

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Aquest capítol s'estructura en dos apartats ben diferenciats tal com hem comentat en la part d'objectius: 1. Substitució *exo*-clúster als àtoms de carboni de l'*orto*-carborà i 2. Modificació del clúster de l'*orto*-carborà.

1. SUBSTITUCIÓ *exo*-CLÚSTER ALS ÀTOMS DE CARBONI

Els àtoms de bor i carboni pertanyen al mateix període de la taula periòdica, però l'àtom de bor té un electró menys que el de carboni. Cal destacar que aquests dos elements són els únics de la taula periòdica que tenen la propietat de catenació i aquesta propietat és diferent per cada un d'ells. Pel carboni trobem cicles i polímers en canvi el bor forma clústers. Aquests poden incorporar també heteroàtoms i es denominen heteroborans. Si l'heteroàtom és el carboni se'ls denomina carborans.

Figura 1. Taula periòdica dissenyada per R. Williams el 1964 on es destaquen els elements enllaçats *exo*-clúster als àtoms de carboni.

Els carborans es defineixen com a sistemes aromàtics tridimensionals. Tot i que actualment aquesta afirmació crea controvèrsia, doncs algunes dades experimentals difereixen dels resultats observats en la química aromàtica clàssica. Els arguments que constitueixen aquesta divergència entre la química p. ex. del benzè i de l'*o*-carborà són les distàncies d'enllaç, interaccions electròniques i contribució dels orbitals.

Les interaccions electròniques, distàncies d'enllaç que trobem en els clústers d'*o*-carborà desperten un gran interès que es centra en observar les divergències entre els compostos aromàtics clàssics i els compostos de bor.¹⁻¹⁵

La introducció de substituents rics en electrons enllaçats *exo*-clúster¹⁰ permet modular la distància C_c-C_c aconseguint distàncies entre 1.629(6) i 2.001(3) Å, a diferència del benzè, com a referent de compost aromàtic, en el que no s'observen aquestes variabilitats en funció del substituent.

Tenim exemples, a la bibliografia, d'*o*-carborans amb substituents enllaçats *exo*-clúster en els C_c tal com àcid carboxílics,¹⁶ tioèters,^{10, 17-24} fosfines^{25, 26} i acetones.²⁷

En aquest treball s'han introduït com a elements rics en electrons el N, el S, el P i el Se. El coneixement del grup de recerca on s'ha fet aquesta tesi, en la introducció de substituents que contenen P i S facilita la comparació de la reactivitat, efectes electrònics i estructurals que s'observa al clúster per la introducció de nous substituents enllaçats als C_c de l'*o*-carborà.

1.1 INTRODUCCIÓ DE N COM A ÀTOM RIC EN ELECTRONS.

Tal com veiem en la Taula 1 la distància C_c-C_c del clúster es modifica substancialment en funció del substituent que s'introdueixi en els C_c, permetent la modulació d'aquest enllaç.

L'àtom de nitrogen té un parell d'electrons lliures i per aquest motiu presenta un gran interès com a àtom donador. S'ha determinat teòricament que la contribució dels seus electrons a l'enllaç C_c-C_c provoca un distorsionament de la caixa que fluctuaria entre una estructura *closo* i una *nido*.²⁸

Tot plegat ha provocat que es treballi en la introducció del nitrogen el més proper al C_c possible. Trobem descrit en la bibliografia¹⁶ que existien moltes dificultats en la introducció d'un nitrogen com a substituent enllaçat directament al C_c fins que recentment Wade i col·laboradors han publicat la síntesi de 1-NH₂-2-Ph-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀.²⁹

