



NOUS DERIVATS DE L' *ORTO-CARBORÀ* QUE  
INCORPOREN S, Se, N i P. REACTIVITAT I  
PROPIETATS SUPRAMOLECULARS

TESI DOCTORAL

*Anna Laromaine Sagué*

2005

Na CLARA VIÑAS i TEIXIDOR, Investigadora Científica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona,

CERTIFICA:

Que na ANNA LAROMAINE SAGUÉ, llicenciada en Ciències Químiques, ha realitzat sota la seva direcció el treball que porta per títol “*Nous derivats de l'orto-carborà que incorporen S, Se, N i P. Reactivitat i propietats Supramoleculars.*” que queda recollit en aquesta Memòria per optar al títol de Doctora en Ciències Químiques.

I perquè així consti, signa el present certificat.

Bellaterra, 10 de gener del 2005.

Dra. Clara Viñas i Teixidor  
ICMAB (CSIC)

Aquest treball ha estat finançat per la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología, CICYT, mitjançant els projectes MAT01-1575 i MAT04-01108 i s'ha pogut realitzar gràcies al programa per a la formació i especialització en les línies d'investigació d'interès per al sector industrial concedida pel Consejo Superior de Investigaciones Científicas i Carburos Metálicos S.A.

A l'Esteve,  
a en Jordi,  
als meus pares,



## Agraïments

Primer, vull agrair-li a la meva directora de tesi, la Dra. Clara Viñas, l'ajut, l'esforç i la paciència que ens han fet arribar tan lluny. L'admiració per la que considero la meva "mare científica" ha sigut la gran inspiració de la tesi que ara presento; gràcies per escoltar-me en els moments difícils i oferir-me en tot moment reflexions, científiques i personals, que m'han ajudat a créixer. Espero haver pogut captar tan sols un bri de la saviesa i honestetat personal i professional de la meva directora: si és així, les bastides del meu futur tenen una sòlida estructura.

En segon lloc vull agrair els consells, coneixements i saber del meu segon director, el Prof. Francesc Teixidor, el meu "pare científic". Gràcies per irradiar complicitat, per impregnar la tramuntana de l'empordà, per transmetre enrauxament, per transpirar envejable vitalitat i per generar més idees que paraules; només així s'entenen els èxits col·lectius del nostre privilegiat grup de recerca.

Gràcies a tots dos per descobrir-me el món de la investigació, el meu futur i la meva passió.

A l'Anna Fernández li vull agrair la realització dels espectres de RMN i MALDI-TOF, indispensables per la meva investigació. A en Jordi, el Blue, vull

agrair-li el seu esforç perquè tot funcioni al laboratori i la seva protecció nocturna quan tocava sortir tard.

Agraeixo al Dr. Raikko Kivekäs (Universitat of Hèlsinki, Finlàndia) i al Dr. Reijo Sillanpää (Universitat of Jyväskylä, Finlàndia) el bon treball realitzat en la resolució de les estructures presentades en aquesta Tesi.

Al Prof. Dominique Massiot i la Dr. Valérie Montouillout de l'institut de CRMHT-CNRS d'Orléans per la realització dels espectres en estat sòlid.

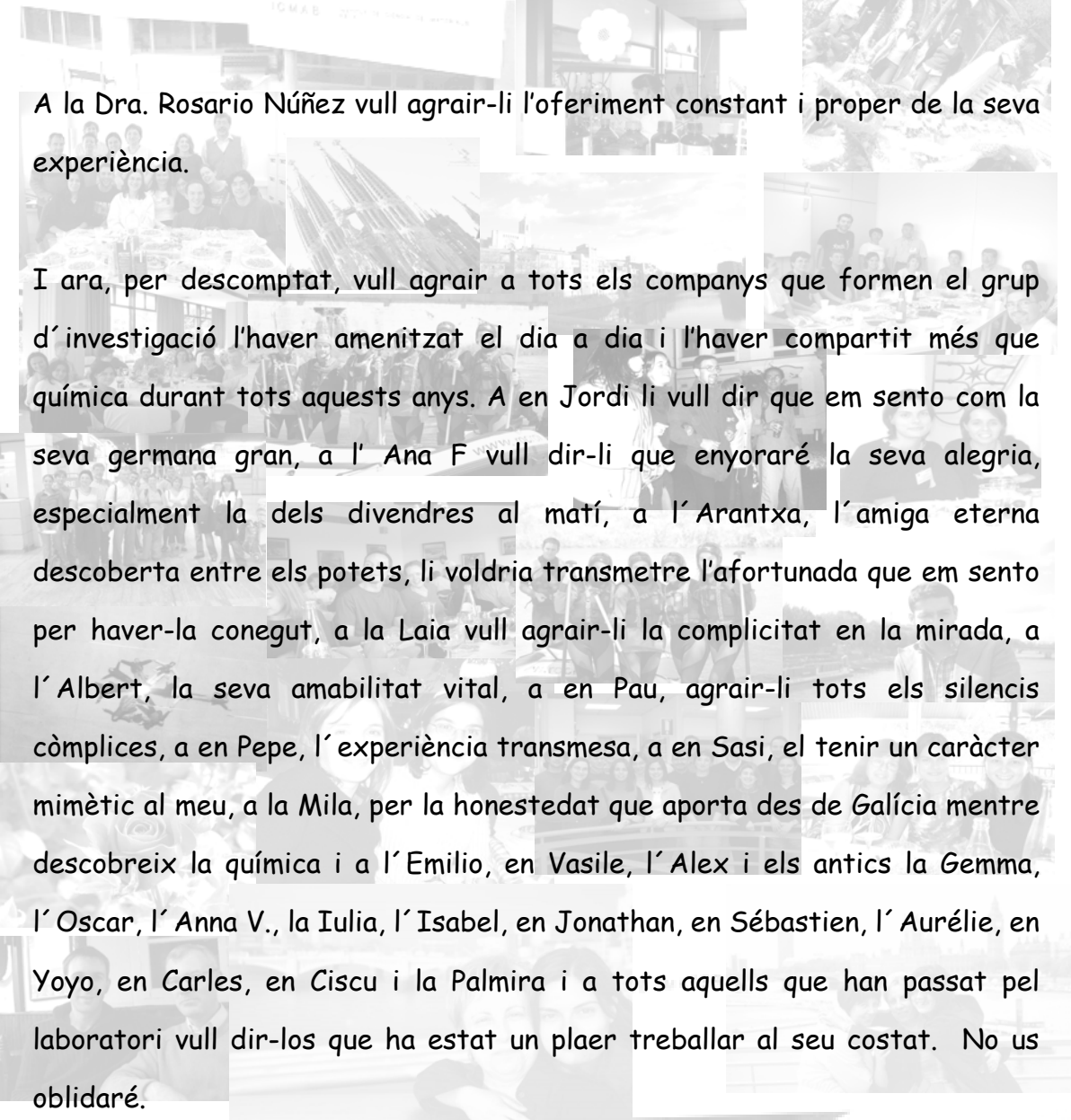
Al Dr. Radim Vespalec i a la Hana Horakova de la Universitat de Brno (Rep. Txeca) els vull agrair el seu suport en els nous experiments endegats en la separació enantiomèrica dels productes; seran uns resultats magnífics.

Al Dr. Carles Miravittles, director de l'Institut de Ciència dels Materials de Barcelona del C.S.I.C., vull agrair-li la bona acollida al centre. Així mateix, dono les gràcies a l'Universitat Autònoma de Barcelona per haver-me ofert les seves instal·lacions, així com també als seus serveis científico-tècnics.

Agraeixo l'ajut de les institucions catalanes, espanyoles i internacionals que han atorgat el suport financer que ha fet possible aquesta investigació.

Al Dr. Joan Suades per acceptar la tutoria d'aquesta tesi de manera afectuosa.





A la Dra. Rosario Núñez vull agrair-li l'ofertament constant i proper de la seva experiència.

I ara, per descomptat, vull agrair a tots els companys que formen el grup d'investigació l'haver amenitzat el dia a dia i l'haver compartit més que química durant tots aquests anys. A en Jordi li vull dir que em sento com la seva germana gran, a l' Ana F vull dir-li que enyoraré la seva alegria, especialment la dels divendres al matí, a l' Arantxa, l'amiga eterna descoberta entre els potets, li voldria transmetre l'afortunada que em sento per haver-la conegut, a la Laia vull agrair-li la complicitat en la mirada, a l' Albert, la seva amabilitat vital, a en Pau, agrair-li tots els silencis còmplices, a en Pepe, l'experiència transmesa, a en Sasi, el tenir un caràcter mimètic al meu, a la Mila, per la honestedat que aporta des de Galícia mentre descobreix la química i a l' Emilio, en Vasile, l' Alex i els antics la Gemma, l' Oscar, l' Anna V., la Iulia, l' Isabel, en Jonathan, en Sébastien, l' Aurélie, en Yoyo, en Carles, en Ciscu i la Palmira i a tots aquells que han passat pel laboratori vull dir-los que ha estat un plaer treballar al seu costat. No us oblidaré.

