

## **RESULTATS I DISCUSSIÓ**

### 3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

#### 3.1. SÍNTESI DE *CLOSO*-BORATS PERHALOGENATS ANIÒNICS: $[\text{B}_6\text{I}_6]^{2-}$ i $[\text{B}_6\text{Br}_6]^{2-}$

Els complicats mètodes de síntesi de borats que en molts casos parteixen del perillós diborà i el fet de que els rendiments siguin baixos i es necessitin diverses etapes de separació, fan que els borats generalment només trobin aplicació en camps com el de la BNCT, en que el fet de que el compost disposi d'àtoms de bor és una condició indispensable. Aquest és el cas d'alguns borats que han estat estudiats per determinar l'efecte de la càrrega sobre la seva retenció en l'organisme.<sup>1,2</sup> Així doncs, si es desenvolupés un mètode alternatiu de síntesi simple i ràpid per l'obtenció d'aquests clústers seria més fàcil trobar-ne aplicació pràctica.

En el cas del *closo*-borat  $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ , el nombre de reaccions per arribar a obtenir-lo és alt<sup>3,4</sup> i el seu rendiment es troba al voltant del 5 % i, malgrat que recentment ha estat publicada una síntesi d'un sol pas, només ha permès augmentar el rendiment fins a un marge de 20-25%.<sup>5</sup>

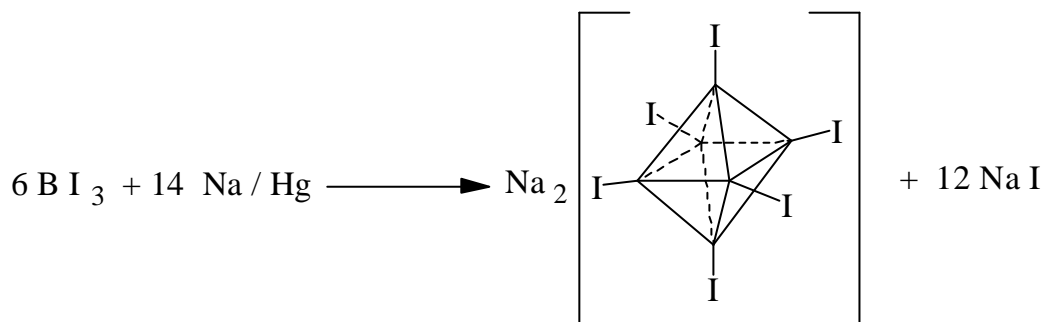
És per aquest motiu que la química dels derivats de  $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$  no va començar a desenvolupar-se fins al 1984. Actualment però, processos com el d'halogenació que dóna un rendiment total d'aproximadament el 15%, encara no es troben del tot optimitzats.<sup>5,3</sup>

Per solucionar aquest "buit" sintètic s'ha desenvolupat un nou mètode per l'obtenció de borats halogenats que pot ser extensible a la síntesi d'altres derivats.

Shore i col·laboradors van reduir  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  amb  $\text{M}/\text{Hg}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )<sup>6</sup> en THF obtenint  $\text{M}[\text{B}_3\text{H}_8]$ . De forma semblant, Hough, Edwards i Mc. Elroy prepararen  $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$  per reducció de  $\text{B}_2\text{H}_6$  amb  $\text{Na}/\text{Hg}$  en èter. En cap cas es va obtenir però un borat amb un nombre d'àtoms de bor superior a tres. A més a més, si la sal sòdica d'aquest anió,  $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8]$ , es feia reaccionar amb  $\text{BF}_3$  o bé  $\text{BCl}_3$  no s'obtenia  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ , a diferència de la sal  $[\text{NEt}_4][\text{B}_3\text{H}_8]$  que sí que reaccionava.<sup>6</sup> Aquest fet per tant, podria haver estat degut a la presència d'èter en la sal sòdica.

Aquest fet va ser el punt de partida per l'elaboració del nou mètode de síntesi de clústers mitjançant la reducció de monoborans. Partint d'aquest punt es va provar de sintetitzar  $[\text{B}_n\text{F}_n]^{2-}$  a partir de  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Amb aquesta finalitat es va fer reaccionar  $\text{BF}_3$  amb amalgama Na/Hg (1.2% p/p).<sup>7</sup> El seguiment dels experiments per  $^{11}\text{B}$ -RMN i MALDI-TOF van demostrar que no hi havia reacció. Seguidament es va repetir la reacció amb  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  i Na/Hg. En un baló Schlenk situat en un bany de  $-63^\circ\text{C}$ , 2.8 ml de  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  (1M) es varen afegir sobre 12.65 g de Na/Hg. Un cop finalitzada l'addició el sistema es va deixar a temperatura ambient. Al cap d'una hora l'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN d'una alíquota del cru de reacció va confirmar l'existència de dues espècies en solució,  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  i  $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8]$  en una relació 3/1. La total conversió a  $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8]$  va ser aconseguida després d'un total de 3 h a temperatura ambient.

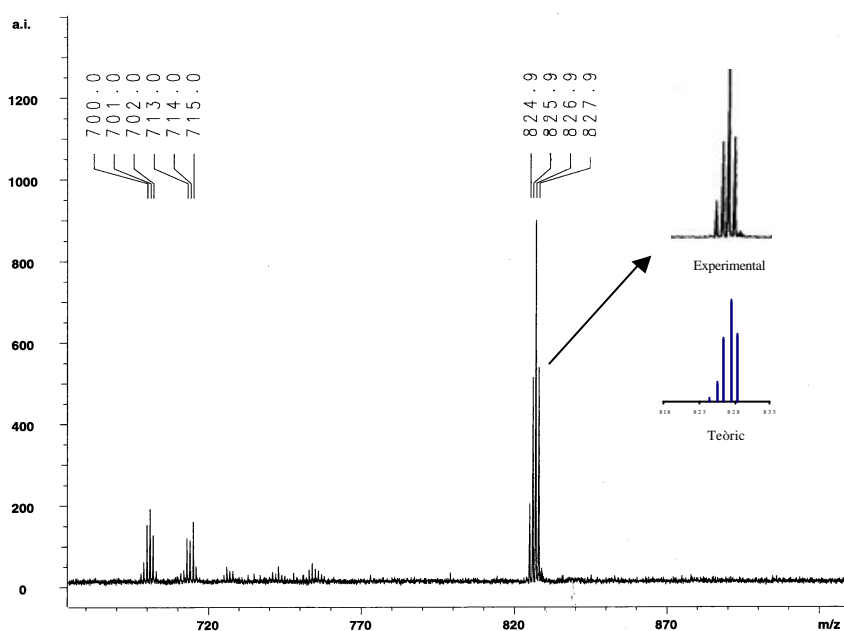
En base a aquests resultats es va pensar que al formar-se el  $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$  i no un borat amb un nombre d'àtoms de bor superior, el que succeïa es que la presència del dissolvent en el medi de reacció, com es el cas de  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  i el  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ , competia amb el creixement del clúster. Per evitar la influència de l'èter, es va partir de borans halogenats que no es trobessin formant aductes com són el  $\text{BBr}_3$  i el  $\text{BI}_3$ .



**Figura 3.1.** Esquema de la síntesi de  $\text{Na}_2[\text{B}_6\text{I}_6]$ .

Així,  $\text{BI}_3$  (1.0 g, 2.6 mmol) en hexà sec (20 ml) sota corrent de nitrogen es diposita sobre 12 g de Na/Hg en un Schlenk que es troba en un bany a  $-63^\circ\text{C}$ . El cru es deixa agitant durant 1h a temperatura ambient. Després d'evaporar el dissolvent el residu s'extreu amb THF sec (30 ml). Finalment es filtra i el dissolvent s'evapora i s'afegeixen 10 ml d'aigua sobre el residu. El  $[\text{B}_6\text{I}_6]^{2-}$  es precipita amb  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$  obtenint  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_6\text{I}_6]$ , **1**. (0.40 g, 95%) (Figura 3.1)

L'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN del producte obtingut mostra un sol pic a  $-24.8$  ppm que correspon al desplaçament químic tabulat de  $^{11}\text{B}$ -RMN per al dianió  $[\text{B}_6\text{I}_6]^{2-}$ .<sup>8</sup> L'anàlisi de MALDI-TOF presenta una envoltant de pics prop de  $m/z$  827 separats per 1.0 unitats que coincideix amb la presència de l'espècie monoaniònica  $[\text{B}_6\text{I}_6\text{H}]^-$ . La Figura 3.2 mostra també que la distribució experimental coincideix amb la simulada per l'anió  $[\text{B}_6\text{I}_6\text{H}]^-$ , fet que significaria que el compost dianiònic hauria agafat un protó durant l'experiment.



**Figura 3.2.** MALDI-TOF de l'espècie  $[\text{B}_6\text{I}_6\text{H}]^-$ . Comparació de les distribucions teòrica i experimental.

