

**AMPLIANT LES POSSIBILITATS  
DELS CLÚSTERS DE BOR. NOVES  
VIES DE SÍNTESI PER A LA  
FORMACIÓ D'ENLLAÇOS  
B-C, B-N I B-P**

**DAVID OLID BRITOS**

TESI DOCTORAL

Programa de Doctorat en Química

**Director: Prof. Francesc Teixidor i Bombardó**

**Departament de Química**

**Facultat de Ciències**

**2013**



Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor per

**David Olid Britos**

Vist i plau

**Prof. Francesc Teixidor Bombardó**

Bellaterra, 02 de Maig de 2013







En FRANCESC TEIXIDOR i BOMBARDÓ, Professor d'Investigació del *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* a l'*Institut de Ciència de Materials de Barcelona*

CERTIFICA

Que en DAVID OLID BRITOS, llicenciat en Química, ha realitzat sota la meva direcció la Tesi Doctoral que porta per títol “AMPLIANT LES POSSIBILITATS DELS CLÚSTERS DE BOR. NOVES VIES DE SÍNTESI PER A LA FORMACIÓ D'ENLLAÇOS B-C, B-N I B-P” i que recull aquesta memòria per optar al títol de Doctor en Química per la Universitat Autònoma de Barcelona.

I, perquè consti i tingui els efectes corresponents, signa aquest certificat a Bellaterra, a 18 d'abril de 2013.

Prof. FRANCESC TEIXIDOR i BOMBARDÓ



Campus de la Universitat Autònoma de Barcelona  
08193 Bellaterra, Catalunya, Espanya  
Telf.: +34 935 801 853  
Fax.: +34 935 805 729



Aquest treball de recerca ha estat finançat per la *Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología*, CICYT, mitjançant el projecte CTQ2010-16237 (subprograma BQU) i per la *Generalitat de Catalunya* amb el projecte 2009/SGR/00279. S'ha pogut realitzar gràcies a una beca per la Formació de Personal Universitari (FPU) concedida pel *Ministerio de Ciencia e Innovación*, des del juliol del 2008 al juliol del 2012.



Aquest treball té com a membres del tribunal a:

- Prof. Juan Carles Bayón Rueda, *Catedràtic* de la Universitat de Barcelona (president).

- Prof. Maria Isabel Romero García, *Professora Titular* de la Universitat de Girona (secretaria).

- Prof. Bohumir Grüner, *Head of Dpt.* of Syntheses at IIC .

Com a membres suplents:

- Prof. Juli Real Obradors, *Titular d'Universitat* de la Universitat Autònoma de Barcelona.

- Prof. Maria Elena Fernandez Gutiérrez, *Titular d'Universitat* de la Universitat de Rovira i Virgil



## **Agraïments**

En primer lloc voldria expressar el meu agraïment més sincer al Prof. Francesc Teixidor, el meu director de Tesi, pels seus consells, per l'exemple que dóna amb la seva dedicació a la recerca i l'ajut permanent que m'ha brindat. Vull expressar la meva sincera gratitud també a la Prof. Clara Viñas. A ambdós vull agrair-los l'acollida al grup que dirigeixen i la seva gran aportació tant científica com personal. També voldria agrair-los la constant comunicació que hi ha hagut, donant-me la possibilitat d'aprendre diferents camps de la química que de ben segur em seran molt útils pel meu futur. Agraïco a la Dra. Rosario Núñez la seva preocupació i el suport que m'ha brindat sempre que l'he necessitat. També vull agrair al Dr. Pepe Giner la seva professionalitat. Als quatre també els vull expressar la meva gratitud d'haver-me fet veure diferents punts de vista dins el món de la investigació, explicar-me les seves experiències i donar-me les seves opinions. Estic segur que totes les hores de conversa m'ajudaran a prendre les decisions més adequades en un futur.

Expressar igualment la meva gratitud al Prof. Josep Ros per haver acceptat la tutoria d'aquesta tesi doctoral dins el Pla de Doctorat en Química de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Vull agrair al Prof. Xavier Obradors, Director de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), per l'acolliment al centre i a les seves instal·lacions. Amb ells, dedico un record molt cordial a tot el personal de l'Institut per la seva tasca, imprescindible pel bon funcionament del centre.

Al Sr. Xavier Fontrodona (Universitat de Girona) li agraeixo la resolució de les estructures cristal·lines presentades en aquest treball.

Agraeixo semblantment, la tasca del personal de la Universitat Autònoma de Barcelona, especialment dels Serveis Científic-Tècnics, per la realització de les anàlisis elementals i l'espectrometria de masses.

Moltes gràcies, Jordi, per la teva constant dedicació al laboratori i a la gent que t'envolta, fent que la feina de tots i a tots, ens sigui més fàcil. Així mateix, la preocupació que sempre tens que tot estigui al seu lloc fa que la nostra feina sigui més agraïda.

Anna, t'haig d'agrair la teva dedicació a l'hora de realitzar els anàlisis de RMN i de MALDI-TOF. A més, des del primer moment has estat una bona amiga i una persona sincera que m'ha aportat molt dins i fora del laboratori. Gràcies per aquella primera oportunitat fora del laboratori.

M'agradaria tenir un record per totes aquelles persones que he conegut durant aquests anys al laboratori perquè cada una d'elles m'ha aportat algun benefici i que han enriquit en molts casos els meus coneixements. Gràcies als postdoctorands Antonio i Iolanda per compartir la seva experiència, aconsellar-me i proporcionar-me ajut en tot moment. Un aprecí molt sentit als que ja són doctors i que hi he pogut col·laborar o interactuar, intercanviant informació en el laboratori o en un esmorzar qualsevol. Gràcies Dr.Pau Farràs, qui va ser el meu primer referent al laboratori quan vaig arribar. Gràcies Dr. Emilio, "compartimos sobre todo muchas discusiones a nivel científico, y una de ellas me salvo de lo que podría haber sido un desastre, así que muchas gracias!". Dra. Ariadna Pepiol, per compartir alegries i penes dins i fora del labo. Dra.Arantzazu, gràcies per compartir discussions i informació. Als dos recents doctors i companys d'aquest viatge durant els quasi 5 anys: Dr.Adrian Radu-Popescu i Dra. Ana Maria Cioran. Cabreta, i sento dir-ho així però així quedarà per els restes dels restes, gràcies per saber portar-me com a company de vitrina tot aquest temps. Albert, en breu seràs doctor i com els altres, t'ho mereixes tio.

Als que estan ara mateix ben embolicats amb la tesi, els animo a seguir lluitant i gaudint d'aquest regal que tot investigador hauria d'agrair. Sobretot agrair al "meu seguidor" de feina Víctor Sánchez que acabi les últimes feines que per temps no vaig poder acabar. Màrius T. segueix lluitant pels teus ideals i potser tots arribarem a la independència! Màrius L., Musteti (tal com t'he anomenat tots aquests anys), Elena, Ivy, Justo dediqueu-vos-hi molt i aneu per totes, us animo a superar els meus articles! Jordi Balaguer i Mireia, els meus petits, gràcies per sintetitzar el dodecaborat i per les xerrades que hem mantingut. Dr.Greg (Greko) i Dr.Vincent, no m'oblido de vosaltres.

D'entre tots vosaltres i a nivell personal, vull fer una menció especial a les persones que han estat més que companys de laboratori, amb les qui he compartit bons i mals moments però que estic segur que l'amistat que ha nascut durant aquests anys junts romandrà per sempre.

Estic molt agraït a les persones del meu entorn, amics, amigues, família i soci per haver-me ajudat en tot moment, per la seva confiança i suport tant en els moments agradables com en els difícils. Voldria agrair molt especialment als meus pares, germans i iaia el seu recolzament i la seva aportació per fer possible aquest treball.

També li voldria dedicar especialment aquest treball al meu àvi, que tot i no ser entre nosaltres, continua present en la vida de tota la família i que sé que avui estaria molt orgullós de mi, sí abuelo, al final ha llegado, lo logramos!!!

Gràcies per estar al meu costat.



## Organització del manuscrit

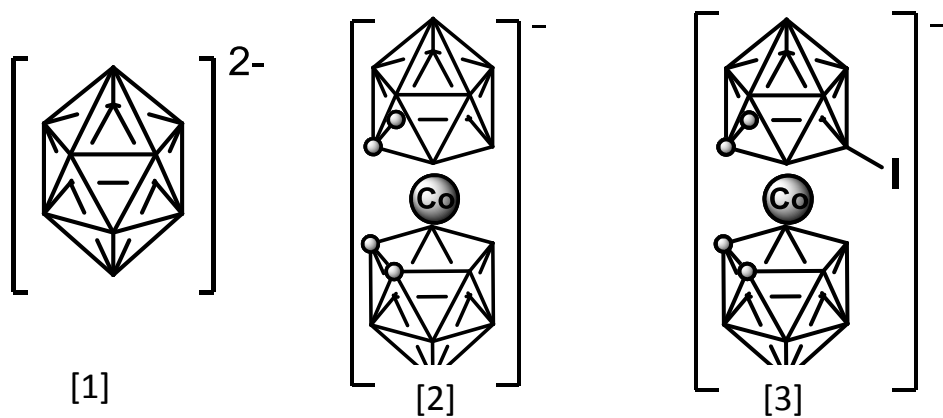
D'acord amb la normativa vigent i prèvia acceptació de la comissió de Doctorat de la Universitat Autònoma de Barcelona, aquesta Memòria es presenta com a recull de publicacions. Els treballs inclosos en aquesta memòria són: Addendum I: Articles publicats i presentats a la Comissió de Doctorat de la Universitat Autònoma de Barcelona al juliol de 2012:

- 1) Unprecedented B–H Activation Through Pd-Catalysed B–Cvinyl Bond Coupling on Borane Systems. P.Farràs, D.Olid-Britos, C.Viñas and F.Teixidor. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2525
- 2) Li<sup>+</sup> mediated B-C cross-coupling. D.Olid-Britos, C.Viñas and F.Teixidor. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12936
- 3) Can Na<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] be a decomposition product of NaBH<sub>4</sub>?. R.Caputo, S.Garroni, D.Olid, F.Teixidor, S.Suriñach and M.D.Baró. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 15093
- 4) Experimental Evidence of Na<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] and Na Formation in the Desorption Pathway of the 2NaBH<sub>4</sub> + MgH<sub>2</sub> System. S.Garroni, C.Milanese, D.Pottmaier, G.Mulas, P.Nolis, A.Girella, R.Caputo, D.Olid, F.Teixidor, M.Baricco, A.Marini, S.Suriñach, and M. D.Baró. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16664

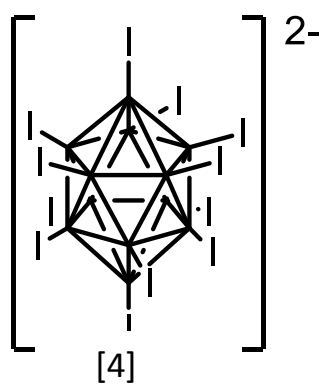


## Figures

### Productes de partida

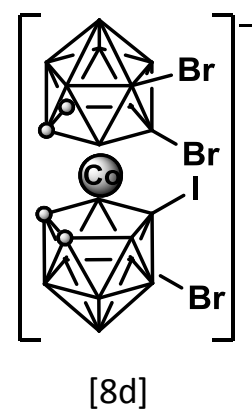
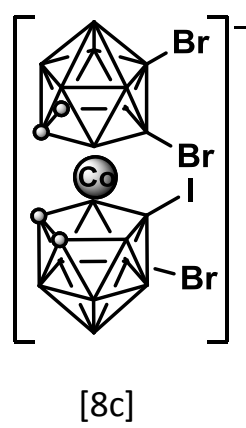
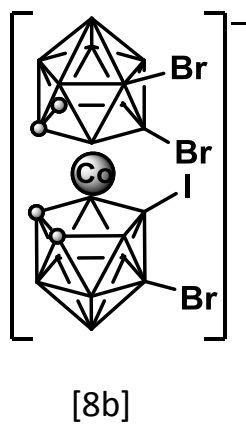
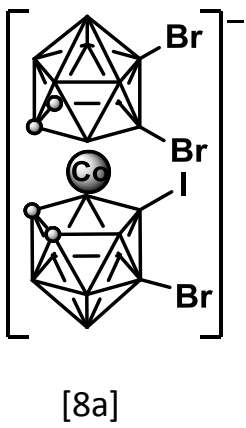
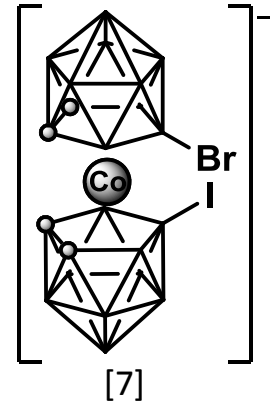
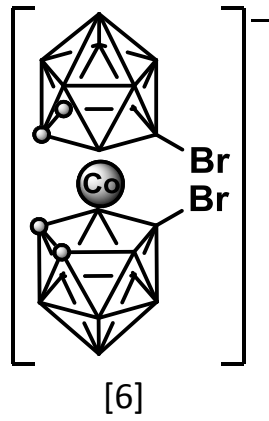
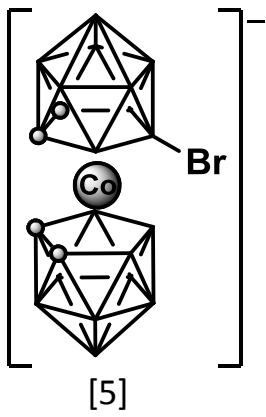


### Derivats del dianió dodecaborat

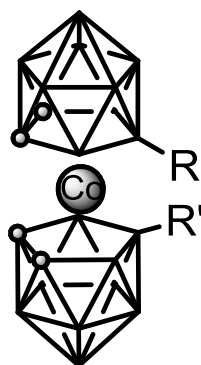


**Derivats del anió coblata-bis(dicarballur)**

*Productes amb B-X (X= I ó Br):*

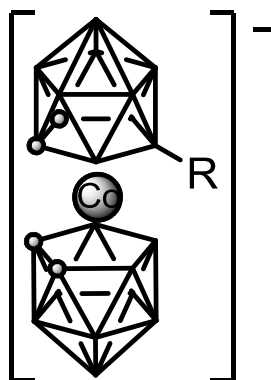


Productes obtinguts en la reacció tipus Heck:



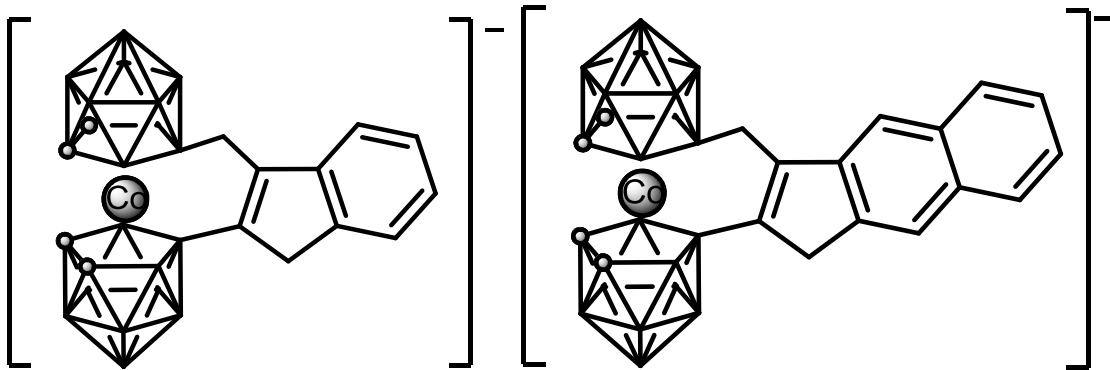
| COMPOST | R  | R'  |
|---------|--|---|
| 9       | CH=CHPh  | H   |
| 10      | CH=CH-4-OH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>             | H   |
| 11      | CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | H   |
| 12      | CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub> | H   |
| 13      | CH=CHCN  | H   |
| 14      | CH=CHCH <sub>2</sub> OH                              | H   |
| 15      | CH=CH-4-Me- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>            | CH=CH-4-Me- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> |
| 16      | CH=CH-4-F- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>             | CH=CH-4-F- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  |
| 17      | CH=CH-4-Cl- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>            | CH=CH-4-Cl- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> |
| 18      | CH=CH-4-Br- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>            | CH=CH-4-Br- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> |
| 19      | CH=CH-3-Br- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>            | CH=CH-3-Br- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> |

Productes obtinguts en la reacció on el Li<sup>+</sup> media l'acoblament B-C:



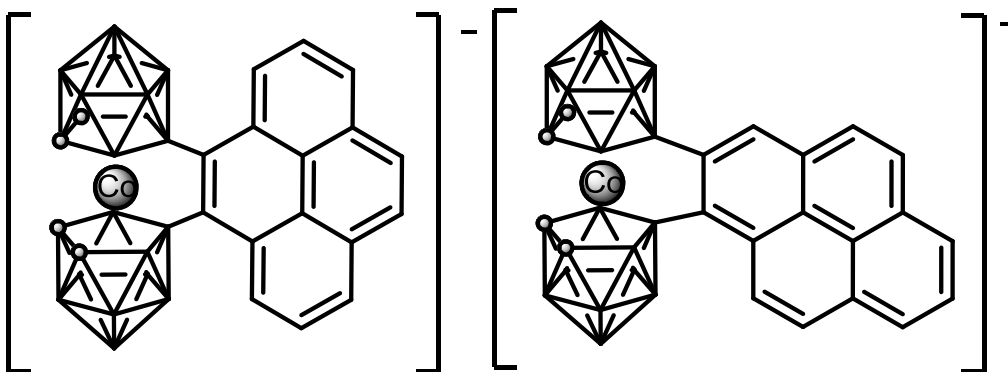
| COMPOST | R                                      |
|---------|--|
| 20      | $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$          |
| 21      | $\text{CH}_3$                          |
| 22      | $\text{CH}_2\text{-CH}_3$              |
| 23      | $(\text{CH}_2)_5\text{-CH}_3$          |
| 24      | $\text{C}_6\text{H}_5$                 |
| 25      | $\text{CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ |

Productes obtinguts en la reacció tipus Friedel-Crafts:



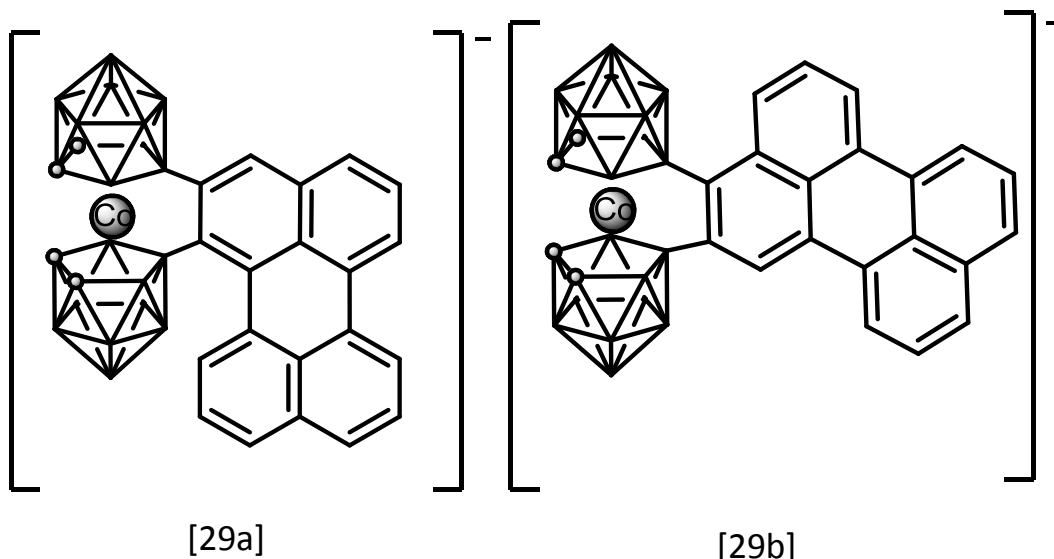
[26]

[27]

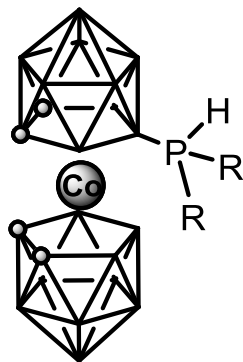


[28a]

[28b]

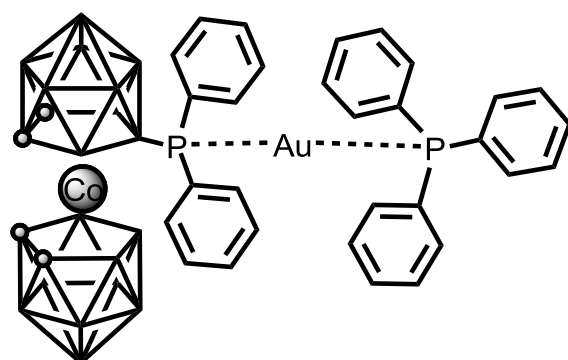


*Productes obtinguts en la reacció d'acoblament B-P:*

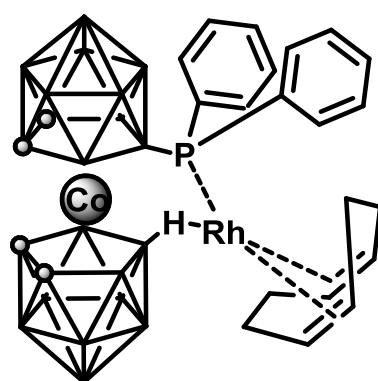


| COMPOST | R   |
|---------|---|
| 30      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     |
| 31      | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| 32      | CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>                 |

Complexos metàl·lics:



[33]



[34]



## **Abreujaments**

**Hpontal:** àtom d'hidrogen unit *endo*-clúster a dos atoms de bor de la cara oberta

**Hterminal:** àtom d'hidrogen unit a un àtom de bor

**B(n):** àtom de bor situat al vèrtex n del clúster

**CSD:** Cambridge Structural Database

**tBu:** grup *tert*-butil

**Me:** grup metil

**Ph:** grup fenil

**Et:** grup etil

**Hex:** grup hexil

**iPr:** grup isopropil

**n-BuLi:** *n*-butilliti

**sec-BuLi:** *sec*-butilliti **EtOH:** etanol

**THF:** tetrahidrofurà

**DME:** dimetoxietà

**DMSO:** dimetilsulfòxid

**HOMO:** Highest Occupied Molecular Orbital

**LUMO:** Lowest Unoccupied Molecular Orbital

**COD:** ciclo-octadié

**acac:** acetilacetat

**t.a.:** temperatura ambient

**eqs:** equivalents

**NBS, NCS:** *n*-bromosuccinimida, *n*-clorosuccinimida

**F-C:** Friedel-Crafts

*En espectres de RMN:*

**$\delta$  (ppm):** desplaçament químic en ppm

**l:** spin

**s:** singlet

**d:** doblet

**t:** triplet

**m:** multiplet

**nJ(A,B):** constant d'acoblament entre els nuclis A i B a n enllaços

**TMS:** tetrametilsilà

*En espectres de IR:*

**l:** intensa

**ml:** molt intensa

**pl:** poc intensa

**v:** vibració de tensió

**$\delta$ :** vibració de deformació

**$\gamma$ :** vibració esqueletal



## Resum de la tesi

El treball de doctorat s'adreça al desenvolupament de procediments pràctics i realístics per sintetitzar derivats de l'anió cobalta-bis(dicarballur),  $[3,3'\text{-Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ , **[2]** i de l'anió dodecaborat,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ , **[1]** amb bons rendiments, a fi que els metal·lacarborans i borans puguin ésser provats en catàlisi, transport d'electrons, materials moleculars, captació d'energia solar i emmagatzematge i transport d'hidrogen, entre altres possibles aplicacions. Els mètodes per a generar derivats del **[2]**, i del **[1]** seran per tant mètodes per a generar enllaços B-C, B-P i B-N. L'alternativa era generar enllaços C-C, C-P i C-N en el cas del **[2]**, òbviament no en el  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  pel que les substitucions només poden ésser sobre àtoms de Bor en el clúster. De metal·lacarborans substituïts en els C del clúster ja n'existeixen, encara que la majoria són fets per un procés de construcció a partir del clúster de carborà amb les derivatitzacions adequades i posterior complexació.

Pel que fa al clúster **[1]**, s'ha treballat en dues vies diferents. La per-halogenació del clúster i l'intercanvi de cations.

El  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  s'ha sintetitzat en el nostre laboratori segons un mètode ja descrit a partir del  $\text{NaBH}_4$  i el iode. La reacció permet obtenir la sal  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  amb un rendiment acceptable, tot i que modificant algunes condicions de reacció s'ha millorat notablement el rendiment. La síntesi de  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ens permet tenir independència del mercat dels borans i per tant ens determina com autosuficients en aquest aspecte al llarg de la tesi.

El **[1]** ha estat completament substituït amb iode, és a dir, s'han substituït els 12 B-H per 12 B-I. Per per-iodar el clúster, com ja es habitual en el grup d'investigació del que formo part, s'ha emprat una reacció en estat sòlid. El iode i  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  reaccionen a alta temperatura en un forn per tal d'obtenir el producte desitjat. L'eficiència atòmica és un punt a destacar en aquest tipus de síntesi, tot i que en aquest cas el procés de purificació és de relativa dificultat i disminueix significativament el rendiment.

El **[1]** és un dianió, així doncs sempre va combinat amb cations. Aquests cations poden variar molt les propietats físiques i sobretot de solubilitat de l'anió i per tant són determinants a l'hora de establir les bases de la reactivitat del clúster. És interessant doncs, tenir la sal amb diferents cations i estudiar la influència dels cations en la solubilitat del **[1]**. Aquest procés s'ha dut a terme seguint dues vies: la neutralització de la sal de trietilamoni (metalls alcalins) i l'intercanvi de cations utilitzant resines de bescanvi iònic (metalls alcalinoterris i  $\text{NH}_4^+$ ). Algunes de les salts produïdes han estat utilitzades en una recerca sobre el transport i

emmagatzematge de l' hidrogen com a fuel, consorciada amb el departament de física de la UAB.

Pel que fa al **[2]** s'ha treballat en la substitució sobre els àtoms de bor, sobretot sobre els bors 8 i 8' que són els més susceptibles a reaccionar per mecanismes de tipus EINS, Electrophilically Induced Nucleophilic Substitution. S'ha arribat a substituir els B-H per B-Br, B-C, B-P i B-N.

Pel que fa a l'halogenació del clúster, el treball es centra en l'estudi de les condicions de síntesi i la caracterització dels derivats bromats de l'anió **[2]**, i de productes d'halogenació mixta d'aquest metal·lacarborà. Per bromar el **[2]** s'empraren tres metodologies sintètiques diferents: estat sòlid, dissolució i activació per microones. En les reaccions en estat sòlid s'obtenen productes amb un grau de bromació fins al moment mai observat, introduint fins a 10 àtoms de brom. En solució, un exhaustiu estudi dels factors que afecten al grau de bromació indica que l'acidesa del dissolvent és el de major pes; que la temperatura té un paper secundari i que l'excés d'agent bromant és poc significatiu. Pel que fa a l'activació per microones cal dir que és el primer cop que s'utilitza en la síntesi de derivats de metal·lacarborans. Els resultats mostren que la reacció transcorre mitjançant un mecanisme radicalari; la fracció molar de productes varia amb el temps de forma oscil·lant de la mateixa forma que ho fan les reaccions *chemical clock*, la presència d'un captador de radicals atura la reacció en el compost disubstituit (aquest ja s'obté fàcilment a temperatura ambient per efectes tèrmics).

Els productes d'halogenació mixta, que no s'havien descrit mai sobre el **[2]**, s'han obtingut al bromar en dissolució o per activació per microones el derivat ja iodat, Cs[8-I-3,3'-Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)], **[3]**. En dissolució, a alta temperatura, es pot arribar a trencar l'enllaç B-I i substituir-lo per un B-Br (fet que no ens interessa per obtenir productes d'halogenació mixta), per aquest motiu es treballa a 0 °C i s'obté el producte que conté un àtom de iode i tres de brom. Amb activació per microones, s'obté en 5 minuts el derivat [8,8'-I,Br-3,3'-Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> de forma pura.

L'acoblament B-C s'ha aconseguit utilitzant tres metodologies diferents: reacció d'acoblament en presència de complexos de pal·ladi, Li<sup>+</sup> com a mediador de l'acoblament i reacció catalitzada per l'àcid de Lewis AlCl<sub>3</sub>.

L'acoblament B-C en presència de pal·ladi s'ha fet utilitzat les mateixes condicions que en la reacció de Heck de la química orgànica. Tot i que aquesta reacció es pròpiament utilitzada per formar acoblaments C-C, s'ha utilitzat amb èxit per aconseguir l'enllaç B-C al **[2]**. Les condicions impliquen l'ús d'un 5-10% molar d'un catalitzador de pal·ladi,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , un co-catalitzador, CuI, una base, lutidina, el dissolvent apropiat, en el nostre cas DMF, i un alquè com a reactiu. Seguint doncs el procediment habitual en la química orgànica es parteix d'un derivat iodat, en aquest cas del derivat **[3]**, i se l'acobla a un alquè. El derivat **[3]** s'obté de forma fàcil i amb rendiment quantitatiu al fer reaccionar el **[2]** amb dos equivalents de iode en etanol. El  $\text{Cs[3]}$  reacciona de forma anàloga a la química orgànica per donar els derivats esperats. Tot i això, quan es fa la reacció amb estirens substituïts amb halògens o alquils s'observa una doble substitució a partir d'un únic B-I. Així doncs hi ha dos tipus de substitució diferent, en una hi participa un B-I i en l'altre un B-H. Aquest fet és nou i es refereix al cas on un B-H es activat directament per l'apropament del Pd al clúster. A fi d'estudiar-ne les causes s'han emprat càlculs teòrics per entendre millor el mecanisme de reacció.

La formació de l'enllaç B-C també s'ha aconseguit sense necessitat de l'ús d'un metall de transició. En aquest cas, el  $\text{Li}^+$  facilita l'acoblament B-C a partir d'un B-I i un organolitiat, sense cap tipus de catalitzador de metall de transició. La reacció és ràpida i senzilla, tot i que el mecanisme de la reacció no és gens trivial. La reacció consisteix en afegir 3.5 eq. d'un organolitiat sobre el  $\text{Cs[3]}$  en THF a  $0^\circ\text{C}$  i deixar la reacció durant 2,5h. En aquest moment l'enllaç B-C s'ha donat i tenim un nou compost. Per tal d'entendre el mecanisme de reacció s'han fet diferents experiments de RMN. A l'afegir el litiat es duu a terme un espectre de  $^1\text{H-NMR}$  i un de  $^2\text{H-NMR}$  del producte intermedi els quals indiquen que no hi ha desprotonació, fet que sí que succeeix al treballar amb **[2]**. Així doncs el liti no interacciona amb els Cc-H del clúster com en el **[2]** sinó que actua d'una altra forma. Per saber com interacciona aquest  $\text{Li}^+$  amb el metal·lacarborà s'ha treballat amb  $^7\text{Li-RMN}$ . A partir de l'espectre s'ha pogut determinar que l'ió liti intervé en la reacció formant un intermedi que no té res a veure amb el organolitiat de partida ja que el valor de  $\delta$  i forma de l'espectre de  $^7\text{Li-NMR}$  de l'intermedi no tenen res a veure amb els organolitiats de partida. S'observen dues bandes amples (en lloc d'una d'estreta com al n-BuLi, per exemple) a camp positiu (els organolitiats i el litiat del **[2]** ho fan a camp negatiu) que indiquen l'acoblament amb un àtom amb espín superior a  $\frac{1}{2}$ , així doncs el  $\text{Li}^+$  s'acobla amb el iode i el B, i facilita l'enllaç B-C.

La tercera reacció per aconseguir l'enllaç B-C es fa partint directament del **[2]**. Ja es conegut que aquest reacciona amb nucleòfils en presència d'un electròfil. En aquest cas el  $\text{AlCl}_3$  és utilitzat com a àcid de Lewis i com a nucleòfil un producte aromàtic; per aquest fet ens pot

recordar la reacció de Friedel-Crafts on els B-H actuarien de forma similar als C-X de l'halur d'alquil o de l'halur d'acil de la reacció. Però altre cop cal remarcar que no generem un nou enllaç C-C sinó un B-C, així doncs no la podem nomenar pròpiament reacció de Friedel-Crafts. En aquesta reacció és molt important que el  $\text{AlCl}_3$  sigui anhidre i que es treballi en condicions completament anhidres, la presència de qualsevol traça d'aigua indueix la formació d'enllaços B-Cl que en aquest cas disminueixen el rendiment i obliguen a un tractament de purificació per cromatografia. El resultat d'aquesta reacció es una doble substitució del **[2]** amb un únic anell aromàtic, és a dir, els dos reactius es veuen doblament substituïts. Si es deixa que la reacció evolucioni es forma un nou anell derivat de l'extrusió d'un carboni de l'anell aromàtic doblement substituït, obtenint-ne un producte que ha perdut la aromaticitat inicial. Es possible que aquest inesperat producte no pugui ser aplicat amb finalitats de captació de llum o de transport electrònic de càrregues. Tot i això, el derivat amb extrusió d'un carboni es d'interès per tal d'estudiar el mecanisme d'aquesta extrusió i saber el perquè es dona.

La formació de l'enllaç B-P amb un fòsfor amb possibilitat de coordinació en el **[2]** era un tema de molt interès i no solucionat en la química dels metal·lacarborans. En el moment de començar aquesta investigació hi havia diferents salts quaternàries amb enllaç B-P però cap d'elles podia ser utilitzada com a lligand per la manca d'un parell d'electrons lliure sobre el fòsfor. Per arribar al producte desitjat es van buscar diferents mètodes de síntesi: acoblaments B-P amb metalls com a catalitzadors, activació amb iniciadors de radicals, activació per microones i reaccions en tub segellat sota buit. Els dos primers mètodes no van oferir-nos el producte desitjat, tot i que en alguns casos s'obté l'enllaç B-P però amb un fòsfor quaternari. En el forn microones, s'observa una petita proporció dels productes desitjats partint de  $\text{ClPPh}_2$  i **[2]** a  $180^\circ\text{C}$  en absència de dissolvent, tot i que el producte obtingut és la fosfina oxidada. La reacció que ens va dur al producte desitjat es va fer en tub segellat i al buit, evitant per tant la presència d'oxigen. Al forn a  $180^\circ\text{C}$  s'obté el producte  $[\text{8-PPH}_2\text{-3,3'-Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}) (\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})]$ , **[30]**, que caldrà processar per tal d'obtenir-lo pur. A l'estudiar el mecanisme de reacció s'observa que la *driving force* de la reacció es la precipitació de  $\text{CsCl}$ . La reacció no succeeix si partim de la sal de  $\text{NMe}_4[\text{X}]$  ja que el  $\text{NMe}_4\text{Cl}$  és soluble en  $\text{ClPPh}_2$ . Com a producte de reacció obtenim una fosfina amb quatre substituents, un d'ells un protó que amb  $\text{NaH}$  es desprotona originant per tant un parell d'electrons lliure sobre el fòsfor. Així doncs tenim una fosfina protegida enfront l'oxidació al aire gràcies al protó i que al desprotonar-se pot ser utilitzada com a lligand per la formació de complexos. El mateix es va fer amb la  $\text{ClP}i\text{Pr}_2$  i la  $\text{ClPcyclohexyl}_2$  amb resultats similars, tot i que els rendiments són inferiors perquè les alquil

fosfines son més fàcils d'oxidar, a més en el processat hi ha una separació cromatogràfica que es fa en presència d'aire, i per tant oxigen. La fosfina **[30]** s'ha fet reaccionar amb complexos d'or i rodi. Amb aquest darrer metall s'ha sintetitzat el complex de rodi que per la seva estructura pot ser utilitzat en hidroformilació catalítica. Per veure les possibilitats d'aplicació en catàlisi, s'ha establert una col·laboració amb el Departament de Química-Física i Inorgànica de la URV i es veu que pot ser utilitzada amb bons resultats en hidroformilació catalítica asimètrica.

L'enllaç B-N és conseqüència directe de l'obtenció de l'enllaç B-P i de l'estudi del seu mecanisme de formació. Aquest producte poden ser aplicats a posteriori en diferents sistemes amb diferents tipus d'aplicacions. Aquests productes i les seves aplicacions estan pendents de patentar i per tant no poden ser exposats en aquest treba





# ÍNDIX

|   |    |
|---|----|
| INTRODUCCIÓ   | 1  |
| 1. FORMATION OF B-P BOND  | 2  |
| 1.1.- B <sub>cluster</sub> -P bond formation on cobaltabisdicarbollide  | 3  |
| 1.2.- B <sub>cluster</sub> -P bond formation on dodecaborate  | 4  |
| 2. FORMATION OF B-N BOND  | 4  |
| 2.1.- B <sub>cluster</sub> -N bond formation on cobaltabisdicarbollide  | 5  |
| 2.2.- B <sub>cluster</sub> -N bond formation on dodecaborate  | 6  |
| 3. FORMATION OF B-C BOND  | 9  |
| 3.1.- B <sub>cluster</sub> -C bond formation on cobaltabisdicarbollide  | 9  |
| 3.2.- B <sub>cluster</sub> -C bond formation on dodecaborate  | 11 |
| BIBLIOGRAFIA DE LA INTRODUCCIÓ  | 15 |
| OBJECTIUS   | 17 |
| COS DE LA TESI  | 18 |
| 1. ANIÓ : SÍNTESI, HALOGENACIÓ I BESCANVI DE CATIONS  | 18 |
| 1.1.- Síntesi del [B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup> en dissolució  | 18 |
| 1.2.- Síntesi del [B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup> en estat sòlid relació amb l'emmagatzematge d'hidrogen | 20 |
| 1.3.- Perhalogenació del [B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup>   | 23 |
| 1.4.- Bescanvi de cations del [B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup>  | 27 |
| 2. ANIÓ COBALTA-BIS(DICARBALLUR)  | 30 |
| 2.1.- Halogenació de l'anió cobalta-bis(dicarballur)  | 30 |
| 2.1.1.- Bromació del cobalta-bis(dicarballur) en estat sòlid  | 33 |
| 2.1.2.- Bromació del cobalta-bis(dicarballur) en dissolució   | 35 |
| 2.1.3.- Bromació del cobalta-bis(dicarballur) amb activació per microones   | 37 |
| 2.2.- Derivats d'halogenació mixta del cobalta-bis(dicarballur)   | 39 |

|   |           |
|---|-----------|
| 2.2.1.- Derivats mixtos amb activació per microones partint de<br>$Cs[8-I-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})(1,2-C_2B_9H_{11})]$ | 40        |
| 2.2.2.- Derivats mixtos en dissolució partint de<br>$Cs[8-I-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})(1,2-C_2B_9H_{11})]$               | 41        |
| <b>2.3.- Acoblament Bclúster-C al cobalta-bis(dicarballur)</b>  | <b>43</b> |
| 2.3.1.- Aplicació de les condicions de la reacció de Heck a la<br>formació de l'enllaç B-C                              | 43        |
| 2.3.2.- Acoblament B-C mediat per $Li^+$  | 49        |
| 2.3.3.- Acoblament B-C catalitzat per $AlCl_3$  | 56        |
| <b>2.4.- Acoblament Bclúster-P al cobalta-bis(dicarballur)</b>  | <b>65</b> |
| <b>2.5 Acoblament Bclúster-N al cobalta-bis(dicarballur)</b>  | <b>77</b> |
| <br>  |           |
| <b>3. BIBLIOGRAFIA</b>  | <b>78</b> |
| <br>  |           |
| <b>CONCLUSIONS</b>  | <b>81</b> |
| <br>  |           |
| <b>ARTICLES PUBLICATS</b>   | <b>84</b> |



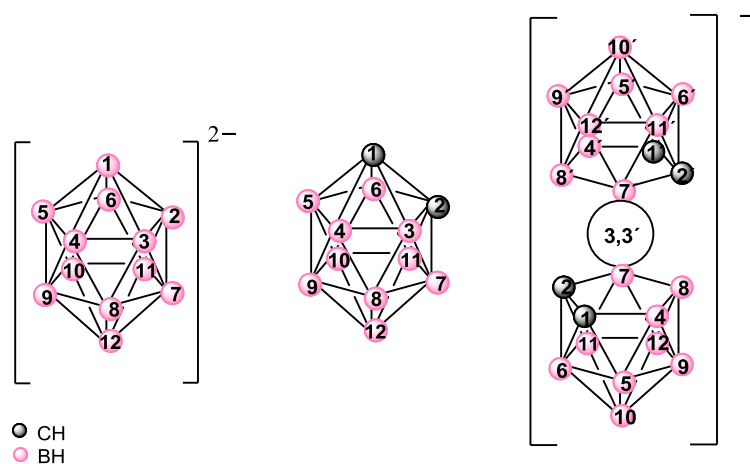
# ***INTRODUCCIÓ***

## I.- INTRODUCTION

The capacity to generate the C-C bond is the foundation on which it is built organic chemistry. There are a huge number of procedures to generate a C-C bond, and research in this area is still growing. Over the past 30 years, new protocols for C-C cross coupling are mostly based on metal-catalyzed reactions. Typical starting materials are boronic acids, organic halides and their derivatives. The typical transition metal has been Pd, although many transition metals find application either in the C-C cross coupling or in the C-X coupling (X being a heteroatom, N, P, S, and others). In addition, C-H functionalization is getting momentum, fact that broadens the eligibility of starting reagents. Thanks to these advances in C-C or C-X cross-coupling, progress in protocols for the construction of natural products, building blocks for supramolecular chemistry and self-assembly, organic materials and polymers, and new drugs, has been possible.

This flourishing knowledge in C-C or C-X cross-coupling that has permitted and permits a vast applicability of organic compounds is a desert when refers to the formation of B-C or B-X in boron clusters. Whereas there are abundant comprehensive monographs describing systematic ways of generating C-C or C-X cross couplings, monographs for their boron cluster counterparts, for B-C and B-X couplings, are absent. As a result, the physicochemical properties of boron clusters, as well as their applications, are largely overlooked. As a particular example concerning ferrocene, it can definitely be written that though famous and heavily investigated, ferrocene is nevertheless the only stable, neutral metallocene sandwich of a first-row transition element; in contrast, carborane ligands form stable sandwiches with nearly all transition and lanthanide elements, as well as many main-group metals and metalloids. Moreover, metallacarboranes in general can be reversibly oxidized and reduced to a far greater extent than can metallocenes. This enormously greater versatility of the metallacarboranes deserves greater acknowledgement and applicability than it generally receives.

In this review we report in a comprehensive way the different methodologies used so far to produce B-C, B-P, B-N and B-S bonds in boron clusters. As there are many different boron clusters we have restricted the cross coupling methodologies to the more popular cluster in the category of anionic divalent,  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , anionic monovalent,  $[Co(C_2B_9H_{11})_2]^-$ , and neutral,  $C_2B_{10}H_{12}$ , 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$ , (Figure 1).



**Figure 1.** Icosahedral heteroboranes with their vertex numbering: dianionic *closo*  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  borane, neutral *closo o*- $C_2B_{10}H_{12}$  carborane and metallocarboranes  $[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$ ,  $M=Co(III)$ .

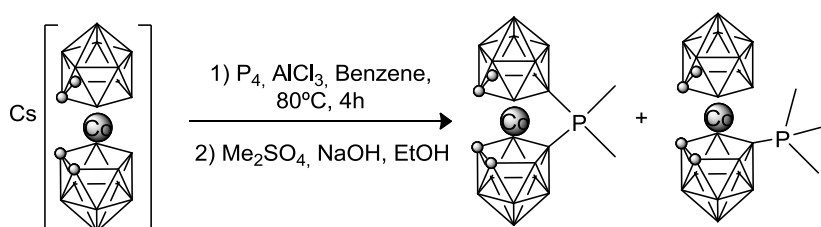
We are confident that this review will be of great practical value to both boron cluster scientists and researchers in other areas that are interested in exploring the possibilities of boron clusters. Hopefully it will also increasingly find its way into advanced teaching, showing the possibilities of boron clusters to the future new scientists.

## 1.- Formation of B-P Bond

Currently there is vast guidance for the formation of C-P bonds in organic chemistry. It is not surprising then, that organophosphorus compounds such as phosphines, phosphates, phosphonic acids, phosphonium salts and others are readily available. Among them phosphines are very significant for synthetic purposes and are typically used as ligands in many catalytic reactions. Conversely, in polyhedral boron chemistry, the B-P bond is very rare. In *o*-carborane, cobaltabis(dicarbollide),  $[3,3'-Co-(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$  and dodecaborate,  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , platforms (Figure 1) only fourteen references were found with B-P bonds. This informs about the difficulty to generate the B-P bonds in boron cluster compounds and the importance to develop efficient methods of preparation to learn on their possible applications.

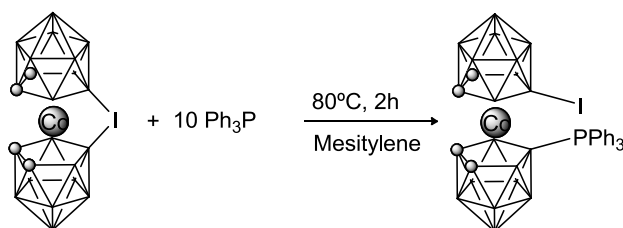
## 1.1.- B<sub>cluster</sub>-P bond formation on cobaltabisdicarbollide

In metallocarboranes, the B-P bond formation is poorly studied. The first phosphonium derivatives from cobaltabisdicarbollide were obtained in 1997<sup>1</sup> by Plesek and co., following the reaction shown in Scheme 1. In a first step, AlCl<sub>3</sub> activates the cobaltabisdicarbollide in benzene and this reacts with red phosphorus. In a second step, a methylating agent, Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, was used in basic media to alkylate the phosphorus atom. Two compounds were obtained, one that has an intramolecular phosphorus bridge, [8,8'-μ-PMe<sub>2</sub>-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>], and the equivalent non-bridging trimethylphosphonium derivative [3,3'-Co(8'-PMe<sub>3</sub>-1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)]. In all reported examples, the B-P bond generated had a tetracoordinated phosphorus.



**Scheme 1.** Reaction conditions to obtain the B-P bond in the cobaltabisdicarbollide.

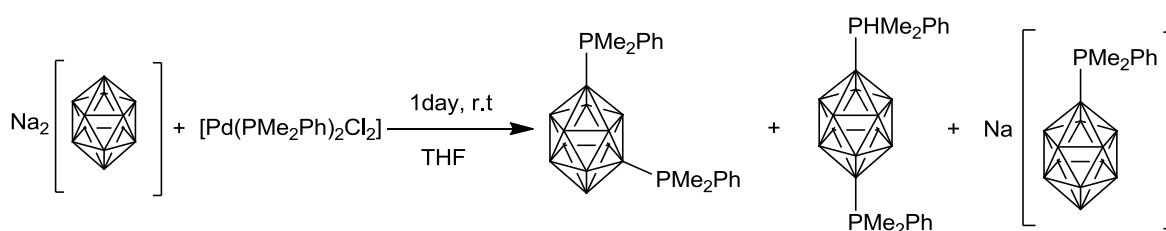
Several years later, in 2010,<sup>2</sup> Bregadze *et al.* reported a new synthetic route that permits to produce the phosphonium monosubstituted product from the reaction of the iodonium bridged cobaltabisdicarbollide derivative, [8,8'-μ-I-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>] with PPh<sub>3</sub> in mesitylene at 80°C (Scheme 2).



**Scheme 2.** Easy formation of a phosphonium derivative of a metallocarborane.

## 1.2.- B<sub>cluster</sub>-P bond formation on dodecaborate

The first example of a B-P bond in dodecaborate,  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , derived from the reaction of  $Na_2[B_{12}H_{12}]$  and the palladium complex,  $Pd(PMe_2Ph)_2Cl_2$ , in a ratio 2:5. The synthesis was done in THF at r.t during 2 days. The 1,7-( $PMe_2Ph$ )<sub>2</sub>- $B_{12}H_{10}$  derivative was obtained in moderate yield.<sup>3</sup> In 2007, **Error! Marcador no definido.** the same reaction was carried on but using a 1:1 ratio of the reagents at room temperature. Three posphonium-dodecaborate derivatives were obtained (Scheme 3), two disubstituted zwitterionic compounds and for the first time a monophosphonium-dodecaborate.



**Scheme 3.** Palladium assisted synthesis of different compounds that contain B(dodecaborate)-P bonds.

The salt of monophosphonium,  $[N(n-Bu)_4][PPh_3B_{12}H_{11}]$ , was obtained in good yield and pure by Cornu and *co.*<sup>4</sup> The starting material was the monoiodo-dodecaborate,  $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$ , that reacts with the palladium complex  $[Pd(PPh_3)_4]$  in the presence of  $Na_2CO_3$  as a base in THF.

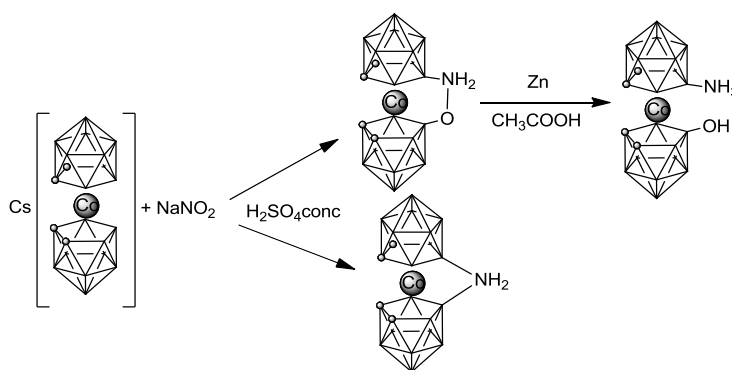
## 2.- Formation of B-N bond

The C-N bond is one of the most abundant bonds in organic chemistry and biochemistry. Depending on the environment of the nitrogen there exist amines, ammonium salts, amides and imides; double bond species as imines; and triple bond as nitriles and azides. Also some aromatic compounds include the heteroatom N in the ring, for example pyridines, imidazoles, etc. The C-N bond is important in the formation of aminoacids for biology studies. In this section there will be described several protocols to produce B-N bonds in icosahedral clusters, that have been stimulated for the need to synthesize biomimetic products for specific target recognition.



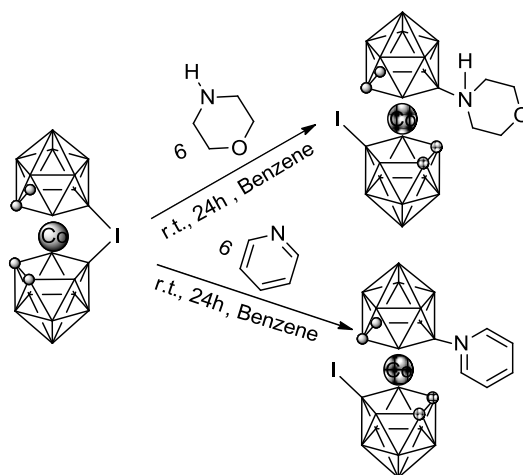
**2.1.- B<sub>cluster</sub>-N bond formation on cobaltabisdicarbollide**

The first metallocarboranes containing a B-N bond were synthesized by J. Plešek *et al.*,<sup>5</sup> by reaction of cobaltabisdicarbollide with nitrosylsulfuric acid in acetic acid. Two compounds were separated, one with a NH<sub>2</sub> unit bridging the two dicarbollide units of the cobaltabisdicarbollide and a second one in which the two dicarbollide units are bridged with a H<sub>2</sub>NO moiety (Scheme 4). Reduction of the latter with zinc in acetic glacial acid gave the non-bridged [3,3'-Co(8-OH-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(8'-NH<sub>3</sub>-1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)]<sup>-</sup> cobaltabisdicarbollide. The oxime derivative was studied and well characterized 17 years later by the same research group.<sup>6</sup>



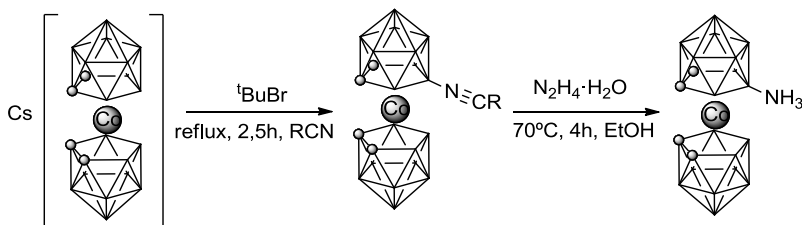
**Scheme 4.** Synthesis of the first metallocarboranes containing one or two B-N bonds.

In 1984,<sup>7</sup> another cobaltabisdicarbollide derivative with a B-N bond was obtained. The methodology was quite distant to the former ones. In this case the synthesis started from the iodonium bridged cobaltabisdicarbollide. This Lewis acid reacts in benzene at r.t with Lewis bases to form a set of internally charge compensated compounds. Derivatives containing pyridine, trimethylamine and ammonia bonded to B(8') of the cobaltabisdicarbollide are obtained after the nucleophilic attack for 24h of these bases on one of the two boron atoms connected to the iodonium. The iodo function remains in the final products on the B(8). Other Lewis bases containing sulfur, phosphorus, oxygen and carbon were used with good results. In 2010,<sup>2</sup> 8-I-8'-morpholine and 8-I-8'-pyridine-cobaltabisdicarbollide were produced following this strategy (Scheme 5).



**Scheme 5.** Formation of B-N coupling in a non-catalyzed reaction starting from the  $[\mu\text{-}8,8'\text{-I-}3,3'\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ .

B(8) substituted nitrilium and ammonium cobaltabisdicarbollide were obtained for the first time in 2009 by Grüner and *co.*<sup>8</sup> The reaction is a typical electrophilically induced nucleophilic substitution, EINS reaction, on boron. A strong Lewis acid, tert-butylbromide, was used as a hydride scavenger agent, and acetonitrile or benzonitrile was used as a Lewis base forming the isonitrile derivative (Scheme 6). This becomes a versatile precursor for the generation of a variety of other synthetically useful functional groups.

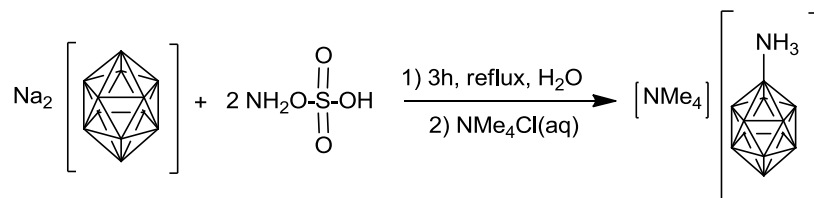


**Scheme 6.** Reaction to obtain the isonitrile derivative of cobaltabisdicarbollide (R= Me, Ph).

## 2.2.- B<sub>cluster</sub>-N bond formation on dodecaborate

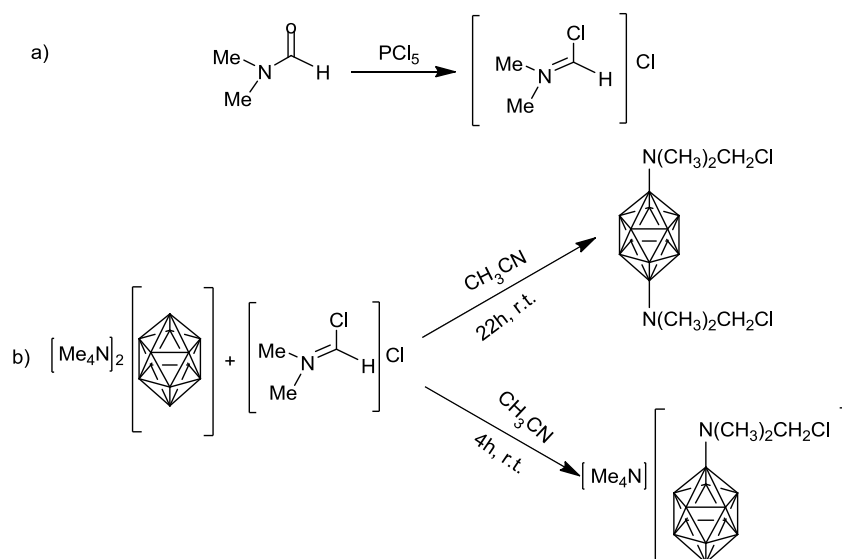
Hydroxylamine-*o*-sulfonic acid has been known as a reagent for the direct introduction of amino groups into aromatic compounds but an acid catalyst, usually  $\text{AlCl}_3$ , is necessary. Herthler and co-workers used this reagent in aqueous medium without acid catalyst to produce the mono- and di-substituted dodecaborate products.<sup>9</sup> Monosubstitution was

obtained at refluxing water during 3h, as tetramethylammonium salt in a 60% yield after recrystallization (Scheme 7). This derivative is one of the most important derivatives of dodecaborate and for this reason one of the most studied and modified.



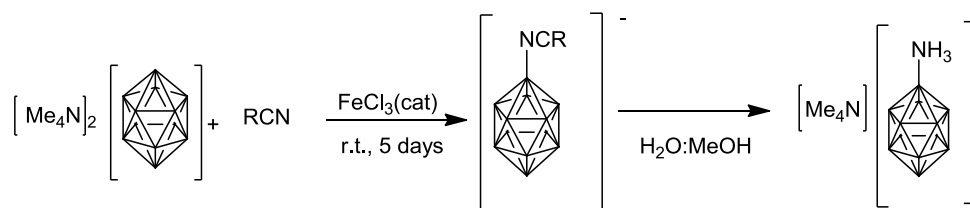
**Scheme 7.** Direct introduction of the  $\text{NH}_3$  moiety in dodecaborate.

Another interesting compound with a B-N bond was synthesized by the same authors.<sup>10</sup> The B-N bond was obtained by the reaction of the dodecaborate with the Vilsmeier-Haack reagent in acetonitrile at room temperature. As in the former reaction, a mixture of the mono- and di-substituted species were achieved (Scheme 8).



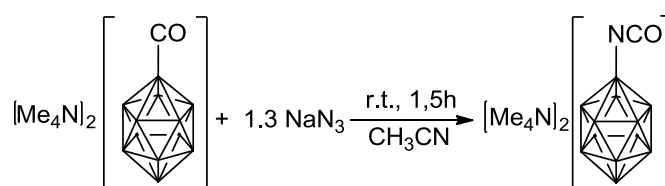
**Scheme 8.** a) Formation of the Vilsmeier-Haack reagent; b) synthesis of dodecaborate derivatives.

An alternative methodology for the synthesis of different amino derivatives of the dodecaborate dianion was employed by Norman *et al.*<sup>11</sup>  $\text{FeCl}_3$  was used as hydride scavenger and different nitriles were used as Lewis bases to generate several isonitrile compounds, which were hydrolyzed to generate the amino-dodecaborate (Scheme 9). The yield of these reactions ranged from poor to very poor.



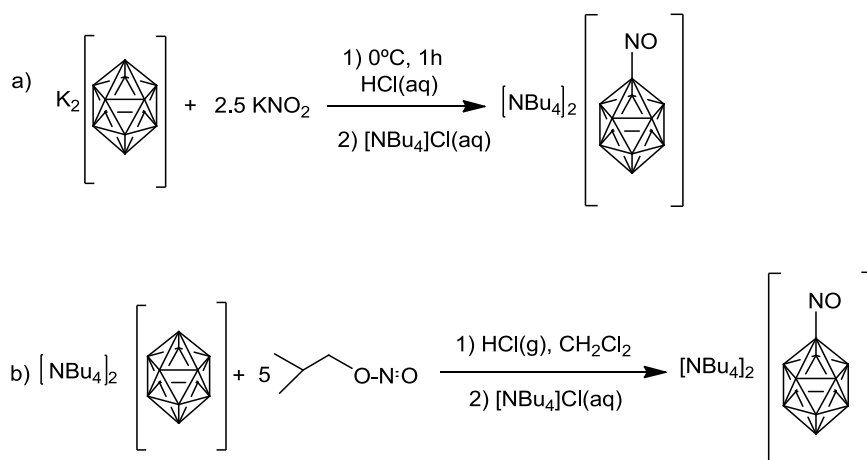
**Scheme 9.** Isonitrile and amine derivatives of dodecaborate from a simple reaction way (R= Me, Ph).

Another strategy to generate B-N coupling in dodecaborate derivatives is from monocarbonyl-dodecaborate, which can be obtained in good yield. It reacts with sodium azide in acetonitrile at room temperature to produce the isocyanate-dodecaborate shown in Scheme 10.<sup>12</sup>



**Scheme 10.** From B-C to B-N bond on dodecaborate chemistry.

In 2001,<sup>13</sup> nitrosation of the dodecaborate anion was done in aqueous and non-aqueous media. In aqueous media the nitrosation was performed with nitrous acid at low temperature and in non-aqueous solution with isoamyl nitrate and nitrosyl chloride (formed *in situ*); dry HCl was necessary for the non-aqueous reactions (Scheme 11b). The conditions were chosen for the preparation of mononitroso-dodecaborate anion (Scheme 11). The reduction with zinc in aqueous HCl of these intermediates leads to the aminododecaborate with really good yield, especially in aqueous media.