A l' Elisenda vull agrair-li molt especialment la seva visió contínuament positiva i l'haver-me ofert sempre un somriure càlid. A la Corina, vull agrair-li la gran companya de pis que ha sigut. I a tota la gent de l'ICMAB els hi agraeixo el gran dia a dia.

Als amics, vells i nous, als cassanencs, als gironins, barcelonins i d' arreu, la Judit, la Gemma, en Quim, la Laia, la Marta, la Tati, les jutges, la Mireia,

l'Àlex, l'Arantxa, l'Alberto, en Quique i a tots, els hi vull agrair que dibuixin amb tanta elegància l'autèntica trama de la meva vida.

Al meu germanet, en Jordi, li agraeixo haver pogut contemplar, des d'un seient privilegiat, com durant aquests quatre anys s'ha convertit en tot un atractiu homenet i un sòlid projecte d'enginyer; la raó que representa com res la teva professió de ben segur que ajudarà a la societat i a la família. Des de la distància t'estimo.

Josep i Montse... els meus pares, us vull agrair-los-hi tot el que han fet per mi i l'amor que m'han atorgat. Em sento una persona lliure, honesta i autosuficient i vosaltres en sou els responsables. Sense vosaltres i el vostre suport no estaria escrivint aquestes paraules, gràcies, us estimo.

A tota la meva família, per les bones estones, la iaia Maria, la iaia Teresa, en Joan, la tieta Dolors, la tieta Angelina, en Paco, la Dolors, en Joan, l'Elisabet, en Carles, la Cristina i en Xavier.

I finalment a tu, Esteve. Sense tu això no hagués estat possible. Gràcies pel teu somriure, per animar-me en els pitjors moments, per contagiar-me el teu interès per la vida, pel coneixement i per la felicitat que hem compartit i seguirà. Segur que amb l'il·lusió que hi dipositem la nova etapa londinenca esdevindrà fantàstica. T'estimo.





## ORGANITZACIÓ DEL MANUSCRIT

D'acord amb la normativa vigent i prèvia acceptació de la comissió de Doctorat de la Universitat Autònoma de Barcelona, aquesta Memòria es com a compendi d'articles publicats i presentats a la comissió de Doctorat de la UAB el mes de Juliol de 2004 i amb l'interès de presentar una Memòria el més completa possible, s'han inclòs en forma d'annex, treballs realitzats en el marc d'aquesta Tesi Doctoral que han estat publicats posteriorment i d'altres que estan en procés d'elaboració. Els treballs inclosos a la memòria són:

### 1. New Derivatives of [NHMe<sub>3</sub>][7-Me-μ-(9,10-HMeC)-nido-7-CB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]

Jonathan Bould, Anna Laromaine, Clara Viñas, Francesc Teixidor, Lawrence Barton, Nigam P. Rath, Rudolph E. K. Winter, Raikko Kivekäs, and Reijo Sillanpää. *Organometallics*, 23, 3335-3342, 2004.

### 2. 1,2-Bis(methylsulfanyl)-1,2-dicarba-closo-dodecaborane(12)

Anna Laromaine, Clara Viñas, Reijo Sillanpää, and Raikko Kivekäs., *Acta Cryst*, C60, o524-o526, 2004.

## ANNEX

### 3. Sulfur, tin and gold derivatives of 1-(2'-pyridyl)-ortho-carborane, 1-R-2-X-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (R = 2'-pyridyl, X = SH, SnMe<sub>3</sub> or AuPPh<sub>3</sub>)

F.A.S. Batsanov, Mark A. Fox, Thomas G. Hibbert, Judith A.K. Howard, Raikko Kivekäs, Anna Laromaine, Reijo Sillanpää, Clara Viñas, and Kenneth Wade. *Dalton Trans.*, (22), 3822-3828, 2004.

### 4. Carbon extrusion in 1,2-dicarba-closo-dodecaboranes. A route for the regioselective B substitution in ten-vertex closo-monocarbaborane anionic compounds.

Anna Laromaine, Francesc Teixidor, and Clara Viñas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, accepted.

**5. Synthesis, Reactivity and Structural Studies of Carboranyl thioethers and disulfides.**

Anna Laromaine, Francesc Teixidor, Rajae Benakki, Raikko Kivekäs, Reijo Sillanpää, and Clara Viñas, submitted.

**6. Synthesis, Characterization and Reactivity of *Exo*-Heterodisubstituted Carborane Ligands.**

Anna Laromaine, Francesc Teixidor, Raikko Kivekäs, Reijo Sillanpää, and Clara Viñas.

**7. Synthesis and Characterization of the [7-(2'-pyridyl)-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>-</sup> ligand**

Anna Laromaine, Francesc Teixidor, Clara Viñas, Radim Vespalec, Hana Horáková, Ignasi Mata, and Elies Molins.

**8. Synthesis, Reactivity and Structural Studies of Dicarboranyldiselenides.**

Anna Laromaine, Francesc Teixidor, Raikko Kivekäs, Reijo Sillanpää, and Clara Viñas.

**9. Oxidation of *closo*-carboranyldiphosphines by using hydrogen peroxide, sulphur and selenium. Proton mediated Partial Degradation of *closo*-carboranyldiphosphines.**

Anna Laromaine, Isabel Rojo, Francesc Teixidor, Clara Viñas, Raikko Kivekäs and Reijo Sillanpää.

**10. Total Chemical Reduction of 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> cluster in Carbon Substituted Derivatives to *nido* [C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup>.**

Clara Viñas, Gemma Barberà, Anna Laromaine, Francesc Teixidor, Raikko Kivekäs and Reijo Sillanpää.

## **ABREUJAMENTS**

Me: grup metil

Ph: grup fenil

Et: grup etil

<sup>i</sup>Pr: grup isopropil

pir: grup piridil

1,2-EtBr<sub>2</sub>: 1,2-dibromoetà

MALDI-TOF-MS: Matrix- Assisted Laser Desorption/Ionisation- Time Of Flight-Mass Spectroscopy.

<sup>t</sup>BuOK: tert-butòxid potàssic

EtO<sup>-</sup>: ió etòxid

PPh<sub>3</sub>: trifenilfosfina

*n*-BuLi: *n*- Butilliti

EtOH: Etanol

THF: tetrahidrofurà

C<sub>c</sub>: àtom de carboni del clúster de carborà

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

COSY: COrrelation SpectroscopY

CDS: Cambridge Database

NLO: òptica no lineal

En espectres de RMN:

δ(ppm): desplaçament químic en ppm

s: singlet

d: doblet

t: triplet

q: quadruplet

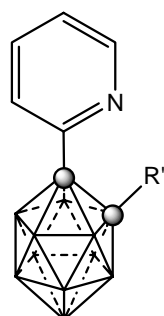
m: multiplet

br: ample

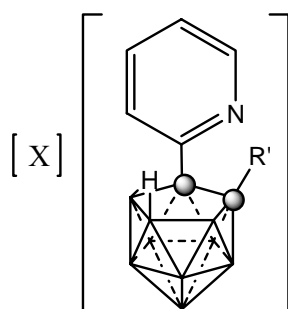
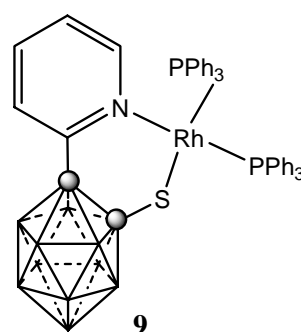
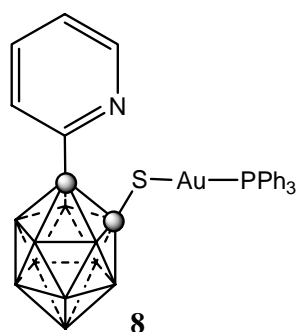
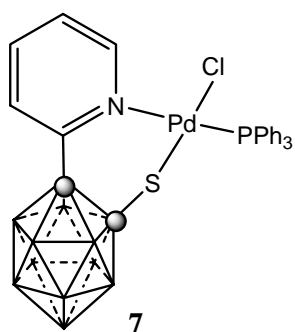
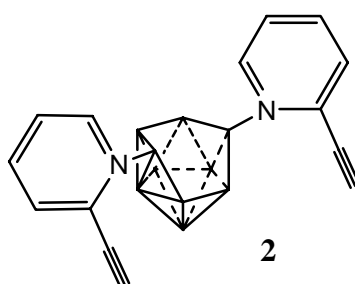
<sup>n</sup>J(A;B): constant d'acoblament entre els àtoms A i B a n enllaços en Hertz.

