub>2</sub> L= **L1-L4**, con coordinación puente (P, N) de los ligandos fosfina-iminofosforano, pone de manifiesto que es posible forzar la coordinación del átomo de nitrógeno al átomo metálico. La precipitación de los ligandos cloruro de los aductos iniciales **Au1-Au4**, con ligandos P-terminales, aumenta la electrofilia del centro metálico de oro(I), lo que resulta en la formación de enlaces Au-N en los cuatro casos. Es interesante resaltar que estos cuatro ligandos **L1-L4** son derivados C-carboranilo, es decir, con la unidad carborano conectada directamente al nitrógeno del grupo iminofosforano a través de uno de los carbonos de la caja, lo que produce un efecto electrón atrayente sobre este átomo dador y reduce su capacidad coordinante.

Si bien en el caso de los ligandos **L1** y **L4**, sin otros sustituyentes sobre el otro carbono de la caja, ya había sido posible la obtención de compuestos con enlaces metal-nitrógeno (compuestos **Pd1** y **Pd4**, ver Capítulo 6), no se había conseguido enlazar el nitrógeno de los derivados Cc-disustituidos **L2** y **L3**. Estos dos ligandos, al igual que sus análogos con espaciador *dppe* **L5** y **L6**, daban lugar a coordinación P-terminal en los aductos de cloruro de paladio **Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6** (ver Capítulo 6). En esos casos, la coordinación del nitrógeno al átomo de paladio competía con la formación de los puentes cloruro [ $\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2$ ], e incluso el pequeño impedimento estérico del grupo metilo contiguo al nitrógeno dador era suficiente para imposibilitar el enlace Pd-N (complejos **Pd2** y **Pd5**), lo que da una idea del poco carácter coordinante de los ligandos Cc-disustituidos. Sin embargo, en el caso de los dímeros de oro **Au1(D)-Au4(D)**, la precipitación del anión cloruro

## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

elimina la competencia, lo que resulta en la formación de los enlaces Au-N. Además, la coordinación lineal en torno al átomo de oro hace que los efectos estéricos sean menos acusados, lo que justifica la formación del derivado **Au<sub>2</sub>(D)**. El caso del compuesto dímero **Au<sub>3</sub>(D)**, con un grupo fenilo contiguo al nitrógeno dador, es el más sorprendente ya que tanto su mayor efecto estérico como su efecto inductivo desactivante dificultan la formación de los enlaces Au-N.

En conclusión, es posible forzar la coordinación del átomo de nitrógeno de los ligandos fosfina-iminofosforano menos dadores (ligandos C-carboranilo Cc-disustituidos) siempre que no exista ningún otro posible proceso competitivo.



## 7.2. Síntesis de los complejos de oro con ligandos fosfina- iminofosforano.

### 7.2.1. Síntesis de los aductos de oro **Au1-Au6**.

La síntesis de los aductos de cloruro de oro(I) con los ligandos fosfina-  
iminofosforano, **Au1-Au6**, se llevó a cabo mediante la misma metodología, la cual  
se describe a continuación:

En un Schlenk de 50 mL se introduce el ligando correspondiente y se coloca  
bajo atmósfera inerte mediante ciclos de vacío/argón. En otro Schlenk de 50 mL  
se introduce el precursor metálico cloro(dimetilsulfuro)oro(I), [AuCl(SMe<sub>2</sub>)], y se  
realiza el mismo proceso para operar bajo condiciones de atmósfera inerte. Se  
disuelve cada reactivo por separado empleando para ello 15 mL de diclorometano  
seco y se combinan las disoluciones. La disolución resultante adquiere una  
tonalidad violeta pálida. Se mantiene la reacción bajo agitación magnética  
durante 16 horas. A continuación, se reduce el disolvente a la mitad mediante  
evaporación a baja presión en rotavapor. Se adicionan unos 10 mL de hexano y se  
continúa eliminando disolvente hasta la aparición de un precipitado blanco. El  
compuesto es purificado mediante recristalización en todos los casos.

**Aducto Au1:** ligando **L1** (0.150 g, 0.28 mmol), [AuCl(SMe<sub>2</sub>)] (0.081 g, 0.28  
mmol). Rendimiento 0.067 g (31%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.21-3.14 (bm, 10H, BH), 3.63 (t, 2H, P-CH<sub>2</sub>-P), 4.45  
(bs, 1H, Cc-H), 7.37 (m, 8H *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.48 (m, 2H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.54 (m, 10H, *o*-PPh<sub>2</sub>).  
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.6 (bd, -CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>), 13.6 (bd, P=N) ppm <sup>11</sup>B RMN  
(CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -14.7, -12.2, -10.3, -5.3. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3037w, 2924w, 2853w,  
2570vs, 1671vw, 1589vw, 1483w, 1436s, 1339s, 1264m, 1189w, 1145w, 1102s,  
1072m, 1014w, 894w, 778w, 733vs, 561w, 535w, 505w, 492w. MS (MALDI, m/z):  
739.3 [AuL]<sup>+</sup>. Análisis elemental calculado (%) para C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>B<sub>10</sub>NP<sub>2</sub>AuCl: C 41.9, H  
4,3, N 1.8; experimental: C 42.4, H 4.4, N 1.7.

**Aducto Au2:** ligando **L2** (0.200 g, 0.36 mmol), [AuCl(SMe<sub>2</sub>)] (0.106 g, 0.36  
mmol). Rendimiento 0.078 g (27%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.04-2.84 (bm, 10H, BH), 1.58 (bm, 2H, P-CH<sub>2</sub>-P),  
2.09 (s, 3H, Cc-CH<sub>3</sub>), 7.39 (m, 8H, H<sub>Ar</sub>), 7.48 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.59 (m, 8H, H<sub>Ar</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}  
RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.0 (bs P-CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>), 16.9 (bs, P=N). <sup>11</sup>B RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):



## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

-12.9, -11.3, -7.4, -5.3. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3057w, 2949vw, 2899vw, 2575vs, 1589vw, 1483w, 1437s, 1373s, 1344vs, 1163w, 1105s, 1163w, 1105s, 999w, 787m, 741s, 690s, 561w, 538w, 499m, 484m MS (MALD,  $m/z$ ): 788.0  $[\text{AuCl}]^+$ , 753.2  $[\text{AuL}]^+$ . Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{NP}_2\text{AuCl}$ : C 42.7, H 4.5, N 1.8; experimental: C 42.1, H 4.8, N 1.8.

**Aducto Au3:** ligando **L3** (0.200 g, 0.32 mmol),  $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$  (0.096 g, 0.32 mmol). Rendimiento 0.060 g (22%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.05-3.16 (bm, 10H, BH), 3.30 (t, 2H, P- $\text{CH}_2$ -P), 7.46 (m, 20H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 3.1 (bd, P=N), 15.2 (bd, PPh<sub>2</sub>).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -15.7, -13.2, -6.9. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3055w, 2961w, 2566vs, 1588vw, 1482w, 1435s, 1364s, 1187w, 1159w, 1101s, 1072m, 998m, 735s, 687vs, 537w, 507w, 491w. MS (MALDI,  $m/z$ ): 850.6  $[\text{AuCl}]^+$ , 815.4  $[\text{AuL}]^+$  Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{B}_{10}\text{NP}_2\text{AuCl}$ : C 42.7, H 4.5, N 1.8; experimental: C 41.3, H 4.3, N 1.8.

**Aducto Au4:** ligando **L4** (0.200 g, 0.36 mmol),  $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$  (0.106 g, 0.36 mmol). Rendimiento 0.084 g (29%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.11-2.82 (bm, 10H), 2.45 (m, 2H, P- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -P), 2.68 (m, 2H, P- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -P), 3.80 (bs, 1H, Cc-H), 7.47-7.52 (m, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.53-7.56 (m, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.57-7.62 (m, 8H, *o*-PPh<sub>2</sub>).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.9 (d,  $^3J_{\text{PP}}$  54.2 Hz, P=N), 32.8 (d,  $^3J_{\text{PP}}$  57.6 Hz,  $\text{CH}_2$ -PPh<sub>2</sub>).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -14.4, -12.0, -11.3, -4.8. IR (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3054w, 2960w, 2914w, 2572s  $\nu(\text{B-H})$ , 1588vw, 1482w, 1435s, 1341m  $\nu(\text{P=N})$ , 1262m; 1175m; 1105s; 1070m; 1013m; 871w, 800w, 721s; 689vs; 561w; 523m; 482m. MS (MALDI,  $m/z$ ): 753.3  $[\text{AuL}]^+$ . Análisis elemental calculado (%) for  $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{B}_{10}\text{NP}_2\text{AuCl}$ : C 42.7, H 4.5, N 1.8; experimental: C 43.4, H 4.7, N 1.8.

**Aducto Au5:** ligando **L5** (0.200 g, 0.36 mmol),  $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$  (0.104 g, 0.36 mmol). Rendimiento 0.078 g (28%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.65-2.98 (bm, 10H, BH), 2.06 (s, 3H), 2.46 (m, 2H), 2.52 (m, 2H), 7.48-7.94 (m, 20H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 34.9 (bs, - $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 36.3 (bs, P=N) ppm  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -12.3, -11.1, -10.5, -5.8, -5.2. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2958m, 2924m, 2582s, 1483m, 1437s, 1362s, 1188m, 1118m, 734m, 690m. MS (MALDI,  $m/z$ ): 767.2  $[\text{AuL}]^+$ . Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{B}_{10}\text{NP}_2\text{AuCl}$ : C 43.4, H 4.6, N 1.8; experimental: C 44.0, H 4.8, N 1.7.

**Aducto Au6:** ligando **L6** (0.200 g, 0.32 mmol), [AuCl(SMe<sub>2</sub>)] (0.094 g, 0.32 mmol). Rendimiento 0.072 g (26%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.89-2.56 (bm, 10H, BH), 2.39 (m, 2H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-P), 2.89 (m, 2H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-P), 7.57 (m, 4H H<sub>Ar</sub>), 7.66 (m, 12H, H<sub>Ar</sub>), 7.83 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 10.6 (s, -CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>), 29.9 (bs, P=N) ppm, <sup>11</sup>B RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -11.8, -10.6, -9.2, -5.0, -3.8. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2995s, 2916w, 2581s, 1489w, 1416s, 1317w, 1215w, 1161w, 1086, 1034vs, 993s, 802vw, 689vw. MS (M, MALDI, m/z): 864.5 [AuLCl]<sup>+</sup>, 828.7 [AuL]<sup>+</sup>. Análisis elemental calculado (%) para C<sub>34</sub>H<sub>39</sub>B<sub>10</sub>NP<sub>2</sub>AuCl: C 47.3, H 4.5, N 1.6; experimental: C 46.3, H 4.4, N 1.7.

#### Compuesto **Au6Desc:**

Este compuesto fue obtenido al recrystalizar al aire el aducto **Au6** en una mezcla de metanol y diclorometano.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.04-3.28 (bm, 20H, BH), 7.34 (m, 4H *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.45 (m, 2H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.52 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>). <sup>11</sup>B RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -12.9, -11.2, -7.4, -5.3. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3300w, 2924w, 2586vs, 1147m, 1487vs, 1448m, 1265m, 1213s, 1161s, 1066s, 1026s, 929m, 881m, 754m, 725s, 687s, 515w. MS (EI, m/z): 480.5 (2.1%) [L]<sup>+</sup>, 247.3 (3.7%) [C<sub>8</sub>B<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>16</sub>]<sup>+</sup>, 233.3 (8.5%) [C<sub>8</sub>B<sub>10</sub>NH<sub>15</sub>]<sup>+</sup>, 218.4 (100.0%) [C<sub>8</sub>B<sub>10</sub>H<sub>15</sub>]<sup>+</sup>. Análisis elemental calculado (%) para C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>B<sub>20</sub>N<sub>3</sub>: C 39.9, H 6.5, N 8.7; experimental: C 38.6, H 6.6, N 8.4.

### 7.2.2. Síntesis de los dímeros de oro **Au1(D)-Au4(D)**.

La síntesis de los compuestos dímeros de oro, **Au1(D)-Au4(D)**, se llevó a cabo mediante la misma metodología, la cual se describe a continuación:

En un Schlenk de 50 mL se introduce el aducto de oro correspondiente, y se pone bajo atmósfera inerte mediante ciclos de vacío/argón. Se disuelve en 10 mL de diclorometano seco. En otro Schlenk de 50 mL, bajo atmósfera de argón, se disuelve el agente precipitante AgSbF<sub>6</sub> en 20 mL de diclorometano seco. Se combinan ambas disoluciones, lo que da lugar a la aparición de una turbidez blanca (AgCl). Se protege el recipiente de la luz con papel de aluminio y se mantiene la reacción bajo agitación magnética durante 16 horas, tiempo tras el cual se procede a filtrar el crudo de reacción. A continuación, se reduce el disolvente en el rotavapor hasta aproximadamente la mitad, y se agregan unos 10

## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

mL de hexano. Se continúa eliminando disolvente hasta aparición de un precipitado blanco. Se purifica el sólido mediante recristalización.

**Aducto Au1(D):** aducto **Au1** (0.100 g, 0.13 mmol), hexafluoroantimoniato de plata (0.046 g, 0.14 mmol). Rendimiento 0.078 g (62%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.95-2.82 (bm, 20H, BH), 3.92 (t, 4H, P- $\text{CH}_2$ -P), 4.05 (bs, 2H, Cc-H), 7.35 (m, 8H,  $H_{Ar}$ ), 7.61 (m, 8H,  $H_{Ar}$ ), 7.80 (m, 4H,  $H_{Ar}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 14.5 (s, - $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 40.5 (bs, P=N) ppm.  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -13.7 a -2.9. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3061w, 2935w, 2890w, 2578s, 1588w, 1484w, 1438s, 1211m, 1113s, 1099s, 1069m, 1014w, 999w, 882m, 797w, 730s, 687s, 656vs, 610m, 522w, 491w. MS (MALDI, m/z): 1476.5  $[\text{Au}_2\text{L}_2]^+$  Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{Au}_2\text{Sb}_2\text{F}_{12}$ : C 33,3, H 3.4, N 1.4; experimental: C 33.0, H 3.1, N 1.4.

**Aducto Au2(D):** aducto **Au2** (0.080 g, 0.10 mmol), hexafluoroantimoniato de plata (0.36 g, 0.11 mmol). Rendimiento 0.053 g (53%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.09-2.64 (bm, 20H, BH), 2.03 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.29 (bm, 4H, P- $\text{CH}_2$ -P), 7.37-8,16 (m, 40H,  $H_{Ar}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 14.2 (bs, - $\text{PPh}_2$ ), 41.9 (bs, P=N).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -11.0 a -6.2. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3059w, 2583s, 2337vw, 1599vw, 1483w, 1439s, 1338m, 1215w, 1184w, 1105s, 1034w, 999w, 970w, 889w, 741s, 690s, 662vs. MS (MALDI, m/z): 1504.5  $[\text{Au}_2\text{L}_2]^+$ . Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{Au}_2\text{Sb}_2\text{F}_{12}$ : C 34.0, H 3.5, N 1.4; experimental: C 34.8, H 3.2, N 1.4.

**Aducto Au3(D):** aducto **Au3** (0.070 g, 0.08 mmol), hexafluoroantimoniato de plata (0.028 g, 0.08 mmol). Rendimiento (26%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.69-2.92 (bm, 20H, BH), 2.37 (bm, 4H, P- $\text{CH}_2$ -P), 3.70 (bs, 2H), 7.55 (bm, 60H  $H_{Ar}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 14.8 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 14.8$  Hz, - $\text{PPh}_2$ ), 30.7 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 14.7$  Hz, P=N) ppm.  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -13.1 a -3.4. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3435m, 3063w, 2586s, 1438s, 1361m, 1213m, 1107s, 1072m, 1012m, 883w, 738vs, 691s, 660vs. MS (MALDI, m/z): 1628.9  $[\text{Au}_2\text{L}_2]^+$ . Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{66}\text{H}_{74}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{Au}_2\text{Sb}_2\text{F}_{12}$ : C 37.7, H 3.5, N 1.3; experimental: C 37.2, H 3.3, N 1.3.

**Aducto Au4(D)**: aducto **Au4** (0.070 g, 0.08 mmol), hexafluoroantimoniato de plata (0.028 g, 0.08 mmol). Rendimiento (26%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.72-2.16 (bm, 20H, BH), 2.54 (m, 4H, -P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-P), 3.10 (m, 4H, -P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-P), 4.45 (2H, Cc-H), 7.74 (m, 40H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 35.2 (bs, -CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>), 45.5 (bs, P=N) ppm.  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -14.9 a -2.8. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3293w, 2924m, 2588vs, 1597m, 1487vs, 1447s, 1211m, 1161m, 1069m, 1028m, 874w, 758w, 727w, 688m, 519w. MS (MALDI, m/z): 752.3 [AuL]<sup>+</sup>. Análisis elemental calculado (%) para C<sub>56</sub>H<sub>70</sub>B<sub>20</sub>N<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Au<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>F<sub>12</sub>: C 34.0, H 3.5, N 1.4; experimental: C 34.9, H 3.3, N 1.4.



## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

### 7.3. Caracterización de los complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

Debido a las claras diferencias estructurales entre los aductos de cloruro de oro y los compuestos dímeros, la caracterización se presentará por separado.

#### 7.3.1. Caracterización de los aductos de oro **Au1-Au6**.

Los aductos de cloruro de oro(I) **Au1-Au6** fueron caracterizados mediante las técnicas habituales, es decir, análisis elemental, espectroscopía IR, espectrometría de masas y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{11}\text{B}$ . Los compuestos **Au1-Au4** fueron caracterizados, además, por difracción de rayos X. En esta serie de compuestos los ligandos fosfina-iminofosforano se comportan como P-terminales, de forma similar a los compuestos de paladio **Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6**.

Los datos de análisis elemental recogidos en la Tabla 7.2 concuerdan con los valores teóricos (entre paréntesis) calculados para los correspondientes aductos de cloruro de oro(I).

Compuesto	%C	%H	%N
<b>Au1</b> [ $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{NP}_2\text{B}_{10}\text{AuCl}$ ]	42.4 (41.9)	4.4 (4.3)	1.7 (1.8)
<b>Au2</b> [ $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{NP}_2\text{B}_{10}\text{AuCl}$ ]	42.5 (42.7)	4.4 (4.5)	1.8 (1.8)
<b>Au3</b> [ $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{NP}_2\text{B}_{10}\text{AuCl}$ ]	41.3 (42.7)	4.3 (4.5)	1.8 (1.8)
<b>Au4</b> [ $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{NP}_2\text{B}_{10}\text{AuCl}$ ]	43.4 (42.7)	4.7 (4.5)	1.8 (1.8)
<b>Au5</b> [ $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{NP}_2\text{B}_{10}\text{AuCl}$ ]	44.0 (43.4)	4.9 (4.6)	1.7 (1.8)
<b>Au6</b> [ $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{NP}_2\text{B}_{10}\text{AuCl}$ ]	46.3 (47.3)	4.4 (4.5)	1.7 (1.6)

**Tabla 7.2.** Datos analíticos para los compuestos **Au1-Au6** (valores teóricos entre paréntesis).

La técnica de espectroscopía de infrarrojo es muy informativa, tal como se comentó en el caso de los complejos de paladio. Por un lado, la posición de la banda correspondiente a la vibración de los enlaces B-H de la caja de carborano, entre 2566 y 2590  $\text{cm}^{-1}$  (ver valores en Tabla 7.3) indica que la entidad *closo*-carborano se mantiene íntegra en esta serie de compuestos. Por otro lado, el desplazamiento de la banda de tensión P=N con respecto a los ligandos libres proporciona información importante sobre la coordinación del nitrógeno del grupo iminofosforano. En el caso de estos aductos de oro **Au1-Au6**, las bandas  $\nu(\text{P}=\text{N})$  apenas aparecen desplazadas con respecto a los ligandos libres (entre -31 y 78  $\text{cm}^{-1}$ ), lo que indica que el modo de coordinación de los ligandos fosfina-

iminofosforano es monodentado P-terminal, sin interacción entre el nitrógeno y el centro metálico. Es interesante señalar que en algunos de los casos (**Au2**, **Au5** y **Au6**) las bandas P=N aparecen incluso desplazadas a números de onda mayores respecto al correspondiente ligando libre (ver Tabla 7.3). Este mismo modo de coordinación P-terminal fue descrito anteriormente para algunos complejos de paladio con estos ligandos C-carboranil-fosfina-iminofosforano (**Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6**), los cuales también mostraban ligeros desplazamientos positivos de sus bandas P=N con respecto a los ligandos libres (entre 2 y 32  $\text{cm}^{-1}$ ). Los datos de espectroscopía infrarroja permiten proponer estructuras lineales para los compuestos **Au1-Au6**, en los que el ligando fosfina-iminofosforano se comporta como monodentado P-terminal.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{B-H}}$	$\nu_{\text{P=N}}$	$\nu_{\text{P=N}}$ (Ligando)	$\Delta \nu_{\text{P=N}}$
<b>Au1</b>	2570	1339	1370	-31
<b>Au2</b>	2575	1344	1304	+40
<b>Au3</b>	2566	1364	1375	-11
<b>Au4</b>	2572	1341	1340	1
<b>Au5</b>	2590	1362	1329	+33
<b>Au6</b>	2581	1416	1338	+78

**Tabla 7.3.** Datos de espectroscopía IR para los complejos **Au1-Au6**.

Los complejos **Au1-Au6** también fueron caracterizados mediante espectroscopía de RMN ( $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{11}\text{B}$ ). Los datos de espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}$ , recogidos en la Tabla 7.4, son muy parecidos a los presentados por los complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano con coordinación P-terminal (**Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6**), lo que permite confirmar este modo de coordinación para los aductos de oro. Así, en todos los casos se observan dos señales debidas a la presencia de los dos átomos de fósforo no equivalentes en la molécula, el del grupo fosfina (- $\text{PPh}_2$ ) y el del grupo iminofosforano (P=N). Al igual que en el caso de los complejos de paladio con coordinación P-terminal, la señal a campo bajo se asigna al fósforo del grupo fosfina (- $\text{PPh}_2$ ), y la señal a campo alto se asigna al fósforo del grupo iminofosforano (P=N). Los valores encontrados para la señal del grupo fosfina en los derivados de *dppm* (**Au1-Au3**), entre 13.6 y 16.9 ppm, son menores con respecto a los observados para los derivados de *dppe* (**Au4-Au6**), entre 32.2 y 39.0 ppm, hecho que ya se había observado para los complejos P-terminales de paladio (**Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6**), con valores en torno a 20 ppm para los grupos fosfina de los derivados de *dppm* (**Pd2** y **Pd3**) y en torno a 30 ppm para los derivados de *dppe* (**Pd5** y **Pd6**). Estos valores debidos al grupo fosfina aparecen

## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

muy desplazados a campo bajo con respecto a los ligandos libres, en torno a 48 ppm (ver Tabla 7.4), por efecto de la coordinación del fósforo al átomo de oro.

En el caso de los complejos de oro, también parece existir una dependencia entre la posición de la señal del fósforo del grupo iminofosforano y el espaciador, ya que los derivados de *dppm* aparecen a campo más alto (1.6-7.0 ppm) que los derivados de *dppe* (9.8-13.2 ppm). Estos valores no están muy desplazados con respecto a las señales de los correspondientes ligandos libres, lo que indica la no coordinación del átomo de nitrógeno, tal como había indicado la espectroscopía IR.

RMN $^{31}\text{P}$ (ppm)	P=N	$\Delta(\text{P=N})$	$\text{PPh}_2$	$\Delta(\text{PPh}_2)$
<b>Au1</b>	1.6	-4.3	13.6	44.5
<b>Au2</b>	7.0	-2.1	16.9	47.0
<b>Au3</b>	3.1	-4.3	15.2	45.7
<b>Au4</b>	9.8	0.1	32.8	47.6
<b>Au5</b>	13.5	2.0	33.2	46.9
<b>Au6</b>	10.6	0.3	29.9	53.9

**Tabla 7.4.** Resumen de datos de RMN de  $^{31}\text{P}$  para los complejos **Au1-Au6**.

Los datos de los espectros de  $^1\text{H}$  RMN de los compuestos **Au1-Au6** se encuentran recogidos en la Tabla 7.5. En todos los casos, los espectros muestran las señales debidas a los protones B-H de la caja de carborano, situados a campo alto como un multiplete ancho que en ocasiones solapa con alguna de las otras señales. Los espectros de los complejos **Au2** y **Au5** muestran en esa misma zona la señal singlete debida al grupo metilo. En la región alifática también aparecen las señales debidas a los puentes metileno o etileno, según corresponda. Estas señales multiplete (una para los derivados *dppm* y dos para los *dppe*) aparecen desplazadas respecto a los ligandos libres, aunque de forma irregular. En el caso de los derivados **Au1** y **Au4**, las señales debidas a los protones C-H de la caja de carborano aparecen a campo más bajo, desplazadas a campo bajo respecto a los ligandos libres, aunque también de forma irregular (0.73 ppm para **Au1** y 0.07 ppm para **Au4**). Finalmente, en todos los casos aparecen a campo más bajo las señales debidas a los protones aromáticos de los grupos fenilo, entre 7.37 y 7.94 ppm.

En resumen, los datos de RMN de  $^1\text{H}$  muestran todas las señales debidas a los correspondientes ligandos fosfina-iminofosforano, demostrando la presencia

de los ligandos en los complejos, aunque el desplazamiento de las señales con respecto a los ligandos libres no indica el modo de coordinación de los ligandos.

RMN <sup>1</sup> H (ppm)	Ccaja-H	B-H	CH <sub>2</sub>	Ccaja-CH <sub>3</sub>
<b>Au1</b>	4.45	1.21-3.14	3.63	-
<b>Au2</b>	-	1.18-2.73	2.09	1.58
<b>Au3</b>	-	1.05-2.78	3.30	-
<b>Au4</b>	3.80	1.12-2.87	2.45, 2.68	-
<b>Au5</b>	-	1.42-2.99	2.46, 2.52	2.06
<b>Au6</b>	-	0.89-2.56	2.39, 2.89	-

**Tabla 7.5.** Datos más relevantes de espectroscopía RMN de <sup>1</sup>H para los complejos **Au1-Au6**.

Los espectros de RMN de <sup>11</sup>B de los complejos **Au1-Au6** muestran señales en rangos muy parecidos a los correspondientes ligandos libres, lo que indica que mantienen la entidad *closo*-carborano, tal como había sugerido la espectroscopía IR. Los datos obtenidos mediante esta técnica se recogen en la Tabla 7.6.

<sup>11</sup> B RMN (rango)/ppm	
<b>Au1</b>	-14.7 -5.3
<b>Au2</b>	-12.9 -5.3
<b>Au3</b>	-15.7 -6.9
<b>Au4</b>	-14.4 -4.8
<b>Au5</b>	-12.3 -5.3
<b>Au6</b>	-11.8 -3.8

**Tabla 7.6.** Datos de RMN de <sup>11</sup>B para los complejos **Au1-Au6**.

Masas	[AuL]	[AuLCI]	Masas	[AuL]	[AuLCI]
<b>Au1</b>	739.3	-	<b>Au4</b>	753.3	-
<b>Au2</b>	753.2	788.0	<b>Au5</b>	767.2	-
<b>Au3</b>	815.4	850.6	<b>Au6</b>	828.7	864.5

**Tabla 7.7.** Datos de espectrometría de masas para los aductos de oro **Au1-Au6**.

La caracterización mediante espectrometría de masas de los compuestos **Au1-Au6** fue llevada a cabo, al igual que para los derivados de paladio **Pd1-Pd12**, empleando la técnica MALDI. El pico correspondiente al ión molecular se observa únicamente en los compuestos **Au2**, **Au3** y **Au6**. En el resto de los casos aparece la señal correspondiente a uno de los fragmentos de la molécula, correspondiente a la fórmula abreviada [AuL] (ver Tabla 7.7).



## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

En conclusión, las diversas técnicas espectroscópicas usadas en la caracterización de estos compuestos **Au1-Au6** sugieren estructuras monómeras del tipo  $[AuCl(L)]$  en las que el ligando fosfina-iminofosforano L actúa como monodentado P-terminal. En el caso de los compuestos **Au1-Au4** fue posible el estudio de sus estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X, lo que permitió confirmar las estructuras propuestas.

### 7.3.1.1 Descripción de las estructuras cristalinas de los aductos **Au1-Au4**.

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de los tres aductos de cloruro oro(I) con los ligandos derivados de *dppm* **L1-L3**, complejos **Au1-Au3**, y del aducto de cloruro de oro(I) con el ligando derivado de *dppe* **L4**, complejo **Au4**. Los cuatro compuestos presentan estructuras muy parecidas, por lo que serán discutidos de forma conjunta.

La Figura 7.2 (página 119) muestra perspectivas de los compuestos **Au1-Au4** con el esquema de numeración empleado en cada caso. Los datos cristalográficos para estos compuestos se encuentran recogidos en la Tabla 7.8. Una selección de distancias y ángulos de enlace se encuentra recogida respectivamente en las Tablas 7.9 y 7.10. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las Tablas S27-S34, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

El compuesto **Au1** presenta dos moléculas de complejo por unidad asimétrica, por lo que sus valores de distancias y ángulos aparecen dos veces en las Tablas 7.9 y 7.10. Los compuestos **Au2** y **Au3** presentan moléculas de diclorometano alojadas en huecos de las redes cristalinas (dos y una por unidad asimétrica, respectivamente), tal como se refleja en la Tabla 7.8 de datos cristalográficos. Estas moléculas de disolvente no serán tenidas en cuenta en la discusión.

	<b>Au1</b>	<b>Au2·(2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>	<b>Au3·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>	<b>Au4</b>
Fórmula emp.	C <sub>27</sub> H <sub>33</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Au	C <sub>30</sub> H <sub>39</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> Au	C <sub>34</sub> H <sub>39</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> Au	C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Au
Masa mol. (g/mol)	774.00	957.88	935.02	788.02
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Longitud onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclinico	Ortorrómico	Triclinico
Grupo espacial	P2(1)/c	P -1	P b c a	P -1
a (Å)	31.215(4)	10.4476(3)	11.7990(7)	9.1722(4)
b (Å)	12.8304(17)	11.6071(3)	19.3978(12)	11.3749(6)
c (Å)	16.478(2)	17.0264(4)	34.1355(18)	16.4952(8)
α (°)	90	104.200(1)	90	77.099(2)
β (°)	105.228(2)	97.637(1)	90	79.823(2)
γ (°)	90	96.943(1)	90	77.406(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	6367.5(15)	1958.41(9)	7812.7(8)	1622.30(14)
Z	8	2	8	2
Coef. Abs. (mm <sup>-1</sup> )	4.826	4.204	4.081	4.737
Tamaño del cristal	0.48x0.20x0.10	0.26x0.21x0.05	0.42x0.08x0.02	0.27x0.08x0.06
Ref. recogidas/únicas	55291/15443	102205/9695	195442/11425	201442/9888
Datos/restr./parám.	15443/876/758	[R(int)]=0.0615]	[R(int)]=0.0370]	[R(int)]=0.0404]
Bondad ajuste (F <sup>2</sup> )	1.069	9695/4/470	11425/0/460	9888/0/392
Índices R finales [ $>2\sigma(I)$ ]	R1=0.0711; wR <sup>2</sup> = 0.1757	1.058 R1=0.0244; wR <sup>2</sup> =0.0592	1.049 R1=0.0233; wR <sup>2</sup> =0.0471	1.103 R1=0.0134; wR <sup>2</sup> =0.0299
Índices R (todos los datos)	R1=0.0850; wR <sup>2</sup> =0.1855	R1=0.0285; wR <sup>2</sup> =0.0607	R1=0.0316; wR <sup>2</sup> =0.0509	R1=0.0149; wR <sup>2</sup> =0.0306

**Tabla 7.8.** Datos cristalográficos para Au1-Au4.

7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

	Au-P	Au-Cl	Au-N <sup>#</sup>	P=N	Cc-N
<b>Au1*</b>	2.219(3)	2.263(3)	[3.321(9)]	1.558(11)	1.405(15)
	2.230(3)	2.316(4)	[3.263(9)]	1.549(11)	1.370(15)
<b>Au2</b>	2.2229(7)	2.2903(7)	[3.356(2)]	1.580(2)	1.369(3)
<b>Au3</b>	2.2323(6)	2.2933(5)	[2.9952(18)]	1.5664(19)	1.358(3)
<b>Au4</b>	2.2242(3)	2.2885(3)	---	1.5769(11)	1.3828(16)
	<b>Cc-Cc</b>	<b>Cc-C</b>	<b>Rango C-B</b>	<b>Rango B-B</b>	
<b>Au1*</b>	1.695(17)	---	1.690(17)-1.750(17)	1.75(2)-1.81(2)	
	1.699(18)	---	1.689(19)-1.760(19)	1.76(2)-1.83(2)	
<b>Au2</b>	1.774(4)	Me: 1.504(4)	1.687(4)-1.750(4)	1.768(5)-1.790(5)	
<b>Au3</b>	1.791(3)	Ph: 1.496(3)	1.700(3)-1.756(3)	1.760(4)-1.793(4)	
<b>Au4</b>	1.6811(18)	---	1.694(2)-1.758(2)	1.761(2)-1.788(2)	

**Tabla 7.9.** Selección de distancias (Å) de enlace para **Au1-Au4**. \*Dos moléculas por unidad asimétrica.

<sup>#</sup>Valores entre corchetes corresponden a interacciones débiles.

	P-Au-Cl	Cc-N-P	Cc-Cc-N	P-C-P
<b>Au1*</b>	176.85(11)	132.0(9)	115.5(9)	116.5(7)
	175.75(12)	133.0(9)	116.1(9)	115.3(7)
<b>Au2</b>	175.38(3)	131.4(2)	117.0(2)	114.56(14)
<b>Au3</b>	178.06(2)	136.15(16)	116.39(17)	112.48(11)
<b>Au4</b>	177.249(13)	127.53(9)	114.20(10)	---

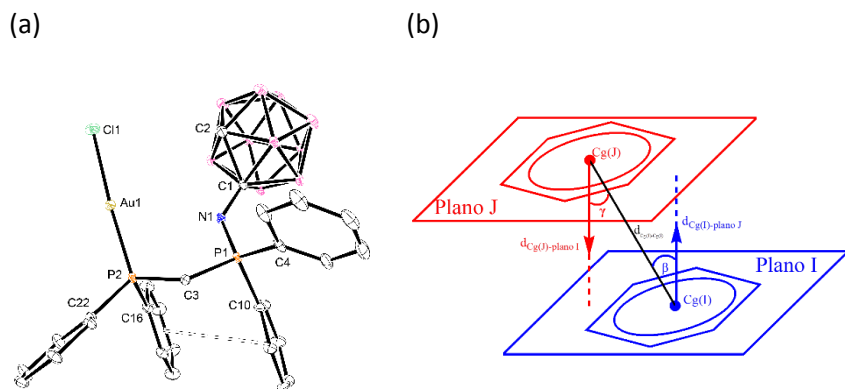
**Tabla 7.10.** Selección de ángulos ( $^{\circ}$ ) de enlace para **Au1-Au4**. \*Dos moléculas por unidad asimétrica.

## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

Los cuatro compuestos **Au1-Au4** son complejos monómeros y neutros en los que un átomo de oro(I) se une a un ligando cloruro terminal y al átomo de fósforo del ligando fosfina-iminofosforano **L1 (Au1)**, **L2 (Au2)**, **L3 (Au3)** o **L4 (Au4)** que actúa como monodentado P-terminal. El átomo de oro presenta una geometría angular, muy próxima a la coordinación lineal [ángulos Cl-Au-P: 176.85(11)° y 175.75(12)° (**Au1**); 175.38(3)° (**Au2**); 178.06(2)° (**Au3**); y 177.249(13)° (**Au4**)].

En el caso de los tres derivados *dppm* **Au1-Au3**, la cadena carboranil-iminofosforano se orienta hacia el átomo de oro, con el átomo de nitrógeno dirigido hacia el centro metálico [ángulos diedros N-P-P-Au: 28.7° y 28° (**Au1**); 24.5° (**Au2**); y 33.4° (**Au3**)]. En cualquier caso, las distancias de interacción Au...N, en el rango 2.9952(18)-3.356(2) Å, son mucho más largas que las distancias encontradas en las pocas estructuras de oro con enlaces covalentes Au-N con ligandos iminofosforano, tanto con oro(I) (rango 2.009-2.119 Å)<sup>144,160</sup> como con oro(III) (rango 2.009-2.120 Å),<sup>98,133d,161</sup> lo que indica que la interacción Au...N en los complejos **Au1-Au3** es muy débil. Es interesante que el derivado de fenil-carborano **Au3** es el que presenta la interacción más fuerte, ya que su distancia de interacción, 2.9952(18) Å, es considerablemente más corta que las encontradas para **Au1** y **Au2**, en el rango 3.263(9)-3.356(2) Å.

En los tres casos de derivados de *dppm*, **Au1-Au3**, la orientación del nitrógeno hacia el átomo de oro permite que se establezca una interacción intramolecular  $\pi$ - $\pi$  entre dos anillos fenilo situados sobre cada uno de los átomos de fósforo. Esta interacción de apilamiento  $\pi$  se muestra en la Figura 7.6a para el compuesto **Au1**, como ejemplo. En los tres casos, la interacción es del tipo “paralela desplazada” (ver Figura 7.6b),<sup>162</sup> ya que los anillos se mantienen paralelos entre sí (ver ángulo entre planos  $\alpha$ , Tabla 7.11), aunque los anillos no están perfectamente alineados (ver ángulos de deslizamiento  $\beta$  y  $\gamma$ , Tabla 7.11). El criterio habitual seguido para estas interacciones ( $Cg...Cg < 3.8$  Å;  $\alpha \approx 0^\circ$ ;  $\beta, \gamma < 25^\circ$ ),<sup>163</sup> indica que se trata de interacciones relativamente fuertes para los complejos **Au1** y **Au2** [distancia entre centroides: 3.726(8) y 3.727(8) Å (**Au1**); 3.735(2) Å (**Au2**)] y algo más débiles para **Au3** [distancia entre centroides: 3.8978(15) Å] (ver datos completos en Tabla 7.11).



**Figura 7.6:** (a) Interacciones  $\pi$ - $\pi$  intramoleculares encontradas para **Au1**. (b) Interacción de apilamiento  $\pi$  tipo “paralela desplazada”. Parámetros: **Cg-Cg** (distancia centroide-centroide),  $\alpha$  (ángulo diedro entre planos),  $\beta$  (ángulo formado por el vector  $d_{Cg(I)-Cg(J)}$  y la normal al plano I),  $\gamma$  (ángulo formado por el vector  $d_{Cg(I)-Cg(J)}$  y la normal al plano J), **Cg(I)\_J** (distancia perpendicular de Cg(I) al plano J), **Cg(J)\_I** (distancia perpendicular de Cg(I) al plano I).

	$\pi$ - $\pi$	Cg-Cg	$\alpha$	
<b>Au1*</b>	$\pi[C10-C15] \dots \pi[C16-C21]$	3.727(8)	2.6(6)	
	$\pi[C110-C115] \dots \pi[C116-C121]$	3.726(8)	3.2(6)	
<b>Au2</b>	$\pi[C5-C10] \dots \pi[C17-C22]$	3.735(2)	11.41(18)	
<b>Au3</b>	$\pi[C10-C15] \dots \pi[C22-C27]$	3.8978(15)	6.85(11)	
	$\beta$	$\gamma$	Cg(I)_J	Cg(J)_I
<b>Au1*</b>	25.6	26.3	-3.343(5)	3.363(6)
	26.2	28.0	-3.290(5)	3.343(5)
<b>Au2</b>	29.1	18.2	-3.5479(14)	3.2626(17)
<b>Au3</b>	26.2	32.9	-3.2736(10)	3.4987(10)

**Tabla 7.11.** Interacciones de apilamiento  $\pi$  intramoleculares en los complejos **Au1-Au3**. \*Dos moléculas por unidad asimétrica. Ver descripción de parámetros en Figura 7.6b.

En el caso del derivado de *dpe* **Au4**, la cadena carboranil-iminofosforano se orienta hacia afuera, de forma que el átomo de nitrógeno está muy alejado del átomo de oro, por lo que establece una interacción intramolecular C-H...N débil con un grupo CH de un anillo fenilo vecino [C28-H28...N1:  $d(H \dots N)$ : 2.627 Å;

## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

áng(CHN): 103.58°]. Esta disposición permite el establecimiento de interacciones de dihidrógeno (C-H...H-B) entre grupos BH del grupo carborano y grupos CH del espaciador etileno.

Las distancias de enlace que implican al átomo de oro son muy parecidas a las encontradas para estructuras similares. Así, tanto las distancias Au-Cl, 2.263(3)-2.316(4) Å, como las distancias Au-P, 2.219(3)-2.2323(6) Å, presentan valores próximos a los valores medios de 2.290 y 2.231 Å encontrados respectivamente para estas distancias en otros aductos de cloruro de oro(II) con fosfinas similares (Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>-), depositadas en la Base de Datos de Cambridge (86 estructuras).

Los parámetros estructurales más interesantes de los ligandos fosfina-iminofosforano son los que implican al átomo de nitrógeno. La no coordinación de este átomo se refleja en valores bajos de las distancias P=N, entre 1.549(11) y 1.580(2) Å, similares a las encontradas tanto para el ligando libre **L4** como para los complejos **Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6** con ligandos fosfina-iminofosforano (coordinación P-terminal). Al igual que se comentó en esos casos, la no coordinación del nitrógeno le permite establecer una interacción *exo-π* con el carbono de la caja, lo que se refleja en distancias N-Cc cortas y distancias Cc-Cc largas. Los valores de estos parámetros (Tabla 7.9) son de hecho muy parecidos a los encontrados para los complejos de paladio **Pd2**, **Pd3**, **Pd5** y **Pd6** (Tabla 6.8).

### 7.3.2. Descripción de la estructura cristalina del producto de descomposición **Au6Desc**.

La recristalización en metanol de una muestra del aducto de cloruro de oro **Au6** dio lugar a la formación de monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Estos estudios revelaron que se trataba del producto de descomposición **Au6Desc**. La Figura 7.4 (página 122) muestra una perspectiva de la estructura de este compuesto, con el esquema de numeración empleado. Los datos cristalográficos y una selección de distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidas en las Tablas 7.12, 7.13 y 7.14, respectivamente. Debido a la naturaleza dímera del compuesto, las distancias aparecen duplicadas en las tablas.

<b>Au6Desc</b>	
Fórmula empírica	$C_{16}H_{31}B_{20}N_3$
Masa molecular (g/mol)	481,64
Temperatura (K)	100(2) K
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P b c a
a (Å)	18.7943(8)
b (Å)	13.4464(7)
c (Å)	20.4864(12)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	5177.2(5)
Z	8
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.061
Tamaño del cristal	0.03 x 0.03 x 0.01
Refl. Recogidas/únicas	59920/6396 [R(int)= 0.0762]
Datos / restr. / parámetros	6396/0/359
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	1.055
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1= 0.0493; wR <sup>2</sup> = 0.1151
Índices R (todos los datos)	R1= 0.0706; wR <sup>2</sup> = 0.1314

**Tabla 7.12.** Datos cristalográficos para **Au6Desc**.



## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

Cc-Cc	Rango C-B	Rango B-B
1.738(2)	1.699(2)-1.739(2)	1.766(2)-1.794(2)
1.7299(19)	1.698(2)-1.744(2)	1.768(2)-1.785(3)
Cc-N*	N-N*	Cc-C <sub>Ph</sub>
1.4232(18)	1.2936(17)	1.5027(19)
1.4200(18)	1.2983(17)	1.5036(19)

**Tabla 7.13.** Selección de distancias (Å) de enlace para **Au6Desc**. \*El grupo triaceno, -NH-N=N-, está desordenado en dos posiciones (50%).

Cc-N-N	Cc-Cc-N	Cc-Cc-C <sub>Ph</sub>	N-N-N
115.37(12)	119.26(11)	119.97(11)	112.42(12)
115.58(12)	119.15(11)	118.27(11)	

**Tabla 7.14.** Selección de ángulos (°) de enlace para **Au6Desc**.

El compuesto **Au6Desc** presenta dos grupos fenil-C-carboranilo conectados a los extremos de un grupo triaceno (-NH-N=N-). El grupo triaceno está desordenado, con el hidrógeno localizado sobre los dos átomos de nitrógeno de los extremos (50%). Este desorden cristalográfico afecta a los parámetros estructurales que implican a los átomos de nitrógeno. Así, las dos distancias de enlace N-N presentan el mismo valor, 1.2936(17) y 1.2983(17) Å, intermedio entre los valores medios encontrados para el enlace sencillo NH-N (1.3256 Å) y el enlace doble N=N (1.2725 Å) en otros derivados bis(fenil)triaceno depositados en la Base de Datos de Cambridge (65 estructuras). Este desorden también afecta a los valores de las distancias de enlace Cc-N, que presentan valores iguales, 1.4232(18) y 1.4200(18) Å. Los parámetros estructurales del grupo fenil-carborano son los habituales, similares a los encontrados en los complejos de paladio **Pd3** y **Pd6**.

### 7.3.3. Caracterización de los dímeros **Au1(D)**-**Au4(D)**.

Los tres dímeros sintetizados derivados de *dppm*, **Au1(D)**-**Au3(D)** y el derivado de *dppe*, **Au4(D)**, fueron caracterizados mediante análisis elemental, espectroscopía IR, espectrometría de masas y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{11}\text{B}$ . En el caso de los compuestos **Au1(D)** y **Au2(D)** también fue posible estudiar sus estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X, lo que facilitó la caracterización.

Los datos de análisis elemental recogidos en la Tabla 7.15 concuerdan con los valores teóricos (entre paréntesis) calculados para los compuestos dímeros  $[\text{Au}_2\text{L}_2](\text{BF}_4)_2$ , donde L es el correspondiente ligando fosfina-iminofosforano. De todas formas, los datos de análisis elemental sólo indican que la fórmula empírica es correcta, por lo que no demuestran la naturaleza dímica de los compuestos.

Compuesto	%C	%H	%N
<b>Au1(D)</b> $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{Au}_2\text{Sb}_2\text{F}_{12}$	33.0 (33.3)	3.3 (3.4)	1.4 (1.4)
<b>Au2(D)</b> $\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{Au}_2\text{Sb}_2\text{F}_{12}$	34.8 (34.0)	3.4 (3.5)	1.4 (1.4)
<b>Au3(D)</b> $\text{C}_{66}\text{H}_{74}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{Au}_2\text{Sb}_2\text{F}_{12}$	37.2 (37.7)	3.3 (3.5)	1.3 (1.3)
<b>Au4(D)</b> $\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{Au}_2\text{Sb}_2\text{F}_{12}$	34.9 (34.0)	3.3 (3.5)	1.4 (1.4)

**Tabla 7.15.** Datos de análisis elemental para los compuestos **Au1(D)**-**Au4(D)**.

Los datos de espectroscopía de IR (Tabla 7.16) son, como en otros casos, muy informativos. La banda más interesante es la debida a la tensión  $\text{P}=\text{N}$ , que aparece entre 1211 y 1215  $\text{cm}^{-1}$ . Esto implica que las bandas se han desplazado entre 89 y 162  $\text{cm}^{-1}$  a números de onda menores con respecto a los ligandos libres (o a los aductos de cloruro de oro **Au1-Au6**), lo que indica la existencia de un enlace  $\text{Au}-\text{N}$ . Un desplazamiento de la misma magnitud (entre 92 y 184  $\text{cm}^{-1}$ ) se observó en los complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano con coordinación quelato o puente, con enlaces  $\text{Pd}-\text{N}$ .

IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{B-H}}$	$\Delta \nu_{\text{B-H}}$	$\nu_{\text{P=N}}$	$\Delta \nu_{\text{P=N}}$
<b>Au1(D)</b>	2578	-10	1211	-159
<b>Au2(D)</b>	2583	+17	1215	-89
<b>Au3(D)</b>	2586	+6	1213	-162
<b>Au4(D)</b>	2588	+6	1211	-129

**Tabla 7.16.** Datos de espectroscopía IR para los compuestos **Au1(D)**-**Au4(D)**.

Otra banda interesante es la correspondiente a la tensión de enlace  $\nu(\text{B-H})$ , cuya posición, entre 2578 y 2588  $\text{cm}^{-1}$ , implica que la unidad *closo*-carborano no

## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

se ha degradado en el transcurso de la reacción al correspondiente derivado abierto *nido*.

Los complejos fueron analizados también mediante espectroscopía RMN ( $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{11}\text{B}$ ). Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de estos compuestos son muy informativos. Todos muestran dos señales, debidas a los dos tipos de fósforo presentes en los ligandos, fosfina,  $\text{PPh}_2$ , e iminofosforano,  $\text{P}=\text{N}$ , tal como se recoge en la Tabla 7.17. Las señales a campo alto, entre 14.2 y 14.5 ppm para **Au1(D)-Au3(D)** y a 35.2 ppm para **Au4(D)**, son muy parecidas a las señales debidas a los grupos fosfina de los aductos **Au1-Au4**, mostrando también la dependencia de estas señales con respecto al espaciador presente, metileno [**Au1(D)-Au3(D)**] o etileno [**Au4(D)**], por lo que se asignan a los grupos fosfina. Estas señales, desplazadas a campo bajo con respecto a los ligandos libres, indican la formación de enlaces  $\text{Au-P}$ (fosfina), al igual que se discutió en el caso de los aductos **Au1-Au6**. La otra señal presente en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ , a campo más alto, se asigna al fósforo del grupo iminofosforano. Estas señales aparecen muy desplazadas a campo bajo con respecto de los correspondientes ligandos libres (o a los aductos de cloruro de oro **Au1-Au6**), lo que indica la formación de enlaces  $\text{Au-N}$ , tal como había sugerido la espectroscopía IR. De esta forma, la espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}$  permite concluir que los ligandos **L1-L4** se comportan como ligandos bidentados (P, N) en los complejos **Au1(D)-Au4(D)**.

RMN $^{31}\text{P}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{PPh}_2$	$\Delta\text{PPh}_2$	$\text{P}=\text{N}$	$\Delta\text{P}=\text{N}$
<b>Au1(P)</b>	14.5	45.4	40.5	34.6
<b>Au2(P)</b>	14.2	44.3	41.9	32.8
<b>Au3(P)</b>	14.3	44.8	30.7	23.3
<b>Au4(P)</b>	35.2	50.0	45.5	35.8

**Tabla 7.17.** Datos de RMN de  $^{31}\text{P}$  para los compuestos **Au1(D)-Au4(D)**.

Los datos de espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  se recogen en la Tabla 7.18. Los espectros de estos compuestos son parecidos a los obtenidos para los aductos de oro **Au1-Au6**. Así, también muestran todas las señales debidas a los correspondientes ligandos fosfina-iminofosforano aunque ligeramente desplazadas: protones B-H de la caja de carborano, espaciador metileno o etileno, según corresponda, protones C-H de la caja de carborano en el caso de **Au1(D)** y **Au3(D)**, protones de los grupos metilo de **Au3(D)**, y protones aromáticos. Al igual que se discutió en el caso de los aductos **Au1-Au6**, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$

confirman la presencia de los ligandos en los complejos **Au1(D)-Au4(D)**, aunque no identifican el modo de coordinación de los ligandos.

Compuesto	Ccaja-H	B-H	CH <sub>2</sub> puente	CH <sub>3</sub>
<b>Au1(D)</b>	4.05	0.95-2.82	3.90	-
<b>Au2(D)</b>	-	1.09-2.64	2.29	2.03
<b>Au3(D)</b>	3.70	0.69-2.92	2.37	-
<b>Au4(D)</b>	4.45	0.72-2.16	2.54, 3.10	-

**Tabla 7.18.** Selección de datos de RMN de <sup>1</sup>H para los compuestos **Au1(D)-Au4(D)**.

Los datos de espectroscopía de RMN de <sup>11</sup>B de los complejos **Au1(D)-Au4(D)**, recogidos en la Tabla 7.19, confirman la naturaleza *closo* de las unidades carborano presentes en los complejos, ya que presentan señales en rangos típicos de estas unidades *closo*, similares a los encontrados para los aductos **Au1-Au4**.

Compuesto	<sup>11</sup> B RMN (rango)
<b>Au1(D)</b>	-13.7 - -2.9
<b>Au2(D)</b>	-11.0 - -6.2
<b>Au3(D)</b>	-13.1 - -3.4
<b>Au4(D)</b>	-14.9 - 2.8

**Tabla 7.19.** Datos de RMN de <sup>11</sup>B para los compuestos **Au1(D)-Au4(D)**.

Los complejos **Au1(D)-Au4(D)** también fueron caracterizados mediante espectrometría de masas, para lo que se empleó la técnica MALDI (Tabla 7.20). Al igual que en el caso de los aductos de oro los espectros muestran varias señales correspondientes a diferentes fragmentos de la molécula y picos de asociación. El fragmento correspondiente a la fórmula Au<sub>2</sub>L<sub>2</sub> se observa para todos los casos exceptuando Au4(D). Para este compuesto, sin embargo, se observa el fragmento AuL (752.3).

Compuesto	Au <sub>2</sub> L <sub>2</sub>
<b>Au1(D)</b>	1476.5
<b>Au2(D)</b>	1504.5
<b>Au3(D)</b>	1628.9
<b>Au4(D)</b>	752.3*

**Tabla 7.20.** Datos MALDI para los compuestos dímeros de oro **Au1(D)-Au4(D)**. \*La señal se corresponde con el fragmento AuL.

En conclusión, los datos de análisis elemental y de las distintas técnicas espectroscópicas indican que los complejos de oro **Au1(D)-Au4(D)** son

## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

compuestos dímeros de fórmula  $[\text{Au}_2\text{L}_2](\text{BF}_4)_2$ , en los que los ligandos fosfina-iminofosforano **L1-L4** actúan como ligandos bidentados puente (P, N) entre los dos átomos de oro. El análisis de las estructuras cristalinas de **Au1(D)** y **Au2(D)** permitió confirmar la naturaleza dímica de los complejos **Au1(D)-Au4(D)**.

### 7.3.3.1 Descripción de las estructuras cristalinas de **Au1(D)** y **Au2(D)**.

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos x de los dímeros de oro  $[\text{Au}_2(\text{L})_2](\text{SbF}_6)_2$ , L= **L1 [Au1(D)]** y **L2 [Au2(D)]**. Los dos compuestos presentan estructuras muy parecidas, por lo que serán discutidos de forma conjunta.

La Figura 7.5 (página 125) muestra perspectivas de los compuestos **Au1(D)** y **Au2(D)** con el esquema de numeración empleado en cada caso. Los datos cristalográficos para estos compuestos, se encuentran recogidos en la Tabla 7.21. Una selección de distancias y ángulos de enlace se encuentra recogida respectivamente en las Tablas 7.22 y 7.23. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las Tablas S35-S38, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto). Debido a la naturaleza dímica de los compuestos, las distancias aparecen duplicadas en las tablas.

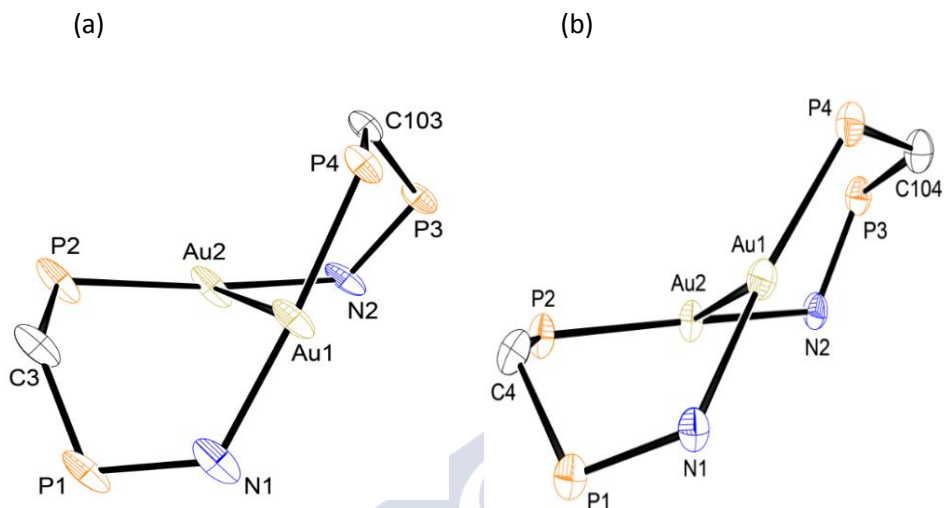
	<b>Au1(D)</b>	<b>Au2(D)</b>
Fórmula empírica	C <sub>27</sub> H <sub>33</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>2</sub> ClAu	C <sub>30</sub> H <sub>39</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> Au
Masa molecular (g/mol)	774.00	957.88
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Longitud onda (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P2(1)/c	P -1
a (Å)	31.215(4)	10.4476(3)
b (Å)	12.8304(17)	11.6071(3)
c (Å)	16.478(2)	17.0264(4)
α (°)	90	104.200(1)
β (°)	105.228(2)	97.637(1)
γ (°)	90	96.943(1)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	6367.5(15)	1958.41(9)
Z	8	2
Coef. Absorción (mm <sup>-1</sup> )	4.826	4.204
Tamaño del cristal	0.48x0.20x0.10	0.26x0.21x0.05
Refl. recogidas/únicas	55291/15443	102205/9695
	[R(int)= 0.0615]	[R(int)=0.0370]
Datos/restr./parám.	15443/876/758	9695/4/470
Bondad ajuste (F <sup>2</sup> )	1.069	1.058
Índices R finales [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R1=0.0711; wR <sup>2</sup> = 0.1757	R1=0.0244; wR <sup>2</sup> =0.0592
Índices R (todos los datos)	R1=0.0850; wR <sup>2</sup> =0.1855	R1=0.0285; wR <sup>2</sup> =0.0607

**Tabla 7.21.** Datos cristalográficos para **Au1(D)** y **Au2(D)**.

**Au1(D)** y **Au2(D)** son compuestos iónicos de fórmula [Au<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, L= **L1** y **L2**, respectivamente, cuya entidad de coordinación catiónica está formada por dímeros en los que dos cationes oro(I) se coordinan a dos ligandos neutros fosfina-iminofosforano. Cada centro metálico presenta coordinación tres por unión a los átomos dadores de nitrógeno y fósforo de dos ligandos fosfina-iminofosforano y al otro átomo de oro. Los ligandos **L1** y **L2** se comportan, por tanto, como ligandos bidentados puente (P, N) entre los dos átomos de oro, que están conectados entre sí. La coordinación de los dos ligandos, ambos derivados de la difosfina *dppm*, da lugar a dos anillos de seis miembros que comparten un lado (el enlace oro-oro). La conformación de estos dos anillos es la principal diferencia entre los dos compuestos. En el caso de **Au1(D)** los dos anillos presentan conformación de bote, mientras que en el caso de **Au2(D)** uno de los

## 7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

anillos presenta conformación de bote (P1, P2) y el otro de silla (P3, P4), tal como se observa en la Figura 7.7.



**Figura 7.7.** Vistas simplificadas de las estructuras de **Au1(D)** (a) y **Au2(D)** (b).

Estas dos conformaciones distintas, bote-bote y bote-silla, permiten el establecimiento de diferentes interacciones intramoleculares, lo que justifica la existencia de las dos variedades cristalinas. Al igual que se describió en los casos de los aductos de cloruro de oro **Au1-Au3**, cada una de las difosfinas (P1P2 y P3P4) presenta una interacción  $\pi$ - $\pi$  entre dos anillos fenilo situados sobre cada uno de los átomos de fósforo, del tipo “paralela desplazada” (ver esquema general de la interacción en Figura 7.6b, página 144).<sup>162</sup> Estas interacciones son fuertes, similares a las encontradas para **Au1-Au3**, con distancias entre centroides en el rango 3.585(6)-3.763(8) Å (ver Tabla 7.24).<sup>163</sup> En el caso de **Au1(D)**, la disposición bote-bote permite el establecimiento de una interacción  $\pi$ - $\pi$  adicional entre anillos de las dos difosfinas, de forma que uno de los anillos sobre el fósforo P2 interactúa con uno de los anillos sobre el fósforo P4, dando lugar a una interacción  $\pi$ - $\pi$  débil [distancia entre centroides: 3.948(6) Å].

	<b>Au1-Au2</b>	<b>Au-N</b>	<b>Au-P</b>	<b>P=N</b>
<b>Au1(D)</b>	2.9018(5)	Au1-N1: 2.103(8) Au2-N2: 2.094(8)	Au1-P4: 2.238(2) Au2-P2: 2.236(3)	P1N1: 1.632(8) P3N2: 1.638(7)
<b>Au2(D)</b>	2.9067(7)	Au1-N1: 2.140(9) Au2-N2: 2.110(9)	Au1-P4: 2.240(3) Au2-P2: 2.230(3)	P1N1: 1.653(10) P3N2: 1.616(10)
	<b>Cc-N</b>	<b>Cc-Cc</b>	<b>Cc-CH<sub>3</sub></b>	
<b>Au1(D)</b>	C1N1: 1.428(13) C101N2: 1.418(11)	C1C2: 1.702(15), 1.713(14)§ C101C102: 1.691(14), 1.713(12)§	---	
<b>Au2(D)</b>	C1N1: 1.433(15) C101N2: 1.444(15)	C1C2: 1.720(17) C101C102: 1.765(18)	1.529(16) 1.521(18)	

**Tabla 7.22.** Selección de distancias (Å) de enlace para **Au1(D)** y **Au2(D)**. §Desorden en el clúster [los valores que implican al carbono de la caja desordenado, C(2), aparecen dos veces].

	<b>N-Au-P</b>	<b>Au-Au-P</b>	<b>Au-Au-N</b>	<b>Torsión*</b>
<b>Au1(D)</b>	N1-Au1-P4: 174.9(2) N2-Au2-P2: 174.6(2)	Au1-Au2-P2: 87.26(7) Au2-Au1-P4: 87.88(6)	Au1-Au2-N2: 93.7(2) Au2-Au1-N1: 93.7(2)	65.1(3)
<b>Au2(D)</b>	N1-Au1-P4: 164.3(3) N2-Au2-P2: 171.6(3)	Au1-Au2-P2: 89.76(9) Au2-Au1-P4: 92.26(9)	Au1-Au2-N2: 98.6(3) Au2-Au1-N1: 103.3(3)	50.5(3)

**Tabla 7.23.** Selección de ángulos (°) de enlace para **Au1(D)** y **Au2(D)**. \* Ángulo de torsión entre los átomos N1-Au1-Au2-P2.



7. Complejos de oro con ligandos fosfina-iminofosforano.

	Cc-N-P	Cc-Cc-N	P-C-P
<b>Au1(D)</b>	C1-N1-P1 N1: 124.1(6) C101-N2-P3: 124.1(6)	C2-C1-N1: 117.6(9), 125.8(8) C102-C101-N2: 119.1(8), 120.6(8)\$	P1CP2: 120.9(5) P3CP4: 120.6(5)
<b>Au2(D)</b>	C1-N1-P1 N1: 123.4(8) C101-N2-P3: 124.9(8)	C2-C1-N1: 118.0(10) C102-C101-N2: 115.6(10)	P1CP2: 122.5(7) P3CP4: 120.1(7)

**Tabla 7.23 (Cont.).** Selección de ángulos ( $^\circ$ ) de enlace para **Au1(D)** y **Au2(D)**.

$\pi$ - $\pi$	Cg-Cg <sup>a</sup>	$\alpha^b$	$\beta^c$	$\gamma^d$	Cg(I)_J <sup>e</sup>	Cg(J)_I <sup>f</sup>
<b>Au1(D)</b>	$\pi$ [C10-C15]... $\pi$ [C16-C21]	5.5(5)	21.7	21.4	-3.407(5)	3.400(5)
	$\pi$ [C110-C115]... $\pi$ [C116-C121]	10.7(5)	16.2	16.1	-3.443(4)	3.442(4)
	$\pi$ [C22-C27]... $\pi$ [C122-C127]	10.7(5)	18.2	18.1	-3.753(4)	3.750(5)
<b>Au2(D)</b>	$\pi$ [C11-C16]... $\pi$ [C17-C22]	10.2(6)	15.0	15.5	-3.530(5)	3.537(6)
	$\pi$ [C105-C110]... $\pi$ [C123-C128]	16.2(6)	36.7	21.9	-3.492(5)	3.015(6)

**Tabla 7.24.** Interacciones de apilamiento  $\pi$  intramoleculares en los complejos **Au1(D)** y **Au2(D)**. <sup>a</sup> Distancia centroide-centroide. <sup>b</sup> Ángulo diedro entre los anillos. <sup>c</sup> Ángulo entre el vector centroide Cg(I)...Cg(J) y la normal al plano I. <sup>d</sup> Ángulo entre el vector centroide Cg(I)...Cg(J) y la normal al plano J. <sup>e</sup> Distancia perpendicular de Cg(I) al plano J. <sup>f</sup> Distancia perpendicular de Cg(J) al plano I.

Cada uno de los átomos de oro de los dímeros presenta una geometría en forma de T, es decir, cada átomo de oro presenta una coordinación P-Au-N prácticamente lineal que se completa con un enlace perpendicular Au-Au con la unidad P-Au-N vecina. Los enlaces P-Au-N son más regulares en el caso de **Au1(D)** [174.9(2)<sup>o</sup> y 174.6(2)<sup>o</sup>] que en el caso de **Au2(D)** [164.3(3)<sup>o</sup> y 171.6(3)<sup>o</sup>], probablemente por la distinta conformación que presentan. Esta mayor irregularidad de **Au2(D)** se refleja en los enlaces perpendiculares Au-Au-N, en torno a 100<sup>o</sup> (ver Tabla 7.23). La distinta conformación de los dos compuestos también se refleja en el ángulo de torsión entre los dos fragmentos lineales P-Au-N (N1-Au1-Au2-P2), ligeramente más abierto para **Au1(D)**, 65.1(3)<sup>o</sup>, que para **Au2(D)**, 50.5(3)<sup>o</sup>.

Las distancias de enlace Au-P [rango: 2.230(3)-2.240(3) Å] son ligeramente más largas que las encontradas para los aductos **Au1-Au4**. Las distancias Au-N [rango: 2.094(8)-2.140(9) Å] son también ligeramente más largas que las encontradas en la bibliografía para enlaces Au-N(iminofosforano), en el rango 2.009-2.120 Å.<sup>160,161</sup> Los valores de las distancias Au-Au, en torno a 2.904 Å, son más cortas que la media de 2.994 Å encontrada para enlaces Au-Au entre átomos de oro con coordinación tres, aunque son casi idénticas a las encontradas en dímeros de oro con ligandos puente (P, N) similares.<sup>164</sup>

La coordinación Au-N produce el mismo tipo de modificaciones estructurales descritas para los complejos de paladio con enlaces Pd-N (complejos **Pd1**, **Pd4**, **Pd7-Pd10**), es decir, un alargamiento de las distancias P-N y N-Cc, y un acortamiento de la distancia Cc-Cc, con respecto a las estructuras de los aductos **Au1-Au4**, con coordinación P-terminal. Debido al desorden en el clúster que presentan las unidades de carborano del compuesto **Au1(D)**, estos cambios se aprecian mejor al comparar los datos del aducto **Au2** [P-N: 1.580(2) Å; Cc-N: 1.369(3) Å; Cc-Cc: 1.774(4) Å] con los del dímero **Au2(D)** [P-N: 1.653(10) y 1.616(10) Å; Cc-N: 1.433(15) y 1.444(15) Å; Cc-Cc: 1.720(17) y 1.765(18) Å

## 8. Ligandos bis(iminofosforano) derivados de carborano.

### 8.1. Discusión de resultados.

Los estudios llevados a cabo hasta el momento sobre el carácter coordinante del grupo carboranil-iminofosforano se han centrado en ligandos potencialmente heterobidentados (X, N), X= S, P, en los que el átomo dador de nitrógeno del grupo iminofosforano se combina con otro átomo más dador de carácter blando, que favorece la coordinación del nitrógeno por efecto quelato. Los estudios recientemente publicados sobre ligandos tiolato-carborano (S, N)<sup>101</sup> demostraron que un grupo tiolato conectado al otro carbono de la caja no promueve la coordinación quelato, sino que da lugar a coordinación S-terminal en complejos de paladio. Sin embargo, los estudios sobre ligandos fosfina-iminofosforano derivados de carborano han demostrado que el grupo fosfina sí es capaz de promover la coordinación quelato (P, N) tanto si el grupo fosfina está conectado al otro carbono de la caja,<sup>62</sup> como si forma parte de una cadena lateral (ligandos **L1-L10**, ver capítulos anteriores de este trabajo). Hay que recordar que una diferencia fundamental entre estos dos tipos de ligandos fosfina-iminofosforano es que en el primer caso la coordinación quelato (P, N) promueve la evolución a especies abiertas *nido*,<sup>62</sup> mientras que en el segundo caso la coordinación (P, N) mantiene las especies *closo*.

