

INTRODUCCIÓ

1. INTRODUCCIÓ

1.1. ANTECEDENTS HISTÒRICS

Malgrat que Alfred Stock descobrí els borans l'any 1909, no va ser fins 3 anys després quan va aparèixer la seva primera publicació sobre hidrurs de bor.¹ Des d'aleshores, l'interès per la química del bor ha anat creixent; una prova n'és que més endavant es considerà que els compostos B_5H_9 (líquid) i el $B_{10}H_{14}$ (sòlid) podien emprar-se com a combustibles per aeronaus. Com a conseqüència, EEUU i URSS invertiren quantitats econòmiques considerables per desenvolupar aquest camp de recerca. Malgrat que les investigacions no prosperaren, aquesta injecció econòmica va servir per establir unes bases sòlides d'aquesta nova rama de la química: la química del bor.

Més endavant, pels volts de 1960^{2,3,4} es sintetitzaren els primers carborans, clústers de bor polièdrics que incorporen àtoms de carboni en la seva estructura. En el moment de la seva aparició, van ser també nombroses les aplicacions proposades per aquests compostos.^{2,5}

L'activitat dins el camp de la química del bor però, va culminar l'any 1976 en que W.N. Lipscomb rebé el Premi Nobel de Química pels seus estudis sobre l'estructura dels borans.⁶

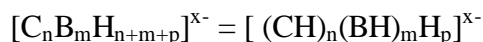
De tots els estudis realitzats se'n va poder concloure que els clústers de bor presenten una arquitectura molecular, un tipus d'enllaç i per tant, una química, poc convencional.⁷ Per aquest motiu, malgrat que des del seu descobriment fins a l'actualitat s'ha desenvolupat un important treball de recerca, encara no s'han establert unes regles que permetin predir el comportament químic d'un compost donat o de la síntesi d'un compost desitjat. Per tot això la recerca actual, a més d'interessar-se per les propietats d'aquests compostos i les seves aplicacions pràctiques, tracta de revelar al mateix temps els principis que en determinen el seu comportament.

1.2. GENERALITATS DE BORANS I CARBORANS

Alfred Stock, pioner de la química dels hidrurs de bor, va sintetitzar i caracteritzar sis borans: B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} i $B_{10}H_{14}$.¹ El seu estudi va ser suficient per predir que es tractava d'uns compostos molt diversos, especialment pel que fa a la seva estructura i enllaç, fet que augmentà l'interès cap a aquesta nova àrea de la química.

Actualment, es coneix un nombre elevat de borans o clústers formats per políedres de cares triangulars que contenen en cada vèrtex la unitat B-H. Els que presenten una estructura tancada i estequiometria $B_nH_n^{2-}$ s'anomenen *closo*-borans; els d'estructura oberta originats per la pèrdua d'un vèrtex reben el nom de *nido*-borans, B_nH_{n+4} i els originats per la pèrdua de dos o més vèrtexs s'anomenen *arachno*-borans, B_nH_{n+6} .⁸

Existeix un gran nombre de borans en els que un o més àtoms de bor han estat substituïts per heteroàtoms.^{2,8,9} No obstant, l'atenció de l'estudi d'aquests heteroborans s'ha centrat principalment en els carborans (o carbaborans), que són compostos que incorporen un o més àtoms de carboni en el clúster. La fórmula empírica d'aquests compostos correspon a:



essent n: nombre d'àtoms de carboni en els vèrtexs del clúster

m: nombre d'àtoms de bor en els vèrtexs del clúster

p: nombre d'àtoms d'hidrogen pont

Els clústers de carborà estan formats per políedres, oberts o tancats, de cares triangulars, als vèrtexs de les quals hi ha un àtom de bor o de carboni units *exoclúster* a un àtom d'hidrogen.¹⁰ A l'igual que els borans, els que presenten una estructura tancada s'anomenen *closo*-carborans, els d'estructura oberta originats per la pèrdua d'un vèrtex reben el nom de *nido*-carborans, i els originats per la pèrdua d'un mínim de dos vèrtexs s'anomenen *arachno*-borans.

Els clústers, ja siguin de borans o carborans segueixen uns requisits electrònics, coneguts com les regles de Wade, que han estat estudiats per científics com Wade, Rudolph, Mingos i Williams.^{9,10,11,12} Aquestes regles permeten predir l'estructura del clúster en funció del nombre d'electrons que el manté unit. Essent n el nombre de vèrtexs del políedre, si el nombre d'electrons que manté cohesionat el clúster és de $2n+2$ el compost té estructura *closo*, si és $2n+4$ es tracta d'un compost *nido* i si el nombre d'electrons és $2n+6$ l'espècie és *arachno*. Un vèrtex format per la unitat B-H aporta dos electrons al clúster, provinents de l'àtom de bor. Si el vèrtex està format per la unitat C-H o C-R participarà amb tres electrons, provenint de l'àtom de carboni, a l'esquelet del clúster.

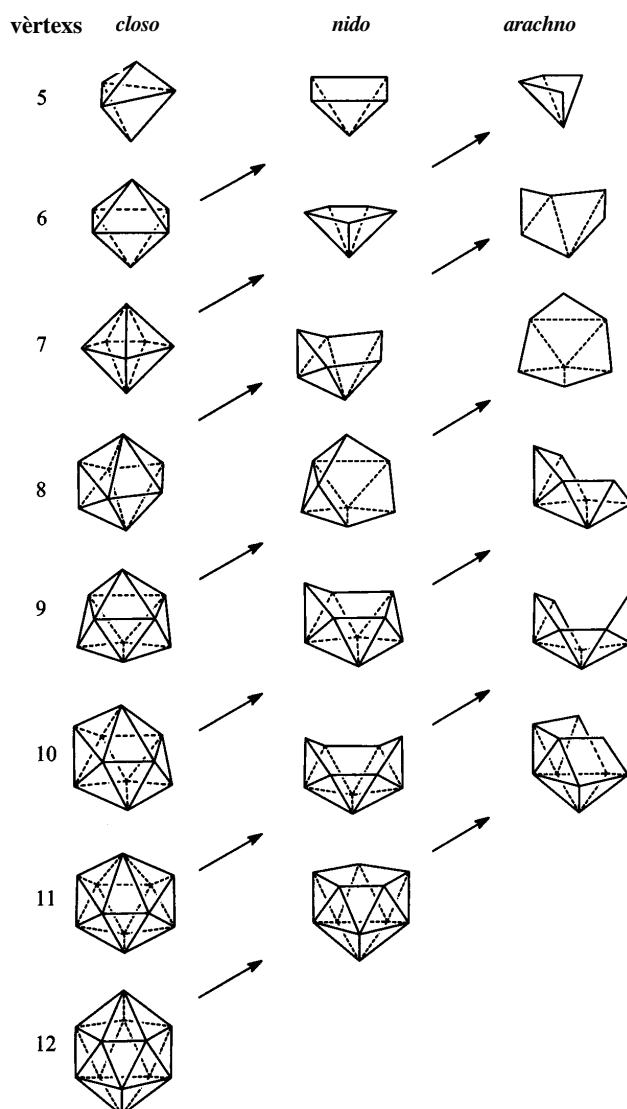


Figura 1.1. Principals xarxes de borans i heteroborans.

En la Figura 1.1 es mostra un esquema de les principals xarxes de borans i heteroborans.