TMS: Tetrametilsilà

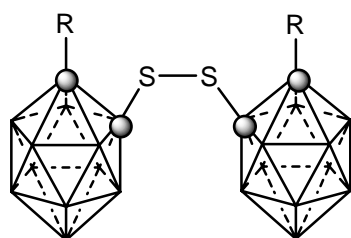
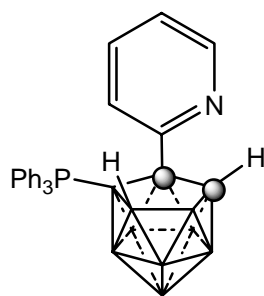
RELACIÓ DELS COMPOSTOS



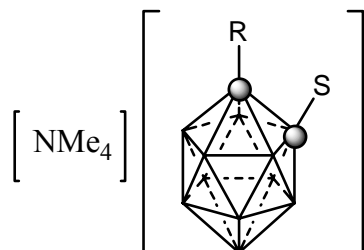
	<b>R'</b>
<b>1</b>	H
<b>3</b>	AuPPh <sub>3</sub>
<b>4</b>	SH
<b>5</b>	S <sup>i</sup> Pr
<b>6</b>	SEt



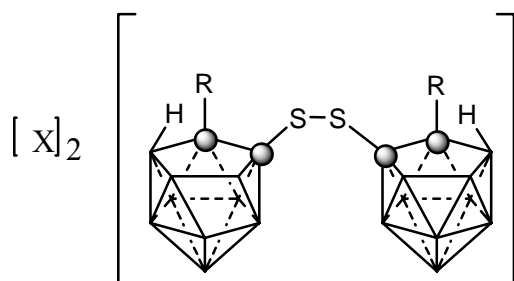
	<b>R'</b>	<b>X</b>
<b>10</b>	H	[NMe <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
<b>11</b>	H	H <sup>+</sup>
<b>12</b>	S <sup>i</sup> Pr	[NMe <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
<b>13</b>	SEt	[NMe <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>



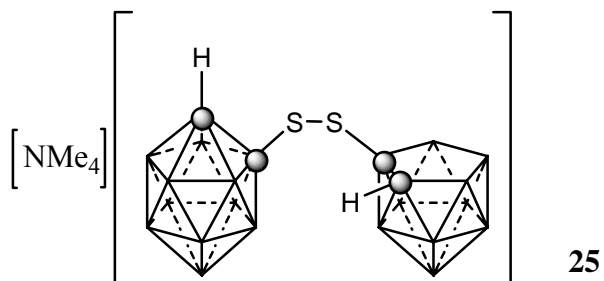
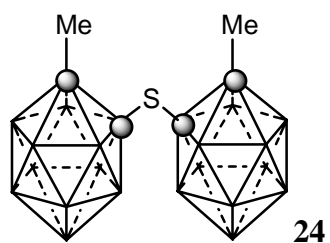
	<b>R</b>
<b>15</b>	H
<b>16</b>	Me
<b>17</b>	Ph

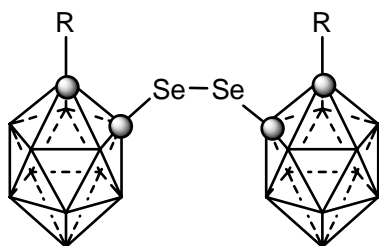


	<b>R</b>
<b>18</b>	H
<b>19</b>	Me
<b>20</b>	Ph

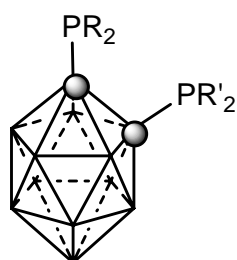
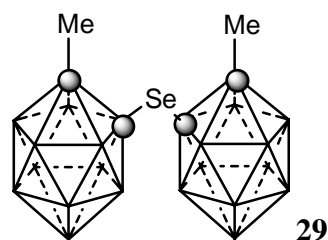
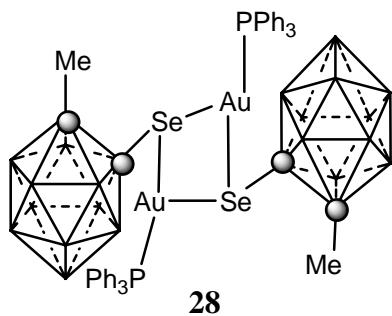


	<b>R</b>
<b>21</b>	H
<b>22</b>	Me
<b>23</b>	Ph

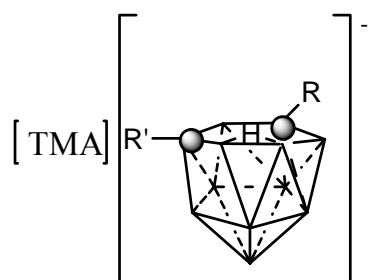




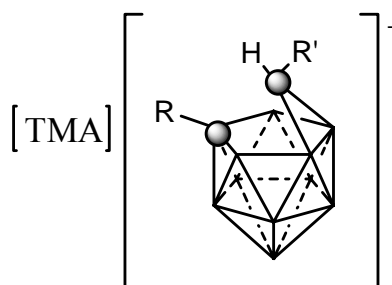
	<b>R</b>
<b>26</b>	Me
<b>27</b>	Ph



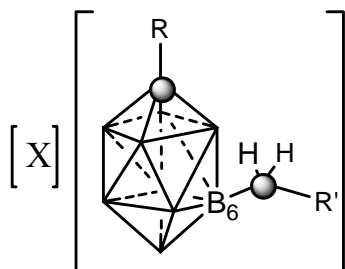
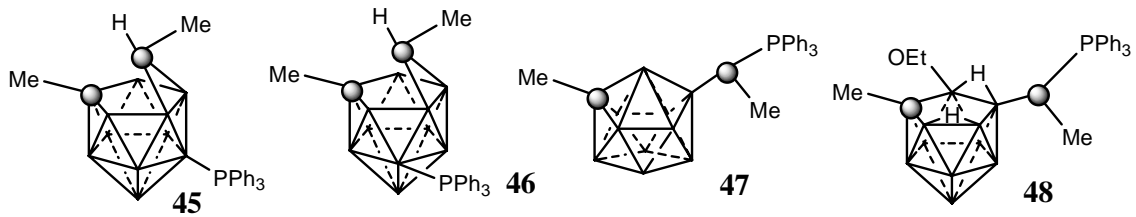
	<b>R</b>	<b>R'</b>
<b>30</b>	(S)Ph <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub>
<b>31</b>	(S)Ph <sub>2</sub>	(S)Ph <sub>2</sub>
<b>32</b>	(S)Ph <sub>2</sub>	(O)Ph <sub>2</sub>
<b>33</b>	(S) <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>
<b>34</b>	(S) <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	H
<b>35</b>	(Se)Ph <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub>
<b>36</b>	(Se) <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	H



	<b>R</b>	<b>R'</b>
<b>37</b>	H	H
<b>38</b>	Me	H
<b>39</b>	Me	Me
<b>40</b>	Ph	H



	<b>R</b>	<b>R'</b>
<b>41</b>	H	H
<b>42</b>	H	Me
<b>43</b>	Me	Me
<b>44</b>	H	Ph



	<b>R</b>	<b>R'</b>
<b>49</b>	H	H
<b>50</b>	H	Me
<b>51</b>	Me	Me
<b>52</b>	H	Ph

**INDEX**



## INTRODUCCIÓ

1.	Antecedents històrics	pàg. 1
2.	Borans i Carborans	pàg. 2
3.	Estructura i enllaç dels carborans	pàg. 3
4.	Química dels carborans	pàg. 4
5.	Aplicacions	pàg. 10
6.	Objectius i Justificació del treball	pàg. 11

## RESULTATS I DISCUSSIÓ

1.	Substitució <i>exo</i> -clúster als àtoms de carboni	pàg. 15
1.1	Introducció de N com a àtom ric en electrons.	pàg. 16
1.2	Introducció de S com a àtom ric en electrons.	pàg. 39
1.3	Introducció de Se com a àtom ric en electrons.	pàg. 47
1.4	Oxidació <i>closo</i> dicarboranildifosfines amb seleni i sofre.	pàg. 52
2.	Modificació del clúster <i>closo o</i> -carborà	pàg. 59
2.1	Reacció de reducció del clúster <i>closo-o</i> -carborà.	pàg. 59
2.2	Reactivitat dels anions <i>nido</i> [C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>11</sub> RR']	pàg. 72