Derivats <i>closo o</i> -carborà	Distància C _c ...C _c (Å)
(1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₂ .hmpa) ₂ ^a	1.629(6)/ 1.630(6)* ³⁰
1-COOH-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₁	1.631(2) ³¹
1,2-(COOH) ₂ -1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀ .0.5C ₂ H ₆ O	1.651(2)/ 1.660(2)* ³²
1-PPh ₂ -1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₁	1.666(9) ³³
1-COOH-2-Me-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.6694(2) ³⁴
1-(HSCH ₂ CH ₂)-2-Me-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.670(3) ³⁵
1-COOH-2-Ph-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.678(3)/ 1.691(3)* ³⁴
1,2-μ-(CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂)-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.684(6) ³⁶
1,1'-SiMe ₂ -2,2'-SiMe ₂ -(1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀) ₂	1.688(5) ³⁷
1-COPh-2-Ph-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.695(3) ³⁴
1-PPh ₂ -2-Me-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.702(6) ⁹
1-COOH-2-Ph-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀ .2H ₂ O	1.705(2) ³⁴
1-P(<i>i</i> Pr ₂) ₂ -1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.719(3) ³⁸
1,2-(PPh ₂) ₂ -1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.722(4) ³⁹
1,2-(Ph) ₂ -1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.720(4)/ 1.733(4)* ⁴⁰
1-P <i>i</i> Pr ₂ -2-Me-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.731(9) ³⁸
1-PPh ₂ -2-SiPr-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.747(5) ⁴¹
1-PPh ₂ -2-SBz-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.751(4) ⁴²
1-PPh ₂ -2-Ph-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.755(6) ⁴³
1-P <i>i</i> Pr ₂ -2-Ph-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.769(4) ⁴⁴
[PMe(Ph) ₃][1-Me-2-S-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀]	1.792(5) ⁴⁵
1,2-(SPh) ₂ -1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.799(3) ¹⁰
1,2-(SMe) ₂ -1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.803 (18) ⁴⁶
1,2-μ-SCH ₂ (CH ₂ OCH ₂) ₂ CH ₂ S-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.826(5)/ 1.858(5)* ²¹
1,2-μ-SCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ S-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1.816(6) ¹⁹
[C ₁₀ H ₆ (NMe ₂) ₂ H][1-Ph-2-S-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀]	1.836(5) ⁴⁷
[1,8-(NMe ₂) ₂ -naftalè][1-O-2-Ph-1,2- <i>closo</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₀]	2.001(3) ⁴⁸

^a hmpa és hexamethylphosphoramide. * dos molècules en la unitat asimètrica.

Taula 1 Distàncies C_c-C_c per diferents derivats del *closo o*-carborà.

En el nostre treball, ens vam decantar per la funcionalització del clúster mitjançant la introducció d'una unitat piridinil, en aquest cas el nitrogen està a dos enllaços del C_c.

En el mètode sintètic utilitzat per obtenir el compost 1-(2'-NC₅H₄)-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁ **1** es parteix del *nido* B₁₀H₁₄, la dimetilanimilina i l'etnilpiridina.⁴⁹ (Figura 2). La dimetilanimilina actua com a base de Lewis (L). La reacció comença a partir del compost *nido* B₁₀H₁₄ amb la formació de l'*arachno*, B₁₀H₁₂L₂, resultant de la substitució de dos àtoms d'hidrogen per dues molècules de base de Lewis. El producte obtingut després de reaccionar amb l'acetilè és ja un clúster *closo*. El compost **1** s'obté amb un 35% de rendiment.