**Scheme 11.** Nitrosation of dodecaborate: a) in aqueous media, and b) organic media.

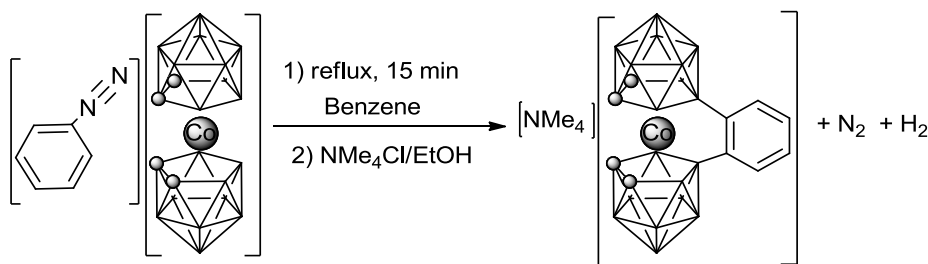
### 3.- Formation of B-C bond

Introducing organic fragments in boron clusters is highly relevant to broaden the scope of application of boron clusters. To this aim, it is required to produce in most of the occasions a B-C bond. The first source of inspiration arises from organic chemistry and, in particular, in the formation of C-C bonds. However, this expected analogy fails in many occasions or the results are non-expected. The conclusion is that it is not simple to extrapolate that what happens in organic chemistry parallels the boron clusters chemistry. Nucleophilic substitutions on C-X, are not the same for B-X. The B<sub>cluster</sub>-C coupling is the most important and well studied reaction on the derivatization of polyhedral boranes and carboranes, but not for this reason is easy.

#### 3.1.- B<sub>cluster</sub>-C bond formation on cobaltabisdicarbollide

In this section the substitution on the B atoms of the pristine metallocarborane is described. For this reason, the cobaltabisdicarbollide with B-C bonds that are the result of complexation of the *nido*-carborane species with CoCl<sub>2</sub> to generate the [Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] derivatives do not appear in this compilation.

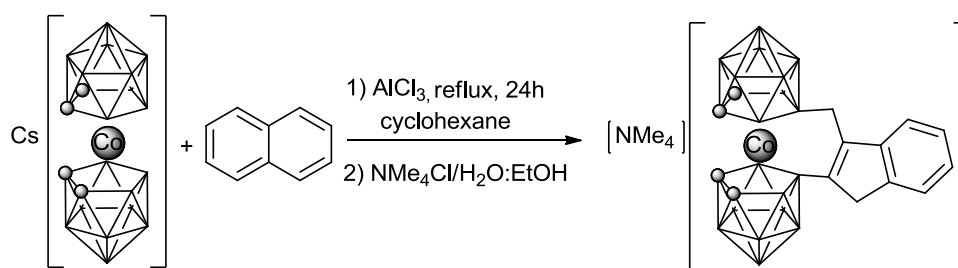
The first substitution on a vertex of cobaltabisdicarbollide resulting in a B-C bond was done in 1972, by Hawthorne *et al.*<sup>14</sup> It was accomplished by the thermal decomposition of aryl diazonium salts. The aryl group is thought to occupy a bridging position between the B(8) and B(8'). The reaction occurs by radical intermediates resulting in the decomposition of diazonium salts (Scheme 12).



**Scheme 12.** Reaction between cobaltabisdicarbollide and aryl diazonium salts.

As in *o*-carborane, some attempts to use Friedel-Crafts type reactions were done.<sup>15</sup> Refluxing cobaltabisdicarbollide in benzene in the presence of AlCl<sub>3</sub> yielded the 8,8'-bridged-benzene derivative as the major product. A Cs<sup>+</sup> sandwiched between two benzene rings was obtained as one of the minor products.

Using the same methodology to produce benzene bridged derivatives of cobaltabisdicarbollide, a bridging methyleneindenyl cobaltabisdicarbollide derivative was obtained upon the reaction of the starting metallacarborane with naphthalene in cyclohexane at reflux. The naphthalene experiences a rare carbon extrusion, eliminating one of the carbon atoms of the naphthalene bicycle (Scheme 13).<sup>16</sup> The mechanism for this rearrangement is not clear.

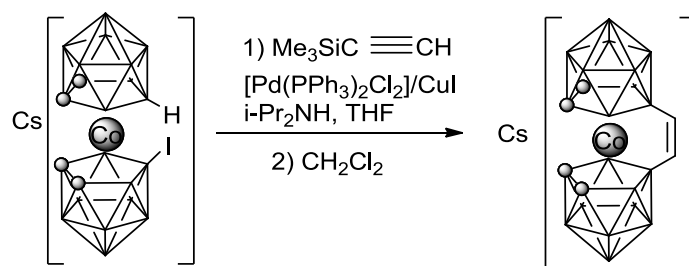


**Scheme 13.** Reaction conditions leading to a  $BC(sp^2)$  and  $BC(sp^3)$ .

Following a similar strategy, in 1997<sup>17</sup> 8-phenyl-cobaltabisdicarbollide,  $[8\text{-Ph-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$ , was produced in benzene in presence of dimethyl sulfate and concentrated sulfuric acid. In this case a Bronsted-acid was used instead of a Lewis acid.

In 1996<sup>18</sup> the hexamethylated derivative of cobaltabisdicarbollide was synthesized by Hawthorne and co., starting from the hexa-iodo derivative in presence of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  and  $\text{CuI}$ ; methyl magnesium bromide was used as a methylating agent in refluxing THF. It was the first example in which a palladium catalyzed reaction was applied on cobaltabisdicarbollide chemistry.

In 2003<sup>19</sup> and 2004<sup>20</sup>, different compounds were obtained with one or two B-C bonds using Kumada and Negishi type reactions. Compounds with alkyl, alkenyl and aryl substituents were produced in high yield starting from the 8-I-cobaltabisdicarbollide, in presence of a  $\text{Pd}(\text{II})$  catalyst and using different alkylating agents, Grignards reagents or organozinc compounds. 8-I-cobaltabisdicarbollide reacts in presence of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  and  $\text{CuI}$  in basic media with trimethylsilylacetylene producing an alkene-bridged cobaltabisdicarbollide (Scheme 14);<sup>21</sup> for the synthesis of this product it was needed that a hydroboration of the triple bond happened. This represented the first reported example of a hydroboration on a metallacarborane. In the same reaction a conjugated dialkene was produced that could be indicative of the participation of the cluster in a type of zip reaction.



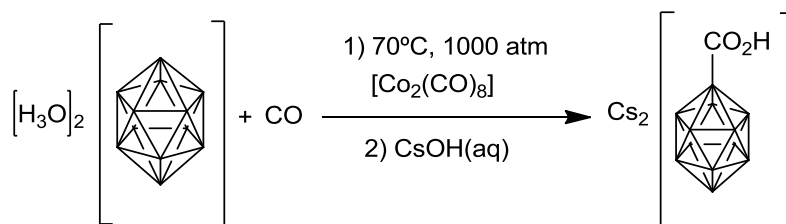
**Scheme 14.** Reaction between 8-I-cobaltabisdicarbollide and trimethylsilylacetylene.

The iodonium-bridged cobaltabisdicarbollide was employed to activate the C-H in arenes.<sup>2</sup> As in the case of B-P and B-N formation, this Lewis acid reacts with sterically and non-sterically hindered Lewis bases such as benzene, toluene and mesitylene. The reaction is non-catalyzed, has a good yield and represents an easy way to generate the B-C bond, but the B-I is retained on the new compound.

In 2011,<sup>22</sup> the Heck reaction was applied to cobaltabisdicarbollide chemistry. Starting from [8-I-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)], catalytic amounts of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> induced in basic media (lutidine as a non-nucleophilic base) a cascade of B<sub>cluster</sub>-C<sub>vinyl</sub> couplings that produces multiple B-C bonds between cobaltabisdicarbollide and different styrene derivatives, hexene and dodecene. In this case, indirect B-H activation by palladium was reported for the first time on this metallacarborane cluster.

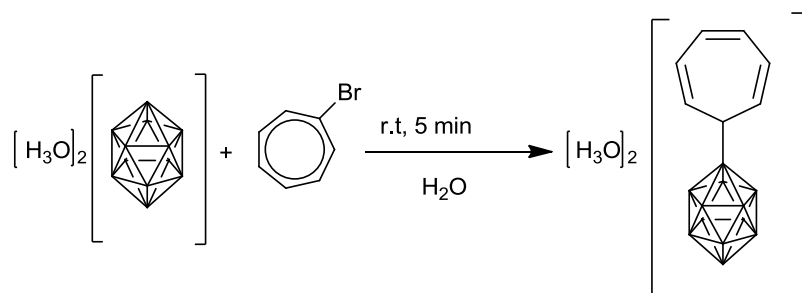
### 3.2.- B<sub>cluster</sub>-C bond formation on dodecaborate

The first attempt to produce a B-C bond on [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> was done in 1964 by Muetterties *et al.*<sup>23</sup> Dodecaborate reacts under strong acid conditions with carbon monoxide to form a mixture of mono- and di-carboxylic derivatives. In aqueous solutions, there appears to exist an equilibrium between the carbonyl and carboxylic form. The yield was improved later, by using the hydrated salt of dodecaborate at 1000 atm of CO with catalytic amounts of Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (Scheme 43).<sup>24</sup> The carboxylic acid was obtained in good yield.



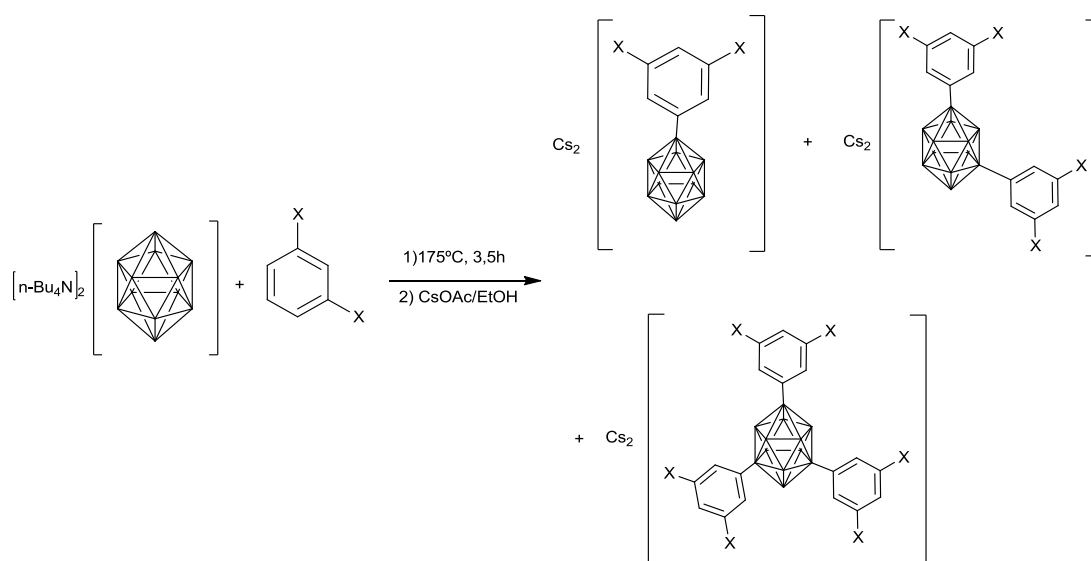
**Scheme 15.** Reaction conditions to improve the first synthesis of a B-C derivative of dodecaborate.

A dodecaborate derivative with a B-C bond was obtained by reaction of the tropylium cation in water, as shown in Scheme 44.<sup>25</sup>



**Scheme 16.** Easy synthesis of a B-C dodecaborate derivative.

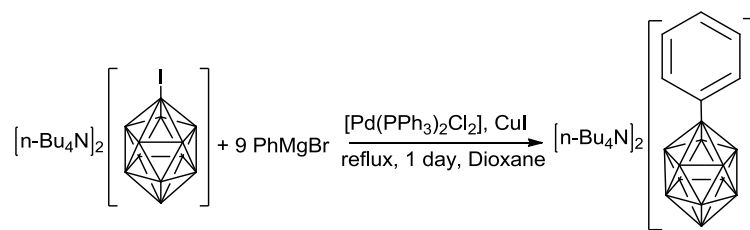
At 175°C some mono, di and trisubstituted aryl derivatives of  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  were obtained by the reaction of dodecaborate with halobenzenes in a solvent free reaction (Scheme 17).<sup>26</sup> No acid and no metal were necessary to activate the B-H bond to form the B-C bond.



**Scheme 17.** Reaction and products obtained in a no acid and no metal catalyzed reaction to obtain B-C bond in dodecaborate chemistry (X= Cl, Br)

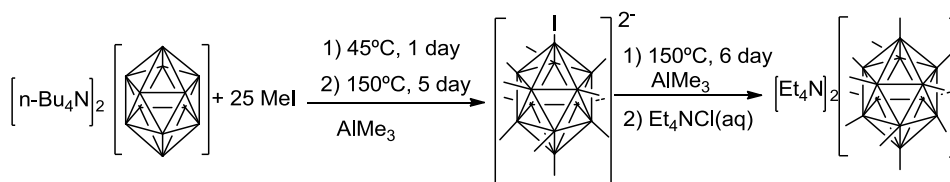
The Kumada-type reaction was also used to obtain B-C coupling in dodecaborate derivatives.<sup>27</sup> The  $[B_{12}H_{11}]^{2-}$  dianion reacted with Grignard reagents in the presence of catalytic amounts of Pd complexes to lead to alkyl and aryl products (Scheme 18). The proposed catalytic cycle described in this work was very similar to the typical organic mechanism proposed for these catalytic reactions.





**Scheme 18.** Reaction to obtain the B-C coupling in dodecaborate starting from the mono-iodo-dodecaborate.

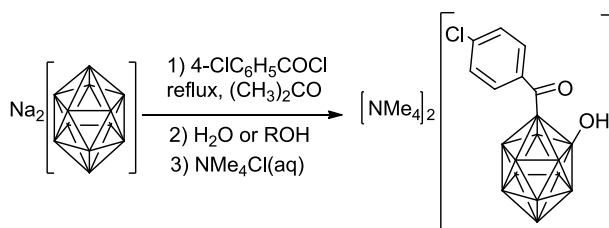
Completely methylated dodecaborate,  $[B_{12}(CH_3)_{12}]^{2-}$ , was produced by the reaction of  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  with  $AlMe_3$ /MeI as strong alkylating agents, in harsh conditions (refluxing alkylating agent as a solvent) and long time (11 days) (Scheme 19).<sup>28</sup> The electronic properties of this compound are notable; by electrochemical methods a blue radical species was obtained that could be of importance in charge-transfer reactions.



**Scheme 19.** Reactions to form the completely methylated dodecaborate.

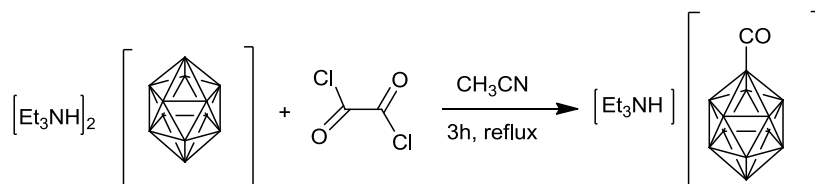
Some reactions for the formation of B-C bonds on dodecaborate were already reviewed in a paper by Gabel *et al.*<sup>29</sup> Some reactions with carbocations, reactions using Friedel-Crafts conditions and Pd-catalyzed Grignards reactions from monoiodo-dodecaborate were compiled therein.

Derivatives of the dodecaborate anion containing the carbonyl and hydroxyl functions were prepared from different aromatic acylchlorides in boiling acetone.<sup>30</sup> The reaction of  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  with  $RCOCl$  ( $R = \text{aryl}$ ) led to the formation of a species that contains a B-CO bond (Scheme 20). After heating, hydrogen was eliminated and the  $C=O$  reacts with a  $B^+$  to give a B-O bond. Finally, hydrolysis of this intermediate with  $H_2O$  or  $ROH$  leads to the final compound. When aliphatic acylchlorides were used, a mixture of products was obtained.



**Scheme 20.** B-C and B-O formation in dodecaborate.

In 2009,<sup>31</sup> a high yield reaction to produce pure mono-carbonyldodecaborate was described, which consists in the reaction of  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  with  $(\text{COCl})_2$  in acetonitrile at reflux (Scheme 21). The carbonyl dodecaborate is an interesting starting material for many bio applications. It is very well known the reactivity of carbonyl and carboxyl groups in organic chemistry, therefore attractive compounds can be obtained by the reaction between biosubstrates and carbonyl or carboxyl dodecaborate derivatives.



**Scheme 21.** Reaction conditions to produce the B-CO bond in  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  in high yield and mild conditions.

### III.- BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> A. Franken, J. Plešek, J. Fusek and M. Semrau *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1997**, *62*, 1070
- <sup>2</sup> V. I. Bregadze, I. D. Kosenko, I. A. Lobanova, Z. A. Starikova, I. A. Godovikov and I. B. Sivaev, *Organometallics*, **2010**, *29*, 5366
- <sup>3</sup> a) S. A. Jasper Jr., R. B. Jones, J. Mattern, J. C. Huffman and Lee J. Todd, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5620 b) S. A. Jasper Jr., J. Mattern, J. C. Huffman and L. J. Todd, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 3793
- <sup>4</sup> R. Bernard, D. Cornua, D. Luneau, D. Naoufal, J.P. Scharff and P. Miele, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 2745
- <sup>5</sup> J. Plešek, S. Hermánek, L. J. Todd and W. F. Wright, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1976**, *41*, 3509
- <sup>6</sup> J. Plešek, F. H. Rajabi, V. Vangani and J. Fusek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1994**, *59*, 1326-1336
- <sup>7</sup> J. Plešek, B. Štíbr and S. Heřmánek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1984**, *49*, 1492
- <sup>8</sup> V. Sícha, J. Plešek, M. Kvícalová, I. Cisarova and B. Grüner, *Dalton Trans.*, **2009**, 851
- <sup>9</sup> W. R. Hertler and M. S. Raasch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 3661
- <sup>10</sup> W. R. Hertler, *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 1195
- <sup>11</sup> A. H. Norman and A. Kaczmarczyk, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 2313
- <sup>12</sup> F. Alam, A. H. Soloway, R. F. Barth, N. Mafunet, D. M. Adams and W. H. Knoths, *J. Med. Chem.*, **1989**, *32*, 2326
- <sup>13</sup> K. Y. Zhizhin, N. A. Votina, L. V. Goeva and N. T. Kuznetsov, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2001**, *27*, 625
- <sup>14</sup> A) J. N. Francis, C. J. Jones and M. F. Hawthorne; *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *14*, 4878
- <sup>15</sup> J. Plešek and S. Hermanek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1977**, *43*, 1325
- <sup>16</sup> A. Franken, J. Plešek and C. Nachtigal, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1997**, *62*, 746
- <sup>17</sup> **J. Plešek, S. Heřmánek, A. Franken, I. Císařová and C. Nachtigal**; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1997**, *62*, 47
- <sup>18</sup> M. D. Mortimer, C. B. Knobler and M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 5750
- <sup>19</sup> I. Rojo, F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivek and R. Sillan, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4311

- <sup>20</sup> I. P. Beletskayaa, V. I. Bregadze, V. A. Ivushkin, P. V. Petrovskii, I. B. Sivaev b, S. Sjöberg and G. G. Zhigareva, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 2920
- <sup>21</sup> I. Rojo, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää and Clara Viñas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14720
- <sup>22</sup> P. Farràs, D.O. Britos, C. Viñas and F. Teixidor, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 2525
- <sup>23</sup> W. H. Knoth, J. C. Sauer, H. C. Miller and L. Muttterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 115
- <sup>24</sup> W. H. Knoth, J. C. Sauer, J. H. Balthis, H. C. Miller and E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 13, 4842
- <sup>25</sup> A. B. Harmon, K. M. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**; 17, 4093
- <sup>26</sup> R. Bismarck and W. Preetz, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 418, 147
- <sup>27</sup> T. Peymann, C. B. Knobler and M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 1544
- <sup>28</sup> T. Peymann, C. B. Knobler and M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5601
- <sup>29</sup> D. Gabel, S. Mai and O. Perleberg, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 581, 45
- <sup>30</sup> A. Semioshkin, B. Brellochs and V. Bregadze, *Polyhedron*, **2004**, 23, 2135
- <sup>31</sup> D. S. Wilbur, M. K. Chyan, D. K. Hamlin and M. A. Perry, *Bioconjugate Chem.*, **2009**, 20, 591

## II.- OBJECTIUS

Amb la finalitat de l'aplicació dels clústers de bor calia com a objectiu inicial la síntesi i caracterització de nous derivats en els àtoms de bor de dos dels més estudiats clústers de bor, el dodecaborat, **[1]**, i el cobalta-bis(dicarballur), **[2]**.

La funcionalització sobre tots els àtoms de bor del **[1]** es durà a terme en una de les vessants de la tesi, amb la mirada posada a treballar amb aquest(s) derivats com a radioopacs per a ciments ossis i com a core de dendrímers.

En un altre vessant es treballarà en la substitució d'un o dos àtoms de bor del **[2]**. Trobar camins de síntesi per assolir aquestes substitucions és important per la possible aplicació d'aquests compostos de bor en nous materials moleculars, i en medicina.

Per això es volen sintetitzar compostos amb enllaç B-C, si pot ser amb substrats orgànics aromàtics per tenir un sistema conjugat i que puguin ser necessaris quan es necessitin sondes electroquímiques o pel transport molecular d'electrons. Cal dir que l'enllaç B-C pot ser utilitzat per incloure els clústers de bor en estructures orgàniques més habituals en l'àrea de l'electrònica molecular.

Amb finalitats similars i per ésser aplicats com a colorants per efectes electrocròmics es vol aconseguir l'enllaç B-N sobre el **[2]**. Existeixen poques reaccions que condueixin a aquest enllaç i per tant caldrà fer un gran esforç de síntesi per desenvolupar-ne un mètode adequat.

A fi d'aplicar el **[2]** en catàlisi, s'ha pensat en sintetitzar per primer cop un derivat de **[2]** amb un enllaç B-P. Fins ara els mètodes de síntesi disponibles només han conduït a sals quaternàries que no poden ser aplicades com a lligands en catàlisi. Com en el cas del B-N, caldrà trobar un nou mètode de síntesi per formar l'enllaç B-P.

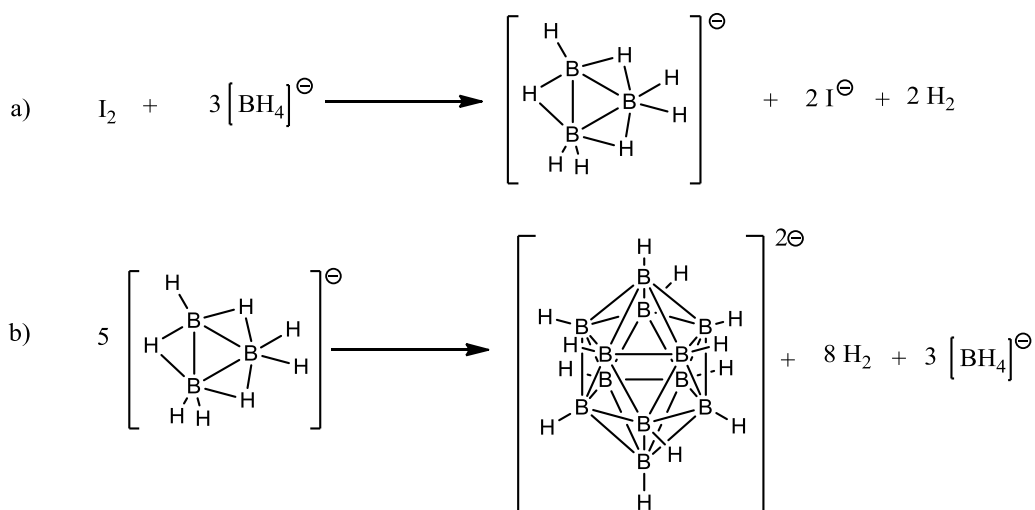
***COS DE LA TESI***

## **1. ANIÓ DODECABORAT: SÍNTESI, HALOGENACIÓ I BESCANVI DE CATIONS**

L'anió dodecaborat,  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , **[1]**, és un anió capaç de resistir molt bé condicions químiques i físiques adverses, per aquest fet és un bon candidat per a ser aplicat en el camp dels materials. Aquest compost, com molts borans i carborans són de difícil accés comercial i en molts casos són molt cars. Per aquest motiu un dels punts importants de la tesi és la síntesi del clúster en els nostres laboratoris. La síntesi ja descrita per Carsten Knapp and co,<sup>1</sup> ha estat la que hem utilitzat amb unes lleugeres modificacions. La síntesi d'aquest compost també ha estat duta a terme per primer cop en estat sòlid. Per millorar les propietats físiques del clúster es pot halogenar; es coneix que la completa halogenació del clúster millora aquestes propietats. A més a més, les halogenacions són reaccions molt conegudes sobre el **[1]** i en el cas d'una halogenació limitada poden permetre una posterior reactivitat més fàcil de dur a terme que no pas partint d'un B-H. Un altre punt important i que pot marcar la seva reactivitat és la solubilitat en diferents dissolvents, aquesta és totalment depenent dels cations que acompanyen aquest anió; per tant és molt important escollir els cations que acompanyen aquest dianió per les diferents propietats que es vulguin aconseguir.

### **1.1.- Síntesi del $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ en dissolució**

Des de la seva descoberta l'any 1960,<sup>2</sup> hi ha hagut diferents mètodes i estratègies per sintetitzar l'anió **[1]**. La majoria d'elles impliquen l'ús de borans molt reactius i per tant unes mesures de seguretat i reactivitat molt estrictes, o bé de substrats de preu molt elevat.<sup>3</sup> En la última dècada, s'ha treballat amb reactius més habituals i de menor perillositat. Així s'ha arribat a aconseguir la síntesi del **[1]** partint de reactius que podem trobar en qualsevol laboratori com són el  $NaBH_4$  i el  $I_2$ . Aquest dos reactius reaccionen sota atmosfera de  $N_2$  en diglima a 100 °C per donar com a producte el  $NaB_3H_8$ . Aquest borà té un esquelet triangular i recorda cadascuna de les cares dels poliedres de borans i carborans (esquema 1.1), així podríem dir que és la unitat mínima necessària per la síntesi de clústers de bor superiors com és l'anió **[1]**. Aquest borà de tres vèrtex s'oxida per termòlisi al pujar la temperatura fins a la de reflux de la diglima, 162 °C, durant 16 h per arribar a obtenir el  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ . Llavors es fa precipitar com a sal de trietilamoni,  $(Et_3NH)_2[B_{12}H_{12}]$ , ja que és una forma que facilita fer el canvi de catió per altres cations d'origen orgànic o inorgànic.



**Esquema 1.1.** Etapes i síntesi del  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  partint del  $NaBH_4$  i el  $I_2$ .

La reacció s'ha fet diferents vegades i s'ha observat que dos punts molt importants són l'agitació i la descomposició tèrmica del triborà(8). La reacció experimenta una notable millora del rendiment a l'utilitzar un sistema d'agitació mecànic per comptes d'un de magnètic. El sistema que es munta per dur a terme la reacció es mostra a la figura 1.1. Un altre punt molt important es la descomposició tèrmica, hem de tenir un sistema que pugui oferir-nos la temperatura desitjada, amb aquesta finalitat s'utilitzen mantes de calor en lloc de banys d'oli en aquesta segona part de la síntesi. Tot i que no permeten regular la temperatura tan bé, si permeten el reflux de la diglima.



**Figura 1.1.** Muntatge del sistema per sintetitzar el  $[B_3H_8]$ , primera part de la síntesi del  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ .



El compost es caracteritza amb els mètodes ja emprats en la síntesi no modificada del **[1]** i tots els valors obtinguts coincideixen. El  $^{11}\text{B}$ -RMN i el IR són molt importants per a la caracterització del **[1]**, així com també ho són per a la resta de borans, carborans i metal·lacarborans. La distribució de pics en el  $^{11}\text{B}$ -RMN és necessària per veure si tenim el producte pur o si tenim algun tipus de substitució o impuresa resultant de la termòlisi. El  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  té tots els B-H equivalents degut a la disposició espacial icosaèdrica, així doncs en el  $^{11}\text{B}$ -RMN veiem un doblet a -15.6 ppm, que és degut a la interacció entre el  $^{11}\text{B}$  i el  $^1\text{H}$  ( $I = 1/2$ ). Si tenim, per exemple, una substitució d'un B-H tenim una distribució de pics 1:5:5:1, al tenir disubstitució, segons l'orientació dels substituents es poden tenir diferents patrons de distribució de pics (substitució 1,2; 1,7 ó 1,12). Si l'àtom que substitueix el H té un nombre de spin superior a  $\frac{1}{2}$  veurem com a singlet el B substituït. El IR ofereix sobretot informació qualitativa, és a dir, no podem dir el tipus de substitució, però sí que podem confirmar la presència de clústers de bor ja que el senyal B-H està molt ben definit a prop de  $2550\text{ cm}^{-1}$ , sol ser un senyal molt punxegut i intens.

### **1.2.- Síntesi del $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ en estat sòlid relació amb l'emmagatzematge d'hidrogen**

Com s'ha comentat a l'apartat anterior, el  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  és producte de la descomposició tèrmica del  $\text{NaB}_3\text{H}_8$  (esquema 1.1, b). Així doncs, sembla que la síntesi s'ha de poder dur a terme en absència de dissolvent emprant una reacció en estat sòlid. Amb aquesta finalitat i per estudiar una mica més la reacció de formació de l'anió **[1]**, es porta a terme aquesta síntesi.

En un tub de pyrex s'introdueix el  $\text{NaB}_3\text{H}_8$  i es posa al buit durant 15 min. En aquest moment el tub es segella i s'introdueix en un forn a  $170\text{ }^\circ\text{C}$  durant 16 h. Aquest procés és anàleg al que es fa en dissolució. Al finalitzar la reacció s'observa un sòlid blanc cristal·lí a l'interior del tub. El tub s'obre i s'hi detecta una sobrepressió, probablement deguda al despreniment d'hidrogen que es dona en la reacció. El sòlid blanc obtingut es dissol en  $\text{CDCl}_3$  i se li realitza el  $^{11}\text{B}$ -RMN. El resultat coincideix a la perfecció amb el de la síntesi en diglima. Així doncs, gràcies a aquesta tècnica s'obté, com s'havia intuït pel mecanisme de reacció, la sal sòdica de l'anió **[1]** amb un rendiment quantitatiu.

Les mateixes condicions de reacció s'apliquen amb el  $\text{NaBH}_4$  per veure si pot haver-hi una conversió directe d'aquest a **[1]**. En aquest cas, el tub s'obre amb molt de compte sota atmosfera de nitrogen. A l'afegir el  $\text{CDCl}_3$  s'observa un bombolleig i un escalfament de la mostra. En l'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN només s'observa el senyal del  $\text{NaBH}_4$ , tot i això hi ha un sòlid blanc no soluble en aquest dissolvent. Es fa l'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN en aigua d'aquest sòlid insoluble en  $\text{CDCl}_3$  i s'observa que són derivats borats, és a dir amb enllaços B-O en lloc de

borans, B-H. Així doncs aquest segon experiment no permet obtenir en aquestes condicions el **[1]** a partir de l' hidru de bor i sodi.

Aquesta síntesi en estat sòlid té interès sobretot des que es relacionen les salts del **[1]** amb un possible pou de potencial. De la mateixa manera que qualsevol compost orgànic condueix al  $\text{CO}_2$  quan s'oxida, també sembla que qualsevol hidru de bor pot conduir al **[1]** quan es sotmet a termòlisi.<sup>4</sup> Per estudiar els productes derivats de la descomposició del  $\text{NaBH}_4$  i del  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ , es van fer col·laboracions amb diferents institucions i disciplines (*ETH Zürich, Lab Inorganic Chemistry* de Suïssa, *Departament de Física de la Universitat Autònoma de Barcelona, Institute of Materials Research, Materials Technology, Helmholtz-Zentrum Geesthacht Zentrum fur Material* d'Alemania, *IFW Dresden*; i el *Institute for Metallic Materials*, d'Alemania). Químics teòrics, físics i químics sintètics dels clústers de bor permeten donar explicació de forma experimental i teòrica a diferents descomposicions de tetrahidroborans i avançar així amb l'aplicació dels borans com a possibles vectors d'hidrogen.

El sistema  $\text{NaBH}_4$  i  $\text{MgH}_2$  amb estequiometria 2:1 respectivament, s'estudia amb la finalitat d'observar la deshidrogenació i la rehidrogenació per veure la reversibilitat del sistema.<sup>5</sup> Després de diferents cicles s'acumula un sòlid blanc cristal·lí. Per conèixer la naturalesa d'aquest sòlid, en un primer moment es duu a terme un estudi de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  Angle Màgic de Gir en Estat Sòlid (MAS- $^{11}\text{B}$ -RMN). En aquest espectre es poden observar diferents espècies que contenen bor i s'identifiquen tal com es veu en la figura 1.2. Com es pot observar a l'espectre el senyal característic del  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  és un dels que hi apareix. L'anió **[1]** en forma de salt sòdica és altament estable ( $\text{AH}_f^0$  (monoclínic) = 1086.19 KJ/mol) i en les proves experimentals dutes a terme a MAT-GAS es comprova que no es capaç de emmagatzemar hidrogen en les condicions de 500 °C i 50 bar. Així, aquest pot ser un dels productes limitant de la reversibilitat del procés. D'aquesta forma es pot considerar com un producte final i no com un intermedi de la reacció.

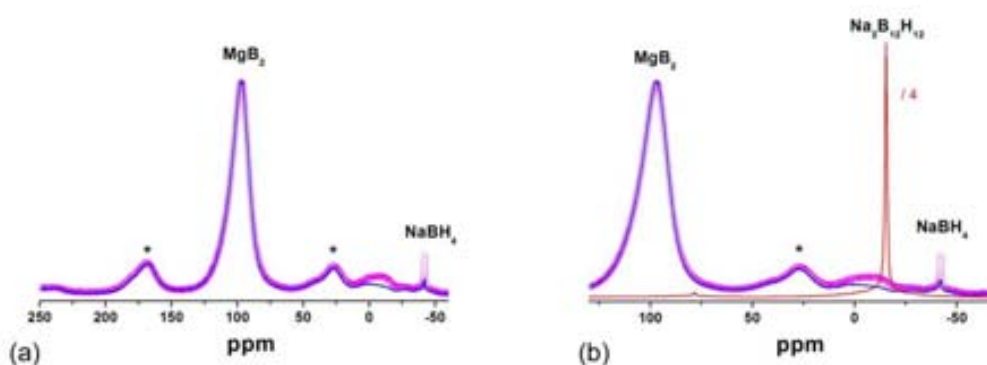
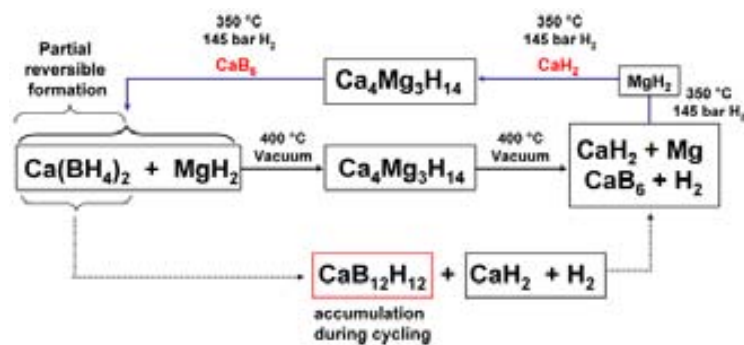


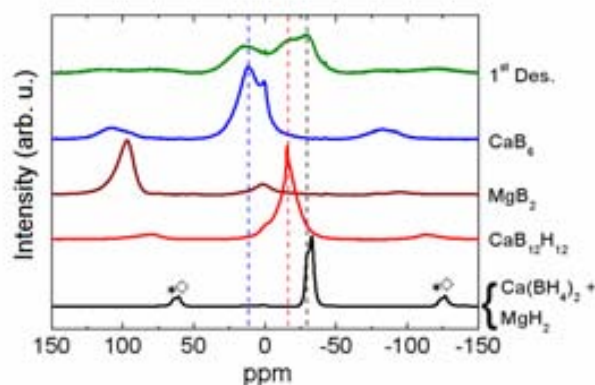
Figura 1.2.  $^{11}\text{B}$ -RMN dels productes obtinguts després d'uns cicles de absorció-desorció del sistema  $\text{NaBH}_4$  i  $\text{MgH}_2$ .

Quelcom similar passa a l'estudiar el sistema  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$ , dissenyat també per poder ser una font d'emmagatzematge i transport d'hidrogen.<sup>6</sup> La formació de les diferents espècies al deshidrogenar i rehidrogenar aquest *composite* es mostren a la esquema 1.2, on ja s'observa que de la mateixa manera que en el cas anterior s'obté el [1] com a producte limitant del procés i que com anteriorment es va acumulant cicle rere cicle.



**Esquema 1.2.** Reaccions de deshidrogenació i rehidrogenació del *composite*  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$

Les evidències de formació de  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  es donen a l'observar l'espectre MAS-<sup>11</sup>B-RMN, figura 1.3. En aquest cas s'observen tres senyals amples que no semblen estar relacionats entre ells i que per tant presumiblement corresponen com a mínim a tres compostos que contenen bor. A 16 ppm el  $\text{CaB}_6$  (blau), a -15.6 el  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  (vermell) i a -30 ppm el  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  residual (negre).



**Figura 1.3.** <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} MAS-NMR espectre a temperatura ambient del  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  després de la primera desorció a 400 °C al buit. Es poden observar les tres espècies que contenen bor.

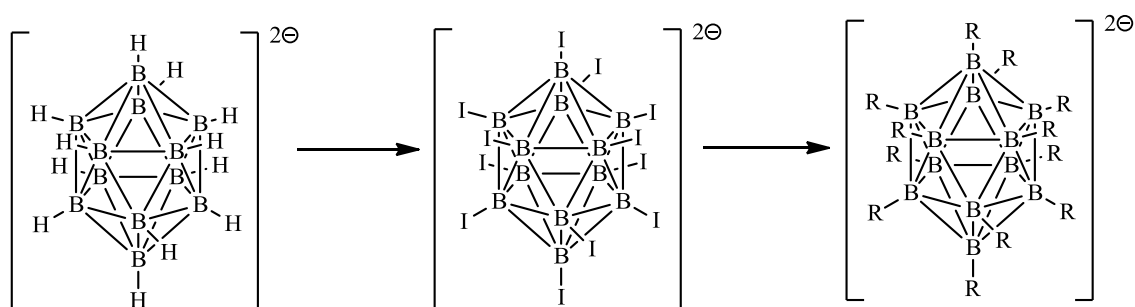
Els dos intermedis que s'observen són deguts a que el borohidruir inicial descomposa donant  $\text{H}_2$  i  $\text{CaH}_2$  per dues vies diferents, en una d'elles (esquema 1.2 via a)) es forma el  $\text{CaB}_6$  que ofereix reversibilitat al sistema i en l'altre (esquema 1.2 via b)) el  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ , que limita la

reversibilitat de la reacció. La formació dels dos intermedis no és sorprenent a l'observar que el valor de les entalpies de formació són molt similars, tant sols difereixen en 2 KJ/mol (37.04 i 39.2 KJ/mol, respectivament).

Amb aquests treballs doncs es demostra i confirma experimentalment per primer cop que el **[1]** és un dels productes de descomposició del  $\text{BH}_4^-$  en presència d'altres hidrurs i que probablement pot ser el pas limitant per emprar aquests tetrahidrurs de bor com a vectors d'hidrogen.

### 1.3.- Perhalogenació del $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$

La perhalogenació del **[1]** es duu a terme amb dues finalitats. Una és fer-lo més resistent químicament a la oxidació o la degradació en medi àcid fort.<sup>7</sup> Per l'extracció de radionúclids en el tractament de diversos residus nuclears s'utilitzen condicions químiques molt dures i per evitar l'oxidació o descomposició dels borans utilitzats, es substitueixen tant com ho permetin les condicions de síntesi el màxim nombre de grups B-H per B-X. Una altra raó és perquè els grups B-X (X= Br, I) són més fàcils de derivatitzar que els B-H per a posteriors aplicacions.<sup>8</sup> Així doncs podem fer del  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  un *core* de dendrímers amb 12 possibles branques i amb una distribució espacial en 3D i com a mínim dues càrregues negatives; aquest *core* tindria unes propietats molt diferents a les que pot oferir cap substrat orgànic.<sup>9</sup> Per aquest motiu es ioda completament el dianió **[1]**.



**Esquema 1.3.** Figura que mostra la possible aplicabilitat del **[1]** com a core dendrimèric.

Un altre possible ús d'aquest substrat iodat resulta de l'elevada quantitat de iode per unitat de pes de producte; això li podria permetre d'ésser aplicat en el camp dels ciments ossis com a marcador per a raigs X.<sup>10</sup> Aquest fet, l'elevat contingut de iode, combinat amb el catió bari

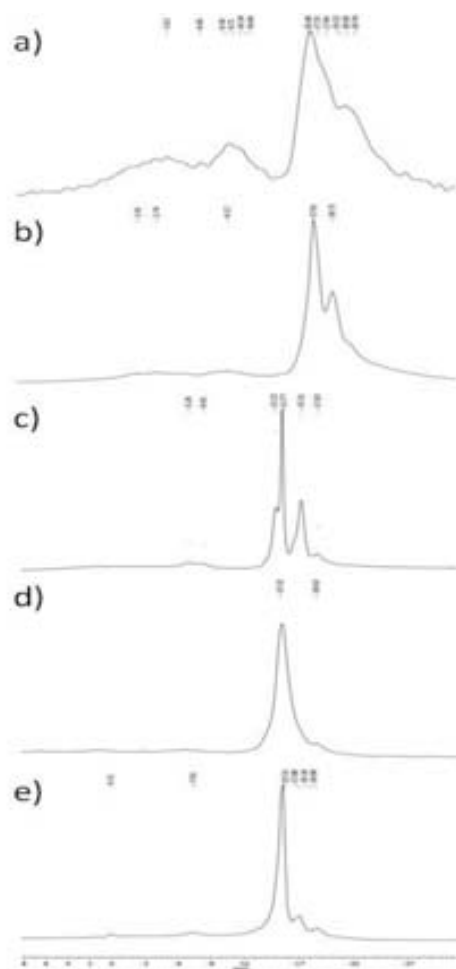
podria ser un bon material per a la formació dels esmentats ciments. En aquesta aplicació ja s'hi va dedicar el grup de recerca al que jo pertanyo utilitzant derivats iodats del carborà.<sup>11</sup>

En el grup d'investigació de Materials supramoleculars i catàlisi de l'ICMAB-CSIC tenien ja molta experiència amb la iodació en estat sòlid<sup>12</sup> i per aquest fet es va escollir aquesta via de síntesi per aconseguir el  $[B_{12}I_{12}]^2$ , **[4]**. Com a agent iodant per la síntesi en dissolució s'utilitza el ICl,<sup>13</sup> un agent molt oxidant i corrosiu; per eliminar aquests efectes indesitjats i evitar al màxim la reacció de cloració, en el grup s'empra molt el iode o la N-iodosuccinimida. El primer a ser escollit és el  $I_2$ . El iode és un reactiu que a l'utilitzar-lo en excés és fàcil de recuperar per sublimació i que per tant ofereix una elevada eficiència atòmica que conjuntament amb el no ús de dissolvent ofereix unes condicions de síntesi mediambientals molt atractives. Les síntesis en estat sòlid utilitzant iode es duen a terme en un tub segellat i les reaccions ocorren dins un forn. Aquest tub segellat ha de tenir un gruix de paret suficient i llargada adequada a la quantitat de reactius utilitzats per aguantar la pressió, per aquest motiu els tubs es tallen i segellen als nostres laboratoris. El iode en diferents proporcions, 1, 2, 3, 6, 12 i 20 eqs, i el  $Na_2[B_{12}H_{12}]$  ben sec, es pesen i posen dins el tub. Aquesta mescla es deixa al buit durant 20 min en un bany de  $N_2$  líquid, per evitar la sublimació del iode. Llavors el tub es segella i es deixa arribar a temperatura ambient (figura 1.4). Arribats a aquest punt el tub s'introdueix en el forn de reacció a una determinada temperatura, entre 150-250 °C i es deixa allà durant un temps determinat, entre 1-6 h.



**Figura 1.4.** Fotografia en el moment de segellar un tub abans de ser introduït al forn, que també es pot apreciar a l'esquerra de la fotografia.

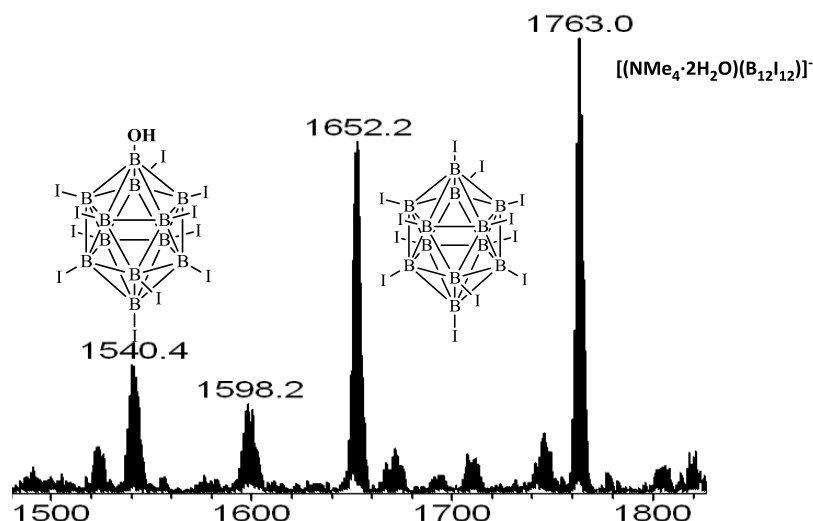
De l'estudi en un seguit de condicions de reacció del qual se'n va deduir que i el millor resultat, amb una conversió pràcticament total, s'obté a l'utilitzar 12 eqs de  $I_2$  a 250 °C en 3.5 h. El cru de reacció a l'IR no presenta bandes a la zona dels B-H, per tant es pot dir que es té una completa substitució dels B-H per B-I. Per aconseguir el producte pur a partir del cru de reacció s'han fet tractaments similars a altres d'emprats ja en el nostre grup per reaccions amb iode en estat sòlid i d'altres emprats en derivats del **[1]**.<sup>14</sup> El tractament més idoni és, en un primer moment, sublimar el iode (aquest iode podrà tornar a ser utilitzat en altres reaccions). Llavors queda un producte pastós que es dissol en aigua; aquesta solució pren un color groguenc probablement degut a traces de iode que romanen en el producte. Per eliminar el iode s'afegeix gota a gota, en un bany de gel, una solució saturada de  $Na_2S_2O_3$  fins que esdevé incolora. En aquest moment s'afegeix una dissolució concentrada de  $NMe_4Cl$ , es filtra el precipitat blanc obtingut i es deixa assecar a l'aire. Aquest precipitat es recristal·litza en una mescla 1:1  $H_2O:ACN$ . Tot i que hi ha una conversió del 100 % en la reacció, tot el procés de purificació causa que el rendiment es vegi disminuït. Així s'observa una impuresa amb una proporció 75:25 entre  $[B_{12}I_{12}]^{2-}$  i aquest nou producte. La impuresa presenta un espectre de  $^{11}B$ -RMN on apareix una distribució de senyals similar al **[1]** mono-substituït; en aquest cas probablement tenim 11 B-I i un vèrtex que no és B-I, tot i que amb aquest espectre no podem determinar exactament quin derivat és. Aquesta impuresa es dona probablement per l'ús del reductor per eliminar el petit excés que romà de  $I_2$  en la dissolució aquosa i no n'ha estat possible la separació en les nostres mans. Tot i això és el que millor rendiment ens ha ofert i el podem considerar relativament elevat i per tant un mètode de síntesi correcte. En la figura que es mostra a continuació es pot observar l'evolució de la reacció en les condicions optimitzades de temps i temperatura en funció dels equivalents de iode i es mostra l'espectre del producte pur i del producte final que conté la mescla de dues espècies iodades.



**Figura 1.5.** Seguiment per  $^{11}\text{B}$ -RMN del compost  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ . a) 1 eq, b) 2 eq, c) 6 eq, d) 12 eq, i e) producte després del purificació on s'aprecia l'impuresa.

El productes resultants es caracteritzen per les tècniques de  $^{11}\text{B}$ -RMN, IR i ESI. La més significativa és el  $^{11}\text{B}$ -RMN; en aquest cas el valor del senyal no difereix molt del producte de partida però sí que ho fa la forma. En el  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  degut a l'acoblament del B amb el H, s'observa en el  $^{11}\text{B}$ -RMN un desdoblament del senyal. En canvi, en el  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  aquest senyal és un singlet, fet que indica la desaparició de l'enllaç B-H i la formació d'un nou enllaç amb àtoms de spin nuclear superior a  $1/2$  com són el iode o el clor. Com es pot veure a la figura 1.5 en el seguiment de la reacció de periodació, el producte periodat té un únic senyal a ppm  $-15.32$  ppm en el  $^{11}\text{B}$ -RMN, ja que totes les posicions són equivalents, en el  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN també se n'observa una de sola.

L'espectroscòpia IR en aquests casos també és molt informativa, ja que és fàcil veure que no apareix el senyal a aproximadament  $2550\text{ cm}^{-1}$  que indicaria la presència de B-H's. Una altra caracterització determinant és per masses ESI, on veiem un pic amb el valor  $m/z$  1652.2 que es correspon al compost  $\text{H}[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ , aquest valor encaixa amb el valor teòric.



**Figura 1.6.** Espectre de l'ESI de la mescla obtinguda al final de la síntesi del  $[B_{12}I_{12}]^{2-}$ .

També hi ha un senyal a  $m/z$  de 1540.4, probablement degut a l'impuresa de la que s'ha parlat i que no ha estat possible separar; aquesta massa es correspon amb el producte que conté 11 i un OH. Així doncs la impuresa és el  $[B_{12}I_{11}(OH)]^{2-}$ . A 110.8 unitats més tenim un altre senyal amb una alçada considerable que es correspon perfectament amb el producte derivat del **[1]**  $[(NMe_4 \cdot 2H_2O)(B_{12}I_{12})]^+$ .

Totes les dades de caracterització realitzades coincideixen perfectament amb les de les síntesis descrites a la bibliografia<sup>13</sup> i per tant podem concloure que el  $[B_{12}I_{12}]^{2-}$  ha estat sintetitzat per primer cop per un mètode *solvent-free*.

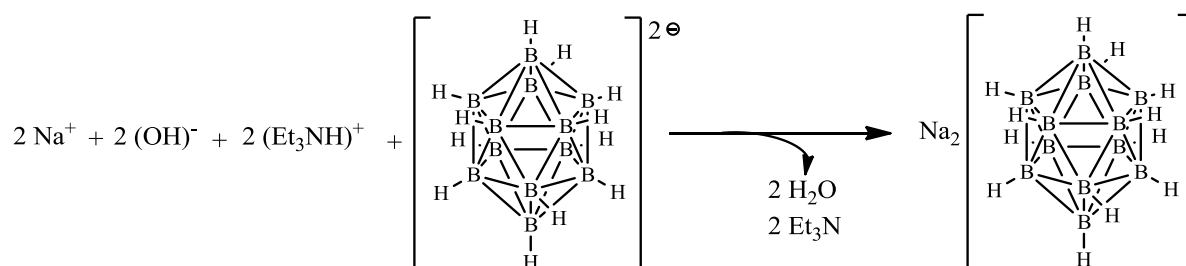
#### 1.4.- Bescanvi de cations del $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

Com ja s'ha comentat a la introducció el **[1]** és un dianió, així doncs sempre anirà acompanyat per dos cations monovalent o un de divalent. Aquests cations poden oferir diferents solubilitats en diferents medis i per aquest fet poden influir fortament en la reactivitat del borà. Per aquest motiu, sembla interessant tenir el màxim de sals possibles derivades d'aquest borà i per tant s'ha decidit treballar en el bescanvi de cations. Segons la naturalesa de la sal desitjada s'ha treballat en dues vies de bescanvi molt diferents: reaccions àcid/base i ús de resina de bescanvi de cations.

En el cas de la reacció àcid/base es neutralitza la sal  $[Et_3NH]_2[B_{12}H_{12}]$  amb l'hidròxid alcalí desitjat, és a dir de  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$  i  $Cs^+$ . Per dur a terme aquesta neutralització s'afegeixen 2.1 eqs del MOH (M:metall alcalí) a una suspensió de la salt de trietilamoni en aigua en un bany



d'aigua-gel a 0 °C. La reacció s'agita fins que la suspensió esdevé una solució. En aquest moment l'aigua i la trietilamina formada s'evaporen al buit i s'obté la sal del corresponent metall. Aquests sals solen ser molt higroscòpiques així que han de ser emmagatzemades preferiblement sota atmosfera de nitrogen.



**Esquema 1.4.** Intercanvi de catió per a un metall alcalí utilitzant una reacció de neutralització.

Per metalls alcalinoterris ( $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$ ) i pel catió  $\text{NH}_4^+$  s'utilitza la resina de bescanvi catiónic (resina de bescanvi catiónic fortament àcida, min 2,0 meqs). La reacció de neutralització no pot ésser aplicada amb els cations alcalinoterris perquè els hidròxids corresponents no són solubles en aigua i per tant no poden permetre la reacció de neutralització en aigua. Per aquest motiu es treballa amb els clorurs dels corresponents cations ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  i  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). En aquest cas es parteix de la salt sòdica del [1] per fer el bescanvi de catió degut a la seva alta solubilitat en aigua. Per fer el bescanvi es passa una solució aquosa de la sal sòdica a través d'una columna que conté la resina carregada amb una solució 3 M del clorur del corresponent catió que és vol bescanviar. La solució obtinguda s'evapora fins a sequedat i s'obté com en el cas de la neutralització, un sòlid fortament higroscòpic.

L'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN de totes les sals és idèntic, apareix un senyal en forma de doblet a -15.6 ppm, tal com apareixia al final de la síntesi en estat sòlid (apartat 1.2) o en dissolució (apartat 1.1). A l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN només és veu que desapareixen els senyals de les cadenes alifàtiques del catió trietilamoni. El mateix s'observa a l'espectre IR, on les bandes relacionades amb la vibració N-C desapareixen i apareix molt marcada la banda B-H a  $2550 \text{ cm}^{-1}$ . En el cas de la sal d'amoni, les bandes N-H són molt visibles i apareixen a prop de  $3120 \text{ cm}^{-1}$ , tot i que apareix una senyal ample prop de  $3400 \text{ cm}^{-1}$  degut a les aigües de coordinació de les sals amb cations alcalins i alcalinoterris.



## **2.- ANIÓ COBALTA-BIS(DICARBALLUR)**

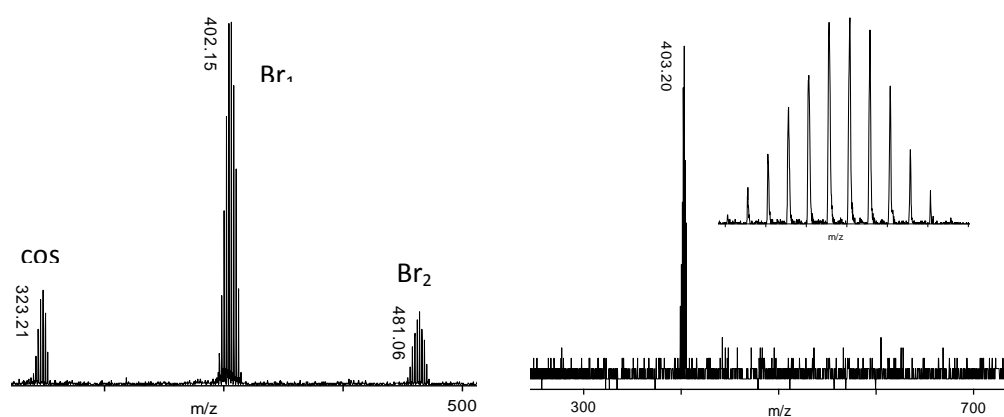
El cobalta-bis(dicarballur), **[2]**, té dos tipus d'àtoms amb propietats i reactivitat ben diferenciada: els carbonis i els bors del clúster. En aquest treball ens centrem en les substitucions en els àtoms de bor. Les substitucions sobre aquests vèrtexs del clúster es coneixen amb el nom de substitucions nucleòfiles induïdes electrofílicament, EINS. Tal com indica el nom, un electròfil reacciona amb un o més dels grups B-H polaritzant-ne l'enllaç o arrancant-ne els hidrurs i deixant el B amb  $\delta^+$ , que posteriorment serà atacat pel nucleòfil. Per aquest motiu les posicions més reactives són aquelles amb una densitat electrònica menor; ja es coneixia experimentalment que aquestes posicions eren les 8,8', però recentment s'ha presentat un treball teòric on es demostra aquest fet mitjançant càlculs teòrics.<sup>15</sup> També són reactives però no tant com les anteriors les posicions 9,9' i les 12,12' essent aquestes quatre últimes igual de reactives pel que fa a la primera substitució. En aquest treball ens centrem en quatre tipus de substitucions: halogenació de grups B-H amb diferents metodologies sintètiques (estat sòlid, dissolució i activació per microones), formació d'enllaç B-C amb tres tipus ben diferenciats de reaccions (reacció tipus Heck, acoblament B-C mediat per  $\text{Li}^+$  i reacció tipus Friedel-Crafts), formació d'enllaç B-P utilitzant mètodes *solvent-free* per tal d'obtenir fosfines i formació d'enllaç B-N, amb substrats aromàtics heterocíclics .

### **2.1.- Halogenació de l'anió cobalta-bis(dicarballur)**

De manera semblant al cas del **[1]**, els grups B-X (X= halogen) fan que els clústers siguin més resistents a condicions químiques i físiques extremes.<sup>7</sup> Tanmateix, les reaccions de substitució en un grup B-X són més senzilles que en un grup B-H, és a dir, és més fàcil substituir un grup B-I que un B-H, i són més selectives, així doncs només es substituiran les posicions B-X. Per tant la derivatització dels clústers en els àtoms de bor amb reaccions del tipus Kumada, Suzuki, Heck, Buchwald-Hartwig, etc,<sup>16</sup> haurien de ser més factibles amb aquestes unitats B-I. Una altre característica que cal emfasitzar és que la introducció d'halògens rebaixa el potencial electroquímic del **[2]** de forma successiva (per cada Cl introduït rebaixa aproximadament de forma constant -0.1 V el potencial de reducció) i aquesta característica pot ser emprada en processos de transferències d'electrons.<sup>17</sup>

Com els haloderivats eren necessaris per aquest treball, vàrem començar per reproduir les síntesis dels productes  $\text{Cs}[8\text{-Br-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$ , **[5]**,  $\text{Cs}[8,8'\text{-Br}_2\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ , **[6]**, i  $\text{Cs}[8,8',9,9',12,12'\text{-Br}_6\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)_2]$ , **[8]**.<sup>18,19,20</sup> Reproduir-los no va ser possible en tots els casos ja que el derivat monosubstituit i l'hexasubstituit no vam ser capaços d'obtenir-los purs seguint el mètode descrit. El producte hexasubstituit té el major grau de bromació assolit fins el moment. Aquest es sintetitza amb 30 equivalents (eqs) de  $\text{Br}_2$  en àcid acètic a reflux durant 2 h. En aquestes condicions, en lloc del derivat hexabromat es va obtenir una mescla amb elevada proporció de producte amb 7 àtoms de brom.

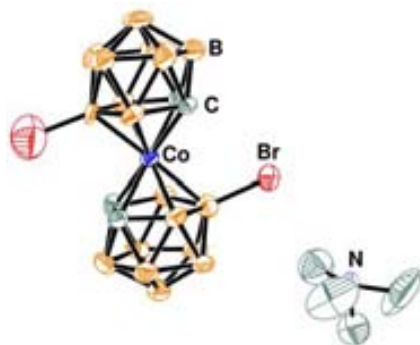
A fi de millorar la puresa del derivat monobromat s'han fet algunes modificacions respecte el mètode publicat. La sal  $\text{NMe}_4$ **[5]** s'ha obtingut en tetrahidrofurà (THF) a 0 °C amb alta dilució i addició lenta. En cas de fer-ho com s'esmenta a la bibliografia<sup>18</sup> s'obtenien impureses del derivat dibromat i del producte de partida, tal com es mostra a l'esquerra de la Figura 2.1.



**Figura 2.1.** A l'esquerra, espectre MALDI-TOF del producte obtingut en la síntesi seguint la bibliografia; a la dreta, del producte obtingut en la síntesi modificada.