La mateixa síntesi es va dur a terme per al  $\text{BBr}_3$ , obtenint-se rendiments de  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_6\text{Br}_6]$ , **2** del 92 %. Finalment, una mescla de  $\text{BI}_3$  i  $\text{BBr}_3$  en la proporció 1:1 es va dipositar sobre  $\text{Na}/\text{Hg}$  i un cop finalitzada la reacció, els experiments de MALDI-TOF van mostrar l'existència de mescles de  $[\text{B}_6\text{I}_5\text{Br}]^{2-}$  i  $[\text{B}_6\text{I}_4\text{Br}_2]^{2-}$ . Cal destacar que ni el  $[\text{B}_6\text{I}_6]^{2-}$  ni el  $[\text{B}_6\text{Br}_6]^{2-}$  estaven presents en la mescla final, fet que pot ser degut al ràpid intercanvi que pateixen el  $\text{BI}_3$  i el  $\text{BBr}_3$  formant  $\text{BIBr}_2$  i  $\text{BI}_2\text{Br}$ .<sup>9</sup>

## 3.2. SÍNTESI, CARACTERITZACIÓ I REACTIVITAT DE CARBORANS HALOGENATS EN LA POSICIÓ 3 DEL CLÚSTER D'*O*-CARBORÀ

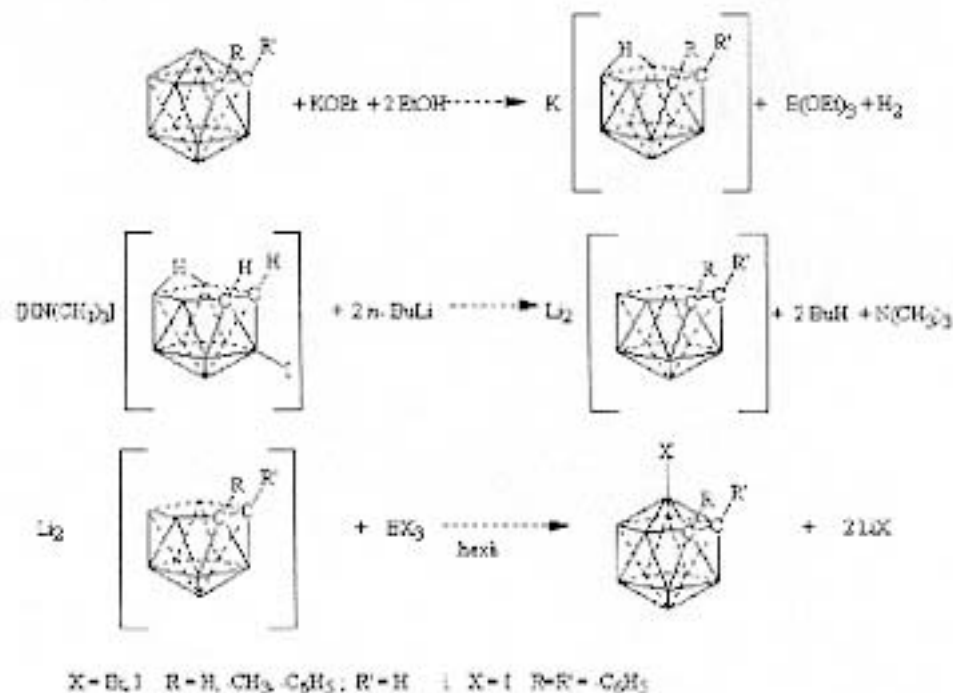
### 3.2.1.- Síntesi i caracterització de carborans halogenats en la posició 3 del clúster d'*o*-carborà

En els darrers anys, les publicacions en les quals es descriuen nous clústers de borans o bé de carborans que incorporen halògens, han estat nombroses.<sup>10,11,12,13,14</sup> Aquest fet es deu a la versatilitat i gran nombre d'aplicacions que s'esperen d'aquests tipus de compostos i dels derivats que se'n poden obtenir a partir d'ells.

Una gran part del present treball es centra en la síntesi de clústers halogenats i de clústers substituïts a partir del 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà (*o*-carborà). En aquest últim, la facilitat de substituir els àtoms de carboni és superior a la dels àtoms de bor. És per això que existeixen molts clústers C-substituïts i en canvi, es fa palesa una certa manca de compostos B-substituïts.

Com s'ha vist en el capítol d'Introducció, una forma d'halogenar els àtoms de bor del clúster de 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> consisteix en un atac electrofílic per part de l'halogen sobre el clúster. Aquest mètode però, presenta el problema que aquesta substitució és en molts casos poc selectiva i que es dona només en alguns dels vèrtexs B-H del clúster, deixant sense substituir els àtoms de bor connectats simultàniament als dos carbonis (B3 i B6 en els 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborans).

Malgrat que aquest fet limita la síntesi d'alguns compostos halogenats, l'ús de les reaccions d'inserció d'un vèrtex en els clústers parcialment degradats ha permès resoldre aquest problema obtenint en el present treball els següents compostos halogenats: 3-Iodo-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà,<sup>15</sup> 3-Iodo-1-metil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà,<sup>16</sup> 3-Iodo-1-fenil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà,<sup>16</sup> 3-Iodo-1,2-difenil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà,<sup>16</sup> 3-Bromo-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà,<sup>16</sup> 3-Bromo-1-metil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà<sup>16</sup> i 3-Bromo-1-fenil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà.<sup>16</sup> (Figura 3.3)



**Figura 3.3.** Esquema de la síntesi de derivats halogenats en la posició 3 de l'*o*-carborà

Aquests carborans halogenats han estat sintetitzats en tres etapes. Les dos primeres consisteixen respectivament, en la degradació parcial del clúster *closo* (eliminació d'un  $B^+$ ) a *nido* i el posterior tractament d'aquest amb una base. La tercera consisteix en la inserció en aquest clúster *nido* d'un nou vèrtex regenerant el clúster *closo*. La baixa densitat electrònica sobre l'àtom B3 d'un clúster *closo* que en alguns casos evita la formació d'enllaços B3-X per substitució electrofílica, és també la que facilita la seva eliminació davant un atac nucleofílic generant un clúster *nido*. Així doncs, després de la degradació parcial, es tracta la sal de trimetilamoni del compost *nido* amb una base, el *n*-BuLi, per convertir per una banda el catió trimetilamoni a trimetilamina que s'elimina en forma de gas, i per l'altra arrencar l'hidrogen pont del clúster *nido* de l'*o*-carborà, obtenint així la sal dilitiada del dianió *dicarballur* que disposa d'una cara pentagonal oberta. L'última etapa consisteix en la inserció d'un nou vèrtex B-X que regenerarà l'espècie *closo* substituïda en la posició 3. (Figura 3.3) Malgrat que el segon pas de la reacció tingui lloc en el sí d'èter etílic, és necessari el canvi a hexà en el moment de l'addició del  $BI_3$  degut a la capacitat d'aquest compost iodat de trencar els èters i generar subproductes en la reacció com ara seria el 3- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ .

Mitjançant aquest procediment s'han dut a terme les síntesis de nous carborans *closo* iodats en la posició 3. Si es parteix del 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, **3**, i el reactiu emprat en la inserció és el BI<sub>3</sub>, s'obté el 3-Iodo-1,2-dicarba-*closo*-dodecarborà, **7**, amb un rendiment del 70 %. Si en canvi es parteix del 1-CH<sub>3</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, **4**, s'obté el 3-Iodo-1-metil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà, **8**, si es parteix del 1-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, **5** s'obté el 3-Iodo-1-fenil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà, **9**, i del 1,2-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, **6**, s'obté el 3-Iodo-1,2-difenil-dicarba-*closo*-dodecaborà, **10**. Els compostos **8**, **9** i **10** s'obtenen amb rendiments del 71, 52 i 73 % respectivament.

En el cas de que el producte que s'addiciona durant el procés d'inserció sigui el BBr<sub>3</sub> els compostos que s'obtenen són el 3-Bromo-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà, **11**, 3-Bromo-1-metil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà, **12**, i el 3-Bromo-1-fenil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà, **13**, amb rendiments del 70, 62 i 55 % respectivament.

Donat que les reaccions s'han dut a terme amb substituents donadors (-Me) i acceptors (-Ph) enllaçats als àtoms de carboni; es pot concloure que la inserció d'un fragment BX<sup>2+</sup> a la cara oberta C<sub>2</sub>B<sub>3</sub> del [7-R-8-R'-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> es dona independentment del volum dels substituents en el carboni i de les seves propietats electròniques.

Aquests clústers de carborà que disposen d'un àtom, el B3, substituït per un halogen, han estat sotmesos a caracterització amb les tècniques d'espectroscòpia d'infraroig, anàlisi elemental, ressonància magnètica nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C i <sup>11</sup>B i difracció de raig X en alguns casos. Aquesta caracterització ha fet possible determinar la influència dels substituents en B3 sobre els desplaçaments químics en els espectres de <sup>1</sup>H-RMN i <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN de cadascun dels compostos i sobretot en els de l'espectre de <sup>11</sup>B-RMN, concretament en el desplaçament de l'àtom de bor unit al grup en qüestió.

### <sup>11</sup>B-RMN

Aquesta tècnica dona molta informació sobre els substituents del clúster. Els espectres de <sup>11</sup>B-RMN dels compostos *closo* derivats de *l'o*-carborà amb substituents *exoclúster* en els àtoms de carboni apareixen en el marge comprès entre -1.4 i -14.5 ppm, quan els àtoms de bor no estan substituïts.

En el cas dels compostos **7**, **8**, **9** i **10** que disposen d'un àtom de iode enllaçat *exoclúster* a l'àtom B3, els senyals a camp alt poden arribar fins a  $-29$  ppm. Aquesta posició, que es mostra aproximadament a 14 ppm a camp més alt que el senyal de B3 en l'*o*-carborà, correspon a l'àtom B3 que es troba unit directament a l'àtom de iode.