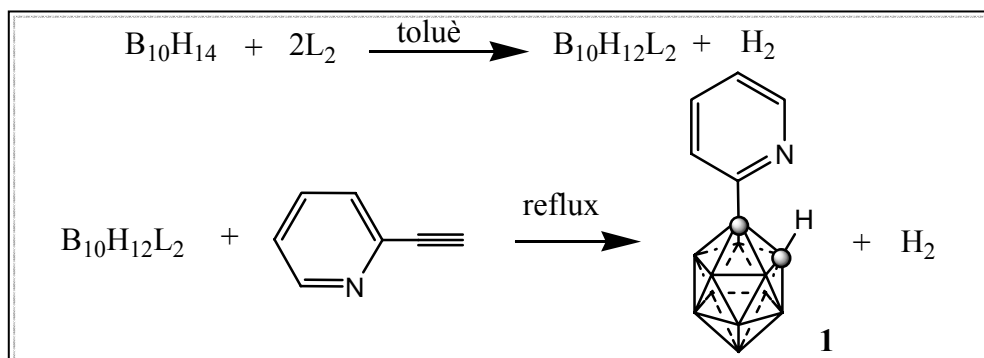


Figura 2. Síntesi del derivat 1-(2'-NC₅H₄)-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁, **1**.

Per augmentar el rendiment de la reacció, vam realitzar diferents proves: i) Emprar diferents bases de Lewis, tal com acetonitril, trietilamina i dietilamina i utilitzar-les també com a dissolvent. ii) Variar el temps de reacció i/o addició. iii) Emprar diferents temperatures.

No es va obtenir cap millora en el rendiment. No obstant això, aquests estudis ens van permetre aïllar un intermediari, compost **2** que observem a la Figura 3, que va ser clau per ajudar-nos a entendre la reacció.

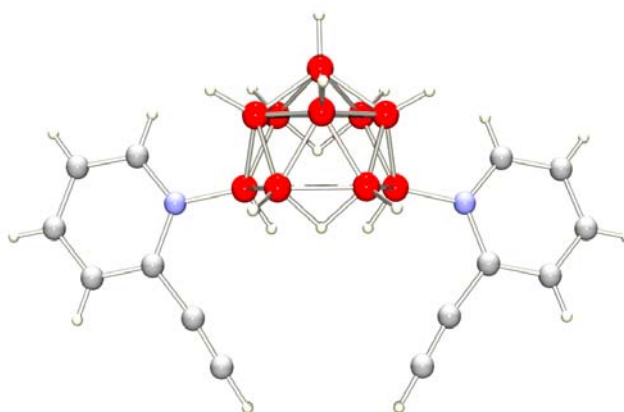


Figura 3. *Arachno* unit amb dos etnilpiridines, 1,4-(1'-NC₅H₄C₂H)-1,4-*arachno*-B₁₀H₁₂, **2**.

El compost **2**, té l'estructura d'un clúster *arachno* que resulta de la substitució de dos àtoms d'hidrogen del *nido* B₁₀H₁₄ per dues unitats etnilpiridines unides al clúster pels àtoms de nitrogen. Sembla per tant demostrat que el baix rendiment en la síntesi de **1** pot ser degut a

la substitució de la base de Lewis en l'*arachno* inicial $B_{10}H_{12}L_2$, (L= acetonitril, dietilamina o trietilamina) per l'etnilpiridina. A la Figura 4 es destaca la competència de la base de Lewis L i l'etnilpiridina donant diferents intermedis de clústers d'*arachno*. Aquest últim compost que només hauria de ser la font dels C_c del clúster *closo* també actua com a base de Lewis per la presència del N. Aquest intermedi, **2**, és molt estable i ens dificulta que la reacció evolucioni cap al tancament del clúster. Monocristalls de **2** aptes per la seva resolució per difracció de raigs X es van aconseguir d'una dissolució saturada d'acetona