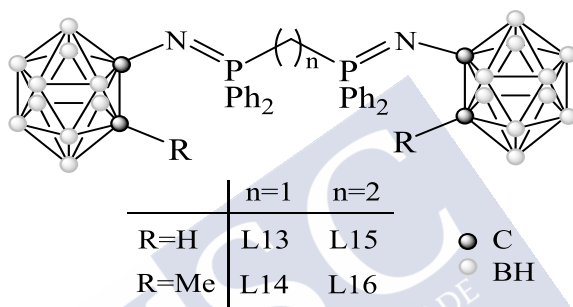
Los ligandos fosfina-iminofosforano **L1-L10** desarrollados en este trabajo, con el grupo fosfina en una cadena lateral, han demostrado ser ligandos muy versátiles. El carácter coordinante reducido del átomo de nitrógeno por efecto del grupo carborano permite que modificaciones sobre otras variables secundarias, como la longitud del espaciador o el tipo de sustituyentes en la vecindad del átomo de nitrógeno, se reflejen en una variedad de modos de coordinación sin precedentes entre los derivados fosfina-iminofosforano orgánicos.

Para profundizar en el estudio de las propiedades coordinantes del grupo carboranil-iminofosforano y como ampliación del trabajo llevado a cabo con los ligandos heterobidentados, nos propusimos el estudio de derivados homobidentados (N, N) en los que se combinen dos grupos carboranil-

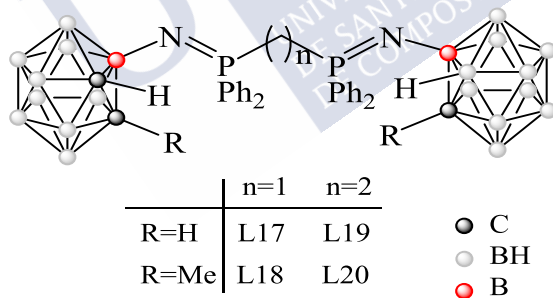
iminofosforano. En concreto se han diseñado dos tipos de ligandos: (a) bis(iminofosforanos) simétricos, es decir, con el mismo grupo carboranilo sobre los dos átomos de nitrógeno de los grupos iminofosforano y (b) bis(iminofosforanos) asimétricos, es decir, con grupos carboranilo diferentes sobre los dos nitrógenos.

**(a) Derivados bis(iminofosforano) simétricos.**

En primer lugar, se diseñaron una serie de compuestos bis(iminofosforano) simétricos, tanto derivados de C-carboranilo, **L13-L16** (Figura 8.1), como de B3-carboranilo, **L17-L20** (Figura 8.2).



**Figura 8.1.** Ligandos bis(iminofosforano) derivados de C-carboranilo, **L13-L16**.



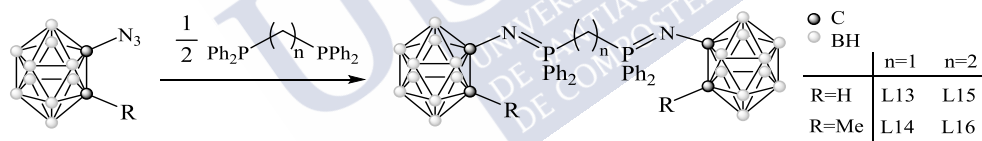
**Figura 8.2.** Ligandos bis(iminofosforano) derivados de B3-carboranilo, **L17-L20**.

Estos derivados bis(iminofosforano) incluyen todas las combinaciones simétricas de derivados C-carboranilo (**L13-L16**) y B3-carboranilo (**L17-L20**), funcionalizados (R= Me) o no (R= H) sobre otro carbono de la caja, y con las dos difosfinas precursoras *dppm* o *dppe*. Estos ligandos bis(iminofosforano) permiten, por tanto, el estudio de la influencia de las mismas variables analizadas para los ligandos fosfina-iminofosforano **L1-L10**, es decir, conexión a la caja (derivados Cc-NP y B3-NP), espaciador entre átomos dadores (difosfina *dppm* o *dppe*) y sustituyentes en la vecindad del átomo de nitrógeno (R= H, Me). En todos los

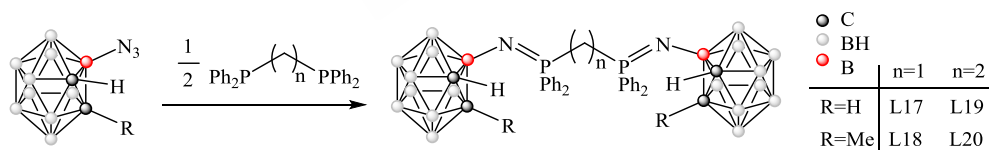
## 8. Ligandos bis(iminofosforano) derivados de carborano.

casos, **L13-L20**, los ligandos presentan dos grupos potencialmente dadores próximos, de forma que pueden actuar como quelatantes (N, N) y así favorecer la coordinación del ligando. Esto es especialmente importante en el caso de los derivados de C-carboranilo, para los que se espera que la capacidad coordinante del átomo de nitrógeno esté reducida, tal como ocurría en el caso de los ligandos C-carboranil-fosfina-iminofosforano **L1-L6**.

La síntesis de los ligandos bis(iminofosforano) **L13-L20** se llevó a cabo mediante la reacción de Staudinger,<sup>87</sup> es decir, por reacción entre la C- o B3-carboranil-azida con la difosfina correspondiente (*dppm* o *dppe*). Esta ruta sintética, recogida en los Esquemas 8.1 (derivados C-carboranilo) y 8.2 (derivados B3-carboranilo), es la misma que se usó para la obtención de los ligandos fosfina-iminofosforano **L1-L12** (Esquemas 5.1 y 5.2, páginas 40 y 41). La obtención de los ligandos bis(iminofosforano) se consigue controlando la estequiometría, pues se debe emplear medio equivalente de difosfina para lograr la obtención preferente del ligando disustituido, o bien un equivalente para obtener los derivados fosfina-iminofosforano. Por tanto, la reacción ocurre en primer lugar únicamente sobre uno de los extremos de la difosfina precursora, antes de proceder a la reacción sobre el otro extremo.



**Esquema 8.1.** Síntesis de los C-carboranil-bis(iminofosforanos) **L13-L16**.



**Esquema 8.2.** Síntesis de los B3-carboranil-bis(iminofosforanos) **L17-L20**.

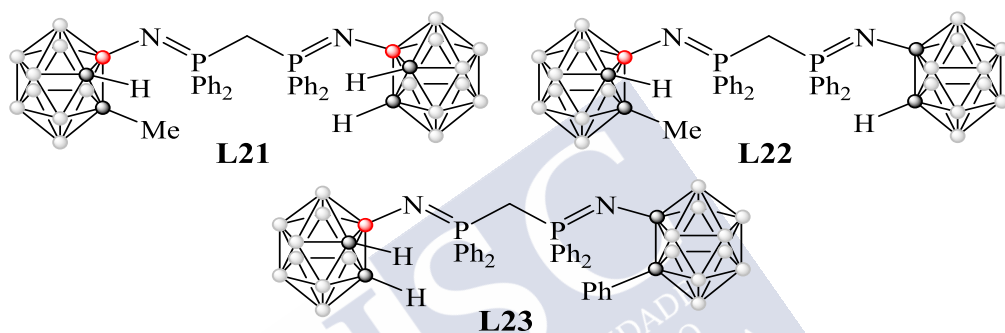
Tal como se comentó en el caso de los ligandos fosfina-iminofosforano **L1-L10**, la síntesis de los derivados bis(iminofosforano) **L13-L20** implica la síntesis previa de la correspondiente C- o B3-carboranil-amina, tal como se describió anteriormente (Sección 5.2.1).

Todos los derivados simétricos **L13-L20** fueron obtenidos con rendimientos similares, entre 30 y 36%, sin grandes diferencias entre los derivados C-

carboranilo (30-34%) y los B-carboranilo (34-36%). Este resultado contrasta con los rendimientos obtenidos para los derivados fosfina-iminofosforano **L1-L10**, claramente superiores para los derivados B-carboranilo.

### (b) Derivados bis(iminofosforano) asimétricos.

El estudio de los ligandos bis(iminofosforano) derivados de carborano se amplió a compuestos asimétricos en los que se combinan dos grupos carborano diferentes sobre los dos átomos de nitrógeno. Como ejemplo de este tipo de ligandos, se prepararon los derivados de *dppm* **L21-L23**, que se muestran en la Figura 8.3.



**Figura 8.3.** Derivados bis(iminofosforano) asimétricos **L21-L23**.

Basándonos en los resultados obtenidos con los ligandos fosfina-iminofosforano **L1-L10**, los ligandos asimétricos **L21-L23** se diseñaron de forma que contengan extremos con distinta capacidad dadora. Se han escogido tres combinaciones diferentes, todas ellas derivadas de la difosfina *dppm*. El ligando **L21** combina los dos extremos más dadores B-carboranilo, uno más ( $R = \text{Me}$ ) que el otro ( $R = \text{H}$ ); el ligando **L22** combina el extremo B-carboranilo electrónicamente más dador ( $R = \text{Me}$ ) con uno C-carboranilo de carácter intermedio ( $R = \text{H}$ ); y el ligando **L23** combina un extremo dador B-carboranilo ( $R = \text{H}$ ) con un extremo C-carboranilo muy poco coordinante ( $R = \text{Ph}$ ).

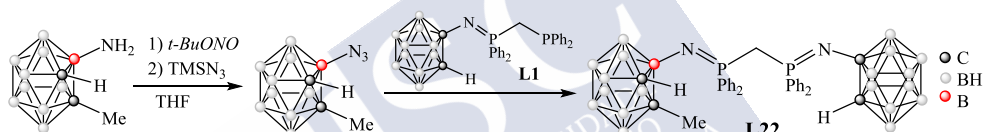
La síntesis de estos derivados asimétricos es posible debido a que la reacción de Staudinger entre la difosfina precursora y los derivados carboranilazida puede ser controlada mediante la estequiometría. Así, la posibilidad de obtener selectivamente derivados fosfina-iminofosforano usando un equivalente de difosfina precursora, tal como se describió para los ligandos **L1-L10**, permite la obtención en dos etapas de derivados bis(iminofosforanos) asimétricos. Para ello,

## 8. Ligandos bis(iminofosforano) derivados de carborano.

basta con utilizar un derivado fosfina-iminofosforano previamente sintetizado y hacerlo reaccionar con el derivado carboranil-azida deseado.

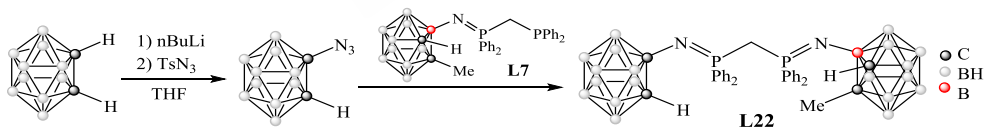
Debido a la naturaleza asimétrica de los ligandos **L21-L23**, la síntesis puede realizarse de dos formas diferentes, partiendo de los dos precursores posibles fosfina-iminofosforano. Sintéticamente, la reacción de obtención del iminofosforano asimétrico deseado depende de si se produce una conexión B3-NP o una conexión Cc-NP. En el primer caso es necesaria la preparación previa, *in situ*, del correspondiente derivado 3-azido-carborano, mientras que en el segundo caso, es necesaria la preparación previa del correspondiente derivado 1-azido-carborano.

El ligando **L22**, por ejemplo, que combina un extremo B-carboranilo con uno C-carboranilo, se puede obtener produciendo una conexión B3-NP sobre el derivado fosfina-iminofosforano **L1** (Esquema 8.3), o bien produciendo una conexión Cc-NP sobre el derivado fosfina-iminofosforano **L7** (Esquema 8.4).



**Esquema 8.3.** Síntesis de **L22** a partir de **L1**.

La ruta de síntesis del derivado **L22** indicada en el Esquema 8.3 implica la obtención *in situ* del derivado azida 1-Me-3-N<sub>3</sub>-carborano, a partir del precursor no comercial amina, y su posterior reacción con el derivado fosfina-iminofosforano **L1**, obtenido previamente.



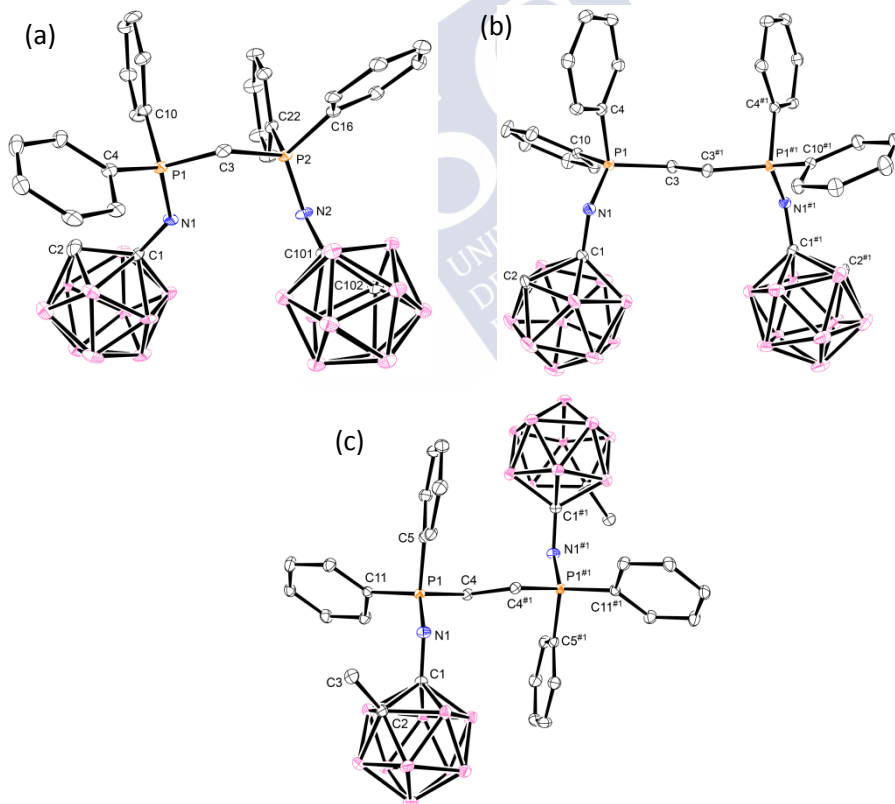
**Esquema 8.4.** Síntesis de **L22** a partir de **L7**.

La ruta alternativa para la síntesis de **L22** indicada en el Esquema 8.4 implica la obtención *in situ* del derivado azida 1-N<sub>3</sub>-carborano, a partir de *orto*-carborano, y su posterior reacción con **L7**, obtenido previamente.

Los tres derivados asimétricos **L21-L23** fueron obtenidos usando las dos rutas posibles. En los tres casos el rendimiento obtenido por las dos rutas fue idéntico, siempre en torno al 35%, lo que indica que no hay una preferencia clara

por ninguna de ellas. De todas formas, hay que recordar que el rendimiento de los precursores fosfina-iminofosforano es superior para los derivados B-carboranilo, por lo que se recomienda que en el caso de la síntesis de derivados asimétricos con un extremo C-carboranilo y uno B-carboranilo, se sintetice primero el derivado B-carboranilo fosfina-iminofosforano.

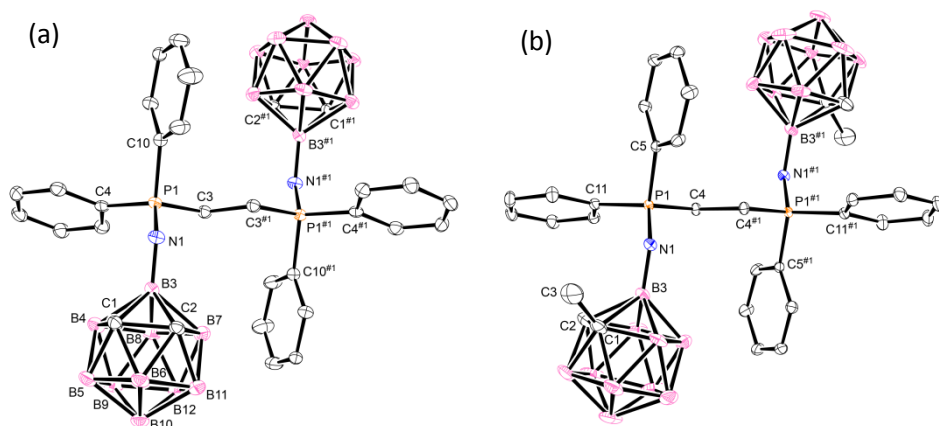
Todos los derivados bis(iminofosforano) obtenidos, tanto los derivados simétricos, **L13-L20**, como los asimétricos, **L21-L23**, fueron caracterizados mediante las técnicas habituales, es decir, espectroscopía IR, espectroscopía RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{11}\text{B}$ ), espectrometría de masas y análisis elemental. Además en el caso de los derivados simétricos **L13**, **L15**, **L16**, **L19** y **L20** se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. En las Figuras 8.4 y 8.5 se muestran, respectivamente, vistas de las estructuras cristalinas de los compuestos derivados cristalizados C-carboranilo (**L13**, **L15** y **L16**) y B3-carboranilo (**L19** y **L20**).



**Figura 8.4.** Estructuras cristalinas de los bis(iminofosforano) derivados de C-carboranilo (**L13**, **L15** y **L16**).



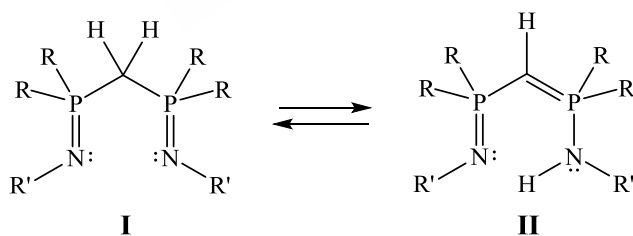
## 8. Ligandos bis(iminofosforano) derivados de carborano.



**Figura 8.5.** Estructuras cristalina de los bis(iminofosforano) derivados de B3-carboranilo (**L19**, **L20**).

El análisis de las estructuras cristalinas de estos cinco compuestos concuerda con las estructuras esperadas. El resto de las técnicas de caracterización confirmaron la formación de los derivados bis(iminofosforano) deseados (ver caracterización detallada en Sección 8.3).

Es interesante destacar que en el caso de los derivados de la fosfina *dppm* (ligandos **L13**, **L14**, **L17**, **L18**, **L21-L23**) la conexión de los dos grupos muy polarizados P=N a través de un espaciador metileno,  $-\text{CH}_2-$ , posibilita la existencia de estos compuestos en dos formas tautoméricas, tal como se indica en el Esquema 8.5, una de ella con dos grupos P=N (tautómero I) y otra en la que uno de los protones del puente ha migrado a uno de los grupos iminofosforano (tautómero II).



**Esquema 8.5.** Equilibrio tautomérico para derivados bis(iminofosforanil)metano.

Este tipo de comportamiento tautomérico se ha encontrado también para los compuestos isoelectrónicos bis(metilénfosforano)metano,  $(\text{R}'\text{R}''\text{C}=\text{PR}_2)_2\text{CH}_2$ , para los que la posición del equilibrio depende de los sustituyentes sobre el átomo de carbono ( $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$ ).<sup>165</sup> En el caso de los derivados bis(iminofosforano)metano la bibliografía indica que la forma I es más estable,

aunque el aumento del carácter dador de los grupos conectados al átomo de nitrógeno favorecen el desplazamiento (1, 3) del hidrógeno, dando lugar a la forma II.<sup>166</sup> En nuestros casos, las técnicas de caracterización indican que todos los derivados de la difosfina *dppm* presentan la forma bis(iminofosforano) I, tanto en estado sólido como en disolución. De hecho, los análisis de estos compuestos son similares a los presentados por los derivados de la difosfina *dppe*, sin posibilidad de equilibrio tautomérico.

En estado sólido, los espectros IR muestran únicamente bandas intensas de tensión  $\nu(\text{P}=\text{N})$  entre 1336 y 1435  $\text{cm}^{-1}$ , pero en ningún caso se localizan bandas de tensión  $\nu(\text{P}-\text{N})$ , normalmente en torno a 950  $\text{cm}^{-1}$ , ni bandas de tensión  $\nu(\text{N}-\text{H})$ , normalmente en torno a 2900  $\text{cm}^{-1}$ , propias de la forma II. Los datos de difracción de rayos X para **L13**, **L15**, **L16**, **L19** y **L20** (ver Figuras 8.4 y 8.5) confirman que tanto los derivados de *dppm* como los de *dppe* están en estado sólido bajo su forma bis(iminofosforano) (forma I).

En disolución, los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^1\text{H}$  de los ligandos simétricos **L13-L20** también reflejan la existencia de los compuestos bajo su forma bis(iminofosforano) I. Así, todos ellos muestran una sola señal en sus espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  debido a la equivalencia de los dos grupos iminofosforano. De la misma forma, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los derivados **L13**, **L15**, **L17** y **L19** muestran una única señal para los grupos  $\text{C}_{\text{caja}}-\text{H}$  equivalentes, mientras que los espectros de **L14**, **L16**, **L18** y **L20** muestran una única señal para los metilos de las unidades carborano. Todos estos datos indican que los ligandos **L13-L20** mantienen su estructura bis(iminofosforano) en disolución.

En el caso de los derivados asimétricos **L21-L23**, derivados de la difosfina *dppm*, la diferenciación entre las dos formas tautómeras en disolución es más complicada, debido a la naturaleza asimétrica de los ligandos. Así, sus espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  muestran dos señales, mientras que los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  muestran señales diferentes para los dos grupos carborano presentes ( $\text{C}_{\text{caja}}-\text{H}$ ,  $\text{C}_{\text{caja}}-\text{CH}_3$ ). De todas formas, el análisis de la integración relativa de la señal del puente metileno ( $-\text{CH}_2-$ , 2 hidrógenos) permite confirmar que los tres compuestos existen en disolución únicamente como el tautómero I, bis(iminofosforano), al igual que los ligandos simétricos **L13-L20**. Los otros datos de caracterización (análisis elemental, espectrometría de masas, RMN de  $^{11}\text{B}$ ), aunque menos informativos, también concuerdan con las estructuras propuestas para estos compuestos (ver Sección 8.3).

## 8. Ligandos bis(iminofosforano) derivados de carborano.

### 8.2. Síntesis de ligandos bis(iminofosforano).

#### 8.2.1. Síntesis de bis(iminofosforanos) simétricos C-carboranilo **L13-L16**.

La síntesis de los ligandos simétricos con conexión C-carboranilo, **L13-L16**, se llevó a cabo mediante la misma metodología, que se describe a continuación:

En un Schlenk de 100 mL, provisto de un septum, se introduce el precursor de carborano correspondiente y se coloca bajo atmósfera inerte de argón realizando varios ciclos vacío/argón. Se añade THF seco (40 mL) con una jeringa a través del septum, obteniéndose una disolución incolora. Se enfría la disolución a  $-10^{\circ}\text{C}$  (mediante un baño de hielo/acetona). Una vez fría, se añade gota a gota una disolución de n-BuLi 1.6 M. La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación magnética a la misma temperatura durante 30 minutos. Una vez transcurrido ese tiempo, se añade gota a gota tosil azida, apreciándose que la disolución pasa a tener una tonalidad amarilla. La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación magnética a  $-10^{\circ}\text{C}$  durante media hora. En ese momento se añade una disolución de la difosfina correspondiente (*dppm* o *dppe*) en 10 mL de THF seco. Se retira el baño frío y se deja que la temperatura aumente gradualmente hasta alcanzar la temperatura ambiente. En ese momento, se refluje la reacción durante hora y media, y posteriormente se mantiene bajo agitación magnética a temperatura ambiente 16 horas.

Concluida la reacción, se elimina el disolvente usando un rotavapor y el crudo se purifica mediante cromatografía en columna de sílica utilizando como fase móvil una mezcla de acetato de etilo/hexano (10% de acetato).

**Ligando L13:** *orto-closo*-carborano (0.5 g, 3.47 mmol), n-BuLi 1.6 M (2.4 mL, 3.84 mmol), tosil azida (0.58 mL, 3.43 mmol) y bis(difenilfosfino)metano (0.6 g, 1.56 mmol). Rendimiento: 30% (0.330 g). Sólido blanco.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.12-2.80 (bm, 20H), 3.49 (bs, 2H,  $\text{C}_c\text{-H}$ ), 3.56 (t, 2H, P- $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 7.38-7.45 (m, 16H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.55-7.58 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 2.2 (s, P=N).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -15.8, -13.4, -12.4, -11.4, -8.5, -6.2. IR (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3068w; 2924w; 2584vs; 1635w; 1590w; 1459vs; 1437vs; 1363s; 1160w; 1149w; 1109m; 1072m; 1012w; 874w; 771w; 742m; 721m; 690m; 567w; 501w. MS (EI, m/z): 698.3 (85.1%), 541.2 (4.9%), 464.2 (25.1%), 356.2 (63.9%),

342.2 (18.1%). Análisis elemental calculado (%) para  $C_{29}H_{44}B_{20}N_2P_2$ : C 49.8, H 6.3, N 4.0; experimental: C 49.5, H 6.1, N 4.1.

**Ligando L14:** 1-metil-orto-closo-carborano (0.5 g, 3.16 mmol), n-BuLi 1.6 M (2.1 mL, 3.36 mmol), tosil azida (0.55 mL, 3.47 mmol) y bis(difenilfosfino)etano (0.6 g, 1.51 mmol). Rendimiento: 33% (0.367 g). Sólido amarillo muy pálido.

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.43-3.10 (bm, 20H, BH), 2.10 (s, 6H,  $C_c-CH_3$ ), 3.00 (bs, 2H, P- $CH_2-P$ ), 7.50-7.54 (m, 8H, *m*- $PPh_2$ ), 7.58-7.61 (m, 4H, *p*- $PPh_2$ ), 7.73-7.79 (m, 8H, *o*- $PPh_2$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 4.26.  $^{11}B$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): -5.31, -5.80, -7.81, -9.64, -10.57, -11.17, -12.34, -13.25. IR (ATR,  $v/cm^{-1}$ ): 3450w, 3371w, 3296m, 3061w, 2935w, 2868w, 2590vs, 2094w, 1961vw, 1842vw, 1707vw, 1608vw, 1498s, 1438m, 1384m, 1350m, 1263m, 1209s, 1170m, 1116m, 1078m, 1031m, 1016m, 943w, 727m, 692m, 559w, 511w. MS (EI, m/z): 726.4 (3.5%), 369.2 (16.3%), 356.3 (9.4%), 327.4 (5.4%), 157.0 (100.0%). Análisis elemental calculado (%) para  $C_{31}H_{48}B_{20}N_2P_2$ : C 51.2, H 6.7, N 3.9; experimental: C 51.8, H 7.0, N 3.8.

**Ligando L15:** orto-closo-carborano (0.5 g, 3.47 mmol), n-BuLi 1.6 M (2.4 mL, 3.84 mmol), tosil azida (0.58 mL, 3.66 mmol) y bis(difenilfosfino)etano (0.7 g, 1.76 mmol). Rendimiento: 34% (0.421 g). Sólido blanco.

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.72-0.83 (bm, 20H), 2.45 (d, 4H), 3.71 (bs, 2H), 7.43-7.62 (m, 20H).  $^{31}P\{^1H\}$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.0 (s, P=N).  $^{11}B$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): -6.3, -11.7, -12.6, -13.7, -16.2. IR (ATR,  $v/cm^{-1}$ ): 3064w; 2916w; 2587vs; 1632w; 1437m; 1341s; 1169m; 1145m; 1115s; 1013m; 893w; 737m; 745m; 692w; 563w; 534w; 505w; 490w. MS (EI, m/z): 711.7 (5.6%), 554.7 (34.4%), 368.9 (100.0%), 342.9 (74.3%). Análisis elemental calculado (%) para  $C_{30}H_{46}B_{20}N_2P_2$ : C 50.5, H 6.5, N 3.9; experimental: C 51.2, H 6.6, N 3.8.

**Ligando L16:** 1-metil-orto-closo-carborano (0.8 g, 5.02 mmol), n-BuLi 1.6 M (3.8 mL, 6.02 mmol), tosil azida (0.99 mL, 6.02 mmol) y bis(difenilfosfino)etano (1.5 g, 3.76 mmol). Rendimiento: 34% (0.625 g). Sólido amarillo muy pálido.

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.99-3.17 (bm, 20H, BH), 2.22 (bs, 6H,  $CH_3$ ), 2.38 (m, 4H, P- $CH_2-CH_2-P$ ), 7.47-7.52 (m, 8H), 7.56-7.62 (m, 12H).  $^{31}P\{^1H\}$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 13.7 (bs,  $-CH_2PPh_2$ ).  $^{11}B$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): -13.3, -11.1, -10.6, -8.0, -5.7. IR (ATR,  $v/cm^{-1}$ ): 3437w, 3300w, 2924vw, 2592s, 1631 vw, 1498w, 1440w, 1384w, 1199m, 1166s, 1093vs, 796w, 727w, 474m. MS (EI, m/z): 741.3 (3.17%), 569.9

## 8. Ligandos bis(iminofosforano) derivados de carborano.

(28.4%), 384.7 (100.0%), 357.6 (33.1%). Análisis elemental calculado (%) para  $C_{32}H_{50}B_{20}N_2P_2$ : C 51.9, H 6.8, N 3.8; experimental: C 51.4, H 6.6, N 3.6.

### 8.2.2. Síntesis de bis(iminofosforanos) simétricos B3-carboranilo **L17-L20**.

La síntesis de los ligandos simétricos con conexión B3-carboranilo, **L17-L20**, se llevó a cabo mediante la misma metodología, que se describe a continuación:

En un Schlenk de 100 mL, provisto de un septum, se introduce la amina del carborano correspondiente y se pone bajo atmósfera inerte de argón realizando varios ciclos vacío/argón. Se añade acetonitrilo seco (40 mL) con una jeringa a través del septum, obteniéndose una disolución incolora. Se enfría la disolución a  $-10^{\circ}C$  (mediante un baño de hielo/acetona). Una vez fría, se añade gota a gota nitrito de *tert*-butilo, y, a continuación, trimetilsililazida. La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación magnética a la misma temperatura durante una hora. Una vez transcurrido ese tiempo, se añade una disolución de la difosfina correspondiente. La mezcla de reacción se refluye durante hora y media, y se mantiene bajo agitación magnética a temperatura ambiente 16 horas. Concluida la reacción, se elimina el disolvente a baja presión usando un rotavapor y el crudo se purifica mediante cromatografía en columna.

**Ligando L17:** 3-amino-*orto-closo*-carborano (0.25 g, 1.53 mmol),  $tBuONO$  (0.21 mL, 1.76 mmol), tosil azida (0.24 mL, 1.81 mmol) y bis(difenilfosfino)metano (0.30 g, 0.78 mmol). Rendimiento: 35% (0.185 g). Sólido blanco.

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.00-2.66 (bm, 18H, BH), 2.83 (bm, 2H, P- $CH_2$ -P), 3.56 (m, 4H,  $C_{c\grave{a}j\grave{a}}-H$ ), 7.45 (m, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.55 (m, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.67 (m, 8H, *o*-PPh<sub>2</sub>).  $^{31}P\{^1H\}$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.34 (s,  $-CH_2-P$ ).  $^{11}B$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): -13.1, -4.4. IR (KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3428vw, 3061w, 2958w, 2927w, 2859vw, 2594s  $\nu(B-H)$ , 2563s  $\nu(B-H)$ , 1730w, 1436m, 1336vs  $\nu(P=N)$ , 1269m, 1168m, 1143m, 1114s, 1072m, 1015m, 856w, 773w, 758w, 725s, 709m, 694s, 642w, 626w, 565m, 536m, 490m. MS (EI, m/z): 698.4 (61.13%), 621.4 (2.38%), 356.2 (100.0%). Análisis elemental calculado (%) para  $C_{29}H_{44}B_{20}N_2P_2$ : C 49.8, H 6.3, N 4.0; experimental: C 49.9, H 6.3, N 3.8.

**Ligando L18:** 1-metil-3-amino-*orto-closo*-carborano (0.20 g, 1.12 mmol),  $tBuONO$  (0.15 mL, 1.26 mmol), tosil azida (0.18 mL, 1.28 mmol) y

bis(difenilfosfino)metano (0.22 g, 0.57 mmol). Rendimiento: 34% (0.139 g). Sólido blanco.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.45-3.13 (bm, 18H, BH), 3.01 (bs, 6H,  $\text{C}_c\text{-CH}_3$ ), 4.04-4.07 (m, 2H, P- $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 5.33 (s, 2H,  $\text{C}_c\text{-H}$ ), 7.51-7.58 (m, 8H,  $m\text{-PPh}_2$ ), 7.60-7.66 (m, 4H,  $p\text{-PPh}_2$ ), 7.75-7.82 (m, 8H,  $o\text{-PPh}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 14.4 (s,  $\text{P}=\text{N}$ ).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -17.4, -15.8, -14.0, -12.4, -11.6, -10.8, -9.6, -7.1, -5.5, 0.7. IR (ATR,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3483vw; 3408w; 3055w; 2570vs  $\nu$  (B-H); 1579w; 1449s; 1433vs; 1377s  $\nu$  (P=N); 1305m; 1189w; 1155m; 1109m; 1026m; 993m; 783m; 736s; 724vs; 689vs; 616m; 553s; 504s. MS (MALDI,  $m/z$ ): 726.2 (100.0%), 649.2 (1.0%), 571.1 (1.6%), 370.1 (60.3%), 355.1 (18.1%). Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{P}_2\text{B}_{20}$ : C 51.2, H 6.7, N 3.9; experimental: C 52.1, H 6.9, N 3.9.

**Ligando L19:** 3-amino-orto-closo-carborano (0.15 g, 0.92 mmol),  $^t\text{BuONO}$  (0.13 mL, 1.09 mmol), tosil azida (0.13 mL, 1.13 mmol) y bis(difenilfosfino)etano (0.22 g, 0.55 mmol). Rendimiento: 34% (0.111 g). Sólido blanco.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.90-2.81(bm, 18H, BH), 3.23 (d, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 3.72 (s, 4H,  $\text{C}_c\text{-H}$ ), 7.27 (m, 10H), 7.38 (m, 4H), 7.50 (m, 2H), 7.58 (m, 4H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 4.8 (s,  $\text{P}=\text{N}$ ).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -23.3, -16.6, -10.4, -8.3, -3.8. IR (ATR,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3484w; 3409w; 3064m; 2569vs  $\nu$ (B-H); 1578m; 1381s  $\nu$ (P=N); 1267m; 1111m; 1027m; 964m; 724s. MS (EI,  $m/z$ ): 712.2 (4.8%) 370.1 (100.0%), 342.1 (27.8%), 159.1 (35.6%). Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2$ : C 50.5, H 6.5, N 3.9; experimental: C 51.1, H 6.6, N 3.9.