Les columnes verticals de la figura anterior contenen els compostos *closo*, *nido* i *arachno* més comuns en la química dels borans. Les línies diagonals defineixen sèries d'estructures relacionades *closo*, *nido* i *arachno*: per eliminació del vèrtex més connectat de l'estructura *closo* s'obté la *nido*; si d'aquesta s'elimina el vèrtex més connectat de la cara oberta, s'obté l'*arachno*. En una mateixa línia horitzontal es passa d'una estructura *closo* a la *nido* i d'aquesta a l'*arachno*, conservant el nombre de vèrtexs, però reduint el clúster, o sigui, augmentant el nombre d'electrons que el manté unit.

D'entre tots els carborans, els més estudiats són els dicarba-*closo*-dodecaborans ($C_2B_{10}H_{12}$). Depenent de la posició relativa dels àtoms de carboni del clúster existeixen tres isòmers de posició: el 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà, anomenat també *o*-carborà, en el que els dos àtoms de carboni es troben en posició adjacent o *orto*; el 1,7-dicarba-*closo*-dodecaborà o *m*-carborà, en que els dos àtoms de carboni estan separats per un àtom de bor (posició relativa *meta*); i el 1,12-dicarba-*closo*-dodecaborà o *p*-carborà, en el que els dos àtoms de carboni estan en posició antípoda o *para*. (Figura 1.2)

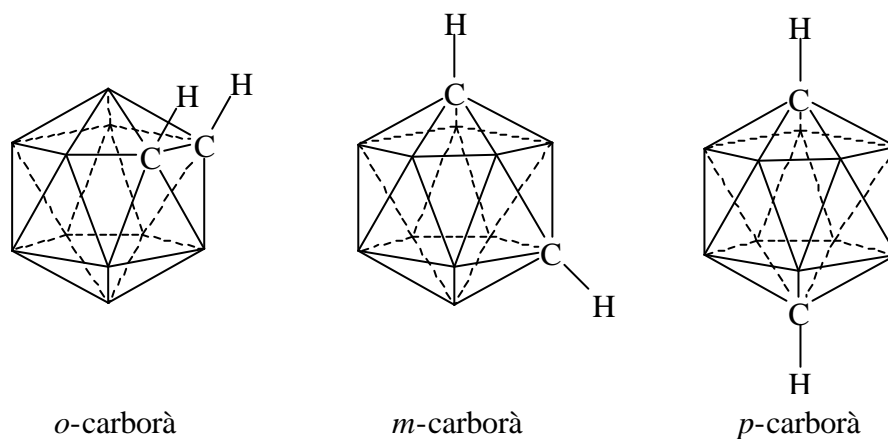
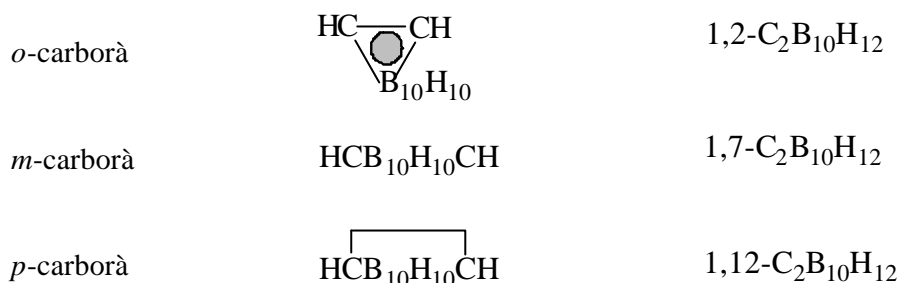


Figura 1.2. Estructura dels isòmers del dicarba-*closo*-dodecaborà. Els vèrtexs no assenyalats corresponen a grups B-H.

D'acord amb la nomenclatura de la I.U.P.A.C., els tres isòmers del dicarba-*closo*-dodecaborà es poden representar esquemàticament per les fórmules empíriques i els símbols següents:



Malgrat que els tres isòmers presenten un elevat interès degut a la facilitat de modular el seu comportament variant els grups units *exoclúster* als àtoms de bor o carboni, i també a la seva gran estabilitat, afavorida per la deslocalització electrònica en l'estructura icosaèdrica; l'isòmer àmpliament emprat és l'*o*-carborà. Aquest clúster és estable davant l'atac d'agents oxidants, alcohols i àcids forts i presenta una estabilitat tèrmica extraordinària.

Una de les característiques principals de l'*o*-carborà és que els àtoms d'hidrogen units als àtoms de carboni del clúster presenten una acidesa superior a la dels hidrògens units a bor, degut, en part, a la major electronegativitat del carboni respecte del bor (2.5 i 2.0 respectivament segons l'escala de Pauling). Aquest caràcter relativament àcid permet substituir-los fàcilment per metalls alcalins emprant bases com el *n*-BuLi o NaH.

Per altra banda, el major caràcter electronegatiu dels àtoms de carboni provoca una polarització sobre els enllaços C-B del clúster, deixant una menor densitat de càrrega sobre els àtoms connectats directament a ells, àtoms B3 i B6, enfront la resta d'àtoms de bor. (Figura 1.3) Per aquest motiu aquests dos àtoms de bor, presenten una major susceptibilitat a l'atac nucleofílic per part de bases de Lewis de manera que un d'aquests àtoms equivalents de bor amb menys densitat electrònica és eliminat del clúster.

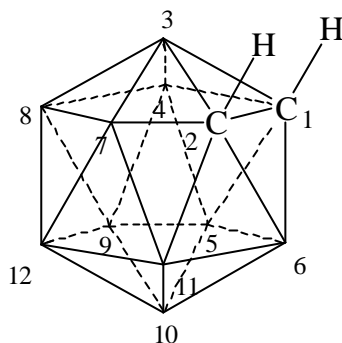


Figura 1.3. Numeració dels vèrtexs de l'*o*-carborà. Els vèrtexs no assenyalats corresponen a grups B-H.

Així doncs, malgrat la seva gran estabilitat química, el clúster d'*o*-carborà pot ser degradat controladament emprant generalment nucleòfils com el ió etòxid o el metòxid,^{13,14} o bé a través d'altres mètodes de degradació basats en la utilització de piperidina,^{15, 16} pirrolil,¹⁷ HNP(NMe₂)₃¹⁸ i CsF.¹⁹

Aquests reactius produeixen l'eliminació d'un àtom de bor del clúster, donant lloc a un nou clúster d'onze vèrtexs, nou d'ells ocupats per àtoms de bor, anomenat 7,8-dicarba-*nido*-undecaborat (1-). El procés es coneix com degradació parcial o decapitació del clúster *closo*. (Figura 1.4)

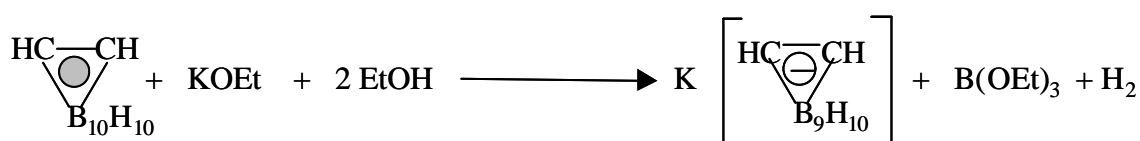


Figura 1.4. Esquema del procés de degradació parcial de l'*o*-carborà per part de l'anió etòxid.