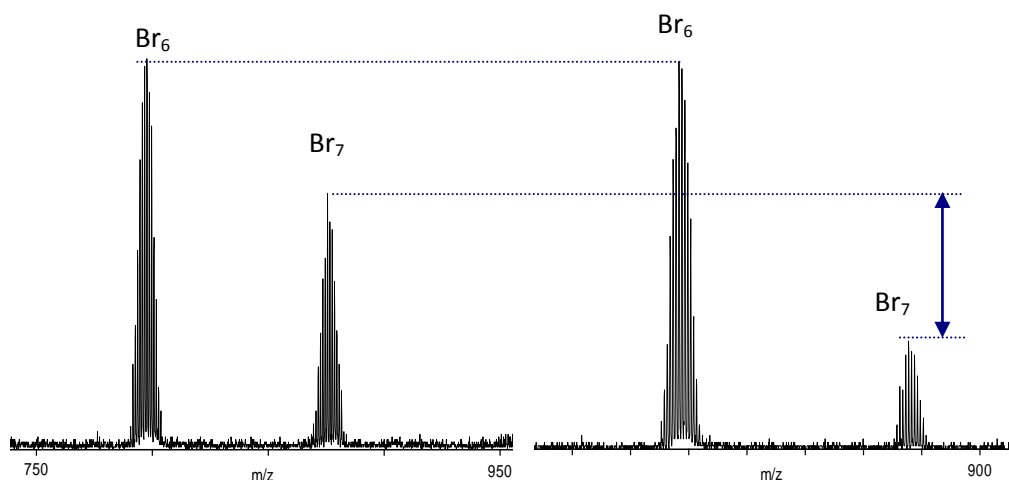
Pel que fa al derivat  $\text{NMe}_4$ **[6]**, fins al moment no hi havia l'estructura cristal·lina resolta, possiblement perquè no s'obtenia pur. En hexà/acetona s'obtenen monocristalls adequats per la resolució de la seva estructura cristal·lina mitjançant la difracció de raigs X. La representació ORTEP de l'estructura cristal·lina del compost es mostra a l'esquerra de la figura 2.2. Aquesta representació s'ha pogut obtenir a partir de la resolució l'estructura cristal·lina cristalls formats

en una mescla acetona/hexà El compost, de fórmula  $C_8H_{32}B_{18}CoNBr_2$ , cristal·litza en el grup espacial Cc.



**Figura 2.2.** Representació ORTEP del compost [4].

Com s'ha comentat, el derivat hexabromat no es pot aïllar de forma pura en les condicions descrites a la bibliografia (àcid acètic com a dissolvent a reflux durant 2 h en presència de 30 eqs de  $Br_2$ ). En aquestes condicions s'obté un 60 % de producte hexabromat i un 40 % de producte heptabromat. Després d'un estudi de condicions s'optimitzà el procés fent la reacció a temperatura ambient durant dues hores amb 15 eqs de  $Br_2$ , produint una mescla amb un 80 % de contingut del producte hexabromat i reduint per tant el derivat heptabromat a un 20 %. L'espectre de MALDI-TOF obtingut en aquestes condicions es mostra a la part dreta de la Figura 2.3, on es pot observar una millora respecte el resultat de la bibliografia. Tot i això, no va ser possible fer-ne la separació igual que succeïa amb els derivats clorats i amb les altres mescles de derivats bromats.



**Figura 2.3.** Comparació d'espectres MALDI-TOF dels productes obtinguts seguint el protocol indicat a la bibliografia, esquerra; i a la dreta, el protocol modificat, àcid acètic a temperatura ambient durant 2 hores.

### 2.1.1.- Bromació del cobalta-bis(dicarballur) en estat sòlid

A fi d'aconseguir un elevat grau de bromació i de forma anàloga a les cloracions s'ha recorregut a la reacció d'halogenació electrofílica del **[2]** en estat sòlid. Com agent bromant s'ha utilitzat la N-bromosuccinimida, NBS. Aquesta s'ha escollit perquè la N-clorosuccinimida, NCS, ja havia estat útil en la preparació de derivats clorats degut a ser una font de clor que es pot controlar molt bé el nombre d'eqs utilitzats, s'eviten productes secundaris com podria ser el HBr, i la succinimida resultant és fàcil de separar per la seva baixa solubilitat en la majoria de dissolvents orgànics. A més a més, amb la NCS es va arribar a un grau d'halogenació molt elevat, introduint fins a 11 àtoms de clor en el **[2]**.<sup>17</sup>

Les reaccions s'han dut a terme emprant una relació **[2]**:NBS que va de 5 a 20 eqs, de 6 a 48 h, i de 150 a 225 °C. D'aquestes reaccions s'han obtingut espectres de MALDI-TOF confirmant l'existència dels compostos bromats, amb un màxim grau de substitució de 10 àtoms de brom. El MALDI-TOF de la figura 2.4 mostra la mescla obtinguda amb màxim grau de bromació i mínima distribució de productes, en aquest cas amb 20 eqs de NBS a 150 °C durant 48 h.

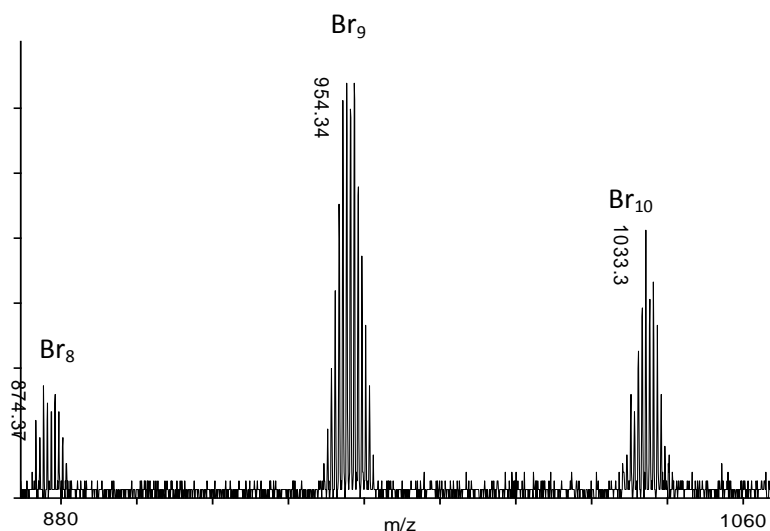


Figura 2.4. Mescla on s'observa el màxim grau de bromació, 10 Br.

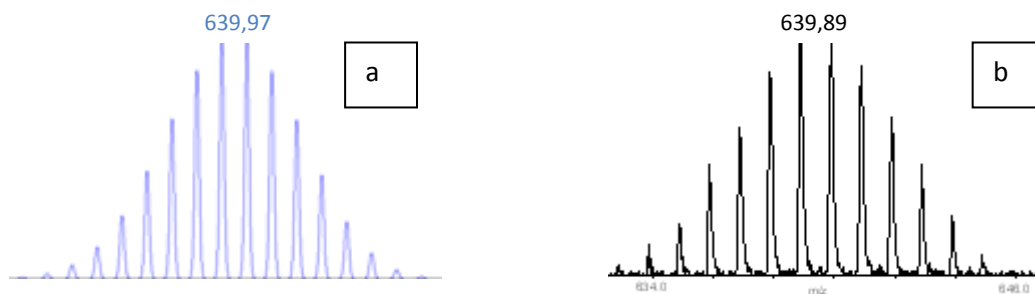
Les condicions experimentals i els productes obtinguts es recullen a la Taula 2.1, amb aquestes dades es veu clar que la influència de la temperatura no és determinant, ja que a diferents temperatures s'obtenen aproximadament els mateixos resultats. El mateix passa amb l'influència del temps de reacció. El que sí que és influent és el

nombre d'eqs utilitzats de NBS; en tots els casos, excepte en el de 12 eqs a 150 °C, es veu que a major quantitat de NBS major substitució fins a un màxim en que s'obté el derivat amb 10 àtoms de brom. Tot i això, el derivat majoritari de més alta substitució és el que conté 9 àtoms de brom, fet que demostra que aquest producte té una elevada estabilitat, probablement cinètica. Aquest fet ja es va observar en l'estudi realitzat amb els derivats clorats. La separació dels diferents derivats bromats no ha estat possible per la similitud dels diferents derivats entre ells.

| Eqs de NBS | Temperatura (°C) | Temps (h) | Nº de H substituïts per Br |
|------------|------------------|-----------|----------------------------|
| 5          | 150              | 6         | 6, 5(m), 4                 |
| 8          | 150              | 6         | 8, 7(m), 6                 |
| 12         | 150              | 6         | 8, 7, 6(m), 5              |
| 20         | 150              | 6         | 10, 9(m), 8                |
| 5          | 225              | 6         | 6, 5, 4(m), 3, 2           |
| 8          | 225              | 6         | 8, 7(m), 6                 |
| 12         | 225              | 6         | 9, 8(m), 7, 6              |
| 20         | 225              | 6         | 10, 9(m), 8, 7             |
| 5          | 150              | 48        | 6, 5(m), 4                 |
| 8          | 150              | 48        | 8, 7, 6(m), 5              |
| 12         | 150              | 48        | 10, 9, 8(m), 7             |
| 20         | 150              | 48        | 10, 9(m), 8                |

**Taula 2.1.** Distribució de compostos bromats respecte relació molar [2]:NBS, la temperatura i el temps; on *m* representa la màxima intensitat en l'espectre de masses MALDI-TOF.

L'eina més eficient per a la caracterització d'aquests clústers aniònics bromats i els que descriurem a continuació, ha estat la tècnica d'ionització per desorció làser, MALDI-TOF, tot i que en cap cas ha set necessària la utilització de la matriu perquè la detecció dels anions s'ha fet sense problemes. La distribució, que és característica per a cada compost segons el nombre d'àtoms de bor i brom que contenen, i el valor de *m/z* permeten identificar els derivats presents en cada síntesi de forma inequívoca, tot i que no permet conèixer la regioselectivitat de la substitució. A mode d'exemple, es presenta l'espectre de MALDI-TOF del compost de fórmula molecular  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{Br}_2)_2]^-$ , pel que obtenim el senyal de major intensitat a un valor de *m/z* de 639.83. La distribució isotòpica experimental es correspon amb la teòrica calculada tal i com es pot observar a la figura 2.5. En aquest tipus de derivats del [2] la distribució isotòpica es deu a la presència d'àtoms de bor i brom en el compost, cada una amb



**Figura 2.5.** Distribució isotòpica teòrica (a), ; i experimental (b), 639,89 de l'anió  $[\text{Br}_9\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_6)(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_5)]$

diferents isòtops amb abundància natural suficient com per fer que s'aprecii en aquests espectres. El bor té dos isòtops naturals:  $^{10}\text{B}$  amb abundància del 20 % i  $^{11}\text{B}$  amb una abundància del 80 %; i el brom també en té dos d'estables:  $^{79}\text{Br}$  i  $^{81}\text{Br}$  amb una abundància aproximada del 50 % cadascun.

Com s'ha treballat amb mescles de productes no té molt sentit treballar amb algunes tècniques com són ara el  $^1\text{H}$ -RMN, el  $^{11}\text{B}$ -RMN o l'IR. Els senyals d'aquests derivats bromats donen valors similars i molts es superposen. El mateix raonament s'ha aplicat al llarg de tot el treball d'halogenació. Les tècniques espectroscòpiques només han estat utilitzades per a caracteritzar productes purs.

### 2.1.2.- Bromació del cobalta-bis(dicarballur) en dissolució

Amb el mateix objectiu d'obtenir polihalogenació que en les reaccions en estat sòlid, es va dissoldre el **[2]** en àcids orgànics de diferent pKa. Tanmateix es variava la temperatura de la reacció en els diferents assajos però es mantenien constants 30 eqs de NBS. Aquest respon al mateix nombre d'eqs de  $\text{Br}_2$  que s'utilitza a la bibliografia per obtenir el derivat hexasubstituit. Amb aquests experiments es podia investigar l'efecte de la temperatura i el pKa de l'àcid utilitzat com a dissolvent en la bromació del **[2]**. L'estudi es va realitzar en un ampli marge de temperatures entre 25°C i 196 °C. S'utilitzen dos grups d'àcids segons el valor de pKa, un primer grup amb pKa al voltant de 4.8, àcid acètic glacial (punt d'ebullició (b.p): 117.9 °C) i àcid butíric (b.p:163.5 °C); i un segon grup més àcid, àcid tricloroacètic (punt de fusió: 57 °C, b.p: 196 °C, pKa: 0.77) i àcid trifluoroacètic (b.p: 72.4 °C, pKa: 0.3) . El resultat d'aquest estudi es recopila en la taula següent:



| Temperatura °C | Dissolvent           | Temps (h) | Nº d'H substituïts per Br |
|----------------|----------------------|-----------|---------------------------|
| 25             | Àcid acètic          | 2         | 6(m), 5                   |
| 25             | Àcid acètic          | 3         | 6(m), 5                   |
| 25             | Àcid trifluoroacètic | 2         | 9, 8, 7, 6(m)             |
| 25             | Àcid trifluoroacètic | 3         | 10, 9(m), 8, 7, 6         |
| 80             | Àcid acètic          | 2         | 8, 7(m), 6,               |
| 80             | Àcid acètic          | 3         | 9, 8, 7, 6(m)             |
| 80             | Àcid tricloroacètic  | 2         | 7, 6(m), 5                |
| 80             | Àcid tricloroacètic  | 3         | 8, 7(m), 6                |
| 118            | Àcid acètic          | 2         | 8, 7, 6(m)                |
| 118            | Àcid acètic          | 3         | 7, 6(m)                   |
| 118            | Àcid tricloroacètic  | 2         | 10, 9(m)                  |
| 118            | Àcid tricloroacètic  | 3         | 9, 8(m), 7, 6             |
| 163            | Àcid butíric         | 2         | 8, 7(m)                   |
| 163            | Àcid butíric         | 3         | 9, 8(m)                   |
| 163            | Àcid tricloroacètic  | 2         | 10, 9, 8, 7, 6(m)         |
| 163            | Àcid tricloroacètic  | 3         | 10, 9, 8, 7, 6 (m)        |

**Taula 2.2.** Distribució de compostos bromats a diferents temps, temperatures i pKa on *m* representa la màxima intensitat.

La temperatura per ella sola sembla poc influent però sí que ho és si s'estudia conjuntament amb altres factors com pot ser el temps o l'acidesa. Així en el cas dels àcids de pKa 4.8 és guanya aproximadament un grau més de substitució cada 45 °C en el producte de màxima halogenació. D'altra banda es va realitzar un experiment en diglima a reflux (189 °C) i el resultat va ser l'obtenció del compost disubstituït pur, fet que corrobora que la temperatura no té gran influència si la considerem aïllada d'altres factors, com l'acidesa del dissolvent.

Sense cap dubte, el factor determinant d'aquest estudi és l'acidesa del dissolvent utilitzat. En el dissolvent de menor pKa, l'àcid trifluoroacètic, és en el que s'obté el major grau de substitució del producte majoritari, tot i ser l'àcid de menor punt d'ebullició (b.p: 72 °C). En el cas de comparar cadascun dels dos grups que s'han diferenciat pel valor de pKa, es veu fàcilment que en tots els casos el producte majoritari de major grau de substitució s'obté pels àcids més forts. Per veure la influència de la relació [2]:NBS, es varen fer dues proves. Aquestes es duen a terme en les condicions de síntesi donades a la bibliografia per la síntesi del  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8\text{Br}_6)_2]^-$  (3 h en àcid acètic a reflux) però afegint 15 i 60 eqs de brom. En cap dels casos s'observen canvis apreciables.

### 2.1.3.- Bromació del cobalta-bis(dicarballur) amb activació per microones

Estudis recents demostren bons resultats en l'halogenació de substrats orgànics emprant forn de microones.<sup>21</sup> Sorgeix doncs la possibilitat d'extrapolar aquest tipus de bromació a la química del **[2]**. D'aquesta forma es duu a terme el primer estudi en que es treballa amb metal·lacarborans i activació per microones.

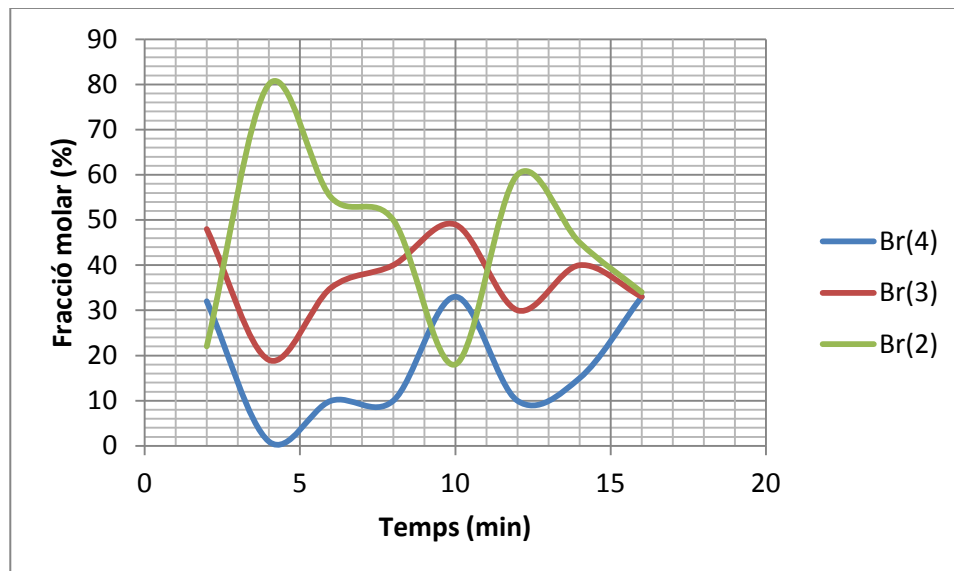
Al llarg de l'estudi s'ha treballat amb diferents dissolvents, temps de reacció, reactius i potencia. Els dissolvents s'han escollit en funció de la seva polaritat i la solubilitat dels productes de partida en aquests. Els millors dissolvents pel **[2]** són el dimetoxietà (DME) i el THF, però aquests dissolvents són èters i segons la bibliografia consultada no és recomanable treballar amb èters i halògens amb activació per microones. Després d'un conjunt de proves s'ha determinat que els dissolvents més aconsellables són l'etanol i el clorur de metilè, amb valors d'índex de polaritat de 5.2 i 3.1, respectivament. Es coneix que l'efecte de les microones és més intens en dissolvents amb major índex de polaritat; per aquest fet era de suposar que en etanol es podrien obtenir productes més substituïts, i així ha estat. Les proves fetes en etanol han donat productes amb un grau de substitució de fins a 6 àtoms de brom, en canvi en clorur de metilè aquest no ha superat el valor de 4. Per tant podem disposar d'una eina per produir de manera més pura espècies bromades o de sintetitzar nous derivats.

La potencia inicial emprada ha estat de 100 W, a excepció d'alguna prova en la que s'ha treballat a 300 W. En els experiments en que s'ha treballat a major potencia el grau de substitució no ha augmentat, sinó que han aparegut un major nombre de productes de menor substitució. Aquest resultat és d'entrada sorprenent però més endavant serà explicat.

Els reactius utilitzats han estat NBS i Br<sub>2</sub>. Com els resultats dels primers estudis han estat comparables, per la menor toxicitat i més fàcil manipulació s'ha escollit treballar amb NBS.

El punt crític d'aquest estudi ha estat el temps de reacció. Cal esmentar abans de res que, en termes generals, el temps de reacció amb activació per microones és molt més curt que en reaccions en estat sòlid i en dissolució; en el cas de les microones aquest és de l'ordre de pocs minuts. En un primer moment, vam creure que la major substitució s'obtindria a major temps, però després d'un exhaustiu estudi de la cinètica de la bromació del **[2]**, vam observar un sorprenent efecte de va i vé de la reacció. És a dir, al llarg del temps obteníem diferents graus de substitució sense una direccionalitat concreta. Aquest estudi es va fer seguint dues metodiques diferents, en una es prenen alíquotes d'una mostra al llarg del temps i en l'altre es

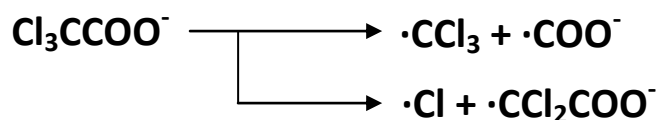
preparen experiments independents amb diferents temps de reacció. En ambdós casos s'obtingué el mateix resultat, la fracció molar és dependent del temps i varia de forma oscil·lant. Aquesta variació es pot observar en la figura 2.5 on es representa la fracció molar dels productes tetrabromat, tribromat i dibromat al llarg del temps.



**Figura 2.5.** Evolució al microones de la fracció molar dels derivats dibromat (Br<sub>2</sub>), tribromat (Br<sub>3</sub>) i tetrabromat (Br<sub>4</sub>) del cobalta-bis(dicarballur) al llarg del temps.

Aquesta oscil·lació de la fracció molar dels tres productes de la reacció al llarg del temps recorda a les poques reaccions que es troben en una situació de no-equilibri termodinàmic conegudes amb el nom de *chemical clock*.<sup>22</sup> Aquestes reaccions són de gran interès teòric per ser reaccions químiques no dominades per l'equilibri termodinàmic. Algunes reaccions són espontànies, d'altres necessiten d'un estímul com a iniciador. En aquest cas sembla imprescindible l'activació per microones ja que fent la reacció en dissolució sense activació per microones no s'observa l'oscil·lació i tant sols s'arriba al producte dibromat. Aquesta activació doncs ha de produir algun producte que activi la reacció oscil·lant. Molts cops al microones les reaccions ocorren via radicals, i aquesta en pot ser un exemple. A fi de confirmar aquesta hipòtesi, s'han realitzat 3 experiments, amb una durada de 30 s, 3 min i 6 min, amb un captador de radicals (*radical scavenger*). Al realitzar aquests reaccions amb el captador de radicals TEMPO (2,2,6,6-Tetrametil-piperidin-1-oxil), tant sols es va arribar al compost dibromat (aquest darrer producte és format a temperatura ambient sense cap mena d'activació). A alta temperatura en dissolució, al treballar amb àcid tricloroacètic, succeeix el

mateix fet de que a major temps de reacció s'observa menor grau de bromació. Altre cop també és pot atribuir la reacció a un estímul radicalari produït per la degradació a alta temperatura de l'àcid tricloroacètic que genera una petita quantitat de radicals.<sup>23</sup> Els possibles iniciadors es mostren a l'esquema 2.1.



**Esquema 2.1.** Reacció proposada per *Chunde Wu* i col·laboradors on es mostra la producció de radicals a partir de la descomposició tèrmica de l'àcid tricloroacètic.

Els mecanismes de les *chemical clock* permetrien donar una possible interpretació al fet que amb més temps de reacció s'obtingui, en les condicions comentades, com a producte majoritari un derivat menys substituït. A més a més, serien el primer exemple provat amb clústers de bor i en el cas de la reacció amb activació per microones, suposarien el primer exemple d'una reacció oscil·lant on no hi ha un medi fortament àcid.

## **2.2.- Derivats d'halogenació mixta del cobalta-bis(dicarballur)**

Els derivats halogenats mixtos del cobalta-bis(dicarballur) s'han estudiat a fi de poder obtenir dues posicions substituïdes de reactivitat diferent dins un mateix clúster. Això permetria poder aconseguir una bona regioselectivitat a l'hora de sintetitzar nous derivats del [2]. Els halògens més interessants per les posteriors reaccions aplicables al clúster són els que conformen els millors grups sortints, així doncs ens centrem en el iode i el brom.

Cal dir que fins el moment no hi ha estudis relacionats amb la síntesi de productes halogenats mixtos. Per tant en aquest apartat s'explorà un nou aspecte de síntesi dins els derivats del [2].

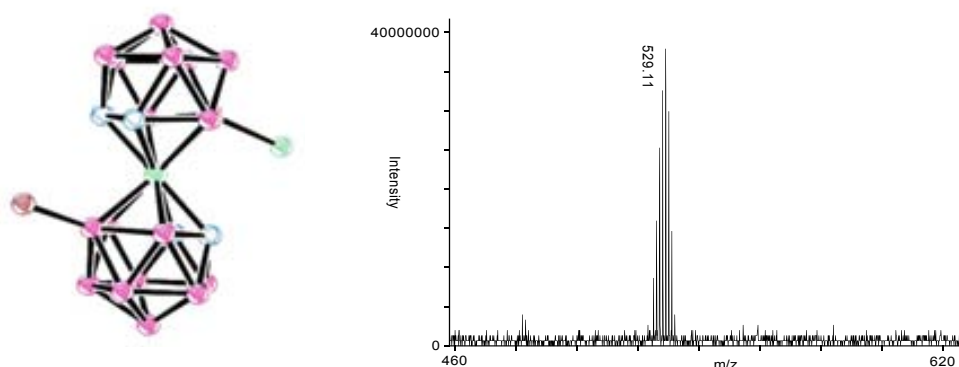
Per aconseguir productes d'halogenació mixtos hi ha dues metodologies possibles a seguir: partir del producte iodat i bromar-lo, o a l'inrevés, partir del bromat i iodar-lo. En el

grup, recentment, s'ha millorat i simplificat molt la síntesi del derivat monoiodat, [8-I-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>) (1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)], **[3]**.<sup>24</sup> A més a més, els reactius de la monoiodació són de més fàcil manipulació i per aquest fet s'ha optat per dur a terme la bromació del producte **[3]**<sup>0</sup>.

### 2.2.1.- Derivats mixtos amb activació per microones partint de Cs[8-I-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>) (1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)]

En general, les reaccions de bromació per activació amb microones han donat molt bons resultats i productes diferents als obtinguts en dissolució, per aquest motiu hem utilitzat el forn microones per obtenir productes d'halogenació mixtos.

L'agent bromant ha estat la NBS i s'ha utilitzat amb una relació 1:1 respecte al derivat monoiodat. Els dissolvents utilitzats han estat, com en els altres casos, etanol i clorur de metilè. En ambdós dissolvents la reacció ha donat un mateix resultat. El <sup>11</sup>B-RMN és exactament igual pels dos casos i indica un producte pur disubstituit, s'observa un singlet en la zona de B-Br, així doncs sembla evident que la reacció de bromació s'ha donat. Falta observar si el B-I romà a la molècula. Al observar l'espectre MALDI-TOF, és pot veure clarament que el producte obtingut es pur i que el valor de m/z indica clarament que el producte obtingut en tant sols 7 min de reacció és el Cs[8'-Br-8-I-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>], **[7]**. El rendiment de la reacció és del 97 %. Finalment s'ha pogut obtenir l'estructura cristal·lina del compost **[7]**, en ACN. El compost, de fórmula C<sub>4</sub>H<sub>20</sub>B<sub>18</sub>BrICo, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N, cristal·litza en el grup espacial C<sub>2</sub>. Com es pot observar a la figura 2.6



**Figura 2.6.** Representació ORTEP del compost resultant de l'halogenació mixta i espectre MALDI-TOF on es pot apreciar que el producte que conté un iode i un brom és pur. Per una millor visualització s'ha omès el catió.

### 2.2.2.- Derivats mixtos en dissolució partint de Cs[8-I-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)]

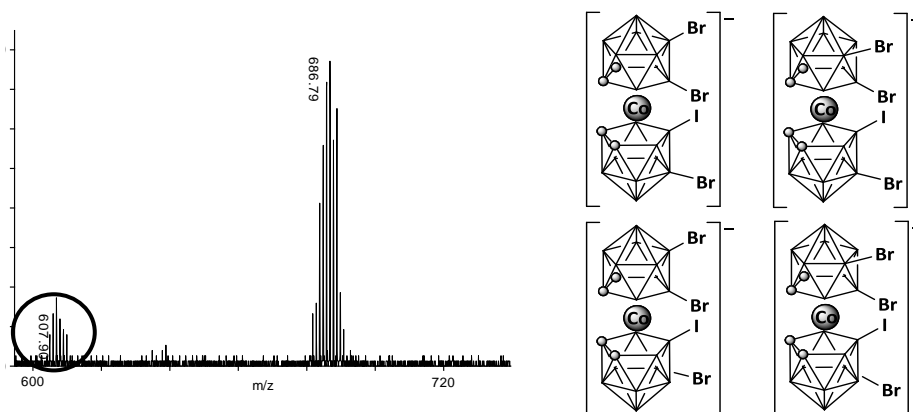
L'estudi s'ha fet utilitzant NBS com agent bromant i les reaccions s'han dut a terme en THF amb 6 eqs de brom. S'han estudiat diferents temperatures per tal d'observar-ne l'efecte en la bromació d'aquest derivat halogenat. Els resultats dels experiments realitzats es presenten a la taula 2.3.

| Temperatura °C | Nº d'H substituïts per Br |
|----------------|---------------------------|
| 66             | 3, 2 (m), 1, 0            |
| 25             | 3, 2, 1(m)                |
| 0              | 3(m), 2                   |
| -40            | 3 (m), 2                  |
| -100           | 0                         |

**Taula 2.3.** Distribució de compostos bromats derivats del cobalta-bis(dicarbollur) a diferents temperatures amb retenció del iode.

Amb les dades de la taula 2.3, es pot dir que la temperatura no augmenta el grau de substitució sinó que produeix major nombre de derivats halogenats, arribant fins i tot als 66 °C a trencar l'enllaç B-I per substituir-lo per un B-Br, fet que com ja s'ha dit, no interessa per tal d'obtenir productes halogenats mixtos. A 0 °C s'obtenen els millors resultats, el derivat Cs[Br<sub>3</sub>-I-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>], **[8]**, es sintetitza pràcticament pur (relació 85:15, Br<sub>3</sub>-I respecte Br<sub>2</sub>-I) amb un 82% de rendiment. Aquesta impuresa es pot apreciar al MALDI-TOF i també al <sup>11</sup>B-RMN, ja que en aquest darrer cas es pot observar un senyal a 7.01 ppm que integra dos bors, aquests són el B(8)-I del producte de partida i un B(8')-Br format en la bromació. El valor de δ dels altres dos enllaços B-Br (poden ser B 9,9',12 ó 12') queden eclipsats en els senyals entre -1.23 i -5.52 ppm, senyals que representen els B 4,4' i B7,7', i els B9,9' ó B12,12' que no han estat substituïts per un brom.

El producte obtingut és el derivat **[8]** amb una petita impuresa del trisubstituït, tal com es pot observar a la figura 2.7. Com el derivat conté quatre substituents pot tenir diferent nombre d'isòmers segons on es trobin els àtoms de brom (representació a la figura 2.7). Per les dificultats de separació d'aquest tipus de composts, els possibles isòmers no han estat separats.



**Figura 2.7.** A l'esquerra, espectre MALDI-TOF on es pot apreciar el derivat [8] i la impuresa. A la dreta, els quatre possibles isòmers sintetitzats.

### 2.3.- Acoblament Bclúster-C al cobalta-bis(dicarballur)

Com ja es comenta a la introducció, la funcionalització amb grups orgànics dels clústers de bor és molt important a l'hora de poder aplicar aquests borans. Per aquest motiu, en la tesi hem invertit la major part del temps en la síntesi de productes derivats del metal·lacarborà que incorporessin l'enllaç B-C. Molts cops s'utilitzen reaccions típiques de la química orgànica per a la formació de l'acoblament B-C, però cal esmentar que el comportament dels clústers de bor en moltes ocasions difereix molt dels substrats orgànics. En el grup del que formo part ja s'havia investigat en aquest camp, aplicant la reacció de Kumada<sup>25</sup> adaptada, amb bons resultats un cop optimitzades les condicions. Tot i això, com es habitual també en química orgànica, és necessari un metall preciós, el pal·ladi, i en alguns casos lligands d'un elevat cost econòmic. Per això, a més a més d'aplicar reaccions d'acoblament utilitzant pal·ladi també s'han buscat mètodes alternatius on no sigui necessari cap metall preciós.

#### 2.3.1.- Aplicació de les condicions de la reacció de Heck a la formació de l'enllaç B-C

La formació de l'enllaç B-C en l'anió **[2]** mitjançant condicions de reacció basades en la reacció de Heck es va fer en el marc d'aquesta i una altra tesi.<sup>26</sup> L'aplicació de la reacció sorgeix després de veure els bons resultats de l'aplicació de les condicions de Kumada i de l'aplicació de les condicions de Heck sobre carborans<sup>27</sup>, tot i així cal destacar la diferencia entre la reacció sobre un substrat neutre com són els carborans i el **[2]** que és aniònic. L'interès dels compostos que es poden obtenir es basa en què hi hauria una conjugació total d'enllaços  $\pi$  a la molècula, de manera que pràcticament és l'única reacció amb la que es pot obtenir l'enllaç B-Csp<sup>2</sup> sense que els àtoms de carboni formin part d'un anell aromàtic. Amb aquesta finalitat i per demostrar que la condicions de Heck poden permetre realitzar l'acoblament B-C s'han optimitzat les condicions de reacció entre **[3]** i l'estirè, un substrat típic d'aquest tipus de reaccions.

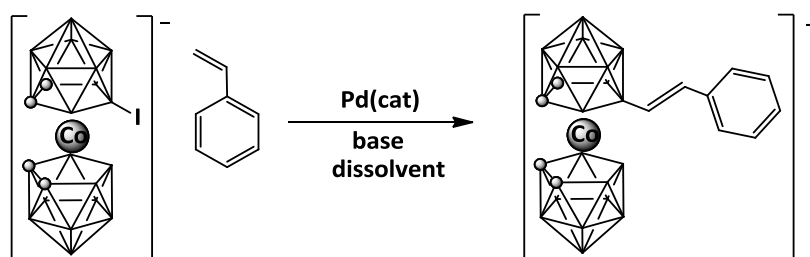


Figura 2.8. Acoblament entre l'estirè i el **[3]**



S'han fet diferents optimitzacions de la reacció variant el catalitzador de pal·ladi, l'estequiometria entre ambdós reactius, utilitzant diferents bases poc nucleòfiles, utilitzant els típics dissolvent utilitzats en aquesta reacció i utilitzant un interval de temperatures. A la taula 2.5 es poden observar els resultats obtinguts i es veu com les millors condicions s'obtenen utilitzant un 5 % del catalitzador PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CuI en DMF anhidre, amb 5 eqs d'estirè, 3 eqs de 2,6-Lutidina com a base i una temperatura de 140 °C durant 24 h.

| Eqs. estirè | Catalitzador  | Base (eqs)                  | Dissolvent | t (h) | T(°C) | Rend.(%) |
|-------------|---|-----------------------------|------------|-------|-------|----------|
| 2.5         | 8% PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>8% CuI | NEt <sub>3</sub> seca (2.5) | DMF seca   | 24    | 120   | 80       |
| 2.5         | 8% PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>8% CuI | NEt <sub>3</sub> seca (2.5) | THF        | 48    | 90    | 0        |
| 2.5         | 8% PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>8% CuI | Ag(PO <sub>4</sub> ) (2.5)  | DMF        | 24    | 120   | 60       |
| 1.5         | 8% PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>8% CuI | NEt <sub>3</sub> seca (2.5) | DMF        | 16    | 120   | 45       |
| 1.2         | 1% Pd Hermmman's  | Ag(PO <sub>4</sub> ) (1.5)  | DMF        | 6     | 120   | 45       |
| 5           | 5% PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>5% CuI | 2,6-Lutidina (3)            | DMF seca   | 16    | 140   | 45       |
| 5           | 5% PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>5% CuI | 2,6-Lutidina seca (3)       | DMF seca   | 24    | 140   | 90       |
| 2.5         | 5% PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>5% CuI | 2,6-Lutidina (3)            | DMF seca   | 16    | 130   | 45       |
| 5           | 5% PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>5% CuI | 2,6-Lutidina (3)            | DMF seca   | 24    | 130   | 55       |

**Taula 2.5.** Condicions i rendiment de les reaccions d'obtenció del derivat de **[3]** amb estirè utilitzant diferents catalitzadors, bases, temps de reacció i temperatures.

És fàcil observar que en tots els casos en que el dissolvent o la lutidina no s'anhidritzen, el rendiment decau significativament, per aquest motiu tots els reactius i dissolvent es sequen amb els mètodes apropiats a la naturalesa de cadascun. D'altre banda, a major temperatura de reacció millor rendiment d'aquesta; per aquest motiu es treballa a 140 °C. Pel que fa a la base utilitzada es veu que el rendiment és menor en utilitzar la trietilamina; al treballar a tant alta temperatura la trietilamina es troba majoritàriament en fase gas i per tant previsiblement no intervé gaire en la reacció. Per aquest motiu es va escollir una altre base no nucleòfila amb alt punt d'ebullició (144 °C), la 2,6-lutidina. Finalment, s'han provat també les condicions de reacció proposades per a carborans,<sup>28</sup> però el rendiment disminueix força degut a la formació de subproductes que no s'han estudiat. Com ja s'havia dit, la diferencia de càrrega entre carborans i el metal-lacarborà és significativa en aquest cas.

Tot seguit, amb les condicions optimitzades, s'ha provat la reacció amb diferents substrats per aconseguir els productes [9-19]. Al sintetitzar els derivats amb els alquens [16-19] el resultat de les reaccions ha estat inesperat ja que s'ha obtingut la disubstitució de l'anió [2], tot i partir d'un substrat que només conté un àtom de iode. Aquesta disubstitució s'observa per primer cop en un espectre de MALDI-TOF. El valor de la massa indica la incorporació de dos substituents orgànics. Els espectres de RMN confirmen aquesta evidència. Al  $^1\text{H}$ -RMN, la integració dels Hs del radical orgànic respecte els 4 Cc-H del clúster indiquen la presència de dos grups orgànics. A més a més, en el  $^{11}\text{B}$ -RMN s'observa un senyal que no desdobra, és a dir que no conté un enllaç B-H i que a més a més integra 2B respecte els 16B que resten del [2]. Així doncs, hi ha resultats suficients per confirmar que en el cas dels substrats indicats hi ha una doble substitució partint d'un únic B-I.

En contraposició, com es pot observar a la taula 2.6, hi ha hagut compostos que no han reaccionat o ho han fet en un rendiment molt baix amb les condicions emprades. A més a més, també s'ha provat la reacció utilitzant alquens terminals que no tinguessin un àtom d'hidrogen en la posició  $\beta$ , com en el compost  $\alpha$ -metil-estirè, obtenint un rendiment de 0%. Per tant, s'ha deduït que és necessària la presència d'aquest àtom d'hidrogen i es suposa que ho és en el pas de l'addició oxidant de l'alquè al catalitzador de pal·ladi com succeeix en química orgànica.<sup>29</sup>

| COMPOST | RENDIMENT % | COMPOST | RENDIMENT % |
|---------|-------------|---------|-------------|
| 9       | 90          | 15      | 77          |
| 10      | 57          | 16      | 84          |
| 11      | 48          | 17      | 55          |
| 12      | 40          | 18      | 25          |
| 13      | 63          | 19      | 22          |
| 14      | 10          |         |             |

**Taula 2.6.** Rendiment de les reaccions d'obtenció dels productes derivats de l'acoblament B-C catalitzat per pal·ladi.

La purificació d'aquests compostos no ha estat fàcil. En un primer moment s'elimina el catalitzador, el co-catalitzador, la base i l'excés de substrat. En un segon tractament es fa precipitar el producte com a sal de  $\text{NMe}_4^+$ , obtenint una mescla de producte final i compost de partida. La incorporació d'un fragment orgànic sembla que ha de facilitar la separació cromatogràfica dels productes i el metal-lacarborà de partida, però s'ha trobat que la separació per cromatografia era molt complicada, ja que no es separen prou els dos productes. Per aquest motiu cal fer successives separacions i només en els casos [9], [16], [17], [18] i [19] s'han pogut obtenir de forma pura els productes derivats de l'acoblament B-C. En el cas de [18] i [19], tot i tenir uns rendiments de reacció baixos, sembla que les propietats entre

aquests i **[3]** siguin prou diferents perquè es pugui dur a terme la separació per cromatografia i obtenir el producte pur. També és cert que augmentant el temps de reacció el rendiment també augmenta, per exemple en el cas del compost **[12]** on es passa del 40 % en 24 h a un 80 % en 120 h. Per tant, per facilitar el procés de purificació es pot augmentar el temps de reacció i consumir pràcticament tot el reactiu, aquest temps ha de ser optimitzat per cada substrat i no era la finalitat del nostre treball, sinó demostrar que les condicions de Heck poden ser aplicades sobre el **[3]**, concretament sobre el **[3]** d'aquest.

Aquests compostos han estat caracteritzats per espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  i  $^{13}\text{C}$ , espectrometria de masses i difracció de raigs X per **[9]**. A l'obtenir en la majoria dels casos mescla de productes només s'ha pogut fer una bona caracterització dels quatre productes purs que s'han obtingut. Trets característics són:

Els espectres de  $^{11}\text{B}$ -RMN han estat fonamentals a l'hora d'analitzar els productes obtinguts de les reaccions. El senyal corresponent a l'àtom de bor enllaçat a carboni apareix cap a 12-13 ppm i, com que és una zona on el reactiu de partida **[3]** no té cap senyal, permet utilitzar l'espectre de bor per calcular el rendiment de la reacció. Com en el cas dels espectres de  $^1\text{H}$ -RMN, l'espectre de bor ens ha donat indicació de la formació dels derivats disubstituïts, ja que la distribució dels senyals en aquests compostos no corresponia a la d'un monoderivat. Així, tant en el reactiu de partida monoiodo **[3]** com en els monoderivats **[9-14]**, hi ha 10 senyals diferents amb una distribució 1:1:1:2:7:2:2:1:1 o 1:1:2:2:4:2:2:2:1:1 depenent del compost. En canvi, els derivats **[15-19]** mostren una distribució semblant a l'anió cobalta-bis(dicarballur), amb 5 senyals i una distribució 2:2:8:4:2, fet que confirma la simetria d'aquests compostos i per tant la doble substitució. Els espectres de  $^1\text{H}$ -RMN també donen informació molt important de la substitució de l'enllaç B-I per B-C. Així, els senyals corresponents als àtoms d'hidrogen dels grups Cc-H, que en el compost **[3]** s'observen a prop de 4.5 i 4.3 ppm, en els derivats monosubstituïts **[9-14]** apareixen a 4.5 i 3.8 ppm, essent aquest segon senyal el corresponent a la caixa substituïda. En canvi, en els derivats disubstituïts **[15-19]** només apareix un sol senyal a prop de 4.3 ppm corresponent als quatre àtoms d'hidrogen dels Cc-H. Això va ser la primera indicació de què en aquests casos s'obtenia majoritàriament la di i no la monosubstitució. També és important indicar el desplaçament químic que pateixen els àtoms d'hidrogen del doble enllaç més propers a l'anió cobalta-bis(dicarballur), ja que per exemple en el compost **[9]** es desplacen de 6.8 a 7.1 ppm.

Els espectres de masses MALDI-TOF ens han confirmat l'existència de les espècies pures i ens han ajudat a determinar la composició de les mescles de reacció. És de destacar l'observació de derivats fins a la hexasubstitució. A la figura 2.9 es mostra l'espectre de MALDI-TOF de la mescla de reacció per donar el compost [9]. S'observen els senyals corresponents tant al reactiu de partida [3] com al compost disubstituït que s'ha comentat, però alhora també s'observa la presència de senyals corresponents a l'addició de 3-bromoestirè directament al producte de partida, indicant que hi hagut una substitució probablement a un B-H enlloc del B-I. Això només pot ser fruit d'un mecanisme diferent al de la reacció de Heck convencional i per aquest motiu el Dr. Pau Farràs va dur a terme un estudi teòric en profunditat per tal d'esbrinar la raó de la formació d'aquesta mescla de productes.

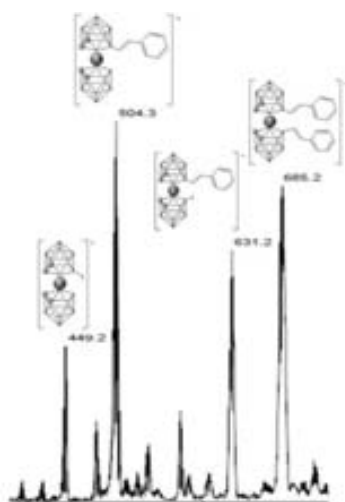


Figura 2.9. Espectre MALDI-TOF on es senyalen els diferents derivats monosubstituïts i disubstituïts.

Finalment s'ha pogut obtenir l'estructura cristal·lina del compost [9] en forma d'agulles, en una mescla acetona/hexà El compost, de fórmula  $C_{16}H_{40}B_{18}CoN$ , cristal·litza en el grup espacial monoclínic  $P_{21}$ . Com es pot observar a la figura 2.10 hi ha una forta interacció entre els àtoms d'hidrogen del doble enllaç i la caixa de carborà, però també amb l'anell aromàtic.

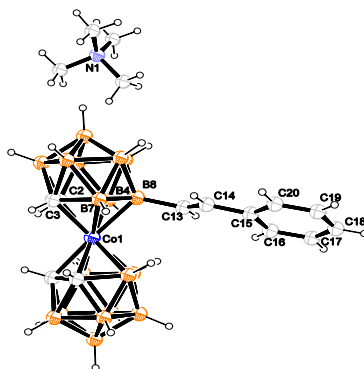
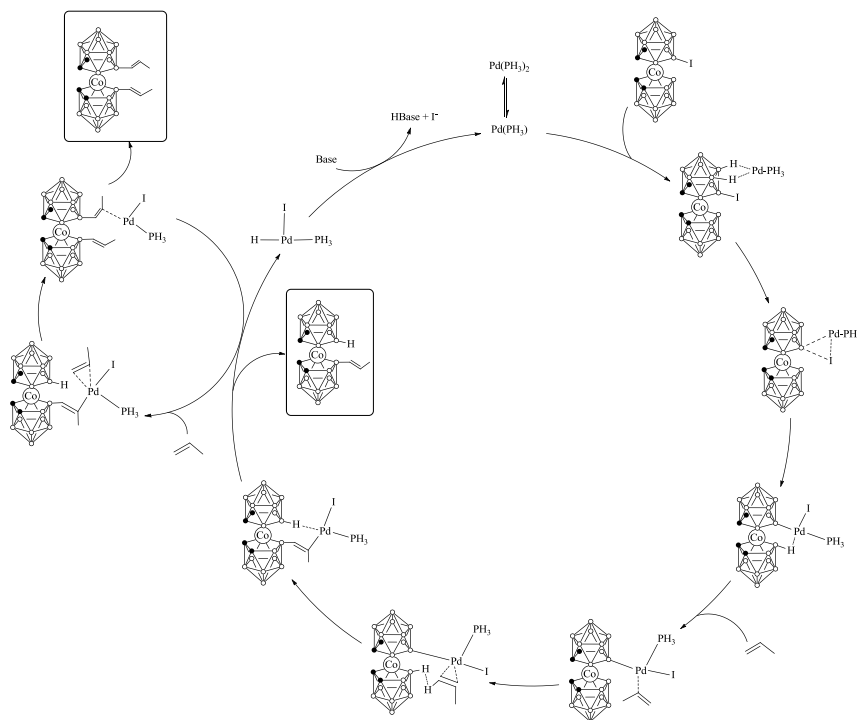


Figura 2.10. Producte de la resolució per raig X de l'estructura cristal·lina del compost [9].

Com es comenta, per confirmar el mecanisme de reacció i donar una possible explicació a aquests productes doblament substituïts, es fan càlculs teòrics de les estructures que hi participen.<sup>30</sup> S'ha partit del mecanisme més estable energèticament descrit a la bibliografia d'una reacció de Heck, i se l'ha adaptat al cas que ens implica aquí (esquema 2.3).



**Esquema 2.3.** Cicle catalític proposat per l'estudi del mecanisme de reacció que pugui explicar la disubstitució

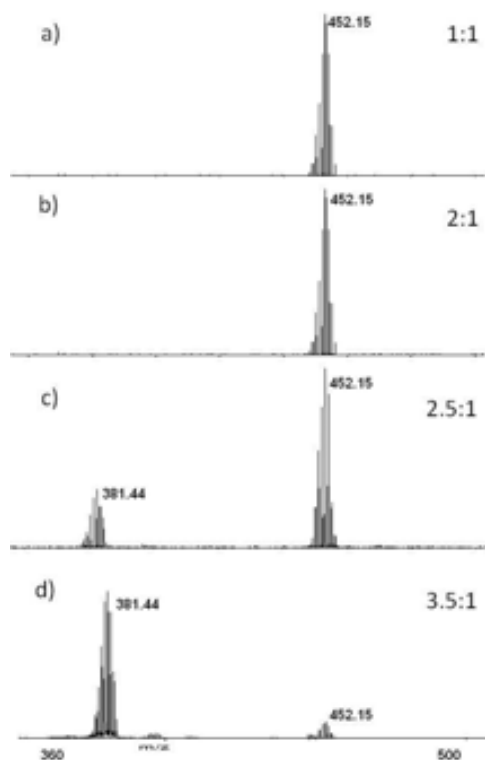
Les reaccions de Heck utilitzen com a catalitzador el Pd(0) i l'espècie activa és el Pd-L. Per simplificar els càlculs s'utilitza com a lligand (L) el PH<sub>3</sub> en lloc del PPh<sub>3</sub>. En el primer pas hi ha una inserció energèticament favorable del catalitzador al **[3]** (41.5 Kcal/mol). En aquest primer estat de transició es forma un anell tricèntric B-I-Pd, provocant un allargament de l'enllaç B-I. Això facilita la inserció del Pd per formar l'enllaç B-Pd. El següent pas és l'addició de l'alquè en aquesta espècie. L'addició de l'alquè es pot donar per diferents camins, però geomètricament només hi pot haver tres possibilitats: 1) que l'alquè entri bisectant el fragment B-Pd-I o bé, 2) per l'altra banda bisectant el fragment B(H)-Pd-P o bé, 3) bisectant el fragment I-Pd-P, descartant-se aquest darrer per motius energètics. A més a més, s'ha vist que el punt més reactiu del complex es troba en el grup B(H)-Pd i, energèticament, queda demostrat que és l'estructura més estable. Això provoca una reordenació del complex, tenint ara el iode en posició *trans* respecte l'enllaç B-Pd. Això es pot explicar per la desaparició de la interacció B-H...Pd en aquest intermedi, fent que la transferència electrònica del clúster vagi a través del B-

Pd. A més, aquest fet provoca que la distància entre l'alquè i el B-H de la caixa no substituïda sigui molt petita i, sense cap mena de dubte, dóna lloc a la substitució B-C en aquest àtom de bor i no del que està enllaçat a pal·ladi, com es dóna en la reacció de Heck tradicional. En aquest últim pas cal destacar que l'àtom d'hidrogen del carboni del doble enllaç és el que es mou per fer l'enllaç B-H on abans hi havia B-Pd.

### 2.3.2.- Acoblament B-C mediat per Li<sup>+</sup>

La reacció d'acoblament B-C mediada pel catió liti sorgeix d'un estudi encaminat a la substitució dels carbonis del **[3]**. En un principi es pretenia obtenir l'àcid carboxílic del **[3]** en que es generés uns enllaços Cc-CO<sub>2</sub>H. Al veure que la reacció amb 2 eqs de n-BuLi no donava resultat es va afegir un gran excés, 5 eqs, de n-BuLi per desprotonar el **[3]** i a posteriori es va fer bombollear CO<sub>2</sub>. Del producte resultant es va fer una anàlisi de <sup>11</sup>B-RMN i es va observar que la distribució de pics era diferent a la del producte de partida i semblava un producte pràcticament pur. Apareixia un nou senyal a valor 18.3 ppm que no desdoblava, per tant s'havia dut a terme algun tipus d'acoblament als bors del metal·lacarborà; a més a més, la distribució 1:1:2:8:4:1:1 indica que hi ha un producte monosubstituït. Per tenir més informació es va fer un <sup>1</sup>H-NMR i es va observar que apareixien senyals a la zona de les cadenes d'alcanes, senyals entre 1.27 i 0.83 ppm. Vàrem observar que al MALDI-TOF apareixia una única banda, és a dir, un producte pur amb un valor de m/z de 379.88. Amb aquesta informació vam poder arribar a concloure que el producte obtingut era un derivat del **[2]** que incloïa una unitat butil incorporada al B8 i que l'enllaç B-I havia desaparegut. Així doncs s'havia donat substitució d'un halogen per una derivat orgànic sense necessitat de cap tipus de metall preciós que catalitzés la reacció. Per veure si era una reacció reproduïble i per tant si podia ser aplicada com a mètode per generar nous derivats amb enllaç B-C la reacció es va reproduir sense bombollear CO<sub>2</sub>. El producte resultant va ser caracteritzat i va coincidir fil per randa amb el de l'anterior síntesi. Per optimitzar la reacció i obtenir una conversió total i evitar qualsevol tipus de separació es va jugar amb totes les possibles variables: nombre d'equivalents de n-BuLi, dissolvent, temperatura i temps de reacció. Per això es va utilitzar THF i DME, en ambdós dissolvents el producte obtingut era el mateix i el rendiment idèntic. El primer experiment es va dur a terme a -40 °C, es va intentar pujar la temperatura per facilitar les condicions de temperatura i es va observar que fins a 0 °C el rendiment era idèntic; al fer-la a temperatura ambient el rendiment disminuïa, probablement per la interacció del n-BuLi amb els protons del THF (a 20 °C, t<sub>1/2</sub>(min)= 38±3).<sup>31</sup> Així doncs la temperatura optimitzada varen ser els 0 °C. Pel

que fa a temps, els millors resultats es van obtenir al deixar la reacció durant 5 h, 2.5 h a 0 °C i 2.5 h a t.a.. El més influent i per tant més estudiat va ser el nombre d'eqs de *n*-BuLi. Per això, es va fer un seguiment de la reacció per MALDI-TOF. Es va treballar amb 1, 2, 2.5 i 3.5 eqs.



**Figura 2.11.** Seguiment de per MALDI-TOF de la reacció en funció del nombre d'eqs de *n*-BuLi.

Com es pot observar a la figura 2.11, amb 1 o 2 eqs el resultat és el mateix, no hi ha reacció. A partir dels 2 eqs sembla que tot el *n*-BuLi que afegim va generant el nou producte, arribant a la completa conversió a l'utilitzar 3.5 eqs. Aquest fet ens indica que hi ha un llindar mínim a superar per tal de que la reacció es doni, aquest llindar són els 2 primers eqs. Aquest seguiment doncs permet finalitzar amb l'optimització de les condicions de reacció.

L'experiment doncs s'iniciava amb l'addició lenta del *n*-BuLi sobre una solució de **[3]** en THF a 0 °C, durant aquesta addició s'observa un canvi de color de taronja a verd metàl·lic. La reacció es manté 2.5 h a 0°C amb forta agitació i llavors es deixa 2.5 h més a t.a., des de que es deixa a t.a. mica en mica el producte torna al color ataronjat original. El dissolvent s'evapora i es fa una extracció amb èter etílic i HCl<sub>(aq)</sub> 0.1 M. La capa orgànica s'asseca amb MgSO<sub>4</sub> anhidre, es filtra i s'evapora. Aquest cru de reacció es dissol en la mínima quantitat d'etanol i s'afegeix NMe<sub>4</sub>Cl<sub>(aq)</sub> com agent precipitant. Es filtra i s'asseca a l'aire. Després del tractament tot i tenir una conversió pràcticament quantitativa obtenim un rendiment del 75 % aproximadament del

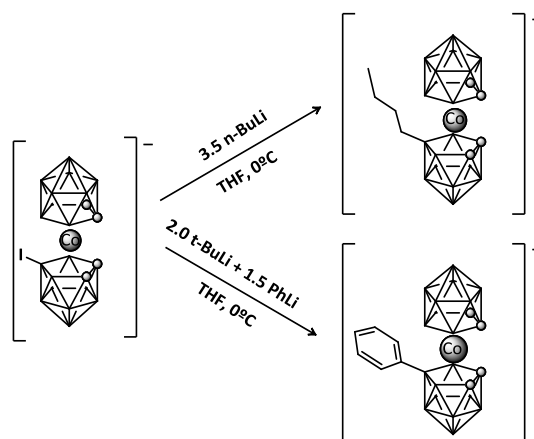
producte [20]. El producte es caracteritza amb tots els mètodes descrits anteriorment i coincideix perfectament amb els resultats del primer mètode utilitzat, així doncs tenim un mètode relativament fàcil i reproduïble d'obtenir derivats del [2] amb una unitat B-C. Finalment, en una mescla hexà/acetona, s'obtenen cristalls del producte que poden ser resolts (figura 2.12). Aquest resultat verifica la presència del producte que ja s'havia evidenciat. El compost, de fórmula  $C_{12}H_{42}B_{18}CoN$ , cristal·litza en el grup espacial  $P2_1/C$ .



**Figura 2.12.** Representació ORTEP de l'estructura cristal·lina resolta per el producte [20] amb enllaç B-C. Per una millor visualització s'ha omès el catió.

L'experiment es duu a terme amb altres organolitiats i no s'obtenen productes purs amb tots ells. Amb el *n*-EtLi i *n*-HexLi utilitzant el mateix esquema de reacció tenim els productes desitjats amb bons rendiments, però no succeeix el mateix amb el MeLi, el PhLi i el  $Me_3SiCH_2Li$ . Amb aquests s'obté una mescla de productes que no s'ha intentat de separar. Per aquests darrers cal una nova estratègia sintètica. Per poder garantir un nou mètode sintètic per aquests substrats es va estudiar la possibilitat de combinar aquests organolitiats amb una base forta i no nucleòfila que no pogués competir amb aquells, ja que a l'utilitzar el *n*-BuLi en combinació amb aquests obtenim productes d'alquilació mixta. Amb aquesta finalitat es va utilitzar una base menys nucleòfila que el *n*-BuLi, el *sec*-BuLi. Aquest donava una millora dels resultats però encara es podia observar una petita impuresa deguda a la substitució del iode per la unitat *sec*-butil. A l'utilitzar 2 eqs de *t*-BuLi en combinació amb 1.5 eqs dels organolitiats esmentats, es van obtenir finalment els derivats del metal·lacarborà amb aquests radicals alquílics purs amb un rendiment que va des del 57 fins al 89 %. Així doncs, teníem una nova via de síntesi per obtenir aquests productes. Les dues vies utilitzades es mostren en la esquema 2.4.

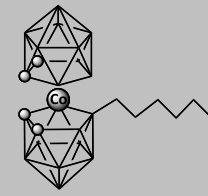
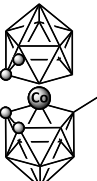
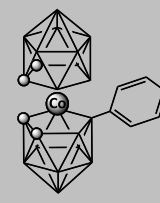
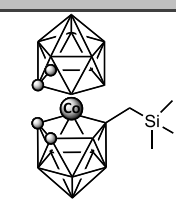




**Esquema 2.4.** Representació de les dos metodologies emprades en la síntesi de nous productes amb enllaç B-C.

Tot i aquesta nova metodologia, el producte **[25]** no és pot obtenir de forma pura ni es pot separar per TLC, ja que com en altres derivats orgànics i de clústers de bor que incorporen un àtom de Si no es poden separar per aquest tipus de cromatografia. Com el nostre objectiu és oferir un nou mètode de formació d'enllaç B-C i no un seguit de productes determinats, no es va invertir més temps en la separació i purificació d'aquest producte. Tots aquests resultats i tipus de metodologia emprades s'han compilat a la taula 2.7. Emprar una mescla de reactius que incorporin  $\text{Li}^+$ , no es sorprenent, ja que ha estat un dels grans descobriments del grup d'investigació del Prof. Paul Knochel alhora de generar acoblaments C-C o C-N<sup>32</sup> i ha estat molt important en el camp de la química orgànica.

| Mètode  | Organolitiat (RLi) | Producte | Rend % |
|---------|--------------------|----------|--------|
| 3.5 RLi | <i>n</i> -BuLi     |          | 86     |
|         | <i>n</i> -EtLi     |          | 84     |

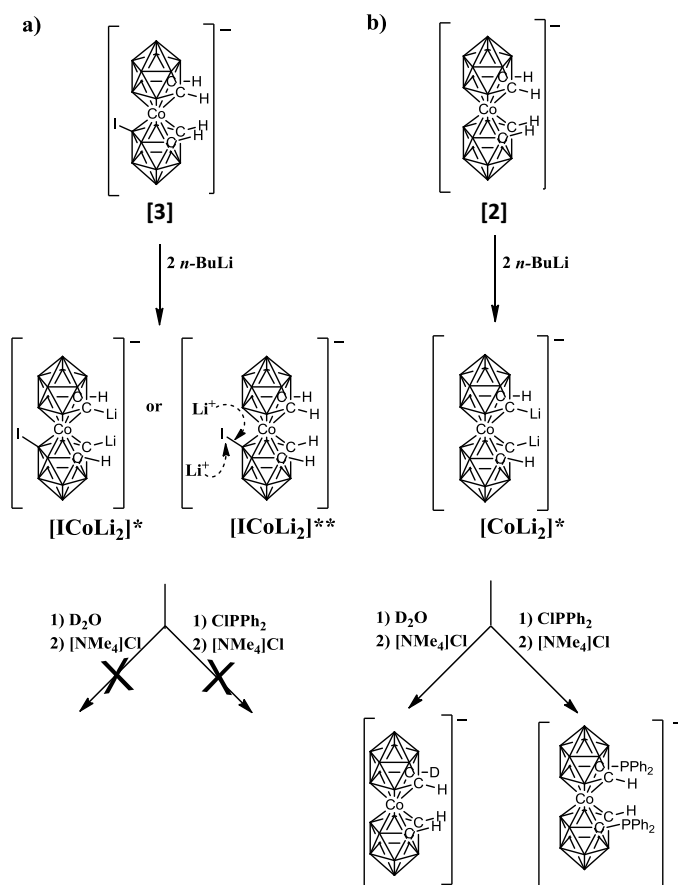
|                                  |                                      |  |    |
|----------------------------------|--------------------------------------|--|----|
| <i>n</i> -HexLi                  |                                      |  | 89 |
| 2 <i>t</i> -BuLi<br>+<br>1.5 RLi | MeLi                                 |   | 81 |
|                                  | PhLi                                 |   | 84 |
|                                  | Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> Li |  | 57 |

Taula 2.7. Mètode utilitzat i rendiment per cada tipus d'organolitiat emprat com a nucleòfil.