## CONCLUSIONS

### ARTICLES PUBLICATS (Comissió de Doctorat Juliol 2004)

### ANNEX (Articles i Manuscrits posteriors a la Comissió de Doctorat Juliol 2004)

# INTRODUCCIÓ

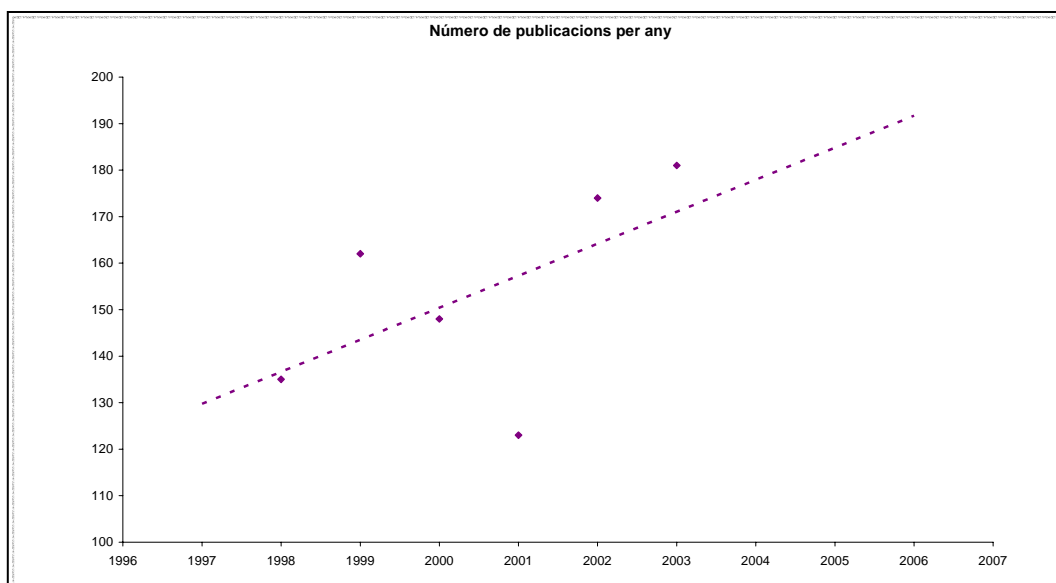
L'estudi de compostos formats per clústers de bor deficients en electrons ha estat desenvolupat, en els últims anys, en combinació entre la química inorgànica-organometàlica, la química orgànica i la química dels polímers, esdevenint per tant interdisciplinar.

El treball amb compostos deltaèdrics de bor es divideix en intentar trobar principis que determinin el comportament químic dels compostos electrònicament deficients, per tal de poder predir la seva química amb suficient fiabilitat tal com succeeix amb la química orgànica i en reconèixer les propietats particulars dels clúster de bor per tal de determinar-ne aplicacions.

El major interès es situa en els sistemes tipus "caixa" on hi ha un o més àtoms de carboni integrats dins de l'estructura del borà, en aquest cas s'anomenen carborans.

La joventut d'aquesta química provoca divergència d'opinions entre els científics pel que fa a la seva nomenclatura, bàsicament en la consideració dels clústers de bor com a compostos pseudo-aromàtics, super-aromàtics o que pertanyen a una química nova.

Gràcies a la versatilitat d'aquests compostos, els trobem en una gran quantitat d'aplicacions. Aquesta química és molt innovadora i està en voga, tal i com veiem en la Gràfica 1 on s'observa el creixent nombre d'articles publicats en aquesta disciplina en els darrers anys.



**Gràfica 1.** Representació gràfica de l'evolució dels articles publicats en el camp dels carborans.<sup>1</sup>

## 1. ANTECEDENTS HISTÒRICS

El desenvolupament de la química del bor demostra com la ciència depèn, en un alt grau, d'aconseguir una utilitat pràctica.

La química del bor té el seu inici el 1912, quan Alfred Stock va publicar el seu primer article sobre els hidrurs de bor.<sup>2</sup> No obstant això, la química del bor fou considerada tan sols

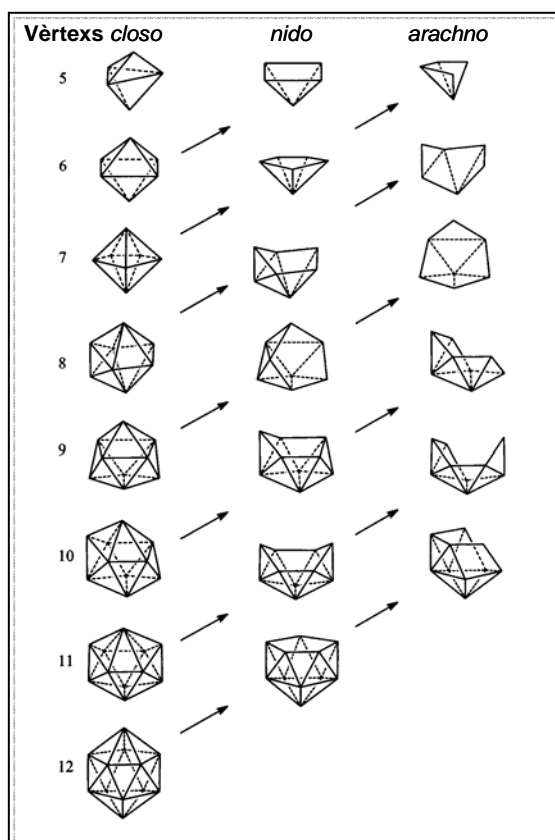
d'utilitat acadèmica fins a l'aparició el 1941 del borhidrur d'urani, proposat per la separació d'isòtops d'urani. Aquest va ser descartat posteriorment per altres mètodes més convenients.

Anys més tard es va produir una nova injecció de capital per l'estudi del  $B_5H_9$  i  $B_{10}H_{14}$  com a combustibles per a coets.<sup>2</sup> Aquesta idea va ser abandonada, però l'esforç dels aproximadament 2000 químics que van treballar en aquesta investigació, va produir una base ferma pel desenvolupament de la química dels borans.

També cal destacar els estudis realitzats per Lipscomb<sup>3</sup> que definia els borans segons l'obertura de la seva estructura, el concepte d'enllaç "tres centres-dos electrons" i la definició d'aquests compostos com a deficients en electrons.<sup>4</sup> Aquests estudis el van fer mereixedor del premi Nobel el 1976.<sup>5</sup>

## 2. BORANS I CARBORANS

Els clústers, ja siguin borans o carborans, compleixen les regles electròniques formulades per Mingos, Rudolph, Williams i Wade.<sup>6-12</sup> Aquestes prediuen que si el nombre d'electrons que participa en el clúster és  $2n+2$  (on  $n$  és el nombre de vèrtexs del políedre) el clúster és *closo*,  $2n+4$  quan l'espècie és *nido* i  $2n+6$ , pels *arachno*.



**Figura 1.** Principals xarxes de borans i heteroborans.

Un vèrtex constituït per una unitat B-H participa amb dos electrons a la formació del clúster, mentre una unitat C-H o C-R participa amb tres electrons, provinents dels àtoms de bor i carboni respectivament. Cada  $H_{\text{pont}}$  participa amb un electró a l'esquelet de la caixa.

En la Figura 1 es presenten les principals xarxes de borans i heteroborans. Les columnes verticals contenen els compostos *closo*, *nido* i *arachno* més comuns en la química dels borans. Les línies diagonals defineixen sèries d'estructures relacionades per eliminació del vèrtex més connectat de l'estructura i mantenint el mateix nombre d'electrons en el clúster. En línies horitzontals es passa de l'estructura *closo* a la *nido* i posteriorment a l'*arachno*, conservant el nombre de vèrtexs del clúster i augmentant el nombre d'electrons que el manté cohesionat.

### 3. ESTRUCTURA I ENLLAÇ DELS CARBORANS

Els carborans són compostos polièdrics constituïts per àtoms de C i de B. L'isòmer més conegut és l'1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà o més familiarment *orto*-carborà, 1,2-*o*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>.

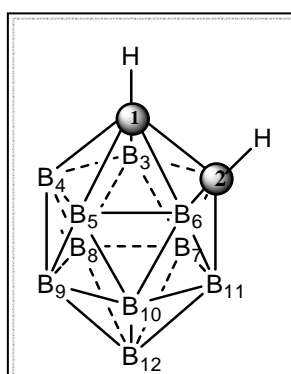
A finals de l'any 1963 es va anticipar el sistema icosaèdric de 1,2-*o*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, dut a terme per dos grups industrials diferents<sup>13, 14</sup> que al mateix temps van descriure un gran nombre de derivats de carborans.

Tots aquests clústers són relativament estables termodinàmicament i les evidències químiques i físiques correlacionen aquesta estabilitat amb la deslocalització electrònica.<sup>15, 16</sup>

És important destacar que els àtoms de carboni del clúster també participen en aquesta deslocalització. A partir d'aquí descriurem aquests carbonis del clúster com a C<sub>c</sub>.

La Figura 2 mostra l'estructura icosaèdrica del clúster *closo-o*-carborà i la numeració dels vèrtexs d'acord amb les normes de la I.U.P.A.C.

Dimensionalment, el clúster de carborà no es diferencia d'un anell aromàtic. Cal destacar que aquesta comparació, carborans–sistemes aromàtics, és actualment objecte de controvèrsia degut a algunes peculiaritats que els diferencien.



**Figura 2.** Numeració dels vèrtexs de l'*o*-carborà. Els vèrtexs assenyalats amb el cercle negre corresponen a C-H. Els altres vèrtexs són B-H.