L'espècie 7,8-dicarba-*nido*-undecaborat (1-) generada per degradació parcial del 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà conté el mateix nombre d'àtoms d'hidrogen que l'espècie *closo* de partida, ja que durant el procés només es produeix l'eliminació d'un fragment B⁺. (Figura 1.5)

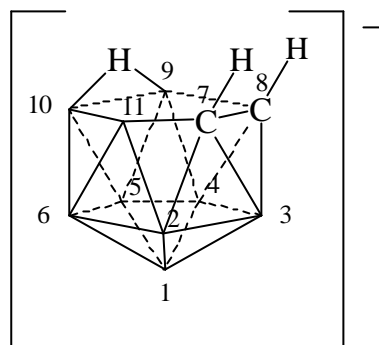


Figura 1.5. Esquema de l'anió 7,8-dicarba-*nido*-undecaborat (1-). Els vèrtexs no assenyalats corresponen a grups B-H.

El clúster resultant de la degradació té una cara pentagonal oberta C_2B_3 sobre la qual es situa l'àtom d'hidrogen "extra" formant un pont entre els àtoms de bor B(9)-B(10) i B(10)-B(11) quan el compost està en dissolució. En estat sòlid s'han realitzat estudis de difracció de raigs X que mostren que l'hidrogen pont està més unit al B(10) mantenint-se equidistant de B(9) i B(11).^{20,21} Aquest àtom d'hidrogen és suficientment àcid com per ser extret amb una base forta, formant-se un dianió anomenat dicarballur.^{14,22,23} (Figura 1.6)

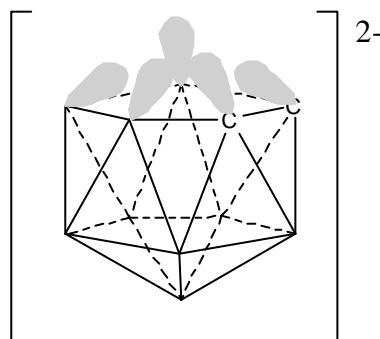


Figura 1.6. Representació esquemàtica de l'anió dicarballur.

En aquest dianió pot considerar-se que els àtoms que formen la cara pentagonal oberta C_2B_3 tenen orbitals híbrids sp^3 , dirigits vers la posició de l'àtom vacant. La combinació lineal d'aquests cinc orbitals atòmics dona lloc a cinc orbitals moleculars, tres d'ells enllaçants i dos antienllaçants. Els tres enllaçants estan ocupats per sis electrons deslocalitzats en el pla de la cara pentagonal, donant lloc a una situació comparable a la de l'anió ciclopentadienur. La semblança estructural i electrònica d'ambdós anions portà al descobriment dels metal·locarborans tipus sandwich.

1.3. BORANS SUBSTITUÏTS

Els borans d'estructura *closo*-[B_nH_n]²⁻ (n=6-12); [B₆H₆]²⁻,²⁴ [B₇H₇]²⁻,²⁵ [B₈H₈]²⁻,²⁵ [B₉H₉]²⁻,²⁶ [B₁₀H₁₀]²⁻,²⁷ [B₁₁H₁₁]²⁻,²⁶ [B₁₂H₁₂]²⁻,²⁷ es van sintetitzar per primer cop pels volts de 1960.

Les sals dels borans més grans com són el [B₁₀H₁₀]²⁻ i el [B₁₂H₁₂]²⁻ són particularment estables tant tèrmicament com davant d'atacs nucleofílics encara que són moderadament susceptibles a l'atac electrofílic. Això fa que es puguin considerar uns dels borans més estudiats des del seu descobriment.

De totes les derivatitzacions, l'halogenació és la més estudiada al llarg del present treball. Pel cas dels anions [B₁₀H₁₀]²⁻ i [B₁₂H₁₂]²⁻, reactius com el clor, brom, iode o bé N-iodosuccinimida desplacen els hidrògens del clúster pels corresponents halògens donant lloc als clústers perhalogenats: [B₁₂Cl₁₂]²⁻, [B₁₂Br₁₂]²⁻, [B₁₂I₁₂]²⁻, [B₁₀Cl₁₀]²⁻, [B₁₀Br₁₀]²⁻, [B₁₀I₁₀]²⁻ així com a les seves combinacions intermèdies.²⁸

Habitualment aquests compostos halogenats poden servir com a productes de partida per l'obtenció d'altres clústers substituïts. La irradiació dels derivats polihalogenats *closo*-[B₁₂X₁₂]²⁻ en aigua que conté CN⁻ produeix el desplaçament de l'halogen pel nucleòfil.²⁹ També s'han sintetitzat alquil i aril derivats del *closo*-[B₁₂H₁₂]²⁻ a través de l'acoblament del *closo*-[B₁₂H₁₁I]²⁻ amb reactius de Grignard mitjançant catàlisi per pal·ladi.³⁰ Els derivats obtinguts són en aquest últim cas importants per la seva semblança amb els àcids grassos ja que consten d'un cap carregat (clúster de bor) i una cua lipofílica (grup alquil). Això els permet ser incorporats a liposomes que per la seva banda són capaços de localitzar tumors fent que aquests clústers de bor ofereixin bones perspectives pel que fa al tractament de càncer amb la teràpia BNCT (Boron Neutron Capture Therapy).³¹

Existeixen borans funcionalitzats que es caracteritzen per posseir superfícies hidrofòbiques i alta estabilitat química. Aquests s'anomenen "borans camuflats". (Figura 1.7) Un exemple n'és el *closo*-[B₁₂(Me)₁₂]²⁻ que s'obté fent reaccionar l'anió [B₁₂H₁₂]²⁻ amb AlMe₃/MeI en absència de dissolvent.³²

En aquest compost el diàmetre de Van der Waals és semblant al del C_{60} . La posterior oxidació d'aquest borà dona lloc al paramagnètic *closo*- $\{B_{12}(Me)_{12}\}^{3-}$.

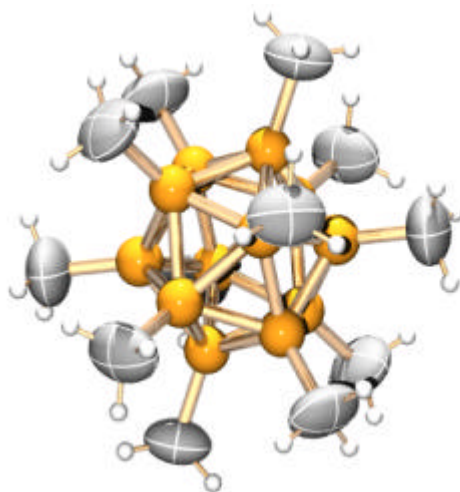


Figura 1.7. Estructura cristal·lina de *closo*- $[B_{12}(Me)_{12}]^{2-}$.

Dins la mateixa línia de recerca, Hawthorne i col·laboradors van publicar la síntesi de l'anió $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ que s'obté per reacció del compost *closo*- $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ amb peròxid d'hidrògen.³⁴

Malgrat que hi ha molta química descrita al voltant dels anions $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ i el $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ ja iniciada des del seu descobriment, aquest no és el cas dels borans com el $[B_6H_6]^{2-}$, pel qual la seva derivatització no va començar fins el 1984. Actualment encara no es coneixen molts derivats d'aquest anió i un dels motius sembla ser la seva dificultat de síntesi^{35,36,37} i que el seu rendiment total no supera el 20-25 %.^{35,36} Malgrat tot s'ha aconseguit halogenar-lo^{36,38} mitjançant una reacció en diferents etapes de l'anió $[B_6H_6]^{2-}$ amb els tres halogens (clor, brom, iode) en solució bàsica. Els rendiments però es troben solament pels vols del 15 %.