Per obtenir un major nombre de productes i uns reactius menys sensibles a diferents condicions, es va provar de dur a terme la reacció amb reactius de Grignard. En aquest cas la reacció no es donava per cap de les dues metodologies desenvolupades. Aquest fet dona indicis de que com ja s'havia intuït, el Li<sup>+</sup> realment participa en l'acoblament B-C de la mateixa forma que ho fa en els acoblaments C-C amb Pd que s'han comentat anteriorment.<sup>24,25,26,27</sup>

Tot i que la reacció és ràpida i senzilla, el mecanisme no és trivial. Succeeix una substitució nucleòfila on un bon grup sortint, el I<sup>-</sup>, és atacat pel *n*-Bu<sup>-</sup>, que tot i ser poc nucleòfil de tant en tant en la química orgànica també ha estat utilitzat com a nucleòfil.<sup>33</sup> Es proposen dos mecanismes de reacció basant-nos en la comparació de la reactivitat del [2] amb el [3]. A solucions dels metal·lacarborans indicats, en THF a 0°C s'afegeixen 2 eqs de *n*-BuLi i l'efecte pel que fa al color és semblant. S'observa un viratge de taronja a violeta en el cas del [2] i a verd

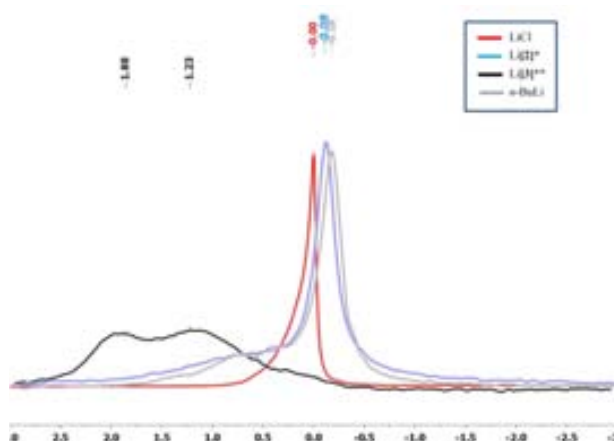
metàl·lic en el **[3]**. Aquesta experiència podria suggerir que desprotonem els Cc-H d' ambdós clústers (intermedis  $[\text{CoLi}_2]^*$  i  $[\text{I-CoLi}_2]^*$ , respectivament). Però a l'afegir  $\text{D}_2\text{O}$  o algun altre electròfil com pot ser la  $\text{ClPPh}_2$  (la reacció entre el cobalta-bis(dicarballur) litiat i la  $\text{ClPPh}_2$  és una reacció familiar en aquest grup de recerca), veiem que en el **[2]** és dona la substitució i en el **[3]** no. Els espectres de  $^1\text{H}$ -RMN i el  $^2\text{H}$ -RMN indiquen la presència de deuteri en el **[2]** i la seva absència en el **[3]**. El mateix succeeix al fer l'espectre de  $^{31}\text{P}$ -RMN dels productes resultants de l'addició de la  $\text{ClPPh}_2$ . Aquests fets indiquen que el **[2]** es desprotona, però que el **[3]** en les mateixes condicions no ho fa. Així doncs suggerim un mecanisme per a la formació de l'enllaç B-C en el que el  $\text{Li}^+$  és necessari, però no interaccionant amb els Cc-H sinó amb una altra part del clúster, probablement amb la unitat B-I.



**Esquema 2.5.** Reacció de la litiació del **[2]** (esquerra) i del derivat **[3]** (dreta).

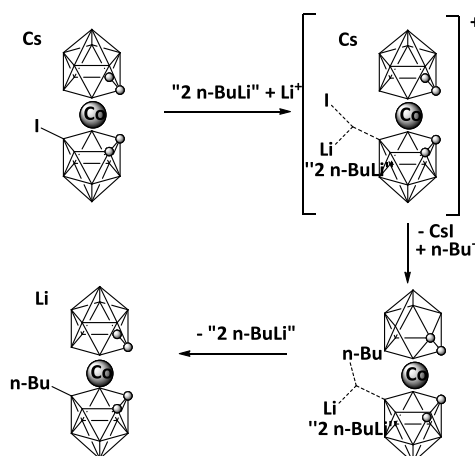
Per veure l'entorn del liti i per saber quina és la seva funció es fa un estudi de  $^7\text{Li}$ -RMN de l'intermedi de reacció, és a dir, del producte resultant de l'addició de  $n\text{-BuLi}$ . Per tenir la millor informació possible també es fa l'espectre de ressonància magnètica nuclear del  $n\text{-BuLi}$  en THF, del **[2]** litiat en THF i del  $\text{LiCl}_{(\text{aq})}$  com a referència. El  $n\text{-BuLi}$  i el **[2]** litiat presenten un senyal molt estret (acoblament del Li amb el  $^{13}\text{C}$ ,  $I=0$ ) amb valor similar a camp negatiu, al

voltant de -0.1 ppm. En canvi el [3] com era d'esperar segons les hipòtesis descrites abans té un valor i forma molt diferent dels anteriors. S'observen dos senyals amples a camp positiu, a 1.88 i 1.23 ppm. D'aquí podem afirmar que tot el *n*-BuLi ha passat a una forma diferent ja que no tenim cap senyal a camp negatiu. Per l'amplada dels senyals també podem afirmar que es tracta de dos tipus de liti diferents que interaccionen amb nuclis amb spin nuclear superior a ½, per tant aquests litis s'han d'acoblar amb la unitat B-I, on el  $^{10}\text{B}(I=3/2)$  o el  $^{127}\text{I}(I=5/2)$ . A la figura 2.13 es pot veure la superposició de espectres de  $^7\text{Li}$ -RMN dels intermedis i la referència.



**Figura 2.13.** Espectres de  $^7\text{Li}$ -RMN realitzats per tal d'esbrinar el possible mecanisme de reacció per l'acoblament B-C.

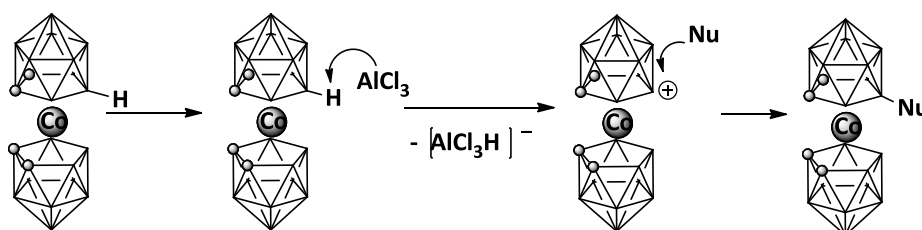
Amb tota la informació de RMN de  $^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  i  $^7\text{Li}$  podem donar una aproximació del mecanisme de reacció on en un primer moment s'activa el clúster a l'afegir els dos primers eqs de *n*-BuLi. Aquests interaccionen amb la unitat B-I debilitant aquest enllaç i fent el I<sup>-</sup> un millor grup sortint. En un segon pas, el tercer eqs de *n*-BuLi fa la substitució nucleòfila obtenint d'aquesta forma el producte amb l'enllaç B-C.



**Esquema 2.6.** Possible mecanisme de formació de l'enllaç B-C amb mediació per part del  $\text{Li}^+$ .

### 2.3.3.- Acoblament B-C catalitzat per $\text{AlCl}_3$

En la química dels clústers de bor és ja molt conegut l'ús de l' $\text{AlCl}_3$  com a electròfil per a dur a terme el posterior atac nucleòfil.<sup>34</sup> D'aquestes reaccions deriva el nom que caracteritza les reaccions sobre els àtoms de bor d'aquests clústers, les substitucions nucleòfiles induïdes electrofílicament, EINS. L' $\text{AlCl}_3$  actua com a segrestador d'hidrurs, així doncs queda un intermedi amb una càrrega parcial positiva sobre l'àtom de bor, i aquest és susceptible de ser atacat per un nucleòfil present (esquema 2.7), fins i tot pel propi dissolvent.

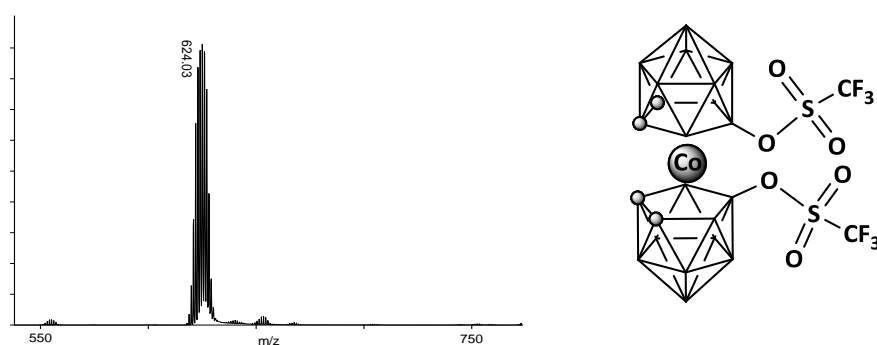


**Esquema 2.7.** Representació de les EINS en presència de  $\text{AlCl}_3$ . La càrrega total, càrrega del clúster de bor i possible càrrega del nucleòfil han estat omeses per facilitar l'observació del mecanisme de reacció

En la química dels clústers de bor, l' $\text{AlCl}_3$  en combinació amb halurs orgànics ha estat utilitzat generalment per sintetitzar productes completament substituïts, és a dir, productes on tots els B-H inicials han estat substituïts per B-C.<sup>35</sup> En alguns casos molt concrets però, ha estat possible fer una síntesis regioselectiva on s'han introduït un, dos o fins tres radicals orgànics utilitzant aquest metall com a catalitzador.<sup>36</sup> Tot i això, fins el moment, en cap cas, s'han utilitzat grups aromàtics en aquestes condicions per generar enllaços B-C. En canvi en química orgànica l'ús de l' $\text{AlCl}_3$  en combinació amb derivats aromàtics ha estat àmpliament aplicat i fins i tot té nom propi, la reacció de Friedel-Crafts (F-C). Aquesta reacció ha estat molt utilitzada i encara és una reacció molt important a nivell sintètic. En el cas dels borans i carborans a aquesta combinació de reactius i catalitzador no se li pot atribuir el nom de F-C perquè es vol fer un enllaç B-C i no un C-C a partir d'un substrat orgànic no activat (C-H) i el **[2]** (tampoc activat, ja que partim de B-H). La reacció modificada de F-C, com l'anomenarem, té alguns desavantatges o limitacions a l'hora de ser aplicada; com es veurà hem intentat resoldre'ls. En la seva expressió més corrent en química orgànica, el substrat orgànic sol ser el propi dissolvent, fet que dona molt mala eficiència atòmica. L'eficiència atòmica és relativa; per substrats barats no hi ha problema però per aquells compostos aromàtics difícils d'obtenir o amb un preu elevat la F-C genuïna no té sentit de ser aplicada i, en aquests casos, s'han utilitzat en les últimes dècades reaccions catalitzades per metalls de transició, normalment per pal·ladi. Un altre punt limitant a l'utilitzar el substrat com a dissolvent és l'estat físic en que el

trobem, si és sòlid la reacció es complica molt i s'ha de treballar a temperatures molt elevades o amb dissolvents molt específics per cada substrat; per aquells que són líquids, la temperatura més elevada a la que es pot treballar serà com a màxim la d'ebullició del substrat-dissolvent. Per això es va creure necessari buscar un dissolvent orgànic que fos líquid, que tingués alt punt d'ebullició, que fos poc nucleòfil (que no pugui competir en la reacció) i que permetés dissoldre els reactius de la reacció, és a dir, el derivat aromàtic, l' $\text{AlCl}_3$  i el **[2]**, i finalment, a poder ser relativament econòmic. Després de buscar a la bibliografia es va arribar a la conclusió que el 1,3,5-trimetilbenzè,<sup>37</sup> també anomenat mesitilè, podia ser el dissolvent adequat. És un producte amb un punt d'ebullició de 164.7 °C, solubilitza molts substrats orgànics i l' $\text{AlCl}_3$  molt bé; el cobalta-bis(dicarballur) hi és parcialment soluble. És un compost utilitzat com a dissolvent en pintures, així doncs és econòmic. I el més important, els tres metils estan disposats de tal forma que impedeixen que 1,3,5-trimetilbenzè pugui participar en la reacció de F-C degut a l'impediment estèric d'aquests grups metils.

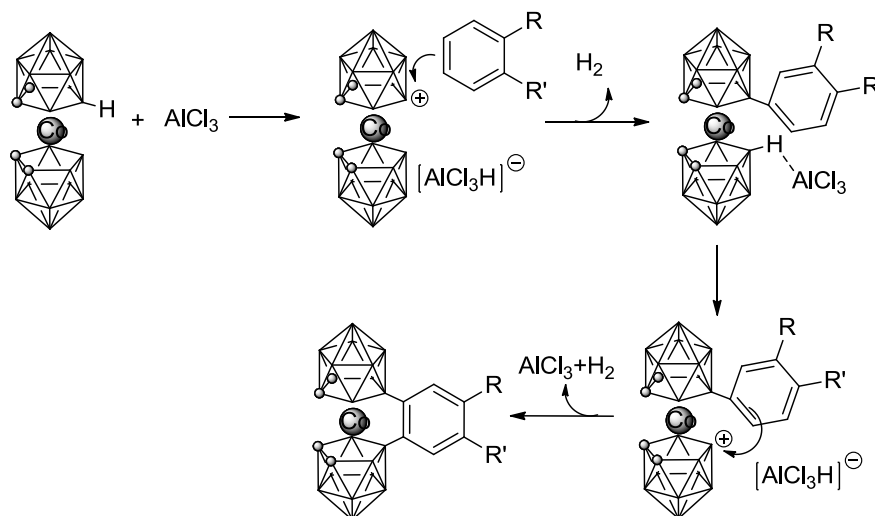
Un cop trobat el dissolvent, la investigació es va centrar en trobar el catalitzador que millor resultats donés. En els últims articles on s'aplica la reacció de F-C en química orgànica, trobem que s'utilitzen sals de lantànids, un dels més utilitzats és el  $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ .<sup>38</sup> Altres àcids de Lewis molt utilitzats són el  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  i  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ .<sup>39</sup> Amb tots ells es va treballar en les mateixes condicions de temperatura i temps per veure la influència del catalitzador en el resultat



**Figura 2.14.** MALDI-TOF del producte obtingut a l'emprar el  $\text{Sm}(\text{OTf})_3$  com a catalitzador. A l'esquerra es representa el possible producte obtingut.

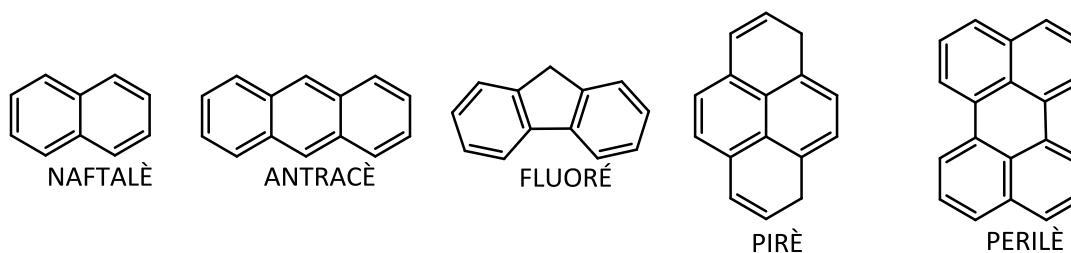
de la reacció. A l'utilitzar el  $\text{FeCl}_3$  vam veure que el rendiment era pèssim, pràcticament no hi havia reacció, probablement degut a que no és capaç d'arrencar l'hidru de l'enllaç B-H; potser per aquest motiu no s'ha trobat cap exemple en la química dels clústers de bor on s'utilitzi aquest com a catalitzador. El  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , en condicions d'elevada temperatura, que és com cal treballar, introduïa parcialment el  $\text{Et}_2\text{O}$  produint un producte zwitteriònic amb un enllaç  $\text{B-O}^+$  i obtenint una mescla de productes amb enllaços B-C i B-O. El  $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ , en les condicions de

treball donava un producte dissubstituint molt pur; aquest contenia dos nous enllaços B-O ó B-C sobre els B8 i B8' del **[2]**. La natura d'aquests enllaços es determina a partir de l'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN, on es veu a la zona de 18 ppm, zona on acostumen a observar-se els enllaços B-O i B-C de diferents derivats del **[2]**, un singlet que integra 2 bors respecte els 16 restants. A l'observar l'espectre de masses de MALDI-TOF, es determina que aquest nou producte és el **[2]** substituït amb dos unitats triflat als B8 i B8'. Finalment, els millors resultats, com en altres casos trobats a la bibliografia per substituir els B-H, s'obtenen amb el  $\text{AlCl}_3$ . Amb ell obtenim productes aparentment dissubstituints i amb una substitució aparentment asimètrica, ja que tenim dos valors diferenciats de B-C, un a 23.57 ppm i un altre a 15.33 ppm. Aquest producte s'obté amb una conversió pràcticament del 100%, evidència que també es pot observar al MALDI, on tenim un valor de  $m/z$  452.38 corresponent al producte d'un **[2]** amb un naftalè. Aquesta doble substitució es pot explicar si l' $\text{AlCl}_3$  actua realment com un catalitzador, tal com és el cas, ja que es pot fer més d'un acoblament B-C, sobretot si recordem que tenim dues posicions igual de reactives, la B8 i la B8'. El mecanisme proposat on es pot observar aquesta formació dels dos enllaços B-C es mostra a l'esquema 2.8. Així doncs, amb aquesta mescla mesitilè- $\text{AlCl}_3$  es poden aconseguir productes derivats del **[2]** amb una connexió B-Csp<sup>2</sup> amb anells aromàtics per tenir un sistema conjugat. Aquests productes podrien tenir propietats òptiques i electroquímiques molt particulars i podrien ser aplicats per la captació d'energia solar o en el transport de càrregues a nivell molecular. Amb aquest objectiu s'han utilitzat substrats aptes per aquestes aplicacions, així doncs es va treballar amb compostos que ja s'utilitzen per les seves propietats òptiques o que desperten interès en l'àrea de l'electroquímica per les seves propietats redox.



**Esquema 2.8.** Mecanisme de reacció proposat per obtenir productes derivats del **[2]** amb productes aromàtics en presència d' $\text{AlCl}_3$ .

Aquests derivats aromàtics escollits són el naftalè, antracè, pirè, perilè i fluorè. La optimització de condicions de temperatura i temps es dona en un primer moment pel naftalè. Llavors, si és necessari, alguns paràmetres seran ajustats per tenir un bon rendiment amb els altres substrats. Amb aquest primer estudi es veuen molt variats resultats com poden ser derivats amb dos enllaços B-C, un enllaç B-C o enllaços B-C i B-Cl. Al  $^{11}\text{B}$ -RMN tenim diferents valors B-C que encaixen amb els valors d'enllaç B-Csp<sup>2</sup> (aproximadament 23 ppm) i B-Csp<sup>3</sup>

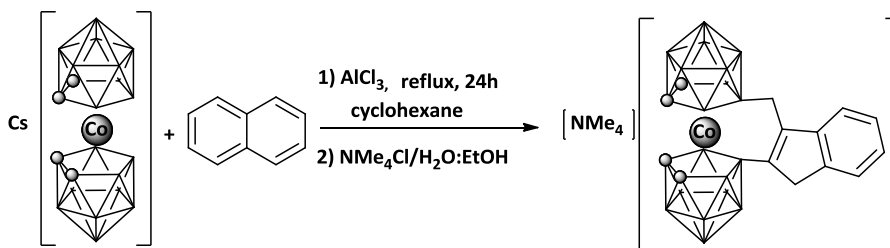


**Figura 2.15.** Compostos aromàtics utilitzats per dur a terme la síntesi de productes derivats del [2] amb conjugació  $\pi$ .

(aproximadament 16 ppm), aquest últim sorprenent perquè en el medi de reacció no hi ha cap producte amb Csp<sup>3</sup>. Els enllaços B-Cl probablement són deguts a la presència d'aigua ( $2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ HCl}$ ) en el dissolvent o reactius; ja que tant els reactius com els dissolvents són assecats i/o destil·lats, es dedueix que l'aigua prové de l' $\text{AlCl}_3$  per una incorrecte manipulació d'aquest. Al comprar nou  $\text{AlCl}_3$  i emmagatzemar-lo i utilitzar-lo sota atmosfera controlada de  $\text{N}_2$ , els productes amb enllaç B-Cl no s'obtenen si treballem a temperatura elevada, a baixa temperatura el problema persisteix, potser perquè no es supera l'energia d'activació de la reacció d'acoblament B-C o potser perquè el B-Cl és el producte estable cinèticament, per la qual cosa deduiríem que l' $\text{AlCl}_3$  també pot ser l'origen dels enllaços B-Cl. La sorprenent troballa dels dos valors de  $\delta$  al  $^{11}\text{B}$ -RMN del producte de la reacció amb el naftalè ens va motivar a fer un treball bibliogràfic més exhaustiu. Vàrem trobar que aquesta reacció ja havia estat estudiada prèviament i que el producte resultant no era com el que nosaltres havíem suposat, fet que explicava el perquè no n'érem conscients d'aquests estudis previs. En el treball previ al nostre els autors ja descriuen la reacció d'extrusió d'un carboni de l'anell aromàtic i la formació d'un compost amb un ciclopentè i un metilè enllaçat a aquest i al B(8)(esquema 2.9).<sup>40</sup> Els autors no varen estudiar ni buscar una explicació teòrica al perquè es dona aquesta extrusió.

Per aconseguir els objectius inicials de preservar l'aromaticitat del grup orgànic i per tant d'afavorir una interacció  $\pi$  amb el la unitat [2] es va decidir treballar amb els arens més impeditos que s'havien escollit. Així doncs es varen fer diverses proves amb el pirè que per la





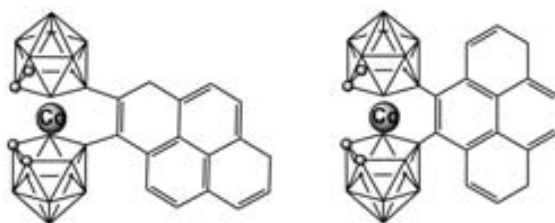
**Esquema 2.9.** Reacció i condicions de l'extrusió d'un carboni de l'anell aromàtic.

seva disposició espacial, sembla que ha de tenir més dificultat a l'hora de fer l'extrusió. Amb aquest es va estudiar el resultat de la reacció variant-ne la temperatura, de t.a. a 160 °C i amb variació de temps, de 1-5 h. Els resultats es mostren a la taula següent.

| TEMPS (h) | TEMPERATURA (°C) | % B-Cl | % B-Csp3 | % B-Csp2 |
|-----------|------------------|--------|----------|----------|
| 5         | t.a.             | 100    | -        | -        |
| 5         | 80               | 60     | 20       | 20       |
| 5         | 160              | 0      | 90       | 10       |
| 2         | t.a.             | 100    | -        | -        |
| 2         | 80               | 40     | 20       | 40       |
| 2         | 160              | 0      | 0        | 100      |
| 1         | t.a.             | 80     | -        | -        |
| 1         | 80               | 50     | 25       | 5        |
| 1         | 160              | 0      | 0        | 70       |

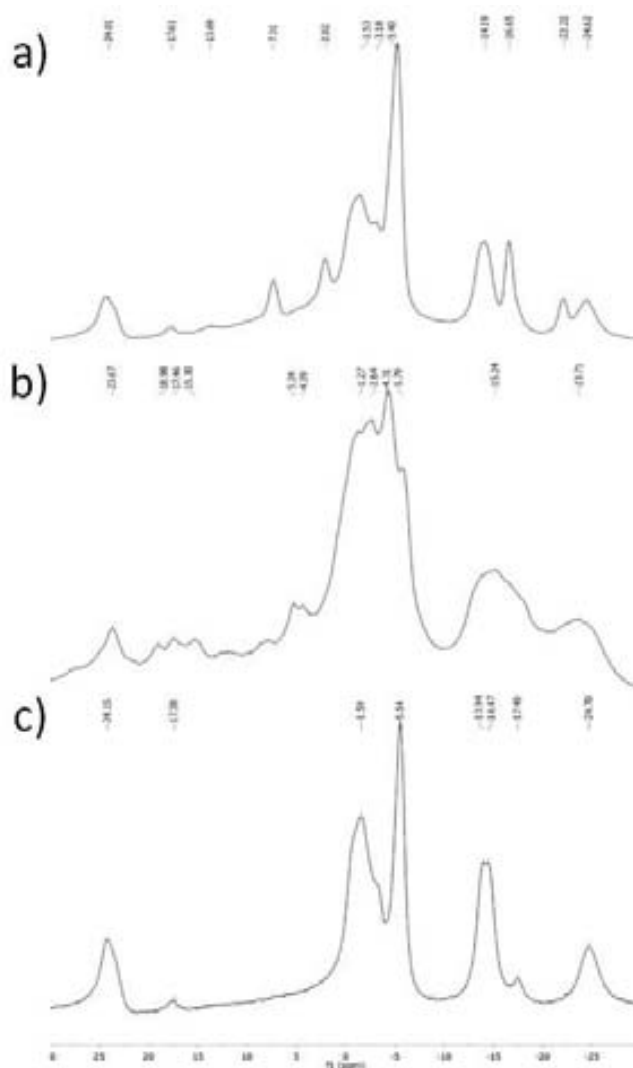
**Taula 2.8.** Taula que mostra els resultats de la reacció amb el pirè a diferents temperatures i temps. Apareix el percentatge dels diferents productes que es poden obtenir.

En les reaccions en 1 h, veiem que el rendiment en cap cas arriba al 100 % (Figura 2.17, a), el % restant és producte de partida, **[2]**, fet que indica que en 1 h la reacció no es dona completament. Al cap de 2 h obtenim a 160 °C una conversió total i una puresa del 100 % (figura 2.17, c). A l'allargar la reacció a 5 h, veiem que la gran majoria de B-Csp<sup>2</sup> ha desaparegut i que domina l'extrusió. Això significa que el producte amb dos enllaços B-Csp<sup>2</sup> evoluciona amb el temps cap al producte amb extrusió d'un carboni, per tant sembla que aquest és el compost termodinàmicament més estable i per tant ens interessa el derivat amb enllaços B-C cinètic. Així doncs les millors condicions per obtenir el producte sense extrusió molecular són 2 h i 160 °C. En aquest cas, el <sup>11</sup>B-RMN indica clarament que hi ha un producte disubstituit amb igual substituent als B8 i B8', així doncs tenim dos enllaços B-Csp<sup>2</sup>. El producte **[28]** pot tenir dos isòmers depenent del camí pel que succeeix la reacció. Un d'ells seria simètric, **[28a]** i per tant apareixeria un únic senyal de Cc-H, en canvi a l'altre, asimètric **[28b]**, apareixerien dos senyals; o inclús podríem tenir una mescla d'ambdós, observant-se en aquest cas tres senyals Cc-H diferents. Aquests dos possibles isòmers es mostren a la figura 2.16.



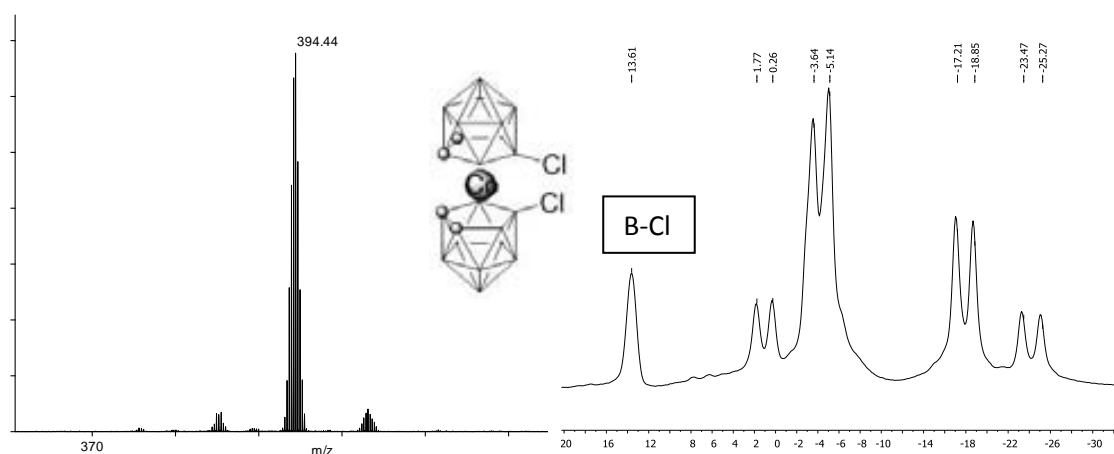
**Figura 2.16.** Possibles isòmers sintetitzats del derivat amb una unitat pirè. A l'esquerra l'isòmer asimètric **[28b]**, a la dreta el simètric **[28a]**.

Al  $^1\text{H}$ -RMN s'observen tres senyals corresponents al producte. Així doncs probablement tenim una mescla al 50% perquè tenim 3 senyals que integren 2:2:4, les dues que integren 2, amb valor de 4.63 i 4.31 ppm del **[28b]**; i el que integra 4 de l'isòmer **[28a]** a 4.11 ppm. En aquest cas en el MALDI-TOF apareix un senyal de  $m/z$  a 526.62. Ens indica que tenim el producte però no ens permet distingir entre isòmers ja que el pes molecular d'ambdós és idèntic.



**Figura 2.17.** Espectres  $^{11}\text{B}$ -RMN de diferents condicions de reacció. a) 160 °C i 1 h, b) 80 °C i 1 h i c) 160 °C i 2 h.

A baixes temperatures, com ja havíem observat, trobem que hi ha molta cloració, en 2 h tenim a temperatura ambient el producte amb els B8 i B8' substituïts cadascun per un àtom de clor. La caracterització d'aquest producte és idèntica a la descrita en síntesis anteriors.<sup>41</sup>

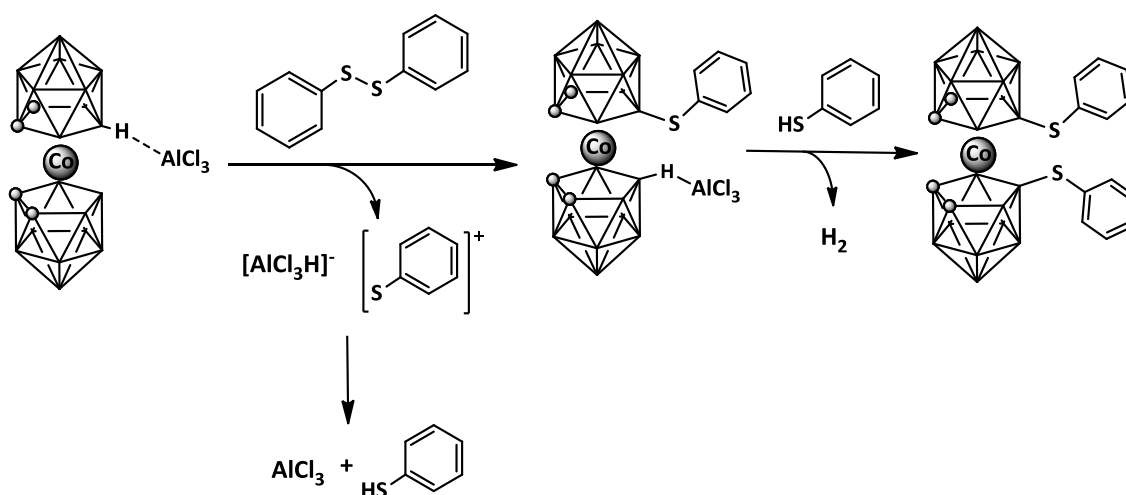


**Figura 2.18.** Espectres MALDI-TOF i espectre  $^{11}\text{B}$ -RMN del compost 8,8'-Cl<sub>2</sub>-cobalta-bis(dicarbollur). En el  $^{11}\text{B}$ -RMN s'indica el senyal corresponent a l'enllaç B-Cl.

Conegudes, doncs, les millors condicions de síntesi pel derivat amb el pirè, es va fer la reacció amb perilè, [29]. Aquest és un arè molt impedit que, com era d'esperar, es comporta de forma molt similar al pirè. En les condicions de 2 h a 160 °C tenim també una conversió total.

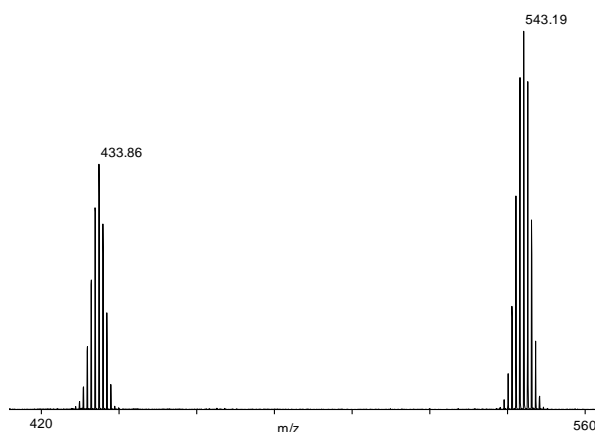
Amb el fluorè s'esperaven els mateixos resultats, però s'obté una mescla de productes amb enllaços B-Csp<sup>2</sup> i B-Csp<sup>3</sup> en qualsevol condicions, probablement perquè a més a més d'un atac dels anells aromàtics tenim una interacció amb el CH<sub>2</sub> (el C9). A més a més, aquest compost policíclic pot dimeritzar a altes temperatures, fet que també observem en els espectres de MALDI-TOF del cru de reacció. En molts casos en la química orgànica aquesta posició es bloqueja amb un grup radical orgànic o amb algun halogen, tot i que en aquest cas l'halogen no seria una bona opció. Els dos productes obtinguts amb el pirè i el perilè són molt atractius per estudiar-ne les seves propietats òptiques i electroquímiques; per aquest fet i per ser un dels treballs més recents, no es va invertir més temps en l'obtenció d'un producte que contingués el fragment fluorè enllaçat al cobalta-bis(dicarbollur). Per veure si l'extrusió d'un carboni es dona només en compostos aromàtics amb més d'un anell, és a dir, que tot i perdre

l'aromaticitat d'un anell continuen contenint una part aromàtica, es varen fer dues reaccions amb anells aromàtics activats emprant condicions F-C. Es van escollir el fenol i el 1,2-difenildisulfà. En el cas del fenol, en les condicions utilitzades anteriorment (160 °C i 2 h), obtenim un producte amb un  $^{11}\text{B}$ -RMN que indica que s'ha donat l'extrusió per l'aparició de dos senyals que no desdoblen i que integren 1, el senyal B-Csp<sup>2</sup> apareix a 27.58 ppm i la senyal B-Csp<sup>3</sup> apareix a 15.41 ppm. En el cas del 1,2-difenildisulfà el producte no es l'esperat, sinó que és un producte que conté un enllaç B-S en lloc d'un B-C. Aquest enllaç el detectem al  $^{11}\text{B}$ -RMN, on es veuen senyals amb valor diferent a les característiques del B-C; quan es comparen aquests valors amb altres a la bibliografia trobem que són molt similars als d'altres derivats que contenen enllaç B-S.<sup>42</sup> L'explicació del producte de reacció és pot atribuir a que el sofre del 1,2-difenildisulfà és més nucleòfil que els carbonis de l'anell aromàtic; així doncs en front un electròfil aquests seran molt més reactius.



**Esquema 2.10.** Mecanisme proposat per la formació dels derivats amb enllaç B-S al utilitzar el AlCl<sub>3</sub>.

Com ja s'ha comentat es veu més d'un senyal en la zona de B-S, això pot ser degut a que tenim el producte de monosubstitució i de disubstitució. Al fer el MALDI-TOF, es pot observar que aquesta hipòtesi és correcta i s'hi observen els dos senyals amb una relació 40:60 respectivament tal com s'observa a la figura 2.19. El mecanisme de la disubstitució començaria en el primer pas de la monosubstitució partint, això sí, del producte monosubstituit.



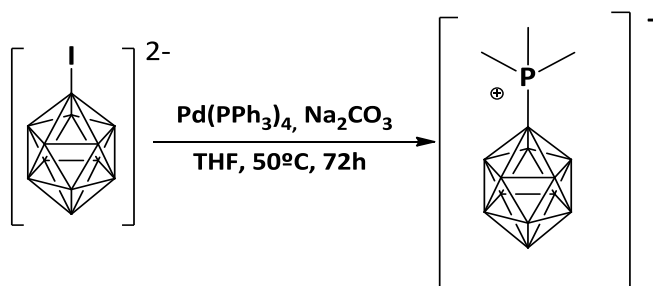
**Figura 2.19.** MALDI-TOF on es mostra la mescla dels dos derivats amb enllaç B-S. A l'esquerra el derivat monosubstituit i a la dreta el disubstituit.

Uns altres productes interessants serien els derivats de la reacció tipus F-C amb anells heterocíclics aromàtics. Enllaçar via B-C piridines, bipiridines, tiofens, furans, etc. oferiria productes amb moltes possibles aplicacions. Amb aquesta finalitat es va fer la reacció, en les condicions optimitzades pel pirè, amb la piridina com a substrat aromàtic. Els productes obtinguts, no obstant, varen mostrar ser bàsicament productes clorats. Per obtenir el producte desitjat es varen augmentar el nombre d'equivalents de piridina i de  $\text{AlCl}_3$ . Sense excepció es varen seguir obtenint els mateixos productes clorats. Tornant a la bibliografia, s'observa que les reaccions F-C sobre les piridines es donen en temperatures entre 0-90 °C. Si es treballa a majors temperatures s'obtenen diferents complexos degut a la interacció del parell d'electrons lliure de l'àtom de nitrogen de la piridina amb l'ió  $\text{Al}^{3+}$ , fent que el darrer deixi de ser un bon àcid de Lewis. A més a més el clorur en *trans*- a la piridina es fa més bon grup sortint i probablement, junt amb els Cl en el  $\text{AlCl}_3$ , es l'agent clorant que dona els derivats clorats del metal·lacarborà. La reacció a temperatures inferiors a 100 °C amb substrats aromàtics ja s'ha comentat que només ofereix cloració, així doncs tant a altes com a baixes temperatures, amb la piridina la reacció no és factible. El mateix succeeix amb els altres heterocicles.

## 2.4.- Acoblament Bclúster-P al cobalta-bis(dicarballur)

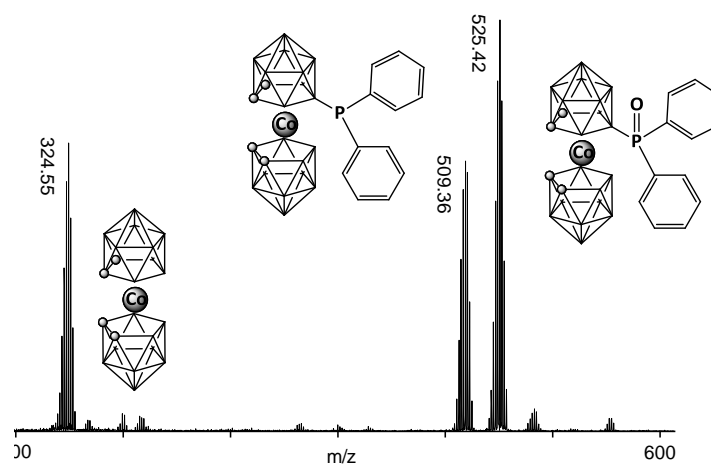
Abans de començar aquest treball ja s'havien descrit exemples d'enllaços B-P, sobre la plataforma **[2]**. Alguns d'aquests exemples són sals amb fòsfor quaternari enllaçat a un àtom de bor de l'anió **[2]**,<sup>43</sup> però cap d'elles podia ser utilitzada com a lligand per la manca d'un parell d'electrons lliure sobre el fòsfor. Per aquest motiu era necessari obtenir una fosfina i no un fosfoni d'aquest metal-lacborà per estudiar-ne les propietats de coordinació. Les fosfines derivades de l'anió **[2]** on hi ha un enllaç Cc-P, és a dir emprant els carbonis del clúster ja havien estat sintetitzades pel nostre grup anteriorment i la seva capacitat de coordinació ben estudiada.<sup>44</sup> En aquests casos de Cc-P, no obstant, no es va poder aïllar el derivat monosubstituit, sinó que en tots els casos s'obté un **[2]** disubstituit que recorda molt la bastament emprada 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil, BINAP.

Per formar l'enllaç B-P en l'anió **[2]** en què el fòsfor fos coordinant es van buscar diferents possibilitats, algunes d'elles ja descrites bé en química orgànica o en la química dels clústers de bor. Inicialment es va pensar en la síntesi *solvent free* a partir del  $\text{PCl}_3$ ,<sup>45</sup> utilitzant aquest reactiu en un tub segellat a alta temperatura. Els resultats no indicaren la formació de l'enllaç B-P; ans al contrari sí s'observen diferents graus de cloració en el clúster, generant doncs enllaços B-Cl. Com a alternativa ens vàrem inspirar en els resultats generats en aquesta tesi per formar l'enllaç B-C, utilitzant reactius organolitiats amb mediació del  $\text{Li}^+$ .<sup>46</sup> El procediment consistia en mesclar 3.5 eqs de *t*-BuLi i 1 de  $\text{ClPPh}_2$  en THF, generant *in situ*  $\text{LiPPh}_2$ <sup>47</sup> i deixant un excés de 2.5 eqs d'organolitiat al medi. En aquestes condicions tampoc vàrem aconseguir fer cap tipus de substitució sobre el **[3]**. Un altre mètode, aquest emprat per fer l'enllaç B-P en el dianió **[1]** i l'o-carborà consistia en partir del derivat iodat i un complex de pal·ladi. Pels substrats esmentats, el **[1]** i l'o-carborà, es va trobar que els complexos  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  i  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  eren capaços de substituir el vèrtex B-I per un grup  $\text{PPh}_3$ .<sup>48</sup> La reacció i les condicions en que es duu a terme sobre el **[1]** i que s'apliquen de forma idèntica al **[2]** s'indiquen en la figura 2.20. Com ja era previsible el resultat és un producte amb un grup fosfoni sense capacitat de coordinar a un metall.



**Figura 2.20.** Condicions de reacció i producte obtingut amb un enllaç B-P al [1].

El mateix tipus de compost s'obté quan s'utilitza una fosfina per a la substitució nucleòfila induïda per un àcid de Lewis. En aquest treball s'ha utilitzat la  $P(n\text{-Bu})_3$  per ser una fosfina líquida i amb un alt punt d'ebullició (b.p. 240 °C) i el  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  com a electròfil. Una altra estratègia que podia ser aplicada es derivava dels bons resultats obtinguts en l'halogenació i es basava en l'activació per microones. En aquest cas al treballar a alta temperatura amb  $\text{ClPPh}_2$  com a dissolvent i reactiu, es troba una mescla que conté la fosfina desitjada, la corresponent fosfina oxidada i el producte de partida. Aquesta mescla s'estudia amb MALDI-TOF (figura 2.21), on s'observen pics corresponents a productes amb valors de  $m/z$  de 324.55, 509.36 i 525.42, que coincideixen amb les masses dels productes que s'han comentat.



**Figura 2.21.** MALDI-TOF de la mescla de productes obtinguts al microones. Es dibuixen per cada senyal de  $m/z$  els possibles derivats del [2] obtinguts en la reacció, s'ometen les càrregues per una millor visualització.

Aquest resultat va indicar que la fosfina capaç de coordinar-se es podia sintetitzar, però també que aquest procediment no era òptim perquè generàvem molta fosfina oxidada. El sistema emprat en el microones era el de recipient tancat en el que hi havíem agafat experiència quan fèiem les halogenacions, però aquest sistema no permet tenir una atmosfera completament

inert. Per això i perquè es va veure que les halogenacions al microones ocorrien via radicals, es va proposar fer una reacció sota atmosfera de  $N_2$  amb AIBN com activador de radicals. En toluè, amb activació per microones, i generant radicals es va obtenir la mateixa mescla de productes que s'observa a la figura 2.21. Tanmateix quan es va fer la síntesi de manera tèrmica, en  $ClPPh_2$  com a dissolvent i reactiu, sota atmosfera de  $N_2$  i amb diferents complexos metàl·lics (diferents dels de pal·ladi) que tenen  $PPh_3$  com a lligand, s'obtenen els mateixos resultats. Al fer la reacció sense complex metàl·lic s'obté també el mateix resultat; així el complex metàl·lic no catalitza ni intervé en la reacció, fet que ja s'insinuava de la síntesi amb microones on no intervé cap metall. A l'analitzar aquests resultats, es va buscar un mètode que no impliqués cap tipus d'atmosfera per evitar l'oxidació, ja que fins i tot sota atmosfera de  $N_2$  obtenim el producte amb el fòsfor oxidat, probablement perquè l'intermedi de reacció és molt sensible a l'oxidació. Finalment, es va realitzar la reacció en tub segellat al buit a  $175\text{ }^\circ\text{C}$  amb un excés de  $ClPPh_2$  (5 eqs). Del cru de reacció es va obtenir un producte amb un únic senyal al MALDI-TOF amb  $m/z$  de 509.24 que indica que la fosfina s'ha obtingut de forma quantitativa. Per obtenir el derivat amb B-P pur i lliure de derivats d'òxid de fosfina i del producte de partida,  $ClPPh_2$ , va ser necessari fer una cromatografia en gel de sílice amb un eluent resultant de la mescla 40:60 de diclorometà:hexà. Un cop pur, tenim el producte amb un rendiment del 75 %. Aquest producte es caracteritza per MALDI-TOF,  $^{11}\text{B}$ -RMN,  $^{31}\text{P}$ -RMN i  $^1\text{H}$ -RMN. El 25% restant és la fosfina oxidada derivada del compost sintetitzat, aquesta oxidació probablement es dona en la separació utilitzant la TLC.

A l'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN del producte **[30]** s'observa una distribució de pics que recorda els derivats monosubstituïts en que hi participa el B8 del **[2]**, amb una distribució de senyals: 1:1:1:9:2:2:1:1, al fer l'espectre desacoblat de protó,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN. En aquest espectre s'hauria d'observar un únic doblet degut a la interacció B-P (el desdoblament per l'interacció B-H desapareix pel desacoblament), ja que el P té  $I = 1/2$ , però aquest senyal probablement queda solapat amb el dels B-H que formen el pic central a  $\delta$  de -5 ppm aproximadament.

Al fer l'espectre de  $^{31}\text{P}$ -RMN s'observa un septuplet centrat a -2.25 ppm que no té res a veure amb la  $ClPPh_2$  de partida (singlet a 80.5 ppm). Aquest septuplet, en realitat és un doblet de quadruplets d'igual alçada amb  $J = 468.9\text{ Hz}$ . Al fer el  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, veiem com passa de septuplet a quadruplet, amb un valor de  $J = 145.77\text{ Hz}$ , idèntic al del doblet que apareix al  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN. De la forma del senyal (quadruplet degut a que B té espín 3/2) i del valor de la constant d'acoblament es dedueix que el producte**[30]** conté un enllaç B-P. Aquests espectres



de fòsfor es poden observar a la figura 2.22 i indiquen que probablement el fòsfor està acoblat tabmé a un nucli de spin  $\frac{1}{2}$ , molt probablement el H.

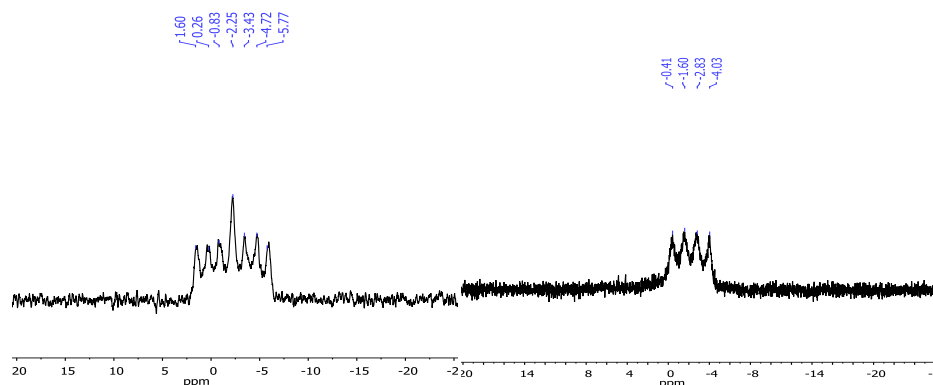


Figura 2.22. Espectre  $^{31}\text{P}$ -RMN, esquerra, i  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, dreta, del nou compost amb enllaç B-P [30]

Pel que fa a l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN, hi veiem un doblet amb una valor de  $J = 468.1$  Hz; aquest valor de  $J_{\text{H,P}}$  es correspon amb el valor del septuplet al  $^{31}\text{P}$ -RMN, així doncs el fòsfor també està acoblat a un H.

L'estructura cristal·lina del derivat [30], amb fórmula  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{B}_{18}\text{CoP}$ , cristal·litza en el grup espacial  $P2_1/C$ , aquesta resolució es va aconseguir després d'obtenir-ne cristalls en acetona amb lenta difusió d'hexà. Les dades cristal·logràfiques confirmen que es tracta d'un compost amb una unitat H-P-B. Per tant i com es pot veure en l'estructura cristal·lina (figura 2.23) es té un producte zwitteriònic amb un fòsfor enllaçat a quatre substituents: dos fenils, un [2] i un protó.

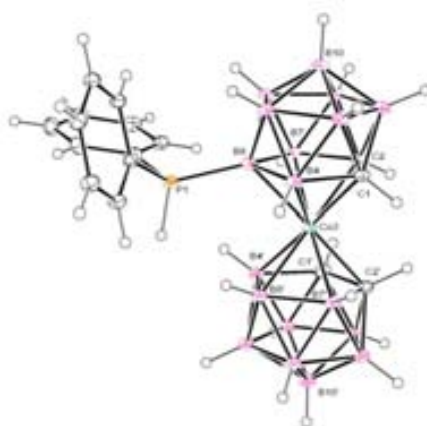
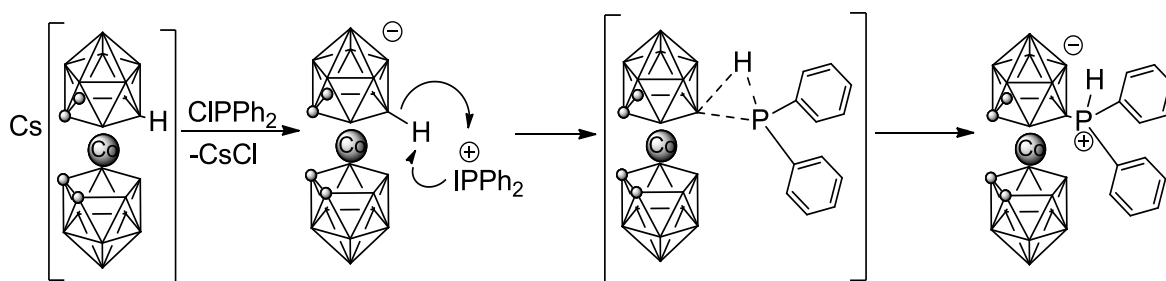


Figura 2.23. Representació del cristall obtingut de la fosfina derivada de la  $\text{ClPPh}_2$  i el cobalta-bis(dicarballur). Es pot apreciar el H-P-B.

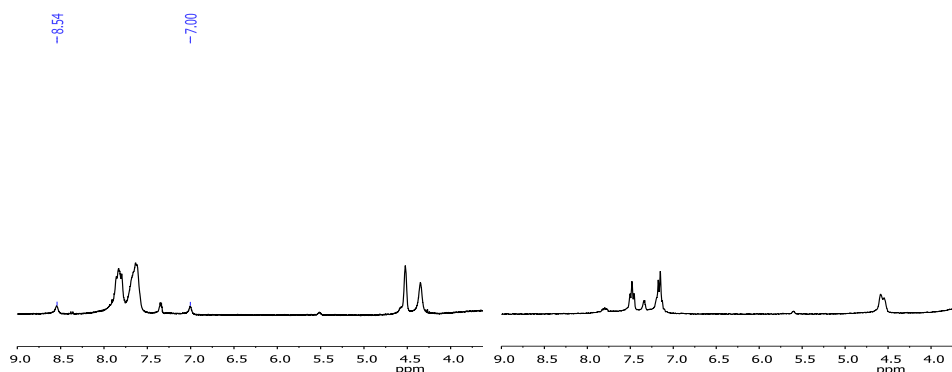
Parlar de mecanisme de reacció en la formació d'aquest derivat amb enllaç B-P no és senzill, ja que no tenim la típica reacció dels clústers de bor on un hidrur es captat per un electròfil ni tampoc es desprèn cap gas, és a dir no hi ha pèrdua de  $H_2$ . Per aquest motiu es proposa que la *driving force* de la reacció és la precipitació de CsCl, on el  $Cs^+$  prové del borà i el  $Cl^-$  de la  $ClPPh_2$ . Del cru de reacció es separa un sòlid blanc insoluble en  $ClPPh_2$  i molt soluble en aigua que es dedueix que és CsCl. Per confirmar aquesta hipòtesi es realitza un experiment addicional. Al [2] se li canvia el catió  $Cs^+$  pel  $NMe_4^+$ ; el  $NMe_4Cl$  és soluble en  $ClPPh_2$  per tant com que no es pot desplaçar la reacció aquesta no s'hauria de donar. Efectivament, al fer la reacció entre el  $NMe_4[2]$  i la  $ClPPh_2$ , la reacció no succeeix. Així doncs la *driving force* de la reacció és la precipitació del CsCl que empobreix electrònicament el fòsfor del  $PPh_2$  fent-lo més electròfil i capaç d'interaccionar amb el B(8)-H, passant per un intermedi a 3 centres i 2 electrons que evoluciona a generar un enllaç B-P i un enllaç P-H. Aquest camí es mostra gràficament a l'esquema 2.11. Si el camí de reacció és aquest, la fòsfor oxidada no es podria obtenir a partir de la  $ClP(O)Ph_2$ , ja que en cap moment podríem tenir l'espècie proposada com a nucleòfil (tercer pas de la reacció esquematitzada en la figura 2.11). Al dur a terme la reacció amb aquest òxid de fòsfor, el derivat [8- P(O)Ph<sub>2</sub>-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)] no s'obté. Així doncs tenim una prova més que evidència que el mecanisme proposat pot ser el que succeeix realment per obtenir [30].



**Esquema 2.11.** Possible mecanisme de reacció per a la formació de l'enllaç B-P. Es pot observar el típic intermedi d'aquest tipus de composts amb 3 centres i 2 electrons.

A diferència de les altres sals de fosfoni o zwitterions descrits la bibliografia, amb aquest fosfoni es pot generar una fòsfor amb un parell d'electrons lliure sobre el fòsfor al desprotonar-la. Aquesta desprotonació es duu a terme en un medi anhidre per evitar la possible oxidació de la fòsfor, ja que la sal de fosfoni és molt resistent a l'oxidació però un cop desprotonada la fòsfor lliure pot ser que s'oxidi. Per comoditat i per tenir la sal de sodi, que per posteriors complexacions sembla interessant, la desprotonació és fa en THF anhidre amb NaH a t.a.. S'obté un producte on el  $^1H$ -RMN indica clarament que s'ha perdut el protó, és a

dir, s'ha desprotonat la fosfina. En aquest espectre desapareix el senyal del protó atribuït al fosfoni, com era d'esperar. Aquesta diferència d'espectres es mostra a la figura següent, també s'observa a l'espectre el catió tetrametilamoni (senyal a 3.45 ppm), degut a que el compost resultant de la desprotonació és un anió i es fa precipitar amb  $\text{NMe}_4\text{Cl}$ .

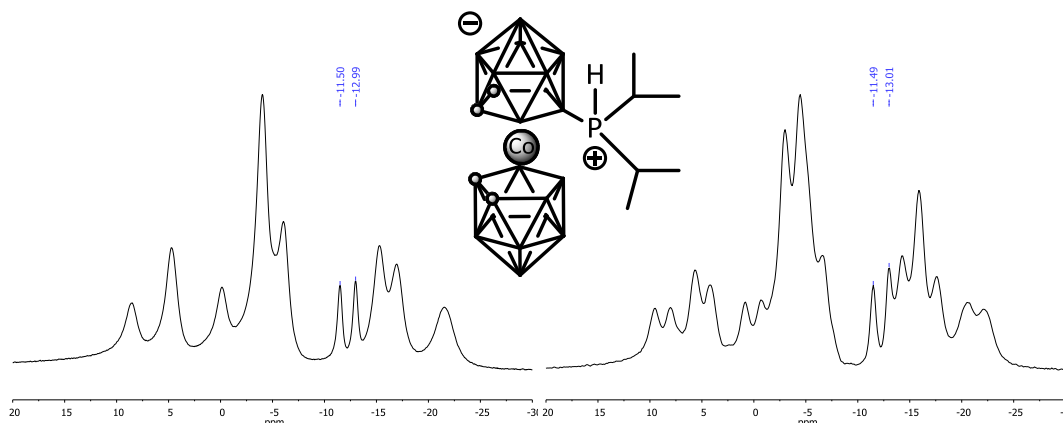


**Figura 2.24.** Comparació entre el  $^1\text{H}$ -RMN del derivat fosfoni zwitteriònic i la fosfina desprotonada, es marca la senyal del H corresponent al B-P-H

Tenim, doncs, una fosfina aniònica amb un catió. Si aquest catió és el  $\text{Na}^+$  la fosfina és soluble en força dissolvents orgànics i permet obtenir una sal inorgànica tipus  $\text{NaX}$  al fer l'intercanvi de lligands per sintetitzar nous complexos, fet que en molts casos en facilita l'obtenció. A l'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN, com era d'esperar, no hi ha hagut pràcticament cap canvi degut a la poca influència d'aquest protó al clúster degut a la distància entre ambdós. En el  $^{31}\text{P}$ -RMN sí que hi ha hagut canvis, fonamentalment en dos aspectes, el  $\delta$  del senyal i la seva multiplicitat. Com que no hi ha el protó acoblat al fòsfor, tant en el  $^{31}\text{P}$ -RMN com en el  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN tenim la mateixa distribució, un quadruplet. Pel que fa a  $\delta$ , com succeeix amb les fosfines purament orgàniques, al tenir un parell d'electrons sobre el fòsfor, aquest es veu desplaçat a valors de camp més alt, concretament aquest senyal apareix a -33.68 ppm.

Veient els bons resultats de la síntesi i pensant en més aplicacions, la reacció es duu a terme també amb dues fosfines alquíliques que poden tenir molt interès en catàlisi. Fent servir les mateixes condicions de síntesi s'empren com a reactius la clordiisopropilfosfina,  $\text{ClPiPr}_2$ , i la clordiciclohexilfosfina,  $\text{ClP}(\text{Cyclohexyl})_2$ . Les metal·lacarboranilfosfines corresponents resultants **[31]** i **[32]** s'obtenen amb un rendiment similar a l'anteriorment descrit, però en fer la cromatografia una gran part s'oxida, donant uns rendiments més baixos, aproximadament del 40 %. Aquesta major oxidació respecte a la fosfina aromàtica, que és producte probablement de la interacció del compost amb el gel de sílice de la TLC, ja era d'esperar ja que les fosfines alquíliques són més bàsiques i per tant més reactives en front l'oxigen que les

aromàtiques. En aquest cas, a l'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN sí que s'observa el senyal corresponent a l'enllaç B-P. Per la fosfina derivada de la ClPiPr<sub>2</sub> tenim l'espectre que es mostra a la figura 2.25 amb un senyal centrat a -12.24 ppm i amb una  $J_{\text{B,P}} = 143.47$  Hz. Com es pot veure aquest doblet apareix a l'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN i al  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN, així podem garantir que no és un B-H sinó que és el B-P desitjat.



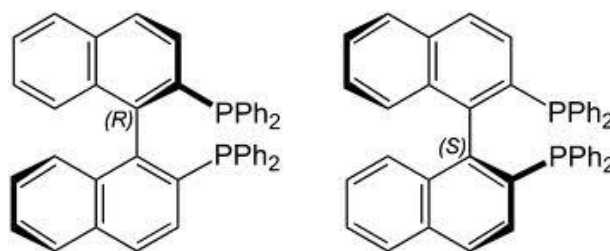
**Figura 2.25.** A la dreta  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN, a l'esquerra  $^{11}\text{B}$ -RMN. Es pot veure que hi ha un doblet (s'han assenyalat el valor dels senyal) que apareix en ambdós espectres.

Com que són sals de fosfoni alquilics la ressonància corresponent en el  $^{31}\text{P}$ -RMN s'observa a valors de  $\delta$  més positius que l'aromàtica, concretament la fosfina **[31]** surt a 8.30 ppm, i la **[32]** a 11.60 ppm, i la  $J_{\text{P,B}}$  té un valor idèntic al calculat per les  $J_{\text{B,P}}$  al  $^{11}\text{B}$ -RMN. La distribució de senyals en el  $^{31}\text{P}$ -RMN i al  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN és similar a la de l'aromàtica. També trobem a l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN un doblet amb un valor de  $J_{\text{H,P}}$  igual al del septuplet del  $^{31}\text{P}$ -RMN per a cadascuna d'elles, confirmant la presència de l'enllaç P-H a més a més del P-B. Pel que fa al MALDI-TOF, en ambdós casos tenim un únic senyal que indica el valor exacte de la massa d'ambdós derivats. Per la fosfina **[31]** tenim el pic de  $m/z$  amb el valor de 444.03 i per la **[32]** un pic amb valor  $m/z$  524.59.

| FOSFINA DE PARTIDA                                 | $^{31}\text{P}$ -RMN (ppm) | $^{11}\text{B(P)}$ -RMN (ppm) | Rend. % |
|--|----------------------------|-------------------------------|---------|
| Clorodifenilfosfina                                | -2.25 ppm (qq)             | solapat                       | 75      |
| Clorodifenilfosfina ,<br>després de desprotonar-la | -33.68 ppm (q)             | solapat                       | 75      |
| Clordiisopropilfosfina                             | 8.30 ppm (qq)              | -12.24 (d)                    | 38      |
| clorodiciclohexilfosfina                           | 11.60 ppm (qq)             | -12.15 (d)                    | 42      |

**Taula 2.9.** Resum fosfines obtingudes a partir dels corresponents clorurs i valor de  $\delta$  del  $^{31}\text{P}$ -RMN i el  $^{11}\text{B}$ -RMN corresponent al enllaç B-P.