## 4. QUÍMICA DELS CARBORANS

La química dels carborans es pot dividir en tres àrees diferents:

1. La introducció de substituents *exo*-clúster als  $C_c$ .
2. La modificació del clúster.
3. La complexació dels diferents lligands amb metalls.

### 4.1 INTRODUCCIÓ DE SUBSTITUENTS AL CLÚSTER

Aquesta química ve determinada per la síntesi de diferents derivats amb substituents als  $C_c$  o als B que atorguin unes característiques especials al clúster.<sup>17</sup>

Actualment el seu estudi es centra en la introducció de grups donadors d'electrons per tal d'estudiar el seu efecte en la distància  $C_c-C_c$ . Aquest és un fet diferenciador de la química aromàtica. En el benzè les distàncies entre carbonis oscil·len més o menys 0.2Å. En canvi, pel carborà s'ha descrit fins ara compostos amb distàncies  $C_c-C_c$  de 2Å, el que indica una modificació entre 0.6Å i 1.0Å.

La introducció de nous grups al clúster atorguen al carborà unes característiques que el fan apte per aplicacions en processos d'extracció de radionúclids, en disseny de nous catalitzadors per diferents processos, per BNCT, anions dèbilment coordinants, etc.

Troben clústers de carborà amb una gran varietat d'elements dels grups principals units al  $C_c$ . Majoritàriament C, P,<sup>18</sup> S,<sup>19-21</sup> però també amb Si,<sup>22, 23</sup> Se,<sup>24, 25</sup> Ge,<sup>26</sup> referències on trobem estructures cristal·lines al CDS amb aquests elements.

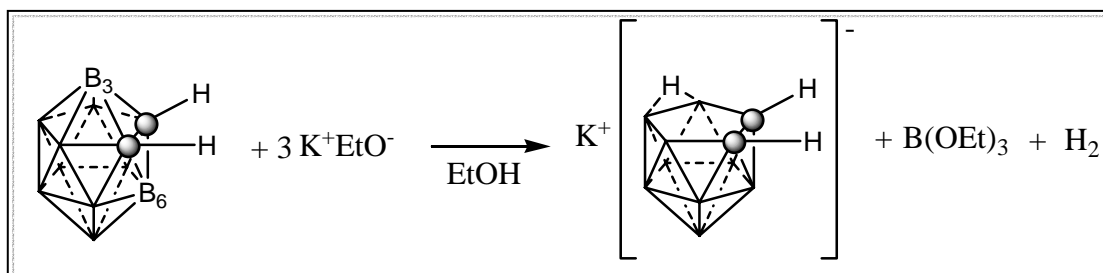
### 4.2 MODIFICACIÓ DEL CLÚSTER.

Existeixen diferents formes de modificar el clúster, aquí presentarem les més utilitzades.

#### 4.2.1 Decapitació del clúster *closo*.

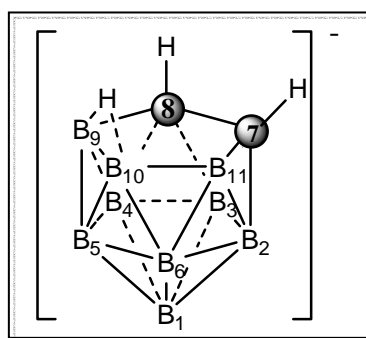
Una de les modificacions del clúster més estudiades i utilitzades és la decapitació o degradació parcial dels compostos *closo*. Aquesta modificació data del 1964 quan Wiesboeck i Hawthorne van aïllar en alt rendiment el [7,8-*nido*- $C_2B_9H_{12}$ ], utilitzant reactius nucleofílics.<sup>27, 28</sup>

El major caràcter electronegatiu dels  $C_c$  respecte als àtoms de B, 2.5 vs 2.1 respectivament, provoca una polarització dels enllaços  $C_c-B$ , deixant una major densitat de càrrega positiva sobre els dos nuclis de B units directament a ells B(3) i B(6). Aquests àtoms de B presenten una major susceptibilitat a l'atac nucleofílic per bases de Lewis, produint-se l'eliminació d'aquests àtoms de B, Figura 3.<sup>27, 28</sup>



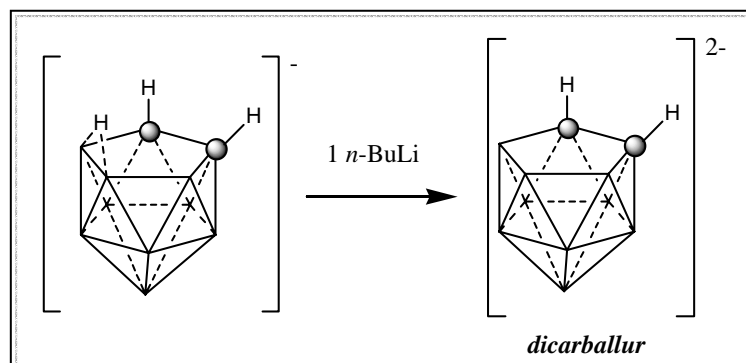
**Figura 3.** Esquema del procés de degradació parcial del clúster *closo-o*-carborà, mitjançant l'atac nucleofílic per part de l'anió  $\text{EtO}^-$  per formar l'espècie *nido-o*-carborà.

La formació de l'espècie *nido* es pot considerar com el resultat de l'eliminació formal d'una unitat  $\text{B}^+$  a conseqüència de l'atac nucleofílic de la base de Lewis. L'àtom de B eliminat, B(3) ó B(6), és un dels que està connectat simultàniament als dos C. El clúster resultant és monoaniònic i té una cara pentagonal oberta  $\text{C}_2\text{B}_3$  on es situa un àtom d'hidrogen, localitzat entre els tres àtoms de B d'aquesta cara i orientat en la direcció del vèrtex eliminat. La representació esquemàtica d'aquesta espècie la podem observar a la Figura 4.



**Figura 4.** Numeració dels vèrtexs del clúster  $[\text{7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ .

L'àtom d'hidrogen situat a la cara oberta del clúster *nido*, anomenat hidrogen pont, és àcid i es pot eliminar en medi aquós fortament bàsic o en medi anhidre amb *n*-BuLi, NaH o  $\text{K}^t\text{BuO}$ .<sup>28-30</sup> Quan s'elimina aquest hidrogen pont s'obté un clúster *nido* dianiònic que s'anomena dicarballur, amb fórmula empírica  $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$  tal i com s'observa a la reacció de la Figura 5.

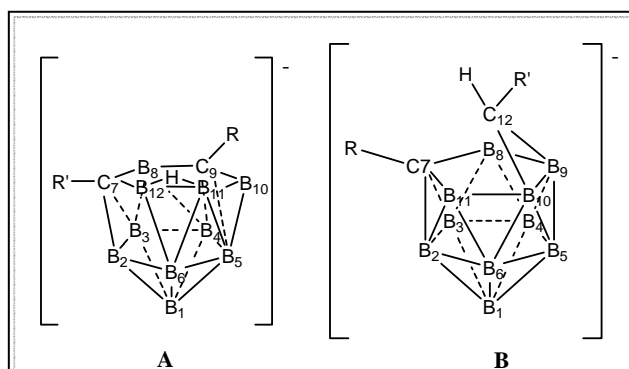


**Figura 5.** Síntesi del dianió dicarballur.

El dianió dicarballur pot aportar formalment sis electrons a un metall acceptor igual que l'aníon ciclopentadienur, però el dicarballur contribueix amb una càrrega negativa més que el  $[C_5H_5]^-$ . Cal destacar la gran capacitat d'aquesta cara oberta per coordinar-se amb metalls.

#### 4.2.1 Reacció de reducció

Una altra modificació del clúster que està realment d'actualitat és l'obertura del políedre aconseguida per l'addició de dos electrons al clúster i el trencament de l'enllaç  $C_c-C_c$  formant-se unes espècies *nido* mantenint-se els dotze vèrtexs inicials de l'*o*-carborà. Aquesta reacció es va realitzar per primera vegada el 1963<sup>13</sup>. Llavors es va definir l'isòmer (**A**) mitjançant dades de RMN<sup>31, 32</sup> però no va ser fins el 1973 en la determinació de l'estructura cristal·lina de  $[Me_4N][\mu-(9,10-CHPh)-7-Ph-7-nido-CB_{10}H_{10}]$ ,<sup>33</sup> isòmer termodinàmic, que es va concloure l'existència dels dos isòmers. Així en la reacció de reducció s'obtenen dos isòmers diferents: l'isòmer cinètic, (**A**) i el termodinàmic, (**B**), tal com es representen en la Figura 6.



**Figura 6.** Representació gràfica de l'isòmer cinètic  $[7,9-nido-C_2B_{10}H_{13}]^-$  i del termodinàmic  $[\mu-(9,10-CHR')-7-R-7-nido-CB_{10}H_{10}]^-$ .