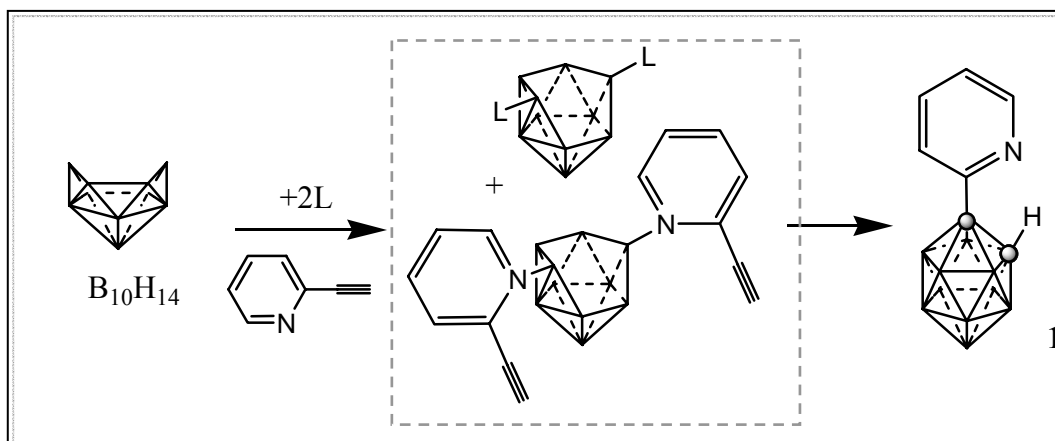


Figura 4. Esquema de la reacció de síntesi de **1**, on es destaca la competència de la base de Lewis L i l'etnilpiridina donant diferents intermedis de clúster d'*arachnos*.

L'últim intent de millorar el rendiment del compost **1** ha estat fer la síntesi en estat sòlid a 100°C barrejant el $B_{10}H_{14}$, dos equivalents d'acetonitril i un equivalent d'etnilpiridina durant una hora. Els resultats obtinguts fins ara, permeten obtenir un millor rendiment i aïllament del producte (45 %).

1.1.1. Derivatització de la unitat 1-(2'-NC₅H₄)-1,2-closo-C₂B₁₀H₁₁ (1**)** Els fets d'haver aconseguit un rendiment més alt en la síntesi del compost **1** i d'observar que es manté l'acidesa de l'hidrogen de l'enllaç C_c -H ens ha dut a obtenir derivats amb metalls i amb S (tiol i tioèters).

a) Derivats amb metalls Aquest protó àcid del compost **1** es pot arrencar amb una base forta com per exemple el *n*-BuLi per llavors addicionar un complex metàl·lic i formar l'enllaç C_c -M. D'aquesta manera s'ha obtingut el compost, 1-(2'-NC₅H₄)-2-AuPPh₃-1,2-closo-C₂B₁₀H₁₀ **3**, amb un rendiment del 85%. Aquesta reacció queda esquematitzada a la Figura 5.

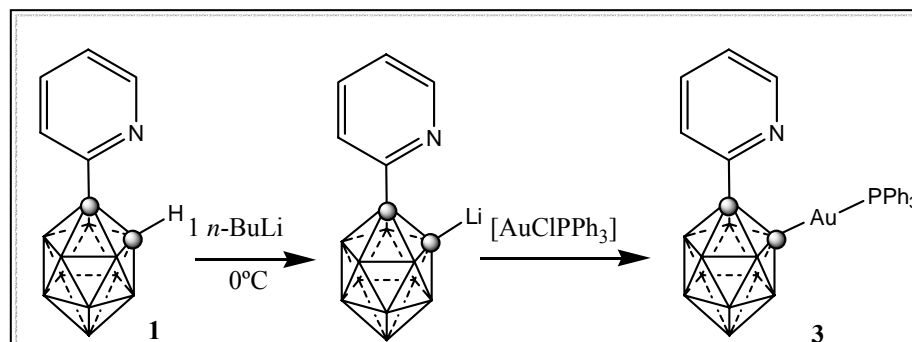


Figura 5. Esquema de reacció per l'obtenció del compost 1-(2'-NC₅H₄)-2-AuPPh₃-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀, **3**.

b) Derivats amb S (grup tiol/tioèter) Una vegada arrencat el protó àcid del compost **1** amb *n*-BuLi s'addiciona S i es deixa en agitació durant 1h, tot seguit es tracta amb una dissolució aquosa acidificada obtenint-se el derivat tiol, 1-(2'-NC₅H₄)-2-SH-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀, **4**, i d'aquest s'obté els seus derivats tioèter 1-(2'-NC₅H₄)-2-SⁱPr-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀, **5**, 1-(2'-NC₅H₄)-2-SEt-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀, **6**, tal com es veu en la Figura 6.