Les fosfines són lligands molt utilitzats en catàlisi.<sup>49</sup> Un cas en particular i molt estudiat són les fosfines per a la catàlisi asimètrica.<sup>50</sup> En aquesta àrea s'utilitzen diferents sistemes per tal d'oferir quiralitat als productes de tot tipus de reaccions. Hi ha un tipus de lligands sense un àtom com a centre estereogènic que ofereixen quiralitat als productes de reacció degut a la disposició espacial i a la grandària dels seus substituents, aquests compostos mostren una impossibilitat de gir a través del seu eix  $C_2v$  que impedeix la interconversió dels diferents confòrmers. Aquest tipus de quiralitat s'anomena atropoisomeria, el típic exemple de la BINAP es mostren a la figura 2.26.

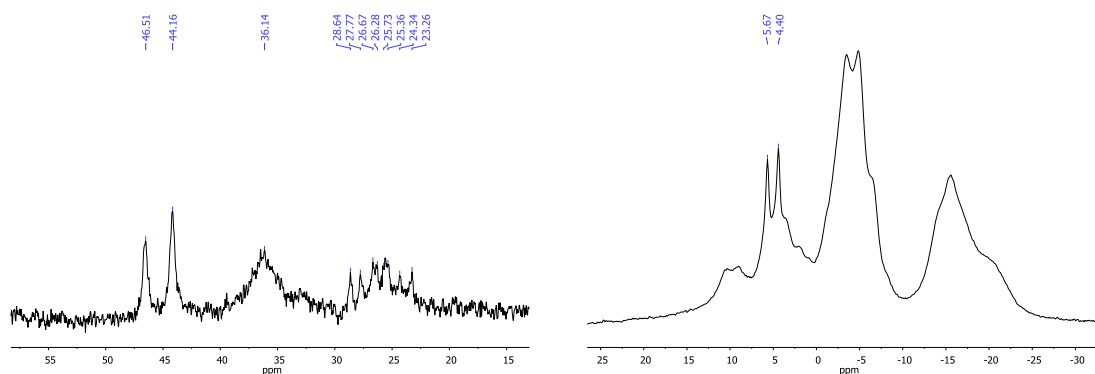


**Figura 2.26.** Exemple d'unlligand tipus fosfina que ofereixen atropoisomeria.

Les fosfines derivades del **[2]** ens recorden estructuralment a aquestes fosfines, sobretot les tipus biaril. Aquestes noves fosfines amb enllaç B-P pot ésser que ofereixin atropoisomeria ja que l'enllaç B(8')-H pot no permetre el lliure moviment dels fenils enllaçats al fòsfor i per tant frenar la interconversió entre diferents confòrmers, tot i això només és una possibilitat, fins al moment en que sigui utilitzada en catàlisi asimètrica i s'observin els resultats no es podrà saber definitivament. Aquesta interconversió probablement està molt lligada a la temperatura en que es dona la reacció així que serà un paràmetre a tenir en compte quan s'apliqui aquest lligand a la catàlisi asimètrica. Per conèixer les possibilitats d'aquests nous lligands en catàlisi vàrem començar estudiant la complexació amb diferents metalls de possible interès catalític. Ja que s'ha obtingut un millor rendiment amb la fosfina **[30]**, vàrem decidir que els estudis de complexació es farien amb aquesta, i els metalls escollits són el Pd, l'Au i el Rh. El Pd és de gran importància en tota mena d'acoblements creuats així com s'ha posat molt de moda, l'Au en aacoblements C-C,<sup>51</sup> i el rodi és el metall més utilitzat per tot tipus d'hidrogenacions.<sup>52</sup> Quan hem partit del clorur del metall que volem complexar, és a dir, de AuCl<sub>3</sub>, PdCl<sub>2</sub> o RhCl<sub>3</sub>, i el fem reaccionar amb la Na**[30]**, obtenim barreges de complexos en els que es detecta per <sup>11</sup>B-RMN unes ressonàncies que no desdoblen. Aquests singlets indiquen que algun B-H ha estat substituït, i per la posició en l'espectre sembla que algun B-H ha passat a B-Cl; així doncs en presència dels clorurs metàl·lics tenim, a més a més de la complexació, cloració del clúster. Aquest fet no interessa perquè no permet tenir un producte

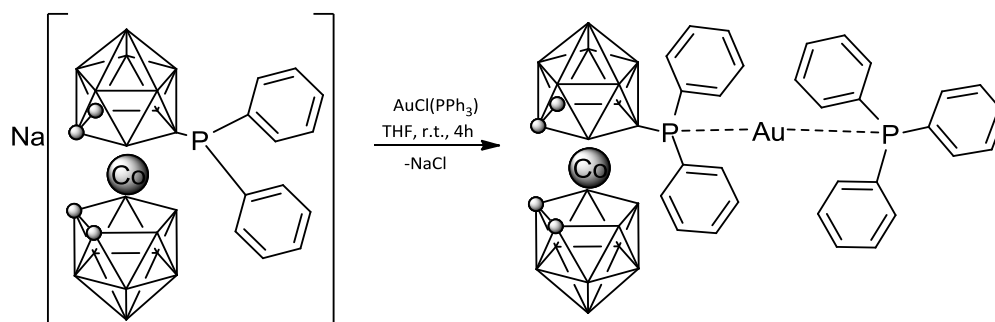
pur. Amb aquests resultats es va decidir utilitzar altres estratègies sintètiques per complexar els metalls amb la/les metal·lacarboranilfosfines, com és l'intercanvi de lligands.

Per obtenir el complex d'or **[33]**, es parteix de  $[\text{AuCl}\cdot\text{PPh}_3]$ . Aquest es fa reaccionar en THF a t.a. durant 4 h amb la  $\text{Na}[30]$ . Un cop arribats a aquest punt el volum es redueix a la meitat i es filtra el sòlid sota atmosfera de  $\text{N}_2$ , sòlid que a posteriori es renta 3 cops amb 1 mL d'EtOH fred i s'asseca sota buit actiu. El sòlid sec es dissol en acetona- $d_6$  i s'obtenen els espectres de  $^{11}\text{B}$ -RMN,  $^{31}\text{P}$ -RMN i  $^1\text{H}$ -RMN. L'espectre  $^{11}\text{B}$ -RMN indica que hi ha hagut probablement la complexació ja que la distribució de senyals es diferent a la del producte de partida. A més a més en aquest cas es veu clarament l'enllaç B-P en forma de doblet en el  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN a 5.04 ppm amb una  $J_{\text{B,P}} = 121.34$  Hz. Tot i la informació que ofereix aquesta espectroscòpia, és l'espectre de  $^{31}\text{P}$ -RMN el que més informació aporta en aquest cas, on s'hi observa un doblet centrat a -45.35 ppm i un doblet de quadruplets centrat a 26.03 ppm (figura 2.27), corresponents al nou complex. A 36.14 ppm es pot observar un senyal molt difós, que ja forma part del complex de partida d'Au que en la reacció s'utilitza amb un petit excés. Com que la fi de l'estudi no es l'obtenció de complexos purs, la separació no es duu a terme.



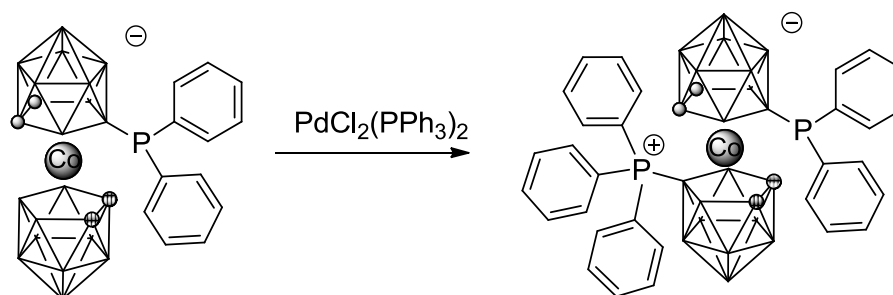
**Figura 2.27.** A l'esquerra, espectre de  $^{31}\text{P}$ -RMN del complex **[33]** on es marquen els senyals més identificatius. A la dreta, espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN on es pot observar el doblet punxegut amb valor de 5.04 ppm

El doblet centrat a 45.34 ppm és assignat pel valor del senyal del fòsfor de la  $\text{PPh}_3$  coordinada al Au, així doncs el lligand del complex de partida no es perd. Aquest fòsfor que apareix en forma de doblet s'acobla a dos enllaços amb el fòsfor del producte **[30]**. Al veure el valor de la  $J_{\text{P,P}} = 285.5\text{Hz}$ , veiem que coincideix perfectament amb la del doblet de quadruplets. El quadruplet és degut, com en casos anteriors, a l'acoblament B-P i el valor de la  $J_{\text{P,B}}$  coincideix amb el de la  $J_{\text{B,P}}$ . Així doncs tenim un nou complex de Au amb dos lligands diferents, una  $\text{PPh}_3$  i una fosfina **[30]** que ofereix a més a més d'un punt de coordinació un contraió per l' $\text{Au}^+$ , i el clorur precipita amb el  $\text{Na}^+$  de la fosfina desprotonada.



**Esquema 2.13.** Síntesi del complex d'or, partint de la fosfina derivada del cobalta-bis(dicarballur)en forma de sal sòdica.

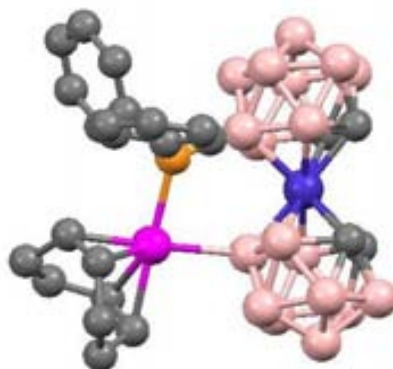
A l' utilitzar el  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  i fer-lo reaccionar amb la metal-lacarboranilfosfina en diclormetà a t.a, als 30 min apareix un precipitat blanc molt fi, probablement el  $\text{NaCl}$ . El  $\text{Na}^+$  prové de la fosfina desprotonada i el  $\text{Cl}^-$  del complex de Pd, aquest fet era indicatiu que hi ha hagut algun tipus de complexació o d'interacció. El polsim es filtra sota atmosfera inert, la solució s'evapora i el residu es dissol en  $\text{CDCl}_3$ . Al fer l'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN, veiem que hi ha dos senyals diferenciats que desdoblen i corresponen probablement al grups B-P a 8.40 ppm i a 9.78 ppm. Al fer l'espectre de  $^{31}\text{P}$ -RMN també s'observen dos doblets, un a 86.25 ppm i l'altre a -10.91 ppm. Ja és conegut que els complexos de pal·ladi donen acoblament B-P a partir de B-H en alguns carborans i borans.<sup>53</sup> Així doncs, pot ser que el nou pic sigui degut a la incorporació d'un nou B-P, probablement al B8' (esquema 2.14). Per aquest motiu, és possible que la síntesi de complexos de pal·ladi requereixi de mètodes de síntesi més elaborats que l'emprat en aquest treball, o que en calgui optimitzar les condicions de dissolvent, reactiu, temperatura i temps..



**Esquema 2.14.** Producte obtingut a l' intentar fer la complexació de la fosfina [B-P] amb el complex de pal·ladi,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$

El complex de Rh és un dels més interessants des del punt de vista d'aplicacions. Així doncs era interessant obtenir un complex d'aquest metall. Un dels complexos més estudiats de Rh és el catalitzador de Wilkinson,  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ . Aquest es va utilitzar per veure si hi ha un

intercanvi de lligand. A l'utilitzar-lo es dona l'intercanvi però de la mateixa manera que amb el  $\text{RhCl}_3$ , s'observa cloració del clúster. Així doncs calia buscar un complex de Rh que no contingui clorurs. Es va optar per utilitzar el  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$ , un complex de Rh(I) amb dos lligands relativament làbils i que no conté clorurs. Al fer l'intercanvi de lligands en THF a t.a., en poques hores obtenim un producte que té un únic senyal de  $^{31}\text{P}$ -RMN a 11.68 ppm i que no té res a veure amb el del producte de partida. El senyal no té bona resolució i no es pot treure el valor de les constants d'acoblament ni tampoc s'observa correctament el quadruplet característic de l'enllaç B-P. L'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN no aporta gaire informació; es veu una nova distribució de senyals però tots ells són molt amples, probablement degut a la dificultat de gir que el Rh i el COD donen a la molècula. Al veure l'espectre de protó es pot dir que el lligand que ha migrat és com era d'esperar en aquestes condicions l'acetilacetonat, que feia la doble funció de lligand i de contraió. Els senyals corresponents a aquest han desaparegut, en canvi, els corresponents al COD hi romanen, fet que es fàcil d'identificar a l'observar el senyal a 5.52 ppm que correspon als hidrògens vinílics. En el nou complex **[34]** el **[2]** aporta una càrrega negativa i dos punts de coordinació, és a dir actua com un lligand bidentat. La caracterització definitiva es dona a l'obtenir cristalls del complex que es varen poder resoldre. Tal com és veu a la figura 2.28, el compost obtingut és el que s'ha descrit.



**Figura 2.28.** Estructura cristal·lina obtinguda en la difracció de Raig-X del complex de la fosfina **[34]** amb el Rh acac (COD)

En l'estructura s'observa la interacció d'un grup B-H amb el metall, així doncs tenim un lligand hemilàbil amb una interacció P-Rh i una interacció B-H $\rightarrow$ Rh. Aquesta interacció ja s'havia observat en alguns carborans amb diferents metalls.<sup>54</sup> Aquest lligand es va enviar al grup de la Prof. Carmen Claver al Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili, per fer una estimació de la oportunitat d'aquest lligand en hidroformilació. Tot sovint es pensa que allà on hi participen carborans el cost del material serà elevat. Aquesta és una visió errònia si tenim en compte el preu de molts lligands emprats en hidroformilació i



hidrogenació Els resultats d'aquest estudi d'hydroformilació es presenten a continuació en la taula 2.10. El substrat que es desitja hydroformilar és el 1-octè i les condicions de reacció són [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] 3,1 mg (0.012 mmol), **[30]** 10.1 mg (0.014 mmol) en 5 mL de toluè, amb la quantitat pertinent d'1-octè. CO:H<sub>2</sub> (1:1) 20 bar, T<sup>a</sup> = 80 °C, t = 18 h.

| Cat. (mol%) | Lligand (mol%) | Conv % | Select % (hidrof:hidrog) | 1-nonanol (%) | 2-metiloctanol (%) | 2-metiloctanal (%) | 1-nonanal(%) |
|-------------|----------------|--------|--------------------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------|
| 1.0         | 0.0            | 81     | 47                       | 11            | 12                 | 32                 | 26           |
| 1.0         | 1.2            | 63     | 75                       | 0             | 0                  | 16                 | 47           |
| 1.0         | 2.4            | 69     | 74                       | 0             | 0                  | 18                 | 51           |
| 1.0         | 4.4            | 18     | 69                       | 0             | 0                  | 5                  | 12           |
| 0.3         | 0.3            | 38     | 75                       | 0             | 0                  | 9                  | 28           |

**Taula 2.10.** Diferents condicions de reacció en l'estudi d'hydroformilació utilitzant el lligand B-P.

D'aquests resultats podem concloure que en absència de lligand la conversió és elevada però molt poc selectiva ja que s'observen majoritàriament productes d'hydroformilació, 1-nonanal i 2-metiloctanal, però també d'hydrogenació, 1-nonanol i 2-metiloctanol. A l'utilitzar el lligand **[30]** la quimioselectivitat de la reacció és del 100% en relació a la síntesi d'aldehids, aquesta modificació de la selectivitat indicaria que el metall es troba coordinat al lligand, de la mateixa manera que ho fan els lligands derivats de fosfina, inhibint la formació de productes d'hydrogenació. En observar la influència de la quantitat de lligand present en la reacció s'observa que major presència de lligand no implica major reactivitat. D'aquí es pot deduir que probablement la coordinació d'aquest és de forma bidentada com ja es podia deduir de la resolució de l'estructura cristal·lina del complex de Rh on tenim una interacció B-P-Rh i una H-Rh. Aquesta investigació preliminar continua endavant per optimitzar-ne les condicions.

## **2.5 Acoblament Bclúster-N al cobalta-bis(dicarballur)**

Podem dir que la conseqüència d'haver après a fer l'enllaç B-P i de l'estudi del seu mecanisme de formació, en va ser la inspiració perquè féssim o ataquéssim la formació de l'enllaç B-N. S'han obtingut diferents compostos amb enllaç B-N amb aplicacions de gran interès. Aquests composts i la reacció de síntesi són de tant interès que estan pendents de ser patentats. Per aquest motiu no es pot fer esment de la síntesi ni dels productes obtinguts.

### 3.- BIBLIOGRAFIA

- <sup>11</sup> V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer and R. Uzun *Dalton Trans.*, **2009**, 2687
- <sup>2</sup> A. R. Pitochelli, F. M. Hawthorne *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 3228
- <sup>3</sup> a) H. C. Miller, A.E. Miller and A.D. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *3*, 1456 b) R. M. Adams, A. R. Siedle and J. Grant, *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 461
- <sup>4</sup> R. Caputo, S. Garroni, D. Olid, F. Teixidor, S. Suriñach and M. D. Baró, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15093
- <sup>5</sup> ; S. Garroni, C. Milanese, D. Pottmaier, G. Mulas, P. Nolis, A. Girella, R. Caputo, D. Olid, F. Teixidor, M. Baricco, A. Marini, S. Suriñach and M. D. Baró *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 16664
- <sup>6</sup> C.B. Minella, S. Garroni, D. Olid, F. Teixidor, C. Pistidda, I. Lindemann, O. Gutfleisch, M. D. Baró, R. Bormann, T.s Klassen, and M. Dornheim; *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 18010
- <sup>7</sup> J. Plešek, K. Base., F. Mares, F. Hanousek, B. Stíbr and S. Hermánek *Collect. Czech. Chem.* **1978**, *49*, 2776
- <sup>8</sup> a) T. Peymann, C.B. Knobler, and M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1544, b), R. G. Kultyshev, S. Liu, H. T. Leung, J. Liu and S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3199
- <sup>9</sup> R. Núñez, E.J. Juárez-Pérez, F. Teixidor, R. Santillan, N. Farfán, A. Abreu, R. Yépez and C. Viñas. *Inorganic Chemistry*, **2010**, *49*, 9993
- <sup>10</sup> J. Singh and A. Daftary. *J. Nucl. Med. Technol.* **2008**. *36*. 69
- <sup>11</sup> A. Pepiol, F. Teixidor, K. Saralidze, C. van der Marel, P. Willems, L. Voss, M.L. Knetsch, C. Viñas, L.H. Koole; *Biomaterials*, **2011**, *32*, 6389
- <sup>12</sup> A. Vaca, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, C. Viñas, *Dalton Transactions*, **2006**, 4884
- <sup>13</sup> W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia and E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 159
- <sup>14</sup> I.B. Sivaev, V.I. Bregadze and S. Sjöberg. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 679
- <sup>15</sup> P. Farràs, E. J. Juárez-Pérez, M. Lepsik, R. I. Luque, R. Núñez and F. Teixidor, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 3445
- <sup>16</sup> a) L. Eriksson, I. P. Beletskaya, V. I. Bregadze, I. B. Sivaev and S. Sjöberg, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *657*, 267 b) B. Grüner, Z. Janousek, B. T. King, J. N. Woodford, C. H. Wang and V. Vsetecka, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3122
- <sup>17</sup> P. González-Cardoso, A.-I. Stoica, P. Farràs, A. Pepiol, C. Viñas and F. Teixidor *Chemistry, A European Journal*, **2010**, *16*, 6660
- <sup>18</sup> L. Matel; F. Macásek, P. Rajec, S. Hermánek and J. Plešek. *Polyhedron* **1982**, *1*, 511
- <sup>19</sup> P. K. Hurlburt, R. L. Miller, K. D. Abney, T. M. Foreman, R. J. Butcher and S. A. Kinkad, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 5215
- <sup>20</sup> M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, D. V. Howel, R. L. Pilling, A. D. Pitts, M. Reintjes, L. F. Warren, P. A. Wegner. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 862.
- <sup>21</sup> a) M. Sibrian-Vazquez, Erhong Hao, Timothy J. Jensen, and M. Gracia H. Vicente. *Bioconjugate Chem.* **2006**, *17*, 928 b) L. Perreux and A. Loupy, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 9199 c) S. Horikoshi, N. Ohmori, M. Kajitani, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2007**, *189*, 374
- <sup>22</sup> W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1921**, *43* (6), pp 1262–1267;
- <sup>23</sup> C. Wu, D. Wei, J. Fan and L. Wang. *Chemosphere*, **2001**, *44*, 1293
- <sup>24</sup> I. Rojo, F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4311
- <sup>25</sup> I. Rojo, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, and C. Viñas, *Organometallics*, **2003**, *22*, 4642
- <sup>26</sup> P. Farràs, D. Olid-Britos, C. Viñas and F. Teixidor; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2525

- <sup>27</sup> a) A. Franken, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, *Chem. Commun.* **2002**, 2048; b) M. Finze, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11857
- <sup>28</sup> L I Zakharkin, A. I. Kovredov, V A Oleshevskaya and Z. S. Shaugumbekova, *J. Organomet Chem.*, **1982**, *226*, 217
- <sup>29</sup> I. P. Beletskaya and A. V. Cheprakov *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009
- <sup>30</sup> Els càlculs s'han fet amb el programa Gaussian 03 utilitzant PBE/lanl2dz. També s'ha comprovat pel càlcul de freqüències que els mínims no tinguessin cap freqüència imaginària, i que els estats de transició en tinguessin una.
- <sup>31</sup> P. Stanetty, H. Koller, M. Mihovilovic, *J. Org. Chem.*, **1992**; *57*, 6833
- <sup>32</sup> Some representative examples can be a) A. H. Stoll, A. Krasovskiy, and P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 606; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 621. (b) A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3024. (c) A. Krasovskiy, F. Kopp, P. Knochel. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 497. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 511.
- <sup>33</sup> P. Beak and L.A. Pfeifer, *J. Phys. Org. Chem.*, **1997**, *10*, 537
- <sup>34</sup> a) G. Barberà, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1511. b) A. Herzog, A. Maderna, G.N. Harakas, C.B. Knobler and M. F. Hawthorne *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1212
- <sup>36</sup> L. L. Zakharkin, V. A. Ol'shevskaya, \* E. V. Vorontsov, and P. V. Petrovsky, *Russian Chemical Bulletin*, **1996**, *45*, 2354
- <sup>37</sup> V.I. Bregadze, I.D. Kosenko, I.A. Lobanova, Z. A. Starikova, I. A. Godovikov and I. B. Sivaev, *Organometallics*, **2010**, *29*, 5366
- <sup>38</sup> S. Hajra, B. Maji and S. Bar, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2783
- <sup>39</sup> FeCl<sub>3</sub>) B. Wang, S. Xiang, Z. Sun, B. Guan, P. Hu, K. Zhao, Z. Shi, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4310  
AlCl<sub>3</sub>) N. A. Paras and D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4370  
BF<sub>3</sub>·xEt<sub>2</sub>O) G. F. Hennion and R. A. Kurtz, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1001
- <sup>40</sup> A. Franken, J. Plešek and C. Nachtigal, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1997**, *62*, 746
- <sup>41</sup> I. Matel, F. Macásek, P. Rajec, S. Hermanek, J. Plešek, *Polyhedron*, **1982**, *1*, 511
- <sup>42</sup> S. Ferida, M. Quillan, A. Thomas, R. Hamor, R. Tanna, P. R. Ashton, S. Malcolm and C. Tolley, J. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 233
- <sup>43</sup> a) A. Franken, J. Plešek, J. Fusek and M. Semrau, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, *62*, 1070  
b) V. I. Bregadze, I. D. Kosenko, I. A. Lobanova, Z. A. Starikova, I. A. Godovikov and I. B. Sivaev, *Organometallics* **2010**, *29*, 5366
- <sup>44</sup> I. Rojo, F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivekäs and R. Sillanpää; *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5376
- <sup>45</sup> ZW. Wang and LS. Wang, *Applied Catalysis A: General*; **2004**, *26*, 101
- <sup>46</sup> D. Olid, C. Viñas, and F. Teixidor; *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12936
- <sup>47</sup> R. Bartlett, M. Marilyn, P. Olmstead, P. Power and G.A. Sigel, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1941;
- <sup>48</sup> F. Teixidor, J. Casabó, A. M. Romerosa, C. Viñas, J. Rius and C. Miravittles, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 9896
- <sup>49</sup> G. Declan, G. Gilheany, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 1339
- <sup>50</sup> D.S. Surry and S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6338
- <sup>51</sup> P. Robinson, G. Khairallah, G. Silva, H. Lioe and R. Hair, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3878

<sup>52</sup>T. Imamoto, K.Tamura, Z.Zhang, Y.Horiuchi, M. Sugiya, K.Yoshida , A. Yanagisawa, and I. D. Gridnev, *J. Am. Chem.*

*Soc.*, **2012**, *134*, 1754

<sup>53</sup>C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *Organometallics*, **1999**, *18*, 4712

<sup>54</sup> ; C. Viñas , R. Nuñez , MA. Flores , F. Teixidor , R. Kivekäs , R.Sillanpää , *Organometallics*, **1995**, *14*, 3952

## ***CONCLUSIONS***

### CONCLUSIONS

S'han estudiat els productes de descomposició dels sistemes  $\text{NaBH}_4$  i del  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  i de forma similar el  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$ . Aquests estudis revelen que el  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  és un pou de potencial que resta reversibilitat a la reacció d'absorció i desorció d'hidrogen per part dels tetrahidrurs de bor. Per tenir més evidències experimentals s'ha sintetitzat el dodecaborat mitjançant una reacció en estat sòlid, en absència de dissolvent, partint del  $\text{NaB}_3\text{H}_8$ .

La per-iodació del dodecaborat,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ , s'ha dut a terme partint del dodecaborat i de 12 equivalents de iode en una reacció en estat sòlid en un forn. El tractament del cru de reacció impurifica el producte. Encara no hem pogut solucionar aquest problema. Un cop aconseguit considerem que el mètode sintètic és molt adequat i pràctic, representant una millora considerable envers els mètodes actuals.

S'han sintetitzat en dissolució de forma pura les sals derivades de la bromació del cobaltabis(dicarballur), **[2]**:  $\text{Cs}[8\text{-Br-3,3'-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$  i  $\text{Cs}[8,8'\text{-Br}_2\text{-3,3'-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$  S'han obtingut monocristalls d'ambdues que han permès obtenir per primera vegada l'estructura cristal·lina del derivat dibromat mitjançant difracció de raigs X.

S'ha estudiat la influència de diferents variables en la bromació de **[2]**, tant en dissolució com en estat sòlid. En dissolució el factor determinant és l'acidesa del dissolvent; en estat sòlid, la quantitat d'agent bromant. Aquestes reaccions han permès arribar a substituir fins a 10 vèrtexs B-H per B-Br. Tot i això, la separació dels diferents compostos bromats no ha estat possible mitjançant cromatografia ni per recristal·lització.

L'activació per microones a la síntesi de metal·laborans bromats s'ha aplicat per primera vegada amb bons resultats. El mecanisme de bromació s'ha determinat mitjançant un estudi exhaustiu de la cinètica de la reacció i s'ha observat que el mecanisme ocorre via radicals. L'oscil·lació de la fracció molar dels tres productes de la reacció al llarg del temps recorda les poques reaccions que es troben en una situació de no-equilibri termodinàmic conegudes amb el nom de *chemical clock*

S'han sintetitzat diferents mesclades de productes d'halogenació mixta, Br/I, de **[2]** per diferents mètodes. S'ha pogut determinar que sempre que les condicions no siguin molt dràstiques, els productes d'halogenació mixta no impliquen el trencament de l'enllaç B-I del producte de partida. La reacció amb activació per microones permet obtenir derivats amb una unitat B-I i unitats B-Br en un mateix metal·lacarborà. Mitjançant l'activació per microones es sintetitza

pur el derivat  $\text{Cs}[8'\text{-Br-8-I-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$  del qual es resol l'estructura cristal·lina. En dissolució s'obté el derivat  $\text{Cs}[\text{Br}_3\text{-8-I-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2]$ , és a dir amb una unitat B-I i tres vèrtexs B-Br. Aquest producte pot tenir diferents isòmers estructurals que no s'han separat.

S'han sintetitzat nous derivats amb enllaç B-C utilitzant les condicions de la reacció de Heck. En aquest cas, el substrat iodat es el  $\text{Cs}[8\text{-I-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$ , **[3]**, i s'ha fet reaccionar amb diferents composts orgànics que contenen un doble enllaç en presència d'un complex de pal·ladi que s'utilitza com a catalitzador. S'ha resol l'estructura corresponent al derivat  $\text{Cs}[8\text{-C}_2\text{H}_2\text{Ph-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$ .

La reacció en les condicions de Heck ocorre per un mecanisme molt diferent al de la química orgànica. Aquest mecanisme s'ha estudiat mitjançant càlculs teòrics a l'observar empíricament que sobre substrats aromàtics halogenats (productes  $\text{Cs}[8,8'\text{-R}_2\text{-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$  on R:  $\text{CH}=\text{CH-4-F-C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}=\text{CH-4-Cl-C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}=\text{CH-4-Br-C}_6\text{H}_4$  o  $\text{CH}=\text{CH-3-F-C}_6\text{H}_4$ ), s'obté una doble substitució del metal·lacarborà partint d'un únic B-I, fet que indica que hi ha una substitució d'un B-H a més a més de la B-I.

S'han sintetitzat derivats amb enllaç B-C del **[2]** per primer cop sense la presència d'un complex metàl·lic ni un àcid de Lewis fort. Aquests derivats són els productes  $\text{Cs}[8\text{-R-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$  on R: Bu-, Me-, Et-, Ph-, Hex-,  $\text{CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ . Del derivat amb R=Bu s'ha resol l'estructura cristal·lina i per tant s'ha pogut caracteritzar completament. Aquesta reacció es dona quan afegim 3.5eq de font litiada (RLi) sobre el **[3]**. La reacció es dona per l'activació de l'enllaç B-I per part del catió  $\text{Li}^+$ . En aquest reacció el compost organolitiat actua com a font de  $\text{Li}^+$  i com a nucleòfil.

En la reacció de formació d'enllaç B-C mitjançant l'activació per liti, en alguns casos ha estat necessària la mescla de diferents organolitiats per obtenir el producte pur. En els casos que s'obtenen mescles s'ha utilitzat com a organolitiat el t-BuLi, font de liti soluble en medis orgànics i molt impedida estèricament com per competir en la substitució nucleòfila, fet que permet obtenir productes amb enllaç B-C purs.

Les condicions de la reacció de Friedel-Crafts han permès obtenir sense necessitat d'un metall precís la doble formació de l'enllaç B-C. En aquesta reacció el B-H del **[2]** actua de forma homòloga al C-X de la típica reacció de Friedel-Crafts. En tots els casos s'obté un producte derivat de la doble substitució sobre el metal·lacarborà (es substitueixen 2 B-H per B-C), així doncs en cap cas no ha estat possible aïllar el producte derivat de la monosubstitució.



En els casos en que la geometria de la molècula ho permet, es dona termodinàmicament l'exclusió d'un àtom de carboni a l'aplicar les condicions de Friedel-Crafts, obtenint productes amb un ciclopentè i un metilè exclòs. Aquests productes són  $\text{Cs}[8,8'\text{-}\mu\text{-CH}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$  i  $\text{Cs}[8,8'\text{-}\mu\text{-CH}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_6\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ . Si les condicions són cinètiques i/o la geometria molt impedida estèricament es pot arribar a aïllar el producte amb dos enllaços B-C<sub>Ar</sub>, productes  $\text{Cs}[8,8'\text{-}\mu\text{-C}_{16}\text{H}_8\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$  i  $\text{Cs}[8,8'\text{-}\mu\text{-C}_{20}\text{H}_{10}\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ . Aquest últim grup de productes poden tenir diferents aplicacions en electroquímica o en transferència d'electrons.

S'han sintetitzat nous derivats del **[2]** amb enllaç B-N de gran interès en diferents aplicacions. Aquests productes i el mètode de síntesi estan pendents de ser patentats, per aquest fet aquesta part no pot ser exposada obertament.

L'enllaç B-P amb un parell d'electrons lliures sobre el cobalta-bis(dicarballur) ha estat sintetitzat per primer cop. S'han obtingut fosfines aromàtiques i alifàtiques amb diferent reactivitat i rendiments. La fosfina  $8\text{-P}(\text{H})_2\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$  ha estat obtinguda amb un rendiment molt elevat, quasi del 80%.

Aquestes fosfines obtingudes són aparentment tetrasubstituídes però són fàcilment desprotonables i al desprotonar-se un parell d'electrons recau sobre el fòsfor, donant la possibilitat de complexar i per tant de ser utilitzada com a lligand per a diferents reaccions. Així doncs tenim una fosfina protegida per un protó que pot ser fàcilment activada.

La fosfina **[30]** ha estat estudiada amb profunditat. S'ha desprotonat i complexat amb Au, Pd i Rh. S'han obtingut cristalls que han estat resolts amb èxit del complex de Rh. Degut a la seva fàcil coordinació i la seva novedosa geometria i electrònica (enllaç B-P), s'ha estudiat conjuntament amb el Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili. Els resultats obtinguts en un primer tempteu indiquen que pot ser una fosfina de gran interès en la hidrogenació en presència de Rh.

***ARTICLES PUBLICATS***

***(Comissió de doctorat de Novembre 2012)***

# Unprecedented B–H Activation Through Pd-Catalysed B–C<sub>vinyl</sub> Bond Coupling on Borane Systems

Pau Farràs,<sup>[a]</sup> David Olid-Britos,<sup>[a]†</sup> Clara Viñas,<sup>[a]</sup> and Francesc Teixidor\*<sup>[a]</sup>

**Keywords:** Cobalt / Palladium / Heck reaction / Cross-coupling / B–C coupling

A Pd-induced cascade B–C<sub>vinyl</sub> coupling that produces multiple B–C<sub>vinyl</sub> bonds starting from a single B–I bond has been demonstrated. The process is most probably stimulated by the geometrical disposition of the B–H bonds confronting the B–Pd sites, along with the hydride character of the B–H units.

Two and one B–C<sub>vinyl</sub> couplings on the metallocarborane substrate have been generally obtained, but formation up to six B–C<sub>vinyl</sub> bonds has been observed. A theoretical reaction mechanism involving an unprecedented B–H activation is proposed to interpret the multisubstitution process.

## Introduction

Transition-metal-catalysed C–C bond coupling is a very useful reaction<sup>[1]</sup> which can be carried out using palladium, nickel, copper, cobalt or other metal complexes as catalysts.<sup>[1–3]</sup> In addition, the construction of C–C bonds by means of palladium-catalysed cross-coupling reactions has become a routine synthetic tool of organic synthesis by using either nonactivated or organometallic reagents. Several reactions have become essential and receive the names of their pioneers, namely, Heck, Stille, Suzuki, Sonogashira, Tsuji–Trost, Negishi or Kumada reactions. More recently, a unique value inherent to Pd-catalysed transformations has been recognised and this is the ability of them to be coupled to other powerful C–C bond formation events in one reaction vessel, also named tandem or cascade reactions.<sup>[4]</sup> This is possible due to a C–H bond activation assisted by directing groups, such as acetyl, acetamino, carboxylic acid, oxazolyl, pyridyl and imino moieties.<sup>[5]</sup>

On the other hand, there are only a few examples of substitution in boron clusters based on similar boron-carbon cross-coupling reactions. Reactions found in the literature are based mostly on Kumada C–C couplings, with few examples in which the bond has been formed by the Heck, Negishi or Suzuki–Miyaura reaction conditions. The methodology using Kumada reaction conditions was first applied to iodocarboranes by Zakharkin et al.<sup>[6]</sup> and further developed by Jones,<sup>[7]</sup> Hawthorne,<sup>[8]</sup> Bregadze<sup>[9]</sup> and our group.<sup>[10]</sup> The reaction of the anionic monoiodo derivative [8-I-3,3'-Co-(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)]<sup>−</sup>, [1]<sup>−</sup>, and [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>I]<sup>2−</sup> with alkyl and aryl reagents has been report-

ed.<sup>[10b,11]</sup> Kumada carbon-carbon reaction conditions which inspired B–C bond formations have also been extended to monocarborane derivatives.<sup>[12]</sup> Sjöberg et al.<sup>[13]</sup> were successful in the substitution of iodine in 2-I-1,12-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> by various aryl groups using either Heck or Suzuki–Miyaura reaction conditions.

We were interested in the application of the Heck coupling conditions to the monoiodo derivative of the metallocarborane anion [8-I-3,3'-Co-(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)]<sup>−</sup> [1]<sup>−</sup>. In previous work<sup>[10b]</sup> the feasibility of the reaction between this compound and Grignard reagents in a Pd-catalysed reaction following Kumada's conditions was demonstrated as was the unprecedented metal-mediated transformation of an alkyne into an alkene unit that bridges the two subclusters in [3,3'-Co-(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>−</sup> by means of Sonogashira's method.<sup>[14]</sup> It was later reported that with a Rh catalyst, successive B–C<sub>alkyl</sub> bonds were produced in the [CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>]<sup>−</sup> cluster.<sup>[15]</sup> Despite all this work, no report existed on the applicability of the Heck reaction in metallocarboranes.

Herein, we describe the first examples of applying Heck coupling conditions to iodometallocarboranes and the unprecedented results obtained which reveal the very distinct behaviour of boranes and arenes. In arenes, only one C–C coupling occurs per C–I unit, whereas in [8-I-3,3'-Co-(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)]<sup>−</sup> two B–C<sub>vinyl</sub> couplings can be generated starting from only one B–I bond. This implies that an unprecedented B–H activation occurs and that has been observed experimentally and is supported by theoretical calculations. A possible pathway is given.

## Results and Discussion

The reaction conditions were initially screened using the parent substrate [1]<sup>−</sup> with styrene in order to investigate the effects of various palladium sources, equivalents of re-

[a] Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus de la U.A.B., 08193 Bellaterra, Spain  
Fax: +34-935-805-729  
E-mail: teixidor@icmab.es

† D. O.-B. is enrolled in the PhD program of the UAB.

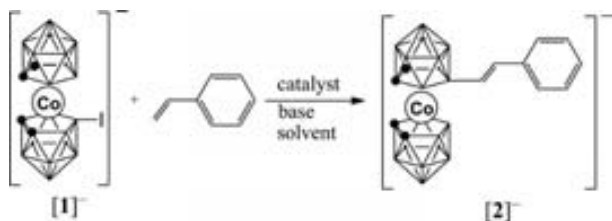
Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201100177>.

Table 1. Optimisation studies of cross-coupling reactions.

| Entry            | Styrene /equiv. | Catalyst  | Base /equiv.                          | Solvent | T /°C | Reaction time /h | NMR yield /% <sup>[b]</sup> |
|------------------|-----------------|---|---------------------------------------|---------|-------|------------------|-----------------------------|
| 1 <sup>[a]</sup> | 2.5             | 8% PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>8% CuI | dry NEt <sub>3</sub> (2.5)            | dry DMF | 120   | 24               | 80                          |
| 2                | 2.5             | 8% PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>8% CuI | NEt <sub>3</sub> (2.5)                | THF     | 90    | 48               | 0                           |
| 3                | 2.5             | 8% PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>8% CuI | Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (2.5) | DMF     | 120   | 24               | 60                          |
| 4                | 1.5             | 8% PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>8% CuI | NEt <sub>3</sub> (2.5)                | DMF     | 120   | 16               | 45                          |
| 5                | 1.2             | 1% Pd, Herrmann's<br>catalyst <sup>[c]</sup>                    | Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1.5) | DMF     | 120   | 6                | 45                          |
| 6                | 5               | 5% PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>5% CuI | 2,6-lutidine (3)                      | dry DMF | 140   | 16               | 45                          |
| 7                | 5               | 5% PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>5% CuI | dry 2,6-lutidine (3)                  | dry DMF | 140   | 24               | 90                          |
| 8                | 2.5             | 5% Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>                           | 2,6-lutidine (3)                      | dry DMF | 130   | 16               | 45                          |
| 9                | 5               | 5% PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>5% CuI | 2,6-lutidine (3)                      | dry DMF | 130   | 24               | 55                          |

[a] Addition of 15% Pd(ac)<sub>2</sub>. [b] Determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy comparing the relative integrated areas of the peaks corresponding to the C<sub>α</sub>-H hydrogen atoms. [c] *trans*-bis(μ-acetato)bis[*o*-(di-*o*-tolylphosphanyl)benzyl]dipalladium(II).

gents, bases, solvents and temperatures as shown in Scheme 1. It was found that 5% [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]/CuI in dry DMF with 3 equiv. of dry 2,6-lutidine as a base at 140 °C (Table 1, entry 7) were the optimal conditions. It was noticed that small amounts of water in either the base or the solvent led to a significant decrease in the yields. Although the influence of the temperature is important, the existence of humidity and mostly the quality of the catalyst seemed to be the key features for the reaction. The use of triethylamine as base produced lower yields due, most probably, to its low boiling point which results in its evaporation. Instead, the use of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gave reasonable results since it does not evaporate. However, the increase in the yield was not significant. The reaction conditions described by Sjöberg et al.<sup>[13b]</sup> were also tested but these led to large amounts of side products. Finally, the use of a nonnucleophilic base such as 2,6-lutidine gave the best results for the studied cases.



Scheme 1. Cross-coupling between styrene and the monoiodinated compound [1].

Compound [NMe<sub>4</sub>][2] was obtained in sufficient purity to obtain crystals from a dichloromethane/hexane mixture. The molecular structure determined by X-ray crystallography is shown in Figure 1.

With these optimised conditions in hand, we set out to investigate the scope of the domino process. We started by using substituted aryl rings (Table 2) and found that metallacarboranes bearing a wide variety of functional groups could be synthesised. Halide (compounds [4], [5], [6] and

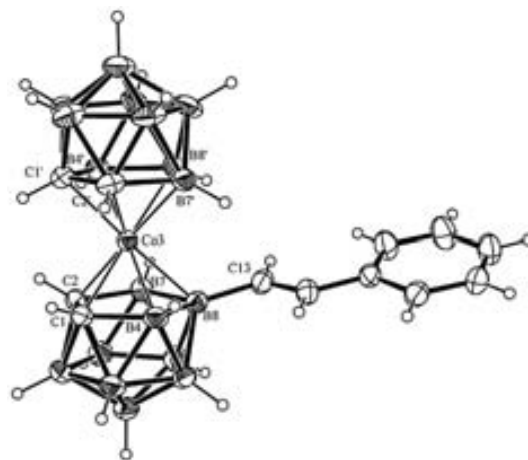
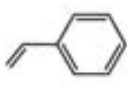


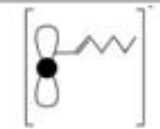

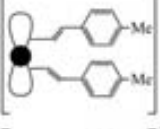


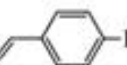
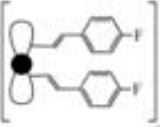

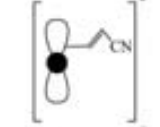
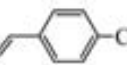
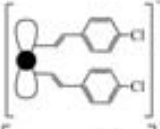

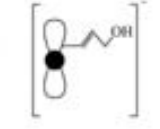

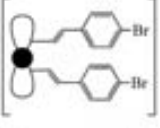


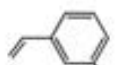



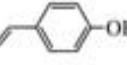
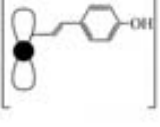







Figure 1. Molecular structure of [NMe<sub>4</sub>][8-C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>-3,3'-(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)], [NMe<sub>4</sub>][2]. The displacement ellipsoids are shown at the 30% probability level.

[7]), electron-donating and -withdrawing (compounds [3], [8] and [9]) moieties were all well tolerated, except for [9] for which, under these conditions, no reaction occurred. The reaction proceeded well with vinyl-substituted alkyl chains (compounds [10], [11], [12] and [13]) with the formation of the products in low to moderate yields. For the allyl alcohol [13], the yield is the lowest of this series. Reagents in which no hydrogen atom was present in alpha position of the double bond (compounds [14] and [15]) or that the ene group was not on a terminal position (compound [16]) produced no B-C<sub>vinyl</sub> coupling.

The most fascinating point in these reactions was, however, the formation of the disubstituted molecules displayed in Table 2 ([3]-[7]). These disubstituted molecules are generated from the singly substituted [8-I-3,3'-Co-(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)]-. Two independent B-C<sub>vinyl</sub> couplings are generated from one single B-I. To the best of our knowledge, this is the first example of a cascade set of B-

Table 2. Pd-catalysed cross-coupling reaction of [1]<sup>-</sup> with vinyl<sup>[a]</sup> groups.

|                  | Substrate   | Product   | Mono:di ratio | Yield (%) <sup>[b]</sup> |                   | Substrate  | Product   | Mono:di ratio | Yield (%) <sup>[b]</sup> |
|------------------|---|---|---------------|--------------------------|-------------------|--|---|---------------|--------------------------|
| [2] <sup>-</sup> |    |    | 100:0         | 90                       | [10] <sup>-</sup> |    |    | 100:0         | 48                       |
| [3] <sup>-</sup> |    |    | 0:100         | 77                       | [11] <sup>-</sup> |    |    | 100:0         | 40                       |
| [4] <sup>-</sup> |    |    | 0:100         | 84                       | [12] <sup>-</sup> |    |    | 100:0         | 63                       |
| [5] <sup>-</sup> |    |    | 0:100         | 55                       | [13] <sup>-</sup> |    |    | 100:0         | 10                       |
| [6] <sup>-</sup> |    |    | 0:100         | 25                       | [14] <sup>-</sup> |    |    | -             | 0                        |
| [7] <sup>-</sup> |   |   | 59:100        | 22                       | [15] <sup>-</sup> |  |  | -             | 0                        |
| [8] <sup>-</sup> |  |  | 100:30        | 57                       | [16] <sup>-</sup> |  |  | -             | 0                        |
| [9] <sup>-</sup> |  |  | -             | 0                        |                   |  |   |               |                          |

[a] Vinyl groups:  = 3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>. [b] Yield determined by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy comparing the relative integral areas of the C<sub>v</sub>-H hydrogen atoms.

C<sub>vinyl</sub> couplings on the same molecule, initiated in a single B-I unit. A similar situation has never been described for C-C cross-coupling. Although disubstitution has been observed in almost every aryl substrate, the degree of substitution varies from one to another. In Table 2, yields of the major products are given, along with the ratio of mono- and disubstituted species produced. As can be seen, most of the aryl derivatives produced disubstituted species whereas the alkyl ones yielded mostly monosubstituted products. It has to be taken into account that the reaction conditions have been optimised to produce the monosubstituted compound [2]<sup>-</sup> in the highest possible yield and, therefore, no screening for each compound has been done to maximise the ratio of di to monosubstitution. Characterisation of the disubstituted molecules was done by <sup>1</sup>H NMR, <sup>11</sup>B NMR and MALDI-TOF-MS spectroscopy. These techniques clearly evidenced the formation of these species. In the <sup>1</sup>H NMR spectra, only one resonance corre-

sponding to the four C<sub>v</sub>-H groups was found instead of the 2:2 pattern in monosubstituted molecules. In addition, the <sup>11</sup>B NMR spectra showed a 2:2:8:4:2 pattern, instead of the 1:1:2:2:4:2:2:1:1 pattern found for the monosubstituted products. This was due to the C<sub>s</sub> symmetry of the disubstituted species, not found in the monosubstituted derivatives. Besides, the MALDI-TOF mass spectrum for the isolated [2]<sup>-</sup>, [4]<sup>-</sup>, [6]<sup>-</sup>, [11]<sup>-</sup> and [12]<sup>-</sup> compounds produced the molecular mass *m/z* peaks corresponding to disubstituted [4]<sup>-</sup>, and [6]<sup>-</sup>, and monosubstituted [2]<sup>-</sup>, [11]<sup>-</sup> and [12]<sup>-</sup>, with no fragmentation. For nonpurified fractions of anions [6]<sup>-</sup> and [7]<sup>-</sup>, both with a bromine atom in *para* and *meta* positions showed MALDI-TOF mass spectra indicating the formation of up to hexasubstituted derivatives (see Supporting Information for MALDI-TOF-MS spectrum of [7]<sup>-</sup>).

These unprecedented experimental results employing Heck conditions encouraged us to produce a plausible mechanism for this reaction. Taking as a model the mecha-

nism described by Surawatanawong et al. for the Heck reaction with palladium diphosphanes,<sup>[16]</sup> we evaluated the relevant parts of the catalytic cycle. For these qualitative studies, and to economise on computer time, studies were conducted, using density functional theory (DFT), with propylene on the monoiodo derivative of cobaltabis(dicarbollide) [1]<sup>-</sup> and a [Pd(PH<sub>3</sub>)] catalyst. By calculations it has been proven that for min<sub>1</sub> and min<sub>2</sub> the changes in the geometry of the cluster-Pd moiety caused by the substitution of PH<sub>3</sub> by PPh<sub>3</sub> are not significant (see Supporting Information for further details). The studies started with an energy profile (electronic energies were considered) for the oxidative addition, followed by the insertion of the propylene. Further steps, namely β hydride transfer/olefin elimination of the product and the abstraction of proton by the base were not considered.

Monoligated palladium species have been proposed as important intermediates in the catalytic cycle.<sup>[17]</sup> Therefore, for the purpose of simplicity, we considered the use of [PdL] instead of [PdL<sub>2</sub>] as the catalyst for the oxidative addition step. The most stable reaction pathway is shown in Figure 2. Intermediate min<sub>2</sub> is energetically favourable by 41.5 kcal mol<sup>-1</sup>. Interestingly, in the first complex min<sub>1</sub>, an interaction between palladium and the two most reactive B–H vertices, B(9) and B(12), can be found, with B–H...Pd distances of 2.06 and 2.09 Å. This kind of interaction is recursive throughout the mechanism. The transition state ts<sub>1</sub> has the typical Y–Pd–I arrangement with an angle of 59° as expected for an early transition state.<sup>[18]</sup> The bond lengths are 2.61 and 2.46 Å for the Pd–B and Pd–I bonds, respectively. After overcoming the transition state, the system rearranges to min<sub>2</sub> as a T-shaped structure with a 90.4°

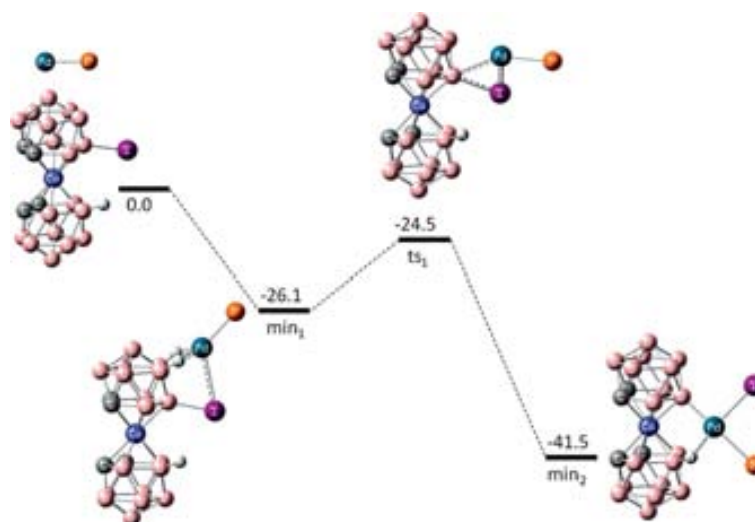


Figure 2. Energy profile for the oxidative addition to palladium phosphane complex. The relative energies are given in kcal mol<sup>-1</sup>. Hydrogen atoms except for the atoms participating in the reaction have been omitted for better clarity.

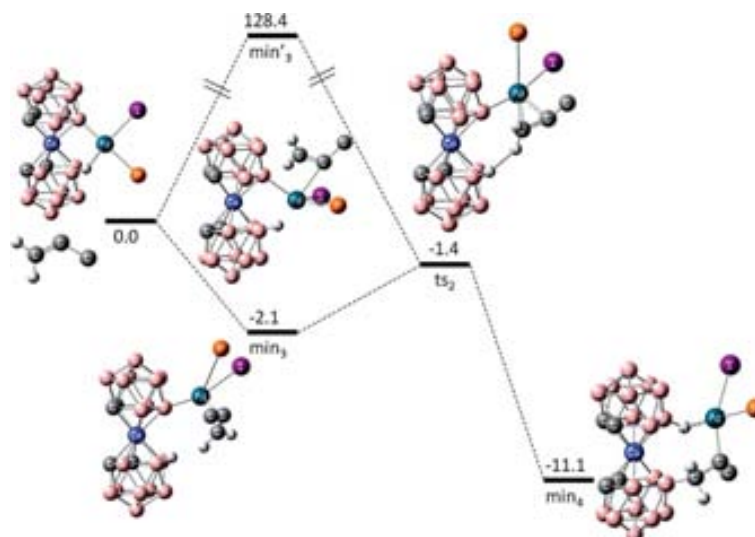


Figure 3. Energy profile for the migratory insertion of propylene. The relative energies are given in kcal mol<sup>-1</sup>. Hydrogen atoms except for the atoms participating in the reaction have been omitted for better clarity.



angle across B(8)–Pd–I. In this case, the B(8)–Pd bond is shorter than in  $ts_1$ , being 2.05 Å. A closer distance Pd–B(8'), at 2.02 Å, can be found between palladium and the most reactive B–H vertex on the unsubstituted C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub> cage. This B(8')–H...Pd interaction can be explained by the position of the iodine atom in the structure and the favourable B–H geometrical disposition of the B(8')–H in the cluster, protruding out of the centre of the originally unsubstituted icosahedron. Our group reported some years ago that B–H vertices dissipate better the electron density out of an anionic cluster than C<sub>c</sub>–H vertices.<sup>[17]</sup> This causes that the halogen atom to prefer to be *trans* to B(8')–H...Pd instead of B(8)–Pd since it is known that H<sup>−</sup> is one of the strongest *trans* influence ligands.<sup>[19]</sup>

For the onset of the migratory insertion of propylene, two possible pathways were examined. Propylene can insert to the palladium complex ( $min_2$ ) either from the substituted ( $min'_3$ ) or unsubstituted ( $min_3$ ) cage plane as shown in Figure 3. As expected, the energy of  $min_3$  is lower and propylene binds to the vacant site of  $min_2$ . Then, the B(8')–H...Pd interaction in  $min_2$  is broken causing a migration of the iodine originating from the higher *trans* influence of the B(8)–Pd bond. Transition state  $ts_2$  has the typical Pd– $\pi$ -alkene arrangement with Pd–C distances of 2.10 and 2.20 Å, and the C=C distance on the propylene is 1.45 Å, 0.03 Å longer than in  $min_3$  at 1.42 Å. This distance gives an indication on the relative strength of the C–C bond depending on the neighbouring atoms. For the free propylene, the C–C distance is 1.36 Å which is the same as for the isolated [8-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-3,3'-Co-(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)]<sup>−</sup>.

Therefore, the interaction of the propylene with palladium weakens the electronic density of the double bond, enlarging the C–C bond length.

The relatively short dihydrogen distance between B(8')–H...H–C (2.15 Å) is remarkable and causes an intramolecular reaction catalysed by palladium that leads to the formation of  $min_4$ . The generated B–C<sub>vinyl</sub> bond formed in the initially unsubstituted B(8')–H cage, instead of the B(8)–I, as one could expect for a typical Heck reaction mechanism, is unprecedented. The hydrogen atom bonded to B(8') or one of the hydrogen atoms of the propylene has migrated to the B(8) vertex producing an agostic type B–H...Pd bond with a 109° angle, and a H...Pd distance of 1.78 Å. The iodine has moved to a *trans* position with respect to the B–C...Pd structure, indicating that the electronic connection between B(8)–H...Pd is less than for B(8')–C...Pd. At this stage it is expected that a second propylene process occurs, producing the disubstituted species observed when the molecule interacts with the palladium complex initiating the experiments. No further calculations have been done at this stage because it has been assumed that the same or a very close mechanism occurs as for the described Heck catalytic cycle.

## Conclusions

In conclusion, a Pd induced cascade B–C<sub>vinyl</sub> coupling has been found for the first time that produces multiple B–C<sub>vinyl</sub> bonds starting from a single B–I bond. The process

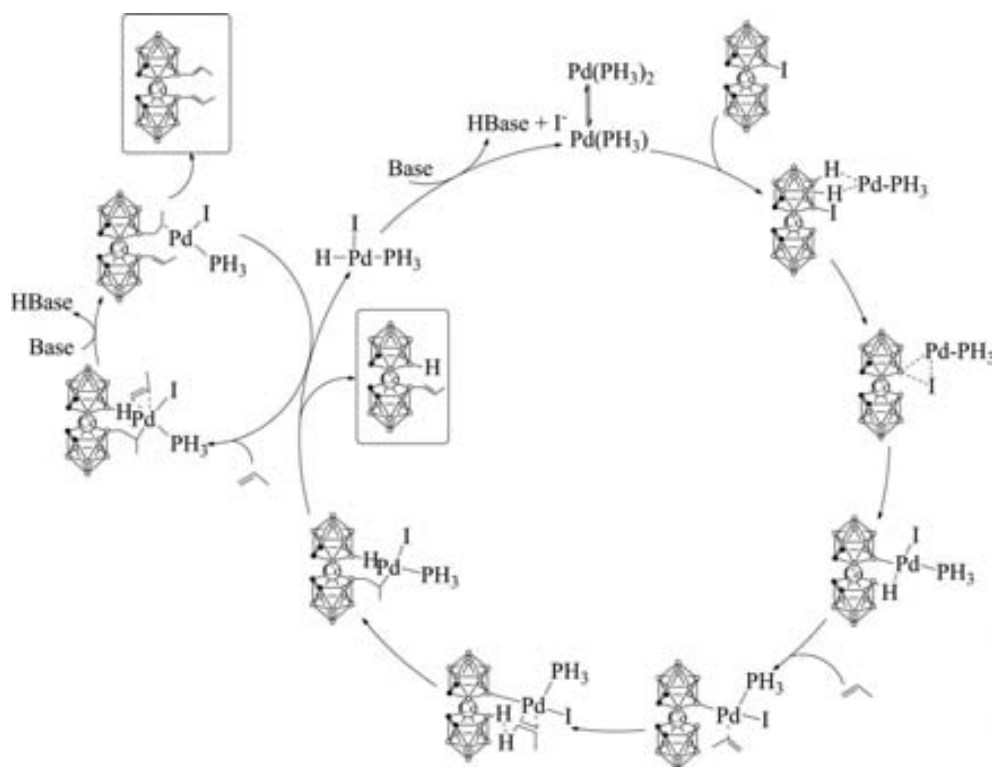


Figure 4. Suggested mechanism for the generation of B–C<sub>vinyl</sub> bonds in borane systems.

is most probably stimulated by the geometrical disposition of the B–H bonds confronting the B–Pd sites, along with the hydride character of the B–H units. Two and one B–C<sub>vinyl</sub> couplings on the metallacarborane substrate have been generally observed but MALDI-TOF-MS also indicates that further B–C<sub>vinyl</sub> coupling takes place. Up to six B–C<sub>vinyl</sub> bonds have been observed in the MALDI-TOF-MS, although these have been observed in few examples and in trace amounts. Further work is currently being done to explore the possibilities of the method that, initiating from a single B–I bond, can lead to mono, di and polysubstitution, a phenomenon never described in the conventional C–C cross-coupling Heck reaction. To interpret this multisubstitution process a theoretical reaction mechanism has been proposed (Figure 4). This transformation involves an unprecedented B–H activation that strongly supports the experimental evidence. The synthesis of  $\pi$ -extended systems incorporating metallacarboranes is of key importance for their application in optical systems. Therefore, the use of the methodology described in this work opens another way to obtain such molecules.

## Computational Details

All the calculations reported here were performed with the Gaussian 03 suite of programs.<sup>[20]</sup> Geometries were fully optimised at the PBEPBE/lan12dz level of theory,<sup>[21]</sup> as well as their thermochemical properties. All stationary points were found to be true minima (number of imaginary frequencies,  $N_{\text{imag}} = 0$ ). Calculations on the mechanism for both ground and excited states were done using the same level of theory. The potential minima are characterised by all positive frequencies and the transition states are characterised by a single imaginary frequency.