1.4. CARBORANS SUBSTITUÏTS EN L'ÀTOM DE BOR

1.4.1. Carborans substituïts en el bor amb halògens

El fet de que els clústers de carborà disposin de dos hidrògens àcids units a carboni, els fa aptes per a obtenir-ne derivats substituïts en aquestes posicions. El mètode més fàcil i més conegut consisteix en arrancar-los amb una base i en substituir nucleofílicament aquestes posicions per diferents grups que normalment són: alquilics, halògens i elements rics en electrons com ara sofre i fòsfor. D'aquesta manera, els vèrtexs B-H del clúster resten intactes.

La substitució en els bors però, no és tant comú donada la menor acidesa dels hidrògens units a ells. Per poder funcionalitzar-los generalment es duu a terme una substitució electrofílica sobre alguns d'aquests àtoms de bor, concretament els que es troben en la posició més llunyana dels àtoms de carboni degut a que la densitat de càrrega negativa sobre aquests és superior a la dels connectats simultàniament als dos carbonis.

Així doncs, les posicions 9 i 12 seguides de les 8 i 10, són les més susceptibles d'un atac electrofílic sobre el clúster de l'*o*-carborà. (Veure Figura 1.3) D'aquesta manera es sintetitzen compostos monohalogenats com ara el 9-Iodo-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà³⁹ en que el bor substituït es troba en la posició antípoda d'un dels carbonis i clústers dihalogenats dels que l'exemple més comú és el 9,12-X₂-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà (X=Cl, Br, I^{40,41}) que es sintetitza mitjançant l'halogenació electrofílica del clúster en presència de AlCl₃. Les posicions 8 i 10 també han estat halogenades pel mateix mètode.

Mentre que la perfluoració⁴² i la percloració⁴³ dels dicarbaborans són reaccions ja conegudes, la perhalogenació de l'*o*-carborà amb brom i iode no ha estat aconseguida fins al moment. El nombre màxim de posicions del clúster que s'han pogut iodar han estat vuit, concretament les posicions 4,5,7,8,9,10,11 i 12, és a dir, tots els vèrtexs B-H excepte el 3 i el 6, degut a que es troben connectats directament als dos àtoms de carboni.⁴⁴ Stanko i col·laboradors,⁴⁵ al 1966, ja predeien que les posicions 3 i 6 serien les menys susceptibles a l'atac electrofílic.

A banda de l'atac electrofílic, un altre mètode per funcionalitzar l'*o*-carborà es basa en la combinació de la degradació parcial del clúster (eliminació d'un àtom de bor) i la posterior inserció d'un nou vèrtex. El primer pas consisteix en tractar l'*o*-carborà amb una base que produeixi l'eliminació d'un àtom de bor del clúster, concretament el de la posició 3, generant l'espècie *nido* corresponent. Posteriorment, es tracta la sal de trimetilamoni del compost degradat amb *n*-BuLi generant el dianió *dicarballur*. L'última etapa és la de la inserció del nou vèrtex que regenerarà l'espècie *closo* substituïda en la posició 3. (Figura 1.8)

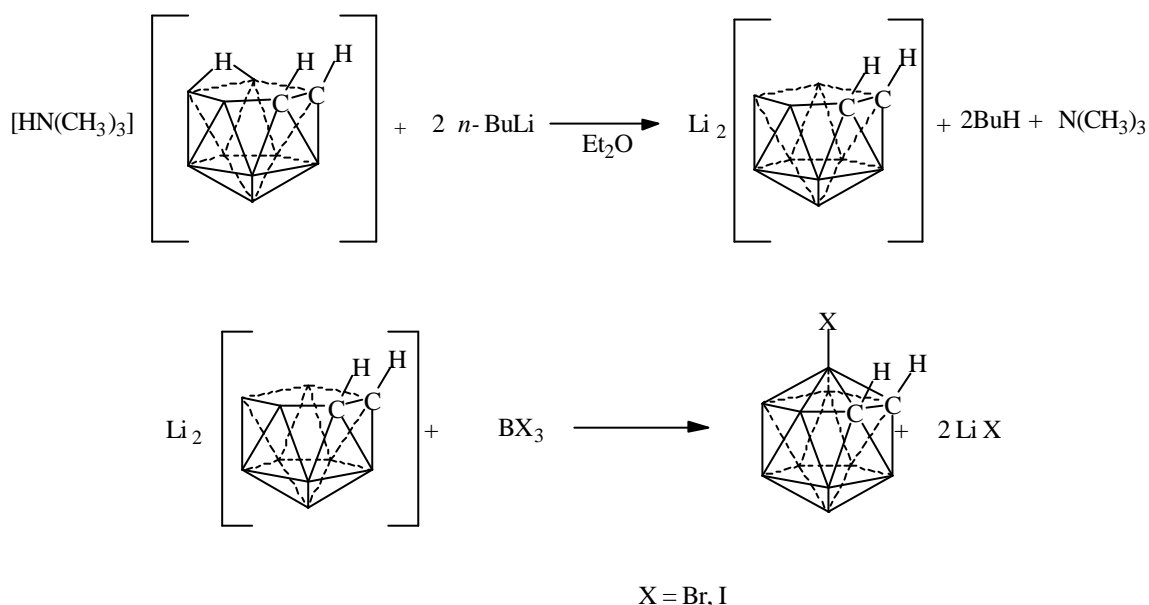


Figura 1.8. Síntesi dels compostos halogenats en posició 3.

Així s'ha obtingut el 3-Bromo-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà^{46,47} i el 3-Iodo-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà⁴¹ mitjançant la inserció d'un vèrtex B-Br o B-I provinents del $\text{Br}_3\text{B} \cdot \text{SEt}_2$ o bé del BI_3 respectivament. Aquest procés ha permès la síntesi de carborans substituïts en la posició 3, bor que, al estar connectat simultàniament als dos carbonis, no es substitueix per atac electrofílic i per tant, és una posició difícil d'obtenir-ne derivats.

També cal destacar un altre mètode existent per a la síntesi de derivats halogenats en posició 3 de l'*o*-carborà descrit per Zakharkin⁴⁸ que consisteix en preparar la sal de diazoni del 3-amino-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà i fer-la reaccionar amb HF, HCl (CuCl) i HBr per tal d'obtenir els carborans fluorat, clorat i bromat respectivament.

Pel que fa als monocarborans aniònics, considerats anions poc nucleofílics, hi figuren els clústers altament halogenats com ara són 1-R-CB₁₁X₁₁⁻ (X=F,⁴⁹Cl,⁵⁰Br,⁵⁰I^{50,44}) i també 1-H-CB₉X₉⁻ (X=Cl, Br, I),⁵¹ que disposen d'una estructura robusta amb la càrrega dispersa.