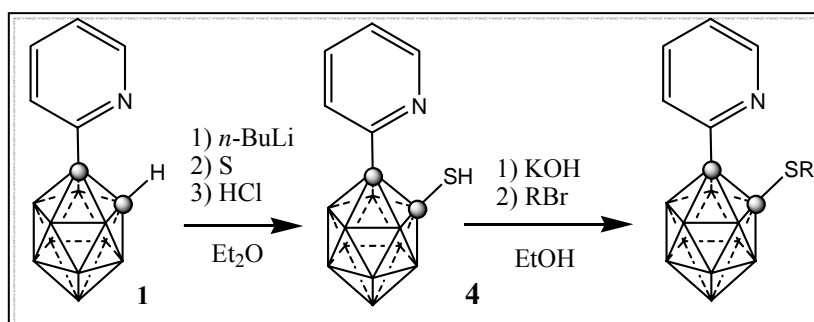


Figura 6. Esquema de la derivatització de 1-(2'-NC₅H₄)-*closo*-C₂B₁₀H₁₁, **1**.

c) Complexos amb la unitat piridinil i un grup tiolat com a substituents

El protó àcid del grup tiol del compost **4** s'arrenca amb *n*-BuLi per obtenir el tiolat de l'*o*-carborà. Aquest pot reaccionar amb diferents metalls com s'observa a la Figura 7. El lligand pot actuar com a monodentat pel grup tiolat o com a bidentat amb el S i el N de la piridina formant part de l'esfera de coordinació del metall. El tipus de coordinació depèn dels requeriments de coordinació del metall. En aquest apartat hem treballat amb Au(I), Pd(II) i Rh(I) com a metalls. Les estructures cristal·lines dels complexos d'Au(I) i Pd(II), (Figura 13), confirmen aquesta capacitat del lligand d'actuar com a monodentat amb l'Au(I) i com a bidentat amb el Pd(II).

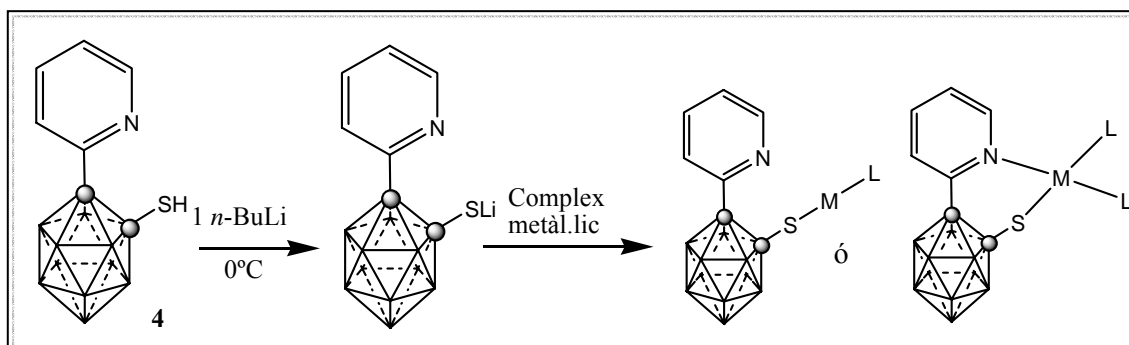


Figura 7. Esquema de reacció per la síntesi de complexos metàl·lics amb el tiolat com a substituent i la piridina.

Tots aquests compostos *closo* que tenen un grup piridinil enllaçat a un dels C_c han estat sotmesos a la caracterització amb les tècniques d'espectroscòpia d'infraroig, ressonància magnètica nuclear de ^{11}B , ^1H , ^{13}C , ^{31}P anàlisi elemental i difracció de raigs X en els casos que ha estat possible.