**Ligando L20:** 1-metil-3-amino-orto-closo-carborano (0.20 g, 1.12 mmol),  $^t\text{BuONO}$  (0.15 mL, 1.26 mmol), tosil azida (0.18 mL, 1.28 mmol) y bis(difenilfosfino)etano (0.22 g, 0.55 mmol). Rendimiento: 36% (0.146 g). Sólido blanco.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.45-3.13 (bm, 18H), 3.01 (s, 3H,  $\text{C}_c\text{-CH}_3$ ), 4.08 (m, 2H, P- $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 4.32 (s, 2H,  $\text{C}_c\text{-H}$ ), 7.66 (m, 20H,  $H_{Ar}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 16.7.  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -17.4, -15.9, -14.1, -12.5, -11.6, -10.9, -9.6, -7.1, -5.5, 0.7. IR (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3483w, 3408w, 3054w, 2563vs, 1578m, 1482w, 1436w, 1385m, 1354m, 1336m, 1263s, 1168w, 1116m, 1091m, 1021m, 994m, 915w, 726s, 690s, 644m, 618m, 545m. MS (EI  $m/z$ ): 740.4 (2.4%), 384.2 (100.0%), 356.2 (34.4%). Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2$ : C 51.9, H 6.8, N 3.8; experimental: C 52.5, H 7.0, N 3.8.

### 8.2.3. Síntesis de bis(iminofosforanos) asimétricos **L21-L23**.

Los ligandos asimétricos **L21-L23** se obtuvieron mediante dos métodos, dependiendo de si se produce una conexión B3-NP o una conexión Cc-NP sobre cada uno de los dos posibles precursores fosfina-iminofosforano.

#### **Método A. Conexión B3-NP:**

En un Schlenk de 100 mL, provisto de un septum, se introduce la correspondiente amina B3-carboranilo y se pone bajo atmósfera inerte de argón realizando varios ciclos vacío/argón. Se añade acetonitrilo seco (40 mL) con una jeringa a través del septum, obteniéndose una disolución incolora. Se enfría la disolución a -10°C (mediante un baño de hielo/acetona). Una vez enfriada, se añade gota a gota nitrito de *tert*-butilo (<sup>t</sup>BuONO) y, a continuación, trimetilsililazida (TMSN<sub>3</sub>). La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación magnética a la misma temperatura durante una hora. Una vez transcurrido ese tiempo, se añade una disolución del precursor fosfina-iminofosforano correspondiente. La mezcla de reacción se refluxe durante hora y media, y se mantiene bajo agitación magnética a temperatura ambiente 16 horas.

Concluida la reacción, se elimina el disolvente usando un rotavapor y el crudo se purifica mediante cromatografía en columna empleando como eluyente una mezcla de acetato de etilo/hexano (10% de acetato).

#### **Método B. Conexión Cc-NP:**

En un Schlenk de 100 mL, provisto de un septum, se introduce el *orto*-carborano correspondiente y se pone bajo atmósfera inerte de argón realizando varios ciclos vacío/argón. Se añade THF seco (40 mL) con una jeringa a través del septum, obteniendo una disolución incolora, que es enfriada a -10°C mediante un baño de hielo/acetona. Se agrega gota a gota una disolución de n-BuLi 1.6 M, y se mantiene la reacción durante 30 minutos bajo agitación magnética a -10°C, apreciando la aparición de una turbidez amarilla. Transcurrido ese tiempo, se saca la mezcla de reacción del baño para que alcance la temperatura ambiente, y se deja otros 30 minutos bajo agitación magnética. Se añade una disolución del precursor fosfina-iminofosforano correspondiente en cada caso disuelto en 15 mL de THF seco. La mezcla de reacción muestra una tonalidad amarilla y se mantiene la turbidez. Concluida la adición, la reacción se refluxe durante dos horas,

observándose un leve desprendimiento de nitrógeno. Se mantiene la reacción bajo agitación magnética durante 16 horas.

Se centrifuga para eliminar la fase sólida, y se elimina el disolvente en el rotavapor, obteniendo un producto amarillo aceitoso. Este producto se purifica mediante columna cromatográfica empleando una mezcla de acetato de etilo/hexano (10% de acetato).

### **Ligando L21.**

Método A1: El compuesto se obtuvo a partir de 1-metil-3-amino-*orto-closo*-carborano (0.10 g, 0.56 mmol), <sup>t</sup>BuONO (0.07 mL, 0.62 mmol), trimetilsilil azida (0.08 mL, 0.62 mmol) y **L7** (0.30 g, 0.56 mmol). Rendimiento: 36% (0.142 g). Sólido blanco.

Método A2: El compuesto se obtuvo a partir de 3-amino-*orto-closo*-carborano (0.09 g, 0.55 mmol), <sup>t</sup>BuONO (0.07 mL, 0.61 mmol), trimetilsililazida (0.08 mL, 0.62 mmol) y **L8** (0.31 g, 0.55 mmol). Rendimiento: 35% (0.136 g). Sólido blanco.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.96-2.96 (bm, 18H, BH), 1.71 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.99 (m, 2H, P-CH<sub>2</sub>-P), 2.75 (bs, 1H, C<sub>c</sub>-H), 3.58 (bs, 2H, C<sub>c</sub>-H), 7.36-7.46 (m, 8H, *m*-PPH<sub>2</sub>), 7.47-7.52 (m, 4H, *p*-PPH<sub>2</sub>), 7.63-7.73 (m, 8H, *o*-PPH<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 2.7 (s, P=N), 5.3 (s, P=N). <sup>11</sup>B RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -22.0, -16.3, -14.3, -12.5, -9.4, -6.3, 2.9. IR (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 3062w; 2935w; 2852vw, 2570vs; 1589vw, 1446s; 1433vs; 1402vs, 1377s, 1308w, 1264w, 1184w, 1155w; 1111m; 1028w; 1014d, 998w; 880vw; 737m; 690m; 617vw; 556w; 504w. MS (EI, m/z): 712.6 (74.7%), 635.6 (2.0%), 370.3 (74.6%), 356.2 (100.0%). Análisis elemental calculado (%) para C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>B<sub>20</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C 50.5, H 6.5, N 3.9; experimental: C 50.8, H 6.7, N 3.8.

### **Ligando L22.**

Método A: El compuesto se obtuvo a partir de 1-metil-3-amino-*orto-closo*-carborano (0.10 g, 0.56 mmol), <sup>t</sup>BuONO (0.07 mL, 0.62 mmol), trimetilsililazida (0.08 mL, 0.62 mmol) y **L1** (0.32 g, 0.59 mmol). Rendimiento: 35% (0.139 g). Sólido blanco.

Método B: El compuesto se obtuvo a partir de *orto-closo*-carborano (0.10 g, 0.69 mmol), n-BuLi 1.6 M (0.46 mL, 0.73 mmol), tosil azida (0.12 mL, 0.73 mmol) y **L9** (0.44 g, 0.80 mmol). Rendimiento: 36% (0.180g). Sólido blanco.



## 8. Ligandos bis(iminofosforano) derivados de carborano.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.16-2.79 (bm, 18H, BH), 1.79 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.28 (m, 1H, P- $\text{CH}_2$ -P), 2.50 (m, 1H, P- $\text{CH}_2$ -P), 2.53 (bs, 1H,  $\text{C}_c$ -H), 3.42 (bs, 1H,  $\text{C}_c$ -H), 7.39 (m, 8H,  $\text{H}_{ar}$ ), 7.52 (m, 12H,  $\text{H}_{ar}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 2.7 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 18.7$  Hz, P=N), 4.6 (bd, P=N).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -20.8, -16.3, -14.5, -13.6, -12.3, -11.4, -10.4, -9.6, -6.8, -4.8, -2.1, 2.3. IR (KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3059w, 2569vs, 1769w, 1728w, 1434m, 1368s, 1245w, 1160m, 1111m, 1071w, 1013w, 997w, 765w, 740m, 722m, 688m, 562vw, 497w. MS (MALDI, m/z): 711.8 (100.0%), 634.8 (0.9%), 555.7 (15.3%), 369.9 (46.7%). Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2$ : C 50.5, H 6.5, N 3.9; experimental: C 50.1, H 6.3, N 4.0.

### Ligando L23.

Método A: El compuesto se obtuvo a partir de 3-amino-orto-closo-carborano (0.09 g, 0.55 mmol),  $^t\text{BuONO}$  (0.07 mL, 0.61 mmol), trimetilsililazida (0.08 mL, 0.62 mmol) y **L3** (0.29 g, 0.57 mmol). Rendimiento: 37% (0.158 g). Sólido blanco.

Método B: El compuesto se obtuvo a partir de 1-fenil-orto-closo-carborano (0.10 g, 0.45 mmol), n-BuLi 1.6 M (0.31 mL, 0.49 mmol), tosil azida (0.08 mL, 0.5 mmol) y **L7** (0.29 g, 0.54 mmol). Rendimiento: 35% (0.121 g). Sólido blanco.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.38-2.67 (bm, 18H, BH), 2.89 (m, 2H, P- $\text{CH}_2$ -P), 3.22 (bs, 2H,  $\text{C}_c$ -H), 7.24-7.32 (m, 8H, *m*- $\text{PPH}_2$ ), 7.38-7.39 (m, 4H, *p*- $\text{PPH}_2$ ), 7.47-7.53 (m, 8H, *o*- $\text{PPH}_2$ ), 7.63-7.67 (m, 2H, *m*-Ph), 7.70-7.74 (m, 1H, *p*-Ph), 7.80-7.84 (m, 2H, *o*-Ph).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 2.2 (bd, P=N), 5.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 14.8$  Hz, P=N).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -22.1, -17.4, -15.7, -14.7, -13.4, -11.3, -10.5, -7.8, -5.8, -3.2, -1.5. IR (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3437 m, 2065w, 2911vw, 2581vs, 1959vw, 1890vw, 1813vw, 1618w, 1435vs, 1379s, 1186w, 1153m, 1113s, 1074m, 1029m, 999w, 984w, 922vw, 772s, 741s, 691s, 617vw, 546w, 505m. MS (EI, m/z): 774.0 (55.5%), 698.0 (6.0%), 541.9 (23.1%), 463.9 (20.5%), 357.0 (100.0%). Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{P}_2$ : C 54.2, H 6.2, N 3.6; experimental: C 54.8, H 6.2, N 3.5.

### 8.3. Caracterización de los ligandos bis(iminofosforano).

Todos los derivados bis(iminofosforano) obtenidos, tanto los derivados simétricos, **L13-L20**, como los asimétricos, **L21-L23**, fueron caracterizados mediante las técnicas habituales, es decir, espectroscopía IR, espectroscopía RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{11}\text{B}$ ), espectrometría de masas y análisis elemental. Además, en el caso de los derivados simétricos **L19** (conexión B3-NP, espaciador *dppe*, R= H) y **L20** (conexión B3-NP, espaciador *dppe*, R= Me) se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Los datos de análisis elemental se recogen en la Tabla 8.1. Los datos experimentales concuerdan con los valores teóricos (entre paréntesis) para las fórmulas moleculares propuestas.

Compuesto	%C	%H	%N
<b>L13</b> [ $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_2\text{B}_{20}$ ]	49.5 (49.8)	6.1 (6.3)	4.1 (4.0)
<b>L14</b> [ $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{P}_2\text{B}_{20}$ ]	51.8 (51.2)	7.0 (6.7)	3.8 (3.9)
<b>L15</b> [ $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2$ ]	51.2 (50.5)	6.6 (6.5)	3.8 (3.9)
<b>L16</b> [ $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{P}_2\text{B}_{20}$ ]	51.4 (51.9)	6.6 (6.8)	3.6 (3.8)
<b>L17</b> [ $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_2\text{B}_{20}$ ]	49.9 (49.8)	6.3 (6.3)	3.8 (4.0)
<b>L18</b> [ $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{P}_2\text{B}_{20}$ ]	52.1 (51.2)	6.9 (6.7)	3.9 (3.9)
<b>L19</b> [ $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{P}_2\text{B}_{20}$ ]	51.1 (50.5)	6.6 (6.5)	3.9 (3.9)
<b>L20</b> [ $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{P}_2\text{B}_{20}$ ]	52.5 (51.9)	7.0 (6.8)	3.8 (3.8)
<b>L21</b> [ $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{P}_2\text{B}_{20}$ ]	50.8 (50.5)	6.7 (6.5)	3.8 (3.9)
<b>L22</b> [ $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{P}_2\text{B}_{20}$ ]	54,8 (54.2)	6.2 (6.2)	3.5 (3.6)
<b>L23</b> [ $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{P}_2\text{B}_{20}$ ]	50.1 (50.5)	6.3 (6.5)	4.0 (3.9)

**Tabla 8.1.** Datos del análisis elemental para los compuestos **L13-L23**.

El análisis de las muestras sólidas de los compuestos bis(iminofosforano) **L13-L23** mediante espectroscopía IR muestra la presencia de la entidad *closo*-carborano, reflejada en la banda intensa  $\nu(\text{B-H})$ , que aparece en el rango 2563-2594  $\text{cm}^{-1}$  (Tabla 8.2), característico para los derivados *closo*. Estas bandas aparecen en posiciones muy parecidas a los derivados fosfina-iminofosforano **L1-L10**. Los espectros IR muestran, además, en todos los casos, una banda intensa entre 1336 y 1435  $\text{cm}^{-1}$ , que se corresponde con la tensión de enlace  $\nu(\text{P=N})$ , lo que demuestra la formación del enlace iminofosforano ( $\text{P=N}$ ).

Los derivados simétricos **L13-L20** presentan una sola banda  $\nu(\text{P=N})$  para sus dos grupos iminofosforano, por razones de simetría. En estos casos, las bandas aparecen a valores similares para los derivados con conexión Cc-NP (**L13-L16**,

## 8. Ligandos bis(iminofosforano) derivados de carborano.

1341-1385  $\text{cm}^{-1}$ ) que para los derivados con conexión B3-NP (**L17-L20**, 1336-1433  $\text{cm}^{-1}$ ), a diferencia de lo observado para los derivados carboranil-fosfina-iminofosforano, para los que se encontraban valores más bajos de la banda  $\nu(\text{P}=\text{N})$  para los derivados con conexión Cc-NP (**L1-L6**, 1304-1375  $\text{cm}^{-1}$ ) que para los derivados con conexión B3-NP (**L7-L10**, 1374-1422  $\text{cm}^{-1}$ ), más parecidos a los derivados orgánicos **L11** (1429  $\text{cm}^{-1}$ ) y **L12** (1427  $\text{cm}^{-1}$ ), tal como se discutió en el Capítulo 5.

Los derivados asimétricos **L21-L23** presentan dos bandas  $\nu(\text{P}=\text{N})$  para sus dos grupos iminofosforano. Afortunadamente, en estos casos la posición de estas bandas sigue la tendencia observada para los derivados fosfina-iminofosforano **L1-L10**, lo que facilita su asignación. El ligando **L21**, con los dos grupos iminofosforano conectados a sustituyentes B3-carboranilo, presenta dos bandas por encima de 1400  $\text{cm}^{-1}$ , similar a los valores obtenidos para los fosfina-iminofosforanos **L7-L10**, conectados también a través del boro B3. Los ligandos **L22** y **L23**, con una conexión B3-NP y otra Cc-NP, muestran una señal en torno a los 1430  $\text{cm}^{-1}$  y otra en torno a 1370  $\text{cm}^{-1}$ . Por similitud con los derivados **L1-L10**, la primera se asigna al iminofosforano conectado a través del átomo de boro y la segunda al grupo conectado al carbono de la caja del carborano.

Compuesto	$\nu_{\text{B-H}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{P=N}}/\text{cm}^{-1}$
<b>L13</b>	2584	1363
<b>L14</b>	2590	1350
<b>L15</b>	2584	1320
<b>L16</b>	2592	1385
<b>L17</b>	2594, 2563	1336
<b>L18</b>	2570	1433
<b>L19</b>	2569	1381
<b>L20</b>	2567	1336
<b>L21</b>	2570	1433, 1402
<b>L22</b>	2581	1435, 1379
<b>L23</b>	2569	1434, 1368

**Tabla 8.2.** Bandas representativas de IR para los compuestos **L13-L23**.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de los compuestos **L13-L23** muestran señales debidas al fósforo del grupo iminofosforano (Tabla 8.3). Para los derivados simétricos **L13-L20** se observa una única señal singlete, debido a la equivalencia de los dos grupos iminofosforano. Estas señales aparecen a campo más alto para los derivados de la difosfina *dppm*, 1.3-4.8 ppm (**L13**, **L14**, **L17** y **L18**), que para los

derivados de *dppe*, 9.0-16.7 ppm (**L15**, **L16**, **L19** y **L20**). Sin embargo, no existe una influencia entre estos valores y la conexión del iminofosforano al grupo carborano (Cc o B3). Estas mismas tendencias se observaron para los derivados fosfina-iminofosforano, tal como se discutió en el Capítulo 5.

Los espectros de los derivados asimétricos **L21-L23** presentan dos señales doblete, lo que refleja la presencia de dos grupos iminofosforano no equivalentes. Los tres espectros son muy parecidos, lo que indica una vez más que la diferente conexión del grupo iminofosforano al carborano no tiene influencia en su posición en el espectro de  $^{31}\text{P}$ . En cualquier caso, los valores bajos para estas señales (2.2-5.5 ppm, ver Tabla 8.3) son típicos de iminofosforanos derivados de la difosfina *dppm*, tal como se comentó anteriormente para los derivados simétricos.

Compuesto	P=N	Compuesto	P=N
<b>L13</b>	2.2	<b>L19</b>	14.4
<b>L14</b>	4.3	<b>L20</b>	16.7
<b>L15</b>	9.0	<b>L21</b>	2.7, 5.3
<b>L16</b>	14.4	<b>L22</b>	2.2, 5.5
<b>L17</b>	1.3	<b>L23</b>	2.7, 4.6
<b>L18</b>	4.8		

**Tabla 8.3.** Datos de RMN de  $^{31}\text{P}$  para los compuestos **L13-L23**.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los ligandos bis(iminofosforano) **L13-L23** muestran las mismas señales que los derivados carboranil-fosfina-iminofosforano **L1-L10** comentados anteriormente. A campo más alto, entre 0.72 y 3.13 ppm (ver Tabla 8.4), aparecen las señales debidas a los protones B-H de la caja, como un multiplete ancho, lo que demuestra la presencia de la caja de carborano en los compuestos.

Los protones de los espaciadores metileno (**L13**, **L14**, **L17**, **L18**, **L21-L23**) o etileno (**L15**, **L16**, **L19**, **L20**) aparecen entre 1.99 y 4.06 ppm como una señal multiplete. Es interesante destacar que los derivados sintetizados con un espaciador etileno son todos bis(iminofosforanos) simétricos, por lo que los dos grupos  $-\text{CH}_2-$  son equivalentes. Un análisis detallado de los datos indica que esta señal del espaciador no se ve influida por la conexión del grupo iminofosforano a la caja (C-carboranilo o B3-carboranilo).

Todos los compuestos excepto **L14** y **L16** presentan protones  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$ , que aparecen en sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  como un singlete ancho entre 2.53 y 5.33 ppm. Estas señales se ven afectadas por la distinta conexión del grupo

## 8. Ligandos bis(iminofosforano) derivados de carborano.

iminofosforano a la caja, de forma que las señales de los derivados B3-carboranilo aparecen a campo más bajo. Para estos B3-carboranilos, la sustitución de uno de los carbonos de la caja con un grupo metilo desplaza la señal Cc-H a campo aún más bajo. Estas tendencias permiten asignar las señales de los grupos Cc-H no equivalentes en los espectros de los derivados asimétricos **L21** y **L22**. El derivado **L21**, con dos grupos B3-carboranilo, muestra la señal Cc-H a 2.75 ppm para la caja no sustituida y a 3.58 ppm para la caja con un grupo metilo. En este caso, la asignación se confirma por la distinta integración de las señales (relación 2:1). En el caso del derivado **L22**, la señal a 3.44 ppm se asigna al grupo Cc-H del sustituyente B-carboranilo, mientras que la señal a 2.53 ppm se asigna al grupo Cc-H del sustituyente C-carboranilo.

Los grupos metilo de los compuestos **L14**, **L16**, **L18**, **L20**, **L21** y **L22** aparecen a campo bajo, entre 1.79 y 3.01 ppm, sin una diferencia clara entre derivados C- y B3-carboranilo.

Las señales aromáticas aparecen en el intervalo habitual en torno a 7.5 ppm. Dicha zona del espectro se complica en aquellos compuestos que poseen, al menos, dos anillos aromáticos no equivalentes. Esto sucede ya que la presencia de un elevado número de protones aromáticos no equivalentes origina un mayor número de señales en la misma zona del espectro, de modo que se superponen.

	C <sub>cage</sub> -H	B-H	CH <sub>2</sub> puente	C <sub>cage</sub> -CH <sub>3</sub>	H <sub>Ar</sub>
<b>L13</b>	3.49	1.12-2.80	3.56	-	7.38-7.58
<b>L14</b>	-	1.43-3.10	3.00	2.07	7.51-7.79
<b>L15</b>	3.70	0.72-2.83	2.44	-	7.51-7.64
<b>L16</b>	-	0.99-3.17	2.39	2.22	7.48-7.62
<b>L17</b>	3.56	1.00-2.66	2.83	-	7.45-7.67
<b>L18</b>	5.33	1.45-3.13	4.06	3.01	7.51-7.83
<b>L19</b>	4.67	0.69-2.58	3.51	-	7.69-7.98
<b>L20</b>	5.32	1.29-2.88	2.63	2.04	7.54-7.65
<b>L21</b>	2.75, 3.58	0.96-2.96	2.23	1.99	7.40-7.71
<b>L22</b>	2.53, 3.44	1.16-2.79	2.27	1.79	7.36-7.58
<b>L23</b>	3.22	1.38-2.67	2.89	-	7.24-7.84

**Tabla 8.4.** Datos de RMN de <sup>1</sup>H para los compuestos **L13-L23**.

La espectroscopía de RMN de <sup>11</sup>B, muestra en todos los casos rangos de señales propios de derivados *closo*-carborano (Tabla 8.5), lo que demuestra la integridad de la caja. Los rangos obtenidos son muy similares a los encontrados para los derivados carboranil-fosfina-iminofosforano **L1-L10**, de forma que los

derivados C-carboranilo muestran rangos más estrechos, (-16.1)-(-5.8) ppm, que los derivados B3-carboranilo, (-23.4)-(5.8) ppm. Para los derivados B3-carboranilo, la señal del boro sustituido aparece a campo más bajo y se localiza con facilidad comparando los espectros acoplado y desacoplado de protón, tal como se comentó en el caso de los derivados **L1-L10**.

Compuesto	<sup>11</sup> B RMN
<b>L13</b>	-15.8, -13.4, -12.4, -11.4, -8.5, -6.2
<b>L14</b>	-12.4, -11.2, -10.7, -5.8
<b>L15</b>	-16.1, -13.8, -12.6, -11.7, -6.3
<b>L16</b>	-13.3, -11.1, -10.6, -8.0, -5.8
<b>L17</b>	-21.8, -18.4, -15.3, -14.6, -12.4, -11.8, -9.5, -6.2, -4.2, 0.5
<b>L18</b>	-17.4, 15.9, -14.1, -12.4, -11.6, -10.8, -9.6, -7.1, -5.5, 0.6
<b>L19</b>	-23.4, -16.6, -13.6, -12.2, -10.3, -8.3, -6.1, -4.0
<b>L20</b>	-20.1, -17.8, -15.4, -13.6, -13.1, -11.8, -9.2, -8.7, 1.0
<b>L21</b>	-22.0, -21.3, -16.3, -14.4, -12.6, -9.5, -6.4, 3.1
<b>L22</b>	-21.7, -15.8, -14.5, -13.8, -12.5, -10.8, -6.2, -5.5, -4.2, 1.6
<b>L23</b>	-22.1, -17.4, -15.7, -14.7, -13.4, -11.3, -10.5, -7.8, -5.8, -3.2, -1.5

**Tabla 8.5.** Datos de RMN de <sup>11</sup>B para los compuestos **L13-L23**.

Los espectros de masas fueron recogidos empleando la técnica de impacto electrónico (EI) de ion positivo de baja resolución. En todos los casos se localiza el pico correspondiente al ion molecular  $[M]^+$ , junto con fragmentos de las moléculas (ver Tabla 8.6). El fragmento más interesante, presente en el espectro de todos los compuestos, se debe a la pérdida de un grupo carboranil-iminofosforano, lo que produce fragmentos del tipo  $[(1-R-Cb=N-P(Ph)_2-CH_2)]^+$  en el caso de los derivados de *dppm* y del tipo  $[(1-R-Cb=N-P(Ph)_2-CH_2-CH_2)]^+$  en el caso de los derivados de *dppe*. Estos fragmentos suelen coincidir con los picos base.

Tal y como refleja la Tabla 8.6, es muy interesante destacar que para los derivados asimétricos **L21-L23** existe la posibilidad de dos fragmentos del tipo  $[(1-R-Cb=N-P(Ph)_2-CH_2)]^+$ , en función del tipo de fragmentación que experimente el ligando bis(iminofosforano) asimétrico. El hecho de encontrar los dos posibles fragmentos en el espectro de masas apoya las estructuras propuestas para estos compuestos.

## 8. Ligandos bis(iminofosforano) derivados de carborano.

Compuesto	[M] <sup>+</sup>	Otros*
<b>L13</b>	698.3 (85.1)	356.2 (63.9)
<b>L14</b>	726.4 (3.5)	369.0 (17.6)
<b>L15</b>	711.7 (5.6)	370.1 (100.0)
<b>L16</b>	741.3 (3.17)	384.7 (100.0)
<b>L17</b>	698.4 (61.1)	356.2 (100.0)
<b>L18</b>	726.2 (100.0)	370.1 (60.3)
<b>L19</b>	712.2 (4.8)	370.1 (100.0)
<b>L20</b>	740.4 (2.4)	384.2 (100.0)
<b>L21</b>	712.6 (74.7)	356.2 (100.0), 370.3 (74.6)
<b>L22</b>	711.8 (100.0)	355.9 (46.2), 369.9 (46.7)
<b>L23</b>	774.0 (55.5)	357.0 (100.0), 432.0 (13.6)

**Tabla 8.6.** Datos de espectrometría de masas más representativos de **L13-L23**. \*En los compuestos derivados de *dppm* (**L13**, **L14**, **L17**, **L18** y **L21-L23**) la señal se corresponde a fragmentos del tipo  $[(1-R-Cb=N-P(Ph)_2-CH_2)]^+$ , mientras que en los derivados de *dppe* (**L15**, **L16**, **L19** y **L20**) se asigna a fragmentos del tipo  $[(1-R-Cb=N-P(Ph)_2-CH_2-CH_2)]^+$ .

### 8.3.1. Descripción de las estructuras cristalinas de **L13**, **L15**, **L16**, **L19** y **L20**.

Los ligandos **L13**, **L15**, **L16**, **L19** y **L20** fueron recristalizados de una mezcla 1:1 de diclorometano y hexano dando lugar a monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Las estructuras de los cinco compuestos son muy similares y serán discutidas de forma conjunta.

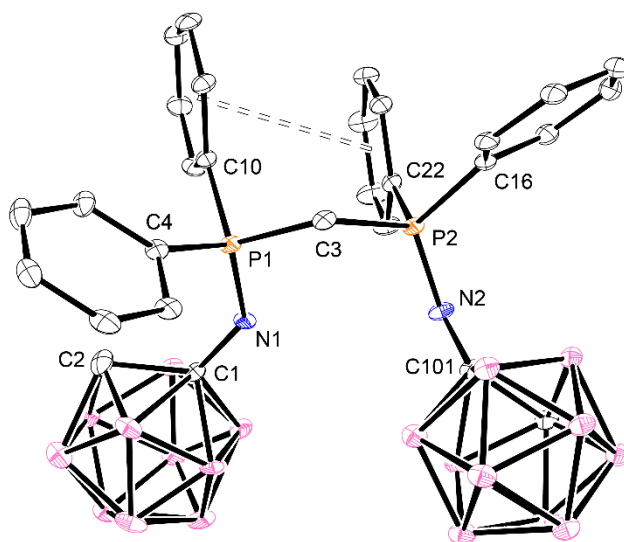
La Figura 8.4 (página 162) muestra perspectivas de los derivados de C-carboranilo **L13**, **L15** y **L16**, mientras que la Figura 8.5 (página 163) muestra las estructuras de los derivados B3-carboranilo **L19** y **L20**, todas ellas con el esquema de numeración empleado en cada caso. Los datos cristalográficos para estos compuestos se encuentran recogidos en la Tabla 8.7. Una selección de distancias y ángulos de enlace se encuentra recogida en la Tabla 8.8. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las Tablas S41-S50, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

El análisis por difracción de rayos X confirma que los compuestos obtenidos corresponden a los productos esperados. El compuesto **L13** es un bis(iminofosforano) simétrico derivado de la difosfina *dppm* con dos grupos *orto*-

carborano no sustituidos conectados a los nitrógenos a través de uno de sus carbonos (conexión Cc-NP). Los compuestos **L15**, **L16**, **L19** y **L20** son bis(iminofosforanos) simétricos derivados de la difosfina *dppe* en los que grupos carborano no sustituidos (**L15** y **L19**) o metilados (**L16** y **L20**) se unen a los nitrógenos con conexión Cc-NP (**L15** y **L16**) o B3-NP (**L19** y **L20**).

Las moléculas del compuesto **L13** no expresan su simetría, de forma que la unidad asimétrica de su estructura cristalina es toda la molécula bis(iminofosforano). Sin embargo, en los casos de los derivados de *dppe* **L15**, **L16**, **L19** y **L20**, las moléculas presentan operaciones de simetría que hacen que los dos grupos carboranil-iminofosforano sean equivalentes, por lo que la unidad asimétrica es la mitad de la molécula. En el caso del derivado **L15** existe un eje de rotación de orden dos paralelo al eje cristalográfico *c* y que pasa por el punto medio del enlace sencillo C-C del espaciador etileno [operación de simetría #1:  $-x+1, -y, z$ ], mientras que en los casos de los derivados **L16**, **L19** y **L20**, existe un centro de inversión situado en el punto medio del enlace C-C del espaciador [operaciones de simetría #1:  $-x+1, -y+1, -z$  para **L16**; #1:  $-x+1, -y+1, -z+1$  para **L19** y #1:  $-x+1, -y, -z+1$  para **L20**].

El único derivado de la difosfina *dppm* que fue caracterizado por rayos X, **L13**, presenta los dos grupos carborano del mismo lado del espaciador metileno. Esta conformación permite el establecimiento de una interacción de apilamiento  $\pi$  entre dos anillos fenilo (ver Figura 8.6).



**Figura 8.6.** Interacción de apilamiento  $\pi$  en **L13**.



8. Ligandos bis(iminofosforano) derivados de carborano.

	L13	L15	L16	L19	L20
Fórmula empírica	C <sub>29</sub> H <sub>44</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Masa molecular (g/mol)	698.80	712.83	740.88	712.83	740.88
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Hexagonal	Ortorrómbico	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	P2(1)/c	P6(4)	Pbca	P2(1)/c	Pbca
a (Å)	19.530(3)	16.1058(13)	10.5896(5)	13.4689(11)	11.5795(7)
b (Å)	13.0230(14)	16.1058(13)	14.6498(6)	11.5973(11)	12.5754(7)
c (Å)	16.5334(19)	12.9956(12)	26.3293(12)	12.6738(10)	28.3312(12)
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	114.012(6)	90	90	104.676(4)	90
γ (°)	90	120	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3841.2(8)	2919.4(5)	4084.6(3)	1915.1(3)	4125.5(4)
Z	4	3	4	2	4
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.141	0.140	0.136	0.143	0.135
Tamaño del cristal	0.22x0.12x0.10	0.48x0.06x0.05	0.22x0.12x0.04	0.57x0.11x0.06	0.45x0.23x0.15
Refli. recogidas/únicas	57003/7541 [R(int)]=0.1725	7657/3834 [R(int)]=0.0474	38429/3742 [R(int)]=0.1246	27125/3502 [R(int)]=0.0836	35482/5115 [R(int)]=0.0474
Datos / restr. / parámetros	7541/0/482	3834/1/244	3742/0/254	3502/0/252	5115/0/258
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	1.033	1.045	1.036	1.044	1.049
Índices R finales [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R1=0.0726; wR <sup>2</sup> =0.1791	R1=0.0479; wR <sup>2</sup> =0.0975	R1=0.0535; wR <sup>2</sup> =0.1206	R1=0.0687; wR <sup>2</sup> =0.1748	R1=0.0454; wR <sup>2</sup> =0.1100
Índices R (todos los datos)	R1=0.1101; wR <sup>2</sup> =0.2087	R1=0.0649; wR <sup>2</sup> =0.1031	R1=0.0942; wR <sup>2</sup> =0.1414	R1=0.1028; wR <sup>2</sup> =0.1952	R1=0.0672; wR <sup>2</sup> =0.1218

Tabla 8.7. Datos cristalográficos para L13, L15, L16, L19 y L20.

	Cc-Cc	Rango C-B	Rango B-B	Cc/B3-N	Cc/B3-N-P
<b>L13</b>	697(4), 1.715(4)\$	1.693(5)-1.792(5)\$	1.691(5)-1.794(5)\$	1.376(4)	132.1(2)
	1.686(4)	1.689(5)-1.758(4)	1.760(5)-1.801(5)	1.383(4)	126.8(2)
<b>L15*</b>	713(6), 1.719(6)\$	1.706(7)-1.785(7)\$	1.709(7)-1.792(7)\$	1.381(5)	126.8(3)
<b>L16*</b>	1.748(4)	1.697(4)-1.746(4)	1.760(5)-1.786(5)	1.374(4)	131.38(19)
<b>L19*</b>	1.615(5)	1.677(5)-1.787(5)	1.771(6)-1.810(6)	1.414(5)	125.0(2)
<b>L20*</b>	1.642(3)	1.710(3)-1.809(2)	1.724(3)-1.793(4)	1.412(2)	126.43(12)
<b>P=N</b>					
	P-CPh	P-CCH <sub>2</sub>	Cc-CH <sub>3</sub>		
<b>L13</b>	1.569(2)	1.805(3), 1.803(3)	1.807(3)	---	
	1.576(3)	1.809(3), 1.788(3)	1.834(3)	---	
<b>L15*</b>	1.576(3)	1.799(4), 1.799(4)	1.823(4)	---	
<b>L16*</b>	1.572(2)	1.794(3), 1.807(3)	1.824(3)	1.509(4)	
<b>L19*</b>	1.569(3)	1.804(4), 1.800(4)	1.825(3)	---	
<b>L20*</b>	1.5635(13)	1.7999(16), 1.8113(16)	1.8172(16)	1.505(3)	

**Tabla 8.8.** Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para **L13**, **L15**, **L16**, **L19** y **L20**. \*La unidad asimétrica es la mitad de la molécula. \$Desorden en el clúster [los valores que implican al átomo de carbono desordenado de la caja C(2) aparecen dos veces].