No només l'halogenació dels clústers *closo* dels carborans ha estat estudiada, sinó que també es troben descrits a la bibliografia diversos carborans halogenats d'estructura *nido* com ara són, entre d'altres: [7,8-I₂-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₀]⁻,⁵² [9,11-I₂-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₀]⁻,^{52,53} [9-I-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻,^{52,53} [5-I-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻,^{52,54} i [9,11-Br₂-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₀]⁻.⁵²

1.4.2. Carborans substituïts en en el bor amb altres grups

El fet de que el clúster de carborà tingui elevada simetria, alta estabilitat química i tèrmica el fa un bon candidat a formar part de macromolècules. Actualment és d'elevat interès científic dins el camp de la química del bor el fet de poder unir clústers de carborà ja sigui a través dels àtoms de carboni (directament a través d'enllaços C_{clúster}-C_{clúster}^{55,56} o bé emprant altres molècules^{57,58,59} o heteroàtoms^{60,61,62,63} com a vincles d'unió entre les caixes de carborà) o bé mitjançant la formació d'enllaços B-C.⁶⁴

Tanmateix, la derivatització del propi clúster de carborà, especialment en els àtoms de bor, mereix una especial atenció ja que és la font de compostos orientats a ser aplicats en diferents camps. Aquest objectiu es pot aconseguir per tres camins diferents:

- via derivats halogenats (per acoblament creuat amb reactius de Grignard o conversió en sals de carboranil(fenil)iodoni)
- via substitució electrofílica
- via combinació de degradació parcial – inserció.

Via derivats halogenats

La diversitat de carborans que han estat sotmesos a halogenació, dóna una idea de la importància d'aquest tipus de compostos de cara a obtenir-ne posteriorment derivats. Així doncs, per solucionar el problema de la relativament baixa reactivitat de l'enllaç B-I dels iodocarborans vers els nucleòfils,^{65,66} s'han desenvolupat diferents estratègies. Una d'elles es basa en l'acoblament creuat catalitzat per pal·ladi entre el carborà i una altra molècula (alquil o aril) formant un enllaç B-C. La segona consisteix en activar l'enllaç B-I convertint el iodur de carboranil en el corresponent carboranil(fenil)iodoni.

El primer tipus d'acoblament es duu a terme via reactius de Grignard. Zakharkin i els seus col·laboradors, publicaren un mètode per la conversió de 9-I-1,2-C₂B₁₀H₁₁ a 9-R-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (R = alquil o aril) via acoblament creuat entre el primer i el corresponent reactiu de Grignard, tot això catalitzat per [PdCl₂(PPh₃)₂].⁶⁷ (Figura 1.9) Més endavant, el grup de Jones, ha funcionalitzat el 9,12-I₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ utilitzant el mateix mètode que l'emprat per al compost monoiodat.⁴¹ Quatre anys més tard, Hawthorne introdueix una modificació en la reacció d'acoblament que consisteix en afegir CuI que actua com a cocatalitzador del [PdCl₂(PPh₃)₂].^{68,69} Aquesta modificació permet augmentar els rendiments de les reaccions d'acoblament.

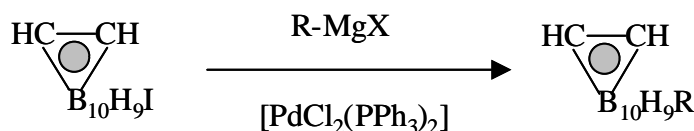


Figura 1.9. Esquema d'acoblament creuat amb reactius de Grignard.

La segona estratègia es basa en sotmetre el clúster iodat en qüestió a condensació oxidativa amb benzè en medi àcid.⁷⁰ (Figura 1.10) La sal de carboranil(fenil)iodoni obtinguda es susceptible a un substitució nucleòfila selectiva sota condicions suaus.⁷¹ D'aquesta manera Grushin et al. han aconseguit derivatitzar la posició 9 en l'*o*-carborà, la 9 en el *m*-carborà i la 2 en el *p*-carborà.⁷¹

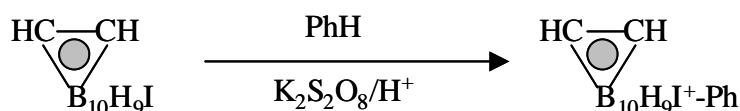


Figura 1.10. Esquema de formació de sals de carboranil(fenil)iodoni.

Via substitució electrofílica

Deixant a banda els mètodes de derivatització que parteixen de clústers halogenats, els carborans també poden ser substituïts electrofílicament. A l'igual que per als borans, existeix un cas en que la formació dels enllaços B-C és rellevant. És el cas dels compostos que s'anomenen "carborans camuflats". Aquest nom prové de que el clúster es troba envoltat de restes alquílics, generalment metils, que formen una capa lipofílica que els confereix una solubilitat excel·lent i alta estabilitat.⁷² Aquests carborans s'obtenen per alquilació electrofílica dels vèrtexs B-H de la caixa. Així, a l'igual que l'halogenació, el principal mètode de reacció dels vèrtexs B-H és l'atac d'agents electrofílics que donen lloc a l'alquilació. La per-B-metilació del *p*-carborà es va aconseguir fent-lo reaccionar amb triflat de metil i àcid triflic.⁷³ (Figura 1.11) Això no es va aconseguir pels altres dos isòmers *orto* i *meta* ni sota condicions de Friedel-Crafts emprant MeI/AlCl₃ sota les quals es van obtenir els clústers octametilats, en el cas de l'*orto* concretament el 4,5,7,8,9,10,11,12-octa-metil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà en que totes les posicions es troben substituïdes excepte els vèrtexs B3-H i B6-H adjacents a ambdós vèrtexs C-H.⁷⁴

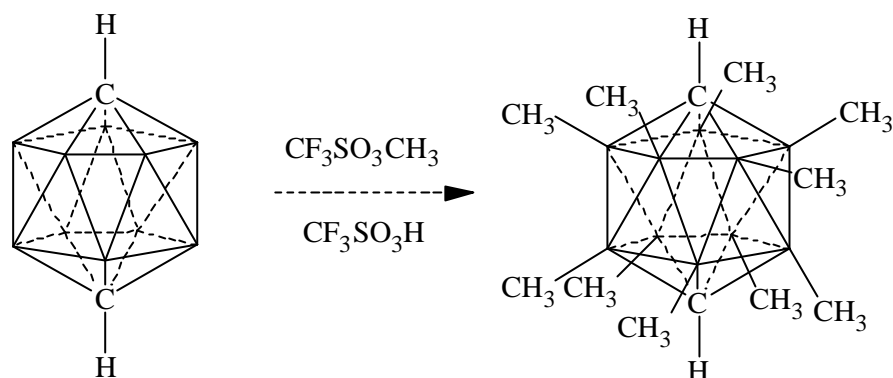


Figura 1.11. Esquema de la per-B-metilació del *p*-carborà.

Pel que fa als carborans aniònics i la seva derivatització per atac electrofílic, cal destacar el $[\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}]^-$ que es genera per reacció del $[\text{MeCB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ amb excés de triflat de metil en presència d'una base^{75,76} i l'anió $1\text{-H-CB}_{11}\text{R}_{11}^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) que s'obté per tractament del $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ amb excés de RBr a 200°C .⁷⁷ Aquests compostos així com el 1,12-dodecametil-dodecaborà tenen tamany molt semblants al del C_{60} .^{30,33,74,78,79}

Via combinació de degradació parcial-inserció

Finalment, com en el cas de l'halogenació, un mètode per obtenir derivats en la posició 3 de l'*o*-carborà consisteix en inserir un vèrtex B-R provenint de BRX_2 en la cara oberta d'un clúster *nido*. A través d'aquest mètode s'han pogut sintetitzar compostos com el 3-fenil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà.^{80,81}

1.5. APLICACIONS DELS CLÚSTERS DE BOR

La síntesi dels clústers de bor requereix la prèvia formació dels enllaços B-H i B-B a partir del limitat òxid de bor. És per aquest motiu que esdevenen de preu elevat i mostren una certa tendència de tant sols trobar aplicació pràctica en àrees en que no existeix cap altra alternativa.