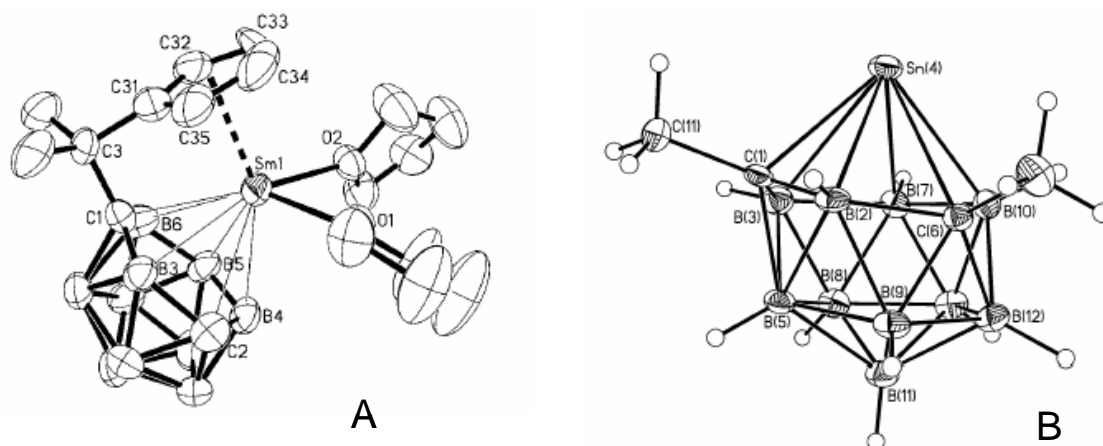
Per tal d'introduir els dos electrons al clúster i provocar que l'enllaç  $C_c-C_c$  es trenqui s'utilitza Na o K com a reductors, amb un procediment d'aïllament del producte laboriós. El mecanisme de reacció encara no es coneix però l'estudi sobre els isòmers segueix creixent a un ritme exponencial.

Les estructures cristal·lines del compost termodinàmic aniònic,  $[\mu-(9,10-CHR')-7-R-7-nido-CB_{10}H_{10}]^-$  ( $R = R' = Me$  o  $Ph$ ) van ser publicades el 1973 per Churchill i DeBoer<sup>31</sup> i per Tolpin i Lipscomb<sup>33</sup> respectivament. Aquestes estructures estan caracteritzades per una cara pentagonal oberta que conté un grup metilè en forma de pont. L'estructura del compost cinètic, que conté una cara hexagonal oberta amb un hidrogen pont "extra" entre dos bors de la cara oberta, no va ser resolta fins el 1990.<sup>34</sup> Cal destacar en aquesta darrera estructura la



presència d'una cara romboide en l'esquelet del clúster que es diferencia de les altres estructures dels clústers de bor que estan formades per cares deltaèdriques.

Cal destacar que l'isòmer A, el cinètic és del que trobem més exemples a la literatura. La seva reactivitat ha estat estudiada bàsicament amb metalls i sense aïllar-lo del cru de reacció.<sup>35-44</sup>



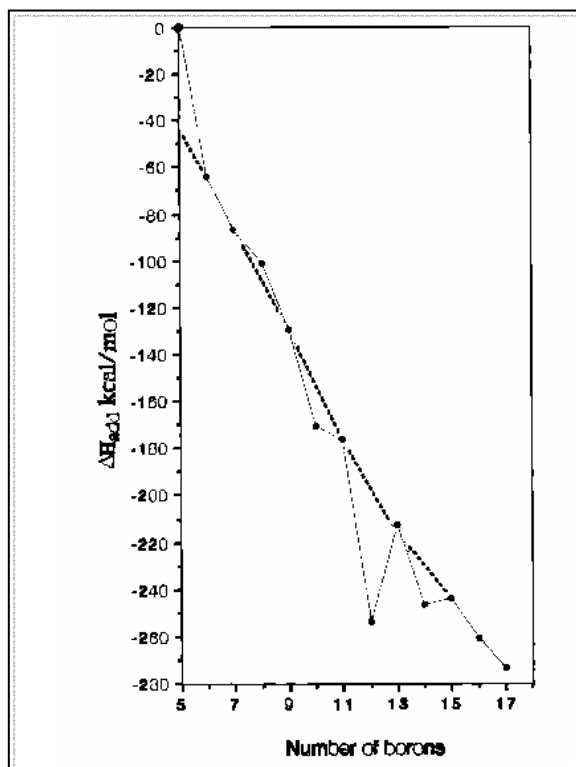
**Figura 7.** Estructures cristal·lines per l'isòmer cinètic, per exemple  $[[\{\eta^5:\eta^7\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})\}\text{Er}_2\{\text{Na}_4(\text{THF})_9\}]_n$  A<sup>45</sup>, 1,6-Me<sub>2</sub>-4,1,6-*closo*-SnC<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, B.<sup>46</sup>

Actualment es concentren els esforços en l'expansió del clúster.<sup>47, 48</sup> Aquest augment de vèrtexs ve determinat per l'estabilitat dels compostos resultants. Segons Schleyer, els clúster més estables, a part del de 12 vèrtexs serien els de 14 i 17 vèrtexs.<sup>49</sup> (Figura 8) Aquests isòmers reduïts de 12 vèrtexs són considerats una baula molt important per tal de facilitar l'expansió del clúster.<sup>47, 48, 50</sup>

#### 4.2.3 Clústers petits inferiors a 12 vèrtexs.

La disminució del número de vèrtexs del clúster de carborà es va iniciar amb la degradació parcial, que hem comentat anteriorment. Aquesta recerca en les reaccions de degradació del clúster va seguir amb el descobriment de famílies de mida intermitja dels dicarborans, tal com 2,3-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>, els isòmers *closo*-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>,<sup>51-56</sup> 4,6-*arachno*-C<sub>2</sub>B<sub>7</sub>H<sub>13</sub>, 1,6-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>7</sub>H<sub>9</sub>, 1,6-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>6</sub>H<sub>8</sub> conjuntament amb els seus derivats.<sup>57, 58</sup>

Recentment s'han estès aquestes aproximacions<sup>59</sup> a clústers més petits a través de l'ús de l'anió [7,9-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup> com a substrat inicial alternatiu en la síntesis del *nido*-CB<sub>9</sub> i del *nido*-CB<sub>8</sub>.



**Figura 8.** Diagrama basat en  $\Delta H_{\text{add}}$  (energia acumulativa de BH en Kcal/mol) per dianions *closo*-borans,  $B_nH_n^{2-}$  ( $n=5-17$ ), versus número d'àtoms de bor.<sup>49</sup>

Aquestes reaccions són importants des del punt de vista de l'estratègia de la degradació de la caixa. En aquest cas hi ha una pèrdua d'un  $C_c$  i de vèrtexs de bor. Aquests compostos *closo* monocarborans ofereixen una càrrega negativa que ens permet comparar-los amb els borans i per altra banda també amb els carborans. El seu gran interès també és basa en la seva baixa basicitat com a bases de Lewis i de Bronsted que provoca característiques químiques interessants.<sup>60-62</sup>

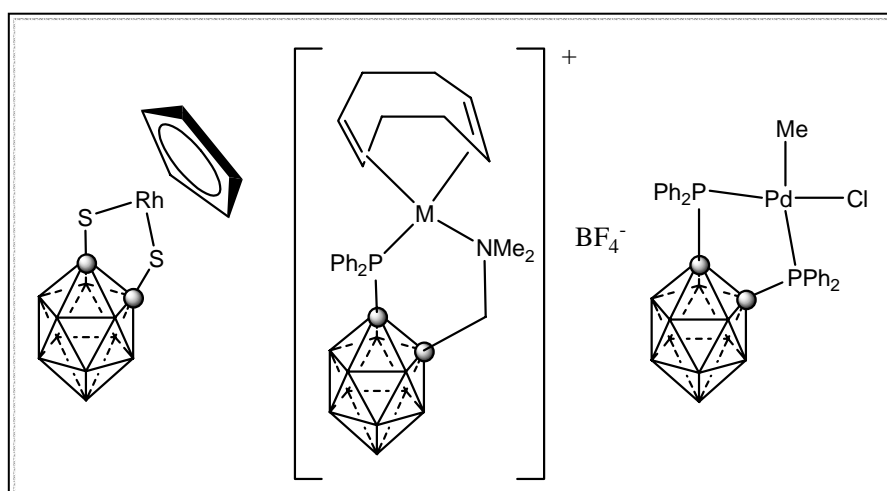
### 4.3. METAL·LACARBORANS

El descobriment que els complexos metàl·lics dels carborans podien ser utilitzats com a precursors catalítics en hidrogenació, isomerització, hidrosililació i hidroformilació va provocar el desenvolupament de la química organometàl·lica i de la química de coordinació.