## Experimental Section

**General:** All carborane anions prepared are air and moisture stable. However, some reagents used are moisture-sensitive. Therefore, Schlenk and high-vacuum techniques were employed whenever necessary. The mass spectra were recorded in the negative ion mode using a Bruker Biflex MALDI-TOF-MS instrument [ $N_2$  laser;  $\lambda_{\text{exc}}$  337 nm (0.5 ns pulses); voltage ion source 20.00 kV]. The  $^1H$ ,  $^{11}B$  NMR (300.13 MHz),  $^{11}B$  NMR (96.29 MHz) and  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (75.47 MHz) spectra were recorded on a Bruker ARX 300 spectrometer. All NMR spectra were recorded on  $[D_6]$  acetone solutions at 25 °C. Chemical shift values for  $^{11}B$  NMR spectra were referenced to external  $BF_3 \cdot OEt_2$ , and those for  $^1H$ ,  $^{11}B$  and  $^{13}C\{^1H\}$  NMR spectra were referenced to  $Si(CH_3)_4$ . Chemical shifts are reported in units of parts per million downfield from the reference and all coupling constants are reported in Hertz.

**General Procedure:** To a solution of  $Cs[8-I-3,3'-Co-(1,2-C_2B_9H_{10})(1',2'-C_2B_9H_{11})]$  (50 mg, 1 equiv.), 2,6-lutidine (30  $\mu$ L, 3 equiv.),  $[PdCl_2(PPh_3)_2]$  (3.1 mg, 0.05 equiv.) and  $CuI$  (1 mg, 0.05 equiv.) in dry DMF (5 mL) was added the corresponding substrate (5 equiv.). The reaction vessel was then immersed in a oil bath (140 °C) for 24 h. DMF was removed by chloroform/water extraction. The organic phase was evaporated and a second extrac-

tion with a mixture  $Et_2O/HCl_{\text{aq}}$  (1 M) was carried out. The resultant solution was dried with sodium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography using dichloromethane/acetonitrile, 70:30 as eluent and the residue was dissolved in the minimum volume of EtOH and an aqueous solution containing an excess of  $[NMe_4]Cl$  was added resulting in the formation of a precipitate. This was filtered, washed and dried in vacuo.

**Data for NMe<sub>4</sub>[2]:** Yield 31.7 mg (75%).  $^1H\{^{11}B\}$  NMR:  $\delta = 7.35$  (m, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>o</sub>-H), 7.22 (m, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>m</sub>-H), 7.10 [d,  $^3J_{H,H} = 18$  Hz, 1 H, CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 7.08 (m, 1 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>p</sub>-H), 6.41 [d,  $^3J_{H,H} = 18$  Hz, 1 H, CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 4.35 (br. s, 2 H, C<sub>c</sub>-H), 4.06 (br. s, 2 H, C<sub>c</sub>-H), 3.45 [s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 2.99, 2.95, 2.89, 2.82, 2.74, 1.87, 1.64 (br. s, 18 H, B-H) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR:  $\delta = 140.61$  (s, 1 H, CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 137.32 (s, 1 H, CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.18, 125.69, 125.14 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 55.18 [s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 53.35 (s, C<sub>c</sub>-H), 50.21 (s, C<sub>c</sub>-H) ppm.  $^{11}B$  NMR:  $\delta = 13.09$  [s, 1B, B(8)], 7.13 [d,  $^1J_{B,H} = 138$  Hz, 1B], 1.83 [d,  $^1J_{B,H} = 141$  Hz, 2B], -4.14 (d, 2B), -4.74 (d, 4B), -5.71 [d,  $^1J_{B,H} = 142$  Hz, 2B], -16.23 [d,  $^1J_{B,H} = 132$  Hz, 2B], -17.46 [d,  $^1J_{B,H} = 138$  Hz, 2B], -21.48 [d,  $^1J_{B,H} = 152$  Hz, 1B], -23.04 [d,  $^1J_{B,H} = 163$  Hz, 1B] ppm. MALDI-TOF MS:  $m/z$  (%) = 528.41 (10) [M + C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>], 425.37 (100) [M], 323.22 (M - C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>, 8).

**Data for NMe<sub>4</sub>[4]:** Yield 35.0 mg (78%).  $^1H\{^{11}B\}$  NMR:  $\delta = 7.41$  (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F, C<sub>o</sub>-H), 7.00 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F, C<sub>m</sub>-H), 6.81 [d,  $^3J_{H,H} = 18$  Hz, 2 H, CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F], 6.42 [d,  $^3J_{H,H} = 18$  Hz, 2 H, CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F], 4.29 (br. s, 4 H, C<sub>c</sub>-H), 3.45 [s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 2.86–1.28 (br. s, 16 H, B-H) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR:  $\delta = 139.99$  (s, 1 H, CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 119.7 (s, 1 H, CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 167.21, 118.54, 131.18, 131.17 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 55.28 [s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 53.46 (s, C<sub>c</sub>-H), 51.91 (s, C<sub>c</sub>-H) ppm.  $^{11}B$  NMR:  $\delta = 11.10$  [s, 2B, B(8,8')], 1.77 [d,  $^1J_{B,H} = 118$  Hz, 2B], -5.03 [d,  $^1J_{B,H} = 127$  Hz, 8B], -17.64 [d,  $^1J_{B,H} = 137$  Hz, 4B], -22.41 [d,  $^1J_{B,H} = 135$  Hz, 2B] ppm. MALDI-TOF MS:  $m/z$  (%) = 564.44 (100) [M], 685.47 (M + C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>F, 12).

**Data for NMe<sub>4</sub>[6]:** Yield 9.5 mg (19%).  $^1H\{^{11}B\}$  NMR:  $\delta = 7.40$  (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br, C<sub>o</sub>-H), 7.34 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br, C<sub>m</sub>-H), 6.94 [d,  $^3J_{H,H} = 15$  Hz, 2 H, CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br], 6.40 [d,  $^3J_{H,H} = 15$  Hz, 2 H, CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br], 4.28 (br. s, 4 H, C<sub>c</sub>-H), 3.45 [s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 2.98–1.28 (br. s, 16 H, B-H) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR:  $\delta = 139.43$  (s, 1 H, CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 119.17 (s, 1 H, CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.33, 129.28, 129.98, 127.55 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 55.23 [s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 53.55 (s, C<sub>c</sub>-H), 51.71 (s, C<sub>c</sub>-H) ppm.  $^{11}B$  NMR:  $\delta = 11.10$  [s, 2B, B(8,8')], 1.76 [d,  $^1J_{B,H} = 132$  Hz, 2B], -5.03 [d,  $^1J_{B,H} = 107$  Hz, 8B], -17.47 [d,  $^1J_{B,H} = 94$  Hz, 4B], -22.71 [d,  $^1J_{B,H} = 133$  Hz, 2B] ppm. MALDI-TOF MS:  $m/z$  (%) = 687.28 (100) [M], 868.20 (M + C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Br, 13).

**Data for NMe<sub>4</sub>[11]:** Yield 14.7 mg (32%).  $^1H\{^{11}B\}$  NMR:  $\delta = 4.36$  [d,  $^3J_{H,H} = 18$  Hz, 1 H, CH=CH-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 4.29 [d,  $^3J_{H,H} = 18$  Hz, 1 H, CH=CH-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 4.40 (br. s, 2 H, C<sub>c</sub>-H), 4.01 (br. s, 2 H, C<sub>c</sub>-H), 3.45 [s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 2.99–1.64 (br. s, 17 H, B-H), 1.28 (s, 14 H, CH=CH-C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.89 (s, 3 H, CH=CH-C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR:  $\delta = 122.31$  (s, 1 H, CH=CH-C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>), 157.89 (s, 1 H, CH=CH-C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>), 37.21, 30.01, 29.81, 29.53, 23.76, 13.96 (s, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>), 55.26 [s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 53.48 (s, C<sub>c</sub>-H), 50.98 (s, C<sub>c</sub>-H) ppm.  $^{11}B$  NMR:  $\delta = 12.72$  [s, 1B, B(8)], 6.86 [d,  $^1J_{B,H} = 150$  Hz, 1B], 2.23 [d,  $^1J_{B,H} = 140$  Hz, 2B], -5.00 [d,  $^1J_{B,H} = 107$  Hz, 8B], -16.65 [d,  $^1J_{B,H} = 132$  Hz, 2B], -18.16 [d,  $^1J_{B,H} = 138$  Hz, 2B], -20.71 [d,  $^1J_{B,H} = 156$  Hz, 1B], -23.27 [d,  $^1J_{B,H} = 173$  Hz, 1B] ppm. MALDI-TOF MS:  $m/z$  (%) = 462.45.

**Data for NMe<sub>4</sub>[12]:** Yield 9.8 mg (26%).  $^1H\{^{11}B\}$  NMR:  $\delta = 7.73$  [d,  $^3J_{H,H} = 18$  Hz, 1 H, CH=CH-CN], 5.27 [d,  $^3J_{H,H} = 18$  Hz, 1 H, CH=CH-CN], 4.08 (br. s, 2 H, C<sub>c</sub>-H), 4.01 (br. s, 2 H, C<sub>c</sub>-H), 3.45 [s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 2.89–1.19 (br. s, 17 H, B-H) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$



NMR:  $\delta$  = 148.21 (s, 1 H, CH=CH-CN), 103.32 (s, 1 H, CH=CH-CN), 118.19 (s, CN), 55.25 [s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 53.42 (s, C<sub>c</sub>-H), 51.11 (s, C<sub>c</sub>-H) ppm. <sup>11</sup>B NMR:  $\delta$  = 10.51 [s, 1B, B(8)], 6.93 [d, <sup>1</sup>J<sub>B,H</sub> = 132 Hz, 1B], 3.91 [d, <sup>1</sup>J<sub>B,H</sub> = 116 Hz, 2B], -1.81 [d, <sup>1</sup>J<sub>B,H</sub> = 118 Hz, 2B], -4.34 [d, <sup>1</sup>J<sub>B,H</sub> = 116 Hz, 4B], -5.00 [d, <sup>1</sup>J<sub>B,H</sub> = 86 Hz, 4B], -15.71 [d, <sup>1</sup>J<sub>B,H</sub> = 135 Hz, 2B], -17.05 [d, <sup>1</sup>J<sub>B,H</sub> = 137 Hz, 2B], -20.62 [d, <sup>1</sup>J<sub>B,H</sub> = 144 Hz, 1B], -22.68 [d, <sup>1</sup>J<sub>B,H</sub> = 125 Hz, 1B] ppm. MALDI-TOF MS: *m/z* (%) = 374.79 (100) [M].

**Crystal-Structure Determination.** Crystals of NMe<sub>4</sub>[2] were grown from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane and used for room temperature [300(2) K] X-ray structure determination. The measurements were carried out on a Bruker SMART APEX CCD diffractometer using graphite-monochromated Mo-K<sub>α</sub> radiation ( $\lambda$  = 0.71073 Å) from an X-ray tube. The measurements were made in the range 1.99 to 28.36° for  $\theta$ . Full-sphere data collection was carried out with  $\omega$  and  $\phi$  scans.

Crystal data for [NMe<sub>4</sub>][2]: C<sub>16</sub>H<sub>40</sub>B<sub>18</sub>CoN, *M<sub>r</sub>* = 501.49, monoclinic, space group *P*1̄, *a* = 13.5665(19), *b* = 14.409(2), *c* = 15.896(3) Å,  $\alpha$  = 89.427(3),  $\beta$  = 64.831(2),  $\gamma$  = 87.768(2)°, *V* = 2810.12 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, Reflections collected 43520, unique 13549 [*R*<sub>int</sub> = 0.0600]. Programs used: data collection, Smart version 5.631 (Bruker AXS 1997–02); data reduction, Saint + version 6.36A (Bruker AXS 2001); absorption correction, SADABS, version 2.10 (Bruker AXS 2001). Structure solution and refinement was done using SHELXTL, version 6.14 (Bruker AXS 2000–2003).

The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares methods on *F*<sup>2</sup>. The nonhydrogen atoms were refined anisotropically. The borane C–H hydrogen atoms were located in the difference map and refined with *U*<sub>eq</sub> 1.2 times those of the parent atom, other parameters refined freely. The rest of hydrogens were placed in geometrically optimised positions and forced to ride on the atom to which they are attached. *R* indices were (all data): *R*<sub>1</sub> = 0.1160, *wR*<sub>2</sub> = 0.2430. Final *R* indices were [*I* > 2 $\sigma$ (*I*): *R*<sub>1</sub> = 0.0793, *wR*<sub>2</sub> = 0.2249.

CCDC-783142 contains the supplementary crystallographic data for [NMe<sub>4</sub>][2]. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Supporting Information** (see footnote on the first page of this article): MALDI-TOF-MS for [7]<sup>-</sup>, effect of the PH<sub>3</sub> vs. PPH<sub>3</sub> ligand and geometry coordinates can be found.

## Acknowledgments

This work was supported in part by the Generalitat de Catalunya (2009/SGR/00279), the Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) for the project CTQ2010-16237 and an FPU grant to D. O., and the Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) (I3P grant to P. F.). Access to the computational facilities of Centre de Supercomputació de Catalunya and the CSIC computing centre is also gratefully acknowledged. We thank Dr. X. Fontrodona for solving the crystal structure.

[1] a) For recent reviews on metal-catalysed C–C bond coupling reactions, see: *Metal-Catalysed Cross-Coupling Reactions*, vol. 1–2, 2nd ed. (Eds.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2006; b) For recent reviews on metal-catalysed cross-coupling reactions with alkyl halides, see: A. C. Frisch, M. Beller, *Angew. Chem.* 2005, 117, 680; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 674; J. Terao, N. Kambe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2006, 79, 663; c) For a recent review on metal-catalysed C–C bond coupling reactions with Grignard reagents, see: H.

Shinokubo, K. Oshima, *Eur. J. Org. Chem.* 2004, 2081; d) H. Prokopcová, C. O. Kappe, *Angew. Chem.* 2009, 121, 2312; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 2276.

[2] B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React.* 1992, 41, 135.

[3] a) M. R. Netherton, G. C. Fu, *Adv. Synth. Catal.* 2004, 346, 1525; b) M. Jeganmohan, C. H. Cheng, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 10876.

[4] a) *Metal-Catalysed Cascade Reactions*, in: *Top. Organomet. Chem.* vol. 19, 1–91, 149–205 (Eds.: T. J. J. Müller), 2006; b) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* 2005, 117, 4564; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 4442; c) G. Poli, G. Giambastiani, A. Heumann, *Tetrahedron* 2000, 56, 5959; d) A. de Meijere, S. Bräse, *J. Organomet. Chem.* 1999, 576, 88.

[5] a) A. Lazareva, O. Daugulis, *Org. Lett.* 2006, 8, 5211; b) V. G. Zaitsev, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 4156; c) D. Kalyani, N. R. Deprez, L. V. Desai, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 7330; d) A. R. Dick, K. L. Hull, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 2300; e) R. Giri, X. Chen, J.-Q. Yu, *Angew. Chem.* 2005, 117, 2150; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2112; f) S. Yanagisawa, T. Sudo, R. Noyori, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 11748.

[6] L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, V. A. Ol'shevskaya, Zh. S. Shaugumbekova, *J. Organomet. Chem.* 1982, 226, 217.

[7] J. Li, C. F. Logan, M. Jones Jr., *Inorg. Chem.* 1991, 30, 4866.

[8] a) Z. Zheng, W. Jiang, A. Zinn, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 2095; b) W. Jiang, C. B. Knobler, C. E. Curtis, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 3491; c) W. Jiang, D. E. Harwell, M. D. Mortimer, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 4355; d) G. Harakas, T. Vu, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6405.

[9] I. P. Beletskaya, V. I. Bregadze, V. A. Ivushkin, P. V. Petrovskii, I. B. Sivaev, G. G. Zhigareva, *J. Organomet. Chem.* 2004, 689, 2920.

[10] a) C. Viñas, G. Barbera, J. Oliva, F. Teixidor, A. J. Welch, G. M. Rosair, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 6555; b) I. Rojo, F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 4311; c) G. Barbera, A. Vaca, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, C. Viñas, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 7309.

[11] T. Peynman, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* 1998, 37, 1544.

[12] a) J. H. Morris, K. W. Henderson, V. A. Ol'shevskaya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, 1951; b) B. Grüner, Z. Janoušek, B. T. King, J. N. Woodford, C. H. Wang, V. Všetěčka, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 3122; c) A. Franken, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, *J. Organomet. Chem.* 2002, 657, 176; d) A. Franken, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, *Chem. Commun.* 2002, 2048; e) M. Finze, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 11857.

[13] a) L. Eriksson, I. P. Beletskaya, V. I. Bregadze, I. B. Sivaev, S. Sjöberg, *J. Organomet. Chem.* 2002, 657, 267; b) L. Eriksson, K. J. Winberg, R. Tascon-Claro, S. Sjöberg, *J. Org. Chem.* 2003, 68, 3569.

[14] I. Rojo, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, C. Viñas, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 14720.

[15] a) E. Molinos, G. Kociok-Köhn, A. S. Weller, *Chem. Commun.* 2005, 3609; b) E. Molinos, S. K. Brayshaw, G. Kociok-Köhn, A. S. Weller, *Organometallics* 2007, 26, 2370.

[16] P. Surawatanawong, Y. Fan, M. B. Hall, *J. Organomet. Chem.* 2008, 693, 1552.

[17] S. A. Macgregor, G. W. Neave, C. Smith, *Faraday Discussions* 2003, 124, 111.

[18] a) F. Teixidor, J. Casabó, A. M. Romerosa, C. Viñas, J. Rius, C. Miravittles, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9895; b) C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Organometallics* 1996, 15, 3850; c) C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Organometallics* 1999, 18, 4712.

[19] M. P. Mitoraj, H. Zhu, A. Michalak, T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.* 2009, 109, 3379.

- [20] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, rev. D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.

Received: February 22, 2011  
Published Online: April 20, 2011

Li<sup>+</sup>-Mediated B–C Cross-CouplingDavid Olid, Clara Viñas, and Francesc Teixidor\*<sup>[a]</sup>

Boron clusters, boranes, carboranes, and metallocarboranes adopt polyhedral shapes in which some vertices are occupied by boron atoms that are externally connected to hydrogen atoms.<sup>[1]</sup> The cobaltabisdicarbollide anion [3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [1]<sup>-</sup>, is the most widely used metallocarborane,<sup>[2]</sup> equivalent to ferrocene, with very attractive reversible electrochemistry,<sup>[3]</sup> high chemical- and physical stability, with many possibilities for regioselective substitution,<sup>[4]</sup> and has the capacity to be applied in devices and functional organic materials,<sup>[5]</sup> among others. Boron clusters are structurally and electronically very different to the synthetically useful boronic acids used in Suzuki coupling. They are not Lewis acids. This implies that electrophilic trapping<sup>[6]</sup> with borates, which is one of the most common ways of generating B–C bonds in boronic acid chemistry, is not practical for boron clusters. The more general methods to generate B<sub>cluster</sub>–C bonds in clusters are based on electrophilic and nucleophilic reagents, the latter requiring a transition-metal (TM) catalyst. Examples of these are based on a Kumada-modified palladium-catalyzed alkylation/arylation of B<sub>cluster</sub>–I vertices in iodocarboranes or iodometallocarboranes with Grignard reagents,<sup>[7–8]</sup> or very recently in a Heck-adapted B<sub>cluster</sub>–C<sub>alkene</sub> bond formation,<sup>[9]</sup> or were inspired in a hydroboration procedure starting from B–H units that require Rh catalysts and alkenes.<sup>[10]</sup> Non-metal-catalyzed methods are based on the electrophilic substitution of B–H vertices with strong methylating reagents such as methyl triflate or trimethylaluminum/MeI,<sup>[11]</sup> or the treatment of carborane anions with excess RBr at elevated temperature producing peralkylated carborane anions because their regioselectivity is very poor.<sup>[12]</sup>

We observed in the course of our investigations aiming at producing C<sub>cluster</sub>–C bonds on [3,3'-Co(8-I-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)]<sup>-</sup>, [2]<sup>-</sup>, structurally almost identical and, a priori chemically very similar to [1]<sup>-</sup> in what refers to C<sub>cluster</sub>–H reactivity, a resonance in the <sup>11</sup>B NMR spectrum that could be assigned to a B<sub>cluster</sub>–C bond.<sup>[8]</sup> The reaction was aimed at generating [3,3'-Co(1-CO<sub>2</sub>-8-I-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)]<sup>2-</sup> or the isomer [3,3'-Co(1-CO<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(8'-I-1',2'-

C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)<sup>2-</sup>, upon lithiation of [2]<sup>-</sup>, with *n*-BuLi and subsequent bubbling of CO<sub>2</sub> to produce the unknown C<sub>cluster</sub>–CO<sub>2</sub><sup>-</sup> metallocarborane bond. In the initial experiments, [2]<sup>-</sup> was recovered unaltered upon the mixing of *n*-BuLi/[2]<sup>-</sup> in a 2:1 ratio; this result motivated us to exceed the 2:1 ratio up to 5:1 in an attempt to observe if any C<sub>cluster</sub>–CO<sub>2</sub><sup>-</sup> was produced. After the addition of CO<sub>2</sub> and work-up, the IR spectrum did not display any band assignable to R–CO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Conversely, the <sup>11</sup>B NMR spectrum did show a resonance at δ = 18.3 ppm that could be assigned to the boron in a B<sub>cluster</sub>–C bond.<sup>[8]</sup> This result was unexpected because the conditions were not considered appropriate to generate B<sub>cluster</sub>–C bonds: low temperature, absence of TM catalyst, and a poor carbon nucleophile (*n*-BuLi) initially aimed to deprotonate the C<sub>cluster</sub>–H bond. Surprised by these results, we examined the effect of alkyl and aryl lithiated compounds as a suitable alternative to generate B<sub>cluster</sub>–C bonds in the absence of TM catalysts, but in the presence of Li<sup>+</sup>. Here, we report the findings of this research that has resulted in a genuine procedure for generating B<sub>cluster</sub>–C bonds on a metallocarborane frame, and that shows the unprecedented behavior of a metallocarborane.

We started with *n*-BuLi because it was the only reasonable reagent in the CO<sub>2</sub> reaction that could have originated the B<sub>cluster</sub>–C bond on [2]<sup>-</sup>. The former experimental conditions for the CO<sub>2</sub> reaction indicated that a high *n*-BuLi ratio threshold was necessary to generate the B<sub>cluster</sub>–C bond. Once the threshold is exceeded, the B<sub>cluster</sub>–C cross-coupling takes place. The relevance of the *n*-BuLi to [2]<sup>-</sup> ratio can be well traced with the MALDI-TOF-MS technique. A sequence of experiments with varying molar ratios of *n*-BuLi/[2]<sup>-</sup> were carried on from 1:1 to 4:1 molar ratios in sequential steps of 0.5. As shown in Figure 1, the *m/z* peak at 381 corresponding to [3,3'-Co(8-*n*-Bu-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)]<sup>-</sup> versus [2]<sup>-</sup> at 452, is not visualized until more than two equivalents of *n*-BuLi were added. After overcoming the 2.5:1 ratio, a gradually more intense set of peaks corresponding to [3,3'-Co(8-*n*-Bu-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)]<sup>-</sup>, [3]<sup>-</sup>, in parallel to a higher ratio of *n*-BuLi, was observed in the MALDI-TOF-MS spectra, which eventually reached a maximum between 3 and 3.5 (Figure 1). Exceeding a *n*-BuLi ratio threshold is a requirement to succeed in the formation of B<sub>cluster</sub>–C bond in the cluster anion [2]<sup>-</sup>. In a typical experiment (Scheme 1), treatment of Cs[2] (0.1 mmol), which can be produced in yields higher than 95% from [2]<sup>-</sup> and I<sub>2</sub>,<sup>[13]</sup> with *n*-BuLi (0.35 mmol) in THF at 0°C, does produce a color change from orange to violet. The mixture is main-

[a] D. Olid, Prof. Dr. C. Viñas, Prof. Dr. F. Teixidor  
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)  
Campus de la U.A.B., E-08193 Bellaterra (Spain)  
Fax: (+34) 93-580-57-29  
E-mail: teixidor@icmab.es

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201201881>.

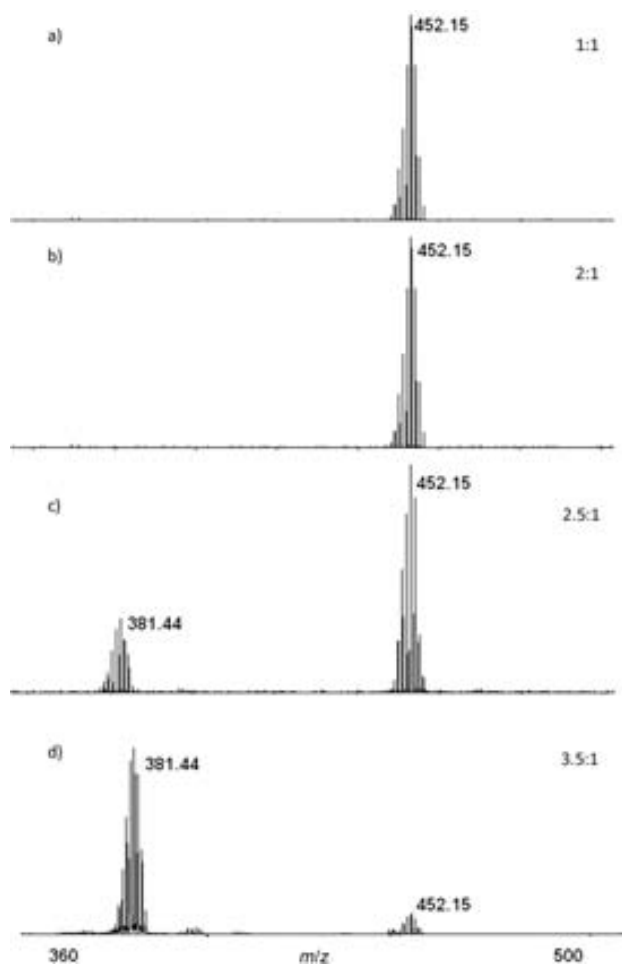
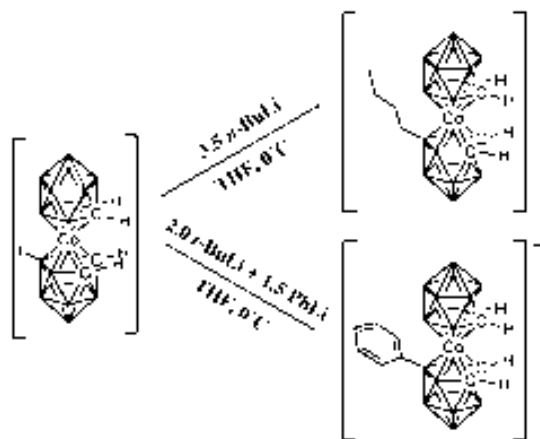


Figure 1. MALDI-TOF-MS spectra of the sequence of the experiments when varying  $n\text{-BuLi}/[\mathbf{2}]^-$  molar ratio: a) 1:1; b) 2:1; c) 2.5:1; and d) 3.5:1.



Scheme 1. Direct synthesis of  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-}n\text{-Bu-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$  and  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-Ph-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$ .

tained at this temperature for 2.5 h. Then, the reaction is allowed to reach room temperature and is kept there for an extra 2.5 h before evaporating the solvent. Diethyl ether (10 mL) and aqueous HCl (0.1 M, 10 mL) were then added and the mixture was shaken vigorously. The ether layer was

dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$ , filtered and evaporated. The residue was dissolved in the minimum volume of EtOH and an aqueous solution containing an excess of  $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$  was added, resulting in the formation of an orange precipitate that was filtered off, washed with  $\text{Et}_2\text{O}$ , and dried in vacuum.

The formation of the  $\text{B}_{\text{cluster}}\text{-C}$  and not a  $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-C}$  bond was demonstrated by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, after observing the resonances corresponding to all four cluster  $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$  units in the  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_{10})_2]^-$  frame, and observing one resonance integrating to 1 B at  $\delta = 18.3$  ppm corresponding to  $\text{B}_{\text{cluster}}\text{-C}$  in the  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum. This resonance is equal both in the  $^{11}\text{B}$  and  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra proving that it does not match up to a B-H, but to the new generated  $\text{B}_{\text{cluster}}\text{-C}$  bond in  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-}n\text{-Bu-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$ ,  $[\mathbf{3}]^-$ . The structure of  $[\mathbf{3}]^-$  was unambiguously determined by X-ray analysis of crystals of the  $\text{NMe}_4^+$  salt (Figure 2), obtained by slow diffusion of hexane into a solu-

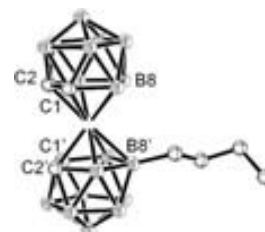


Figure 2. ORTEP drawing of  $[\text{NMe}_4][3,3'\text{-Co}(8\text{-}n\text{-Bu-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$ . Thermal displacement parameters are drawn at 50% level. Selected bond distances:  $\text{C}(1)\text{-C}(2) = 2.042(3)$ ,  $\text{B}(8)\text{-C}(13) = 1.619(5)$ ,  $\text{Co-C}(1) = \text{Co-C}(2) = 2.042(3)$ ,  $\text{Co-C}(1') = 2.045(3)$ ,  $\text{Co-C}(2') = 2.049(3)$ ,  $\text{Co-B}(8) = 2.151(3)$ ,  $\text{Co-B}(4) = 2.098(3)$  and  $\text{Co-B}(7) = 1.588(3)$  Å.

tion of the salt in acetone.<sup>[14]</sup> The importance of  $\text{Li}^+$  in the reaction is sustained because such a reaction did not take place when using Grignard reagents in the absence of the TM. The formation of the  $\text{B}_{\text{cluster}}\text{-C}$  bond method was successfully applied to other reagents  $\text{RLi}$ ,  $\text{R} = \text{Et}$ , and  $n\text{-Hex}$ . For these reactions,  $n\text{-BuLi}$  was replaced by the corresponding  $\text{RLi}$ . Again, for all these compounds a ratio  $\text{RLi}$  to  $[\mathbf{2}]^-$  of 3.5:1 was utilized.

However, the reaction failed for  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ , and  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ . To widen the field of application of this  $\text{B}_{\text{cluster}}\text{-C}$   $\text{Li}^+$  cross-coupling method, we hypothesized that the combination of a strong non-nucleophilic base and the alkyl or aryl lithiated compounds that had failed to produce by themselves the  $\text{B}_{\text{cluster}}\text{-C}$  bonds could provide an alternative pathway. For this purpose, mixtures (2  $n\text{-BuLi} + 1.5 \text{RLi}$ ) and (2  $\text{sec-BuLi} + 1.5 \text{RLi}$ ) were used ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ , and  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ ). Substitution on B took place in all cases but the reaction was not clean and mixtures of compounds were generated. Of the two mix reagents, the second one (2  $\text{sec-BuLi} + 1.5 \text{RLi}$ ) provided the higher ratio of  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-R-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$  but degradation products of  $\text{sec-Butyl}$  were present in the final mixture. Good results were obtained, however, when the reagent mixture (2 equiv  $t\text{-BuLi} + 1.5$  equiv  $\text{RLi}$ ) was used. Mixtures of reagents in-

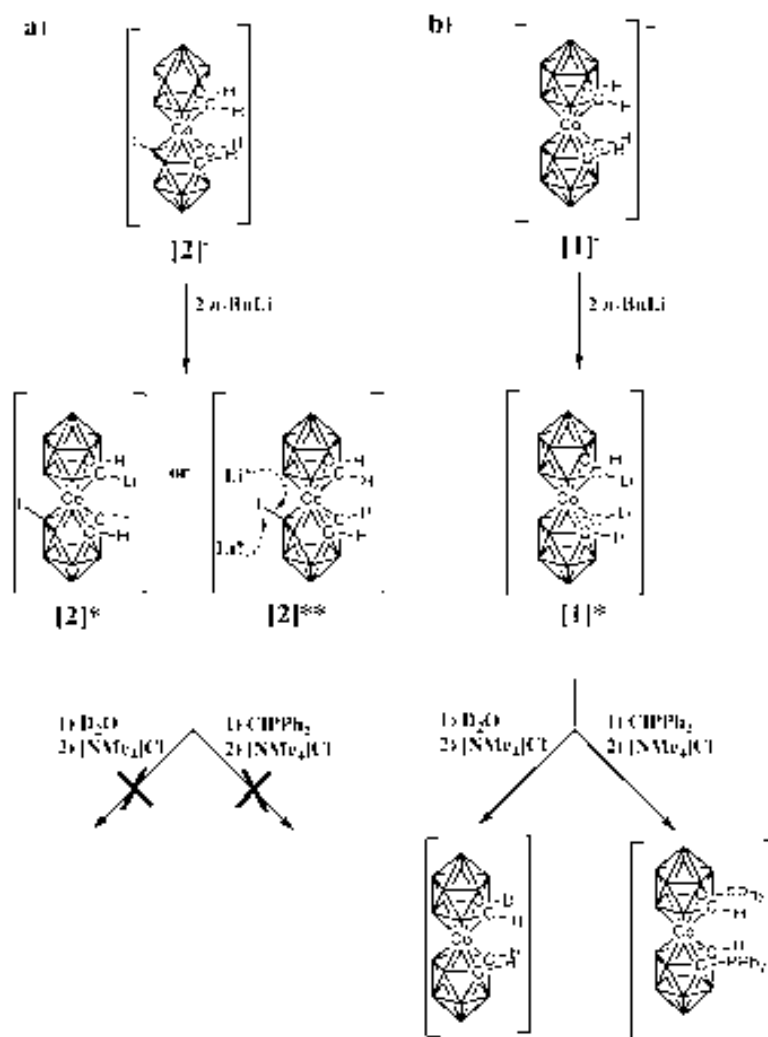
incorporating  $\text{Li}^+$  have been successfully developed by Knöchel's group to generate C–C, and C–N units.<sup>[15]</sup> With the 2:1.5 *t*-BuLi/RLi mixture, only  $[\text{3,3'-Co}(8\text{-R-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$  was obtained in yields ranging from 57 to 89%. Following this strategy (Scheme 1), the  $[\text{3,3'-Co}(8\text{-R-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$  for R=Me, Ph, and  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ , were obtained.

These results show that a simple and practical TM-free  $\text{B}_{\text{cluster}}\text{-C}$  cross-coupling method mediated by  $\text{Li}^+$  has been developed. The question remained, however, as to why is it necessary that a  $\text{Li}^+$  threshold must be overcome? The characteristic 3.5:1 ratio, and the 2:1 threshold led us to hypothesize that two equivalents of the strong base were needed to remove two of the four  $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$  protons in  $[\mathbf{2}]^-$  leading to a trianionic-charged species. This high-load of negative charges would dissipate to the iodide of the cluster generating a better leaving group. This simple interpretation proved not to be correct and the following experiments show the uniqueness and richness of the metallocarboranes.

*n*-BuLi is well-known for being a strong base, but it can also be a nucleophile. Considering this, and the hitherto known chemistry of cobaltabisdicarbollide, two different pathways appeared most plausible. The first is depicted in Scheme 2a (left) and involves initial deprotonation of  $[\mathbf{2}]^-$  to yield intermediate  $[\mathbf{2}]^*$ ; a subsequent nucleophilic attack by *n*-Bu<sup>-</sup> to the boron atom of the  $\text{B}_{\text{cluster}}\text{-I}$  unit would yield  $[\mathbf{3}]^-$ . Most plausibly this would be mediated by the presence of  $\text{Li}^+$ . In the alternative pathway, Scheme 2a (right),  $\text{Li}^+$  ions would approach the  $\text{B}_{\text{cluster}}\text{-I}$  bond to give intermediate  $[\mathbf{2}]^{**}$ . To learn about which intermediate,  $[\mathbf{2}]^*$  or  $[\mathbf{2}]^{**}$  was the most realistic, deuteration tests on  $\text{Cs}[\mathbf{2}]$  and on  $\text{Cs}[\mathbf{1}]$ , the latter as a reference, were carried out by the reaction of the corresponding  $\text{Cs}[\mathbf{1}]$  and  $\text{Cs}[\mathbf{2}]$  salts with two equivalents of *n*-BuLi and posterior addition of  $\text{D}_2\text{O}$  (Scheme 2a and b). When  $[\mathbf{1}]^-$  was mixed with two equivalents of *n*-BuLi at 0°C, a violet color was produced, which is indicative of the deprotonation of  $[\mathbf{1}]^-$ , whereas the color is green for  $[\mathbf{2}]^-$ . The <sup>11</sup>B spectra of both intermediates appears in a very broad range  $\delta = +70/-70$  and  $+132/-66$  ppm for *n*-BuLi/ $[\mathbf{2}]^-$

and *n*-BuLi/ $[\mathbf{1}]^-$ , respectively, (see the Supporting Information, pages S9–S11) suggesting a paramagnetic species, which is most probably due to the total or partial reduction of  $\text{Co}^{\text{III}}$  to  $\text{Co}^{\text{II}}$ .<sup>[16]</sup>

After addition of  $\text{D}_2\text{O}$ , the <sup>2</sup>H NMR spectra only show a broad singlet at  $\delta = 3.92$  for deuterated  $[\mathbf{1}]^-$  corresponding to  $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-D}$  (Scheme 2b, left) that is not observed for  $\text{D}_2\text{O}$ -treated  $[\mathbf{2}]^-$ .<sup>[17]</sup> Therefore, the pathway through  $[\mathbf{2}]^*$  is highly improbable. In further support of this, an additional experiment was carried by adding two equivalents of  $\text{ClPPh}_2$  to the green solution of  $[\mathbf{2}]^-/n\text{-BuLi}$  to see if the disubstituted  $[\text{1,1'-(PPh}_2)_2\text{-3,3'-Co}(8\text{-I-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})]^-$  could be synthesized in the same way as  $[\text{1,1'-(PPh}_2)_2\text{-3,3'-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$  was obtained from  $[\mathbf{1}]^-$  (Scheme 2b, right).<sup>[18]</sup> The  $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-P}$  bond would only be generated if the intermediate was  $[\mathbf{2}]^*$ . The <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectrum proved that no  $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-P}$  bond had been produced from  $[\mathbf{2}]^-$  indicating that the intermediate species for  $[\mathbf{1}]^-$  and  $[\mathbf{2}]^-$  upon addition of two equivalents of *n*-BuLi are different (Scheme 2), and that the pathway was not going through  $[\mathbf{2}]^*$ . The <sup>7</sup>Li NMR



Scheme 2. Possible pathway for the  $\text{Li}^+$ -mediated intermediate species in the  $\text{B}_{\text{cluster}}\text{-C}$  cross-coupling reaction.

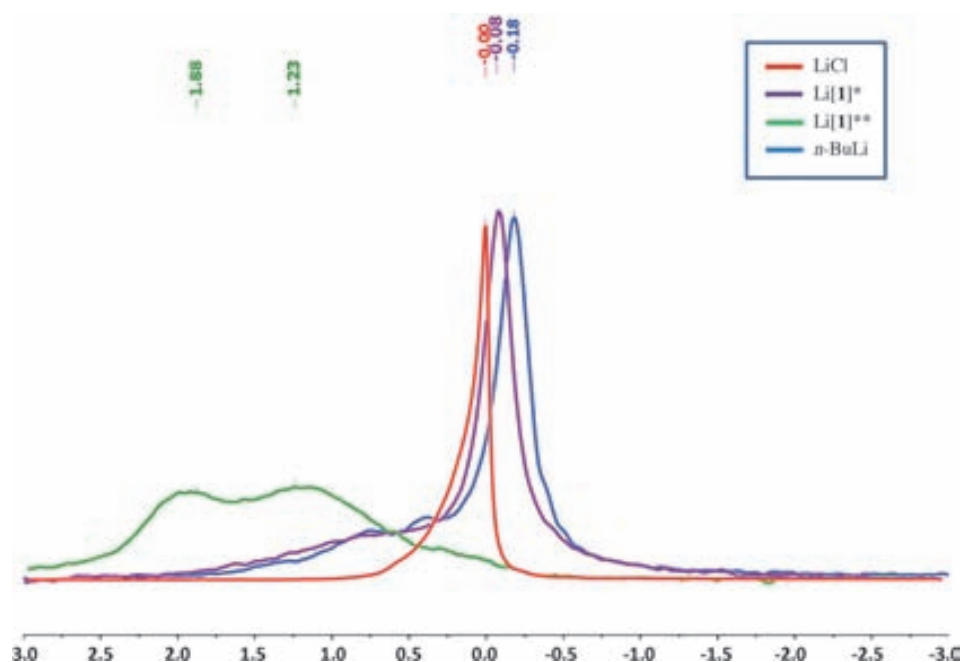
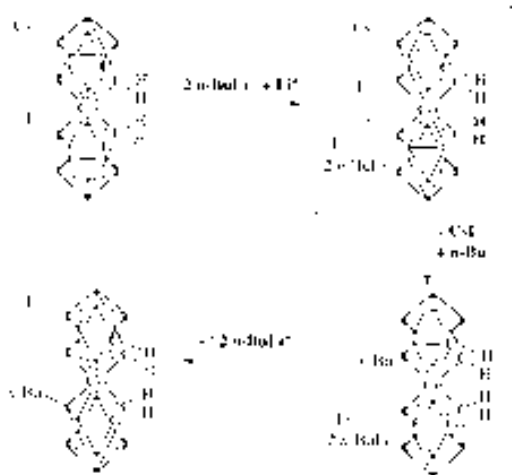


Figure 3. <sup>7</sup>Li NMR spectra of intermediates Li[1]\* and Li[2]\*\* species in anhydrous THF.

spectra in dry THF of the intermediates of [2]<sup>−</sup> and [1]<sup>−</sup> upon the addition of two equivalents of *n*-BuLi (Figure 3) indicated that the reaction goes through [2]\*\*; two broad peaks at  $\delta = +1.88$  and  $+1.23$  ppm in the <sup>7</sup>Li NMR spectrum of the *n*-BuLi:[2]<sup>−</sup> (2:1) mixture were observed whereas only a sharp peak at  $\delta = -0.08$  ppm appears for *n*-Li:[1]<sup>−</sup>. The <sup>7</sup>Li NMR spectra corresponding to *n*-BuLi:[2]<sup>−</sup>, *n*-BuLi:[1]<sup>−</sup>, *n*-BuLi, and LiCl (as a reference) are on display in Figure 3. Upfield of the reference, the lithiated carbon atoms are observed as slender resonances, C–Li from *n*-BuLi and C<sub>cluster</sub>–Li from *n*-BuLi:[1]<sup>−</sup>; downfield from the reference the Li in the I⋯Li⋯B surroundings are observed as broad resonances. The sharpness or broadness of the res-



Scheme 3. Global pathway for the reaction of Cs[2] and *n*-BuLi.

onances provides also a picture of the surroundings: For the Li–C bonds, the Li<sup>+</sup> is bonded to <sup>12</sup>C ( $I=0$ ) providing a sharp signal, whereas for I⋯Li⋯B fragment the Li<sup>+</sup> is connected to <sup>127</sup>I ( $I=5/2$ ) to <sup>10</sup>B ( $I=3$ ) and to <sup>11</sup>B ( $I=3/2$ ) providing broad resonances. This evidences that the lithium surroundings in [2]\*\* and [1]\* are different. The proposed global pathway for the reaction is shown in Scheme 3. The two equivalents of *n*-BuLi (2 “*n*-BuLi”) represent the threshold above which the reaction begins. The additional *n*-BuLi is a source of Li<sup>+</sup> ions on one hand and of *n*-Bu<sup>−</sup> on the other. This is why in Scheme 3 they are separated in two steps.

In summary, a new method to form B<sub>cluster</sub>–C bonds in the ferrocene-type anionic metalla-

carboranes, [1]<sup>−</sup> has been developed based on a Li<sup>+</sup>-mediated nucleophilic substitution, which is triggered when passing a threshold of two equivalents of *n*-BuLi or *t*-BuLi. The attack can take place with pure RLi reagents or with a mix of organolithium reagents if pure RLi is not capable of delivering enough Li<sup>+</sup> ions. In the latter situation, a combination of *t*-BuLi + RLi in the ratio 2:1.5 is suggested.

## Acknowledgements

This work was supported by Generalitat de Catalunya 2009/SGR/00279 and Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2010-16237). D.O. is indebted to the FPU grant. D.O. is enrolled in the U.A.B PhD program.

**Keywords:** boron • B–C cross-coupling • C–C cross-coupling • lithium • metallocarborane

- [1] R. N. Grimes, *Carboranes Second Edition*; Elsevier: New York/Oxford, 2011.
- [2] V. I. Bregadze, S. V. Timofeev, I. B. Sivaev, I. A. Lobanova, *Russ. Chem. Rev.* **2004**, 73, 433.
- [3] a) M. Corsini, F. F. de Biani, P. Zanello, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1351–1372; b) P. González-Cardoso, A. Stoica, P. Farras, A. Pepirol, C. Viñas, F. Teixidor, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 6660–6665.
- [4] I. V. Sivaev, V. I. Bregadze, *Collect. Czech. Chem. Commun* **1999**, 64, 783–805.
- [5] a) A. I. Stoica, C. Viñas, F. Teixidor, *Chem. Commun.* **2009**, 4988–4990; b) C. Masalles, S. Borros, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 449–452; c) E. J. Juárez-Pérez, P. Hubert Mutin, M. Granier, F. Teixidor, R. Núñez, *Langmuir* **2010**, 26, 12185–12186; d) A. M. Spokoyny, T. C. Li, O. K. Farha, C. W. Machan, C. She,

- C. L. Stern, T. J. Marks, J. T. Hupp, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5467–5471; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5339–5343; e) A. B. Olejniczak, M. Corsini, S. Fedì, P. Zanello, Z. J. Lesnikowski, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1007–1011; f) A. Pepiol, F. Teixidor, R. Sillanpää, M. Lupu, C. Viñas, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12699–12703; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12491–12495.
- [6] D. G. Hall in, *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis and Medicine*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [7] a) J. Li, C. F. Logan, M. Jones, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4866–4868; b) M. D. Mortimer, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5750–5751; c) B. Grüner, Z. Janousek, B. T. King, J. N. Woodford, C. H. Wang, V. Vsetecka, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3122–3126; d) C. W. Tsang, Q. C. Yang, E. T. P. Sze, T. C. W. Mak, D. T. W. Chan, Z. W. Xie, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3582–3589.
- [8] a) A. V. Puga, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, C. Viñas, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2252–2254; b) A. V. Puga, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, M. Arca, G. Barbera, C. Viñas, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9755–9763; c) I. Rojo, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, C. Viñas, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14720–14721; d) I. P. Beletskaya, V. I. Bregadze, V. A. Ivushkin, P. V. Petrovskii, I. B. Sivaev, S. Sjöberg, G. G. Zhigareva, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2920–2929.
- [9] P. Farràs, D. Olid-Britos, C. Viñas, F. Teixidor, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2525–2532.
- [10] a) E. Molinos, G. Kociok-Kohn, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2005**, 28, 3609–3611; b) E. Molinos, S. K. Brayshaw, G. Kociok-Kohn, A. S. Weller, *Organometallics* **2007**, *26*, 2370–2382.
- [11] a) B. T. King, Z. Janousek, B. Grüner, M. Trammel, B. C. Noll, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3313–3314; b) B. T. King, B. C. Noll, A. J. McKinley, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10902–10903; c) W. Jiang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2653–2655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2536–2537; d) A. Herzog, A. Maderma, G. N. Harakas, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1212–1217; e) T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5601–5602; f) F. Teixidor, G. Barbera, A. Vaca, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Oliva, C. Viñas, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10158–10159.
- [12] C. W. Tsang, Z. W. Xie, *Chem. Commun.* **2000**, 1839–1840.
- [13] a) I. Rojo, F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4311–4323; b) L. Mátel, F. Macásek, P. Rajec, S. Hermánek, J. Plešek, *Polyhedron* **1982**, *1*, 511–519.
- [14] a) CCDC-873312 for [NMe<sub>4</sub>][3,3'-Co-(8-*n*-Bu-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)] contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif); b) See the Supporting Information for details for the X-ray structure analyses.
- [15] Some representative examples: a) A. H. Stoll, A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 621–623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 606–609; b) A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3024–3027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958–2961; c) A. Krasovskiy, F. Kopp, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 511–515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 497–500.
- [16] a) M. F. Hawthorne, T. D. Andrews, *Chem. Commun.* **1965**, 443–444; b) R. M. Chamberlin, B. L. Scott, M. M. Melo, K. D. Abney, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 809–817.
- [17] To ascertain on the number of C<sub>c</sub>-D bonds, the [NMe<sub>4</sub>]<sup>+</sup> salt of the deuterated [1]<sup>-</sup> was isolated and analyzed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. It displays a broad singlet at δ = 3.93 ppm corresponding to the C<sub>c</sub>-H and a singlet at δ = 3.45 ppm corresponding to [NMe<sub>4</sub>]<sup>+</sup> with a ratio 3:12, which indicates that only one of the four C<sub>c</sub>-H has been deuterated. See the Supporting Information for more details.
- [18] I. Rojo, F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5376–5385.

Received: May 29, 2012  
Published online: September 7, 2012



# Can $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ be a decomposition product of $\text{NaBH}_4$ ?†

Riccarda Caputo,<sup>\*a</sup> Sebastiano Garroni,<sup>b</sup> David Olid,<sup>c</sup> Francesc Teixidor,<sup>c</sup> Santiago Suriñach<sup>b</sup> and Maria Dolors Baró<sup>b</sup>

Received 14th June 2010, Accepted 10th September 2010

DOI: 10.1039/c0cp00877j

We synthesized  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  by a solid state procedure and thermal decomposition of  $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8]$ , and calculated from a first-principles approach the thermodynamic and structural properties. In particular, the calculated enthalpy of formation of the monoclinic structure, at  $T = 0$  K, of  $-1086.196$  kJ mol<sup>-1</sup> showed that it is a very stable compound. Therefore, in case it were formed during the thermal decomposition of  $\text{NaBH}_4$ , it would be rather considered a product, which, in addition, prevents the subsequent re-hydrogenation process because of its low reactivity to hydrogen. We reported the isotherms of absorption of  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , and  $\text{H}_2\text{O}$ , calculated both theoretically and experimentally.

## Introduction

$\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  has been recently proposed as an intermediate of the thermal decomposition of  $\text{NaBH}_4$ ,<sup>1</sup> similarly to  $\text{Li}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  for  $\text{LiBH}_4$ .<sup>2–5</sup> In a recent work<sup>6</sup> we discussed the reaction path leading to the formation of dilithium dodecahydro-dodecaborane during the thermal decomposition of  $\text{LiBH}_4$ , based on first-principles thermodynamic considerations. We discussed there<sup>6</sup> that due to its highly negative enthalpy of formation,  $\text{Li}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , it would be a product and not an intermediate, which prevents reversible de-hydrogenation and re-hydrogenation processes of the thermal decomposition of lithium tetrahydroborane. On the other side, the relatively high stability of salts of *closo*-dodecaborate is well known, as reported in recent review papers.<sup>7,8</sup> Many studies have been focused on such a class of compounds, showing that they possess a high resistance against oxidation and high thermal stability, characteristics unexpected in boron hydride chemistry.<sup>9</sup> Actually, the salts of *closo*-dodecahydrododecaborates represents an important class of starting materials in boron chemistry, as recently emphasized.<sup>8,10</sup> In addition, the usage of polyhedral borane anion salts as chemical hydrogen storage materials has been suggested by DOE and many efforts have been directed towards the development of appropriate reaction paths leading to hydrogen release, mainly *via* hydrolysis.<sup>11</sup> In the present work we report a combined theoretical and experimental study to disclose the possibility of formation *via* solid state procedures, and ascertain structure, stability and reactivity of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  towards  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$ . In particular, the results obtained from the first-principles structure and property calculations were compared with the experimentally determined structure and reactivity.

## Methods

### Computational methods

The theoretical structure and property calculations were performed using plane-wave and pseudo-potential-based methods in the framework of Density Functional Theory (DFT). In particular we used CASTEP,<sup>12</sup> as implemented in Materials Studio 5.0 to optimize ionic positions and lattice parameters of all the structures of the compounds reported in the present work:  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ,  $\text{Na}(\text{s})$ ,  $\alpha\text{-B}$ ,<sup>13</sup>  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{NaBH}_4$ .<sup>14</sup> We used the Perdew–Burke–Ernzerhof 96 and the Generalized Gradient form (GGA-PBE) of the exchange–correlation functional. Norm-conserving pseudo-potentials, represented in the reciprocal space, were used for all the atoms together with a fine mesh of  $k$ -points, with the energy conversion threshold of 0.01 meV/atom, maximum displacement of 0.001 Å and maximum force of 0.001 eV Å<sup>-1</sup>, yielding high accuracy for the energy and atomic displacements, as reported elsewhere.<sup>6,13–16</sup> The phonon calculations were performed by using CASTEP Linear Response (DFPT), as implemented in CASTEP code.<sup>17</sup> A double check of the lattice stability was performed using Quantum-Espresso code<sup>18</sup> (PWSCF), which is a computer code for electronic-structure calculations within Density Functional Theory and Density Functional Perturbation Theory, using pseudo-potentials and a plane-wave basis set. The simulated infrared (IR) spectra were calculated using the property analysis implemented in Materials Studio 5.0, after the phonon calculations performed by using CASTEP. Furthermore, the Reflex powder diffraction module, implemented in Materials Studio 5.0, was used to simulate the XRD patterns of the optimized structures. The NMR chemical shielding and the electric field gradient tensor (EFG) were calculated in order to make a direct comparison with the experimental results obtained on the freshly synthesized  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  compound. Generally, the NMR properties are very sensitive to atomic positions, which make NMR a very useful experimental technique for structure analysis and validation. The accuracy of the NMR *ab initio* calculations were very sensitive to the  $k$ -point sampling of the first Brillouin zone and also heavily depended on the accuracy of the

<sup>a</sup> ETH Zürich, Lab Inorganic Chemistry, Wolfgang-Pauli Str 10, CH-8093 Zürich, Switzerland.

E-mail: riccarda.caputo@inorg.chem.ethz.ch

<sup>b</sup> Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra, Spain

<sup>c</sup> Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC, Campus UAB, E-08193, Bellaterra, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: NMR data. See DOI: 10.1039/c0cp00877j



optimized structures. The complete list of the calculated NMR properties is provided in the ESI,<sup>†</sup> in which we report the isotropic chemical shielding (Iso), the anisotropy chemical shielding (Aniso), the asymmetry parameter (Asym), the quadrupole coupling constant and the quadrupolar asymmetry parameter (Eta). The simulated isotherms of absorption were calculated by using Monte Carlo methods, in particular the Metropolis Monte Carlo method implemented in Materials Studio package.<sup>19</sup>

### Experimental setup

**Synthesis of  $M_2[B_{12}H_{12}]$ ,  $M = Na, K, Li, Cs, NH_4$ , and  $M'[B_{12}H_{12}]$ ,  $M' = Ca, Mg$ .**  $[Et_3NH]_2[B_{12}H_{12}]$  was prepared following a reported procedure.<sup>10</sup> For the preparation of the different alkali salts indicated, acid/base and cation exchange resins were utilized. Neutralization of  $[Et_3NH]_2[B_{12}H_{12}]$  with MOH ( $M = Na, K, Li$  and  $Cs$ ) yielded the  $M_2[B_{12}H_{12}]$  salts. Cation exchange resins (cation exchange resin strongly acidic PA, min 2.0 meq, ml purchased from PANREAC) was utilized starting from  $Na_2[B_{12}H_{12}]$  to prepare the  $[NH_4]^+$ ,  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  salts. The chemicals used, namely hydroxides and chloride salts were received from Aldrich and used as purchased. The  $Na_2[B_{12}H_{12}]$  powders obtained *via* wet chemistry were always preserved and manipulated inside a glove box machine (MBraun-20-G) under high purity Argon atmosphere with  $O_2$  and  $H_2O$  levels below 0.1 ppm.

**Thermal treatment of  $NaBH_4$ .** A pump evacuated torch sealed pyrex cylinder having in its interior  $NaBH_4$  was heated in an oven at 170 °C for 16 h. After careful opening in a dinitrogen atmosphere, a sample of the solid was transferred to an NMR tube. The  $^{11}B$ -NMR in  $CDCl_3$  indicated that only  $NaBH_4$  was present in solution. A second NMR tube was loaded with the heated solid which was treated with  $H_2O$ . The whole solid solubilized with release of  $H_2$ , and no  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  was found in solution.

**Thermal treatment of  $Na[B_3H_8]$ .** Another pyrex cylinder was set up as for the thermal treatment of  $NaBH_4$ . In this case the solid utilized was  $Na[B_3H_8]$ , which was prepared following a reported procedure<sup>20</sup> using  $NaBH_4$  as starting material. The thermal treatment and posterior workup was done as for the experiments mentioned earlier with  $NaBH_4$ . In this case, however, the  $^{11}B$ -NMR indicated that a quantitative conversion to  $Na_2[B_{12}H_{12}]$  had occurred.

**X-Ray powder diffraction (XRPD).** X-Ray powder diffraction (XRPD) was performed on the powders as prepared, using a Siemens D5005 diffractometer with Cu  $K\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 0.15406$  nm). The powders were placed in a X-ray sample holder adapted and covered with a Kapton foil in order to avoid the hydrolysis process during the analysis.

**Thermogravimetric analyzer (TG).** Thermogravimetric analysis (TG) was carried out by using an AIR Product-VTI microbalance, Rubotherm, integrated with a mass spectrometer (MS) in order to detect the  $H_2$  and  $H_2O$  evolution during the experiments. Note that the TG was equipped with a sophisticated magnetic suspension mechanism to obtain very precise measurements of the mass variations under different

conditions (*i.e.*, pressure, temperature, *etc.*). The sample holder was charged with 200 mg of powder inside a glove box. All tests were performed using a pre-high vacuum of 60 min. The sample was subjected to a thermal programmed desorption (TPD) run under a high pure constant He flow of 120 ml  $min^{-1}$  by heating up to 500 °C at a rate of 5 °C  $min^{-1}$ . This step provided information on the desorbed gases and the related starting temperature. Subsequently, at 500 °C, we introduced a hydrogen pressure of 50 bar in order to evaluate if the sample was able to absorb hydrogen in those  $p/T$  conditions.

**Solid-state nuclear magnetic resonance (ss-NMR).** Solid state Magic Angle Spinning (MAS) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra were collected using a Bruker Avance 400 MHz spectrometer with a magnetic field of 9.4 T and employing a boron-free Bruker 4 mm CPMAS probe. The spectral frequency was 128.33 MHz for the  $^{11}B$  nucleus and the NMR shifts were reported in parts per million (ppm) externally referenced to  $BF_3Et_2O$ . The powder materials were packed into 4 mm  $ZrO_2$  rotors in an argon-filled glove box and were sealed with tight fitting Kel-F caps. Sample spinning was performed using dry nitrogen gas. The one dimensional (1D)  $^{11}B$  MAS-NMR spectra were acquired after a 2.7  $\mu s$  single  $p/2$  pulse (corresponding to a radio field strength of 92.6 KHz) and with application of a strong  $^1H$  signal decoupling by using the two-pulse phase modulation (TPPM) scheme. The recovery delay was set to 10 s. Spectra were acquired at 20 °C with a sample rotation frequency of 12 kHz controlled by a BRUKER BCU unit.

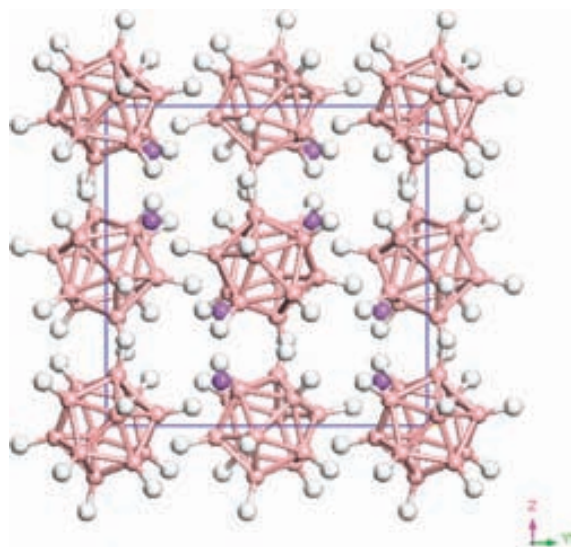
## Results

### Synthesis

The synthesis of  $Na_2[B_{12}H_{12}]$  has been known since the '60s.<sup>10,21</sup> We have used  $(Et_3NH)_2[B_{12}H_{12}]$ , to produce the monovalent Na, Li, K, Cs,  $NH_4$  and divalent Ca, Mg salts. In the specific case of  $Na_2[B_{12}H_{12}]$ , an aqueous solution containing 2.1 equivalents of NaOH was added to the suspension, ultimately the mixture became a clear solution. Then, the water and the  $(Et_3NH)$  produced by neutralization were removed in vacuum. A white hygroscopic solid was obtained in quantitative yield. The exchange of sodium for ammonium ions was performed as follows: an aqueous solution of the sodium salt was prepared and was passed over a cation exchange column (cation exchange resin strongly acidic, minimum 2.0 meq  $ml^{-1}$ ), charged with a 3 M solution of  $NH_4Cl$ . The solution obtained was evaporated to dryness. In every case, a white hygroscopic solid was obtained in quantitative yield. Likewise, a cation exchange column for  $K^+$  was prepared to produce the  $K^+$  salt.