No obstant, un gran nombre d'aplicacions han estat desenvolupades fins a l'actualitat amb resultats molt satisfactoris. Algunes d'aquestes aplicacions van lligades a les propietats dels clústers de bor, com son l'extraordinària hidrofobicitat dels anions dels clústers polièdrics; l'enorme estabilitat de les espècies polièdriques degut a la seva "aromaticitat" i la gran capacitat dels clústers oberts per formar complexos metàl·lics tipus sandwich.

Els clústers de bor s'han aplicat amb èxit a l'extracció selectiva de radionúclids de residus nuclears. L'anió tipus sandwich $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$, que es mostra extremadament estable en el medi àcid en que es troben els cations radiactius a extreure, va ser el primer utilitzat per aquest fi.⁸² Derivats d'aquest anió han permès l'extracció selectiva de ^{137}Cs i ^{90}Sr de residus nuclears mitjançant el seu pas de la fase aquosa a l'orgànica.⁸³

Els metàl·locarborans també es caracteritzen per tenir activitat catalítica front reaccions d'hidrogenació,⁸⁴ oligomerització⁸⁵ i reacció de doble sil·lilació.⁸⁶ Concretament, alguns roda- i rutenacarborans també s'han mostrat efectius en catàlisi homogènia en reaccions d'hidrogenació d'alquens terminals⁸⁷ i interns,⁸⁸ ciclopropanació⁸⁹ i addició de Kharasch de CCl_4 a olefines.⁹⁰

Els anions dels clústers de bor polièdrics presenten interès de cara a aplicacions com la d'estabilitzar alguns cations ja que es tracta d'anions poc nucleòfils i poc coordinants. Tenen la càrrega dispersa, baixa densitat de càrrega i són hidrofòbics. Un exemple és l'anió $[\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}]^-$.^{75,91}

Les aplicacions potencialment més importants dels compostos de bor són les de tipus mèdic. Concretament, una d'aquestes va associada a les propietats del bor com a element que forma part d'espècies deltaèdriques.

Es tracta de la tècnica BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) o bé teràpia de captura de neutrons, que va ser desenvolupada per Locher el 1936⁹² basant-se en la capacitat de l'isòtop de bor ^{10}B d'abundància natural 19.8% respecte al total, d'absorbir neutrons lents d'una font externa i alliberar partícules α . Així doncs, quan el ^{10}B capta els neutrons es forma un nucli excitat de ^{11}B , que per fissió genera ions $^4\text{He}^{2+}$ i $^7\text{Li}^{3+}$ altament energètics. (Figura 1.12) Aquests són els que en la seva trajectòria, que és d'aproximadament el diàmetre d'una cèl·lula, provoquen la mort cel·lular.

El procés biològic consisteix en enviar selectivament àtoms de ^{10}B a les cèl·lules cancerígenes ja que quan aquests es concentren al voltant d'un tumor, aquest podrà ser destruït per irradiació de neutrons lents i inofensius.

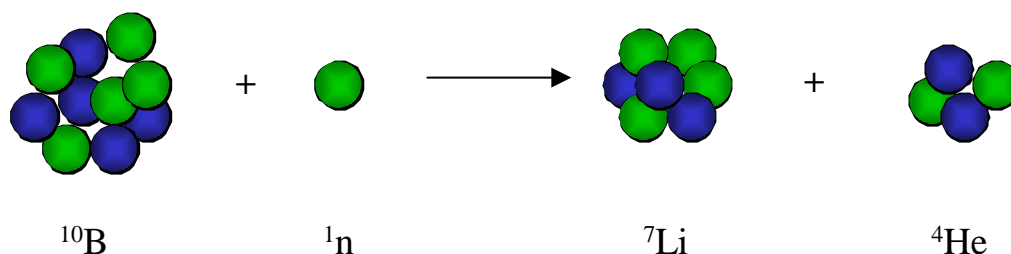


Figura 1.12. Esquema del procés de captura d'un neutró per part d'un àtom de bor.

Així doncs, la recerca en aquest camp està enfocada a espècies riques en ^{10}B que es puguin funcionalitzar amb grups que les permetin interaccionar amb el sistema bioquímic i unir-se a les cèl·lules cancerígenes sense afectar les sanes.⁷

Els compostos que han trobat ús en el camp de la BNCT, són el clorur de L-4-dihidroxiborilfenilalanina i el $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{-SH}$, però en els darrers 30 anys, s'han sintetitzat molts derivats del *closo*- $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, del *closo*- $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ i dels tres isòmers del dicarba-*closo*-dodecaborà per tal d'aconseguir compostos amb concentracions de ^{10}B terapèutiques i amb alta selectivitat per les cèl·lules tumorals.^{93,94} A més, els carborans icosaèdrics presenten com a avantatge que són estables, hidrofòbics i que tenen un alt contingut en àtoms de bor fet que els fa útils per a aquesta tècnica terapèutica.⁹⁵ Així, actualment s'estan incorporant dicarba-*closo*-dodecaborans a molècules orgàniques com ara amino àcids, pèptids i porfirines.^{96,94} Aquestes molècules serviran com a vehicles del carborà per dirigir-lo a diverses parts de l'organisme.

Finalment cal remarcar que donat que l'isòtop actiu per a aquesta teràpia és el ^{10}B que és el minoritari respecte al total, tots els compostos es poden sintetitzar a partir de carborans enriquits isotòpicament en ^{10}B obtenint així productes enriquits en aquest isòtop.^{97,98}

Una altra aplicació mèdica, en aquest cas dels clústers iodats, és que poden emprar-se com a agents de contrast en la tècnica de raigs X donada l'opacitat dels àtoms de iode davant aquest tipus de radiació. Gairebé tots els orificis i vasos de l'organisme són susceptibles de ser explorats per la injecció de medis de contrast radiopacs, que, com la pielografia, l'angiocardiografia, la mielografia i la venografia constitueixen mètodes valuosos de diagnòstic.

Constantment s'introdueixen en el mercat noves fórmules d'aquests medis de contrast. A l'actualitat es poden trobar més de 60 solucions iodades orgàniques solubles. Fins ara, els agents de contrast que s'utilitzen són generalment anells benzènics iodats en diverses posicions i els seus dímers. Es creu que els clústers iodats poden passar a substituir-los ja que els enllaços B-I són més forts que els enllaços C-I, i per tant, els clústers de carborà iodats són més estables davant de condicions tant químiques com biològiques. Aquests clústers a més presenten l'avantatge de que disposen de més posicions amb possibilitat de ser iodades.^{44,99}

Els borans i carborans també es poden sotmetre a un marcatge amb halògens radioactius obtenint compostos amb un elevat interès mèdic.¹⁰⁰