Els primers metal·lacarborans preparats daten aproximadament de l'any 1965. Hawthorne i el seu grup obtingueren clústers  $[MC_2B_9]$ ,<sup>28, 63-66</sup> utilitzant el lligand aniónic dicarballur. Com exemples destaquem el cobalto bis (dicarballur),  $[Co(C_2B_9H_{11})_2]^-$ <sup>67</sup> i el complex semi-sandwix  $[RhHC_2B_9H_{11}(PPh_3)_2]$ , l'últim dels quals presenta activitat catalítica en hidrogenació i isomerització d'alquens terminals en condicions suaus de pressió i temperatura.<sup>68</sup>

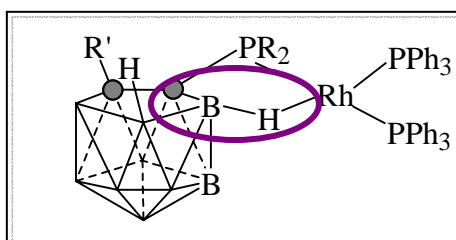
Es coneixen metal·lacarborans constituïts per una unitat *closo* o per la unitat *nido* del carborà. Pels complexos *closo*, la naturalesa electroacceptora del clúster *closo*, la rigidesa i la seva estabilitat han permès que s'estudiï la seva capacitat catalítica.<sup>69, 70</sup> Cal destacar que el premi Nobel de química del 2001 fou atorgat a William Knowles, K. Barry Sharpless i Ryoji Noyori pel seu treball en catàlisi quiral. Aquest premi no ha fet més que augmentar l'interès pels compostos organometàl·lics en catàlisi.

Actualment existeixen diferents exemples en la química dels *closo*-carborans on trobem gran quantitat de complexos que contenen elements rics en electrons N-P, P, Se o S,<sup>18, 71-77</sup> directament enllaçats als  $C_c$  que són actius en hidrogenació catalítica. Així s'observa en la Figura 9 alguns exemples de *closo*-carborans complexats.



**Figura 9.** Exemples d'estructures de compostos metal·lacarborans amb el *closo-o*-carborà i amb substituents rics amb electrons.<sup>73, 75, 78</sup>

Cal destacar que en les espècies *nido* que contenen elements rics en electrons enllaçats directament als  $C_c$ , els punts de coordinació no es limiten a la cara pentagonal oberta,  $C_2B_3$  del clúster, sinó que també és possible la formació d'enllaços  $B-H \rightarrow M$ , anomenats enllaços agòstics, a “tres centres-dos electrons”. En la majoria dels compostos s'obté una coordinació *exo-nido*. Aquests complexos coordinats en metalls s'han provat en diferents reaccions per catàlisi obtenint-se molt bones activitats.



**Figura 10.** Estructura d'un compost *nido* on s'aprecia l'enllaç agòstic.

Aquests complexos metàl·lics han copsat l'interès del nostre grup d'investigació. Es coneix perfectament la reactivitat de carborans amb substituents rics en electrons, com el sofre o el fòsfor, units als àtoms de carboni de la caixa de carborà. L'incorporació d'aquests àtoms ha proporcionat al clúster de carborà una reactivitat diferent de l'observada fins ara i ha permès l'obtenció de nous complexos amb metalls de transició pel seu ús en catàlisi homogènea.<sup>79</sup>

## 5. APLICACIONS

La síntesi dels primers derivats dels  $B_{10}H_{14}$ ,  $B_{12}H_{12}$ ,  $C_2B_{10}H_{12}$ <sup>14, 80</sup> indiquen l'inici d'un excitant període per la química dels *closo*-borans i les seves aplicacions.

Així doncs, són importants els treballs realitzats encaminats al disseny de nous catalitzadors en processos d'hidrogenació,<sup>81, 82</sup> ciclopropanació,<sup>56, 83-91</sup> hidrosililació i isomerització d'hidrocarburs insaturats<sup>92</sup> i extracció de radionúclids.<sup>93-99</sup>

L'alta estabilitat química, tèrmica i electroquímica dels deu- i especialment dels dotze-vèrtexs *closo*-borans ha estat utilitzada per la preparació de polímers termoestables i polímers conductors d'elevada estabilitat electroquímica.<sup>100-102</sup>

La baixa toxicitat dels *closo*-borans<sup>103</sup> i carborans els fan adequats per aplicacions biomèdiques com per exemple el BNCT<sup>104-108</sup> (Teràpia de tumors per captura de neutrons), contrast de raigs X i medicina nuclear entre d'altres.

Recentment, els clústers de bor han estat utilitzats com a anions dèbilment coordinants<sup>61, 62, 109-113</sup> per ésser emprats en catàlisi i síntesi de nous materials.

El capítol més recent d'aplicacions dels *closo*-borans és el de cristalls líquids. Només alguns clústers de deu vèrtexs, el decaborat, monocarbaborat i els *para*-carborans, han estat utilitzats en la síntesi de cristalls líquids.<sup>114</sup>

Aquesta ciència, la química dels carborans, ve regida, com hem pogut veure per l'ampli rang d'aplicacions a la vegada que per la necessitat d'aconseguir una aplicació útil i innovadora per tal de finançar l'investigació.

## 6. OBJECTIUS I JUSTIFICACIÓ DEL TREBALL

Després d'explorar l'ampli ventall de possibilitats que ofereixen els compostos de bor en aquesta tesi ens hem proposat ampliar l'estudi dels carborans que tenen elements rics en electrons com a substituents *exo*-clúster als  $C_c$  tal com el N, S, Se i P. Per això es realitzarà la seva síntesi, caracterització i l'estudi de les possibles modificacions que es poden realitzar al clúster en aquestes noves famílies de lligands per tal d'examinar aquests compostos com a sintons per a possibles aplicacions posteriors.

En un segon apartat s'ha estudiat la reacció de reducció com a procés de modificació del clúster. Aquest és un projecte innovador i prometedor que permet albirar grans resultats en el camp de l'expansió del clúster així com també en l'obtenció de noves metodiques i per obtenir noves famílies de derivats de l'*o*-carborà.

1. Dades extretes el dia 1 de Juny de 2004, utilitzant la base de dades WOK i la paraula clau \*carborane\*.
2. N. N. Greenwood, *Chem. Rev.*, **1992**, 21, 49.
3. W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 3443.
4. W. H. Eberhardt, B. J. Crawford and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 989.
5. W. N. Lipscomb, *Nobel Prize Lecture, Science*, **1977**, 196, 1047.
6. D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Science*, **1972**, 236, 99.
7. R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 9, 446.
8. R. W. Rudolph and W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1974.
9. K. Wade, *Electron deficient compounds*, ed.; Nelson: 1971.
10. K. Wade, *Chem. Commun.*, **1971**, 792.
11. R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 210.
12. R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 67.
13. M. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N. N. Schwartz and M. S. Cohen, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1111.
14. T. L. Heying, J. W. Ager, S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski and, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1089.
15. B. M. Gimarc and M. Zhao, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, (4), 825.
16. G. A. Olah, G. K. S. Prasah, R. E. Williams, L. E. Fidd and K. Wade, *Hypercarbon Chemistry*, ed.; Wiley: New York, 1987.
17. J. Plešek, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 269.
18. F. Teixidor, R. Núñez, C. Viñas, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, (11), 2587.
19. F. Teixidor, J. Rius, C. Miravittles, C. Viñas, L. Escriche, E. Sanchez and J. Casabó, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 176, (1), 61.
20. F. Teixidor, C. Viñas, J. Rius, C. Miravittles and J. Casabó, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, (1), 149.
21. R. Kivekäs, R. Sillanpää, F. Teixidor, C. Viñas, R. Núñez and M. Abad, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **1995**, 51, 1864.
22. R. Kivekäs, A. Romerosa and C. Viñas, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **1994**, C50, 638.
23. Y. J. Lee, J. D. Lee, S. J. Kim, B. Y. Yoo, J. J. Ko, I.-H. Suh, M. Cheong and S. O. Kang, *Organometallics*, **2004**, 23, 490.
24. S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna and P. Romero, *Dalton Trans.*, **2003**, (23), 4525.
25. M. Herberhold, H. Yan, W. Milius and B. Wrackmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 1627.
26. A. A. Korlyukov, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, N. V. Alekseev, S. P. Kniasev and E. A. Chernyshev, *J. Mol. Struct.*, **2003**, 655, 215.
27. R. A. Wiesboeck and M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1642.
28. M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. M. Garrett, D. A. Owen, S. G. Schwerin, F. N. Tebbe and P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 862.
29. M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, D. V. Howe, R. L. Pilling, A. D. Pitts, M. Reintjes, L. F. Warren and P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 87.
30. C. Viñas, J. Pedrajas, J. Bertran, F. Teixidor, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, (11), 2482.
31. M. R. Churchill and B. G. DeBoer, *Inorg. Chem.*, **1973**, 2674.
32. G. B. Dunks, R. J. Wiersema and M. F. Hawthorne, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1972**, 899.
33. E. I. Tolpin and W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 2257.
34. T. D. Getman, C. B. Knobler and M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 158.
35. N. W. Alcock, J. G. Taylor and M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 1805.
36. D. F. Dustin, G. B. Dunks and D. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 1109.
37. R. Khattar, M. J. Manning, C. B. Knobler, S. E. Johnson and M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 268.
38. C. G. Salentine and M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 2872.
39. Y. Wang, H. Wang, H.-W. Li and Z. Xie, *Organometallics*, **2002**, 21, 3311.
40. Z. W. Xie, K. Chui, Q. Yang and T. C. W. Mak, *Organometallics*, **1999**, 18, 3947.
41. Z. W. Xie, C. G. Yan, Q. C. Yang and T. C. W. Mak, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **1999**, 38, (12), 1761.
42. G. Zi, H.-W. Li and Z. Xie, *Chem. Commun.*, **2001**, 1110.
43. G. Zi, H.-W. Li and Z. Xie, *Organometallics*, **2002**, 21, 3464.
44. G. F. Zi, H. W. Li and Z. W. Xie, *Organometallics*, **2002**, 21, (24), 5415.
45. K. Chui, Q. Yang, T. C. W. Mak and Z. Xie, **2000**, 19, 1391.
46. N. M. M. Wilson, D. Ellis, A. S. F. Boyd, B. T. Giles, S. A. Macgregor, G. M. Rosair and A. J. Welch, *Chem. Commun.*, **2002**, (5), 464.
47. L. Deng, H.-S. Chan and Z. Xie, *Angew. Chem.*, **2005**, upcoming vip.
48. A. Burke, D. Ellis, B. T. Giles, B. E. Hodson, S. A. Macgregor, G. M. Rosair and A. J. Welch, *Angew. Chem.*, **2003**, 42, (2), 225.