COMPOST	substituents <i>exoclúster</i>	$\delta$ $^{11}\text{B}$ (ppm)
<b>3</b>	-	-2.1 (2B,B9,B12), -8.9 (2B,B8,B10), -13.4 (4B,(B4,B5,B7,B11), <b>-14.5 (2B,B3,B6)</b> .
<b>4</b>	C(1)=Me	-1.4 (1B,B9), -6.4 (1B,B12), -8.8 (2B,B8,B10), -10.3 (2B,B4,B5), -11.0 (2B,B7,B11), <b>-12.4 (2B,B3,B6)</b> .
<b>5</b>	C(1)=Ph	-1.8 (1B,B9), -4.1 (1B,B12), -8.7 (2B,B8,B10), -10.6 (4B,B4,B5,B7,B11), <b>-12.5 (2B,B3,B6)</b> .
<b>6</b>	C(1)=C(2)=Ph	-2.5 (2B,B9,B12), -8.9 (4B,B4,B5,B8,B10), <b>-10.5 (4B, B3,B6,B7,B11)</b> .
<b>7</b>	B(3)=I	-1.0 (2B,B9,B12), -6.8 (1B,B8), -10.7 (3B,B4,B7,B10), -12.2 (3B,B5,B6,B11), <b>-29.0 (1B,B3)</b> .
<b>8</b>	B(3)=I C(1)=Me	-1.2 (1B), -5.1 (1B), -6.4 (1B), -8.2 (1B), -10.1 (4B), -12.1 (1B), <b>-24.3 (1B,B3)</b> .
<b>9</b>	B(3)=I C(1)=Ph	-2.0 (1B), -3.0 (1B), -6.5 (1B), -9.4 (5B), -12.8 (1B), <b>-23.2 (1B,B3)</b> .
<b>10</b>	B(3)=I C(1)=C(2)=Ph	-2.4 (2B), -5.9 (1B), -6.9 (1B), -9.5 (5B), <b>-21.8 (1B,B3)</b> .
<b>11</b>	B(3)=Br	-1.4 (2B), <b>-7.6 (1B,B3)</b> , -11.3 (3B), -12.5 (4B)
<b>12</b>	B(3)=Br C(1)=Me	-2.3 (1B), -5.6 (1B), -7.7 (1B), <b>-9.1 (1B,B3)</b> , -10.0 (4B), -12.3 (1B), -13.1 (1B).
<b>13</b>	B(3)=Br C(1)=Ph	-3.2 (2B), -7.8 (1B), <b>-8.6 (1B,B3)</b> , -9.6 (1B), -10.5 (3B), -11.4 (1B), -13.9 (1B).

**Taula 3.1.** Posicions de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN dels compostos halogenats (**7-13**) i els compostos de partida (**3-6**).



En el cas del brom això no s'observa ja que el senyal corresponent a B3-Br, al voltant de  $-9$  ppm, queda fins i tot a camp més baix que el senyal corresponent a l'àtom B3 a l'*o*-carborà. (Taula 3.1)

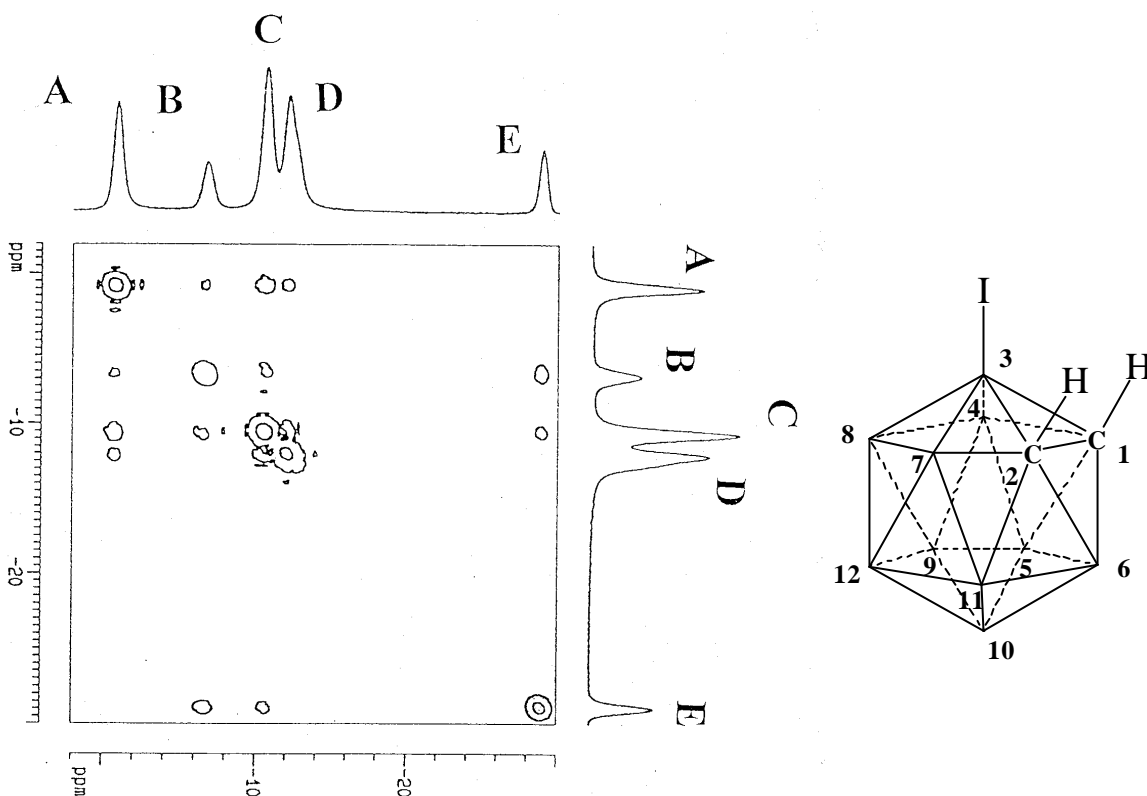
Per trobar una explicació a aquest desplaçament a camp tant alt per a B3-I, s'ha dut a terme un estudi qualitatiu de l'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN. En aquest tipus de ressonància hi intervenen un terme diamagnètic  $\sigma^{\text{d}}$ , apantallant, i un terme paramagnètic  $\sigma^{\text{p}}$ , desapantallant. Donat de que el iode és un acceptor inductiu, produeix un efecte desapantallant sobre l'àtom de bor que el faria ressonar a camp més baix que el corresponent al B3 de l'*o*-carborà. Ara bé, si es consideren els parells d'electrons lliures del iode bàsics en termes de la teoria àcid-base de Lewis, aquests poden interaccionar amb els orbitals  $\text{p}_{\perp}$  de l'àtom B3, enriquint la densitat electrònica sobre aquest àtom. Aquest fet provocarà un augment de la contribució apantallant,  $\sigma^{\text{d}}$ , que en aquest cas és superior a la desapantallant, desplaçant el senyal a camp alt. Aquesta retrodonació a B3 disminueix en l'ordre  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ . Així doncs, és lògic que el senyal corresponent a B3-Br aparegui a camp més baix que no pas el del B3-I. A més a més, al augmentar l'electronegativitat en la seqüència  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$  fa que el B3-Br es trobi més desapantallat explicant així que aparegui a camp molt més baix.<sup>16</sup>

Com es pot veure a la Taula 3.1, en la zona de l'espectre compresa entre  $-1.0$  ppm i  $-29.0$  ppm es troben els deu àtoms de bor de cada clúster *closo*. Els seus senyals es presenten en l'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN en forma de doblets, ja que es desdoblen per efecte de l'hidrogen ( $I = \frac{1}{2}$ ) que està unit a cada àtom de bor. En els casos en que l'àtom de bor està substituït, aquest desdoblament del senyal no s'observa i el pic corresponent a l'àtom de bor en qüestió es veu en l'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN com un singlet. Aquest fet és el que permet diferenciar-lo de la resta i assignar-lo.

Pel que fa a l'assignació dels pics de l'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN a cadascun dels àtoms de bor de la molècula, per comparació entre els espectres acoblat,  $^{11}\text{B}$  i desacoblat d'hidrogen,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ , s'han pogut assignar alguns dels pics dels espectres. En alguns casos però, malgrat es conegui la posició en l'espectre de l'àtom substituït, no es tenen prou dades per poder assignar la resta de senyals de l'espectre de bor. Per a aconseguir-ho cal considerar l'espectre bidimensional COSY  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ .

A continuació es mostra l'espectre bidimensional corresponent al compost **7** que ens permet assignar els diferents senyals als diferents àtoms de bor. (Figura 3.4)

L'espectre de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del compost **7** presenta cinc senyals i entre tots engloben els deu àtoms de bor de que consta el clúster. Els cinc senyals de l'espectre presenten una relació d'intensitats 2:1:3:3:1. El senyal E que apareix a  $-29.0$  ppm és el corresponent al B3 ja que en l'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN no es desdobra degut a que es troba unit a un àtom de iode. Per tal d'assignar la resta d'àtoms de bor, cal recórrer a la simetria de la molècula. Trobant-se l'àtom de iode en la posició 3, existeix un pla de simetria que passa entre els dos carbonis del clúster i que fa equivalents els àtoms B4 i B7, B5 i B11, B9 i B12. Així doncs, aquests àtoms correspondran a tres senyals d'intensitat dos. Donat que el pla passa pels àtoms B3, B6, B8 i B10, aquests no presentaran equivalència amb cap de la resta de pics mostrant-se com a senyals d'intensitat ú. L'àtom B3 es troba connectat a la molècula amb els dos carbonis i amb el B8 i amb un grup de dos àtoms de bor equivalents, el B4 i el B7.