## 8. Ligandos bis(iminofosforano) derivados de carborano.

Esta interacción es del tipo “paralela desplazada”, al igual que se describió para otros derivados de *dppm* discutidos anteriormente [complejos **Au1-Au3**, **Au1(D)**, **Au2(D)**] (ver esquema general de la interacción en Figura 7.6b, página 144).<sup>163</sup> Así, los anillos se mantienen paralelos entre sí [ángulo entre planos  $\alpha$ : 5.66(16)°], con una distancia entre centroides de 3.716(2) Å, aunque los anillos no están perfectamente alineados (ángulos de deslizamiento  $\beta$ : 26.9° y  $\gamma$ : 23.5°). Estos datos indican que se trata de una interacción relativamente fuerte.<sup>163</sup>

En el caso de los derivados de la difosfina *dppe* **L15**, **L16**, **L19** y **L20**, la mayor longitud del espaciador etileno entre los átomos de fósforo dificulta el establecimiento de interacciones de apilamiento  $\pi$  entre anillos fenilo de los dos grupos iminofosforano, por lo que se favorece la conformación con los dos grupos carboranil-iminofosforano de lados distintos del espaciador *dppe*. Así, los compuestos **L16**, **L19** y **L20**, con un centro de inversión, presentan esta conformación. De esta forma, los grupos BH establecen interacciones de dihidrógeno (B-H...H-C) con anillos fenilo del otro grupo iminofosforano y con grupos -CH<sub>2</sub>- del espaciador. Sin embargo, el derivado **L15**, que es el isómero C-carboranilo de **L19**, presenta los dos grupos carborano del mismo lado del espaciador *dppe*. En cualquier caso, las interacciones intramoleculares que se establecen en **L15** son del mismo tipo que en **L19**, es decir, contactos de van der Waals entre grupos BH y anillos fenilo e interacciones de dihidrógeno con el espaciador. Estas interacciones B-H...H-C con el espaciador también fueron descritas para el derivado fosfina-iminofosforano **L4** (ver Figura 5.2, página 42), que también tiene un espaciador etileno (derivado *dppe*). Es interesante resaltar que los compuestos isómeros **L16** (conexión Cc-NP) y **L20** (conexión B3-NP) presentan la misma conformación, mientras que los compuestos isómeros **L15** (conexión Cc-NP) y **L19** (conexión B3-NP) presentan conformaciones diferentes. Este resultado ilustra la pequeña diferencia de energía entre las distintas conformaciones de los derivados de la difosfina *dppe*.

El análisis de las distancias de enlace del clúster carborano es muy interesante, en particular el de las distancias Cc-Cc, aunque no siempre es posible debido a la tendencia de los derivados carborano monosustituídos a presentar desorden en el clúster, tal como ocurría en el caso de **L4**. Así, la estructura **L15** presenta sus clústeres carborano desordenados de forma similar a **L4**, al igual que una de las unidades carborano no equivalentes por simetría de **L13**. Sin embargo, tanto la otra unidad carborano de **L13**, como las de las estructuras **L16**, **L19** y **L20**,

no presentan este desorden, lo que permite un análisis más detallado de las distancias Cc-Cc.

La distancia Cc-Cc menor, 1.615(5) Å, se da en el derivado B3-carboranilo **L19**, con dos grupos Cc-H. Esta distancia es incluso menor que la encontrada para *o*-carborano libre, 1.630 Å.<sup>142</sup> Es interesante recordar que estas distancias Cc-Cc muy cortas se observaron en los complejos de paladio con derivados B3-carboranil-fosfina-iminofosforano discutidos anteriormente, complejos **Pd7-Pd10**, con distancias Cc-Cc también menores a la del carborano libre, 1.617(4)-1.628(7) Å. Existen ejemplos bibliográficos de distancias Cc-Cc similares, como los cinco derivados conocidos de carborano con el boro B3 conectado a distintos grupos funcionales de nitrógeno y sin grupos funcionales sobre los carbonos de la caja, que muestran valores de las distancias Cc-Cc en el rango 1.602-1.638 Å.<sup>130,132,167</sup>

La distancia Cc-Cc aumenta ligeramente por la metilación de uno de los grupos Cc-H, tal como se observa para el derivado B3-carboranilo **L20**, 1.642(3) Å. En el caso de **L13**, con conexión Cc-NP y un grupo Cc-H, el valor de la distancia Cc-Cc aumenta más, tal como se encuentra para su grupo carborano no desordenado, 1.688(4) Å. Este valor es idéntico al encontrado en la bibliografía para el único derivado C-carboranil-iminofosforano monosustituído sin desorden en el clúster.<sup>62</sup> Este valor es bastante largo para un derivado monosustituído de C-carboranilo, lo que refleja un enlace *exo*- $\pi$  significativo entre el grupo iminofosforano y el carbono de la caja. Por último, el compuesto **L16** es el que presenta la distancia Cc-Cc más larga, 1.748(4) Å, ya que combina la presencia del átomo dador de nitrógeno sobre uno de los carbonos de la caja (conexión Cc-NP) con la presencia de un grupo metilo sobre el otro carbono.

Las distancias de enlace del clúster que implican a los átomos de boro son más largas, Cc-Cc < Cc-B < B-B (ver Tabla 8.8), mostrando los rangos habituales descritos por H. Beall, [Cc-B 1.66-1.77 Å; B-B 1.69-1.85 Å].<sup>168</sup> De todas formas, los valores que implican al átomo de boro B3 de los derivados B3-carboranilo **L19** y **L20**, son más largas que las que implican a los otros átomos de boro.

Los valores bajos de las distancias de enlace N-Cc en los derivados C-carboranilo **L13** [1.378(4) y 1.383(4) Å], **L15** [1.381(5) Å] y **L16** [1.374(4) Å] son un reflejo de la interacción  $\pi$  entre el nitrógeno dador y el carbono de la caja. Los valores de las distancias de enlace B3-N, 1.414(5) Å para **L19** y 1.412(2) Å para **L20**, son mayores que el valor medio de 1.379 Å encontrado en la Base de datos

## 8. Ligandos bis(iminofosforano) derivados de carborano.

de Cambridge para otras 20 estructuras cristalinas de ligandos boril-iminofosforano libres.

Los valores de las distancias de enlace P=N de los grupos iminofosforano libres, 1.5635(13)-1.576(3) Å, corresponden a enlaces dobles P=N ( $\approx 1.55$  Å) y no se ven influidas por la distinta sustitución de la caja de carborano (Cc o B3).

Los valores de las distancias P-C siguen la tendencia habitual comentada anteriormente para el ligando libre **L4**, es decir, las distancias que implican a los anillos fenilo, 1.788(3)-1.8113(16) Å, son ligeramente menores que las distancias que implican al espaciador alifático, 1.807(3)-1.834(3) Å.

La bibliografía recoge muchos más ejemplos de estructuras cristalinas de ligandos neutros bis-iminofosforano libres derivados de la difosfina *dppm*<sup>166,169</sup> que de la difosfina *dppe*.<sup>170</sup> Además, ninguno de los ejemplos bibliográficos de derivados de *dppe* contiene a un grupo iminofosforano (P=N-R) con un grupo R de carbono o boro, sino que presentan otros grupos como *para*-toluensulfónico,<sup>170a</sup> fosfito<sup>170b</sup> o trimetilsililo.<sup>170c</sup> En cualquier caso, los parámetros estructurales comunes (distancias P-N, P-C, etc) son similares a los de nuestros compuestos de estudio **L13**, **L15**, **L16**, **L19** y **L20**.



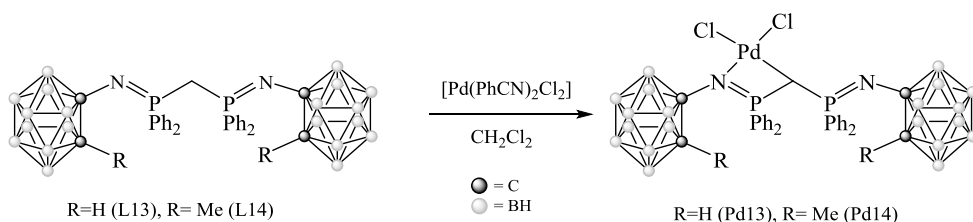
## 9. Complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano).

### 9.1 Discusión de resultados.

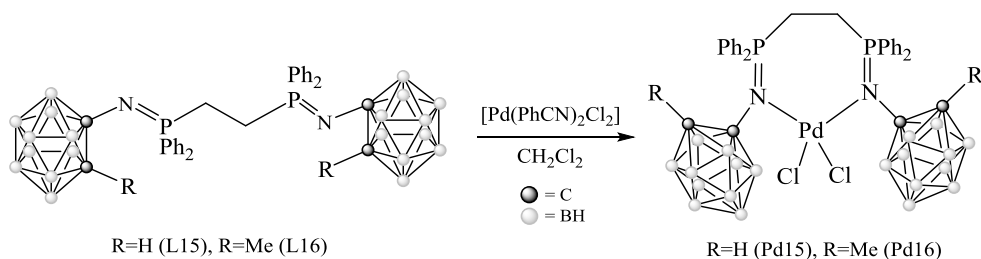
Una vez sintetizados y caracterizados los ligandos del tipo bis(iminofosforano) **L13-L23**, se procedió al estudio de su comportamiento en química de coordinación. Para ello, se trataron de obtener aductos de cloruro de paladio (II) con los ligandos neutros, de forma similar a los estudios llevados a cabo con los ligandos fosfina-iminofosforano **L1-L12**.

A diferencia de los ligandos fosfina-iminofosforano, los ligandos bis(iminofosforano) **L13-L23** no contienen un extremo fosfina que favorezca la coordinación al átomo de paladio. En su lugar, presentan dos átomos de nitrógeno con el carácter dador más o menos reducido por el efecto de los distintos sustituyentes carborano. En el caso de los ligandos derivados de la difosfina *dppe* (**L15**, **L16**, **L19** y **L20**) se espera que utilicen estos dos átomos dadores, dando lugar a coordinación quelato (N, N). Sin embargo, en el caso de los derivados de la difosfina *dppm* (**L13**, **L14**, **L17**, **L18**, **L21-L23**), la posibilidad de dos formas tautómeras para los ligandos, discutida en el capítulo anterior, dificulta la predicción de las geometrías de sus compuestos de coordinación.

La síntesis de los aductos de paladio, compuestos **Pd13-Pd23** se realizó haciendo reaccionar cada ligando con el precursor de paladio *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>], en diclorometano seco, tal como se muestra en el Esquema 9.1 para los derivados de *dppm* (complejos **Pd13**, **Pd14**, **Pd17**, **Pd18**, **Pd21-Pd23**) y en el Esquema 9.2 para los derivados de *dppe* (complejos **Pd15**, **Pd16**, **Pd19** y **Pd20**).



**Esquema 9.1.** Síntesis de los complejos **Pd13** y **Pd14**. Los demás complejos con bis(iminofosforanos) derivados de *dppm* (**Pd17**, **Pd18**, **Pd21-Pd23**) se sintetizaron de la misma forma y dieron lugar a estructuras similares.



**Esquema 9.2.** Síntesis de los complejos **Pd15** y **Pd16**. Los demás complejos con bis(iminofosforanos) derivados de *dppe* (**Pd19** y **Pd20**) se sintetizaron de la misma forma y dieron lugar a estructuras similares.

Los compuestos **Pd13-Pd23** fueron caracterizados mediante las técnicas habituales (análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopía infrarroja y espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  y  $^{31}\text{P}$ ).

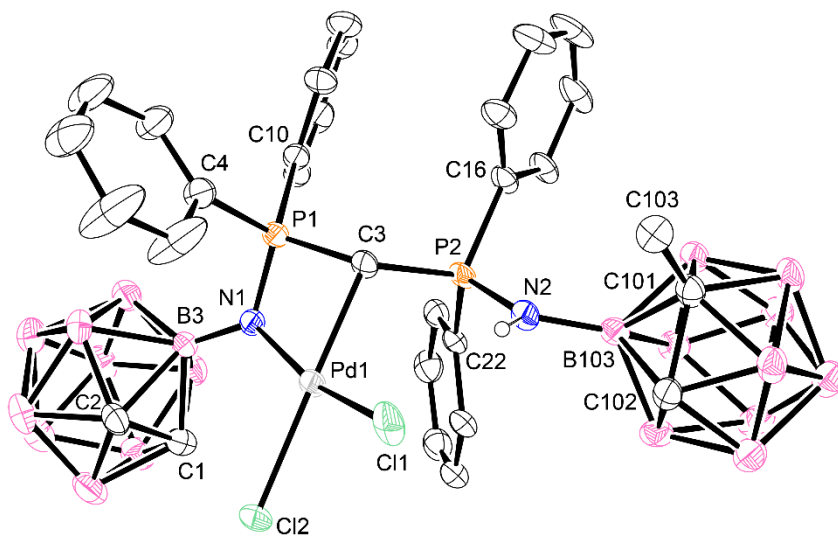
La caracterización espectroscópica de los complejos con ligandos simétricos derivados de la difosfina *dppe* (complejos **Pd15**, **Pd16**, **Pd19** y **Pd20**), indica que en estos casos los ligandos presentan, tanto en fase sólida como en disolución, su modo de coordinación bidentado quelato (N, N), tal como se refleja en el Esquema 9.2. De esta forma, los complejos presentan simetría, lo que da lugar a señales equivalentes para los grupos carborano en RMN de  $^1\text{H}$ , y a una señal para los dos fósforos en RMN de  $^{31}\text{P}$  (ver detalles en Sección 9.3). Los espectros IR muestran bandas  $\nu(\text{P}=\text{N})$  desplazadas con respecto a los ligandos libres, lo que confirma el mismo modo de coordinación en fase sólida. A la vista de estos resultados, y a pesar de no disponer de datos de difracción de rayos X para ninguno de ellos, se propone para los compuestos **Pd15**, **Pd16**, **Pd19** y **Pd20** la formación de especies monómeras *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(L-κ<sup>2</sup>-N<sub>2</sub>)] (L= **L15**, **L16**, **L29**, **L20**) en las que el correspondiente ligando bis(iminofosforano) se coordina bajo su forma neutra, no zwitteriónica, uniéndose al átomo metálico como bidentado (N, N), formando un anillo quelato de 7 miembros (Esquema 9.2).

En caso de los complejos con ligandos bis(iminofosforano) derivados de la difosfina *dppm* (compuestos **Pd13**, **Pd14**, **Pd17**, **Pd18**, **Pd21-Pd23**), los datos de caracterización espectroscópica confirman que, tanto en fase sólida como en disolución, estos compuestos presentan al correspondiente ligando bis(iminofosforano) coordinado al átomo de paladio bajo su forma neutra zwitteriónica derivada de la migración (1, 3) de uno de los hidrógenos del puente metileno a uno de los nitrógenos de los grupos iminofosforano. De esta forma, el ligando se coordina en estos casos como bidentado quelato (C, N), a través del



## 9. Complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano).

carbono del puente metileno, P-CH-P, y del nitrógeno del grupo iminofosforano no protonado, tal como se muestra en el Esquema 9.1. En el caso del complejo **Pd21**, el que presenta uno de los ligandos asimétricos (**L21**), fue posible el estudio de su estructura por medio de difracción de rayos X de monocristal. Esta estructura confirmó el modo de coordinación (C, N) en este caso, y permitió proponer estructuras similares para los otros compuestos derivados de *dppm*. La Figura 9.1 muestra una vista de la estructura cristalina del complejo **Pd21**.



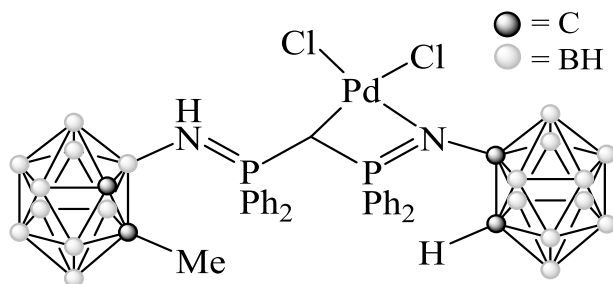
**Figura 9.1.** Estructura cristalina del complejo de paladio **Pd21**.

En el caso de los derivados simétricos **Pd13**, **Pd14**, **Pd17** y **Pd18**, la caracterización espectroscópica de este modo de coordinación zwitteriónico es más sencilla que en el caso de los derivados asimétricos. Así, la asimetría que introduce el modo de coordinación (C, N) se refleja en sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  en la no equivalencia de los grupos carborano sobre los nitrógenos iminofosforano, y en sus espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  en la no equivalencia de los dos átomos de fósforo (ver caracterización detallada en Sección 9.3), lo cual no se observaba en los espectros de los ligandos libres, simétricos. La espectroscopía IR confirma el mismo modo de coordinación en fase sólida, ya que en todos estos derivados de *dppm* se localizan las bandas de tensión  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{P=N})$  y  $\nu(\text{P-N})$ . A la vista de estos resultados, y teniendo en cuenta la estructura encontrada para **Pd21**, se propone para los compuestos **Pd13**, **Pd14**, **Pd17** y **Pd18** la formación de especies monómeras *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{L-}\kappa^2\text{-C,N})]$  (L= **L13**, **L14**, **L17**, **L18**) en las que el ligando se coordina bajo su forma neutra zwitteriónica, uniéndose al átomo

metálico como bidentado (C, N), formando un anillo quelato de 4 miembros (Esquema 9.1).

En el caso de los complejos con ligandos asimétricos **Pd21-Pd23**, la caracterización en disolución del modo de coordinación (C, N) zwitteriónico es más complicada, debido a la naturaleza asimétrica de los ligandos. Un indicador fiable es el valor de la integración relativa de la señal correspondiente al puente metileno, que en los tres casos integra por un hidrógeno, como corresponde a la forma zwitteriónica del ligando, P-CH-P (ver Sección 9.3). En fase sólida, tanto la localización de las bandas propias de este modo de coordinación en sus espectros IR [ $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{P=N})$  y  $\nu(\text{P-N})$ ] como la estructura cristalina de **Pd21** permiten confirmar el modo de coordinación bidentado (C, N). Para estos derivados asimétricos la propuesta de una estructura detallada es más complicada, ya que los datos espectroscópicos no indican cuál de los dos grupos iminofosforano está coordinado al átomo de paladio y cuál está protonado. En el caso del complejo **Pd21**, del que se dispone de su estructura cristalina, el nitrógeno protonado es el que presenta el fragmento 3-(1-Me-carboranil) mientras que el nitrógeno coordinado es el que presenta el fragmento 3-(carboranil). Tal como se indicó en el caso de los ligandos fosfina-iminofosforano **L1-L10**, el fragmento 3-(1-Me-carboranil) es ligeramente más dador que el fragmento 3-(carboranil), a la vez que genera más impedimento estérico. Ambos factores favorecen la protonación de ese nitrógeno, lo que fuerza la coordinación del otro.

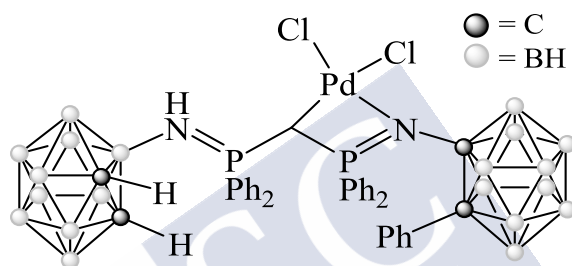
En el caso del complejo **Pd22**, con el ligando asimétrico **L22** con un fragmento 3-(1-Me-carboranil) sobre un nitrógeno y un fragmento 1-(carboranil) sobre el otro, se propone, por comparación con **Pd21**, la protonación del primer fragmento, mucho más dador y algo más impedido que el otro fragmento, derivado de Cc-carboranilo. Esta propuesta estructural se indica a continuación, Figura 9.2.



**Figura 9.2.** Propuesta estructural para el complejo de paladio **Pd22**.

## 9. Complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano).

La propuesta estructural para el complejo **Pd23**, con el ligando asimétrico **L23** con un fragmento 3-(carboranil) sobre un nitrógeno y un fragmento 1-(2-Ph-carboranil) sobre el otro, es la más complicada de las tres, ya que en este caso el fragmento más dador 3-(carboranil), es el menos impedido estéricamente. Se ha propuesto la protonación de este grupo más dador y la coordinación del fragmento 1-(2-Ph-carboranil) al átomo metálico, tal como se muestra en la Figura 9.3. Es probable que la forma zwitteriónica formada por la migración del hidrógeno del puente metileno al nitrógeno más dador (B-carboranilo), permita la formación de un enlace Pd-C muy estable, que a su vez favorezca la coordinación del otro nitrógeno iminofosforano (C-2-Ph-carboranilo).



**Figura 9.3.** Propuesta estructural para el complejo de paladio **Pd23**.

En resumen, la caracterización de los complejos **Pd13-Pd23** sugiere estructuras diferentes para los derivados de la difosfina *dppe* [coordinación bidentado quelato (N, N)] y para los derivados de *dppm* [coordinación bidentado quelato (C, N)]. Aunque no existen muchos ejemplos bibliográficos de complejos con ligandos bis(iminofosforanos) neutros, los pocos ejemplos disponibles apoyan estas propuestas estructurales.

El único ejemplo de complejo metálico recogido en la base de Datos de Cambridge que incluye un ligando bis(iminofosforano) neutro derivado de una difosfina con un puente etileno es un aducto de cloruro de hierro (II) con un ligando derivado de 1,2-bis(diisopropil)fosfina etano (*dippe*).<sup>171</sup> En este compuesto bibliográfico el ligando se coordina como bidentado (N, N), generando un anillo quelato de siete miembros, tal como se ha propuesto para nuestros complejos derivados de *dppe*. Otro trabajo sugiere la misma coordinación (N, N) para otros ligandos bis(iminofosforano) simétricos derivados de *dppe* en complejos de cobalto(II) y níquel(II),<sup>172</sup> pero la propuesta sólo se basa en datos de espectroscopía IR. No se ha descrito ningún otro modo de coordinación para este tipo de ligandos neutros, aunque se han descrito ejemplos de complejos de titanio<sup>173</sup> y zirconio<sup>174</sup> con ligandos bis(iminofosforano) derivados de *dppe*

aniónicos con coordinación quelato (N, C, N), obtenidos por metalación de uno de los carbonos del puente.

Con respecto a los derivados de la difosfina *dppm*, con la posibilidad de dos formas tautómeras para el ligando, la predicción de la estructura de los complejos no es tan sencilla como en el caso de los derivados de *dppe*, a juzgar por la variedad de estructuras recogidas en la bibliografía que contienen este tipo de bis(iminofosforanos) neutros. El mayor número de complejos cristalizados (base de Datos de Cambridge) con ligandos neutros derivados de *dppm* presenta al ligando con coordinación quelato (N, N), bajo su forma no zwitteriónica. Se han descrito ejemplos de este tipo de complejos con magnesio(II),<sup>175</sup> cobalto(II),<sup>172</sup>, níquel(II),<sup>176</sup> cobre(I),<sup>177</sup> zinc(II)<sup>169f,178</sup> y platino(II).<sup>179</sup> En todos esos casos, el complejo con coordinación (N, N) es el único producto obtenido, excepto en el caso del complejo de platino(II), en cuyo caso los autores indican que se forma primero el derivado N-terminal (caracterizado por RMN e IR) que evoluciona al derivado quelato (N, N).<sup>179</sup> Es interesante destacar que, desafortunadamente, el único ejemplo cristalizado de un complejo que incluye un ligando bis(iminofosforano) asimétrico muestra esta coordinación (N, N), en un complejo con zinc(II),<sup>169f</sup> por lo que la estructura obtenida para el derivado asimétrico **Pd21** es el único dato del que se dispone para apoyar las estructuras propuestas para los complejos con ligandos asimétricos **Pd22** y **Pd23**.

En otros casos, la bibliografía describe la formación de mezclas de las dos formas tautómeras de los complejos, con coordinación (N, N) y con coordinación (C, N), por ejemplo para complejos de rodio(I) e iridio(I)<sup>180,181</sup> y de paladio(II).<sup>182</sup> En el caso de algunos de los complejos de rodio e iridio las dos formas tautómeras pudieron ser aisladas y cristalizadas,<sup>180,181</sup> lo que demuestra que las dos formas no se interconvierten entre sí,<sup>181</sup> aunque en el caso de los complejos de paladio descritos sólo se pudo cristalizar su forma zwitteriónica (C, N).<sup>182</sup> Por último, en menos casos se ha obtenido un único complejo con este tipo de ligandos neutros bajo su forma zwitteriónica (C, N), aunque estos ejemplos son más relevantes para este trabajo, ya que se trata de complejos de paladio(II) y platino(II).<sup>183</sup> En este último caso, los estudios de RMN indican que se forma primero el complejo de platino con coordinación (N, N) que después evoluciona a la forma (C, N).<sup>183</sup>

Los datos bibliográficos indican, por tanto, que es más fácil sugerir estructuras para los derivados de *dppe*, ya que en estos casos sólo se conocen ejemplos con coordinación quelato (N, N). Para los derivados de *dppm*, la información acumulada indica que la estructura final del compuesto debe ser

## 9. Complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano).

demostrada en cada caso, si bien para metales como paladio o platino se suele favorecer la formación de los complejos con coordinación (C, N) zwitteriónica.<sup>182,183</sup> En cualquier caso, los datos de caracterización de nuestros complejos de paladio **Pd13-Pd23** no dejan lugar a duda de que sólo se obtiene el tautómero (C, N) para los derivados de *dppm*, y el (N, N) para los de *dppe*, tanto en fase sólida como en disolución.

La obtención de los compuestos **Pd13-Pd23** implica que en todos los casos se forman enlaces Pd-N, independientemente del tipo de unidad carborano conectada al átomo de nitrógeno. Los derivados que incluyen ligandos simétricos con derivados C-carboranilo, compuestos **L13-L16**, son muy interesantes ya que son los derivados más desactivados con respecto a la coordinación del nitrógeno. De hecho, tal como se comentó en el caso de los ligandos fosfina-iminofosforano, los derivados metilados de C-carboranilo **L2** y **L5** daban lugar a los complejos dímeros **Pd2** y **Pd5** sin enlaces Pd-N (ver Capítulo 6). Sin embargo, los bis(iminofosforanos) metilados de C-carboranilo **L14** (*dppm*) y **L16** (*dppe*) dan lugar a coordinación (C, N) y (N, N), respectivamente, lo que demuestra que se puede conseguir la coordinación de estos grupos más desactivados. De hecho, los ligandos bis(iminofosforano) estudiados, **L13-L23**, no se ven influenciados en su comportamiento por la naturaleza de la unidad carborano, sino por el espaciador entre los átomos de fósforo.

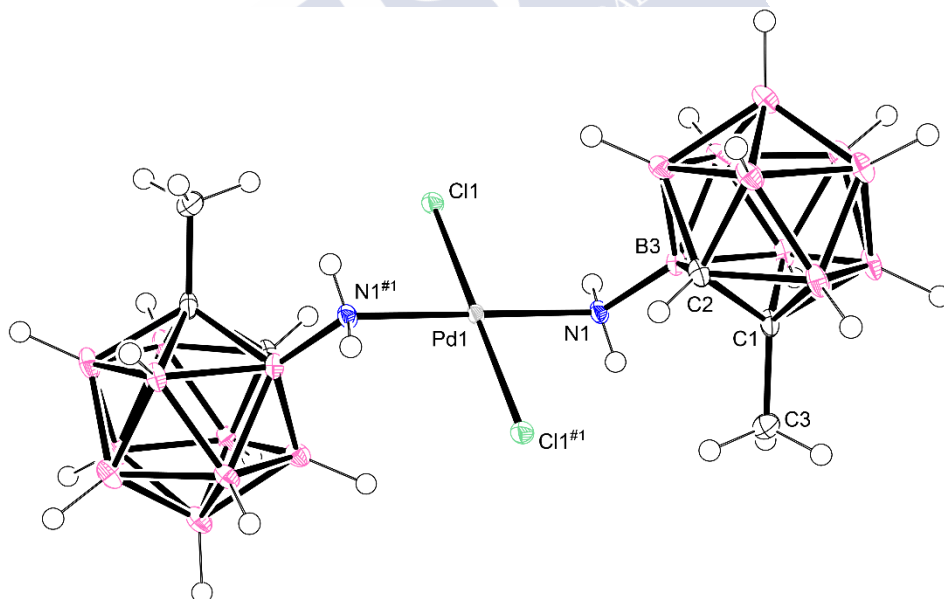
Los derivados de *dppm* simétricos con conexión C-carboranilo, compuestos **Pd13** y **Pd14**, son interesantes porque el modo de coordinación (C, N) de sus ligandos implica la protonación de uno de los grupos iminofosforano (forma zwitteriónica), lo que no había sido observado. De hecho, los derivados conocidos de C-carboranil-iminofosforano se consideran muy resistentes a la hidrólisis precisamente por su escasa tendencia a la protonación.<sup>62,100</sup> Otra muestra conocida de la baja basicidad de estos derivados C-carboranil-iminofosforano es la estructura no-zwitteriónica publicada para el derivado 1-(SH)-2-(N=PPh<sub>3</sub>)-carborano,<sup>62</sup> inesperada para sus análogos orgánicos.

### 9.1.1. Estabilidad de los compuestos de coordinación.

Todos los complejos obtenidos, **Pd13-Pd23**, tanto derivados de *dppm* como de *dppe*, son compuestos estables a temperatura ambiente en fase sólida y en disolución en disolventes orgánicos comunes, lo que permite su caracterización por las técnicas habituales, tal como se ha comentado. De todas formas, en el

caso de los derivados de *dppm* se observó su descomposición en dimetilsulfóxido, al tratar de registrar sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (ver Caracterización, Sección 9.3). Los derivados de la difosfina *dppe* parecen mostrar una mayor tendencia a la descomposición, probablemente debido al modo de coordinación (N, N) que presentan. La mayor tendencia que presentan a disociar el ligando bis(iminofosforano) se refleja en el hecho de que varios de los monocristales obtenidos para ligandos derivados de *dppe* (ligandos **L16**, **L19** y **L20**) cristalizaron de experimentos de recristalización de sus complejos de paladio.

Otro reflejo de la menor estabilidad de los derivados de *dppe* es su descomposición en otros productos cuando se dejan disueltos en alcoholes (metanol, etanol) durante tiempo prolongado. En el caso del compuesto **Pd20** fue posible estudiar esta descomposición, ya que de su disolución en etanol se aislaron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Estos estudios revelaron que, en este caso, el producto de descomposición se trataba de *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(1-Me-3-NH<sub>2</sub>-1,2-*o*-carborano)<sub>2</sub>] (**Pd20Desc**). Una vista de la estructura cristalina de este compuesto se muestra en la Figura 9.4 (ver descripción detallada en Sección 9.3.2).



**Figura 9.4.** Estructura cristalina del producto de descomposición **Pd20Desc**.

Tal como revela la estructura cristalina, el ligando **L20**, derivado de *dppe* con dos grupos 3-(1-Me-carboranil) sobre sus átomos de nitrógeno, ha evolucionado a la amina correspondiente, 1-metil-3-aminocarborano. El complejo

## 9. Complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano).

final responde a la fórmula  $trans\text{-}[\text{PdCl}_2(1\text{-Me-3-NH}_2\text{-1,2-}o\text{-carborano})_2]$ , con dos ligandos neutros 1-metil-3-amino-carborano en posiciones *trans*.

Este compuesto de descomposición también fue caracterizado mediante espectroscopía IR y espectroscopía RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{11}\text{B}$  (ver datos en Sección 9.2).

La obtención del complejo **Pd20Desc** implica la hidrólisis del grupo iminofosforano, lo que a su vez implica la protonación del grupo iminofosforano en una primera etapa.<sup>184</sup> Esta mayor tendencia que los derivados bis(iminofosforano) muestran a la protonación con respecto a otros carboranil-iminofosforanos conocidos<sup>62,101,114</sup> ya fue comentada anteriormente, y hace que en estos casos no sea recomendable mantenerlos en disolución en disolventes miscibles con el agua, sobre todo alcoholes (metanol y etanol).



## 9.2. Síntesis de los complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano). Compuestos **Pd13-Pd23**.

La síntesis de los complejos de paladio con ligandos carboranil-bis(iminofosforano) se realizó en todos los casos mediante el mismo método, que se describe a continuación:

En un Schlenk de 50 mL, bajo atmósfera de nitrógeno, se disuelve el ligando correspondiente en 15 mL de diclorometano seco, obteniéndose una disolución amarilla pálida. En otro Schlenk de 50 mL, también bajo atmósfera de nitrógeno, se disuelve el precursor de paladio *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] en 15 mL de diclorometano seco, resultando una disolución amarilla anaranjada. La disolución del precursor metálico se adiciona sobre la del ligando, y la mezcla de reacción se mantiene con agitación magnética durante 16 horas. A continuación, se elimina parcialmente el diclorometano en un rotavapor y se agrega hexano, lo que resulta en la precipitación del producto final. Este producto se separa por filtración, se lava con éter etílico y se seca a vacío.

**Complejo Pd13:** ligando **L13** (0.08 g, 0.11 mmol), [PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] (0.04 g, 0.11 mmol). Rendimiento: 0.023 g (23%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 0.65-3.15 (bm, 20H, BH), 3.82 (m, 1H, P-CH-P), 4.69 (s, 1H, C<sub>caja</sub>-H), 5.04 (s, 1H, C<sub>caja</sub>-H), 7.54 (m, 20H, PPh<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 41.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>=11.7 Hz P=N), 42.8 <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>= 12.3 Hz. <sup>11</sup>B RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -13.8, -12.6, -11.4, -10.3, -4.1, -2.2. IR (KBr, ν/cm<sup>-1</sup>): 3063m, 2958w, 2926m, 2855w, 1483w, 1437s, 1366s, 1188m, 1161m, 1114m, 1014w, 970vw, 893vw, 743s, 690s, 500m. MS (MALDI, m/z): 804.4 [PdL-2H]<sup>+</sup>, 700.5 [L]<sup>+</sup>. Análisis elemental calculado (%) para C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>B<sub>20</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>: C 39.7, H 5.1, N 3.2; experimental: C 38.6, H 5.2, N 3.2.