49. R. Schleyer, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 6765.
50. R. N. Grimes, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **2003**, *42*, (11), 1198.
51. B. Stibr, J. Holub, I. Cisarova, F. Teixidor, C. Viñas, J. Fusek and Z. Plzak, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, (12), 3635.
52. B. Stibr, J. Holub, T. Jelinek, B. Gruner, J. Fusek, Z. Plzak, F. Teixidor, C. Viñas and J. D. Kennedy, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1997**, *62*, (8), 1229.
53. B. Stibr, J. Holub, J. Plesek, T. Jelinek, B. Gruner, F. Teixidor and C. Viñas, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *582*, (2), 282.
54. B. Stibr, J. Holub, F. Teixidor and C. Viñas, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, **1995**, (7), 795.
55. B. Stibr, F. Teixidor, C. Viñas and J. Fusek, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *550*, (1-2), 125.
56. F. Teixidor, C. Viñas, J. Casabó, A. M. Romerosa, J. Rius and C. Miravittles, *Organometallics*, **1994**, *13*, (3), 914.
57. R. N. Grimes, Carboranes, ed.; Academic Press: New York, 1971.
58. B. Stibr, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, (2), 225.
59. J. Plesek, B. Stibr, X. L. R. Fontaine, J. D. Kennedy, S. Hermanek and T. Jelinek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1991**, *56*, (8), 1618.
60. T. Jelinek, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett and J. D. Kennedy, *Chem. Commun.*, **2001**, (18), 1790.
61. C. A. Reed, *Accounts Chem. Res.*, **1998**, *31*, (3), 133.
62. S. H. Strauss, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 927.
63. K. P. Callahan and M. F. Hawthorne, *Adv. Org. Mat.*, **1976**, *14*, 45.
64. M. F. Hawthorne, *Pure App. Chem.*, **1972**, *29*, 547.
65. M. F. Hawthorne, *Pure App. Chem.*, **1973**, *33*, 475.
66. M. F. Hawthorne, D. C. Young and P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 1818.
67. M. F. Hawthorne and T. D. Andrews, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1965**, *87*, 443.
68. T. E. Paxon and M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 4674.
69. S. Paavola. University of Helsinki, Helsinki, **2002**.
70. A. Richel, S. Delfosse, A. Demonceau, A. F. Noels, S. Paavola, R. Kivekäs, C. Viñas and F. Teixidor, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *224*, U438.
71. M. Herberhold, G. X. Jin, H. Yan, W. Milius and B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *587*, (2), 252.
72. M. Herberhold, G. X. Jin, H. Yan, W. Milius and B. Wrackmeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, (5), 873.
73. H. S. Lee, J. Y. Bae, J. J. Ko, Y. S. Kang, H. S. Kim, S. J. Kin, J. H. Chung and S. O. Kang, *J. Organometal. Chem.*, **2000**, *614*, 83.
74. S. Paavola, R. Kivekäs, F. Teixidor and C. Viñas, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *606*, (2), 183.
75. S. Paavola, F. Teixidor, C. Viñas and R. Kivekäs, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *645*, (1-2), 39.
76. S. Paavola, F. Teixidor, C. Viñas and R. Kivekäs, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *654*, (1-2), 237.
77. R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *592*, (1), 22.
78. M. Herberhold, H. Yan, W. Milius and B. Wrackmeyer, *Chem.-Eur. J.*, **2002**, *8*, (2), 388.
79. F. Teixidor, R. Núñez and C. Viñas, *Contributions to Science*, **2000**, *1*, (4), 435.
80. L. I. Zakharkin, V. Stanko, V. A. Brattsev, Y. A. Chapovskii and Y. T. Struchkov, *Bull. Ac. Science USSR*, **1963**, 1911.
81. P. E. Behnken, J. A. Belmont, D. C. Busby, M. S. Delaney, R. E. King, C. W. Kreimendahl, T. B. Marder, J. J. Wilczynski and M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 3011.
82. P. E. Behnken, D. C. Busby, M. S. Delaney, R. E. King, C. W. Kreimendahl, T. B. Marder, J. J. Wilczynski and M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 7444.
83. A. Demonceau, F. Simal, A. F. Noels, C. Viñas, R. Núñez and F. Teixidor, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, (45), 7879.
84. A. Demonceau, F. Simal, A. F. Noels, C. Viñas, R. Núñez and F. Teixidor, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, (23), 4079.
85. F. Simal, S. Seville, A. Demonceau, A. F. Noels, R. Núñez, M. Abad, F. Teixidor and C. Viñas, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, (28), 5347.
86. F. Teixidor, M. A. Flores, C. Viñas, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **1996**, *35*, (19), 2251.
87. F. Teixidor, M. A. Flores, C. Viñas, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, (9), 1963.
88. C. Viñas, M. A. Flores, R. Núñez, F. Teixidor, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Organometallics*, **1998**, *17*, (11), 2278.
89. C. Viñas, R. Núñez, M. A. Flores, F. Teixidor, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Organometallics*, **1995**, *14*, (8), 3952.
90. C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Organometallics*, **1996**, *15*, (18), 3850.
91. C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Organometallics*, **1998**, *17*, (11), 2376.

92. M. F. Hawthorne, *Advances in Boron and the Boranes*, ed.; VCH publishers: New York, 1988.
93. R. N. Grimes, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 200, 773.
94. J. Rais, P. Selucky and J. Kyrs, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **1976**, 38, 1376.
95. I. B. Sivaev and V. I. Bregadze, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1999**, 64, (5), 783.
96. C. Viñas, S. Gómez, J. Bertran, J. Barron, F. Teixidor, J. F. Dozol, H. Rouquette, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 581, (1-2), 188.
97. C. Viñas, S. Gómez, J. Bertran, F. Teixidor, J. F. Dozol and H. Rouquette, *Chem. Commun.*, **1998**, (2), 191.
98. C. Viñas, J. Bertran, S. Gómez, F. Teixidor, J. F. Dozol, H. Rouquette, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, **1998**, 2849.
99. S. D. Reilly, C. F. V. Mason and P. H. Smith 1990; L. A. N. Laboratory, 1990.
100. C. Masalles, S. Borros, C. Viñas and F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, (16), 1199.
101. C. Masalles, S. Borros, C. Viñas and F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, (6), 449.
102. C. Masalles, J. Llop, C. Viñas and F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, (11), 826.
103. E. I. L. Muetterties, J. H. Balthis, Y. T. Chia and W. H. Knoth, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 444.
104. R. Gahbauer, N. Gupta, T. Blue, J. Goodman, R. Barth, J. Grecula, A. H. Soloway, W. Sauerwein and A. Wambersie, *Cancer Research*, **1998**, 150, 183.
105. H. Hatanaka, *Borax Rev.*, **1991**, 9, 5.
106. M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **1993**, 32, (7), 950.
107. M. F. Hawthorne and A. Maderna, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, (12), 3421.
108. A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F. G. Rong, R. F. Barth, I. M. Codogni and J. G. Wilson, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1515.
109. J. J. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinsti, O. P. Anderson, K. Solntsev and S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4224.
110. C. A. Reed, N. L. Fackler, K. C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, P. D. Boyd and C. E. F. Richard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 6314.
111. C. A. Reed and F. Guiset, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3281.
112. K. Shelly, C. A. Reed, Y. J. Lee and W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 3117.
113. Z. Xie, R. Bau and C. A. Reed, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5403.
114. P. Kaszynski and A. G. Douglass, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 581, (1-2), 28.