**Figura 3.4.** Espectre COSY  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del compost **7**.

En l'espectre de COSY  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ , el senyal E presenta dos pics creuats, un amb el pic B que serà el B8 i l'altre amb un grup de dos bors sota el senyal C. Aquests seran els B4 i el B7. El B8 en el clúster es troba connectat al B3, al grup de dos àtoms de bor B4 i B7 i al grup B9 i B12. Com es veu que en l'espectre presenta pics creuats amb els senyals E, C i A, es pot concloure que el senyal A correspon als B9 i B12. Per la seva banda el grup de B9 i B12 es troba connectat al grup de B5 i B11, al grup B7 i B4 i a B10 i B8. En l'espectre el grup de B9 i B12 presenten pics creuats amb els senyals B, C i D. D'aquesta manera s'assignen el B5 i B11 com un grup de dos àtoms de bor equivalents sota el senyal D. Els que queden per assignar són B10 i B6, s'observa que un d'ells es troba sota el senyal C i l'altre sota el senyal D.

En alguns casos però, aquests tipus d'espectres no són suficients i queden dubtes en l'assignació d'alguns dels bors. Aquest ha estat el cas dels àtoms de bor B6 i B10 del compost **7**, que finalment s'assignen per comparació amb els espectres d'altres espècies.

Una altra forma d'assignar els senyals de l'espectre als àtoms de bor del clúster és mitjançant càlculs teòrics. S'han dut a terme càlculs per determinar els desplaçaments químics en els espectres de  $^{11}\text{B}\text{-RMN}$ . A la (Taula 3.2.) es mostren els valors de  $\delta$  de  $^{11}\text{B}\text{-RMN}$  per els compostos 3-X-1-R-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (X = Br, I; R = H, Me, Ph).

ÀTOM	(Br,H)	(I,H)	(Br,Me)	(Br,Ph)	(I,Me)	(I,Ph)
B3	-6.67	-8.45	-4.15	-2.97	-4.21	-2.96
B4	-15.01	-15.00	-14.04	-15.49	-13.09	-13.79
B5	-16.44	-16.36	-13.20	-12.46	-13.48	-12.00
B6	-17.32	-17.38	-14.52	-13.81	-13.21	-12.59
B7	-15.01	-15.00	-15.17	-13.89	-13.88	-14.11
B8	-10.56	-10.14	-11.06	-11.51	-10.64	-9.77
B9	-3.94	-3.87	-4.28	-5.80	-3.11	-5.09
B10	-15.69	-14.20	-16.37	-14.84	-14.54	-12.91
B11	-16.44	-16.36	-16.32	-17.84	-15.63	-16.99
B12	-3.94	-3.87	-7.40	-6.03	-6.87	-5.59

**Taula 3.2.** Càlculs dels desplaçaments químics (en ppm) per a 3-X-1-R-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (X = Br, I ; R= H, Me, Ph).

Els valors han estat calculats emprant la metodologia GIAO/B3LYP/Gen (on Gen= 6-31G\* per H, B, C; 3-21 G\* per Br; 3-21G\*\* per I). Dels resultats, els que més discrepen són els corresponents a l'àtom B3 en els compostos iodats. Nous càlculs realitzats sobre el 3-I-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, **7**, amb la metodologia GIAO emprant com a nivells teòrics Hartree-Fock i B3LYP així com dues bases: la "Gen" i la LANL2DZ van permetre determinar quin d'ells descriu millor les dades experimentals. (Taula 3.3)

ÀTOM	Exp.	HF/LANL2DZ	HF/Gen	B3LYP/LANL2DZ	B3LYP/Gen
B3	-29.02	-20.38	-6.51	-23.35	-8.45
B4,B7	-10.73	-14.57	-11.27	-21.39	-15.00
B5,B11	-12.18	-17.65	-12.77	-24.44	-16.36
B6	-12.18	-14.88	-12.85	-21.38	-17.38
B8	-6.82	-12.10	-8.25	-17.63	-10.14
B9,B12	-1.04	-4.02	0.13	-13.30	-3.87
B10	-10.73	-15.88	-11.14	-22.03	-14.20

**Taula 3.3.** Dades experimentals i càlculs realitzats de desplaçaments químics en <sup>11</sup>B-RMN sobre el compost **7**.

Es pot concloure de la Taula 3.3 que els càlculs realitzats amb HF/Gen descriuen molt bé tots els àtoms però en el cas de B3 mostren la màxima desviació. Contràriament els càlculs amb B3LYP/LANL2DZ mostren el valor més aproximat per B3 però els més distants per la resta d'àtoms.

### <sup>1</sup>H-RMN

El desplaçament químic dels hidrògens units als àtoms de carboni del clúster (C<sub>clúster</sub>) dona una informació realment interessant de cara a l'obtenció de derivats dels compostos sintetitzats, ja que el seu valor dona una idea de l'acidesa i la reactivitat d'aquests hidrògens. El desplaçament químic en l'espectre de <sup>1</sup>H-RMN dels hidrògens units als C<sub>clúster</sub> de l'*o*-carborà, apareixen a 3.55 ppm emprant CDCl<sub>3</sub> com a dissolvent. Si l'àtom B3 del clúster és substituït per un iode, els hidrògens apareixen a camp més baix, a 3.84 ppm. Això significa que es troben més desapantallats i que la presència de l'àtom de iode en la posició 3 els fa lleugerament més àcids i per tant, més reactius.

En el cas de que sigui un brom l'àtom unit a l'àtom de bor B3, l'efecte sobre el desplaçament químic és el mateix que el provocat pel iode.

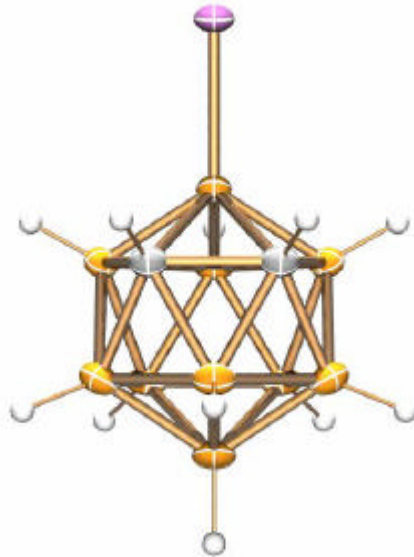
Grimes ja va destacar el 1993 que els clústers de bor podien jugar un paper molt important en el camp de la química supramolecular.<sup>17</sup> Donada la relativament alta acidesa dels protons del C-H dels *o*-carborans,<sup>18</sup> aquests tenen el potencial per formar enllaços d'hidrogen.<sup>19</sup> Aquests protons tenen una densitat de càrrega residual de + 0.299 mentre que els units als àtoms de bor oscil·la entre + 0.068 i + 0.091.<sup>20</sup>

En el cas del compost **7** el <sup>1</sup>H-RMN del producte mostra un singlet a 3.84 ppm que correspon als dos hidrògens units als carbonis del clúster que es troben aproximadament a 0.3 ppm a camp més baix respecte al 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, suggerint un cert caràcter més àcid en el cas del compost amb iode. A més l'espectre d'infraroig en estat sòlid de **7** presenta una absorció ν(C-H) a 3052 cm<sup>-1</sup> menor que la de 3070 cm<sup>-1</sup> corresponent al carborà no substituït. Ambdues dades suggeriren la possible existència d'interaccions supramoleculares. Per determinar-ho, el compost **7** es va cristal·litzar en hexà obtenint monocristalls adequats per la resolució de la seva estructura cristal·lina mitjançant difracció de raigs X. (Figura 3.5)

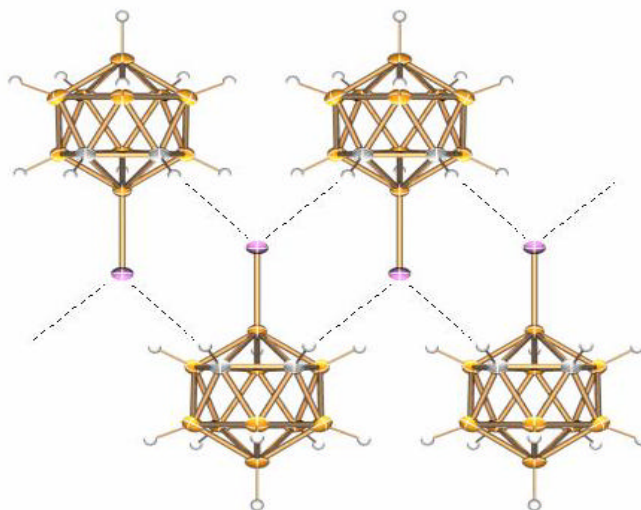
### Difracció de Raigs X

Si es duu a terme un estudi detallat de les connectivitats de l'àtom de bor substituït, B3, amb els àtoms C1, B4 i B8 s'observa que són més curtes que les del B6 amb els seus àtoms veïns. Aquest fet permet concloure que la presència d'un àtom de iode en la posició 3 provoca una certa contracció en el clúster. En aquest cas però, la importància d'aquest anàlisi radica en la peculiar distribució espacial que presenten les molècules ja que es tracta del primer exemple d'autoapilament (*self-assembly*) supramolecular dirigit per interaccions tipus C-H ··· I. Les molècules es troben formant infinites dobles cadenes en zig-zag amb orientacions cap i cua interaccionant a través d'interaccions tipus C-H ··· I on els dos vèrtexs C-H del clúster hi participen. Així doncs, les cadenes es troben unides per enllaços d'hidrogen tipus I ··· H1 de 3.21 Å, essent aquest l'hidrogen unit al carboni dels clúster i formant angles C(1)-H(1) ··· I 133.5° i una unió bifurcada al I, H ··· I-B3 114.6°, H ··· I ··· H 126.6°. (Figura 3.6)