**Complejo Pd14:** ligando **L14** (0.08 g, 0.14 mmol), [PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] (0.53 g, 1.4 mmol). Rendimiento: 0.021 g (17%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 1.10-2.94 (bm, 20H, BH), 1.20 (s, 3H, C<sub>caja</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.24 (s, 3H, C<sub>caja</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.48 (m, 1H, P-CH-P), 7.66 (m, 20H, PPh<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -42.7 (s, P=N), 43.1 (s, P=N). <sup>11</sup>B RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -12.4, -11.2, -10.6, -9.7, -9.1, -5.8, -5.3. IR (KBr, ν/cm<sup>-1</sup>): 3057w, 2958s, 2926s, 2868m, 2584vs ν(B-H), 1708w, 1589w, 1491m, 1460m, 1437s, 1396m, 1379m, 1364m, 1261m ν(P=N), 1248m, 1182s, 1107s, 1078s, 1022m, 968m, 924m, 885m, 812m, 742s, 688s,



## 9. Complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano).

507w. MS (MALDI, m/z): 830.0 [PdL-2H], 727.1 [L]. Análisis elemental calculado (%) para  $C_{31}H_{48}B_{20}N_2P_2PdCl_2$ : C 41.2, H 5.4, N 3.1; experimental: C 43.0, H 5.2, N 3.1.

**Complejo Pd15:** ligando **L15** (0.08 g, 0.11 mmol),  $[PdCl_2(PhCN)_2]$  (0.04 g, 0.11 mmol). Rendimiento: 0.02 g (20%).

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.81-3.13 (bm, 20H, BH), 2.54 (m, 4H, P- $CH_2-CH_2-P$ ), 5.32 (bs, 2H,  $C_{caja-H}$ ), 7.63 (m, 20H,  $PPh_2$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 35.7 (s, P=N).  $^{11}B$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): -13.6, -12.4, -11.1, -10.0, -5.5, -5.0, -3.3, -2.4. IR (KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3060w, 2963w, 2582m  $\nu(B-H)$ , 1588w, 1483w, 1437m, 1323m, 1261m  $\nu(P=N)$ , 1190w, 1168w, 1110s, 1013m, 998m, 861w, 801m, 736vs, 687vs, 564m, 547m, 534s, 503s, 487s. MS (MALDI, m/z): 890.8  $[PdLCl_2]^+$ , 713.4  $[L]^+$ . Análisis elemental calculado (%) para  $C_{30}H_{46}B_{20}N_2P_2PdCl_2$ : C 40.5, H 5.2, N 3.1; experimental: C 41.1, H 5.1, N 3.1.

**Complejo Pd16:** ligando **L16** (0.10 g, 0.14 mmol),  $[PdCl_2(PhCN)_2]$  (0.05 g, 0.14 mmol). Rendimiento: 0.037 g (22%).

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.95-2.34 (bm, 20H, BH), 2.03 (s, 6H,  $C_{caja-CH_3}$ ), 2.62 (bm, 4H, P- $CH_2-P$ ), 7.54 (m, 8H,  $PPh_2$ ), 7.63 (m, 12H,  $PPh_2$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 35.7 (s, P=N).  $^{11}B$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): -13.3, -11.6, -8.0, -4.1. IR (KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3057m, 2954m, 2926s, 2856m, 2584vs, 1589w, 1436s, 1373m, 1182s, 1118s, 1033m, 999m, 742s, 690s, 497m. MS (MALDI, m/z): 845.5  $[PdL-2H]^+$ , 743.9  $[L]^+$ . Análisis elemental calculado (%) para  $C_{32}H_{50}B_{20}N_2P_2PdCl_2$ : C 41.8, H 5.5, N 3.0; experimental: C 42.4, H 5.5, N 2.9.

**Complejo Pd17:** ligando **L17** (0.08 g, 0.11 mmol),  $[PdCl_2(PhCN)_2]$  (0.04 g, 0.11 mmol). Rendimiento: 0.021 g (21%).

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.65-2.79 (bm, 20H, BH), 2.12 (bm, 1H, P- $CH-P$ ), 3.74 (s, 1H,  $C_{caja-H}$ ), 3.83 (s, 1H,  $C_{caja-H}$ ), 4.56 (s, 1H,  $C_{caja-H}$ ), 4.70 (s, 1H,  $C_{caja-H}$ ), 7.58 (m, 20H,  $PPh_2$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 41.3 (d,  $^2J_{PP} = 17.7$  Hz, P=N), 44.2 (d,  $^2J_{PP} = 16.9$  Hz, P=N) ppm.  $^{11}B$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): -15.2, -14.1, -10.0, -5.9, -4.3, -2.5. IR (KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3059m, 2957m, 2920m, 2850m, 2585vs, 1724m, 1438s, 1379m, 1371m, 1261m, 1172m, 1120m, 1091m, 1036s, 800m, 746m, 723s, 694s, 542vs. MS (MALDI, m/z): 804.3 [PdL-2H], 698.4 [L]. Análisis elemental calculado (%) para  $C_{29}H_{44}B_{20}N_2P_2PdCl_2$ : C 39.7, H 5.1, N 3.2; experimental: C 40.7, H 5.0, N 3.2.

**Complejo Pd18:** ligando **L18** (0.08 g, 0.10 mmol),  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (0.04 g, 0.10 mmol). Rendimiento: 0.017 g (17%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.78-2.79 (bm, 20H, BH), 1.97 (s, 3H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-CH}_3$ ), 2.06 (s, 3H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-CH}_3$ ), 3.21 (bm, 1H, P-CH-P), 3.69 (bs, 1H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$ ), 5.89 (bs, 1H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$ ), 7.52 (bm, 20H,  $\text{PPh}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 41.4 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 16.9$  Hz,  $P=\text{N}$ ), 42.9 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 16.8$  Hz,  $P=\text{N}$ ) ppm.  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -14.9, -13.9, -12.6, -11.2, -10.6, -8.8, -7.3, 5.3, -3.9, 0.3, 2.6, 4.8. IR (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2956s, 2924s, 2852m, 2584s  $\nu(\text{B-H})$ , 1714m, 1591m, 1491m, 1458s, 1436s, 1377s, 1361s  $\nu(\text{P=N})$ , 1259s, 1182s  $\nu(\text{P=N})$ , 1080s, 1035s, 966m, 931m, 887m, 800m, 746m, 694m. MS (MALDI,  $m/z$ ): 830.3 [PdL-2H], 727.4 [L]. Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ : C 41.2, H 5.4, N 3.1; experimental: C 40.7, H 5.4, N 3.0.

**Complejo Pd19:** ligando **L19** (0.08 g, 0.11 mmol),  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (0.04 g, 0.11 mmol). Rendimiento: 0.020 g (21%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.30-3.13 (bm, 20H, BH), 2.96 (d, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$ ), 4.68 (s, 4H,  $\text{C}_{\text{cage}}\text{-H}$ ), 7.84 (m, 20H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 18.5 (s,  $P=\text{N}$ ).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -14.9, -13.8, -11.9, -10.1, -4.9, -3.0, -2.1. IR (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3304m, 3224m, 3034m, 3013m, 2650w, 2588s, 1541s, 1205vs, 1119m, 1095m, 1065vs, 1021m, 984s, 930w, 884w, 733m, 715m, 699m, 672w, 590w, 538m, 491m; MS (MALDI,  $m/z$ ): 817.3 [PdL-2H], 714.4 [L]. Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ : C 40.5, H 5.2, N 3.1; experimental: C 41.1, H 5.1, N 3.0.

**Complejo Pd20:** ligando **L20** (0.1 g, 0.13 mmol),  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (0.05 g, 0.13 mmol). Rendimiento: 0.028 g (22%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 1.00-2.62 (bm, 20H, BH), 2.49 (s, 6H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-CH}_3$ ), 3.29 (bm, 4H,  $\text{C}_{\text{cage}}\text{-H}$ ), 4.12 (bs, 2H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$ ), 7.53 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.60 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.66 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 22.5 (s,  $P=\text{N}$ ).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -14.9, -12.8, -10.5, -8.7, -8.0, -7.1, -4.4, -3.5, 4.9. IR (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3302m, 3203s, 3020m, 2664w, 2578vs, 1544m, 1448vw, 1391vw, 1185m, 1142w, 1122w, 1070m, 1023w, 739w, 721vw, 696vw. MS (MALDI,  $m/z$ ): 845.2 [PdL-2H]<sup>+</sup>, 743.6 [L]<sup>+</sup>. Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ : C 41.8, H 5.5, N 3.0; experimental: C 40.4, H 5.0, N 3.1.

## 9. Complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano).

**Producto de descomposición Pd20Desc:** el producto fue obtenido al tratar de cristalizar **Pd20** en una mezcla de diclorometano/hexano.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 1.06-3.60 (bm, 10H, BH), 2.49 (s, 3H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-CH}_3$ ), 3.29 (bs, 1H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$ ).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -15.3, -14.2, -13.0, -11.8, -10.7, -9.7, -8.7, -5.2, -2.7, -1.8.

**Complejo Pd21:** ligando **L21** (0.1 g, 0.14 mmol),  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (0.05 g, 0.14 mmol). Rendimiento: 0.252 g (20%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 1.01-2.65 (bm, 20H, BH), 1.99 (s, 3H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-CH}_3$ ), 2.17 (m, 1H, P-CH-P), 3.48 (bs, 1H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$ ), 4.46 (bs, 1H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$ ), 4.69 (bs, 1H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$ ), 7.18 (m, 4H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.48 (m, 6H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.64 (m, 6H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.76 (m, 4H,  $\text{PPh}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -39.7 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 18.3$  Hz, P=N), 42.4 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 18.1$  Hz, P=N).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -14.7, -12.1, -5.9, -4.9, -0.9. IR (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3057m, 3028m, 2960m, 2926m, 2585vs, 1589w, 1483w, 1437s, 1365m, 1261s, 1215m, 1163w, 1109s, 1026m, 997m, 970w, 876m, 742s, 688s, 584m, 571m, 554w, 492m. MS (MALDI, m/z): 817.3 [PdL-2H], 713.5 [L]. Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ : C 40.5, H 5.2, N 3.1; experimental: C 41.0, H 5.0, N 3.1.

**Complejo Pd22:** ligando **L22** (0.08 g, 0.11 mmol),  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (0.04 g, 0.11 mmol). Rendimiento: 0.020 g (22%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 1.72-2.59 (bm, 20H, BH), 1.62 (s, 3H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-CH}_3$ ), 2.18 (bm, 1H, P-CH-P), 4.61 (bs, 1H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$ ), 4.86 (bs, 1H,  $\text{C}_{\text{caja}}\text{-H}$ ), 7.71 (m, 20H,  $\text{PPh}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 39.1 (bd, P=N), 40.4 (bd, P=N).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -13.6, -12.3, -11.1, -10.2, -9.5, -6.7, -4.7, -2.0, 2.2. IR (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3057m, 2955m, 2926m, 2860w, 2581vs, 1437vs, 1362s, 1179s, 1119s, 1034m, 997m, 777m, 742s, 690s, 499m. MS (MALDI, m/z): 817.4 [PdL-2H]. Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ : C 40.5, H 5.2, N 3.1; experimental: C 39.8, H 5.1, N 3.1.

**Complejo Pd23:** ligando **L23** (0.10 g, 0.13 mmol),  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (0.05 g, 0.13 mmol). Rendimiento: 0.023 g (19%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.61-2.75 (bm, 10H, BH), 2.92 (bm, 1H, P-CH<sub>2</sub>-P), 4.61 (bs, 1H,  $\text{C}_{\text{cage}}\text{-H}$ ), 7.27 (m, 10H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.39 (m, 4H, *m*- $\text{PPh}_2$ ), 7.50 (m, 2H, *p*- $\text{PPh}_2$ ), 7.58 (m, 4H, *o*- $\text{PPh}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 41.8 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 24.6$  Hz, P=N), 44.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 25.6$  Hz, P=N).  $^{11}\text{B}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -13.4, -12.4, -11.4, -9.6, -8.6, -6.8, -5.9, -3.5, -2.3. IR (KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2954m, 2920m, 2850m, 2584m,

Jose Luis Rodríguez Rey

1718m, 1600m, 1342s, 1180s, 1035vs. MS (EI, m/z): 884.5 [PdL-2H]. Análisis elemental calculado (%) para  $C_{35}H_{48}B_{20}N_2P_2PdCl_2$ : C 44.1, H 5.0, N 2.9; experimental: C 42.9, H 4.9, N 3.0.



### 9.3. Caracterización de los complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano). Compuestos **Pd13-Pd23**.

Los compuestos de coordinación de paladio con ligandos bis(iminofosforano), **Pd13-Pd23**, fueron caracterizados mediante las técnicas habituales, es decir, análisis elemental, espectroscopía IR, espectroscopía RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{11}\text{B}$ , y espectrometría de masas. Además, en el caso de **Pd21** se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X, lo que facilitó la caracterización de los otros compuestos derivados de *dppm*.

Tal como se verá a continuación, los datos espectroscópicos permiten proponer estructuras monómeras para estos compuestos **Pd13-Pd23**, del tipo  $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ ,  $\text{L} = \text{L13-L23}$ . Los datos sugieren que los ligandos neutros derivados de la difosfina *dppe* presentan un modo de coordinación bidentado quelato (N, N) (complejos **Pd15**, **Pd16**, **Pd19** y **Pd20**) mientras que los derivados de la difosfina *dppm* presentan la forma zwitteriónica del ligando con un modo de coordinación bidentado quelato (N, C) (complejos **Pd13**, **Pd14**, **Pd17**, **Pd18**, **Pd21-Pd23**). Los datos de difracción de rayos X de **Pd21** confirmaron esta estructura propuesta.

Los datos de análisis elemental, recogidos en la Tabla 9.1, son concordantes con los datos teóricos calculados para los aductos  $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ ,  $\text{L} = \text{L13-L23}$ .

Compuesto [Fórmula molecular]	%C	%H	%N
<b>Pd13</b> [ $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ ]	38.6 (39.7)	5.2 (5.1)	3.2 (3.2)
<b>Pd14</b> [ $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ ]	43.0 (41.2)	5.2 (5.4)	3.1 (3.1)
<b>Pd15</b> [ $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ ]	41.1 (40.5)	5.1 (5.2)	3.1 (3.1)
<b>Pd16</b> [ $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ ]	42.4 (41.8)	5.5 (5.5)	2.9 (3.0)
<b>Pd17</b> [ $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ ]	40.7 (39.7)	5.0 (5.1)	3.2 (3.2)
<b>Pd18</b> [ $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ ]	40.7 (41.2)	5.4 (5.4)	3.0 (3.1)
<b>Pd19</b> [ $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ ]	41.1 (40.5)	5.1 (5.2)	3.0 (3.1)
<b>Pd20</b> [ $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ ]	40.4 (41.8)	5.6 (5.5)	3.1 (3.0)
<b>Pd21</b> [ $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ ]	41.0 (40.5)	5.0 (5.2)	3.1 (3.1)
<b>Pd22</b> [ $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ ]	39.8 (40.5)	5.1 (5.2)	3.1 (3.1)
<b>Pd23</b> [ $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ ]	42.9 (44.1)	4.9 (5.0)	3.0 (2.9)

**Tabla 9.1.** Datos de análisis elemental para los compuestos **Pd13-Pd23** (valores teóricos entre paréntesis).

El análisis de las muestras de los compuestos **Pd13-Pd23** en estado sólido por espectroscopía de infrarrojo muestra la presencia, en todos los casos, de los

ligandos bis(iminofosforano) en los aductos. Estos ligandos mantienen la integridad de la caja *closo*-carborano, lo que se refleja en el rango de valores de tensión  $\nu(\text{B-H})$ , entre 2578 y 2585  $\text{cm}^{-1}$ , muy parecido a los valores encontrados para los demás compuestos de coordinación discutidos en este trabajo.

En el caso de los derivados de la difosfina *dppm* (complejos **Pd13**, **Pd14**, **Pd17**, **Pd18**, **Pd21-Pd23**), los espectros IR muestran las señales intensas correspondientes a la tensión  $\nu(\text{P=N})$  entre 1373 y 1172  $\text{cm}^{-1}$ , desplazadas a números de onda menores con respecto a las señales de los ligandos libres (ver Tabla 9.2). Es interesante que en el caso de los compuestos **Pd18**, **Pd21-P23** aparecen dos señales de este tipo, mientras que para los demás compuestos aparece una, independientemente del espaciador de la difosfina. Además, en los espectros de todos los derivados de *dppm* aparecen entre 2961 y 2920  $\text{cm}^{-1}$  señales correspondientes a tensiones  $\nu(\text{N-H})$ , y entre 970 y 920  $\text{cm}^{-1}$  señales asignables a las tensiones  $\nu(\text{P-N})$  del fragmento  $\text{RPh}_2\text{P-NHR}'$ . Todo ello indica que los ligandos están presentes en los complejos bajo su forma zwitteriónica, con uno de los grupos iminofosforano protonado (N-H) y el otro coordinado al átomo de paladio.

	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{B-H})$	$\nu(\text{P=N})$	$\Delta\nu(\text{P=N})$	$\Delta\nu(\text{P-N})$
<b>Pd13</b>	2959, 2929	2587	1188	-175	970
<b>Pd14</b>	2959, 2926	2585	1261	-89	968
<b>Pd15</b>	---	2582	1261	-59	---
<b>Pd16</b>	---	2585	1182	-203	---
<b>Pd17</b>	2957, 2920	2585	1173	-163	935
<b>Pd18</b>	2957, 2924	2584	1361, 1182	-72, -251	966
<b>Pd19</b>	---	2588	1205	-176	---
<b>Pd20</b>	---	2578	1185	-151	---
<b>Pd21</b>	2961, 2926	2585	1373, 1261	-60, -141	970
<b>Pd22</b>	2955, 2926	2587	1361, 1279	-75, -118	949
<b>Pd23</b>	2957, 2920	2581	1261, 1172	-72, -190	920

**Tabla 9.2.** Datos de IR para los complejos **Pd13-Pd23**.

En el caso de los derivados de la difosfina *dppe* (complejos **Pd15**, **Pd16**, **Pd19** y **Pd20**), los espectros IR también muestran las señales intensas debidas a la tensión  $\nu(\text{P=N})$ , entre 1261 y 1182  $\text{cm}^{-1}$ , también desplazadas a números de onda menores con respecto a los ligandos libres. Sin embargo, en estos casos no se aprecian señales atribuibles a tensiones  $\nu(\text{N-H})$  y  $\nu(\text{P-N})$ , lo que indica que los ligandos bis(iminofosforano) están presentes bajo su forma neutra no-

## 9. Complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano).

zwitteriónica, lo que sugiere que se coordinan al átomo metálico como bidentados quelato (N, N).

En los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de los derivados de la difosfina *dppm* (complejos **Pd13**, **Pd14**, **Pd17**, **Pd18**, **Pd21-Pd23**) se encuentran dos señales, entre 39.1 y 44.5 ppm, que se asignan a los dos grupos iminofosforano (ver Tabla 9.3). Estas señales aparecen muy desplazadas a campo bajo con respecto a la señal de los ligandos libres (unos 35 ppm). La no equivalencia de estos grupos indica que los complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano) derivados de *dppm* mantienen en disolución la forma tautomérica que implica la presencia del ligando bajo su forma zwitteriónica, con coordinación (N, C), tal como indicaban los datos de espectroscopía IR para estado sólido.

En el caso de los complejos con ligandos bis(iminofosforano) derivados de *dppe* (complejos **Pd15**, **Pd16**, **Pd19** y **Pd20**), los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  muestran una única señal. Esta señal, entre 18.5 y 35.7 ppm (ver Tabla 9.3), también está muy desplazada a campo bajo con respecto a los ligandos libres. La equivalencia de los grupos iminofosforano en estos casos confirma que estos complejos mantienen en disolución una estructura simétrica, derivada de la coordinación bidentada quelato (N, N), indicada por los espectros IR para estado sólido.

Compuesto	P=N	P=N (ligando)
<b>Pd13</b>	41.1, 42.7	2.2
<b>Pd14</b>	42.7, 43.1	4.3
<b>Pd15</b>	32.3	9.0
<b>Pd16</b>	35.7	14.4
<b>Pd17</b>	41.3, 44.2	1.3
<b>Pd18</b>	41.4, 42.9	4.8
<b>Pd19</b>	18.5	14.4
<b>Pd20</b>	22.5	16.7
<b>Pd21</b>	39.7, 42.4	2.7, 5.3
<b>Pd22</b>	39.1, 40.4	2.2, 5.5
<b>Pd23</b>	41.8, 44.5	2.7, 4.6

**Tabla 9.3.** Datos de RMN de  $^{31}\text{P}$  para los complejos **Pd13-Pd23**.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos **Pd13-Pd23** muestran todas las señales debidas a los correspondientes ligandos bis(iminofosforano), lo que demuestra su presencia en los complejos (ver datos en Tabla 9.4). Además, estos

datos permiten distinguir entre los dos modos de coordinación propuestos para los dos tipos de derivados; quelato (N, N) para los derivados de la difosfina *dppe* (complejos **Pd15**, **Pd16**, **Pd19** y **Pd20**) y quelato (N, C) para los derivados de *dppm*, con el ligando bajo su forma zwitteriónica (complejos **Pd13**, **Pd14**, **Pd17**, **Pd18**, **Pd21-Pd23**).

En el caso de los derivados de *dppe*, el modo de coordinación (N, N) da lugar a compuestos con simetría  $C_{2v}$  en los que las señales debidas a los grupos carborano son equivalentes. De esta forma, los derivados de *dppe* **Pd15**, **Pd19** y **Pd20** muestran sólo una señal debida a los protones  $C_{\text{caja-H}}$ , entre 3.29 y 4.68 ppm. Igualmente, los espectros de **Pd16** y **Pd19** muestran sólo una señal debida a los grupos metilo sobre las unidades carborano, a 2.03 y 2.49 ppm respectivamente. La simetría impuesta por la coordinación (N, N) también se refleja en la señal debida a los protones del puente etileno, que dan lugar a una única señal multiplete ancho, entre 2.54 y 3.28 ppm.

En el caso de los derivados de *dppm* debemos distinguir entre los derivados con ligandos simétricos **Pd13**, **Pd14**, **Pd17** y **Pd18**, y los derivados con ligandos asimétricos **Pd21-Pd23**. En el caso de los derivados con ligandos simétricos, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  reflejan la asimetría de los complejos finales debida a la coordinación (N, C) de los ligandos neutros (zwitteriónicos). Así, los espectros de los complejos **Pd13**, **Pd17** y **Pd18** muestran señales debidas a los grupos  $C_{\text{caja-H}}$  de las dos unidades carborano, no equivalentes (ver Tabla 9.4). Destaca el caso del derivado de B3-carboranilo **Pd17**, que presenta cuatro señales  $C_{\text{caja-H}}$ , una por cada uno de los grupos presentes en el complejo. De la misma forma, los complejos **Pd14** y **Pd18** muestran dos señales debidas a los grupos metilo no equivalentes de las dos unidades carborano. La asimetría de los complejos finales también se refleja en el tipo de señal del protón del puente metileno -CH- (forma zwitteriónica). Así, en el espectro de los complejos **Pd14** y **Pd17**, la señal debida a este protón aparece como un doble doblete, como corresponde al acoplamiento con dos fósforos no equivalentes, si bien en el caso de los otros dos compuestos, **Pd13** y **Pd18**, la señal aparece como un multiplete ancho.

En el caso de los complejos **Pd21-Pd23**, la asimetría de los ligandos **L21-L23** derivados de la difosfina *dppm* hace que alguno de los indicadores utilizados en los casos simétricos para distinguir entre el modo de coordinación (N, N) y el modo (N, C) no sea válido. Así, los espectros de los tres compuestos muestran una señal por cada grupo  $C_{\text{caja-H}}$  presente en la molécula (3, 2 y 2, respectivamente



## 9. Complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano).

para **Pd21-Pd23**), como se esperaría en ambos casos. Todas las señales están desplazadas a campo bajo con respecto a los ligandos libres.

De la misma forma, los dos fósforos no equivalentes hacen que la señal del puente metileno aparezca como un doble doblete para **Pd21**, aunque en los otros casos, **Pd22** y **Pd23**, aparece como un multiplete ancho. En estos casos asimétricos, la distinción entre los dos modos de coordinación puede hacerse a través del análisis de la integración de la señal correspondiente al puente entre los átomos de fósforo. En los tres casos se comprueba que la integración de esta señal coincide con la de las señales debidas a los grupos C<sub>caja</sub>-H, todas ellas correspondientes a un protón. De esta forma, los espectros de RMN de <sup>1</sup>H indican que el puente metileno tiene la forma P-CH-P, lo que muestra que los ligandos están bajo su forma zwitteriónica, propia del modo de coordinación (N, C). Este es el mismo modo de coordinación encontrado para los derivados simétricos derivados de la difosfina *dppm*, tal como se discutió anteriormente. Este resultado coincide con el modo de coordinación revelado por los estudios de difracción de rayos X para **Pd21** (ver más adelante), lo que indica que estos derivados mantienen la misma estructura en fase sólida y en disolución.

	Cc-H	B-H	CH <sub>2</sub> puente	Cc-CH <sub>3</sub>	H <sub>Ar</sub>
<b>Pd13</b>	4.69 5.04	0.65-3.18	3.82	-	7.34-7.74
<b>Pd14</b>	-	1.10-2.94	3.48	1.20 1.24	7.48-7.66
<b>Pd15</b>	5.32	1.08-3.02	2.54	-	7.49-7.76
<b>Pd16</b>	-	0.95-2.34	2.62	2.03	
<b>Pd17</b>	3.74 3.83 4.56 4.70	0.63-2.71	2.12	-	7.19-7.96
<b>Pd18</b>	3.42 5.89	0.78-2.79	3.21	1.97 2.06	7.12-7.91
<b>Pd19</b>	4.68	0.30-3.13	2.96		7.69-7.99
<b>Pd20</b>	4.11	1.00-2.72	3.28	2.50	7.53-7.62
<b>Pd21</b>	3.48 4.46 4.69	1.01-2.65	2.13	1.99	7.12-7.78
<b>Pd22</b>	4.61 4.86	0.72-2.59	2.18	1.62	7.32-8.16
<b>Pd23</b>	4.21 4.61	0.61-2.75	2.91	-	7.39-7.98

**Tabla 9.4.** Datos de RMN de <sup>1</sup>H para los complejos **Pd13-Pd23**.

Además de estas señales comentadas, los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de todos los compuestos **Pd13-Pd23** muestran las otras señales debidas a los ligandos, menos informativas. Así, todos ellos presentan a campo alto un multiplete ancho

debido a los protones B-H de las cajas de carborano, entre 0.30 y 3.13 ppm, así como las señales correspondientes a los protones de los anillos fenilo presentes, que aparecen en la zona aromática.

Una señal que se echa en falta en los espectros de los derivados de *dppm*, y que confirmaría la presencia de los ligandos bajo su forma zwitteriónica, es la señal debida al protón del grupo N-H. Esto es debido, probablemente, al uso de cloroformo deuterado para registrar los espectros, lo que hace que el grupo N-H intercambie con el disolvente. Por este motivo, los espectros se trataron de registrar también en DMSO- $d_6$ , pero no fue posible ya que los complejos se descomponían en esas condiciones.

La espectroscopía de RMN de  $^{11}\text{B}$ , confirma la integridad de la caja de las unidades *closo*-carborano, ya que en todos los casos muestra rangos de señales propios de estos derivados (ver Tabla 9.5). Al igual que ocurría con los ligandos libres, los rangos encontrados para los derivados C-carboranilo **Pd13-Pd16** son más estrechos [(-13.8)-(-2.2) ppm] que los encontrados para los derivados que incluyen conexiones B3-carboranilo **Pd17-Pd23** [(-16.2)-(4.9) ppm]. Sin embargo, estas diferencias eran más acusadas para los ligandos libres, tanto para los derivados C-carboranilo [(-16.1)-(-4.2) ppm] como para los B-carboranilo, [(-23.4)-(5.8) ppm].

Compuesto	Rango (ppm)	
<b>Pd13</b>	-13.8	-2.2
<b>Pd14</b>	-12.4	-5.3
<b>Pd15</b>	-13.6	-2.4
<b>Pd16</b>	-13.3	-4.1
<b>Pd17</b>	-15.2	-2.6
<b>Pd18</b>	-14.9	4.8
<b>Pd19</b>	-14.9	-2.1
<b>Pd20</b>	-14.9	4.9
<b>Pd21</b>	-14.7	-1.0
<b>Pd22</b>	-13.6	2.2
<b>Pd23</b>	-13.4	-2.3

**Tabla 9.5.** Datos de RMN de  $^{11}\text{B}$  para los complejos **Pd13-Pd23**.

Los espectros de masas fueron recogidos mediante la técnica de MALDI, como es habitual para los compuestos de coordinación. El pico correspondiente al ion molecular sólo se observa para el compuesto **Pd15**. En el resto de los casos el

## 9. Complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano).

pico observado corresponde a uno de los fragmentos de la molécula, de fórmula abreviada [PdL-2H], tal como se recoge en la Tabla 9.6. Finalmente, el pico correspondiente al fragmento del ligando libre, [L], fue localizado para casi todos los complejos, a excepción de **Pd22** y **Pd23**.

Compuesto	[PdL-2H]	[L]
<b>Pd13</b>	804.4	700.5
<b>Pd14</b>	830.1	727.1
<b>Pd15</b>	890.8*	713.4
<b>Pd16</b>	845.5	743.9
<b>Pd17</b>	804.3	698.4
<b>Pd18</b>	830.3	727.4
<b>Pd19</b>	817.3	714.4
<b>Pd20</b>	845.2	743.6
<b>Pd21</b>	817.3	713.5
<b>Pd22</b>	817.4	--
<b>Pd23</b>	884.5	--

**Tabla 9.6.** Datos de espectrometría de masas MALDI para los compuestos **Pd13-Pd23**. \*Pico molecular; especie [PdLCl<sub>2</sub>].

### 9.3.1 Descripción de la estructura cristalina de **Pd21**.

El complejo **Pd21** fue recristalizado de una mezcla 1:1 de diclorometano y hexano dando lugar a monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. La Figura 9.1 (página 187) muestra una perspectiva del compuesto, con el esquema de numeración empleado. Sus datos cristalográficos se encuentran recogidos en la Tabla 9.9, mientras que las Tablas 9.7 y 9.8 recogen una selección de distancias y ángulos de enlace, respectivamente. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las Tablas S51 y S52, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

Pd-Cl1	Pd-Cl2	Pd-N1	Pd-C3	Cc-Cc
2.2978(16)	2.3407(15)	2.124(4)	2.079(5)	C1-C2: 1.623(8) C101-C102: 1.634(7)

N-B	P-N	P-C(Ph)	P-C(CH)
N1-B3: 1.429(7)	P1-N1: 1.616(4)	P1: 1.806(5), 1.807(5)	P1: 1.786(5)
N2-B103: 1.459(7)	P2-N2: 1.649(4)	P2: 1.785(5), 1.800(5)	P2: 1.770(5)

Tabla 9.7. Selección de distancias (Å) de enlace para Pd21.

Cl1-Pd-Cl2	Cl1-Pd-N1	Cl1-Pd-C3	Cl2-Pd-N1	Cl2-Pd-C3	N1-Pd-C3	B3-N1-P1	B103-N2-P2	P1-C3-P2
89.53(6)	167.53(12)	92.21(13)	102.34(11)	177.09(14)	76.09(16)	129.8(3)	127.6(3)	122.8(3)

Tabla 9.8. Selección de ángulos (°) de enlace para Pd21.

9. Complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano).

<b>Pd21·2(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)</b>	
Fórmula empírica	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Pd
Masa molecular (g/mol)	1092.45
Temperatura (K)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P(-1)
a (Å)	12.717(4)
b (Å)	13.049(5)
c (Å)	18.079(7)
α (°)	89.030(16)
β (°)	77.771(16)
γ (°)	75.589(16)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2837.7(18)
Z	2
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.515
Tamaño del cristal	0.44x0.37x0.06
Refl. recogidas/únicas	61762/11103 [R(int)=0.0505]
Datos / restr. / parámetros	11103/6/647
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	1.023
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1=0.0651; wR <sup>2</sup> =0.1640
Índices R (todos los datos)	R1=0.0948; wR <sup>2</sup> =0.1861

**Tabla 9.9.** Datos cristalográficos para **Pd21**.

El compuesto **Pd21** es un complejo monómero y neutro en el que un átomo de paladio (II) se une a dos ligandos cloruro terminales y al ligando bis(iminofosforano) asimétrico **L21**, que actúa como ligando bidentado quelato (N, C). El ligando se encuentra bajo su forma neutra zwitteriónica, resultado de la migración (1, 3) de un hidrógeno del puente metileno a uno de los nitrógenos iminofosforano. El átomo de paladio se coordina al nitrógeno conectado al grupo B3-*o*-carboranilo, mientras que protón del puente migra al nitrógeno conectado al grupo B3-1-Me-*o*-carboranilo.

El átomo de paladio presenta una geometría plano-cuadrada distorsionada, como es habitual. El plano de coordinación [Pd(NCCl<sub>2</sub>)] es esencialmente plano (rms: 0.0615 Å). La principal fuente de distorsión es la formación del anillo quelato de cuatro miembros debido a la coordinación (N, C) del ligando **L21**. Así, mientras que el ángulo entre los ligandos terminales cloruro es muy próximo al valor regular, 89.53(6)°, el ángulo quelato N1-Pd-C3 presenta un valor bajo, 76.09(16)°. Esta distorsión se refleja en los ángulos *trans*, aunque más en el que implica al

átomo menos dador de nitrógeno, N1-Pd-Cl1: 167.53(12)<sup>o</sup>, que en el que implica al átomo más dador de carbono, C3-Pd-Cl2: 177.09(14)<sup>o</sup>.