1.6. BIBLIOGRAFIA

- ¹ N. N. Greenwood, *Chem. Soc. Rev.*, **1992**, 21, 49.
- ² I. Shapiro, C. D. Good, R. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3837.
- ³ R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press New York, **1971**.
- ⁴ T. Onak, *Boron Hydride Chemistry*; E. L. Muetterties, Ed., Academic Press New York, **1973**, 349.
- ⁵ a) M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 1818; b) M. F. Hawthorne, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 100, 97.
- ⁶ W. N. Lipscomb, Nobel Prize Lecture, *Science*, **1977**, 196, 1047.
- ⁷ J. Plešek, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 269.
- ⁸ R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 67.
- ⁹ K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 1.
- ¹⁰ R. N. Grimes, *Carboranes, Metallocarboranes i Heteroboranes*, Comprehensive Organometallic Chemistry, **1982**, 1; 411; 459; 543.
- ¹¹ K. Wade, *Electron Deficient Compounds*, Nelson, **1971**.
- ¹² R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 9, 446.
- ¹³ R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1642.
- ¹⁴ M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. M. Garret, D. A. Owen, S. G. Schwerin, F. N. Tebbe, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 862.
- ¹⁵ F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, R. Nuñez, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 503, 193.
- ¹⁶ L. I. Zakharkin; V. S. Kirillova, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1975**, 2484.
- ¹⁷ a) M. Lamrani, S. Gomez, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *New J. Chem.*, **1996**, 20, 909; b) F. Teixidor, S. Gómez, M. Lamrani, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Organometallics*, **1997**, 16, 1278.
- ¹⁸ M. G. Davidson, M. A. Fox, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, A. Mackinnon, I. S. Neretin, K. Wade, *Chem. Commun.*, **1999**, 1649.
- ¹⁹ a) M. A. Fox, J. A. Hugh Mac Bride, K. Wade, *Polyhedron*, **1997**, 16, 2499; b) J. Yoo, J-V. Hwang, Y. Do, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 568.
- ²⁰ J. Buchanan, E. M. J. Hamilton, D. Reed, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 677.
- ²¹ X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, K. Nestor, M. Thornton-Pett, S. Hermanek, T. Jelínek, B. Stibr, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 681.
- ²² M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, D. V. Howe, R. L. Pilling, A. D. Pitts, M. Reintjes, L. F. Warren Jr, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 87.
- ²³ C. Viñas, J. Pedrajas, J. Bertran, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2482.
- ²⁴ J. L. Boone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 5036.
- ²⁵ F. Klanberg, D. R. Eaton, L. J. Guggenberger, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 1271.
- ²⁶ F. Klanberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1955.
- ²⁷ M. F. Hawthorne, A. R. Pitochelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5519.

- ²⁸ a) W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg.Chem.*, **1964**, 3, 159.
- ²⁹ S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 1899.
- ³⁰ T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg.Chem.*, **1998**, 37, 1544.
- ³¹ a) M. F. Hawthorne, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 950; b) M. F. Hawthorne, K. Shelly, *J. Neuro-Oncol.*, **1997**, 33, 55.
- ³² T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5601.
- ³³ T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Commun.*, **1999**, 2039.
- ³⁴ a) T. Peymann, A. Herzog, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 1061; b) T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1163.
- ³⁵ R. M. Kabbani, *Polyhedron*, **1996**, 15, 1951.
- ³⁶ W. Preetz, G. Peters, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1831.
- ³⁷ A. Heinrich, H. -L.Keller, W. Preetz, *Z. Naturforsch B*, **1990**, 45, 184.
- ³⁸ W. Preetz, J. Fritze, *Z. Naturforsch B*, **1984**, 39, 1472.
- ³⁹ J. S. Andrews, J. Zayas, M. Jones Jr., *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 3715.
- ⁴⁰ L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, *Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim.*, **1966**, 3, 575.
- ⁴¹ J. Li, C. M. Logan, M. Jones Jr., *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4866.
- ⁴² S. Kongpricha, H. Schroeder, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 2449.
- ⁴³ H. Schroeder, T. L. Heying, J. R. Reiner, *Inorg. Chem.* **1963**, 6, 1092; b) J. F. Sieckhaus, N. S. Semenuk, T. A. Knowles, H. Schroeder, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 2452.
- ⁴⁴ R. R. Srivastava, D. K. Hamlin, D. S. Wilbur, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 9041.
- ⁴⁵ V. I. Stanko, Y. T. Struchkov, A. I. Klimova, *Zh. Strukt. Khim.*, **1966**, 7, 629.
- ⁴⁶ J. S. Roscoe, S. Kongpricha, S. Papetti, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 6, 1561.
- ⁴⁷ J. Li, M. Jones Jr., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4162.
- ⁴⁸ I. Zakharkin, V. N. Kalinin, V. V. Gedymin, *J.Organomet. Chem.*, **1969**, 16, 371.
- ⁴⁹ S. M. Ivanova, S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3756.
- ⁵⁰ Z. Xie, C.-W. Tsang, E. T.-P. Sze, Q. Yang, D. T. W. Chan, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6444.
- ⁵¹ C. -W. Tsang, Q. Yang, E. T -P. Sze, T. C. W. Mak, D. T. W. Chan, Z. Xie, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3582.
- ⁵² G. K. Semin, L. I. Zakharkin, S. I. Kuznetsov, G. G. Zhigareva, E. V. Bryukhova, *Russ. J. Gen. Chem.*, **1998**, 68, 919.
- ⁵³ R. H. Pak, R. R. Kane, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 5355.
- ⁵⁴ M. A. Fox, K. Wade, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 573, 279.
- ⁵⁵ L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim*, **1973**, 1428.
- ⁵⁶ X. Yang, W. Jiang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9719.

- ⁵⁷ W. Jiang, D. E. Harwell, M. D. Mortimer, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg.Chem.*, **1996**, 35, 4355.
- ⁵⁸ a) H. M. Colquhoun, P. L. Herbertson, K. Wade, I. Baxter, D. J. Williams, *Macromolecules*, **1998**, 31, 1694; b) W. Clegg, W. R. Gill, J. A. Hugh Mac Bride, K. Wade, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1328.
- ⁵⁹ I. T. Chizhevsky, S. E. Johnson, C. B. Knobler, F. A. Gomez, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6981.
- ⁶⁰ H. Lee, M. Diaz, M. F. Hawthorne, *Tetrahedron Letters*, **1999**, 40, 7651.
- ⁶¹ X. Yang, C. B. Knobler, Z. Zheng, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7142.
- ⁶² a) C. Viñas, W. M. Butler, F. Teixidor, R. W. Rudolph, *Organometallics*, **1984**, 3, 503; b) R. Kivekäs, A. Romerosa, C. Viñas, *Crystallographica Section*, **1994**, C50, 638; c) R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 592, 22.
- ⁶³ X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 380.
- ⁶⁴ L. I. Zakharkin, U. S. kozlova, *Zh. Obshch. Khim.*, **1972**, 42, 476.
- ⁶⁵ V. V. Grushin, V. I. Bregadze, V. N. Kalinin, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1988**, 20, 1.
- ⁶⁶ L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **1971**, 2310.
- ⁶⁷ L. I. Zakharkin, A. I. Kovredou, V. A. Ol'shevskaya, Zh. S. Shaugumbekova, *J.Organomet. Chem.*, **1982**, 226, 217.
- ⁶⁸ Z. Zheng, W. Jiang, A. A. Zinn, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg.Chem.*, **1995**, 34, 2095.
- ⁶⁹ W. Jiang, C. B. Knobler, C. E. Curtis, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Inorg.Chem.*, **1995**, 34, 3491.
- ⁷⁰ V. V. Grushin, T. P. Tolstay, I. N. Lisichkina, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **1981**, 261, 456.
- ⁷¹ a) V. V. Grushin, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 529; b) V. V. Grushin, I. I. Demkina, T. P. Tolstaya, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1760; c) W. J. Marshall, R. J. Young Jr., V. V. Grushin, *Organometallics*, **2001**, 20, 523; d) V. V. Grushin, T. M. Schcherbina, T. P. Tolstaya, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 292, 105.
- ⁷² A. Herzog, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1552.
- ⁷³ W. Jiang, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1332.
- ⁷⁴ A. Herzog, A. Maderna, G. N. Harakas, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 4, 1212.
- ⁷⁵ B. T. King, Z. Janousek, B. Grüner, M. Trammell, B. C. Noll, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3313.
- ⁷⁶ B. T. King, B. C. Noll, A. J. McKinley, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 10902.
- ⁷⁷ C. –W. Tsang, Z. Xie, *Chem. Commun.*, **2000**, 1839.
- ⁷⁸ A. Herzog, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, A. Maderna, W. Siebert, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1045.
- ⁷⁹ K. Yaguchi, Y. Endo, *Tetrahedron Letters.*, **1999**, 40, 7351.
- ⁸⁰ W. Chen, J. J. Rockwell, C. B. Knobler, D. E. Harwell, M. F. Hawthorne, *Polyhedron*, **1999**, 18, 1725.
- ⁸¹ a) M. F. Hawthorne, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 4392; b) M. F. Hawthorne, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 896.