Aquesta interacció no covalent de tipus periòdic, juntament amb l'estructura tridimensional del clúster de carborà pot jugar un paper molt important en el camp de la química supramolecular.<sup>21</sup>

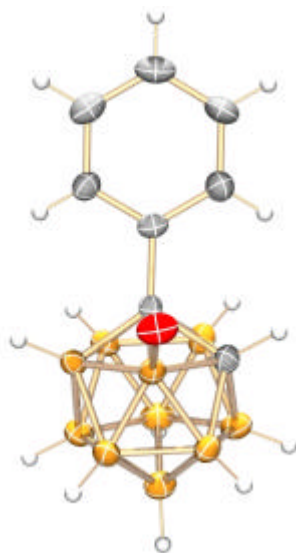


**Figura 3.5.** Perspectiva de l'estructura cristal·lina d'una molècula de compost **7**.

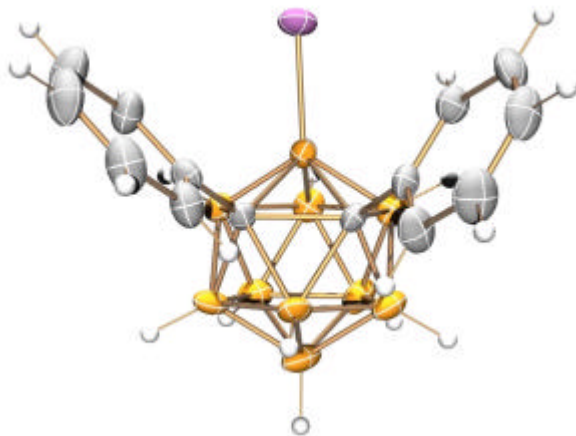


**Figura 3.6.** Estructura cristal·lina de **7** mostrant les interaccions C H · · · I.

Els compostos 3-Br-1-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, **13** i 3-I-1,2-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>, **10**, també es van cristal·litzar en èter de petroli i acetona respectivament, obtenint monocristalls adequats per la resolució de la seva estructura cristal·lina mitjançant difracció de raigs X. (Figura 3.7 i Figura 3.8)



**Figura 3.7.** Estructura cristal·lina del compost **13**.



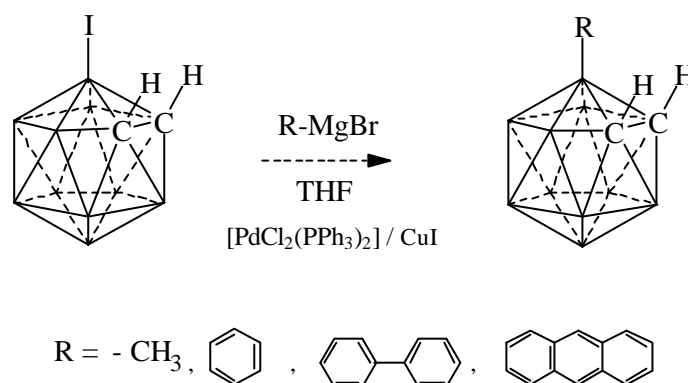
**Figura 3.8.** Estructura cristal·lina del compost **10**.

En el cas de l'estructura cristal·lina del compost **10** la distància C<sub>clúster</sub>-C<sub>clúster</sub> és de 1.766 Å, lleugerament superior que la corresponent al compost **7**, amb un valor de 1.624 Å. Aquest allargament de la distància també s'observa en el 1,2-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> i els autors ho atribueixen l'impediment estèric entre els dos grups fenils que es troben substituint els àtoms de carboni.<sup>22</sup>

### 3.2.2. Reactivitat dels carborans halogenats en la posició 3 del clúster d'*o*-carborà

- **Davant de reactius de Grignard**

La reacció del compost 3-Iodo-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà, **7**, amb diversos reactius de Grignard mitjançant catal·lisi per palladi,  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , i iodur de coure (I) ha permès sintetitzar en el present treball tant nous derivats alquílics com arílics on el substituent es troba sobre l'àtom B3. (Figura 3.9) El paper del Cu(I) és el de cocatalitzador. A més, segons Hawthorne,<sup>13,14</sup> aquest agent en molts casos provoca un augment en el rendiment de les reaccions ja que el Cu(I) actua com a iniciador de la reacció.



**Figura 3.9.** Esquema de la reacció d'acoblament entre el compost **7** i diferents reactius de Grignard.

Per a la síntesi del compost 3-fenil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà, **14**, es fa reaccionar el compost **7** amb bromur de fenilmagnesi en THF (preparat a partir de bromobenzè i de magnesi en THF). En primer lloc s'addiciona el magnesià sobre el carborà. Un cop finalitzada l'addició, la mescla es deixa agitant a temperatura ambient durant 30 minuts. Seguidament s'hi addicionen  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (4% equiv.) i CuI (4% equiv.) i la mescla es deixa refluir durant 3 dies obtenint el derivat amb un rendiment del 86%. De la mateixa manera fent reaccionar el compost **7** amb bromur de 4-bifenilmagnesi, bromur de 9-antracilmagnesi i bromur de metilmagnesi es varen obtenir els compostos 3-bifenil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà, **15**, 3-antracil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà, **16**, i 3-metil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà, **17**, amb rendiments del 94, 94 i 97 % respectivament. En aquest últim cas el temps de reacció va ser només de 18 h.



La reacció del compost bromat 3-Br-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> amb magnesiàns mitjançant catàlisi per pal·ladi i iodur de coure sota les mateixes condicions que en el cas dels productes iodats no van donar evidència de l'existència de reacció. Aquesta observació estaria d'acord amb càlculs teòrics realitzats en aquest treball per a l'estudi de l'estructura electrònica dels compostos 3-X-*closo*-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> que suggerien que la seva reactivitat augmenta en l'ordre F<Cl<Br<I. D'aquesta observació experimental i dels càlculs teòrics es va concloure que el millor compost halogenat per desenvolupar química derivativa sobre els àtoms de bor és el iodat.<sup>16</sup>

Aquests clústers sintetitzats, han estat sotmesos a caracterització amb les tècniques d'espectroscòpia d'IR, anàlisi elemental, Ressonància Magnètica Nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C i <sup>11</sup>B i en un dels casos, difracció de RX.

### <sup>11</sup>B-RMN

Els grups units al B3 del clúster a través d'un àtom de carboni, tant els aromàtics: fenil, bifenil i antracil, com el metil desplacen el B3 fins al voltant de - 4 ppm, és a dir aproximadament un valor de 10 ppm cap a camp baix respecte a l'*o*-carborà. (Taula 3.4)

COMPOST	substituents <i>exoclúster</i>	$\delta$ <sup>11</sup> B (ppm)
<b>3</b>	-	-2.1 (2B, B9,B12), -8.9 (2B, B8,B10), -13.4 (4 B, B4,B5,B7,B11), <b>-14.5 (2B, B3,B6)</b> .
<b>14</b>	B(3)=Ph	-2.1 (2B), <b>-4.7 (1B, B3)</b> , -8.2 (1B), -12.6 (3B), -13.3 (3B).
<b>15</b>	B(3)= Bifenil	-2.0 (2B), <b>-4.7 (1B, B3)</b> , -8.1 (1B), -12.6 (6B).
<b>16</b>	B(3)= Antracil	-2.2 (2B), <b>- 3.9 (1B,B3)</b> , -7.8 (1B), -11.0 (1B), -11.8 (2B), -13.3 (3B).
<b>17</b>	B(3)=Metil	-1.8 (2B), <b>-4.0 (1B,B3)</b> , - 7.8 (1B), -11.7 (2B),-12.9 (4B).

**Taula 3.4.** Posicions de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-RMN dels compostos substituïts (**14-17**) i del compost de partida **3**.

## $^1\text{H}$ -RMN

L'efecte que produeix un grup fenil, un grup bifenil o encara amb més magnitud un grup antracil enllaçat a l'àtom B3, és el de desplaçar els hidrògens units als carbonis del clúster a camp més baix que els del clúster no substituït, trobant-se més desapantallats. L'efecte contrari produeix un grup metil, ja que els hidrògens apareixen a camp lleugerament més alt que els de l'*o*-carborà.