La conformación de la molécula está determinada por la formación de un enlace de hidrógeno clásico N-H...Cl entre el grupo iminofosforano protonado y uno de los ligandos cloruro (ver datos en Tabla 9.10). Este comportamiento es habitual para este tipo de compuestos ya que, al contrario del comportamiento del cloro en compuestos orgánicos (C-Cl), los cloruros inorgánicos son buenos aceptores de hidrógeno debido a la mayor polaridad de los enlaces M-Cl en comparación a los C-Cl.<sup>185</sup> El otro ligando cloruro también se implica en interacciones intramoleculares con los dos grupos Cc-H de la caja del grupo B3-carboranilo contiguo (ver Tabla 9.10). Estas interacciones no clásicas C-H...Cl fijan la posición del grupo carboranilo, lo que hace que no presente desorden cristalográfico, por lo que en este caso la distancia de enlace Cc-Cc pudo ser determinada con precisión, C1-C2: 1.623(8) Å. Esta distancia es menor que el valor encontrado para *o*-carborano libre, 1.630 Å,<sup>135</sup> al igual que se discutió para el ligando simétrico **L19**, con dos grupos B3-carboranilo, 1.615(5) Å. La distancia de enlace Cc-Cc del otro clúster B3-1-Me-carboranilo también pudo ser determinado con precisión, C101-C102: 1.634(7) Å, ya que su grupo Cc-H está implicado en una interacción no clásica C-H...Cl intermolecular con un ligando cloruro de una molécula vecina (ver datos en Tabla 9.10). En este caso, la distancia Cc-Cc se incrementa ligeramente por la presencia del grupo metilo, 1.634(7) Å, al igual que se había observado para el ligando simétrico **L20**, con dos grupos B3-1-Me-carboranilo, 1.642(3) Å.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
<b>N(2)-H(2a)...Cl(1)</b>	0.88	2.41	3.123(4)	138.5
<b>C(1)-H(1)...Cl(2)</b>	1.12	2.72	3.341(6)	114.4
<b>C(2)-H(2)...Cl(2)</b>	1.12	2.57	3.272(6)	119.3
<b>C(102)-H(102)...Cl(1)<sup>#1</sup></b>	1.12	2.57	3.272(6)	119.3

**Tabla 9.10.** Selección de interacciones de enlace de hidrógeno para **Pd21**.

Operación de simetría #1: -x, -1, -y+3, -z.

## 9. Complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano).

El espaciador corto metileno permite que se establezca una interacción de apilamiento  $\pi$  del tipo “paralela desplazada” entre dos anillos fenilo de los dos grupos iminofosforano, tal como se describió para otras estructuras con ligandos derivados de la fosfina *dppm*, como el ligando libre **L13**, y los complejos de oro **Au1-Au3**, **Au1(D)** y **Au2(D)**. Sin embargo, en el caso del complejo **P21** la coordinación (N, C) del ligando distorsiona la interacción  $\pi$ - $\pi$ , que es de fuerza mucho menor, a juzgar tanto por la distancia entre centroides, 3.959(4) Å, como por el ángulo entre planos  $\alpha$ : 24.7(3)° o los ángulos de deslizamiento  $\beta$ : 26.5° y  $\gamma$ : 15.8°.

La distancia de enlace Pd-C es de 2.079(5) Å, similar a los valores encontrados en los pocos compuestos cristalizados de paladio<sup>182</sup> o platino<sup>183</sup> con ligandos similares, es decir, bis(iminofosforanos) neutros derivados de la difosfina *dppm* con coordinación zwitteriónica (N, C).

Las distancias de enlace Pd-Cl muestran el mayor efecto *trans* del átomo de carbono, más dador, 2.3407(15) Å, que del nitrógeno del grupo iminofosforano, 2.2978(16) Å. Este último valor es coincidente con el valor medio de 2.2928 Å encontrado para enlaces Pd-Cl *trans* a enlaces Pd-N(iminofosforano) en los aductos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano quelatantes (**Pd1**, **Pd7**, **Pd8**, **Pd10**, **Pd11** y **Pd12**), discutidos anteriormente. De la misma forma, el valor de la distancia Pd-N encontrado para **Pd21**, 2.124(4) Å, es muy parecido al valor medio de 2.1141 Å encontrado para los aductos con ligandos fosfina-iminofosforano quelatantes. Estos datos permiten concluir que la forma zwitteriónica del ligando bis(iminofosforano) no modifica la fuerza de la interacción Pd-N. Este resultado también se refleja en el valor de la distancia de enlace P-N del fragmento iminofosforano coordinado al átomo metálico, que presenta un valor de 1.616(4) Å, muy parecido al valor promedio de 1.610 Å encontrado para los aductos con ligandos fosfina-iminofosforano con conexión B3-NP, **Pd7**, **Pd8** y **Pd11**. Sin embargo, la distancia P-N del fragmento iminofosforano protonado presenta un valor mayor, 1.649(4) Å, lo que indica que la protonación debilita más el enlace P-N que la coordinación al átomo de paladio.

Las distancias P-C siguen una tendencia diferente a la encontrada para los ligandos libres, debido a la formación del enlace Pd-C. Así, las distancias que

implican al carbono del puente metileno, P-C(CH), son siempre menores que las que implican a los carbonos de los anillos fenilo, P-C(Ph), al contrario de lo que ocurría en los ligandos libres. El resto de los datos estructurales del ligando coordinado son los habituales y no serán comentados.

### 9.3.2 Descripción de la estructura cristalina del producto de descomposición **Pd20Desc**.

El compuesto **Pd20Desc** es un producto de descomposición obtenido durante un intento de recristalización del complejo **Pd20** por evaporación lenta al aire de una disolución del complejo en una mezcla de diclorometano y hexano.

La Figura 9.4 (página 192) muestra una perspectiva del compuesto, con el esquema de numeración empleado. Sus datos cristalográficos se encuentran recogidos en la Tabla 9.11, mientras que las Tablas 9.12 y 9.13 recogen una selección de distancias y ángulos de enlace, respectivamente. Los valores completos de distancias y ángulos se encuentran recogidos en las Tablas S53-S54, incluidas en el Material Suplementario (CD adjunto).

El análisis por difracción de rayos X indica que el compuesto cristalizado corresponde al complejo *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(1-Me-3-NH<sub>2</sub>-1,2-*o*-carborano)<sub>2</sub>]. El complejo **Pd20Desc** es una especie molecular, monómera y neutra con un átomo de paladio en estado de oxidación +2 en un entorno plano-cuadrado. El metal se une a dos ligandos cloruro terminales con disposición *trans* y a dos ligandos B3-carboranil-amino terminales. El complejo presenta un centro de inversión sobre el átomo de paladio (operación de simetría #1: -x+2,-y,-z+2), por lo que los dos ligandos cloruro son equivalentes por simetría, al igual que los dos ligandos amina. Los cuatro ligandos monodentados terminales permiten acomodar perfectamente la geometría plano-cuadrada, lo que da lugar a una geometría muy regular, con ángulos *trans* de 180.0° y ángulos *cis* de 88.14(8)° (N1-Pd-Cl1) y 91.86(8)° (N1-Pd-Cl1#1). Esta regularidad se refleja en un entorno de coordinación [PdCl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>] perfectamente plano.



9. Complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano).

	<b>Pd20Desc</b>
Fórmula empírica	C <sub>6</sub> H <sub>30</sub> B <sub>20</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Pd
Masa molecular (g/mol)	523.82
Temperatura (K)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c
a (Å)	6.4503(11)
b (Å)	13.570(2)
c (Å)	13.121(2)
α (°)	90
β (°)	91.745(7)
γ (°)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1148.0(3)
Z	2
Coef. absorción (mm <sup>-1</sup> )	1.041
Tamaño del cristal	0.09x0.04x0.03
Refl. recogidas/únicas	21869/2847 [R(int)=0.0542]
Datos / restr. / parámetros	2847/0/155
Bondad del ajuste (según F <sup>2</sup> )	1.043
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1=0.0335; wR <sup>2</sup> =0.0760
Índices R (todos los datos)	R1=0.0572; wR <sup>2</sup> =0.0838

**Tabla 9.11.** Datos cristalográficos para **Pd20Desc**.

<b>Pd-N</b>	<b>Pd-Cl</b>	<b>B3-N</b>	<b>Cc-Cc</b>	<b>Cc-CH<sub>3</sub></b>	<b>Rango C-B</b>	<b>Rango B-B</b>
2.060(2)	2.3000(7)	1.498(4)	1.651(4)	1.506(4)	1.692(5)- 1.728(4)	1.761(5)- 1.800(5)

**Tabla 9.12.** Selección de distancias (Å) de enlace para **Pd20Desc**.

<b>N1-Pd-N1<sup>#1</sup></b>	<b>Cl1-Pd-Cl1<sup>#1</sup></b>	<b>N1-Pd-Cl1</b>	<b>N1-Pd-Cl1<sup>#1</sup></b>	<b>B3-N1-Pd</b>
<b>180.0</b>	180.0	88.14(8)	91.86(8)	104(2)

**Tabla 9.13.** Selección de distancias (Å) de enlace para **Pd20Desc**. Operación de simetría #1: -x+2, -y, -z+2.

Las dos cajas de carborano se disponen hacia arriba y abajo del plano de coordinación, si bien el enlace B3-N1-Pd no es totalmente perpendicular al plano de enlace [ángulo entre planos: 79.65(18)°]. Esta inclinación favorece el establecimiento de dos interacciones intramoleculares C-H...Cl: una de ellas, más fuerte, se establece entre los grupos CH de la cajas de carborano y los ligandos cloruro terminales mientras que la otra se establece entre los grupos metilo sobre los carbonos de la caja y el mismo ligando cloruro terminal (ver datos en Tabla 9.14).

<b>D-H...A</b>	<b>D-H (Å)</b>	<b>H...A (Å)</b>	<b>D...A (Å)</b>	<b>D-H...A (°)</b>
<b>C(2)-H(2)...Cl(1)<sup>#1</sup></b>	0.90(3)	2.61(3)	3.379(3)	144(2)
<b>C(3)-H(3C)...Cl(1)<sup>#1</sup></b>	0.98	2.83	3.730(3)	152.9
<b>N(1)-H(1N)...Cl(1)<sup>#2</sup></b>	0.89(3)	2.66(3)	3.507(3)	159(3)

**Tabla 9.14.** Interacciones de enlace de hidrógeno para **Pd20Desc**. Operaciones de simetría #1: -x+2,-y,-z+2; #2: -x+1,-y,-z+2.

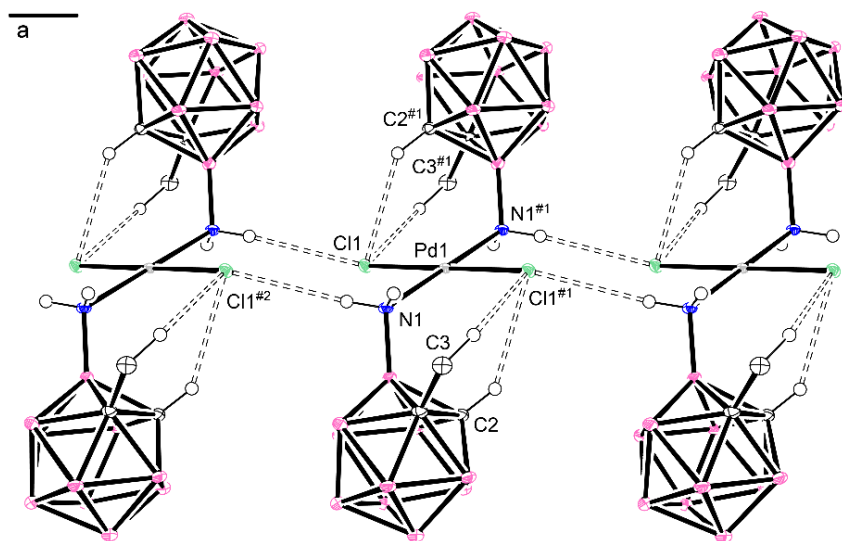
La configuración *trans* que presentan los ligandos amino es la geometría normal observada para complejos bis(amino) de paladio(II).<sup>186</sup> De hecho, la base de datos de Cambridge sólo recoge ejemplos de complejos del tipo [PdCl<sub>2</sub>(amina)<sub>2</sub>] con disposición *trans*.

Los valores de las distancias de enlace que implican al átomo de paladio son las habituales para los átomos implicados. Así, las distancias de enlace Pd-Cl, dispuestas en *trans*, presentan un valor de 2.3000(7) Å, casi coincidente con el valor medio de 2.3032 Å encontrado en la Base de Datos de Cambridge para enlaces terminales Pd-Cl en disposición relativa *trans*, y con el valor medio de 2.3067 Å encontrado para los complejos dímeros **Pd4** y **Pd9** con ligandos fosfina-aminofosforano. La distancia de enlace Pd-N, 2.060(2) Å, es ligeramente más larga que la media de 2.053 Å encontrada en la bibliografía para derivados *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(amina)<sub>2</sub>], aunque está en el rango de 2.028-2.072 Å encontrado para estos

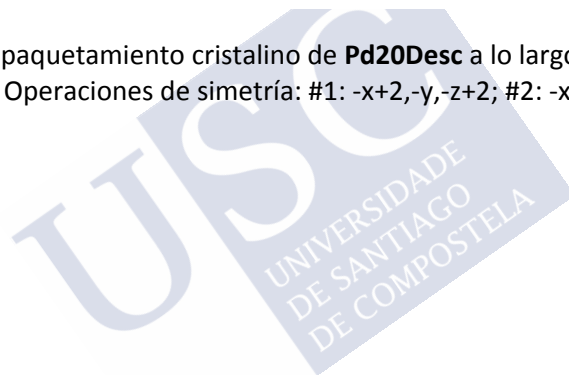
### 9. Complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano).

derivados orgánicos. El valor ligeramente alto de esta distancia debe ser debido al impedimento estérico producido por la unidad 1-Me-3-carboranilo. Las distancias de enlace de la caja de la unidad B-carboranilo son las habituales para estos fragmentos, similares a las discutidas para los complejos de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano **Pd7-Pd10**. Así, la distancia Cc-Cc presenta también un valor bajo, 1.651(4) Å, aunque ligeramente mayor que los presentados por los complejos **Pd7-Pd10**, en el rango 1.617(4)-1.628(7) Å. El valor de la distancia de enlace B3-N(amino), 1.498(4) Å, es también ligeramente mayor que las distancias B3-N(iminofosforano) encontrado en los complejos **Pd7-Pd10**, en el rango 1.437(8)-1.461(3) Å.

El empaquetamiento cristalino de este compuesto está determinado por los enlaces de hidrógeno clásicos N-H...Cl que se establecen entre moléculas vecinas. Este comportamiento es esperado para este tipo de compuestos debido a la polaridad de los enlaces Pd-Cl, tal como se comentó anteriormente.<sup>185</sup> Así, además de las interacciones intramoleculares no clásicas C-H...Cl descritas anteriormente, los ligandos cloro terminales se implican en interacciones clásicas N-H...Cl, equivalentes por simetría, con grupos amino de moléculas vecinas (ver interacción N(1)-H(1N)...Cl(1)<sup>#2</sup> en Tabla 9.14). Estas interacciones se establecen cuatro veces por molécula (dos interaccionesceptoras que implican a los ligandos cloro y dos interacciones dadoras que implican a los ligandos amino). De esta forma los complejos se disponen en cadenas unidimensionales a lo largo del eje cristalográfico  $a$ , tal como se muestra en la Figura 9.5. La conexión entre moléculas se produce por tanto a través de una doble interacción N-H...Cl, lo que da lugar a un anillo de ocho miembros [gráfica tipo  $R_2^2(8)$ ].<sup>187</sup> Este tipo de motivo estructural es muy común y, de hecho, es el más observado en derivados orgánicos *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(amina)<sub>2</sub>].<sup>188</sup>



**Figura 9.5.** Empaquetamiento cristalino de Pd20Desc a lo largo del eje cristalográfico  $a$ . Operaciones de simetría: #1:  $-x+2, -y, -z+2$ ; #2:  $-x+1, -y, -z+2$ .



## 10. Conclusiones.

1. Se obtuvieron ligandos fosfina-iminofosforanos derivados de *orto-closo* carborano, en los que el nitrógeno del grupo iminofosforano se conecta directamente a una posición de la caja del clúster carborano (carbono o boro B3) y el grupo fosfina se conecta al átomo de nitrógeno a través de una cadena lateral, derivada de las difosfinas difenilfosfinametano (*dppm*) o difenilfosfinaetano (*dppe*).
2. La obtención de los ligandos fosfina-iminofosforano **L1-L10** se realizó utilizando el método de Staudinger, por reacción de la correspondiente carboranil-azida y la difosfina deseada (*dppm* o *dppe*). En el caso de los derivados C-carboranilo, ligandos **L1-L6**, la síntesis implica la obtención previa *in situ* de los derivados C-carboranil-azida, para lo que se siguió el método descrito en la bibliografía. En el caso de los derivados B3-carboranilo, ligandos **L7-L10**, la síntesis implicó la preparación previa de los derivados B3-carboranil-azida, para lo que se adaptó el método descrito para derivados orgánicos aromáticos. Este método implica, a su vez, la preparación previa de los derivados 3-amino-carborano, según se describe en la bibliografía, y su reacción posterior con nitrito de *tert*-butilo y trimetilsilil azida.
3. Se sintetizaron dos ligandos fosfina-iminofosforano orgánicos (no carboranilo), ligandos **L11** y **L12**, con el fin de compararlos con nuestros derivados carborano. Estos compuestos presentan un grupo bifenilo en lugar del clúster carborano, y fueron obtenidos mediante el método de Staudinger, de forma similar a los derivados B3-carboranilo.
4. Todos los ligandos fosfina-iminofosforano **L1-L12** se caracterizaron mediante las técnicas habituales: análisis elemental, espectroscopía infrarrojo, espectroscopía RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{11}\text{B}$ , y espectrometría de masas. La estructura cristalina del ligando **L4** se estudió mediante difracción de rayos X. Todos los datos confirmaron la formación de los productos deseados.
5. Se realizaron cálculos DFT sobre los ligandos carboranilo **L1-L10**. Los cálculos de las cargas de Mulliken sobre el nitrógeno del grupo iminofosforano, que se relacionan con su carácter dador, muestran una gran dependencia con la conexión de la caja (B3 o C-carboranilo) y una menor dependencia tanto con el sustituyente sobre uno de los carbonos (Cc-R, R= H, Me, Ph) como con el espaciador entre átomos dadores (derivados de *dppm* o *dppe*). Los derivados B3-carboranilo tienen nitrógenos claramente más dadores que los de los

derivados C-carboranilo. Además los grupos metilo y fenilo conectados a uno de los carbonos de la caja producen efectos activantes y desactivantes, respectivamente, del carácter dador del nitrógeno. El efecto del grupo metilo se transmite mejor al nitrógeno de los derivados C-carboranilo que a los B3-carboranilo. Por último, el efecto de la cadena lateral se traduce en un ligero carácter más dador de los ligandos derivados de la difosfina *dppe*, en comparación con los de *dppm*.

6. Se sintetizaron los complejos de paladio **Pd1-Pd12** haciendo reaccionar el precursor *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] tanto con los ligandos carboranilo **L1-L10** como con los derivados orgánicos **L11** y **L12**. La caracterización estructural de los complejos, incluyendo el estudio de todas las estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X, mostró una variedad estructural que refleja el distinto carácter dador de los ligandos, potencialmente dadores (P, N).
7. Los ligandos derivados de *dppm* sin sustituyentes adicionales sobre los átomos de carbono de la caja (R= H), tanto con conexión Cc-NP (**Pd1**) como B3-NP (**Pd7**) muestran el modo de coordinación quelato (P, N) en complejos mononucleares de fórmula *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(L-κ<sup>2</sup>-P,N)]. Este es el modo de coordinación que muestra el ligando orgánico de comparación **L11** en el complejo **Pd11**, al igual que todos los demás ejemplos de aductos de cloruro de paladio con ligandos fosfina-iminofosforano orgánicos descritos en la bibliografía. La sustitución de uno de los carbonos de la caja con un grupo metilo (R= Me) no modifica la estructura en el caso de conexión B3-NP, tal como se encuentra para **Pd8**, que también muestra la coordinación quelato. Sin embargo, la sustitución del otro carbono de la caja (R= Me, Ph) en los ligandos con conexión Cc-NP da lugar al modo de coordinación P-terminal en complejos dímeros de fórmula [Pd(μ-Cl)(L-κ-P)]<sub>2</sub>, independientemente de que se trate del sustituyente aceptor fenilo (**Pd3**) o del sustituyente dador metilo (**Pd2**), por lo que este resultado se ha atribuido a un efecto estérico. La comparación entre las estructuras con los derivados metilo, **Pd2** [Cc-NP, P-terminal] y **Pd8** [B3-NP, quelato (P, N)], refleja el mayor carácter electrón atrayente de la conexión Cc-NP, en comparación con la B3-NP.
8. Los ligandos derivados de *dppe* sin sustituyentes adicionales sobre los átomos de carbono de la caja (R= H), tanto con conexión Cc-NP (**Pd4**) como B3-NP (**Pd9**) muestran el modo de coordinación puente (P, N) en complejos dímeros de fórmula *trans*-[PdCl(μ-L-κ<sup>2</sup>-P,N)]<sub>2</sub>. Este modo de coordinación nunca se había descrito para ligandos fosfina-iminofosforano, independientemente del espaciador entre los átomos dadores, por lo que se

puede concluir que este modo de coordinación es el resultado de la disminución de la capacidad coordinante del nitrógeno por efecto del clúster carborano. La exhibición de este modo de coordinación puente por parte del ligando **L9**, con conexión B3-carboranilo indica que este tipo de conexión también tiene un efecto desactivante sobre la posición adyacente, si bien no tan acusado como la conexión Cc-carboranilo. Los sustituyentes sobre los carbonos de la caja afectan de forma diferente a los dos tipos de conexiones. En el caso de la conexión Cc-NP, la sustitución (R= Me, Ph) conduce al modo de coordinación P-terminal en complejos dímeros (**Pd5** y **Pd6**) similares a los de los derivados de *dppm*, mientras que en el caso de la conexión B3-NP la sustitución de un carbono (R= Me) da lugar al compuesto mononuclear **Pd10** en el que el ligando muestra el modo de coordinación quelato (P, N). Este modo quelato es el mismo que se encuentra en el complejo **Pd12**, con el ligando orgánico de comparación **L12**, y en todos los complejos descritos en la bibliografía con ligandos fosfina-iminofosforano orgánicos.

9. Los complejos de paladio derivados de la difosfina *dppm* (**Pd1-Pd3**, **Pd7**, **Pd8**, **Pd11**) presentan una menor variedad estructural que los derivados de *dppe* (**Pd4-Pd6**, **Pd9**, **Pd10**, **Pd12**). El hecho de que los cálculos de los ligandos indiquen un ligero carácter más dador para el nitrógeno de los derivados de *dppe*, permite concluir que el tamaño del anillo quelato resultante de la coordinación (5 o 6 eslabones) juega un papel más importante en el modo de coordinación final del ligando que pequeñas variaciones en el carácter dador del nitrógeno, ya de por sí afectado por el clúster carborano.
10. Se propusieron racionalizaciones de los procesos que dan lugar a los distintos modos de coordinación, por sustitución sucesiva de los ligandos lábiles benzonitrilo en el precursor *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>]. El mecanismo propuesto para los derivados **Pd4** y **Pd9**, con ligandos con coordinación puente (P, N) y ligandos cloruro terminales mutuamente *trans*, implica la isomerización *cis-trans* de un intermedio de paladio coordinativamente insaturado, lo que se puede tomar como una indicación del carácter hemilábil de los ligandos.
11. Se sintetizaron aductos de cloruro de oro(I) por reacción entre el precursor comercial [AuCl(SMe<sub>2</sub>)] y los ligandos C-carboranil-fosfina-iminofosforano **L1-L6**. La caracterización de los complejos **Au1-Au6**, incluyendo el análisis por difracción de rayos X de **Au1-Au4** permite concluir que se trata de compuestos mononucleares lineales en los que los ligandos muestran el modo de coordinación P-terminal, sin implicación del nitrógeno en la estabilización del centro metálico.

12. Se estudió la estabilidad de los complejos de oro **Au1-Au6** en distintos disolventes, concluyendo que los alcoholes (metanol, etanol) pueden promover su descomposición. En el caso del compuesto **Au6** fue posible estudiar la estructura de su producto de descomposición en una mezcla de metanol/diclorometano, **Au6Desc**. El análisis de este producto, obtenido repetidas veces en las mismas condiciones, indica que se trata del compuesto 1,3-bis(2-fenil-carboranil)triaceno, en el que dos unidades de fenil carborano se conectan a través de un grupo triaceno, -NH-N=N-.
13. Se realizaron experimentos de precipitación de los ligandos cloruro de los aductos **Au1-Au4** en disolventes no coordinantes, lo que dio lugar a la obtención de las especies dímeras **Au1(D)-Au4(D)**. La caracterización de estos compuestos, incluyendo el estudio por difracción de rayos X de **Au1(D)** y **Au2(D)** mostró que todos ellos eran compuestos salinos de fórmula  $[\text{Au}_2\text{L}_2](\text{SbF}_6)_2$ , en los que los ligandos fosfina-iminofosforano muestran el modo de coordinación puente (P, N) entre los dos átomos de oro de la entidad de coordinación catiónica. La obtención de estos compuestos permite concluir que el aumento de la electrofilia del centro metálico induce la coordinación del átomo de nitrógeno, a pesar de estar desactivado por efecto del grupo C-carboranilo. La formación de los enlaces Au-N ocurre incluso en casos muy desactivados como **Au3(D)**, con un grupo fenilo sobre el otro carbono de la caja.
14. Se obtuvieron ligandos de tipo bis(iminofosforano) derivados de *orto-closo* carborano y las difosfinas *dppm* y *dppe*. El control de la estequiometría de la reacción de Staudinger entre derivados Cc- o B3-carboranil-azida y la difosfina deseada permitió obtener ligandos bis(iminofosforano) simétricos con conexión Cc-NP (**L13-L16**) y con conexión B3-NP (**L17-L18**). También se obtuvieron derivados asimétricos (**L21-L23**) usando derivados fosfina-iminofosforano como productos de partida de la reacción de Staudinger con carboranil-azidas. La caracterización de los compuestos, incluyendo el estudio por difracción de rayos X de los ligandos **L13**, **L15**, **L16**, **L19** y **L20** permitió concluir que tanto los derivados de *dppm* como los de *dppe* presentan una estructura bis(iminofosforano), con dos enlaces dobles P=N.
15. Se sintetizaron los aductos de cloruro de paladio **Pd13-Pd23** usando las mismas condiciones usadas para los complejos con los ligandos fosfina-iminofosforano, **Pd1-Pd12**.
16. La caracterización espectroscópica de los derivados de *dppe* (**Pd15**, **Pd16**, **Pd19** y **Pd20**) permite concluir que se trata de compuestos mononucleares



de fórmula  $cis-[PdCl_2(L-\kappa^2-N,N)]$  en los que los ligandos presentan su forma bis(iminofosforano), con dos enlaces dobles P=N, y quelatan al metal a través de sus dos átomos de nitrógeno.

17. La caracterización de los derivados de *dppm*, incluyendo el estudio por difracción de rayos X del derivado asimétrico **Pd21**, permitió concluir que tanto los ligandos simétricos (**Pd13**, **Pd14**, **Pd17**, **Pd18**) como los asimétricos (**Pd21-Pd23**) se coordinan al átomo de paladio bajo su forma tautomérica zwitteriónica, resultado de la migración (1, 3) de un hidrógeno del puente metileno a un nitrógeno. De esta forma, los ligandos presentan el modo de coordinación quelato (C, N), uniéndose a la unidad PdCl<sub>2</sub> a través del carbono del puente metileno y del nitrógeno no protonado.
18. El análisis de la estructura del derivado asimétrico de *dppm* **Pd21**, con dos conexiones B3-PN, mostró que la protonación ocurre sobre el nitrógeno más dador y más impedido (R= Me), mientras que la coordinación ocurre sobre el nitrógeno menos dador y menos impedido (R= H). Las estructuras de los otros derivados asimétricos, **Pd22** y **Pd23**, ambos con una conexión Cc-NP y otra B3-NP, se han propuesto de forma similar, asignando la protonación al extremo más dador B3-NP.

El estudio de la estabilidad de los complejos de paladio con ligandos bis(iminofosforano) en disolución, indica que todos se descomponen en disolventes muy dadores como dimetilsulfóxido. En particular, los derivados de *dppe* muestran una menor estabilidad, disociando el ligando bis(iminofosforano) o evolucionando a otras especies, especialmente en disoluciones de alcoholes (metanol, etanol). En el caso del complejo **Pd20** fue posible analizar el producto final de esta descomposición mediante difracción de rayos X, lo que reveló la formación del complejo *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(1-Me-3-NH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>], por degradación de los grupos iminofosforano a amina



## 11. Bibliografía.

<sup>1</sup> (a) A. Stock, C. Massenez, *Chem. Ber.*, **1912**, *45*, 3539-3568; (b) A. Stock, Hydrides of Boron and Silicon; Cornell University Press: Ithaca, New York, **1933**.

<sup>2</sup> R. N. Grimes. *Carboranes*; Academic Press: New York, Second Edition, **2011**.

<sup>3</sup> (a) W. H. Eberhardt, B. Crawford Jr., W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **1954**, *22*, 989-1001; (b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **1962**, *36*, 2179-2189.

<sup>4</sup> D. M. Schubert, Boron Hydrides, Heteroboranes and their Metalla Derivatives; *John Wiley & Sons, Inc.*, **2002**.

<sup>5</sup> Longuet-Higgins H. C., M. de V. Roberts, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **1955**, *230*, 110-119.

<sup>6</sup> A. R. Pitochelli, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 6909-6913.

<sup>7</sup> (a) T. L. Heying, J. W. Ager, S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, *Inorg. Chem.*, **1963**, *2*, 1089-1092; (b) M. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N. Schwartz, M. S. Cohen, *Inorg. Chem.*, **1963**, *2*, 1111-1115; (c) M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, R. N. Grimes, *Journal of the American Chemical Society*, **1967**, *89*, 1067-1074.

<sup>8</sup> Bohn RK, Bohn MD. *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 350-355.

<sup>9</sup> R. Grimes. "Metallacarboranes of the Transition and Lanthanide Elements", in *Carboranes*, pp. 711-903, Elsevier, Heidelberg, **2016**.

<sup>10</sup> D. Grafstein, J. Dvorak, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *2*, 1128-1133.

<sup>11</sup> J. F. Ditter, E. N. Klusmann, J. D. Oakes, R. E. Williams, *Inorg. Chem*, **1970**, *9*, 889-892.

<sup>12</sup> S. Papetti, T. L. Heying, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 2295-2297.

<sup>13</sup> Schleyer PR, Najafian K. *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3454-3470.

<sup>14</sup> J. G. Planas, F. Teixidor, C. Viñas, *Crystals*, **2016**, *6*, 50-71.

<sup>15</sup> (a) W. Li, X. Yan, H. Zhang, R. He, M. Li, W. Shen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 99-108; (b) K. O. Kirlikovali, J. C. Axtell, A. Gonzalez, A. C. Phung, S. I. Khan, A. M. Spokoiny, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 5132-5138; (c) X. Li, H. Yan, Q. Zhao, *Chem.-Eur. J.*, **2016**, *22*, 1888-1898; (d) A. Ferrer-Ugalde, A. González-Campo, C. Viñas, J.

Rodríguez-Romero, R. Santillan, N. Farfán, R. Sillanpää, A. Sousa-Pedrares, R. Núñez, F. Teixidor, *Chem.-Eur. J.*, **2014**, *20*, 9940-9951.

<sup>16</sup> (a) F. Issa, M. Kassiou, L. M. Rendina, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 5701-5722; (b) M. Scholz, E. Hey-Hawkins, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 7035-7062, (c) J. F. Valliant, K. J. Guenther, A. S. King, P. Morel, P. Schaffer, O. O. Sogbein, K. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *232*, 173-230.

<sup>17</sup> (a) M. Patel, A. C. Swain, A. R. Skinner, L. G. Mallinson, G. F. Hayes, *Macromol. Symp.*, **2003**, *202*, 47-58; (b) E. N. Peters, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1984**, *23*, 28-32.

<sup>18</sup> A. Gonzalez-Campo, R. Nuñez, F. Teixidor, B. Boury, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 4344-4353.

<sup>19</sup> A. Ferrer-Ugalde, E. J. Juarez-Perez, F. Teixidor, C. Viñas, R. Nuñez, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17021-17030.

<sup>20</sup> O. K. Farha, A. M. Spokoyny, K. L. Mulfort, M. F. Hawthorne, C. A. Mirkin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12680-12681.

<sup>21</sup> D. M. Murphy, M. P. Mingos, J. M. Forward, *J. Mater. Chem.*, **1993**, *3*, 67-76.

<sup>22</sup> A. M. Spokoyny, C. W. Machan, D. J. Clingerman, M. S. Rosen, M. J. Wiester, R. D. Kennedy, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, C. A. Mirkin, *Nature Chemistry*, **2011**, *3*, 590-596.

<sup>23</sup> J. Plešek, S. Hermánek, B. Stibr, *J. Less Common Met.*, **1979**, *67*, 225-228.

<sup>24</sup> L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **1968**, 1353.

<sup>25</sup> V. N. Kalinin, N. I. Kobel'kova, L. I. Zakharkin, *Zh. Obshch. Khim.*, **1980**, *50*, 919.

<sup>26</sup> K. Hermansson, M. Wójcik, S. Sjöberg, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 6039-6048

<sup>27</sup> (a) A. N. Kashin, K. P. Butin, V. I. Stanko, I. P. Beletskaya, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, **1969**, *9*, 1917; (b) L. A. Leites, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 279-323.

<sup>28</sup> (a) F. A. Gomez, S. E. Johnson, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5915-5917; (b) F. A. Gomez, M. F. Hawthorne, *JOC*, **1992**, *57*, 1384-1390.

<sup>29</sup> C. Viñas, R. Benakki, F. Teixidor, J. Casabó, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 3844-3845.

<sup>30</sup> A. R. Popescu, A. D. Musteti, A. Ferrer-Ugalde, C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 3174-3184.

<sup>31</sup> P. Dozzo, R. A. Kasar, S. B. Kahl, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 8053-8057.

<sup>32</sup> (a) U. Kusari, Y. Li, M. G. Bradley, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8662-8663; (b) Y. Li, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 9193-9202.

<sup>33</sup> M. E. El-Zaria, K. Keskar, A. R. Genady, J. A. Ioppolo, J. McNulty, J. F. Valliant, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 5156-5160.

<sup>34</sup> H. Nakamura, L. Tasaki, D. Kanoh, S. Satoa, H. S. Ban, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 4941-4944.

<sup>35</sup> R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 1642-1643.

<sup>36</sup> J. Buchanan, E. J. M. Hamilton, D. Reed, A. J. Welch, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1990**, 677-680.

<sup>37</sup> M. G. Davidson, M. A. Fox, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, A. Mackinnon, I. S. Neretin, K. Wade, *Chem. Commun.*, **1999**, 1649-1650.

<sup>38</sup> B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, T. Bauer, R. Kempe, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 3238-3251.

<sup>39</sup> C. E. Willams, C. A. Kilner, M. A. Fox, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 10644-10648.

<sup>40</sup> M. Gozzi, B. Schwarze, E. Hey-Hawkins, *Pure and Applied Chemistry*, **2019**, *91*, 563-573.