IR Els espectres d'infraroig s'han enregistrat en el rang de 4000 a 400 cm^{-1} en pastilla de KBr. Les freqüències de vibració dels enllaços B-H de tots aquests compostos s'observa entre 2590 - 2560 cm^{-1} corroborant la seva estructura *closo*.⁵⁰ També observem les absorcions característiques de la incorporació en un C_c de la unitat piridinil, 2958 - 2924 cm^{-1} ($C_{\text{aromàtic}}\text{-H}$), 1588 - 1574 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$), 1464 - 1434 cm^{-1} (C-N), 1019 - 1011 cm^{-1} (C-N-C).

^{11}B -RMN Aquesta tècnica és molt important pel treball amb compostos de bor, ja que ens dóna molta informació sobre el clúster i els seus substituents.

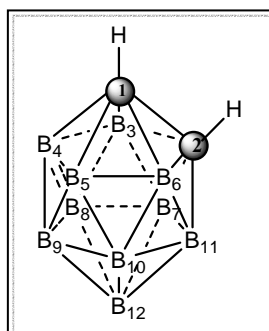


Figura 8. Representació esquemàtica de l'*o*-carborà amb la numeració dels seus vèrtexs.

L'*o*-carborà, representat a la Figura 8, presenta dos plans de simetria, un que conté els dos C_c i els àtoms de B(9) i B(12) i l'altre que és perpendicular en el punt mig de l'enllaç entre els C_c - C_c i conté els àtoms de B(3), B(6), B(8) i B(10). Aquests dos plans fan equivalents, per una part, als àtoms de B(6) i B(3), enllaçats a dos àtoms de C_c i als B(4), B(5), B(7) i B(11), àtoms units només a un C_c i per altra, als B(8) i B(10) (no enllaçats a C_c) i els àtoms B(9) i B(12) que són antípodes als C_c . Així s'obté un patró 2:2:4:2 de les posicions

de ^{11}B . Aquest patró es trenca quan es produeix la monosubstitució al C_c ja que en aquest cas només hi ha un pla de simetria tal com observem en el compost **1** i en el 1-Ph-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ on obtenim un patró 1:1:2:2:2:2. Així doncs en la substitució asimètrica obtenim un patró on es mostra el trencament de la simetria però casualment observem bandes solapades.

En el cas de *closo* carborans amb substituents *exo*-clúster les ressonàncies de bor oscil·len entre -1.8 i -13.3 ppm tal com observem en la Taula 2.