## Difracció de Raigs X

El compost 3- $\text{C}_6\text{H}_5$ -1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$  es va cristal·litzar per evaporació lenta en hexà obtenint monocristalls adequats per la resolució de la seva estructura cristal·lina mitjançant difracció de raigs X. (Figura 3.10)

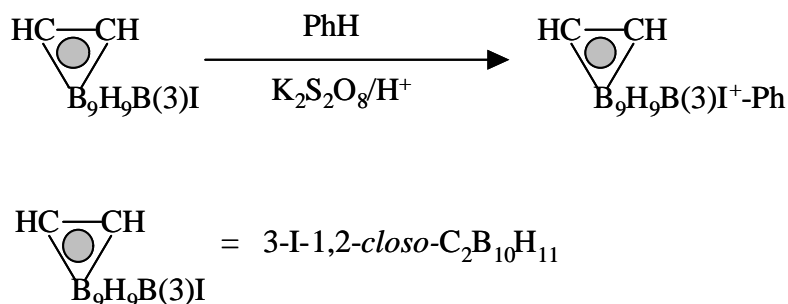


**Figura 3.10.** Estructura cristal·lina del compost 14.

- Formació de sals de B-carboranil(fenil)iodoni

Una altra manera d'augmentar la reactivitat de l'enllaç B-I dels carborans iodats davant els nucleòfils, és convertir el iodocarborà a la corresponent sal de carboranil(fenil)iodoni. Aquesta última és susceptible a substitucions nucleofíliques altament selectives a l'àtom de bor en qüestió. Aquesta reactivitat ha permès l'obtenció de, fins al moment, derivats dels tres isòmers de carborà, 9-R-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, 9-R-1,7-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> i 2-R-1,12-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (R= F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) fent reaccionar les seves corresponents sals de carboranil(fenil)iodoni amb diferents nucleòfils.<sup>23</sup>

La síntesi d'aquests cations es basa en l'oxidació dels iodocarborans als corresponents derivats iodoso seguida de la seva condensació amb l'arè en medi àcid.<sup>24</sup> Malgrat que alguns pronòstics predeien una degradació parcial del compost,<sup>23</sup> en el present treball s'ha dut a terme la reacció de 3-I-*closo*-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, **7**, amb anhídrid acètic, àcid sulfúric concentrat i benzè. A aquesta mescla a -10°C s'hi afegeix K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, es deixa agitant durant set hores i després del posterior tractament s'obté el catió [C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>IPh]<sup>+</sup>, **18**. En aquest cas, l'àtom B3 (B3-I-Ph) s'observa com un singlet a -5.0 ppm a l'espectre de <sup>11</sup>B-RMN. (Figura 3.11)



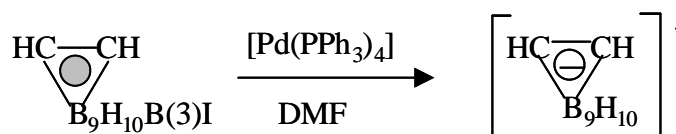
**Figura 3.11.** Esquema de la formació de sals de carboranil(fenil)iodoni.

- **Davant de metalls**

Malgrat que l'enllaç B-I és més estable que l'enllaç B-C,<sup>25</sup> en el present treball, s'ha pogut comprovar que els carborans substituïts per un iode en l'àtom B3 són bons productes de partida de cara a l'acoblament creuat amb reactius de Grignard. Vist això i tenint en compte la semblança entre els restes aril i carboranil<sup>26</sup> es va creure possible aconseguir un acoblament B-B entre dos molècules de 3-I-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, **7**, formant el compost 3-(3'-*o*-carboranil)-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, amb alt contingut en bor i per tant, molt important de cara a la seva aplicació en teràpia de BNCT. Amb aquest objectiu es va dur a terme un estudi de la reactivitat de l'enllaç B3-I davant diversos metalls.

- **Pal·ladi**

La reacció entre el compost **7** i el complex [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (1:1) en DMF seca a 50°C i en presència de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, es va seguir mitjançant espectroscòpia <sup>11</sup>B-RMN i <sup>31</sup>P-RMN. (Figura 3.12)



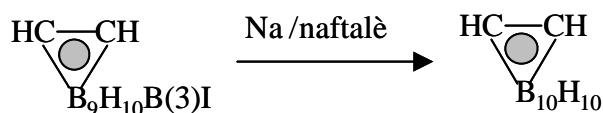
**Figura 3.12.** Esquema de la reacció amb [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].

L'espectre de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-RMN de l'inici de la reacció mostra senyals amb intensitats relatives 2:1:3:3:1 en el marge -1.0 / -29.0 ppm característic del compost **7**. El <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} i el <sup>31</sup>P mostren un singlet a 15.7 ppm corresponent al complex [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].<sup>27</sup> Transcorreguts 30 minuts, un cop finalitzada la reacció el <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-RMN del cru mostra per una banda un pic a -5 ppm corresponent a l'àtom de bor eliminat i per l'altra un espectre de relació d'intensitats 2:2:1:2:1:1 dins el marge -10.6 / -37.6 ppm característic de l'espècie [7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]. El <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} i <sup>31</sup>P mostren dos singlets a -5.35 i 25.9 ppm en una relació 1:1, atribuïbles respectivament a PPh<sub>3</sub><sup>28</sup> i a *cis* [PdI<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].<sup>29</sup> Així doncs, malgrat no s'ha aconseguit un acoblament simètric a través d'enllaços B-B, el pal·ladi ha activat l'enllaç B-I convertint-lo en un enllaç B-H.

Es creu que aquesta reacció no va camí d'una addició oxidant sinó que la densitat electrònica del metall ric en electrons hauria estat transferida al fàcilment polaritzable àtom de iode formant un àtom de bor ric en electrons que seria atacat electrofílicament per un protó.

### - Sodi

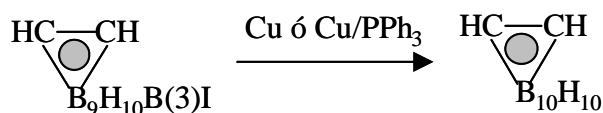
Per confirmar si es tractava d'una transferència electrònica la que produís la formació d'*o*-carborà, un agent reductor que no pot donar addició oxidant com és el sodi va ser també provat. La reacció del compost **7** amb Na i naftalè, durant dues hores a 110°C, després del posterior tractament va generar *o*-carborà. (Figura 3.13)



**Figura 3.13.** Esquema de la reacció amb Na /naftalè.

### - Coure

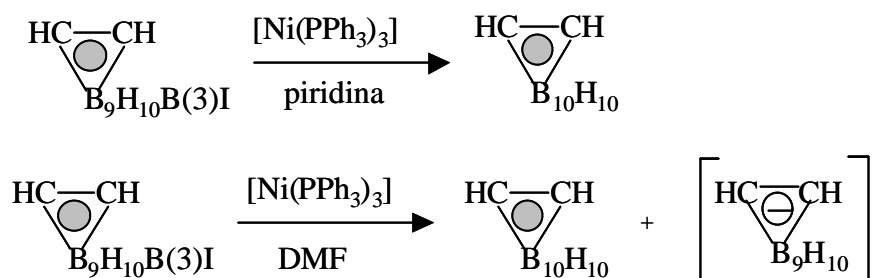
Per tal de dur a terme la reacció amb un metall a alta temperatura, el compost **7** i Cu metall activat (1:10) es van introduir en un capil·lar que un cop segellat es va introduir al forn a 300°C durant 24h. Un cop a temperatura ambient el residu es va extreure amb acetona obtenint un 48 % d'*o*-carborà. En cas de que inicialment a la mescla de reacció s'hi introdueixi trifenilfosfina, la formació d'*o*-carborà és del 100 %.



**Figura 3.14.** Esquema de la reacció amb Cu.

**- Níquel**

Com en el cas del pal·ladi, el níquel permet donar acoblaments reductius en que aquest metall en estat d'oxidació zero reacciona estequiomètricament. En aquest cas el Ni(0) va ser generat "in situ" a partir de  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  i Zn.<sup>30</sup> La reacció de **7** amb  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3]$  durant 15 hores a 50 °C genera diferents productes en funció del dissolvent emprat. Si la reacció té lloc en piridina, el compost que s'obté és l'*o*-carborà, **3**. Si el dissolvent en canvi és la DMF, es forma una mescla de **3** (95%) i del producte resultant de la seva degradació parcial,  $[\text{7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$  (5%).



**Figura 3.15.** Esquema de la reacció amb  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3]$ .

**- Magnesi**

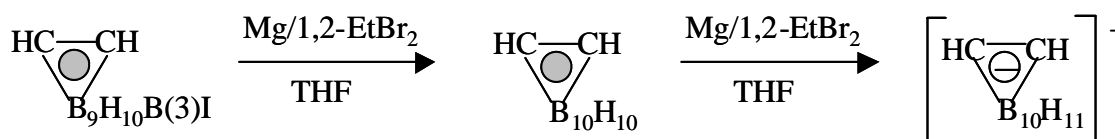
La formació de reactius de Grignard o magnesià que es dóna amb èxit en restes alquílics i arílics en el camp de la química orgànica,<sup>31</sup> té també lloc sense problemes sobre l'enllaç C<sub>clúster</sub>-I.<sup>32</sup> Donat doncs el caràcter "aromàtic"<sup>33</sup> dels carborans, en principi, es podia esperar també la formació del magnesià sobre l'enllaç B-I del 3-I-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>. Per a aquest efecte es va afegir una solució del compost **7** en THF sobre Mg activat en presència de petites quantitats de iode. Sota aquestes condicions la reacció va anar força lenta i es va considerar finalitzada quan al cap de 10 dies a reflux tot el 3-I-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> s'havia convertit en 1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>.