<sup>41</sup> M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. M. Garrett, D. A. Owen, S. G. Schwerin, F. N. Tebbe, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 862-868.

<sup>42</sup> (a) M. A. Fox, W. R. Gill, P. L. Herbertson, J. A. H. MacBride, K. Wade, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 565-571; (b) M. A. Fox, K. Wade, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *573*, 279-291; (c) T. D. Getman, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3422-3423; (d) J. Yoo, J. W. Hwang, Y. Do, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 568-570; (e) A. F. Armstrong, J. F. Valliant, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 2148-2158; (f) H. Lee, T. Onak, J. Jaballas, U. Tran, T. U. Truong, H. T. To, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *289*, 11-19; (g) Y. Nie, Y. Wang, J. Miao, D. Bian, Z. Zhang, Y. Cui, G. Sun, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 5083-5094.

<sup>43</sup> A. R. Genady, J. Tan, M. E. El-Zaria, A. Zlitni, N. Janzen, J. F. Valliant, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, *791*, 204-213.

<sup>44</sup> (a) A. S. Louie, L. E. Harrington, J. F. Valliant, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, *389*, 159; (b) A. Adamska, A. Rumijowska-Galewicz, A. Ruszczynska, M. Studzinska, A. Jablonska, E. Paradowska, E. Bulska, H. Munier-Lehmann, J. Dziadek, Z. J. Lesnikowski, A. B. Olejniczak, *Eur. J. Med. Chem.*, **2016**, *121*, 71-81.

<sup>45</sup> A. S. Louie, N. Vasdev, J. F. Valliant, *J. Med. Chem.*, **2011**, *54*, 3360-3367.

- <sup>46</sup> M. E. El-Zaria, N. Janzen, M. Blacker, J. F. Valliant., *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 11071-11078.
- <sup>47</sup> A. R. Popescu, F. Teixidor, C. Viñas, *Coord. Chem, Rev.*, **2014**, *269*, 54-84.
- <sup>48</sup> F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, R. Núñez, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *503*, 193-203.
- <sup>49</sup> L. I. Zakharkin, V. S. Kirillova, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1975**, 2484.
- <sup>50</sup> J. J. Schaeck, S. B. Kahl, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 204-206.
- <sup>51</sup> M. Gao, Y. Tang, M. Xie, C. Qian, Z. Xie, *Organometallics*, **2006**, *25*, 2578-2584.
- <sup>52</sup> P. Crujeiras, **2016**, Bases de Schiff e iminofosforanos derivados de o-carborano y sus complejos metálicos (Tesis Doctoral), Universidade de Santiago de Compostela.
- <sup>53</sup> F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, M. López, J. Casabó, *Organometallics*, **1993**, *12*, 3766-3768.
- <sup>54</sup> I. Maulana, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 8638-8645.
- <sup>55</sup> C. Viñas, M. M. Abad, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *555*, 17-23.
- <sup>56</sup> O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 4583-4588.
- <sup>57</sup> (a) O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. D. Villacampa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 993-995; (b) O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1361-1366.
- <sup>58</sup> F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *509*, 139-150.
- <sup>59</sup> S. Paavola, R. Kivekäs, F. Teixidor, C. Viñas, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *606*, 183-187.
- <sup>60</sup> F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, J. Casabó, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 2645-2650.
- <sup>61</sup> (a) F. Teixidor, R. Benakki, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5916-5919; (b) F. Teixidor, R. Benakki, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Organometallics*, **1998**, *17*, 4630-4633.
- <sup>62</sup> P. Crujeiras, J. L. Rodríguez-Rey, A. Sousa-Pedrares, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2017**, *38-39*, 4653-4667
- <sup>63</sup> A. Franken, J. D. Kennedy, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*, 52-54.

<sup>64</sup> F. Teixidor, G. Barberá, A. Vaca, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Oliva, C. Viñas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10158-10159.

<sup>65</sup> (a) J. Li, M. A. Jones Jr., *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4162-4163; (b) C. Viñas, G. Barberá, J. M. Oliva, F. Teixidor, A. J. Welch, G. M. Rosair, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6555-6562; (c) H. Yamazaki, K. Ohta, Y. Endo, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 3119-3122; (d) S. Robertson, D. Ellis, T. D. McGrath, G. M. Rosair, A. J. Welch, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 1293-1301; (e) W. Chen, J. J. Rockwell, C. B. Knobler, D. E. Harwell, M. F. Hawthorne, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 1725-1734; (f) A. V. Safronov, N. I. Shlyakhtina, M. F. Hawthorne, *Organometallics*, **2012**, *31*, 2764-2769; (g) M. F. Hawthorne, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 896-901.

<sup>66</sup> A. Herzog, A. Maderna, G. N. Harakas, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 4, 1212-1217

<sup>67</sup> X. Zhang, X. Tang, J. Yang, Y. Li, H. Yan, V. I. Bregadze, *Organometallics*, **2013**, *32*, 2014-2018.

<sup>68</sup> (a) A. V. Safronov, Y. V. Sevryugina, S. S. Jalisatgi, R. D. Kennedy, C. L. Barnes, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 2629-2637; (b) J. S. Andrews, J. Zayas, M. Jones, Jr., *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 3715-3716.

<sup>69</sup> Z. Zheng, W. Jiang, A. A. Zinn, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2095-2100.

<sup>70</sup> L. I. Zakharkin, V. A. Ol'shevskaya, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1991**, *21*, 1041-1046.

<sup>71</sup> M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 1818-1819.

<sup>72</sup> D. A. Brown, M. O. Fanning, N. J. Fitzpatrick, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 1823-1824.

<sup>73</sup> (a) R. Grimes. "Metallacarboranes of the Transition and Lanthanide Elements", in *Carboranes*, New York, Second Edition, **2011**; (b) I. T. Chizhevsky, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 1590-1619; (c) M. Corsini, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1351-1372; (d) Z. Xie, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *231*, 23-46.

<sup>74</sup> M. Gozzi, B. Schwarze, E. Hey-Hawkins. "Half- and Mixed-Sandwich Metallacarboranes in Catalysis", in *Boron Chemistry in Organometallics, Catalysis, Materials and Medicine*, N. S. Hosmane and R. Eagling (Eds.), pp. 27-80, Imperial College Press/World Scientific Publishing (UK) Ltd, **2018**.

<sup>75</sup> B. Schwarze, M. Gozzi, E. Hey-Hawkins. "Half- and Mixed-Sandwich Transition Metal Dicarbolides and nido-Carboranes(-1) for Medicinal Applications", in *Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine*, E. Hey-Hawkins, C. Viñas Teixidor (Eds.), pp. 60-108, John Wiley & Sons Ltd., Hoboken, NJ, USA, **2018**.

<sup>76</sup> (a) Z.-J. Yao, G.-X. Jin, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 2522-2535; (b) A. M. Spokoyny, *Pure Appl. Chem.*, **2013**, 85, 903-919.

<sup>77</sup> P. Coburger, G. Kahraman, A. Straubea, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 9625-9630.

<sup>78</sup> N. Tsuboya, M. Lamrani, R. Hamasaki, M. Ito, M. Mitsuishi, T. Miyashitab, Y. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2701-2705

<sup>79</sup> B. Fabre, J. C. Clark, M. G. H. Vicente, *Macromolecules*, **2006**, 39, 112-119

<sup>80</sup> (a) B. P. Dash, R. Satapathy, J. A. Maguire, N. S. Hosmane in *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed.: N. S. Hosmane), CRC Press, Boca Raton, **2011**, ch. 26, pp. 675-699; (b) C. Viñas, R. Nunez, F. Teixidor in *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed.: N. S. Hosmane), CRC Press, Boca Raton, **2011**, ch. 27, pp. 701-740

<sup>81</sup> P. A. Jelliss, *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed.: N. S. Hosmane), CRC Press, Boca Raton, **2011**, ch. 13, pp. 295-318

<sup>82</sup> (a) V. I. Bregadze, I. B. Sivaev in *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed.: N. S. Hosmane), CRC Press, Boca Raton, **2011**, ch. 9, pp. 181-207; (b) M. Sibrian-Vazquez, M. G. H. Vicente in *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed.: N. S. Hosmane), CRC Press, Boca Raton, **2011**, ch. 10, pp. 209-241.

<sup>83</sup> (a) I. T. Chizhevsky, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 1590-1619; (b) Z. Qiu, S. Ren, Z. Xie, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44, 299-309; (c) J. D. Lee, Y. J. Lee, K. C. Son, M. Cheong, J. Ko, S. O. Kang, *Organometallics*, **2007**, 26, 3374-3384; (d) H. Shen, Z. Xie in *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed.: N. S. Hosmane), CRC Press, Boca Raton, **2011**, ch. 21, pp. 517-528; (e) S. Bauer, E. Hey-Hawkins in *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed.: N. S. Hosmane), CRC Press, Boca Raton, **2011**, ch. 22, pp. 529-577.

<sup>84</sup> (a) C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *Prog. Inorg. Chem.*, **1999**, 48, 233-350; (b) P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 680-699;



*Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 702-722; (c) Z. Weng, S. Teo, T. S. Hor, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 676-684.

<sup>85</sup> (a) B. Neuwald, F. Ölscher, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking, *Organometallics*, **2012**, *31*, 3128-3137; (b) D. G. Musaev, T. M. Figg, A. L. Kaledin, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5009-5031.

<sup>86</sup> H.-S. Lee, J.-Y. Bae, J. Ko, Y. S. Kang, H. S. Kim, S.-J. Kim, J.-H. Chung, S. O. Kang, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *614-615*, 83-91; (b) J. Dou, D. Zhang, D. Li, D. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 53-59; (c) S. Tschirschwitz, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Organometallics*, **2007**, *26*, 4715-4724; (d) J.-D. Lee, T. T. Co, T.-J. Kim, S. O. Kang, *Synlett.*, **2009**, 771-774; (e) A. Herrera, A. Briceño, T. Gonzalez, A. Linden, F. W. Heinemann, G. Agrifoglio, J. Pastrán, R. Dorta, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2016**, *27*, 759-767; (g) P. Coburger, J. Schulz, J. Klose, B. Schwarze, M. B. Sárosi, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 292-304

<sup>87</sup> H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, **1919**, *2*, 619-635.

<sup>88</sup> A.W. Johnson, Ylides, Imines of Phosphorus, *Wiley-Interscience*, New York, **1993**.

<sup>89</sup> (a) P.M. Fresneda, P. Molina, *Synlett*, **2004**, 1-17; (b) S. Eguchi, *ARKIVOC* *2*, **2005**, 98-119; (c) F. Palacios, C. Alonso, D. Aparicio, G. Rubiales, J.M. de los Santos, *Tetrahedron*, **2006**, *63*, 523-575; (d) M.-W. Ding, G.-F. Yang, *Trends Heterocycl. Chem.*, **2006**, *11*, 87-94; (e) G. Hajos, I. Nagy, *Curr. Org. Chem.*, **2008**, *12*, 39-58; (f) F. Palacios, D. Aparicio, G. Rubiales, C. Alonso, J.M. de los Santos, *Curr. Org. Chem.*, **2009**, *13*, 810-828; (g) F. Palacios, C. Alonso, D. Aparicio, G. Rubiales, J.M. de los Santos, in: S. Brase, K. Banert (Eds.), *Organic Azides*, John Wiley & Sons, Chichester, **2010**, pp. 439-467; (h) Q.-Y. Ren, X.-S. Tan, H.-W. He, *Curr. Org. Synth.*, **2011**, *8*, 752-763; (i) P. Molina, A. Tárraga, M. Alfonso, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 4505-4518.

<sup>90</sup> (a) I. S. Resck, *Quim. Nova.*, **1994**, *17*, 317-322; (b) P. Ilankumaran, G. Zhang, J.G. Verkade, *Heteroatom Chem.*, **2000**, *11*, 251-253; (c) T. Ishikawa (Ed.), *Superbases for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Chichester, **2009**.

<sup>91</sup> (a) H. R. Allcock, *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*, John Wiley & Sons, New York, **2003**; (b) M. Gleria, R. de Jaeger (Eds.), *Applicative Aspects of Poly(Organophosphazenes)*, Nova Science Publishers, New York, **2004**; (c) M. Gleria, R. de Jaeger (Eds.), *Synthesis and Characterization of Poly(Organophosphazenes)*, Nova Science Publishers, New York, **2004**; (d) T. Baumgartner, R. Réau, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 4681-4727; (e) A.K. Andrianov (Ed.), *Polyphosphazenes for Biomedical Applications*, John Wiley & Sons, New York,

**2009**; (f) V. Blackstone, A.J. Lough, M. Murray, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3658-3667.

<sup>92</sup> (a) E. I. Matrosov, V. A. Gilyarov, V. Yu. Kovtun, M. I. Kabachnik, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **1971**, *6*, 1162-1168. (b) V. Yu. Kovtun, V. A. Gilyarov, B. A. Korolev, E. I. Matrosov, M. I. Kabachnik, *Zhurnal Obshchei Khimii*, **1971**, *41*, 772-778.

<sup>93</sup> A. L. Llamas-Sainz, C. Foces-Foces, J. Elguero, P- Molina, M. Alajarín, A. Vidal, *Acta Cryst.*, **1992**, *C48*, 1940-1945.

<sup>94</sup> J. García-Álvarez, S. E. García-Garrido, V. Cadierno, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *751*, 792-808, y referencias incluidas.

<sup>95</sup> S. Ramírez-Rave, F. Estudiante-Negrete, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales, J. M. Grévy, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *749*, 287-295.

<sup>96</sup> M. Alajarin, C. Lopez-Leonardo, P. Llamas-Lorente, R. Raja, D. Bautista, R. A. Orenesa, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 12259-12269.

<sup>97</sup> (a) M. J. Rodríguez-Álvarez, C. Vidal, S. Schumacher, J. Borge, J. García-Álvarez, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 3425-3431; (b) R. Venkateswaran, M. S. Balakrishna, S. M. Mobin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1930-1938

<sup>98</sup> M. Frik, J. Jiménez, V. Vasilevski, M. Carreira, A. Almeida, E. Gascón, F. Benoit, M. Sanaú, A. Casini, M. Contel, *Inorg. Chem. Front.*, **2014**, *1*, 231-241.

<sup>99</sup> J. Egly, M. Bouche, W. Chen, A. Maise-Francois, T. Achard, S. Bellemin-Laponnaz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 159-166.

<sup>100</sup> R. D. Kennedy, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4782-4784.

<sup>101</sup> P. Crujeiras, J. L. Rodríguez-Rey, A. Sousa-Pedrares, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 2572

<sup>102</sup> A. M. Spokoyny, C. D. Lewis, G. Teverovskiy, S. L. Buchwald, *Organometallics*, **2012**, *31*, 8478-8481; y referencias incluidas.

<sup>103</sup> G. K. Anderson, M. Lin, *Inorg. Synth.*, **1990**, *28*, 60-63

<sup>104</sup> T. Curtius, G. Kraemer, *J. Prakt. Chem.*, **1930**, *125*, 303.

<sup>105</sup> R. A. Kasar, G. M. Knudsen, S. B. Kahl, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 2936-2940.

<sup>106</sup> J. Mason. *Multinuclear NMR*; Plenum Press: New York, First Edition, **1987**.

<sup>107</sup> G.M. Sheldrick, SADABS: Program for absorption correction using area detector data. University of Göttingen, Germany, **1996**.

- <sup>108</sup> SHELX97 [Includes SHELXS97, SHELXL97, CIFTAB] - Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, **1998**.
- <sup>109</sup> ORTEP3 for Windows - L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **1997**, *30*, 565.
- <sup>110</sup> J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *91*, 146401-146404.
- <sup>111</sup> T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.*, **2012**, *33*, 580-592.
- <sup>112</sup> W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, *7*, 81-122.
- <sup>113</sup> R. J. Blanch, L. C. Bush, M. Jones Jr., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 198-199
- <sup>114</sup> J. L. Rodríguez-Rey, D. E. Esteban-Gómez, C. P. Platas-Iglesias, A. S. Sousa-Pedrares, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 486-503.
- <sup>115</sup> D. Zhao, Z. Xie, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 5635-5639.
- <sup>116</sup> K. Barral, A. D. Moorhouse, J. E. Moses, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 1809-1811.
- <sup>117</sup> J. F. Valliant, P. Schaffer, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2001**, *85*, 43-51.
- <sup>118</sup> (a) L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, V. V. Gedymin, *J. Organomet. Chem.*, **1969**, *16*, 371-379; (b) R. A. Kasar, G. M. Knudsen, S. B. Kahl, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 2936-2940.
- <sup>119</sup> (a) A. S. Nuraeva, D. S. Vasileva, S. G. Vasilev, P. S. Zelenovskiy, D. A. Gruzdev, V. P. Krasnov, V. A. Olshevskaya, V. N. Kalinin, V. Ya. Shur, *Ferroelectrics*, **2016**, *496*, 1-9; (b) G. L. Levit, V. P. Krasnov, D. A. Gruzdev, A. M. Demin, I. V. Bazhov, L. Sh. Sadretdinova, V. A. Olshevskaya, V. N. Kalinin, C. S. Cheong, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2007**, *72*, 1697-1706; (c) G. L. Levit, V. P. Krasnov, A. M. Demin, M. I. Kodess, L. Sh. Sadretdinova, T. V. Matveeva, V. A. Ol'shevskaya, V. N. Kalinin, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, *Mendeleev Commun.*, **2004**, *14*, 293-295; (d) V. P. Krasnov, A. M. Demin, G. L. Levit, A. N. Grishakov, L. Sh. Sadretdinova, V. A. Ol'shevskaya, V. N. Kalinin, V. N. Charushin, *Russ. Chem. Bull.*, **2008**, *57*, 2535-2539; (e) V. P. Krasnov, G. L. Levit, V. N. Charushin, A. N. Grishakov, M. I. Kodess, V. N. Kalinin, V. A. Ol'shevskaya, O. N. Chupakhin, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2002**, *13*, 1833-1835.
- <sup>120</sup> P. Morel, P. Schaffer, J. F. Valliant, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *668*, 25-30.
- <sup>121</sup> (a) D. Zhao, Z. Xie, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, *55*, 3166-3170; (b) D. Zhao, J. Zhang, Z. Xie, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, *53*, 8488-8491.
- <sup>122</sup> F. Teixidor, G. Barbera, A. Vaca, R. Kivekäs, R. Sillampää, J. Oliva, C. Viñas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10158-10159.

<sup>123</sup> A. Buchard, B. Komly, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Organometallics*, **2008**, *27*, 4380-4385.

<sup>124</sup> L. Boubekeur, L. Ricard, N. Mezaïlles, P. Le Floch, *Organometallics*, **2005**, *24*, 1065-1074.

<sup>125</sup> (a) P. Molina, A. Arques, A. Garcia, M. C. Ramirez de Arellano, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 7613-7616; (b) P. Molina, A. Arques, A. Garcia, M. C. Ramirez de Arellano, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1359-1368.

<sup>126</sup> M. Alajarín, C. López-Leonardo, P. Llamas-Lorente, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 605-607.

<sup>127</sup> M. Alajarín, C. Lopez-Leonardo, P. Llamas-Lorente, D. Bautista, P. G. Jones, *Dalton Trans.*, **2003**, 426-434.

<sup>128</sup> R. S. Pandurangi, K. V. Katti, L. Stillwell, C. L. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11364-11373.

<sup>129</sup> (a) K. V. Katti, B. D. Santarsiero, A. A. Pinkerton, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 5919-5925; (b) Jin Li, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics*, **1996**, *15*, 1033-1041.

<sup>130</sup> Y. Sevryugina, R. L. Julius, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 10627-10634.

<sup>131</sup> R. Cheng, Z. Qiu, Z. Xie, *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, 14827-14833.

<sup>132</sup> R. M. Dziejczak, L. M. A. Saleh, J. C. Axtell, J. L. Martin, S. L. Stevens, A. Timothy Royappa, A. L. Rheingold, A. M. Spokoyny, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 9081-9084.

<sup>133</sup> (a) E. W. Abel, S. A Mucklejohn, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **1981**, *9*, 235-266. (b) R. Bielsa, A. Larrea, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, E. P. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1724-1736. (c) C. J. Wallis, I. L. Kraft, J. N. Murphy, B. O. Patrick. *Organometallics*, **2009**, *28*, 3889-3895. (d) S. D. J. Brown, W. Henderson, K. J. Kilpin, B. K. Nicholson. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, *360*, 1310-1315.

<sup>134</sup> (a) A. Buchard, B Komly, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P Le Floch, *Organometallics*, **2008**, *27*, 4380-4385; (b) K. V. Katti, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 808-814; (c) V. Cadierno, J. Diez, J Garcia-Alvarez, J Gimeno, N. Nebra, J. Rubio-Garcia, *Dalton Trans.*, **2006**, *0*, 5593-5604; (d) C.-Y. Liu, D.-Y. Chen, M.-C. Cheng, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics*, **1995**, *14*, 1983-1991; (e) A. Arques, P. Molina, D. Aunon, M. J. Vilaplana, M. D. Velaso, F. Martinez, D. Bautista, F. Lahoz, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *598*, 329-338; (f) L. Boubekeur, L. Ricard, N. Meezaïlles, M. Demange, A. Auffrant, P. Le Floch, *Organometallics*, **2006**, *25*, 3091-3094; (g) J. Vicente, A. Arcas, D. Bautista,

M. C. R. de Arellano, *Organometallics*, **1998**, *17*, 4544-4550. (h) T. Cheisson, A. Auffrant, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 2069-2078. (i) D. Bézier, O. Daugulis, M. Brookhart, *Organometallics*, **2017**, *36*, 2947-2951.

<sup>135</sup> (a) S. C. To, F. Y. Kwong, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 5079-5081. (b) J. O. Yu, E. Lam, J. L. Sereda, N. C. Rampersad, A. J. Lough, C. S. Browning, D. H. Farrar, *Organometallics*, **2005**, *24*, 37-47. (c) G. R. Newkome, D. W. Evans, F. R. Fronczek, *Inorg.Chem.*, **1987**, *26*, 3500-3506. (d) N. M. Vinogradova, I. L. Odinets, K. A. Lyssenko, M. P. Pasechnik, P. V. Petrovskii, T. A. Mastryukova, *Mendeleev Commun.*, **2001**, *11*, 219-220. (e) J. Autio, S. Vuoti, M. Haukka, J. Pursiainen, *Inorg.Chim.Acta*, **2008**, *361*, 1372-1380.

<sup>136</sup> (a) S. E. Durran, M. B. Smith, S. H. Dale, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, M. E. Ligh, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 2980-2988. (b) M. S. S. Adam, M. K. Kindermann, P. G. Jones, J. W. Heinicke, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 2261-2272. (c) J. Kuhnert, M. Dusek, J. Demel, H. Lang, P. Stepnicka, *Dalton Trans.*, **2007**, 2802-2811. (d) K. Tani, M. Yabuta, S. Nakamura, T. Yamagata, *Dalton Trans.*, **1993**, 2781-2789. (e) G. S. Ananthnag, J. T. Mague, M. S. Balakrishna, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, *779*, 45-54. (f) Hai-Bin Song, Zheng-Zhi Zhang, T. C. W. Mak, *Dalton Trans.*, **2002**, 1336-1343.

<sup>137</sup> M. Hatano, T. Asai, K. Ishihara. *Chem. Lett.*, **2006**, *35*, 172-173.

<sup>138</sup> (a) Z. Csaszar, K. Stagel, S. Balogh, A. Benyei, G. Lendvay, G. Farkas, J. Bakos, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, *855*, 59-62. (b) R. Pereira, J. Cvengros, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *729*, 81-85.

<sup>139</sup> J. M. Etor, G. Amenuvor, C. Obuah, A. Muller, J. Darkwa, *Inorg. Chim. Acta.*, **2018**, *471*, 561-566.

<sup>140</sup> A. L. Casado, J. A. Casares, P. Espinet, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4154-4156.

<sup>141</sup> (a) J. S. Coles, P. Faulds, M. B. Hursthouse, D. G. Kelly, G. C. Ranger, A. J. Toner, N. M. Walker, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *586*, 234-240. (b) R. Meijboom, A. Muller, A. Roodt, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2006**, *62*, m897-m899. (c) V. A. Stepanova, L. M. Egan, L. Stahl, I. P. Smoliakova, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 3162-3168.

<sup>142</sup> M. G. Davidson, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, A. Mackinnon, K. Wade, *Chem. Commun.*, **1996**, *19*, 2285-2286.

<sup>143</sup> R. J. Bowen, M. A. Fernandes, P. W. Gitari, M. Layh, R. M. Moutloali, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1955-1963.

<sup>144</sup> C. C. Brown, C. Glotzbach, D. W. Stephan, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 9626-9632.

<sup>145</sup> K. Aikawa, M. Kojima, K. Mikami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 6073-6077.

<sup>146</sup> E. W. Ainscough, A. M. Brodie, A. B. Chaplin, J. M. O'Connor, Carl A. Otter, *Dalton Trans.*, **2006**, 1264-1266.

<sup>147</sup> (a) C. A. Rouzer, M. Sabourin, T. L. Skinner, E. J. Thompson, T. O. Wood, G. N. Chmurny, J. R. Klose, J. M. Roman, R. H. Smith, Jr., C. J. Michejda, *Chem. Res. Toxicol.*, **1996**, *9*, 172-178; (b) T. A. Connors, P. M. Goddard, K. Merai, W. C. J. Ross, D. E. V. Wilman, *Biochem. Pharmacol.*, **1976**, *25*, 241-246; (c) J. A. Hickman, *Biochimie*, **1978**, *60*, 997-1002.

<sup>148</sup> K. H. Saunders, *The Aromatic Diazo Compounds*, 2<sup>a</sup> edición., Longmans, Green, Co., New York, **1949**, pp. 157-179 y referencias incluidas.

<sup>149</sup> D. B. Kimball, M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3338-3351.

<sup>150</sup> L. A. Polyakova, K. A. Bilevits, V. I. Bregadze, O. Yu. Okhlobystin, *Russ. Chem. Bull.*, **1972**, *21*, 1846.

<sup>151</sup> (a) L. Deng, H.-S. Chan, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13774-13775; (b) S. Ren, Z. Qiu, Z. Xie, *Organometallics*, **2013**, *32*, 4292-4300.

<sup>152</sup> Y. Inoguchi, B. Milewski-Mahrla, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 3085-3095.

<sup>153</sup> (a) R. J. Bowen, J. Coates, E. M. Coyanis, D. Defayay, M. A. Fernandes, M. Layh, R. M. Moutloali, *Inorganica Chimica Acta*, **2009**, 3172-3180; (b) L. Zhang, W. Yu, C. Liu, Y. Xu, Z. Duan, F. Mathey, *Organometallics*, **2015**, *34*, 5697-5702; (c) J. E. Aguado, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. D. Villacampa, *Gold Bulletin*, **2009**, *42*, 302-309; (d) C. Voß, R. Pattacini, P. Braunstein, *C. R. Chimie*, **2012**, *15*, 229-236; (e) S. Welsch, B. Nohra, E. V. Peresyphkina, C. Lescop, M. Scheer, R. Réau, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 4685-470.

<sup>154</sup> B. Michelet, D. Leboeuf, C. Bour, K. Skoch, F. Horky, P. Stepnicka, V. Gandon, *ChemPlusChem.*, **2017**, *82*, 442-448.

<sup>155</sup> (a) K. Skkoch, I. Cisarova, P. Stepnicka, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15998-16004; (b) M. Bobin, I. J. Day, S. M. Roe, E. M. E. Viseux, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 6592-6602; (c) S. Newcombe, M. Bobin, A. Shrikhande, C. Gallop, Y. Pace, H. Yong, R. Gates, S. Chaudhuri, M. Roe, E. Hoffmann, E. M. E. Viseux, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, 3255; (d) Z. Wang, Y. Wang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 8887-8890; (e) R. Tan, F. Sin Nang Chiu, A. Hadzovic, D. Song, *Organometallics*, **2012**, *31*, 2184-2192; (f) U. Siemeling, T. Klemann, C. Bruhn, J. Schulz, P. Stepnicka, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2011**, *637*, 1824-183.

<sup>156</sup> (a) C. Khin, A. S. K. Hashmi, F. Rominger, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 1063-1069; (b) U. Monkowiusa, M. Zabelb, M. Fleckc, H. Yersind, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **2009**, *64*, 1513-1524.

<sup>157</sup> E. Hupf, E. Lork, S. Mebs, J. Beckmann., *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 1847-1859.

<sup>158</sup> E. Hupf, R. Kather, M. Vogt, E. Lork, S. Mebs, J. Beckmann, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 11513–11521.

<sup>159</sup> A. Wuttke, M. Feldt, R. A. Mata, *J. Phys. Chem.*, **2018**, *122*, 6918-6925.

<sup>160</sup> (a) W.-H. Leung, J. L. C. Chim, W.-T. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3277-3282; (b) W.-P. Leung, C.-W. So, K.-W. Kan, H.-S. Chan, T. C. W. Mak, *Organometallics*, **2005**, *24*, 5033-5037.

<sup>161</sup> (a) D. Aguilar, M. Contel, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2009**, *694*, 486-493; (b) K. J. Kilpin, R. A. Linklater, W. Henderson, B. Nicholson, *Inorganica Chimica Acta*, **2010**, *363*, 1021-1030; (c) K. J. Kilpin, W. Henderson, B. K. Nicholson, *Inorganica Chimica Acta*, **2009**, *362*, 3669-3676; (d) J. Kilpin, W. Henderson, B. K. Nicholson, *Inorganica Chimica Acta*, **2009**, *362*, 5080-5084; (e) N. Shaik, A. Martinez, I. Augustin, H. Giovinazzo, A. Varela-Ramirez, M. Sanau, R. J. Aguilera, M. Contel, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 1577-1587; (f) B. P. Jarman, B. K. Nicholson, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2012**, *702*, 1-9.

<sup>162</sup> C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885-3896.

<sup>163</sup> T. Dorn, C. Janiak, K. Abu-Shandi, *Cryst. Eng. Comm.*, **2005**, *7*, 633-641 y referencias incluidas

<sup>164</sup> (a) J. E. Aguado, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. D. Villacampa, *Gold Bull.*, **2009**, *42*, 302-309; (b) C. Voss, R. Pattacini, P. Braunstein, *C. R. Chimie*, **2012**, *15*, 229-236.

<sup>165</sup> (a) R. Appel, G. Haubrich, F. Knoch, *Chem. Ber.*, **1984**, *117*, 2063-2075; (b) H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, U. Schubert, *Chem. Ber.*, **1980**, *113*, 902-911.

<sup>166</sup> M. Demange, L. Boubekour, A. Auffrant, N. Mézailles, L. Ricard, X. Le Goff, P. Le Floch, *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 1745-1754.

<sup>167</sup> P. Morel, P. Schaffer, J. F. Valliant, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *668*, 25-30.

<sup>168</sup> H. Beall, "Boron Hydride Chemistry", editor E. L. Muetterties, Academic Press, New York, **1975**, 301-347.

<sup>169</sup> (a) O. J. Cooper, A. J. Wooles, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, *49*, 5570-5573; (b) A. Muller, M. Mohlen, B. Neumuller, N. Faza, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 1748-1751; (c) M. S. Hill, P. B. Hitchcock, S. M. A. Karagouni, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 722-730; (d) V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *Organometallics*, **2004**, *23*, 2421-2433; (e) V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, *Dalton Trans.*, **2007**, *0*, 2760-2769; (f) M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, *0*, 4694-4702; (g) D. Sun, M. Krawiec, C. F. Campana, W. H. Watson, *J. Chem. Cryst.*, **1997**, *27*, 577-588; (h) A. J. Wooles, M. Gregson, O. J. Cooper, A. Middleton-Gear, D. P. Mills, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Organometallics*, **2011**, *30*, 5314-5325; (i) P. Imhoff, R. Van Asselt, C. J. Elsevier, K. Vrieze, K. Goubitz, K. F. Van Malssen, C. H. Stam, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, **1990**, *47*, 401-415; (j) K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 14399-14408.

<sup>170</sup> (a) M. I. Bruce, A. Burgun, J. George, B. K. Nicholson, C. R. Parker, B. W. Skelton, N. Scoleri, C. J. Sumbly, N. N. Zaitseva, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, *797*, 185-193; (b) A. Micle, N. Miklasova, R. A. Varga, A. Pascariu, N. Plesu, M. Petric, G. Iliia, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 5622-5624; (c) F. Weller, H.-C. Kang, W. Massa, T. Rubenstahl, F. Kunkel, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1995**, *50*, 1050-1054.

<sup>171</sup> J. Louie, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **2001**, *20*, 481-484.

<sup>172</sup> S. Al-Benna, M. J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, D. L. Ormsby, P. J. Maddox, P. Brès, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4247-4257.

<sup>173</sup> M. J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3329-3330.

<sup>174</sup> M. J. Sarsfield, M. Said, M. Thornton-Pett, L. A. Gerrard, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 822-827.

<sup>175</sup> P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics*, **2003**, *22*, 601-604.

<sup>176</sup> M. Ganesan, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, *346*, 181-186.

<sup>177</sup> G. Ma, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4251-4264.

<sup>178</sup> S. Marks, T. K. Panda, P. W. Roesky, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 7230-7235.

<sup>179</sup> M. W. Avis, C. J. Elsevier, N. Veldman, H. Kooijman, A. L. Spek, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1518-1528.



- 
- <sup>180</sup> P. Imhoff, C. J. Elsevier, *Journal of Organometallic Chemistry.*, **1989**, 361, C61-C65.
- <sup>181</sup> P. Imhoff, R. van Asselt, C. J. Elsevier, M. C. Zoutberg, C. H. Stam, *Inorganica Chimica Acta*, **1991**, 184, 73-87.
- <sup>182</sup> M. W. Avis, M. E. van der Boom, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Journal of Organometallic Chemistry.*, **1997**, 527, 263-276.
- <sup>183</sup> M. W. Avis, K. Vrieze, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, C. J. Elsevier, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4092-4105.
- <sup>184</sup> S. Y. Pyun, Y. H. Lee, T. R. Kim, *Kinet. Catal.*, **2005**, 46, 21-28.
- <sup>185</sup> G. Aullón, D. Bellamy, A. Guy Orpen, L. Brammer, E. A. Bruton, *Chem. Commun.*, **1998**, 653-654.
- <sup>186</sup> L. Cattalini, M. Martelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 312-316
- <sup>187</sup> (a) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 120-126; (b) J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1555-1573.
- <sup>188</sup> O. Baldovino-Pantaleón, D. Morales-Morales, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, J. Valdeés-Martínez, *Crystal Growth & Design*, **2007**, 7, 117-123.