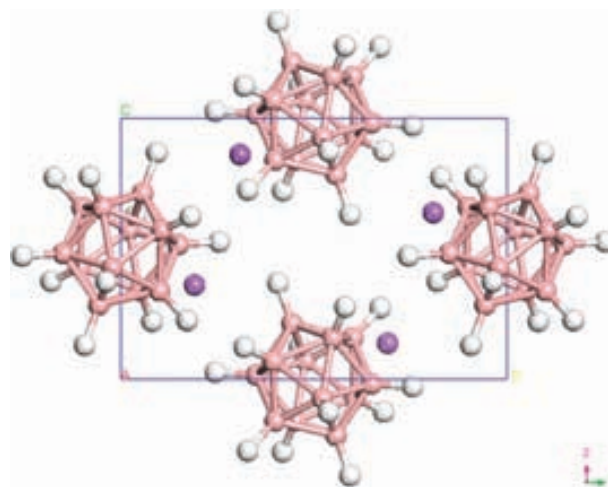
### Structure

The crystal structure was studied both theoretically and *via* experimental diffraction methods. From the first-principles approach, the full geometry optimization, as to the lattice parameters and the atomic positions, represented the first important step to study any property calculations, namely NMR and phonons calculations, the results of which were



**Fig. 1** A view along the [1 0 0] crystallographic direction of the unit cell of the cubic  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  structure, symmetry group  $P\bar{a}3$ . Representing colours: Na, violet; B, pink; H, white.

directly compared with the experimental measurements. Therefore, it was extremely crucial to be sure that the structure was completely optimized and the atomic residual forces were lower than the threshold required to make the total energy convergent. The first attempt to model the structure of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  was done based on the structure reported for  $\text{Li}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ,<sup>4,6</sup> by replacing lithium atoms with sodium (in the following it is labelled as structure1) Then, we fully optimized the recently reported structure of  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ <sup>1</sup> (in the following it is labelled as reference structure). The optimized structure1 had a primitive cubic lattice, with the symmetry group  $P\bar{a}3$  IT 205, lattice parameter  $a = 10.181 \text{ \AA}$ . Compared with  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ,<sup>5</sup> it showed a larger unit cell, which can be easily explained because  $\text{Na}^+$  has a larger atomic radius than  $\text{Li}^+$ . In Fig. 1 a top view along the [1 0 0] direction of the cubic unit cell structure is reported. The geometry optimization of the reference structure resulted in a primitive monoclinic structure, with the symmetry group:  $P2_1/n$  (IT 14), lattice parameters  $a = 6.9639 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.6569 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.2421 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.000^\circ$ ,  $\beta = 93.9883^\circ$ ,  $\gamma = 90.000^\circ$  A top view along [1 0 0] direction is reported in Fig. 2. In terms of energy, the former

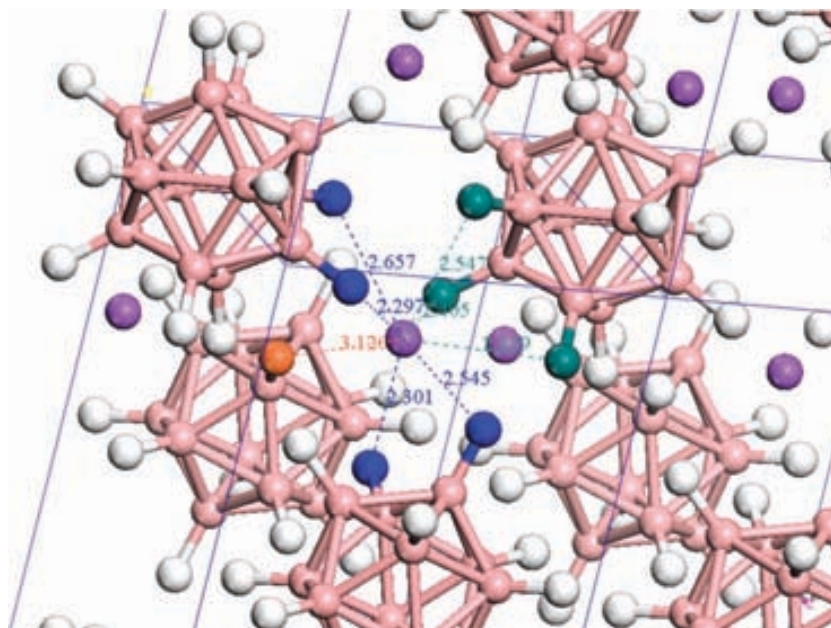


**Fig. 2** A view along the [1 0 0] crystallographic direction of the unit cell of the monoclinic  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  structure, symmetry group  $P2_1/n$ . Representing colours: Na, violet; B, pink; H, white.

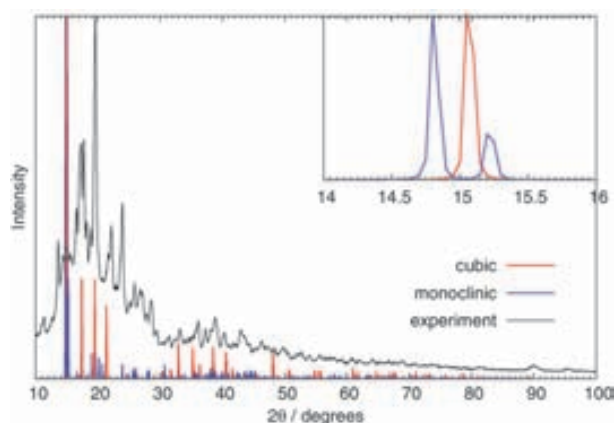
structure was slightly higher in energy than the latter:  $\Delta E = (E_{\text{cubic}} - E_{\text{monoclinic}} = 0.185 \text{ kJ mol}^{-1}$ , which is within the accuracy of the first-principles calculations, as shown in Table 1. Therefore, they were energetically equivalent, even if the  $P\bar{a}3$  structure is more symmetric than the monoclinic one: the two structures are evidently related by symmetry. Each sodium atom was surrounded by four  $(\text{B}_{12}\text{H}_{12})^{-\delta}$  groups, of which three were nearer than the fourth. The hydrogen atoms were coordinated to sodium *via* the typical monodentate, bidentate and tridentate configurations, already outlined in metal tetrahydroboranes.<sup>6,15</sup> In fact, the sodium–hydrogen distances were in the range 2.40–2.55 Å for the nearest  $(\text{B}_{12}\text{H}_{12})^{-\delta}$  groups with bidentate and tridentate configurations, and 3.120 Å for the farther  $(\text{B}_{12}\text{H}_{12})^{-\delta}$  group, as shown in Fig. 3. The simulated XRD patterns of the two structures of  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , namely cubic and monoclinic are reported in Fig. 4. The intense peak at  $2\theta = 15^\circ$  in the cubic structure was split in the monoclinic structure into a doublet at 14.75 and 15.25 degrees. The three sharp peaks at 17.5, 19.5 and 21.4 degrees in the former were shifted and less intense in the latter. Clearly, the cubic structure showed a better crystallinity than the monoclinic, as also confirmed by the NMR chemical shielding and the symmetry position assignment, as discussed

**Table 1** Calculated thermodynamic and structural data of the compounds reported in the present work. The enthalpies of formation calculated at  $T = 0 \text{ K}$  (no ZPE included),  $\Delta_f H(0)$ , are expressed in  $\text{kJ mol}^{-1}$  and the lattice parameters:  $a, b, c/\alpha, \beta, \gamma$  in Å and degrees, respectively. The symmetry groups with an IT number, in brackets, were found searching for the best symmetry representation of the optimized structures within the tolerance of 0.001 Å. For  $\text{B}_2\text{H}_6$ , the parameters reported in the table are the boron–boron and boron–hydrogen bond lengths

| Compound  | $\Delta_f H_0$ | $a, b, c$<br>$\alpha, \beta, \gamma$                                      | Symmetry group (IT) | Remarks                        |
|---|----------------|---|---------------------|--------------------------------|
| $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}](\text{s})$ | −1086.196      | 10.181  | $P\bar{a}3$ (205)   | Cubic, compare to ref. 5 and 6 |
| $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}](\text{s})$ | −1086.381      | 6.964, 10.657, 7.242<br>90.00, 93.99, 90.00                               | $P2_1/n$ (14)       | Monoclinic, compare to ref. 1  |
| Na/s  | 0.0            | 4.222   | $Im\bar{3}m$ (229)  | Body-centred cubic             |
| NaH/s   | −45.512        | 4.867   | $Fm\bar{3}m$ (225)  | Face-centres cubic             |
| $\text{NaBH}_4(\text{s})$                           | −257.829       | 4.357, 4.357, 5.904   | $P4_2/nmc$ (137)    | Tetragonal <sup>23</sup>       |
| $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$                    | −66.876        | 1.735 B–B bond length<br>1.312 B–H bridge length<br>1.191 H–B bond length |                     | As reported in ref. 6          |



**Fig. 3** The local coordination of Na atom to the nearest hydrogen atoms in  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , monoclinic structure. A sodium atom is coordinated in a tridentate (dark green), bidentate (blue) and monodentate (orange) way to the nearest coordinating hydrogen atoms. The shorted Na–H distances are in the tridentate configuration.



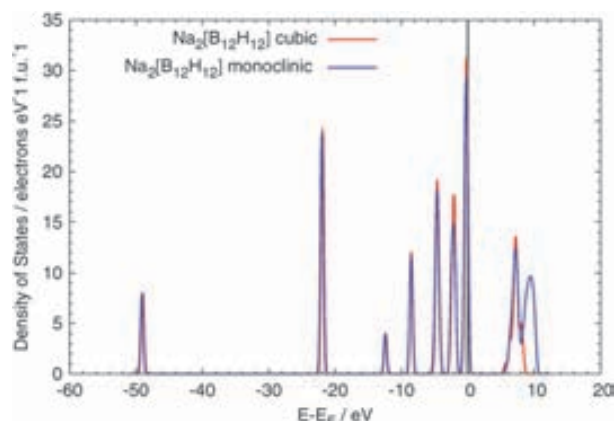
**Fig. 4** The simulated XRD patterns of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , cubic (red line) and monoclinic (blue line) structures. The diffraction peak of (1 1 1) plane of the cubic structure is split in two in the monoclinic structure: the most intense is due to (0 1 1) plane and the less intense to (1 1 0) plane. The triplet of the cubic structure at 17.5, 19.5 and 21.4 degrees, labelled by a, b, c, are the diffraction peaks of (2 0 0), (2 1 0) and (2 1 1) planes, respectively. The main structural difference between the cubic and the monoclinic structures is the value of one lattice angle,  $\beta$ , which in the latter structure deviates from the orthogonal angle of the cubic structure by only 3.99 degrees. In both structures the  $(\text{B}_{12}\text{H}_{12})^{2-}$  groups show an eclipsed configuration along the crystallographic axis directions.

below. Comparing the simulated XRD pattern of the fully optimized monoclinic structure with that measured experimentally, interesting features come out, as shown in Fig. 4. Firstly, the diffraction peaks fell in the range of 15–25 degrees in both cases, with the difference that the experimental pattern was broader than in the simulated one. That experimental effect was due to either the solvent still trapped or anyway

bound to  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , either to water absorbed in it. In fact, we simulated a possible structure of  $\text{Na}_2\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}$ , which intense XRD peaks fell in the same range but slightly shifted down. The hydroscopic properties of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  explained the less intense peaks in the range of 30–40 degrees. In addition, the most intense simulated peak about 15 degrees did not become dominant in the experimental XRD because of the overlapping effect due to kapton.

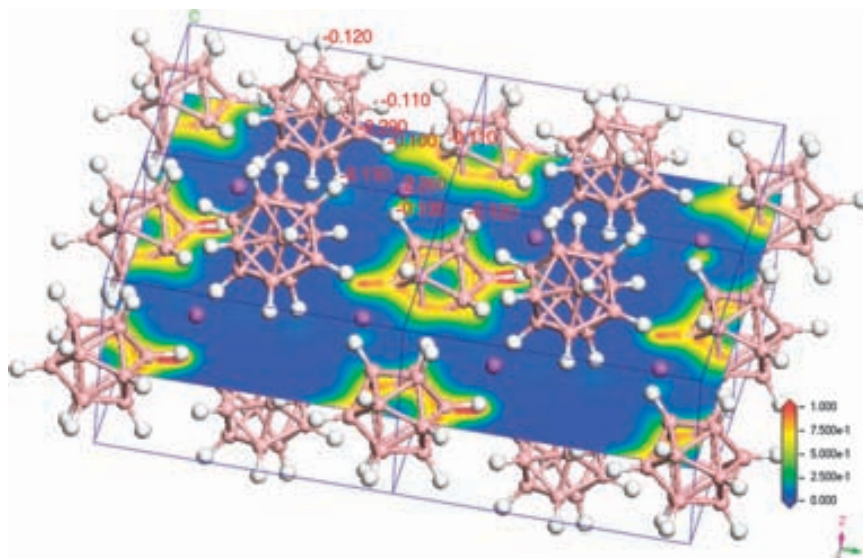
### Properties

**Phonons.** In order to ascertain the lattice stability of the monoclinic structure, we performed the phonons calculations. The unit cell of  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  contained 2 formula units, which means 52 atoms. Accordingly, the normal modes were 156. All the frequencies of the vibrational modes were positive, revealing that actually the optimized structure had no lattice



**Fig. 5** The total electron density of states of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , cubic (red line) and monoclinic (blue line) structures.

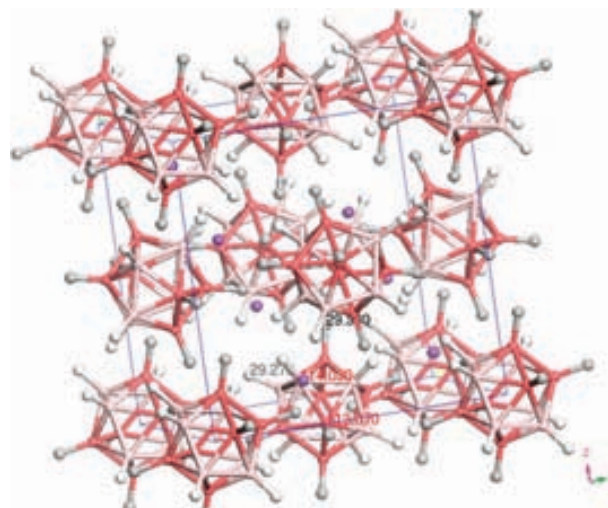




**Fig. 6** The total electron density map of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , monoclinic, projected onto the  $xy$ -plane at the mean electron charge of  $0.246 \text{ electrons } \text{\AA}^{-3}$ . In red are reported the charges as calculated from the Mulliken population analysis.

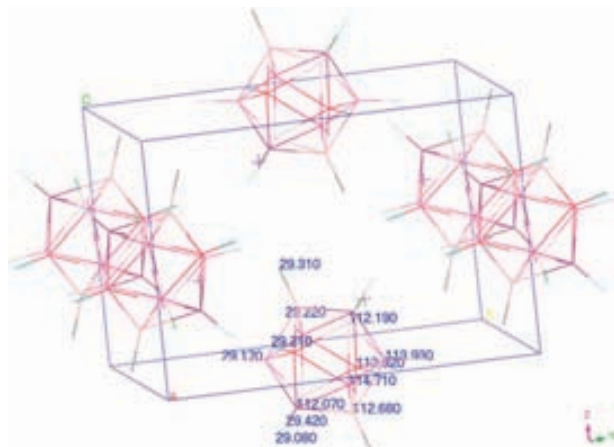
instability. Compared with the harmonic frequencies calculated for the  $\alpha$ -Boron phase,<sup>13</sup> which structure is based on icosahedral  $\text{B}_{12}$  units,  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  monoclinic structure clearly showed the typical stretching modes of B–H bonds in the range of wave numbers  $2505.70$ – $2559.10$ . A complete list of the harmonic frequencies of both  $\alpha$ -B and  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  is provided in the ESI.† The frequencies at low wave numbers found for the simple  $\alpha$ -boron phase were still present in  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  but the two stretching modes at  $1148 \text{ cm}^{-1}$  ( $g = 2$ ) and  $1203 \text{ cm}^{-1}$  ( $g = 1$ ) of the former were shifted down and spread over the range  $1000$ – $1090 \text{ cm}^{-1}$  in the latter structure. Clearly, in the case of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , hydrogen atoms, which, by projecting the structure along the crystallographic axes resulted in all three cases with eclipsed configuration, affected the almost free *breathing* modes of  $\alpha$ -boron<sup>13</sup> being the shortest H–H distance, of only  $2.48 \text{ \AA}$ .

**Electron density.** The analysis of the band structure revealed an ionic character with a band gap of  $5.456 \text{ eV}$  for the monoclinic phase. The electron density of states, reported in Fig. 5 showed that the lowest energy states at  $-49.10 \text{ eV}$  below the Fermi level represented the  $s$ -states of sodium, namely the  $2s^2$  levels. There were four states for each of the sodium atoms present in the unit lattice. There were 12 states at  $-22.01$  (multiplicity = 4) and  $-21.98$  (multiplicity = 8) representing the  $p$ -states of sodium. The states at  $-8.50 \text{ eV}$  represented the characteristic multicenter bonding responsible of the electron delocalization among the boron atoms of the ( $\text{B}_{12}$ ) cage. The states falling in the range  $-4.89$ – $(-4.22) \text{ eV}$  up to the Fermi level represented the B–H bondings. The total electron density map projected along the  $z$ -direction showed that the mean electron charge of  $0.246 \text{ electrons } \text{\AA}^{-3}$  was localized on the ( $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ )<sup>- $\delta$</sup>  cage, as shown in Fig. 6. The Mulliken population analysis attributed a positive charge of  $+2.260 \text{ e}$  to Na, which were all equivalent by symmetry, and  $-0.10 \text{ e}$ ,  $-0.1 \text{ e}$ ,  $-0.12 \text{ e}$  to hydrogen atoms coordinating sodium and belonging to different  $\text{B}_{12}$  cage.



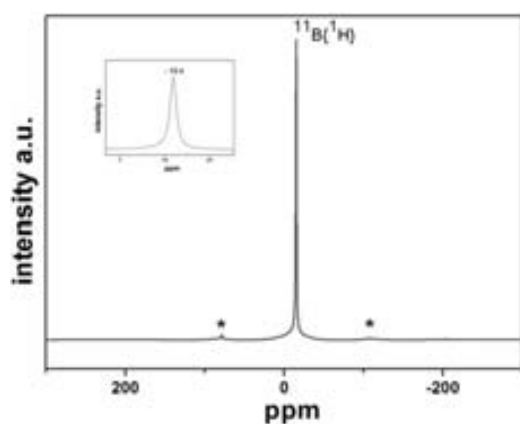
**Fig. 7** A top view of the cubic  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  structure, in which the atoms are coloured differently according to their symmetry equivalence and NMR chemical shielding (values in black). See the ESI† for a complete list of values.

**NMR calculations.** The NMR calculations allowed prediction of the NMR chemical shielding of molecules and solid-state materials from first principles. Based on density functional theory (DFT), NMR CASTEP provides a way to predict key magnetic resonance properties, NMR chemical shielding and electric field gradient (EFG) tensors, with a good accuracy, which are directly comparable with the corresponding experimental measurements. The complete list of the calculated NMR chemical shielding and the electrical field gradient tensors is reported in the ESI.† Fig. 7 and 8 display the NMR chemical shielding of the cubic and monoclinic structures, respectively. For clarity, the atoms are represented with different colours, according to their shielding values, which followed the symmetry occupancy of each of them. The super-cell contained 4 formula units, which means 104 atoms, and

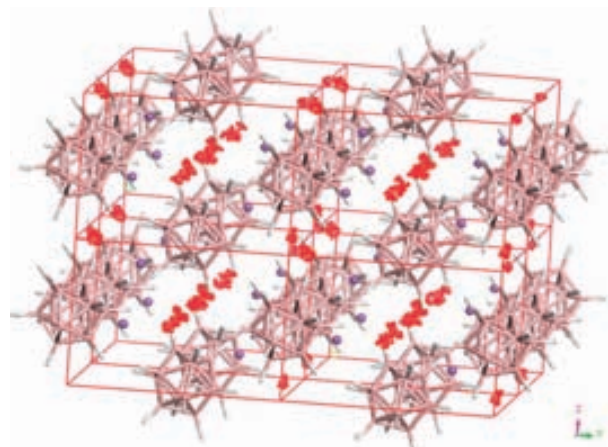


**Fig. 8** A 3D-view of the monoclinic  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  structure, in which the atoms are coloured differently according to their symmetry equivalence and NMR chemical shielding (values in blue).

while the isotropic shielding of H was almost the same for all the H atoms, for boron we found a doublet, and for Na only one signal. In fact, among the 12 boron atoms of the  $\text{B}_{12}$  unit, 6 (dark pink) had 113.070 ppm, and 6 (light pink) had 114.030 ppm. The electron charge, as calculated by the Mulliken population analysis, was  $-0.26$  electrons and  $-0.28$  electrons respectively. Accordingly, the hydrogen atoms (dark grey) directly bound to the three boron atoms with the lower electron charge (dark pink) had 29.330 ppm, while the other three hydrogen atoms (light grey) had 29.270 ppm. Clearly, the former carried the lower charge,  $-0.11$  e, while the latter had the higher charge,  $-0.12$  e. All the sodium atoms were equivalent by symmetry and they carried a charge of 1.15 e. In the monoclinic structure, the 12 boron atoms of the icosahedral cage were coupled two by two and accordingly, the same was found for the hydrogen atoms. In fact, in the  $\text{B}_{12}$  unit 6 different shielding values were calculated: 112.19, 113.92, 112.07, 114.71, 113.93 ppm. All the sodium atoms were found equivalent by symmetry and hence they showed the same chemical shielding, 577.54 ppm. The electron charge, assigned by means of the Mulliken population analysis, was



**Fig. 9** Experimental  $^{11}\text{B}^1\text{H}$  MAS NMR spectra of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , as-prepared. The zoom of the main peak is shown in the inset. The symbols labelled with (\*) indicate the satellite peaks.



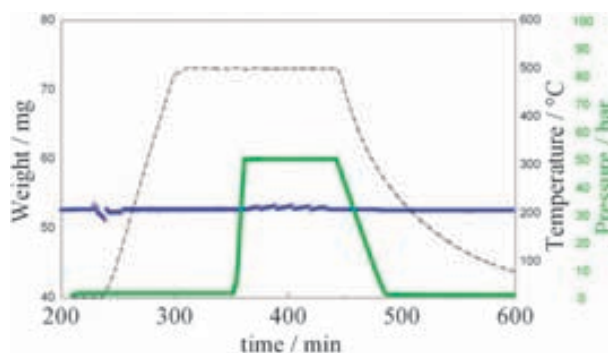
**Fig. 10** The simulated isodensity distribution field of  $\text{H}_2\text{O}$  (dotted red points) absorbed into  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  monoclinic structure at 25 °C.

1.13 electrons for all the sodium atoms. The anisotropy chemical shielding is one of the observables, which resulted directly comparable with the experimental NMR measurements. The  $^{11}\text{B}$  NMR spectroscopic measurements were performed on the freshly synthesized  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  sample to validate its structure and purity. A room-temperature NMR spectra of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  is shown in Fig. 9. A single peak was clearly distinguished at  $-15.4$  ppm, as reported in the insert panel. The  $^{11}\text{B}$  isotropic chemical shift observed corresponded to the value reported in the literature.<sup>10</sup> In fact, the calculated values reported in the ESI† for the monoclinic structure agreed better than the cubic with the experimental NMR spectra. Furthermore, the shape of the experimental NMR measurements confirmed that the synthesized sample was crystalline.

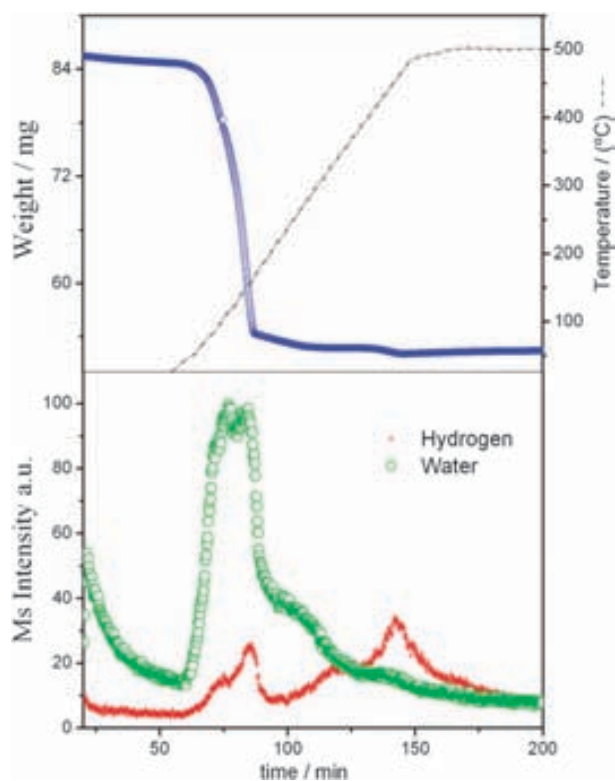
## Reactivity

The study of reactivity to air and hydrogen of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  was aimed to investigate its role in the whole mechanism of hydrogenation/dehydrogenation of  $\text{NaBH}_4$ , as reported below.

The stability of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  in air was computationally verified by simulating the sorption isotherm at  $T = 25$  °C and pressure in the range 1–100 bar for the fugacity of  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . At room pressure and temperature conditions neither water neither oxygen were absorbed by  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . The maximum



**Fig. 11** Absorption test of  $\text{H}_2$  in  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  as-prepared, conducted under 50 bar of  $\text{H}_2$  and 500 °C, with a heating rate of  $5$  °C  $\text{min}^{-1}$ .



**Fig. 12** Simultaneous TG (up) and mass spectrometry (down) of the sorption test of the as-prepared  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  sample. Heating rate  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  to a maximum of  $500\text{ }^\circ\text{C}$  followed by an isothermal treatment performed at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  for 50 min, under a helium flow of  $120\text{ ml min}^{-1}$ . Weight loss and temperature are indicated by the blue and dark lines, respectively. The MS water and hydrogen signals are indicated by the green and red lines, respectively.

quantity was calculated, by increasing the fugacity to 50.5 bar, as only  $95.5\text{ }\mu\text{mol}$  of water and  $1.5\text{ }\mu\text{mol}$  of oxygen per mole of substrate. When absorbed,  $\text{H}_2\text{O}$  resulted coordinated by six  $(\text{B}_{12}\text{H}_{12})^{-\delta}$  groups, as shown in Fig. 10 where the isodensity distribution field clearly displayed along the  $\bar{a}$ -direction. Experimentally, the hydrogen absorption test was carried out at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  and 50 bar of  $\text{H}_2$ . No appreciable weight change was recorded in those  $p/T$  conditions, as shown in Fig. 11. In Fig. 12, the simultaneous signals of the thermogravimetric analyzer and the mass spectrometer, hydrogen and water, are displayed for the  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  sample as synthesized. This measurement revealed two main steps: A and B. A significant release of weight as water was only observed for the step A at  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Actually, that was the quantity of water trapped in the sample during the synthetic process. Furthermore, a small amount of hydrogen was detected in the both steps, which proved the possibility to dehydrogenate the sample under thermal treatment. A systematic study of absorption capacity of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  as well as a clear understanding of the whole mechanism of gas (mainly oxygen, hydrogen and water vapour) absorption is still in progress both experimentally and theoretically. Interestingly, we observed that when the as-prepared sample was exposed to air, it completely hydrated after two days. Clearly, a systematic study at molecular dynamics level is required to understand the hydration process of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ .

**Table 2** Calculated enthalpies of reaction, at  $T = 0\text{ K}$ , of some of the possible decomposition paths of  $\text{NaBH}_4$ , leading to the formation of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , according to the following general reaction:  $\text{NaBH}_4 \rightarrow \sum_i(\text{Na},\text{B})_{(s)} + \sum_j(\text{Na},\text{B},\text{H})_{(s)} + \sum_k(\text{B},\text{H})_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$ .  $\Delta_r H(0)$  is expressed in  $\text{kJ mol}^{-1}$  of  $\text{NaBH}_4$  decomposed;  $\eta$  is the molar ratio of hydrogen released per mole of  $\text{NaBH}_4$ . It expresses the theoretical hydrogen yield. For the sake of simplicity, we did not consider the possibility to form sodium boride phases, indicated as (Na,B) in the general equation of decomposition<sup>14,24</sup>

| Reagent         | Solid phase products                      |    |     | Gas phase products     |              | $\Delta_r H(0)$ | $\eta$ |
|-----------------|---|----|-----|------------------------|--------------|-----------------|--------|
|                 | $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ | Na | NaH | $\text{B}_2\text{H}_6$ | $\text{H}_2$ |                 |        |
| $\text{NaBH}_4$ | 1   | 10 | —   | —                      | 18           | +167.313        | 1.50   |
|                 | 1   | —  | 10  | —                      | 13           | +129.386        | 1.08   |
|                 | 1   | 12 | —   | 1                      | 19           | +175.464        | 1.36   |
|                 | 1   | —  | 12  | 1                      | 13           | +136.454        | 0.93   |

**Role in the thermal decomposition of  $\text{NaBH}_4$ .** The recent interest in metal dodecahydrododecaboranes has been renewed because they have been proposed as intermediates or products of the thermal decomposition of the corresponding metal tetrahydroboranes.<sup>1,5</sup> Two experiments were carried out with the aim to test whether  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  formed as product of decomposition of  $\text{NaBH}_4$ , without adding any oxidizing agent. First, we started with  $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8]$ , a compound produced from the oxidation of  $\text{NaBH}_4$  with  $\text{I}_2$ . After prolonged heating for 16 h *in vacuo* at  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , it quantitatively produced  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . In the second experiment, we treated  $\text{NaBH}_4$  *in vacuo* at  $170\text{ }^\circ\text{C}$  for 16 h. No formation of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  was observed. Therefore it could be possible that under mild oxidizing conditions  $\text{NaBH}_4$  leads to the formation of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . Conversely, it seems highly improbable that  $\text{NaBH}_4$ , *via* thermal decomposition, can form  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . Based on these experimental results and following the approach already reported elsewhere<sup>6</sup> for the thermal decomposition of  $\text{LiBH}_4$ , we calculated in the present study the enthalpies of reaction of some of the thermodynamically allowed paths of reaction leading to the formation of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , as shown in Table 2. In principle, the general decomposition path, as already described in ref. 6 and 14 can lead to the formation of multicomponent solid and gas phases in the products. Clearly, if the boron mole present in the reagent were quantitatively found in  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , in excess of 10 moles of sodium should be found in a phase different to  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . Accordingly, sodium should be found in the solid state products either as elemental sodium either as hydride, given that the reaction took place in the absence of air or oxygen. To complicate the possible reaction paths, we could consider the concomitant formation of diborane in the gas phase. In the simplest case, when  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  and Na were the only solid state products, the molar fraction of diborane would be expected equal to 0.05, as shown in Table 2. Anyway, from the energy balance, the enthalpies of reaction fell in the range of  $130\text{--}170\text{ kJ mol}^{-1}$  of  $\text{NaBH}_4$  decomposed, very similar to the values calculated<sup>14</sup> for other paths of reaction, which did not consider the formation of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . In addition, due to its high stability,  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  if formed during the thermal decomposition of  $\text{NaBH}_4$ , it should be more appropriately considered as a product and not an intermediate of reaction. Furthermore, because of its low reactivity to hydrogen, when formed it



would represent the limiting step in reversing the reaction back to the reagent, namely  $\text{NaBH}_4$ .

## Conclusions

We reported a comprehensive study of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  combining first-principles calculations with experimental structure and property analysis. The compound was synthesized quantitatively from  $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8]$  by a thermal decomposition process, but was not produced from  $\text{NaBH}_4$  and the solid state structure was compared with the computationally optimized one. Besides the intrinsic limitations, the calculated structure and properties agreed with the experimental findings. In fact, structure and property measurements were experimentally performed on a freshly synthesized powder, while the first-principles total energy calculations were run by means of geometry optimization of a perfect crystal structure. A systematic searching for the ground-state structure completely from *ab initio* approach is still in progress, as already done for  $\text{LiBH}_4$ ,<sup>16</sup>  $\text{NaBH}_4$ ,<sup>22</sup> and  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ .<sup>15</sup> Therefore, neither the cubic or the monoclinic structures can be assumed as the ground-state structure, until clearly confirmed by calculations. They are definitely equivalent, being almost isoenergetic and related by symmetry: the monoclinic structure has just one lattice angle, slightly deviating (*circa* 4 degrees) from the orthogonal angle. Actually, very slight differences were found comparing the lattice parameters of our fully optimized monoclinic structure with that reported in literature,<sup>1</sup> the *c*-parameters was found larger by 0.233 Å in our calculations than the reported lattice. In addition, the monoclinic structure was found almost isoenergetic with the cubic one, showing both the most intense X-ray diffraction peak in the same range  $2\theta$  equal to 15 degrees. Nevertheless, the calculated anisotropic chemical shielding of boron of the monoclinic structure agreed with the experimental ss-NMR measurements.

By means of total energy calculations, we calculated the heat of formation, the electronic and lattice dynamic properties, confirming that  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  is an ionic compound extremely stable. The lattice stability was studied *via* phonon calculations and revealed that all the normal modes of vibration were real most of them showing the characteristic frequencies of vibration calculated for  $\alpha$ -boron.

## Acknowledgements

R. C. gratefully acknowledges the financial support from the European Commission DG Research RTN Marie Curie Actions-Hydrogen (contract MRTN-CT-2006-032474, until February 2009) and the 7. Serie Interner F+E-Projekte, EMPA funding. The computer facilities IPAZIA at EMPA in Dübendorf, Switzerland are highly appreciated (<http://ipazia.empa.ch>). The ICMAB-CSIC group is grateful to the

Generalitat de Catalunya for partially financing this work, grant 2009SGR279. S. G. appreciatively acknowledges the European Commission research funding (MRTN-CT-2006-035366 contract and 2009-SGR-1292). The TG facility was supported by the MATGAS institute. We thank the Serveis de Microscòpia and Servei de Ressonancia Magnètica Nuclear RMN at UAB for their technical assistance. We gratefully thank P. Solsona, P. Nolis and E. Rossinyol for useful discussions. M. D. B. was partially supported by ICREA ACADEMIA award.

## References

- Jae-Hyuk Her, Wei Zhou, Vitalie Stavila, Craig M. Brown and Terrence J. Udovic, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 11187–11189.
- S.-i. Orimo, Y. Nakamori, N. Ohba, K. Miwa, M. Aoki, S.-i. Towata and A. Züttel, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 1–3.
- N. Ohba, K. Miwa, M. Aoki, T. Noritake, S.-i. Towata, Y. Nakamori, S.-i. Orimo and A. Züttel, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006, **74**, 075110–075117.
- S.-J. Hwang, R. Bowman, J. Reiter, J. Rijssenbeek, G. Soloveichik, J.-C. Zhao, H. Kabbour and C. Ahn, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 3164–3169.
- Jae-Hyuk Her, Muhammed Yousufuddin, Wei Zhou, Satish S. Jalisatgi, James G. Kulleck, Jason A. Zan, Son-Jong Hwang, Robert C. Bowman, Jr. and Terrence J. Udovic, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 9757–9759.
- R. Caputo and A. Züttel, *Mol. Phys.*, 2010, **108**, 1263–1276.
- I. Tiritiris, T. Schleid, K. Müller and W. Z. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2000, **626**, 323–325.
- I. Sivaev, I. Bregadze and S. Sjöberg, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2002, **67**, 679–727.
- E. Muettterties, J. Balthis, Y. Chia, W. Knoth and H. Miller, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 444.
- V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer and R. Uzun, *Dalton Trans.*, 2009, 2649–2884.
- DOE Reports. <http://www.osti.gov/bridge/>.
- S. Clark, M. Segall, C. Pickard, P. Haspin, M. Probert, K. Refson and M. Z. Payne, *Z. Kristallogr.*, 2005, **220**, 567.
- R. Caputo and A. Züttel, *Mol. Phys.*, 2009, **107**, 1831–1842.
- P. Martelli, R. Caputo, A. Remhof, P. Mauron, A. Borgschulte and A. J. Züttel, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 7173–7177.
- R. Caputo, A. Tekin, W. Sikora and A. Züttel, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **480**, 203–209.
- A. Tekin, R. Caputo and A. Züttel, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 215501.
- K. Refson, S. Clark and P. Tulip, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006, **73**, 155114.
- Quantum-Espresso. <http://www.quantum-espresso.org/>.
- N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1087.
- K. Nainan and E. Ryschkewitsch, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1970, **6**, 765–706.
- I. Ellis, D. Gaines and R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3885.
- R. Caputo, A. Tekin, to be submitted.
- R. Caputo, F. Guzzetta and Angerhofer, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 8756–8762.
- P. Martelli, A. Remhof and R. Caputo, Gordon Conference Poster: *Stability and Hydrogen Desorption of NaBH<sub>4</sub>*, 12–17 July 2009.

# Experimental Evidence of $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ and Na Formation in the Desorption Pathway of the $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$ System

Sebastiano Garroni,<sup>\*,†,‡</sup> Chiara Milanese,<sup>§</sup> Daphiny Pottmaier,<sup>||</sup> Gabriele Mulas,<sup>⊥</sup> Pau Nolis,<sup>#</sup> Alessandro Girella,<sup>§</sup> Riccarda Caputo,<sup>∇</sup> David Olid,<sup>○</sup> Francesc Teixdor,<sup>○</sup> Marcello Baricco,<sup>||</sup> Amedeo Marini,<sup>§</sup> Santiago Suriñach,<sup>†</sup> and M. Dolors Baró<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra, Spain

<sup>§</sup>Pavia H<sub>2</sub> Lab, C.SGI & Dipartimento di Chimica, Sezione di Chimica Fisica, Università di Pavia, Viale Taramelli 16, I-27100 Pavia, Italy

<sup>||</sup>Dipartimento di Chimica IFM and NIS Centre of Excellence, Università di Torino UNITO, INSTM-UdR, V. Pietro Giuria 7, I-10125 Turin, Italy

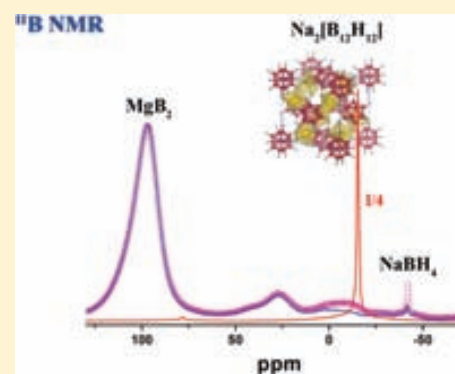
<sup>⊥</sup>Dipartimento di Chimica, Università di Sassari and INSTM, Via Vienna 2, I-07100 Sassari, Italy

<sup>#</sup>Servei de Ressonància Magnètica Nuclear (SeRMN), Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra, Spain

<sup>∇</sup>Department of Chemistry and Applied Biosciences, Lab Inorganic Chemistry Wolfgang-Pauli, ETH, SwissFederal Institute of Technology Zurich, Strasse 10, CH-8093 Zurich, Switzerland

<sup>○</sup>Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC, Campus UAB, E-08193, Bellaterra, Spain

**ABSTRACT:** In the present work we report the desorption pathway of the  $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$  system. Ex-situ X-ray powder diffraction (XRPD) and solid state magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR) measurements have been performed on samples heat treated up to 450 °C for different times. Ex-situ X-ray powder diffraction experiments conducted on fully desorbed samples allowed us to identify nanocrystalline  $\text{MgB}_2$  and metallic Na as dehydrogenation products.  $^{11}\text{B}$  and  $^{23}\text{Na}$  NMR analyses have been also carried out in order to evaluate the structural evolution of decomposed materials. Our measurements show that the local structure of  $\text{MgB}_2$  is influenced by replacement of Mg with Na atoms in the Mg sites. Moreover, amorphous  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  was detected in the partially desorbed sample and in the final products of the decomposition reaction. The presence of the  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anion was confirmed by both direct comparison with the  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of pure  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  and dynamic cross-polarization experiments.



## INTRODUCTION

Light-weight and compact hydrogen storage is both a scientific and a technological challenge. To store hydrogen in metal hydrides, thermodynamic and kinetic limitations associated with the hydrogen sorption process must be overcome.<sup>1,2</sup> Complex borohydrides represent a class of promising materials for hydrogen storage applications due to their high volumetric hydrogen density and gravimetric capacity.<sup>3</sup> In particular, the alkaline and alkaline-earth borohydrides, such as  $\text{NaBH}_4$  (10.7 wt %),  $\text{LiBH}_4$  (18.5 wt %),  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  (14.9 wt %), and  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  (11.6 wt %), have recently received considerable attention as potential hydrogen storage materials.<sup>4–7</sup> The drawback is that in these materials B and H form strong covalent bonds: this leads to very thermodynamically stable hydrides (e.g.,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\Delta H_f = -191.4 \text{ kJ/mol}^8$ ), and the high negative values of the formation enthalpies result in the high temperatures required for the dehydrogenation step.

Thermodynamic destabilization is an approach introduced by Reilly and Wiswall in the 1960s, where the basic concept was to use alloys in order to make the hydrides thermodynamically less stable.<sup>9</sup> A classical example is the  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  alloy, which can be

hydrogenated to  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ , with a modest reduction in the thermodynamic stability. Indeed, addition of non-hydrogen-containing elements/compounds produces a significant loss in hydrogen capacity, and this is a typical problem for destabilization of a single-phase hydride.

Recently, a large number of very promising mixed systems with suitable thermodynamic properties has been predicted by Alapati et al.<sup>10</sup> Multicomponent hydrogen storage systems (also referred to in the literature as reactive hydride composites), for example, comprise more than one phase in the hydrogen-charged state in order to decrease the dehydrogenation and hydrogenation temperature and, at the same time, keep the high gravimetric capacity of the system.<sup>10</sup> Typically, one of the phases in the system is a complex borohydride, due to the already quoted high hydrogen gravimetric and volumetric capacity of this class of materials. The other phase is a metal hydride such as  $\text{MgH}_2$  (e.g.,  $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$ ;  $\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$ ), but addition of other metal hydride phases was also tried (e.g.,  $\text{TiH}_2$ ).<sup>12–14</sup>

**Received:** March 11, 2011

**Revised:** July 8, 2011

**Published:** July 11, 2011



The NaBH<sub>4</sub>/MgH<sub>2</sub> multicomponent system has a high gravimetric capacity, 9.9 wt %, high volumetric hydrogen density, and a rather low dehydrogenation temperature compared to the single borohydride compound.<sup>15</sup> Moreover, its resistance to moisture and low price (<1€/g) make this system an optimal model for the more attractive—in terms of desorption temperatures and gravimetric capacity—Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/MgH<sub>2</sub> and LiBH<sub>4</sub>/MgH<sub>2</sub> reactive hydride composites.

For the NaBH<sub>4</sub>/MgH<sub>2</sub> system, a considerable number of papers are present in the literature. These works concern the investigation of several aspects, such as the influence of different additives on the kinetic sorption performance,<sup>16,17</sup> the reversibility,<sup>14</sup> the thermodynamic properties,<sup>17</sup> and the dehydrogenation—rehydrogenation mechanism.<sup>14,18</sup> Regarding the desorption mechanism, decomposition of the 2NaBH<sub>4</sub> + MgH<sub>2</sub> system occurs, in a first step, via dehydrogenation of MgH<sub>2</sub> to Mg and, subsequently, when decomposition of NaBH<sub>4</sub> takes place, with formation of the destabilizing MgB<sub>2</sub> compound. Structural investigation on the desorption pathway of the 2NaBH<sub>4</sub> + MgH<sub>2</sub> mixture by in situ synchrotron X-ray and neutron powder diffraction analysis confirmed that the process follows a multistep reaction.<sup>12,19</sup> Moreover, formation of Na<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] is also proposed during the intermediate step in the desorption process of the 2NaBH<sub>4</sub> + MgH<sub>2</sub> system.<sup>12,20</sup> However, Na<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] formation has not been confirmed yet by any structural probe. The same applies for formation of metallic sodium.

Recent theoretical and experimental studies demonstrated the presence of the [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> anion in the partially decomposed pure borohydrides of Li, Mg, and Ca.<sup>21–23</sup> On the other hand, formation of the [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] species is not found in the multicomponent systems based on borohydrides, as reported by Leon L. Shaw et al. and U. Bösenberg et al. for the 2LiBH<sub>4</sub> + MgH<sub>2</sub> system.<sup>24,25</sup>

Solid-state <sup>11</sup>B NMR experiments have been conducted to identify the reaction intermediates and products formed as amorphous phases during the thermal hydrogen desorption of metal tetrahydroborates. Since identification of these *closo*-dodecahydrododecaborates is severely hampered by the absence of clearly discernible X-ray or neutron diffraction peaks from dehydrogenated samples, solid-state NMR spectroscopy represents a powerful tool to identify such phases.

In this work, new results on the evolution of the phases upon desorption of the 2NaBH<sub>4</sub> + MgH<sub>2</sub> system are obtained by ex-situ solid-state NMR and XRPD experiments. Interestingly, the two techniques gave tangible evidence of formation of metallic Na and Na<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] phase, respectively.

## EXPERIMENTAL DETAILS

NaBH<sub>4</sub> and MgH<sub>2</sub> commercial powders were purchased from Aldrich (98% purity) and Tego Magnan (95% purity), respectively. In order to obtain a homogeneous mixture, NaBH<sub>4</sub> and MgH<sub>2</sub> were ball-milled for 20 h in a 2:1 molar ratio by means of a Planetary Fritsch Pulverisette P5 mill. The powders were sealed in 4 stainless steel vials (250 mL capacity for each one) in order to prepare a large amount of material. Milling was performed under an argon atmosphere with 7 balls (7 g), a ball to powder mass ratio of 10:1, and a plate rotation speed of 230 rpm. It should be noted that the powders were always manipulated inside a glovebox (MBraun-20-G) in a high-purity argon atmosphere, with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O levels below 0.1 ppm.

The as-milled powders were heated up to temperatures in the range of 350–450 °C (no holding time) or annealed at 450 °C

for 15 min and 1, 2, 3, 4, 5, 10, and 15 h. In particular, 200 mg of milled powders were put inside an alumina crucible, partially closed with an alumina cover in order to allow the outlet of the gas but to avoid eventual loss of metallic Na, and thermally treated under Ar in a furnace placed inside the glovebox. The heating and cooling rates were chosen to be 2 and 10 °C min<sup>-1</sup>, respectively.

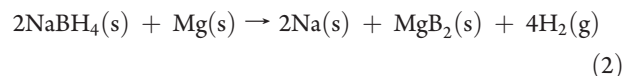
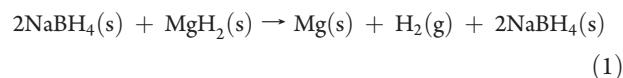
The compositional and structural properties were investigated by XRPD using a BrukerD5005 diffractometer with Cu Kα<sub>1</sub> radiation (λ = 0.15406 nm). The powders were placed in a suitable sample holder (Bruker A100B36) to avoid oxidation during the analysis. In this device, the powders were dispersed, under Ar atmosphere in the glove box, on a 20 mm diameter silicon wafer with high-index surface orientation. The Si slice is fixed on a low-background plastic disk, which is sealed to a low-background domelike plastic cap by means of a polymeric O ring. The microstructural parameters were evaluated by fitting the full XRPD patterns using MAUD (materials analysis using diffraction), a Rietveld refinement program.<sup>26</sup>

Solid-state magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded using a Bruker Avance 400 MHz spectrometer with a wide-bore 9.4 T magnet and by employing a boron-free Bruker 4 mm CPMAS probe. The spectral frequencies were 128.33 MHz for the <sup>11</sup>B nucleus and 105.85 MHz for the <sup>23</sup>Na nucleus. The NMR chemical shifts were reported in parts per million (ppm) externally referenced to BF<sub>3</sub>·O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and NaCl, respectively. The powder materials were packed into 4 mm ZrO<sub>2</sub> rotors in an argon-filled glovebox and sealed with tight-fitting Kel-F caps. Sample spinning was acted using dry nitrogen gas. MAS experiments were performed at room temperature at sample rotation frequencies varying between 9 and 12 kHz. The one-dimensional (1D) <sup>11</sup>B MAS NMR spectra were acquired after a 2.7 μs single π/2 pulse (corresponding to a radiofield strength of 92.6 kHz) and with application of a strong <sup>1</sup>H signal decoupling by using the two-pulse phase modulation (TPPM) scheme.<sup>27</sup> The recovery delay was set to 10 s. Spectra were acquired at 20 °C, with the temperature controlled by a BRUKER BCU unit.

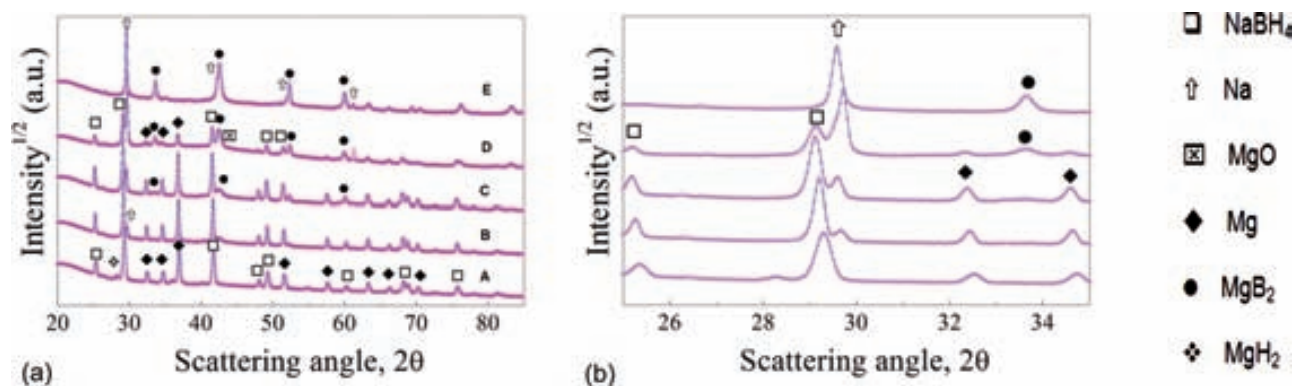
For preparation of Na<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>], acid/base and cation-exchange resins were utilized. Neutralization of [Et<sub>3</sub>NH]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] with NaOH yielded the Na<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] salts. The chemicals used, namely, hydroxides and chloride salts, were received from Sigma Aldrich and used as purchased. Details of the synthesis route are reported in a previous work.<sup>28</sup>

## RESULTS AND DISCUSSION

**Heat Treatments of the 2NaBH<sub>4</sub> + MgH<sub>2</sub> Mixture: Ex-Situ X-ray Powder Diffraction Characterization.** We showed in previous papers<sup>12–15</sup> that dehydrogenation of the 2NaBH<sub>4</sub> + MgH<sub>2</sub> mixture takes place in two steps, according to the reaction scheme



with the first step starting at around 330 °C, with release of 1.8 wt % H<sub>2</sub>, and the second one taking place at a minimum temperature of 440 °C, with release of about 7.9 wt % H<sub>2</sub>. Starting from these



**Figure 1.** (a) Experimental (magenta circles) and fitted (blue lines) XRPD patterns for the 2:1 mixtures heated at different temperatures and for different annealing times: 350 °C (A), 450 °C (B), 450 °C + 15 min (C), 450 °C + 3 h (D), and 450 °C + 10 h (E). Symbols: (□) NaBH<sub>4</sub> (ICSD 74-1891), (↑) Na (ICSD 01-0832), (⊠) MgO (ICSD 38-1369), (◆) Mg (ICSD 35-0821), (●) MgB<sub>2</sub> (ICSD 38-1369), and (⊕) MgH<sub>2</sub> (ICSD 74-0934). (b) Enlargement of a in the 25–35° angular range.

results, we chose 350 and 450 °C as the temperature values for thermal treatments suitable to study the desorption pathway of the system.

As it can be seen from XRPD patterns A in Figure 1a, annealing the 2NaBH<sub>4</sub> + MgH<sub>2</sub> mixture at 350 °C leads to almost complete vanishing of the MgH<sub>2</sub> reflections, contrasted with formation of the Mg peaks, while NaBH<sub>4</sub> is still unreacted. In pattern B, corresponding to sample heated up to 450 °C, the peaks of NaBH<sub>4</sub>, Mg, and MgB<sub>2</sub> ( $2\theta$  angle of 42.5°) are present, confirming that MgH<sub>2</sub> is completely decomposed and that dehydrogenation of NaBH<sub>4</sub> has just started at this temperature. This last process is coupled with a slight displacement of NaBH<sub>4</sub> XRPD peaks to lower angles, which means an increase in the NaBH<sub>4</sub> lattice parameter.

In pattern C, corresponding to the sample kept at 450 °C for 15 min, the main peak of the Na phase appears at a  $2\theta$  angle of 29.5° (see also Figure 1b). In addition, the intensity related to the reflections of the NaBH<sub>4</sub> and Mg phases decrease.

Pattern D (450 °C, 3 h) confirmed this trend. It is worth noting that in these patterns the peaks of all the phases are shifted to higher angles: this could be due to an uncorrected alignment of the powders/the sample holder in the diffraction plane during measurement. Finally, for the mixture heat treated at 450 °C for 10 h (pattern E) the peaks of the Na and MgB<sub>2</sub> phases were detected. Rietveld refinement of the experimental patterns proved that the crystallite size of MgB<sub>2</sub> was quite small, i.e.,  $70 \pm 5$  Å, in the mixture just heated at 450 °C and increased with the isothermal treatment prolonging up to a value of  $393 \pm 5$  Å.

Remarkably, formation of the Na phase was proven, confirming the full desorption of NaBH<sub>4</sub> and suggesting that Na cannot be seen during *in situ* XRPD measurements<sup>12</sup> due to the fact it is in the liquid state (melting  $T = 98$  °C). At the end of the cooling step, crystallization of the aforementioned phase is achieved and therefore the phase itself is easily detectable by XRPD measurements. It is important to remark that formation of reactive Na during the dehydrogenation process could explain the fast reabsorption kinetics obtained for this system, as discussed in a previous work.<sup>14</sup>

Table 1 reports the weight % fraction of the different phases detected in the patterns of Figure 1. As evident, desorption of MgH<sub>2</sub> and NaBH<sub>4</sub> starts at 350 and 450 °C, respectively, in agreement with the results from the volumetric analysis.<sup>14</sup> At 350 °C, dehydrogenation of MgH<sub>2</sub> to Mg is almost completed and only 4 wt % of the hydride phase is still present at this step. A decrease in the Mg amount starts at 450 °C until it disappears completely in the sample annealed for 10 h.

**Table 1.** Weight % Fraction of the Phases Present in the XRPD Patterns Plotted in Figure 1<sup>a</sup>

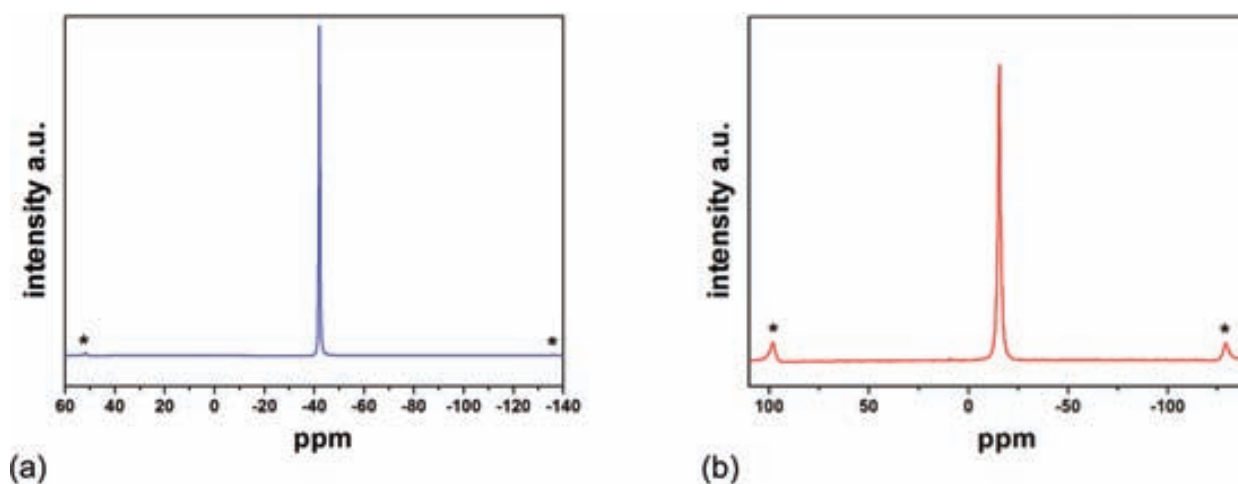
| samples         | phases ( $\pm 3$ wt %)    |                   |    |      |                  |    |
|-----------------|---------------------------|-------------------|----|------|------------------|----|
|                 | $\beta$ -MgH <sub>2</sub> | NaBH <sub>4</sub> | Mg | MgO* | MgB <sub>2</sub> | Na |
| as-prepared     | 26                        | 74                |    |      |                  |    |
| 350 °C          | 4                         | 76                | 20 |      |                  |    |
| 450 °C          |                           | 66                | 19 |      | 12               | 3  |
| 450 °C + 15 min |                           | 59                | 16 |      | 17               | 8  |
| 450 °C + 3 h    |                           | 27                | 4  |      | 20               | 49 |
| 450 °C + 10 h   |                           |                   |    |      | 50               | 50 |

<sup>a</sup> The amount of MgO\* detected is less than 1 wt % for each mixture. To serve as reference, the weight % fraction of the as-prepared mixture is presented.

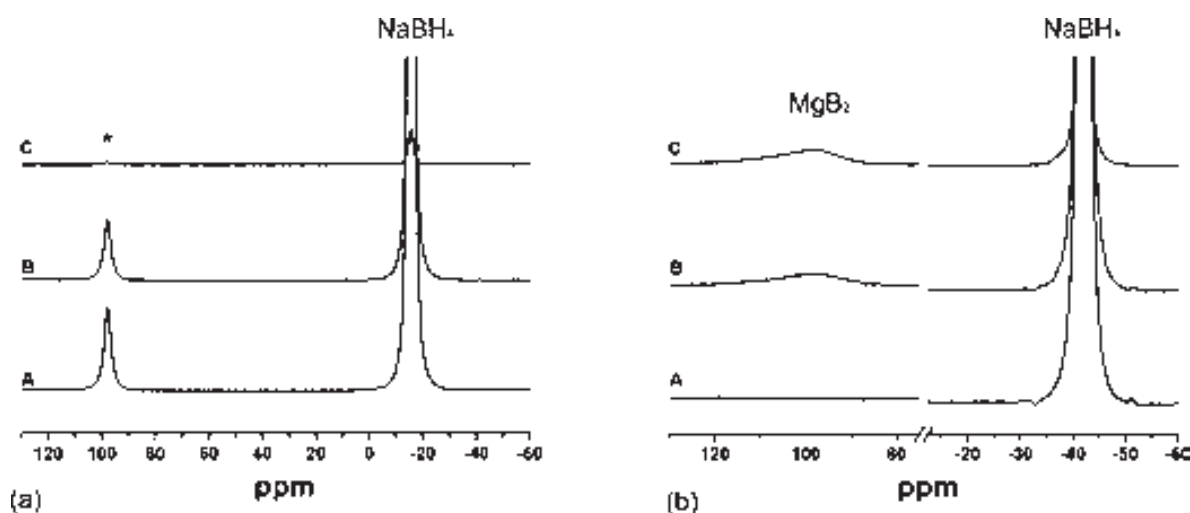
Formation of Na is closely related to the desorption of NaBH<sub>4</sub>, and 3 wt % of the metallic phase is detected in the mixture just heated at 450 °C. Na amount increases up to 8 wt % after 15 min of isothermal annealing at 450 °C and, interestingly, drastically increases in the mixture annealed for 3 h. The amount of NaBH<sub>4</sub> detected decreases from 59 wt % in the sample treated at 450 °C for 15 min down to 27 wt % (less than one-half) in the sample annealed at the same  $T$  for 3 h, confirming that the maximum conversion rate of NaBH<sub>4</sub> to Na is achieved in this range of annealing times.

Finally, it is worth noting that more than 10 wt % of MgB<sub>2</sub> is detected in the sample just heated up to 450 °C (without isothermal annealing): this can be explained considering that some nanocrystalline MgB<sub>2</sub> can already form at temperatures below 450 °C, when free Mg is able to react with NaBH<sub>4</sub>.

**Solid-State <sup>11</sup>B and <sup>23</sup>Na MAS NMR Study on the Desorption Process of the 2NaBH<sub>4</sub> + MgH<sub>2</sub> Mixture.** Solid-state MAS NMR technique was employed to identify the amorphous intermediates and final products formed during the decomposition reactions of the 2NaBH<sub>4</sub> + MgH<sub>2</sub> mixture. In Figure 2, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} ( $I = 3/2$ ) (Figure 2a) and <sup>23</sup>Na{<sup>1</sup>H} ( $I = 3/2$ ) (Figure 2b) NMR spectra of the starting 2NaBH<sub>4</sub> + MgH<sub>2</sub> mixture are displayed. Both <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} and <sup>23</sup>Na{<sup>1</sup>H} have a single unique site in the asymmetric unit of cubic NaBH<sub>4</sub>. A sharp line (indicated by the full width at half-maximum (fwhm) value) of 81 Hz at  $-42.04$  ppm (Figure 2a) is assigned to the boron nucleus in the tetrahedral [BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup> units in



**Figure 2.**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (a) and  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$  (b) MAS (12 kHz) single-pulse NMR spectra of the as-prepared  $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$  mixture. Spinning side bands are marked with an asterisk (\*).