Donat que no s'havia aconseguit la formació del magnesià, en un altre experiment es va afegir, a la mescla de partida, 1,2-dibromoetà. Aquest, amb reacció amb el magnesi forma etè netejant la superfície del metall "in situ" i deixant-la constantment activada. D'aquesta manera en només 12 h a temperatura ambient tot el 3-I-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> s'havia convertit en 1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>. Si es repeteix aquesta reacció però durant 12 h a reflux, s'obté una espècie aniònica l'espectre de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-RMN de la qual presenta senyals en ppm a 16.4, 12.1, 0.8, -7.9, -15.8 i -22.2 amb intensitats relatives 2:1:1:2:2:2 que es van poder assignar al clúster *nido* de dotze vèrtexs [9,12-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup>, **19**.<sup>34</sup>

Així doncs, sembla que la formació d'*o*-carborà sigui un pas intermedi entre el 3-I-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> i el [9,12-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup>. Per aquest motiu es fa reaccionar directament *o*-carborà amb Mg en THF en les mateixes condicions a reflux durant 9 h en presència de iode i 1,2-dibromoetà. El resultat obtingut és el mateix, la formació del clúster *nido* [9,12-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup>. De l'evaporació de la solució i la precipitació en aigua es pot aïllar el compost [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][9,12-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>] amb un 97 % de rendiment. Així doncs, la seqüència 3-I-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> → 1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> → [9,12-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup> és la que té lloc.

És conegut que el sodi pot reduir els carborans neutres C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>R<sub>2</sub> al dianió *nido*-[C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>R<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>.<sup>35</sup> Fins al moment, aquest era l'únic mètode existent que consisteix en la reducció del 1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> amb Na en THF a temperatura ambient durant 15 h obtenint el dianió [C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>. El posterior tractament de la solució amb 0.1 N NaOH després de molts passos permet obtenir [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][9,12-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>] amb un 20 % de rendiment.

Aquest nou procés de reducció amb magnesi és molt més simple i permet augmentar el rendiment fins a un 97 % . A més a més, emprar Mg enlloc de Na, representa una major facilitat d'ús.

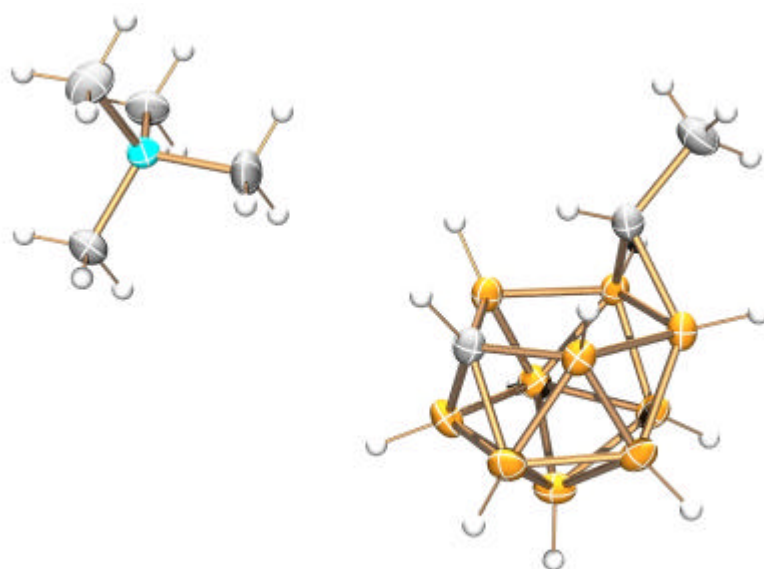


**Figura 3.16.** Esquema de la reacció amb Mg.

Aquesta reacció també es va fer extensible a 1-CH<sub>3</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> i 1-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> obtenint [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][12-CH<sub>3</sub>-9,12-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>] (**20**) i [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][12-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-9,12-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>] (**21**) amb rendiments del 73 i del 57 % respectivament.

El compost **20** es va cristal·litzar de solucions saturades en acetona obtenint monocristalls que van ser estudiats per difracció de raig X. Com en aquest cas els dos àtoms de carboni no són equivalents, el dubte es plantejava sobre quin dels dos àtoms, el substituït o el no substituït es el que es trobaria formant part del clúster en el producte final reduït. La resolució de l'estructura cristal·lina indica que el carboni substituït és el que es troba fent pont entre els dos àtoms de bor i que mentre que el -CH<sub>3</sub> està situat *anti* a la cara oberta CB<sub>5</sub>, l'àtom d'hidrogen es troba en la direcció d'aquesta cara oberta.(Figura 3.17)

Es pot concloure que encara que la majoria de metalls en determinades condicions han permès trencar l'enllaç B-I, sobre ell no es donen algunes de les reaccions més emprades en la química del carboni com ara la formació de magnesians.

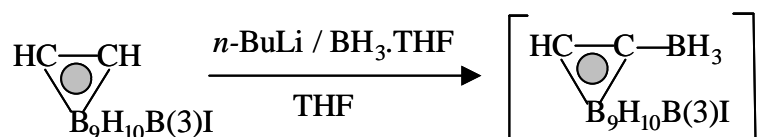


**Figura 3.17.** Estructura cristal·lina de [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][12-CH<sub>3</sub>-9,12-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>].



- **Reactivitat sobre els carbonis**

Per provar la reactivitat de l'enllaç C<sub>clúster</sub>-H del 3-I-*closo*-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> es fa reaccionar amb *n*-BuLi (1:1) en THF a 0°C. La solució es refreda a -63°C i s'hi afegeix BH<sub>3</sub>.THF en excés. Després de 6 h agitant a temperatura ambient, s'evapora el dissolvent, s'hi afegeix aigua i es precipita amb [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl obtenint [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][3-I-1-BH<sub>3</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>], **22**. La confirmació de la formació del compost s'observa en la ressonància magnètica nuclear de <sup>1</sup>H i <sup>11</sup>B. A l'espectre de <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR s'observa un singlet a 1.35 ppm que en l'espectre <sup>1</sup>H-NMR es mostra com un tetraplet amb <sup>1</sup>J(B,H)= 90 Hz degut a l'acobalment amb l'àtom de bor. Per altra banda l'espectre de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-RMN mostra a -18.6 ppm un singlet que s'observa com a quadruplet amb <sup>1</sup>J(B,H)=90 en l'espectre de <sup>11</sup>B-RMN degut a l'acobalment del bor amb l'hidrogen. L'espectre de MALDI-TOF que presenta un pic amb envoltant a m/z 283.4 va acabar d'elucidar el compost.



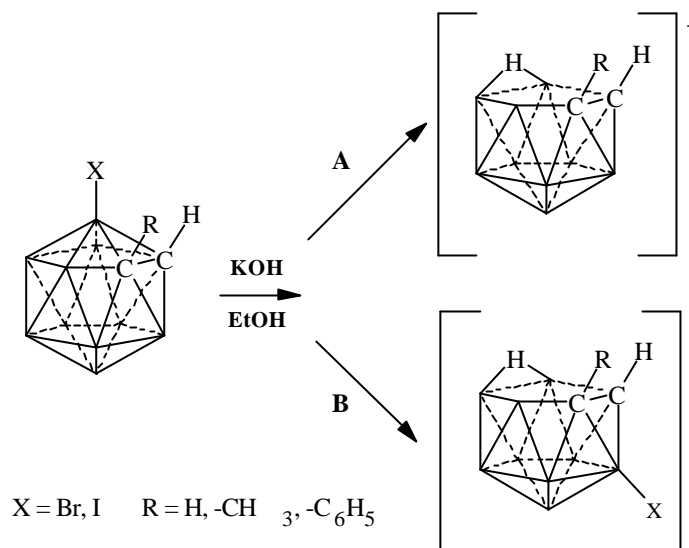
**Figura 3.18.** Reacció de **7** amb *n*-BuLi i BH<sub>3</sub>· THF

### 3.3. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE *nido*-CARBORANS HALOGENATS EN LA POSICIÓ 3 DEL CLÚSTER

Malgrat que els *nido*-carborans halogenats tenen aplicació potencial en camps tant importants com són el dels clústers radioiodats i la teràpia de BNCT,<sup>36</sup> se'n coneixen relativament pocs. En general, l'halogenació dels compostos *nido* es duu a terme per substitució electrofílica amb iode sobre els àtoms amb major densitat electrònica, obtenint els anions [9-I-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>-</sup><sup>37</sup> i [9,11-I<sub>2</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>]<sup>-</sup><sup>38,39</sup> o bé amb brom obtenint l'anió [9,11-Br<sub>2</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>]<sup>-</sup>.<sup>39</sup> Aquests dos últims també han estat sintetitzats via reacció de l'anió [7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup> amb la corresponent N-halosuccinimida.<sup>40</sup> Una altra via de síntesi de derivats halogenats ha estat per degradació parcial del compost 9-I-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> amb EtO<sup>-</sup> o TBFAH<sup>41,39</sup> formant els enantiòmers [5-I-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>-</sup> i [6-I-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>-</sup>.