- ⁸² a) J. Rais, M. Kyrs, S. Hermánek, *Czech Patent 153 933*, **1974**; Chem. Abst. **1975**, 82 23370c; b) J. Rais, P. Selucky, M. Kyus, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1976**, 38, 1376.
- ⁸³ a) C. Viñas, S. Gomez, J. Bertran, F. Teixidor, J.–F. Dozol, H. Rouquette, *Chem. Commun.*, **1998**, 191; b) C. Viñas, S. Gomez, J. Bertran, F. Teixidor, J.–F. Dozol, H. Rouquette, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3640; c) C. Viñas, J. Bertran, S. Gomez, F. Teixidor, J. –F. Dozol, H. Rouquette, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 2849; d) C. Viñas, S. Gomez, J. Bertran, J. Barron, F. Teixidor, J.–F. Dozol, H. Rouquette, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 581, 188.
- ⁸⁴ M. S. Delaney, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 1341.
- ⁸⁵ D. J. Crowther, N. C. Baenziger, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1455.
- ⁸⁶ a) Y. Kang, J. Lee, Y. K. Kong, S. O. Kang, J. Ko, *Organometallics*, **2000**, 19, 1722; b) Y. Kang, J. Lee, Y. K. Kong, S. O. Kang, J. Ko, *Chem. Commun.* **1998**, 2343.
- ⁸⁷ F. Teixidor, M. A. Flores, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 2388.
- ⁸⁸ F. Teixidor, M. A. Flores, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *J. Am. Chem.Soc.*, **2000**, 122, 1963.
- ⁸⁹ a) A. Demonceau, F. Simal, A. F. Noels, C. Viñas, R. Nuñez, F. Teixidor, *Tetrahedron letters*, **1997**, 38, 45, 7879; b) A. Demonceau, F. Simal, A. F. Noels, C. Viñas, R. Nuñez , F. Teixidor, *Tetrahedron Letters*, **1997**, 38, 23, 4079; c) O. Tutusaus, S. Delfosse, A. Demonceau, A. F. Noels, R. Nuñez, C. Viñas, F. Teixidor, *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 983.
- ⁹⁰ F. Simal, S. Seville, A. Demonceau, A. F. Noels, R. Nuñez, M. Abad, F. Teixidor, C. Viñas, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 5347.
- ⁹¹ S. H. Strauss, *Chem.Rev.*, **1993**, 93, 927.
- ⁹² a) G. L. Locher, *Am. J. Roentgenol, Radium. Ther.*, **1936**, 36,1; b) H. Hatanaka, *Borax. Rev*, **1991**, 9, 5.
- ⁹³ a) J. K. Prashar, D. E. Moore, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, **1993**, 1051; b) P. Lindström, L. Naeslund, S. Sjöberg, *Tetrahedron Letters*, **2000**, 41, 751; c) C .J. Chen, R. R. Kaner, F. J. Primus, G. Szalai, M. F. Hawthorne, J. E. Shively, *Bioconjugate Chem.*, **1994**, 5, 557.
- ⁹⁴ M. G. H. Vicente, D. J. Nurco, S. J. Shetty, C. J. Medforth, K. M. Smith, *Chem. Commun.*, **2001**, 483.
- ⁹⁵ M. F. Hawthorne, A. Maderna, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3421.
- ⁹⁶ J. J. Schaeck, S. B. Kahl, *Inorg.Chem.*, **1999**, 38, 204.
- ⁹⁷ R. A. Kasar, G. M. Knudsen, S. B. Kahl, *Inorg.Chem.*, **1999**, 38, 2936.
- ⁹⁸ L. Adams, S. N. Hosmane, J. E. Eklund, J. Wang, N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7292.
- ⁹⁹ C. T. Peng, *Burguer's Medicinal Chemistry*; M. E. Wolff, Ed, John Wiley and Sons, New York, **1981**, 3, 61,1139.
- ¹⁰⁰ a) A. Putschew, S. Wischnack, M. Jekel, *The Science of the Total Environment*, **2000**, 255, 129; b) D. S. Wilbur, *Bioconjugate. Chem.*, **1992**, 3, 6, 433; c) R. J. Paxton, B. G. Beatty, A. Varadarajan, M. F. Hawthorne, *Bioconjugate Chem.*, **1992**, 3, 241. d) V. Tolmachev, J. Kozirowski, I. Sivaev, H. Lundqvist, J. Carlsson, A. Orlova, L. Gedda, P. Olsson, S. Sjöberg, A. Sundin, *Bioconjugate Chem.*, **1999**, 10, 338.

OBJECTIUS

2. OBJECTIUS

Malgrat que hi ha molta química descrita al voltant dels borans i dels carborans, la falta de mètodes sintètics així com en alguns casos la seva dificultat, fa palesa la manca de clústers substituïts en els àtoms de bor. Concretament en el cas de l'*o*-carborà, el fet de que disposi de dos hidrògens àcids units als àtoms de carboni, el fa apte per a obtenir-ne derivats substituïts en aquestes posicions. La substitució en els bors però, no és tant comú donada la menor acidesa dels hidrògens units a ells. Per poder funcionalitzar-los generalment es duu a terme una substitució electrofílica que tant sols és efectiva sobre els àtoms de bor més llunyans dels àtoms de carboni, restant les posicions directament connectades a ambdós àtoms de carboni, B3 i B6 sense substituir.

Donada la dificultat de substituir aquestes dues posicions amb menys densitat de càrrega negativa que la resta així com el fet de que fins al moment no ha estat possible la iodació o la metilació de tots els àtoms de bor del clúster d'*o*-carborà, els objectius que es plantegen en el present treball són:

- 1.- Desenvolupar un nou mètode de síntesi ràpid i amb alt rendiment de *closo*-borats halogenats aniònics.
- 2.- Síntesi i caracterització de carborans halogenats en la posició 3 del clúster d'*o*-carborà així com en les posicions 3 i 6. Estudi de la reactivitat de l'enllaç B-I davant reactius de Grignard, enfront la formació de sals de (fenil)iodoni, davant de reacció amb metalls i enfront la degradació parcial.
- 3.- Síntesi i caracterització de derivats de l'*o*-carborà per-B-substituïts, tant iodats com metilats. Estudis d'acidesa per als clústers iodats i de la influència dels grups metil units als àtoms de bor en la càrrega total del clúster.
4. Síntesi i caracterització de *nido*-carborans per-B-halogenats.
5. Estudi de l'aplicació de carborans iodats en el camp del radiomarcatge.