**Figure 3.**  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$  (a) and  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (b) MAS (12 kHz) single-pulse NMR spectra of the  $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$  mixture: annealed at  $350\text{ }^\circ\text{C}$  (A),  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (B), and  $450\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h (C). Spinning side bands are marked with an asterisk (\*).

$\text{NaBH}_4$ .<sup>29</sup> The peak for the  $^{23}\text{Na}$  spectrum (Figure 2b) is located at  $-15.5$  ppm with a half line width of about 165 Hz.

In Figure 3 the  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$  (Figure 3a) and  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (Figure 3b) spectra (collected at room temperature) of the  $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$  mixtures heated up, respectively, to  $350$  (A),  $450$  (B), and  $450\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h (C) are shown. Concerning the  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$  spectra (see 3a and Table 2), it can be noticed that the chemical shift of the most intense peak (about  $-15.5$  ppm) remains almost unchanged and similar to the one obtained for the starting mixture (see Figure 2 b and Table 2). This suggests that the local chemical structure of  $\text{NaBH}_4$  is preserved at least after a 1 h annealing at  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Moreover, the line width of  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$  spectra increased with the desorption evolution, confirming an enhancement in disorder in the material. Note that the absence of the characteristic peak of  $\text{NaH}$  at  $-11.09$  ppm indicated that formation of this phase at any stage of the sample processing is highly unlikely. This conclusion is also supported by careful examination of XRPD data, as discussed above.

Regarding  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  measurements, for spectra A, B, and C of Figure 3b, sharp peaks were assigned to  $[\text{BH}_4]^-$  units of  $\text{NaBH}_4$ . In sample A, a chemical shift of  $-42.03$  ppm (see Table 2)

was measured, in accordance with the typical chemical shift of pure  $\text{NaBH}_4$  and the value obtained for the as-prepared mixture. In samples B and C, shifts of the central bands are imperceptible, with chemical shifts of  $-42.04$  and  $-41.96$  ppm, respectively.

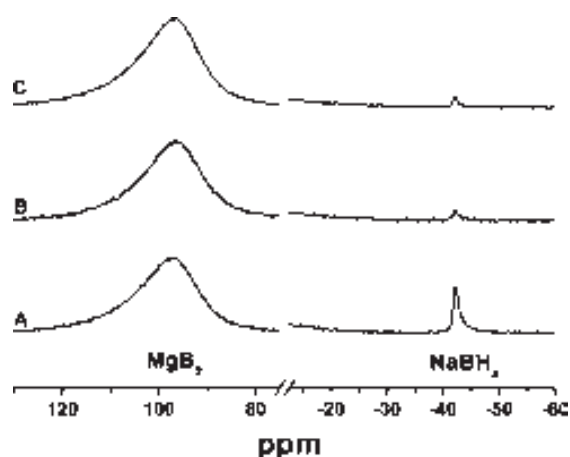
Apart from these irrelevant deviations in chemical shift values, differences in line widths were detected. In general, there are several effects that result in a broadening of the central transition of a quadrupolar nucleus under magic angle spinning.<sup>30</sup> Among them, a larger disorder in a material caused, for example, by small variations in bond lengths and angles can lead to distributions of chemical shift values and quadrupolar interaction parameters resulting in a broadening of the resonance. After annealing at  $350$ ,  $450$ , and  $450\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h, the  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  resonances of  $\text{NaBH}_4$  present in the mixture were broadened compared to the as-prepared material. The fwhm values for the central transitions of the  $^{11}\text{B}$  are shown in Table 2. It should be noticed that the constant increase of the central bands line width in spectra A, B, and C is most likely caused by the increase of disorder in the  $\text{NaBH}_4$  phase during the desorption process.



**Table 2.**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  and  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$  NMR Parameters Obtained by Fit of the Experimental Spectra Using a Lorentzian/Gaussian Function<sup>a</sup>

| samples       | phases          | $^{11}\text{B}$ NMR parameters |           |           | $^{23}\text{Na}$ NMR parameters |           |           |
|---------------|-----------------|--------------------------------|-----------|-----------|---------------------------------|-----------|-----------|
|               |                 | $\delta_{\text{iso}}$ (ppm)    | frac. L/G | fwhm (Hz) | $\delta_{\text{iso}}$ (ppm)     | frac. L/G | fwhm (Hz) |
| as received   | $\text{NaBH}_4$ | -42.06                         | 0.83      | 81        | -15.5                           | 1.0       | 165       |
| 350 °C        | $\text{NaBH}_4$ | -42.03                         | 0.83      | 85        | -15.48                          | 1.0       | 162       |
| 450 °C        | $\text{NaBH}_4$ | -42.04                         | 0.80      | 99        | -15.46                          | 0.97      | 173       |
| 450 °C + 1 h  | $\text{MgB}_2$  | +98.97                         | 0.26      | 1983      |                                 |           |           |
|               | $\text{NaBH}_4$ | -41.96                         | 0.80      | 112       | -15.49                          | 0.91      | 213       |
| 450 °C + 2 h  | $\text{MgB}_2$  | +98.26                         | 0.30      | 1929      |                                 |           |           |
|               | $\text{NaBH}_4$ | -42.14                         | 1.0       | 136       | -14.98                          | 1.0       | 464       |
| 450 °C + 3 h  | $\text{MgB}_2$  | +97.55                         | 0.66      | 1768      |                                 |           |           |
|               | $\text{NaBH}_4$ | -42.24                         | 1.0       | 157       |                                 |           |           |
| 450 °C + 4 h  | $\text{MgB}_2$  | +97.43                         | 0.68      | 1762      |                                 |           |           |
|               | $\text{MgB}_2$  | +97.63                         | 0.74      | 1714      |                                 |           |           |
| 450 °C + 5 h  | $\text{MgB}_2$  | +97.49                         | 0.66      | 1764      |                                 |           |           |
| 450 °C + 15 h | $\text{MgB}_2$  | +97.73                         | 0.72      | 1735      |                                 |           |           |

<sup>a</sup> Observed isotropic chemical shift,  $\delta_{\text{iso}}$  ( $\pm 0.1$  ppm), asymmetric parameter, L/G, full width at half-maximum, fwhm ( $\pm 5$  Hz), and corresponding assignments are reported.



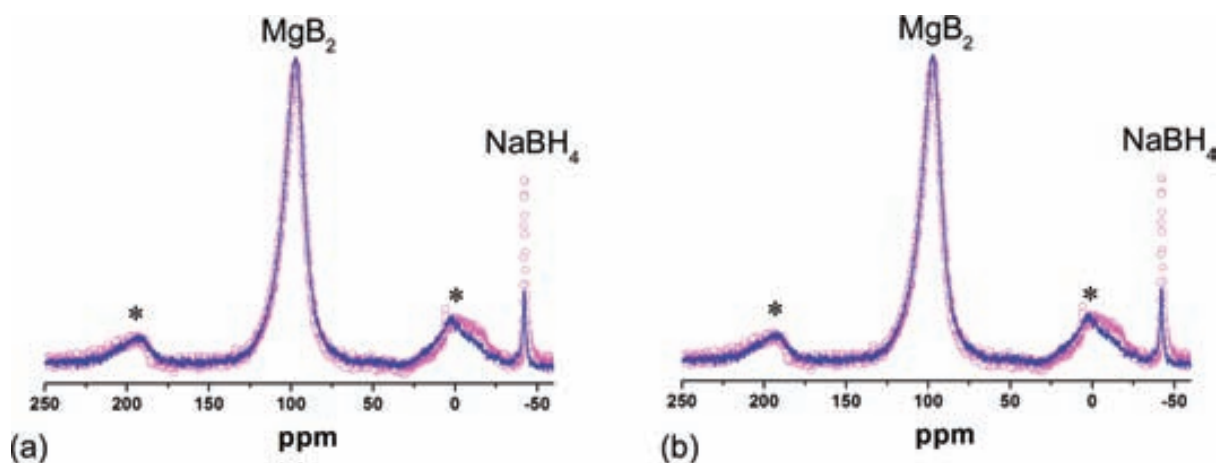
**Figure 4.**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (12 kHz) single-pulse NMR spectra of the  $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$  mixture: annealed at 450 °C for 2 h (A), 450 °C for 3 h (B), and 450 °C for 15 h (C).

In Figure 3b, spectra B and C, the appearance of broad peaks at +98.97 (fwhm = 1983 Hz) and +98.26 ppm (fwhm = 1929 Hz), respectively, was observed. These broad peaks can be assigned to solid  $\text{MgB}_2$  by direct comparison with the starting material, confirming its formation when the  $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$  mixture is heat treated at temperatures close to 450 °C. Note that the broadening of the centerband line width of  $\text{MgB}_2$  in B and C suggests that the size of the  $\text{MgB}_2$  crystals is very small, in agreement with prior XRPD studies. Regarding the line width, a small increase in the fwhm values was observed in spectra B and C for the  $\text{NaBH}_4$  peaks. On the contrary, a significant decrease in line width of the  $\text{MgB}_2$  resonance was detected in the spectrum of the mixture heated at 450 °C for 2 h (Figure 4, spectrum A). In this case, the  $\text{MgB}_2$  peak is located at +97.55 ppm and presented a line width of 1768 Hz. Note that this value is almost similar to the data reported for the mixture annealed at 450 °C for 3, 4, 5, and 15 h (see Table 2).

In Figure 4 the experimental  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  MAS spectra of the mixtures heat treated at 450 °C for 3 and 15 h (spectra B and C, respectively) are also shown. If we focus on this picture, it is possible to establish that the intensity of the  $\text{MgB}_2$  peak increases from A to C. The fact that the decomposition of the borohydride is keeping on is confirmed also by the  $\text{NaBH}_4$  peak (in the chemical shift range of  $-42.14 \pm 0.1$  ppm) that is still quite intense for the sample annealed for 2 h (A) but almost vanishes for the mixture treated for 3 h (B). The signal does not change after 15 h annealing at 450 °C: this could suggest that complete desorption of  $\text{NaBH}_4$  was already achieved after only 3 h of heat treatment at 450 °C. Unfortunately, the low quality of the spectrum did not allow us to quantify the relative amount of the singular phase present in all spectra. However, it is not plausible that the dehydrogenation is almost completed for this mixture. In fact, from the volumetric measurements,<sup>14</sup> the sample heated at 450 °C for 3 h contains 20%  $\text{H}_2$  compared to the as-prepared mixture. Therefore, one reason could be the high broadening of the  $\text{NaBH}_4$  peak that could be then confused with the background of the spectrum.

A second reason could be ascribed to the nature of the  $\text{MgB}_2$  peak. It is known that  $\text{MgB}_2$  crystallizes in the fairly simple  $\text{AlB}_2$ -type structure, consisting of alternating hexagonal layers of Mg atoms and graphite-like honeycomb layers of B atoms.<sup>31,32</sup> As for the graphite, the layer of boron in  $\text{MgB}_2$  conduces to high delocalization of the electrons and introduces the anisotropic bulk magnetic susceptibility that cannot be completely removed by MAS.<sup>33</sup> In a MAS spectrum, the line broadening effect attributed to the anisotropic magnetic susceptibility is influenced by the layered structure size. Indeed, a larger layered structure corresponds with a strong line broadening effect. Thus, the spectra resolution of  $\text{MgB}_2$  would improve when the material is diluted with another phase, such as Na, which does not contain layered structure.<sup>33</sup>

At temperatures above 350 °C, an interface reaction between  $\text{NaBH}_4$  and Mg takes place. In this step, formation of a small amount of  $\text{MgB}_2$ , less than 10 wt %, is achieved.<sup>20</sup> Therefore, dehydrogenation of the  $\text{NaBH}_4$  phase starts at a temperature that



**Figure 5.** (a)  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (magenta circles) and  $^{11}\text{B}$  (blue line) MAS (12 kHz) single-pulse NMR spectra of the  $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$  mixture annealed at  $450\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h. (b)  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (magenta circles) and  $^{11}\text{B}$  (blue line) MAS (9 kHz) single-pulse NMR spectra of the  $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$  mixture annealed at  $450\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h. The abbreviation  $^{11}\text{B}$ , instead of  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ , indicates a typical boron NMR experiment conducted without a composite-pulse decoupling (CPD) signal. Spinning side bands are marked with an asterisk (\*).

is slightly lower than  $450\text{ }^\circ\text{C}$  ( $440\text{ }^\circ\text{C}$  is the value resulting from the volumetric measurements<sup>14</sup>). Release of hydrogen from the  $[\text{BH}_4]^-$  groups leads to boron atoms being reorganized in a structure like graphite with the magnesium atoms located between the boron layers. It is plausible to suppose that during this process a significant number of magnesium sites could be exchanged with atoms of sodium influencing the electronic structure of the  $\text{MgB}_2$  phase. As reported in our recent work, the magnetic properties of the magnesium diboride were also affected by incorporation of Na in its structure.<sup>20</sup> This event could be the key reason for the observed narrowing of the  $\text{MgB}_2$  peaks described above, in accordance with the similar effect observed by J.-Z. Hu et al.<sup>34</sup> The maximum of the effect is observed between 1 and 2 h of annealing time, when many Na atoms are enclosed into the structure of  $\text{MgB}_2$ . For longer annealing times, Na atoms migrate out to  $\text{MgB}_2$  structure, as also evinced by XRPD data in Table 1, and the broadening of the  $\text{MgB}_2$  peaks remains constant.

Figure 5a shows the experimental spectra for the mixture heated at  $450\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h collected at 12 kHz with proton composite-pulse decoupling (magenta circles) and without proton composite-pulse decoupling (blue line).

High-resolution NMR spectroscopy of  $^{11}\text{B}$  in the solid state is normally rendered difficult due to the strong heteronuclear  $^1\text{H}-^{11}\text{B}$  dipolar couplings. Even under very high-speed magic-angle spinning (MAS), these couplings are not completely removed. The undesirable result is a decreasing in the intensity signal. Composite-pulse decoupling (CPD) allows us to obtain high-resolution NMR spectra, and particularly in this work, it was very useful to distinguish between species that contain boron atoms bonded with H atoms.

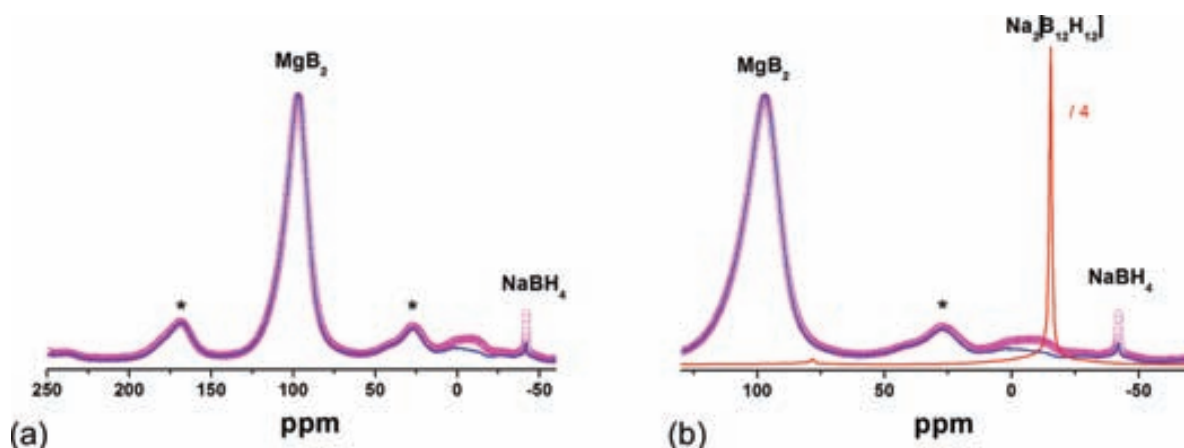
In the spectrum acquired without decoupling the proton (blue line), a decrease of the signal relative to the  $[\text{BH}_4]^-$  unit at  $-42.14\text{ ppm}$  was observed. For the  $\text{MgB}_2$  signal located at  $+97.55\text{ ppm}$ , it is possible to evaluate that its intensity is not influenced by proton CPD. This behavior is due to the fact that these species contain B atoms that are not bonded with hydrogen. However, it can be clearly observed that the signal for one of the  $\text{MgB}_2$  sidebands (\*), located at  $+1.1\text{ ppm}$ , decreases when the experiment is conducted without proton CPD. Moreover, the shape of this sideband is very anomalous, which is also

the case if compared with the other one. In order to clarify this point, a further NMR experiment on the same powders was acquired at 9 kHz (Figure 5b). In this spectrum, an unidentified phase, characterized by a broad featureless line, was detected in the chemical shift range from 0 to  $-25\text{ ppm}$ . Note that the signal of the broad peak increased in the proton decoupling experiment (blue line), suggesting that B–H species are present in this phase. In earlier work, this signal has been attributed to  $[\text{B}_n\text{H}_m]$  species which were observed during the decomposition process of  $\text{LiBH}_4$  or similar materials  $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ .<sup>21,35–37</sup>

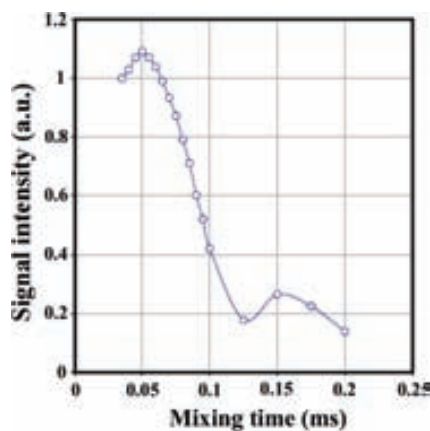
In Figure 6a, the experimental spectra for the mixture heated at  $450\text{ }^\circ\text{C}$  for 15 h collected at 9 kHz with proton CPD (magenta circles) and without proton CPD (blue line) are displayed. The measurements proved that the broad signal assigned to the  $[\text{B}_n\text{H}_m]$  species can also be observed at the end of the desorption process. Moreover, a very small signal of  $\text{NaBH}_4$  was still present.

In a recent study, the pure  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  compound was synthesized by wet chemistry and characterized by TPD and  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  MAS NMR by Caputo et al.<sup>38</sup> A sharp line (fwhm)  $158\text{ Hz}$  at  $-15.36\text{ ppm}$  (Figure 6b, red line) was assigned to the boron nucleus in the dodecahedral  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  units in  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . As shown in Figure 6b, the chemical shift of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  can be associated to the broad signal detected in this range. Starting from this point, we can confirm that amorphous  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  is formed during the hydrogen desorption reaction of the  $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$  mixture. Moreover, the CP (cross-polarization) experiment conducted on the desorbed powders only gives rise to signals of  $^{11}\text{B}$  with  $^1\text{H}$  linked. The CP-dynamic, Figure 7, is analogous to that found for  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  in  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  by Hwang et al.,<sup>21</sup> and for that reason we assign this signal to  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ .

Note that  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  could not be easily detected by XRPD analysis due to its amorphous nature and relative low amount in the desorbed sample. Furthermore, it should be noticed that even though the amorphous  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  phase is formed in an intermediate step of the desorption pathway (after 2 h at  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ), it cannot be considered an intermediate but instead a side product, since it was still present at the end of the reaction. This result is in agreement with a recent work by R. Caputo et al., where the calculated enthalpy of formation of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  in



**Figure 6.** (a)  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (magenta circles) and  $^{11}\text{B}$  (blue line) MAS (9 kHz) single-pulse NMR spectra of the  $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$  mixture annealed at  $450\text{ }^\circ\text{C}$  for 15 h. (b) Zoom inset of the spectrum in a. The  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  spectrum is reported as a reference. Spinning side bands are marked with an asterisk (\*).



**Figure 7.** Relative intensities of the  $^{11}\text{B}$  CP/MAS signal for the  $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$  powders after the desorption step as a function of mixing time.

the monoclinic structure, at  $T = 0\text{ K}$ , is  $-1086.196\text{ kJ mol}^{-1}$ , confirming that this is a very stable compound.<sup>38</sup> As this byproduct could hamper the reversibility of the system, it is now under a more detailed study.

## CONCLUSIONS

In this work we reported new findings on the desorption pathway of the  $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$  reactive hydride composite system. Ex-situ XRPD and solid-state  $^{11}\text{B}$  and  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR experiments were performed to study the dehydrogenation reaction and characterize the decomposition products.

As evidenced by ex-situ XRPD and MAS NMR, desorption of the 2:1 mixture follows a multistep reaction. After full decomposition of  $\text{MgH}_2$  to Mg, the  $\text{NaBH}_4$  phase is able to react with free Mg to produce  $\text{MgB}_2$  and Na phases, with a strong release of hydrogen. Interestingly, formation of elemental Na was experimentally observed at temperatures higher than  $450\text{ }^\circ\text{C}$  and started together with dehydrogenation of  $\text{NaBH}_4$ .

The NMR measurements, in agreement with the XRPD data, proved formation of nanocrystalline  $\text{MgB}_2$ .  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR experiments revealed that during formation of  $\text{MgB}_2$  a significant number of magnesium sites are exchanged with atoms of sodium,

thereby influencing its electronic structure and supporting the presence of an intermediate specie. Moreover, the  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$  NMR measurements evidence that the local structure of  $\text{NaBH}_4$  is still preserved up to  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Finally, the amorphous  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  phase was detected in the partially decomposed sample (2 h at  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ) as well as in the final products of the dehydrogenation reaction. To our knowledge, this study resulted in the first direct observation of the  $\text{M}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  species in the dehydrogenation of a multicomponent system. Indeed, NMR experiments conducted by coupling and decoupling the proton have been proven useful to distinguish species that contain boron atoms bonded with H atoms. The presented results bring new information to the study of the reaction mechanism of reactive hydride composite systems. In particular,  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  may play a crucial role for the partial reversibility observed in the  $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$  system.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*Phone: +39 079 229524. Fax: +39 079 212069. E-mail: sgarroni@uniss.it.

### Present Addresses

‡Dipartimento di Chimica, Università di Sassari and INSTM, Via Vienna 2, I-07100 Sassari, Italy.

## ACKNOWLEDGMENT

This study was supported by the European Commission under MRTN-Contract “Complex Solid State Reactions for Energy Efficient Hydrogen Storage” (MRTN-CT-2006-035366), 2009-SGR-1292, XARMAE (Generalitat de Catalunya), the Italian Ministry of University (PRIN project “Synthesis, characterization and functional evaluation of light hydrides-based nanostructured composites for solid state hydrogen storage”), and Fondazione Banco di Sardegna. We thank the Serveis de Espectroscòpia at UAB for their technical assistance. S.G. thanks P. Solsona for useful discussions. M.D.B. was partially supported by a ICREA ACADEMIA award. D.O. is enrolled in the Ph.D. program at UAB.

## REFERENCES

- (1) Schlapbach, L.; Züttel, A. *Nature* **2001**, *414*, 353–8.
- (2) Graetz, J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 73–82.
- (3) Orimo, S.; Nakamori, Y.; Eliseo, J. R.; Züttel, A.; Jensen, C. M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4111–4132.
- (4) Urgnani, J.; Torres, F. J.; Palumbo, M.; Baricco, M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 3111–5.
- (5) Züttel, A.; Wenger, P.; Rentsch, S.; Sudan, P.; Mauron, Ph.; Emmenegger, Ch. *J. Power Sources* **2003**, *118*, 1–7.
- (6) Chlopek, K.; Frommen, C.; Leon, A.; Zabara, O.; Fichtner, M. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3465–3564.
- (7) Kim, J.-H.; Jin, S.-A.; Shim, J.-H.; Cho, W. H. *Scr. Mater.* **2008**, *58*, 481–483.
- (8) Martelli, P.; Caputo, R.; Remhof, A.; Mauron, P.; Borgschulte, A.; Züttel, A. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7173–7177.
- (9) Reilly, J. J.; Wiswall, R. H. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2254–2256.
- (10) Alapati, S. V.; Johnson, J. K.; Sholl, D. S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5258–5262.
- (11) Barkhordarian, G.; Klassen, T.; Dornheim, M.; Bormann, R. *J. Alloys Compd.* **2007**, *440*, L18–L21.
- (12) Garroni, S.; Pistidda, C.; Brunelli, M.; Vaughan, G. B. M.; Suriñach, S.; Baró, M. D. *Scr. Mater.* **2009**, *60*, 1129–32.
- (13) Bösenberg, U.; Doppiu, S.; Mosegaard, L.; Barkhordarian, G.; Eigen, N.; Borgschulte, A.; Jensen, T. R.; Cerenius, Y.; Gutfleisch, O.; Klassen, T.; Dornheim, M.; Bormann, R. *Acta Mater.* **2007**, *55*, 3951–8.
- (14) Garroni, S.; Milanese, C.; Girella, A.; Marini, A.; Mulas, G.; Menéndez, E.; Pistidda, C.; Dornheim, M.; Suriñach, S.; Baró, M. D. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 5434–5441.
- (15) Milanese, C.; Girella, A.; Mulas, G.; Enzo, S.; Medici, S.; Garroni, S.; Baró, M. D.; Suriñach, S.; Marini, A. *Ecosystems and Sustainable Development VII*; Brebbia, C.A.; Tiezzi, E., Eds.; WIT Transactions on Ecology and the Environment; 2009; Vol. 122, WIT Press: Southampton, U.K., 2009, pp 389–400 (Print ISBN: 978-1-84564-194-8).
- (16) Mao, J. F.; Yu, X. B.; Guo, Z. P.; Liu, H. K.; Wu, Z.; Ni, J. J. *Alloys Compd.* **2009**, *479*, 619–623.
- (17) Milanese, C.; Garroni, S.; Girella, A.; Mulas, G.; Berbenni, V.; Bruni, G.; Suriñach, S.; Baró, M. D.; Marini, A. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3151–3162.
- (18) Pistidda, C.; Garroni, S.; Minella, C. B.; Dolci, F.; Jensen, T. R.; Nolis, P.; Bösenberg, U.; Cerenius, Y.; Lohstroh, W.; Fichtner, M.; Baró, M. D.; Bormann, R.; Dornheim, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21816–21823.
- (19) Potmaier, D.; Garroni, S.; Brunelli, M.; Vaughan, G. B. M.; Castellero, A.; Menéndez, E.; Baró, M. D.; Baricco, M. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2010**, *1262*, W03–04.
- (20) Menéndez, E.; Garroni, S.; López-Ortega, A.; Estrader, M.; Liedke, M. O.; Fassbender, J.; Solsona, P.; Suriñach, S.; Baró, M. D.; Noguees, J. J. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16818–16822.
- (21) Hwang, S.-J.; Bowman, R. C.; Reiter, J. W.; Rijssenbeek, J.; Soloveichik, G. L.; Zhao, J.-C.; Kabbour, H.; Ahn, C. C. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3164–3169.
- (22) Li, H.-W.; Miwa, K.; Ohba, N.; Fujita, T.; Sato, T.; Yan, Y.; Towata, S.; Chen, M. W.; Orimo, S. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 204013.
- (23) Minella, C. B.; Garroni, S.; Pistidda, C.; Barkhordarian, G.; Rongeat, C.; Lindemann, I.; Gutfleisch, O.; Jensen, T. R.; Cerenius, Y.; Christensen, J.; Baró, M. D.; Bormann, R.; Klassen, T.; Dornheim, M. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2497–2504.
- (24) Shaw, L. L.; Wan, X.; Hu, J. Z.; Kwak, J. H.; Yang, Z. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8089–8098.
- (25) Bösenberg, U.; Ravnsbæk, D. B.; Hagemann, H.; D’Anna, V.; Minella, C. B.; Pistidda, C.; Beek, W.; van; Jensen, T. R.; Bormann, R.; Dornheim, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15212–15217.
- (26) Lutterotti, L.; Scardi, P. *Appl. Crystallogr.* **1990**, *23*, 246–252.
- (27) Bennett, A. E.; Rienstra, C. M.; Auger, M.; Lakshmi, K. V.; Griffin, R. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6951–6958.
- (28) Geis, V.; Guttsche, K.; Knapp, C.; Scherer, H.; Uzun, R. *Dalton Trans.* **2009**, 2649–2884.
- (29) Stowe, A. C.; Shaw, W. J.; Linehan, J. C.; Schmid, B.; Autrey, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1831–1836.
- (30) Kentgens, A. P. M. *Geoderma* **1997**, *80*, 271–306.
- (31) Barkhordarian, G.; Jensen, T. R.; Doppiu, S.; Bösenberg, U.; Borgschulte, A.; Gremaud, R.; Cerenius, Y.; Dornheim, M.; Klassen, T.; Bormann, R. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2743–2749.
- (32) Jemmis, E. D.; Jayasree, E. G. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 816–824.
- (33) VanderHart, D. L.; Earl, W. L.; Garroway, A. N. *J. Magn. Reson.* **1981**, *44*, 306–401.
- (34) Hu, J. Z.; Kwak, J. H.; Yang, Z.; Wan, X.; Shaw, L. L. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3645–3648.
- (35) Li, H. W.; Kikuchi, K.; Nakamori, Y.; Miwa, K.; Towata, S.; Orimo, S. *Acta Mater.* **2008**, *56*, 1342–1347.
- (36) Soloveichik, G. L.; Gao, Y.; Rijssenbeek, J.; Andrus, M.; Kniajanski, S.; Bowman, R. C.; Hwang, S.-J.; Zhao, J. C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 916–928.
- (37) Zhao, J. C.; Knight, D. A.; Brown, G. M.; Kim, C.; Hwang, S.-J.; Reiter, J. W.; Bowman, R. C.; Zan, J. A.; Kulleck, J. G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2–11.
- (38) Caputo, R.; Garroni, S.; Olid, D.; Teixidor, F.; Suriñach, S.; Baró, M. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15093–15100.



# Experimental Evidence of $\text{Ca}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ Formation During Decomposition of a $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$ Based Reactive Hydride Composite

Christian Bonatto Minella,<sup>\*,†</sup> Sebastiano Garroni,<sup>†,‡</sup> David Olid,<sup>§</sup> Francesc Teixidor,<sup>§</sup> Claudio Pistidda,<sup>†</sup> Inge Lindemann,<sup>||</sup> Oliver Gutfleisch,<sup>||</sup> Maria Dolores Baró,<sup>‡</sup> Rüdiger Bormann,<sup>†</sup> Thomas Klassen,<sup>†</sup> and Martin Dornheim<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Institute of Materials Research, Materials Technology, Helmholtz-Zentrum Geesthacht Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH, Max Planck Str. 1, D-21502 Geesthacht, Germany

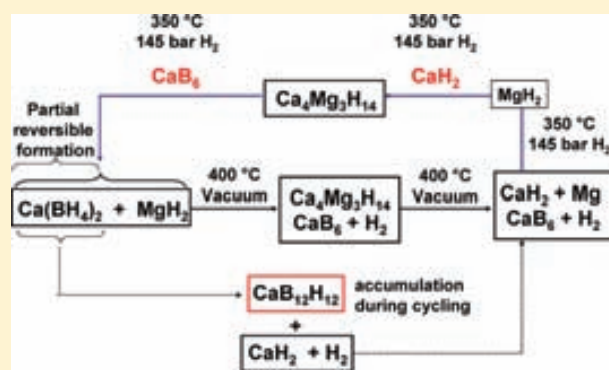
<sup>‡</sup>Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra, Spain

<sup>§</sup>Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC, Campus UAB, E-08193, Bellaterra, Spain

<sup>||</sup>IFW Dresden, Institute for Metallic Materials, Helmholtzstrasse 20, D-01069 Dresden, Germany

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The combination of  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  and  $\text{MgH}_2$  materials results in a composite with remarkable hydrogen storage properties. However, full reversibility upon the (re)hydrogenation reaction has not yet been achieved. The poor reversibility is shown to be linked to the formation of stable intermediate phases or side products upon decomposition. In this work, we show, for the first time, the clear experimental evidence of  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  among the decomposition products of a  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  composite. A combination of  $^{11}\text{B}$  Magic Angle Spinning–Nuclear Magnetic Resonance ( $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  MAS NMR), ex situ X-ray diffraction (XRD) and Rietveld analysis are presented. An assessment of the (de)hydrogenation and (re)hydrogenation reactions of  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  composite is reported. The experimental results provided in this work highlight the reasons for the limited reversibility observed in the  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  composite upon (re)hydrogenation.



## INTRODUCTION

Hydrogen is considered a promising future energy carrier due to its high abundance and its weight. In addition, its chemical energy per mass is the highest among all the chemical fuels. Solid state hydrogen storage is advantageous concerning safety and suitability compared to the liquid and compressed gas technology.<sup>1</sup>

Alkaline and alkaline earth metal tetrahydroborates offer high gravimetric and volumetric hydrogen densities which are among the key requirements set by the DOE (U.S. Department of Energy).<sup>2</sup> In the class of the promising materials for solid state hydrogen storage,  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  represents an ideal candidate, due to its high gravimetric (11.5 wt %) and volumetric ( $\sim 130 \text{ kg m}^{-3}$ ) hydrogen content.<sup>3</sup> Unfortunately, so far, most tetrahydroborates show rather sluggish kinetics and poor reversibility. The slow kinetics is linked to the high energy barrier that needs to be overcome to break or (re)form the strong B–H bond within the  $[\text{BH}_4]^-$  anion. The poor reversibility is correlated to the formation of stable intermediate phases or side products during decomposition whose existence has already been predicted or reported in several works.<sup>4–11</sup>

Barkhordarian et al.<sup>12</sup> as well as Vajo et al.<sup>13</sup> showed that when a metal hydride (metal = Na, Li, Ca) reacts together with  $\text{MgB}_2$ , instead of boron, during the synthesis of tetrahydroborates (e.g.,  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ,  $\text{NaBH}_4$  and  $\text{LiBH}_4$ ), the kinetic barrier is drastically reduced and full transformation can be achieved. The kinetic enhancement is linked to the peculiar layer structure of  $\text{MgB}_2$ .<sup>12</sup> However, upon desorption of  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$ ,  $\text{MgB}_2$  is not necessarily formed.<sup>14</sup> Kim et al.<sup>15</sup> reported  $\text{CaH}_2$ , Mg and  $\text{CaB}_6$  to be the decomposition products. The (re)absorption reaction, at 90 bar  $\text{H}_2$  and 350 °C for 24 h, led to the formation of  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  (yield of 60%) thus evidencing the important role of  $\text{CaB}_6$  for reversibility.<sup>15</sup> Barkhordarian et al.<sup>14</sup> estimated a standard enthalpy value of  $27.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$  for the reaction involving  $\text{MgB}_2$  and  $\text{CaH}_2$  as decomposition products (reaction 1). No details concerning temperature and pressure values are reported. By DFT (Density Functional Theory) method, Kim et al.<sup>15</sup> calculated it to be  $46.9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ . DFT calculations

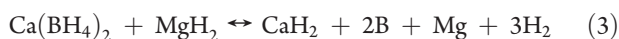
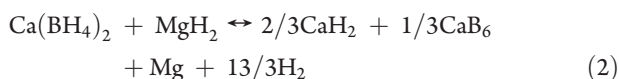
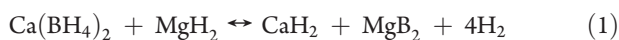
Received: May 17, 2011

Revised: July 7, 2011

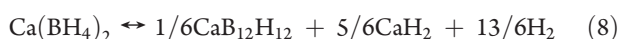
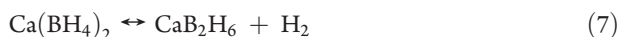
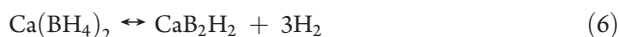
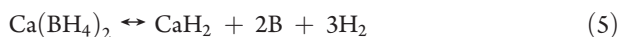
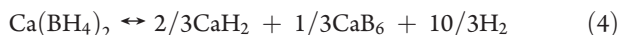
Published: August 02, 2011



for the decomposition reaction leading to  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{CaB}_6$ , and  $\text{Mg}$  (reaction 2), indicate a reaction enthalpy value of  $45 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ .<sup>15</sup> If boron is formed instead of  $\text{CaB}_6$  (reaction 3), then the calculated reaction enthalpy value is  $57.9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ .<sup>15</sup> The enthalpy values at 46.9, 45, and  $57.9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$  are calculated at  $25^\circ \text{C}$  and 1 bar  $\text{H}_2$  pressure. The decomposition paths involving formation of  $\text{MgB}_2$  and  $\text{CaB}_6$  upon hydrogen desorption should be the thermodynamically most favorable because the borides are exothermically formed.



In addition, for  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  itself, the following decomposition paths are possible and reported in literature:



Besides  $\text{CaH}_2$  and  $\text{H}_2$ , different boron compounds are reported in literature:  $\text{CaB}_6$ , B (boron),  $\text{CaB}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CaB}_2\text{H}_6$ , and  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$ .<sup>4,6,8,10</sup> The calculated enthalpies of reaction are  $37.04^{10}$ ,  $57.3^{15}$ ,  $31.09$ , and  $39.2^4$  or  $31.34^{10} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$  for reactions 4, 5, 7 and 8 respectively. These values are calculated at  $300 \text{ K}$  and 1 bar  $\text{H}_2$  pressure. For reaction 6, Zhang et al.<sup>10</sup> reports a reaction enthalpy value of  $68.51 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ , calculated at  $0 \text{ K}$  ignoring the zero-point energy.

The formation of species containing  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  was predicted to be likely during decomposition of tetrahydroborates and their chemical stability is known to be rather high.<sup>16</sup> However, their detection is difficult. The existence of several amorphous polymorphs of  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  during (de)hydrogenation reaction of  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  was predicted by Wang et al.<sup>8</sup> These phases have competing enthalpies of reaction ( $\Delta H^{\text{OR}} = 35.8 - 37.9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ ).<sup>8</sup>

Recently, Riktor et al.<sup>6</sup> and Lee et al.<sup>11</sup> observed the formation of  $\text{CaB}_2\text{H}_x$  ( $x = 2$ ) (reaction 6) and of  $\text{CaB}_m\text{H}_n$  phase, respectively. Zhang et al.<sup>10</sup> found the phase proposed by Riktor et al.<sup>6</sup> too unstable to be a decomposition product. DFT and PEGS (Prototype Electrostatic Ground-State) calculations performed by Zhang et al.<sup>10</sup> showed  $\text{CaB}_2\text{H}_6$  to be more likely (reaction 7). The decomposition enthalpy value of  $\text{CaB}_2\text{H}_6$  competes in energy with that of  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  within  $1 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>10</sup> However, this value is over the limit of accuracy of the DFT method itself.

In the aforementioned works, X-ray diffraction was mainly employed to detect the existence of intermediate phases but, because some of them might be in the amorphous state, diffraction does not always represent the proper tool. Since  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  Solid State Magic Angle Spinning—Nuclear Magnetic Resonance (MAS NMR) does not suffer this limitation, it will be used in this work.

To the best of our knowledge, this is the first time that the clear experimental evidence of  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  in the decomposition products of  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  composite is reported.  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  was synthesized by chemical method and measured by  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  MAS NMR. In order to investigate the influence of such stable intermediate phases upon cycling,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  MAS NMR analysis on the desorbed materials, up to the third hydrogen desorption, is also reported in this work.

## EXPERIMENTAL SECTION

$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  powder was purchased by Sigma-Aldrich. The powder consists of a mixture of low temperature  $\gamma$  (orthorhombic) and high temperature  $\beta$ - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  (tetragonal) polymorphs.  $\text{MgH}_2$ , purchased by Goldschmidt (purity 95%), was premilled in a stainless steel vial in argon atmosphere for 5 h using a Spex Mixer Mill (model 8000) and 10:1 as ball to powder ratio. One gram of powders, composed by commercial  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  and premilled  $\text{MgH}_2$ , were milled together for 5 h using a Spex Mixer mill (model 8000). The milling was performed in a stainless steel vial under argon atmosphere with 10:1 as ball to powder ratio (3 spheres of 3.5 g each one and 1 g of powder). All powder handling and milling was performed in an MBraun argon box with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{O}_2$  levels below 10 ppm to prevent contamination.

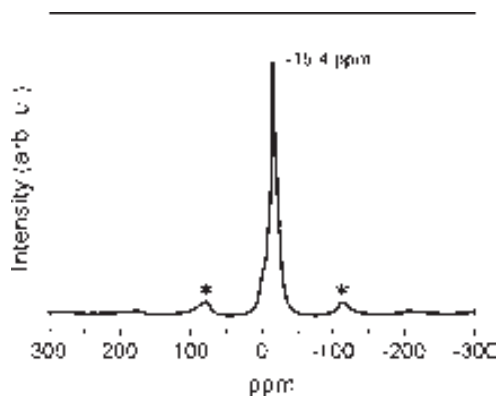
Sorption properties and kinetics were evaluated by volumetric measurements using a Sievert apparatus designed by Hydro Quebec/HERA Hydrogen Storage System. The milled powders were desorbed by heating from room temperature ( $25^\circ \text{C}$ ) to  $400^\circ \text{C}$  in static vacuum (2 kPa the starting pressure value) and afterward reabsorbed at  $350^\circ \text{C}$  and 145 bar  $\text{H}_2$  for 24 and 43 h, respectively.

Transmission X-ray diffraction measurements were performed in 0.7 mm capillaries on a Stoe Stadi P (Mo  $K\alpha_1$ ) in Debye—Scherrer geometry. The diffractometer is equipped with a curved Ge (111) monochromator and a  $6^\circ$  linear position sensitive detector with a resolution of about  $0.06^\circ 2\theta$  at full width-half-maximum (fwhm).

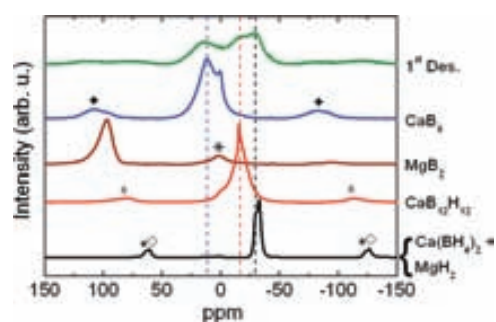
The MAUD software was used for the evaluation of abundance of phases by XRD patterns using Rietveld method.<sup>17</sup>

The calcium salt of dodecahydrododecaborate dianion was prepared from the corresponding sodium salt. It was synthesized with minor modifications of the procedure already reported in literature.<sup>18</sup> In order to exchange the sodium by calcium cation, an aqueous solution of the sodium salt was passed three times over a cation exchange column (cation exchange resin strongly acidic, minimum 2.0 meq/mL), charged with a 3 M solution of  $\text{CaCl}_2$ . The produced solution was evaporated and dried in vacuum overnight.

Solid state Magic Angle Spinning (MAS) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra were obtained using a Bruker Avance 400 MHz spectrometer with a wide bore 9.4 T magnet and employing a boron-free Bruker 4 mm CPMAS probe. The spectral frequency was 128.33 MHz for the  $^{11}\text{B}$  nucleus and the NMR shifts are reported in parts per million (ppm) externally referenced to  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ . The powder materials were packed into 4 mm  $\text{ZrO}_2$  rotors in an argon-filled glovebox and were sealed with tight fitting Kel-F caps. The one-dimensional (1D)  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  MAS NMR spectra were acquired after a  $2.7 \mu\text{s}$  single  $\pi/2$  pulse (corresponding to a radiofield strength of 92.6 kHz) and with application of a strong  $^1\text{H}$  signal decoupling by using the two-pulse phase modulation (TPPM) scheme. The spectra were recorded at a MAS spinning rate of 12 kHz. Sample spinning was performed using



**Figure 1.**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  MAS NMR spectrum at room temperature of  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$ . Side bands are indicated by the bold asterisks.



**Figure 2.**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  MAS NMR spectra measured at room temperature of  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  composite after first desorption at  $400^\circ\text{C}$  in vacuum (1st Des.) and reference compounds. Side bands are indicated by bold asterisk, open diamond, star, asterisk, and bold diamond.

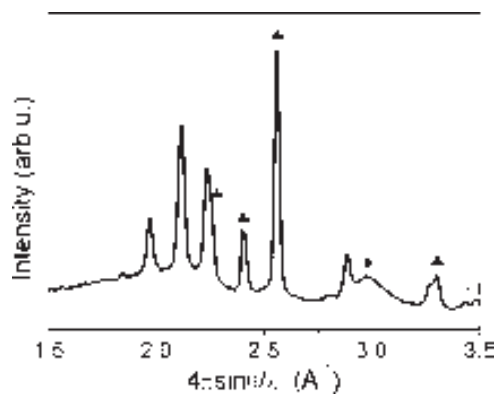
dry nitrogen gas. The recovery delay was set to 10 s. Spectra were acquired at  $20^\circ\text{C}$  (controlled by a BRUKER BCU unit).

## RESULTS AND DISCUSSION

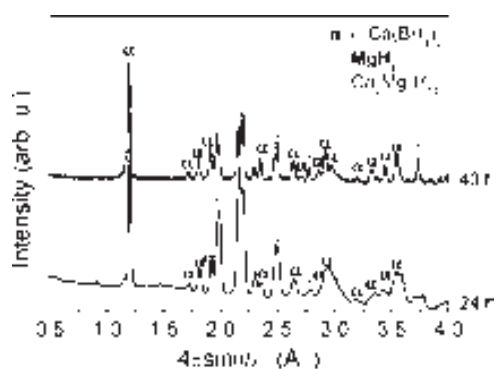
The  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  MAS NMR spectrum for the as-synthesized  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  is reported in Figure 1. A strong signal at  $-15.4$  ppm is visible. This value agrees well with the chemical shift already reported in literature for  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  species ( $-15.6$  ppm).<sup>7,19</sup> The shape of the peak evidences a certain crystalline status of the as synthesized  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$ .

The  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  MAS NMR spectrum for the milled  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  after first hydrogen desorption is reported in Figure 2 together with the spectra of selected reference compounds. Milled  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  exhibits two signals: at  $-30$  ppm, corresponding to the high temperature polymorph  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  (tetragonal)<sup>20</sup> and at  $-32$  ppm, belonging to the low temperature polymorph  $\gamma\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  (orthorhombic).<sup>20</sup> The different intensities of the peaks are linked to the abundance in the phase mixture.  $\text{MgB}_2$  shows a very pronounced peak around  $100$  ppm.<sup>7,21</sup> The  $\text{CaB}_6$  spectrum exhibits two lines, at  $+12$  and  $+0.75$  ppm, because of the two different boron sites in its structure.<sup>22</sup>

Three broad signals are visible in the spectrum of the desorbed material:  $+16$ ,  $-15.6$ , and  $-30$  ppm. The peak at  $+16$  and at  $-30$  ppm corresponds to  $\text{CaB}_6$  and to residual  $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$  respectively. The signal at  $-15.6$  ppm belongs to  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$ . The same value ( $-15.6$  ppm) was reported in literature by Hwang et al.<sup>7</sup> for  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  dissolved in water. Furthermore, the aforementioned



**Figure 3.** XRD pattern of desorbed  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  composite after hydrogen desorption at  $400^\circ\text{C}$  in vacuum.  $\text{CaH}_2$  (open circle);  $\text{Mg}$  (solid club);  $\text{MgO}$  (solid diamond).

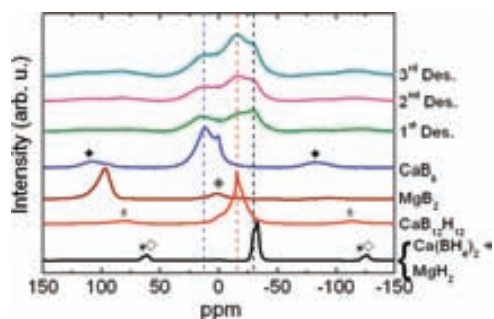


**Figure 4.** XRD spectra of (re)hydrogenated powders at  $350^\circ\text{C}$  and 145 bar  $\text{H}_2$  for 24 and 43 h.

three signals, for desorbed  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  with  $\text{NbF}_5$  and  $\text{TiF}_4$  additives, were recently presented.<sup>23</sup>

There is a slight difference in the chemical shift of the  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  reported in Figures 1 ( $-15.4$  ppm) and 2 (1st Des. spectrum;  $-15.6$  ppm). The values correspond to the  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  after chemical synthesis and after desorption of  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  composite, respectively. Due to the broader peak in the desorbed sample, the estimation of the chemical shift value was not straightforward. A fitting of the NMR signal (not reported here) was necessary in order to evaluate the exact value ( $-15.6$  ppm). The peak could broaden due to the disordered nature of the phase structure.<sup>7</sup> Such structural disorder, for the desorbed material, would contribute to explain why  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  cannot be detected by X-rays.

The presence of both  $\text{CaB}_6$  and  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  signals, in the  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra of the desorbed material (Figure 2), indicates that  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  simultaneously follows two decomposition paths (reactions 4 and 8). This is not surprising because of the rather similar reaction enthalpy values for the reactions leading to  $\text{CaB}_6$  ( $37.04 \text{ kJ mol}^{-1} \text{H}_2$ )<sup>10</sup> and  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  ( $39.2$  or  $31.34 \text{ kJ mol}^{-1} \text{H}_2$ )<sup>10</sup>, respectively. Although the decomposition path involving the exothermic formation of  $\text{MgB}_2$  (reaction 1) might represent a favorable process, no significant traces are found among the final products. This is comparable to the  $\text{LiBH}_4/\text{MgH}_2$  system where, under absence of hydrogen pressure, no  $\text{MgB}_2$  is formed at temperatures below  $450^\circ\text{C}$  as well.<sup>24</sup> Its detection should be unambiguous because its chemical shift ( $\sim 100$  ppm) lies in a range completely free of other signals.



**Figure 5.**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  MAS NMR spectra at room temperature of  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  composite after first (1st Des.), second (2nd Des.) and third (3rd Des.) hydrogen desorption at  $400^\circ\text{C}$  in vacuum. Side bands are indicated by bold asterisk, open diamond, star, asterisk, and bold diamond.

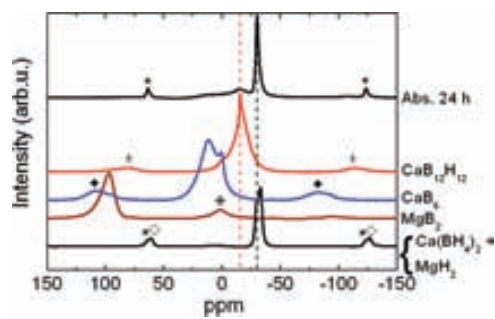
Instead, as shown in Figure 3, pure Mg is present among the final compounds. The XRD pattern also exhibits reflections of  $\text{CaH}_2$  and  $\text{MgO}$  (side product) phase. Even though the samples were handled in inert atmosphere, formation of  $\text{MgO}$  could not be avoided. This might be due to a leak present in the capillary used for the experiment.

When the desorbed materials ( $\text{CaH}_2$ ,  $\text{CaB}_6$ , Mg, and  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$ ) are (re)absorbed at  $350^\circ\text{C}$  and 145 bar  $\text{H}_2$  for 24 or 43 h, partial reversible formation of  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  is achieved. The XRD spectra are shown in Figure 4.

As the result of the (re)hydrogenation reaction,  $\text{MgH}_2$  and  $\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{H}_{14}$ <sup>25</sup> are formed. The latter is the product of the reaction between  $\text{CaH}_2$  and  $\text{MgH}_2$ . After (re)hydrogenation,  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  exists as  $\alpha$  polymorph, another low temperature modification.<sup>20</sup>  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  does not participate in any reaction due to its stability at these experimental conditions.<sup>26</sup> The relative abundance after 24 h reaction, calculated by Rietveld method, is 43 ( $\pm 5\%$  error), 27 ( $\pm 5\%$  error), and 30 wt % ( $\pm 5\%$  error) for  $\alpha$ - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ,  $\text{MgH}_2$  and  $\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{H}_{14}$ , respectively. After 43 h, they convert to 63 ( $\pm 5\%$  error), 26 ( $\pm 5\%$  error) and 11 wt % ( $\pm 5\%$  error). These values, for  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ , would lead to a final reversibility of 52 and 76%, after 24 and 43 h respectively. Unfortunately, these quantities are overestimated since they do not take into account the amount of amorphous or nanocrystalline  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$ .

In order to understand how the  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  composite is reversibly formed during absorption, it is important to focus on the aforementioned relative abundances. Even though the reaction time is extended (from 24 to 43 h),  $\text{MgH}_2$  maintains a constant value (from 26 to 27 wt %). While  $\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{H}_{14}$  is consumed (from 30 to 11 wt %),  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  increases its content (from 43 to 63 wt %). This can only be explained by the reaction between  $\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{H}_{14}$  and  $\text{CaB}_6$  to form  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$ , as already reported in literature.<sup>27</sup> Upon hydrogen absorption, the Mg combines with  $\text{H}_2$  to form  $\text{MgH}_2$  which quickly reacts with  $\text{CaH}_2$  to produce  $\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{H}_{14}$ . As inferred by the variation of the values of the relative abundance,  $\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{H}_{14}$  combines with  $\text{CaB}_6$  to form  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$ . Therefore, our findings are consistent with the hydrogenation mechanism proposed by Kim et al.<sup>27</sup>

With the purpose of better understanding the role of  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  during cycling of the material and whether it limits the reversible formation of  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  MAS NMR analysis were performed on samples after first, second, and third hydrogen desorption. The spectra are reported in Figure 5.



**Figure 6.**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  MAS NMR spectra at room temperature of  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  composite after first hydrogen (re)absorption at  $350^\circ\text{C}$  and 145 bar  $\text{H}_2$  for 24 h (Abs. Twenty-four h). Side bands are indicated by bold asterisk, open diamond, asterisk, bold diamond, star, and asterisk.

The same  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  MAS NMR spectra are observed for all the desorbed materials. All of them show three signals at +16,  $-15.6$ , and  $-30$  ppm belonging to  $\text{CaB}_6$ ,  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$ , and residual  $\beta$ - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ , respectively. XRD analysis reveals that pure Mg and  $\text{CaH}_2$  are also present among the final products. These results imply that, under these experimental conditions,  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  always follows the same two decomposition paths leading to the formation of  $\text{CaB}_6$  and  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$ . Figure 5 highlights the increase of the relative intensity of the  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  signal and therefore its quantity, during cycling compared to both signals of  $\text{CaB}_6$  and residual  $\beta$ - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ . This experimental evidence explains why  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  suffers limited reversibility. Once  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  is formed upon desorption, due to its high stability,<sup>8,10</sup> it does not participate in the reversible reaction to form  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ .  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  MAS NMR analysis, on the (re)absorbed powder (at 145 bar  $\text{H}_2$  and  $350^\circ\text{C}$  for 24 h) is reported in Figure 6. Besides the peak of  $\alpha$ - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ , the analysis still evidence the  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  signal contributing to explain its reluctance to react. Therefore, during desorption, the  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  composite decomposes into  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{CaB}_6$ , Mg, and  $\text{H}_2$ . Note that  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  is only formed during desorption. Of course, under the experimental conditions reported in this work, the reversible formation will always be partial due to the stable presence of  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$ .

## CONCLUSIONS

This work reports, for the first time, on the experimental confirmation of  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  among the decomposition products of  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  composite. Evidence of the two simultaneous decomposition paths for  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  (leading to both  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  and  $\text{CaB}_6$ ) upon (de)hydrogenation reaction, is showed. An assessment of the role of  $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$  during cycling and its counteractive effect during (re)hydrogenation reaction is performed. The hydrogen absorption mechanism observed in this work is consistent with the literature.

## ASSOCIATED CONTENT

**S Supporting Information.** This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*Phone: +49-(0)-4152-87-2689; Fax: +49-(0)-4152-87-2625; E-mail: [christian.bonato@hzg.de](mailto:christian.bonato@hzg.de).



## Present Addresses

<sup>†</sup>Dipartimento di Chimica, Università di Sassari and INSTM, Via Vienna 2, I-07100 Sassari, Italy

## ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to Marie-Curie European Research Training Network (Contract MRTN-CT-2006-035366/COSY) for the financial support. We thank the Servei de Resonància Magnètica Nuclear RMN at UAB for their technical assistance. S. G. thanks P. Nolis for useful discussions. The author M.D.B. was partially supported by ICREA ACADEMIA award. The authors F.T. and D.O. thank Generalitat de Catalunya 2009/SGR/279 and Spanish Ministry of Education CTQ2010-16237 for financial support. D.O. is enrolled in the PhD program of the UAB. D.O. thanks the Spanish Ministry of Education for an FPU grant. The authors (I.L. and O.G.) thank the European Union as well as the Free State of Saxony (ECEMP 13853/2379).

## REFERENCES

- (1) Dornheim, M. *Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrides*; Chapter in Handbook of Hydrogen Storage; edited by Hirscher, M., Wiley-VCH; New York 2010.
- (2) <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/index.html>
- (3) Buchter, F.; Łodziana, Z.; Remhof, A.; Friedrichs, O.; Borgschulte, A.; Mauron, Ph.; Züttel, A.; Sheptyakov, D.; Barkhordarian, G.; Bormann, R.; et al. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8042–8048.
- (4) Ozolins, V.; Majzoub, E. H.; Wolverton, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 230–237.
- (5) Riktor, M. D.; Sørby, M. H.; Chłopek, K.; Fichtner, M.; Buchter, F.; Züttel, A.; Hauback, B. C. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4939–4942.
- (6) Riktor, M. D.; Sørby, M. H.; Chłopek, K.; Fichtner, M.; Hauback, B. C. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2754–2759.
- (7) Hwang, S.-J.; Bowman, R. C., Jr.; Reiter, J. W.; Rijssenbeek, J.; Soloveichik, G. L.; Zhao, J.-C.; Kabbour, H.; Ahn, C. C. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3164–3169.
- (8) Wang, L.-L.; Graham, D. D.; Robertson, I. M.; Johnson, D. D. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20088–20096.
- (9) Caputo, R.; Garroni, S.; Olid, D.; Teixidor, F.; Suriñach, S.; Baró, M. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15093–15100.
- (10) Zhang, Y.; Majzoub, E.; Ozolins, V.; Wolverton, C. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 174107.
- (11) Lee, J. Y.; Ravnsbæk, D.; Lee, Y.-S.; Kim, Y.; Cerenius, Y.; Shim, J.-H.; Jensen, T. R.; Hur, N. H.; Cho, Y. W. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15080–15086.
- (12) Barkhordarian, G.; Klassen, T.; Dornheim, M.; Bormann, R. *J. Alloys Compd.* **2007**, *440*, L18–L21.
- (13) Vajo, J. J.; Olson, G. L. *Scr. Mater.* **2007**, *56*, 829–834.
- (14) Barkhordarian, G.; Jensen, T. R.; Doppiu, S.; Bösenberg, U.; Borgschulte, A.; Gremaud, R.; Cerenius, Y.; Dornheim, M.; Klassen, T.; Bormann, R. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2743–2749.
- (15) Kim, Y.; Reed, D.; Lee, Y.-S.; Lee, J. Y.; Shim, J.-H.; Book, D.; Cho, Y. W. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5865–5871.
- (16) Sivaev, I. B.; Sjöberg, S.; Bregadze, V. I.; Gabel, D. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3451–3454.
- (17) Lutterotti, L.; Matthies, S.; Wenk, H.-R.; Schultz, A. J.; Richardson, J. J. *Appl. Phys.* **1997**, *81* (2), 594–600.
- (18) Geis, V.; Guttsche, K.; Knapp, C.; Scherer, H.; Uzun, R. *Dalton Trans.* **2009**, *15*, 2687–2694.
- (19) Hermanek, S. *Chem. Rev.* **1992**, *92* (2), 325–362.
- (20) Filinchuk, Y.; Rönnebro, E.; Chandra, D. *Acta Mater.* **2009**, *57*, 732–738.
- (21) Pistidda, C.; Garroni, S.; Dolci, F.; Gil Bardaji, E.; Khandelwal, A.; Nolis, P.; Dornheim, M.; Gosalawit, R.; Jensen, T. R.; Cerenius, Y.; et al. *J. Alloys Compd.* **2010**, *508* (1), 212–215.
- (22) Mean, B. J.; Lee, K. H.; Kang, K. H.; Lee, M.; Rhee, J. S.; Cho, B. K. *Physica B* **2005**, 359–361, 1204–1206.
- (23) Bonatto Minella, C.; Garroni, S.; Pistidda, C.; Gosalawit-Utke, R.; Barkhordarian, G.; Rongeat, C.; Lindemann, I.; Gutfleisch, O.; Jensen, T. R.; Cerenius, Y.; et al. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2497–2504.
- (24) Bösenberg, U.; Ravnsbæk, D.; Hagemann, H.; D'Anna, V.; Bonatto Minella, C.; Pistidda, C.; van Beek, W.; Jensen, T. R.; Bormann, R.; Dornheim, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15212–15217.
- (25) Gingl, F.; Bonhomme, F.; Yvon, K.; Fischer, P. *J. Alloys Compd.* **1992**, *185*, 273–278.
- (26) Stavila, V.; Her, J.-H.; Zhou, W.; Hwang, S.-J.; Kim, C.; Ottley, L. A. M.; Udovic, T. *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 1133–1140.
- (27) Kim, Y.; Reed, D.; Lee, Y.-S.; Shim, J.-H.; Han, H. N.; Book, D.; Cho, Y. W. *J. Alloys Compd.* **2010**, *492*, 597–600.