En el present treball s'han sintetitzat una sèrie de nous derivats del [7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup> halogenats en la posició 3, [3-X-7-R-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>]<sup>-</sup> ( X= Br, I; R=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ), mitjançant la degradació parcial del corresponents 3-X-1-R-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> amb KOH / EtOH.

Com és ben conegut, la degradació parcial d'un clúster *closo* té lloc en un dels dos àtoms B3 o B6 connectats directament als dos àtoms de carboni. Mentre que en un clúster sense substituents en els bors aquestes dues posicions són equivalents, en el cas dels compostos B3-substituïts no queda clar a priori quin dels dos àtoms de bor serà eliminat en el procés. A continuació es mostren els dos camins possibles que pot seguir la reacció. (Figura 3.19) Segons el camí **A** l'atac nucleofílic es donaria sobre el vèrtex B3-X obtenint el compost no substituït [7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup>. El camí **B** portaria a l'eliminació de l'àtom de bor corresponent al vèrtex B6-H generant-se el compost [3-X-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>-</sup>.



**Figura 3.19.** Possibles camins de degradació dels compostos 3-X-1-R-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> ( X= Br, I; R=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ).

En el cas dels compostos **7**, **8**, **9**, **11**, **12** i **13** el camí seguit en la degradació parcial del compost *closo* ha estat el camí **B**. Els substituents s'han retingut durant la reacció amb KOH/EtOH a reflux durant 3 hores de manera que la posterior precipitació amb [HN(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Cl ha permès obtenir els compostos 3-iodo-7,8-dicarba-*nido*-undecaborat de trimetilamoni, **23**, 3-iodo-7-metil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborat de trimetilamoni, **24**, 3-iodo-7-fenil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborat de trimetilamoni, **25**, 3-bromo-7,8-dicarba-*nido*-undecaborat de trimetilamoni, **26**, 3-bromo-7-metil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborat de trimetilamoni, **27**, 3-bromo-7-fenil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborat de trimetilamoni, **28** amb rendiments de 87, 79, 70, 83, 75 i 69% respectivament.

La conservació del vèrtex B-X sota les condicions de degradació parcial no és un fet que es podia determinar “a priori”. Es coneixen casos com ara 3-R-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (R=OH) en que el substituent no és retingut i el que s'obté és l'anió [7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup>. En el cas de R= NH<sub>2</sub> s'obtenen ambdós compostos [3-NH<sub>2</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>-</sup> i [7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup>.<sup>42</sup> Contràriament, per R= Ph, Et, NC, NHR<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>,<sup>43,44</sup> l'atac del nucleòfil té lloc en l'àtom no substituït, obtenint compostos parcialment degradats on l'àtom B3 es troba substituït amb un grup orgànic.

En el cas dels clústers *closo* sintetitzats en el present treball, l'àtom B3 es troba unit a iode i a brom, dos elements acceptors inductius que en principi, disminuirien la densitat de càrrega sobre aquest bor fent-lo susceptible a l'atac nucleofílic. Malgrat això, cal tenir en compte, en el cas del iode, la retrodonació dels parells d'electrons lliures que, al ser relativament bàsics en termes de la teoria de Lewis, poden interaccionar amb els orbitals p tangencials de B3 transferint-li densitat electrònica i per tant, fent que l'àtom B6 sigui el més susceptible a l'atac nucleofílic. Un altre motiu per a l'atac preferencial en l'àtom B6 podria ser l'impediment estèric per part de l'àtom de iode. En el cas dels compostos bromats la repulsió entre els parells d'electrons lliures de l'àtom de brom i el nucleòfil juntament l'impediment estèric que ofereix aquest àtom poden dificultar l'atac sobre l'àtom B3.

Aquests nous compostos sintetitzats han estat caracteritzats per espectroscòpia d'IR, anàlisi elemental, ressonància magnètica nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ , MALDI-TOF i en alguns casos per difracció de Raigs X.

### $^{11}\text{B}$ -RMN

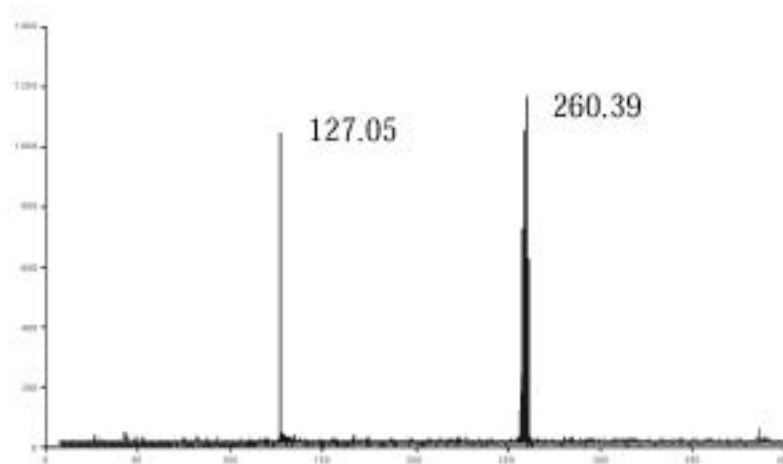
D'entre tota la caracterització cal destacar la influència del substituent en B3 sobre el desplaçament químic d'aquest mateix àtom en l'espectre de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN. A l'igual que en els *closo*-carborans halogenats, l'àtom de iode unit a B3 en  $[3\text{-I-7-R-7,8-}nido\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$  (R = H, **23**; CH<sub>3</sub>, **24**, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, **25**) provoca un desplaçament del seu senyal a camp més alt en comparació amb els corresponents carborans no substituïts  $[7\text{-R-7,8-}nido\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$  (R = H, **29**; CH<sub>3</sub>, **30**, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, **31**). Contràriament, un àtom de brom unit a B3 en  $[3\text{-Br-7-R-7,8-}nido\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$  (R = H, **26**; CH<sub>3</sub>, **27**, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, **28**) provoca un desplaçament del seu senyal a camp més baix. (Taula 3.5)

COMPOST	subst. <i>exoxlúster</i>	$\delta$ B3 $^{11}\text{B}$ -RMN (ppm)
<b>29</b>	-	<b>- 17.4</b>
<b>30</b>	C(1)=Me	<b>-17.8</b>
<b>31</b>	C(1)=Ph	<b>-17.7</b>
<b>23</b>	B(3)=I	<b>- 28.8</b>
<b>24</b>	B(3)=I; C(1)=Me	<b>-23.1</b>
<b>25</b>	B(3)=I; C(1)=Ph	<b>- 23.6</b>
<b>26</b>	B(3)=Br	<b>-14.2</b>
<b>27</b>	B(3)=Br; C(1)=Me	<b>-11.1</b>
<b>28</b>	B(3)=Br; C(1)=Ph	<b>-10.9</b>

**Taula 3.5.** Desplaçaments químics de B3 en l'espectre de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN dels compostos *nido* (23-31).

### MALDI-TOF

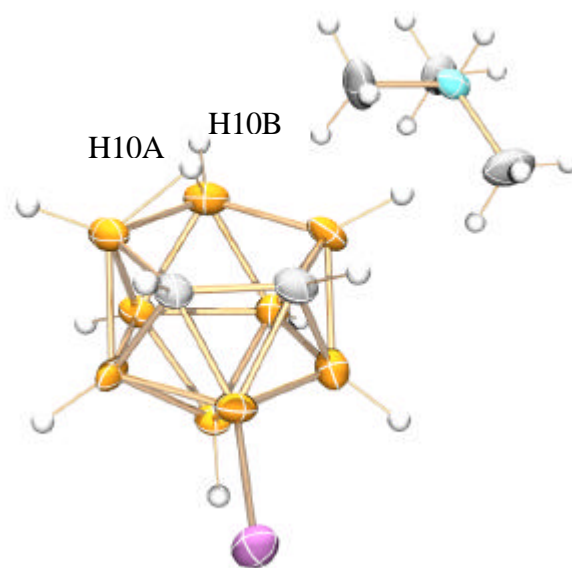
A continuació es mostra l'espectre de MALDI-TOF del compost **23**. El pic amb distribució isotòpica a  $m/z = 260.39$  correspon a l'anió  $[3\text{-I-7,8-}nido\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ . També pot observar-se un pic a 127.05 corresponent al I que prové del trencament de la molècula durant l'experiment. (Figura 3.20)



**Figura 3.20.** MALDI-TOF de  $[\text{HNMe}_3][3\text{-I-7,8-}nido\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$  (**23**)

## Difracció de Raigs X

El compost **23** es va cristal·litzar en hexà obtenint monocristalls adequats per la resolució de la seva estructura cristal·lina mitjançant difracció de raigs X. En l'estructura l'àtom H(10A) sembla ser intermedi entre *endo* a B10 i fent pont entre B(10) i B(9), B(9)-H(10A) 1.37(10) Å, B(10)-H(10A) 1.17(10) Å. (Figura 3.21)



**Figura 3.21.** Representació de l'estructura cristal·lina de **23**.

No només es va dur a terme la degradació parcial dels compostos *closo* halogenats, sinó que el tractament dels compostos 3-antracil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà, **16**, i 3-metil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà, **17**, amb KOH / EtOH a reflux en les mateixes condicions que per als clústers halogenats va permetre obtenir les sals 7-antracil-7,8-*nido*-undecaborat de trimetilamoni, **32** i 7-metil-7,8-*nido*-undecaborat de trimetilamoni, **33** amb rendiments del 84 i 97 % respectivament.