	R	R'	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)
1	NC_5H_4	H	-2.7 (d, <i>152</i> , 1B), -3.5 (d, <i>150</i> , 1B), -7.9 (d, <i>153</i> , 2B), -9.8 (d, 2B), -10.5 (d, <i>167</i> , 2B), -12.4 (d, <i>158</i> , 2B)
	H	H	-3.1 (d, <i>147</i> , B(9,12)), -9.6 (d, <i>148</i> , B(8,10)), -13.6 (d, <i>162</i> , B(4,5,7,11)), -14.3 (d, <i>164</i> , B(3,6))
	Ph	H	-3.1 (d, <i>150</i> , 1B, B(9)), -5.0 (d, <i>150</i> , 1B, B(12)), -9.4 (d, B(8,10)), -11.1 (d, <i>175</i> , B(4,5,7,11)), -13.0 (d, <i>170</i> , B(3,6))
3	NC_5H_4	Au	-2.0 (d, <i>196</i> , 1B), -2.9 (d, <i>144</i> , 1B), -7.6 (d, <i>172</i> , 2B), -9.1 (d, 2B), -9.8 (d, <i>132</i> , 4B)
4	NC_5H_4	SH	-2.0 (d, <i>164</i> , 1B), -4.3 (d, <i>134</i> , 1B), -7.8 (d, <i>177</i> , 2B), -9.5 (d, <i>187</i> , 4B), -10.0 (d, 2B)
5	NC_5H_4	S ⁱ Pr	-2.4 (d, <i>156</i> , 1B), -3.6 (d, <i>138</i> , 1B), -8.5 (d, <i>159</i> , 2B), -10.4 (d, <i>126</i> , 6B)
6	NC_5H_4	SEt	-2.0 (d, <i>196</i> , 1B), -2.9 (d, <i>144</i> , 1B), -7.6 (d, <i>172</i> , 2B), -9.1 (d, 2B), -9.8 (d, <i>132</i> , 4B)
7	NC_5H_4	S-Au	-1.9 (d, <i>152</i> , 2B), -5.9 (d, <i>134</i> , 4B), -9.6 (d, <i>153</i> , 4B)
8	NC_5H_4	S-Pd	0.4 (d, <i>139</i> , 1B), -0.3 (d, <i>158</i> , 1B), -4.8 (d, <i>140</i> , 2B), -7.0 (d, <i>123</i> , 2B), -7.8 (d, <i>191</i> , 2B), -9.6 (d, <i>174</i> , 2B)
9	NC_5H_4	S-Rh	-2.5 (d, <i>147</i> , 1B), -3.1 (d, <i>151</i> , 1B), -7.7 (d, <i>151</i> , 2B), -9.9 (d, <i>129</i> , 2B), -10.6 (d, <i>182</i> , 2B), -12.5 (d, <i>160</i> , 2B)

Taula 2 Desplaçaments químics dels espectres de ^{11}B -RMN pels compostos *closo* i *constant d'acoblament* dels compostos descrits fins ara, els valors en cursiva són els valors de les $J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$.

També cal destacar que el desplaçament químic pel compost **1** no es diferencia excessivament si el comparem amb l'*o*-carborà i el 1-Ph-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ que apareixen aproximadament a les mateixes freqüències.

^1H -RMN Pel que fa a l'espectre de protó en tots aquests compostos trobem tres parts molt diferenciades: I) Zona $\text{H}_{\text{aromàtics}}$ del grup piridina, II) Zona dels H enllaçats a C_c , III) Zona dels H enllaçats als àtoms de B del clúster i dels H de l'altre substituent al C_c .

I) Zona $\text{H}_{\text{aromàtics}}$ Els protons aromàtics de la unitat piridinil van de 8.8 a 7.4 ppm. En aquest cas comparant amb taules d'espectroscòpia i calculant els diferents acoblaments entre hidrògens podem, fins i tot, determinar l'assignació de cada protó de la piridina.

II) La zona II Aquesta només s'observa quan el clúster és monosubstituït

observant el protó del C_c. Pel compost **1** apareix com un singlet a 5.45 ppm, aquest desplaçament químic ens indica que és més àcid que el del *o*-carborà que apareix a 4.51 ppm en el mateix dissolvent.

II) Zona B-H A la zona compresa entre 3 i 0 ppm és on es troben els àtoms d'hidrogen enllaçat als B del clúster, B-H. En la Figura 9 podem veure la gran diferència que s'observa entre un espectre amb els hidrògens acoblats al bor, ¹H-RMN i un on els desacoblem, ¹H{¹¹B}-RMN. A l'espectre de ¹H-RMN s'observa una curvatura de la línia de base degut a l'acoblament de l'àtom d'hidrogen amb el ¹¹B (I=3/2)(80% abundància) fet que fa dividir el senyal en quatre d'igual intensitat i a l'acoblament de l'àtom d'hidrogen amb el ¹⁰B (I=3)(20% abundància) que fa dividir el senyal en set d'igual intensitat, impeding que es puguin observar-se amb claredat. Així quan es realitza l'espectre ¹H{¹¹B} observem l'aparició d'uns singlets amples que corresponen als enllaços B-H del clúster característics d'aquests compostos. En aquesta Zona III també ressonen els hidrògens dels grups alquils dels substituents de l'altre C_c.

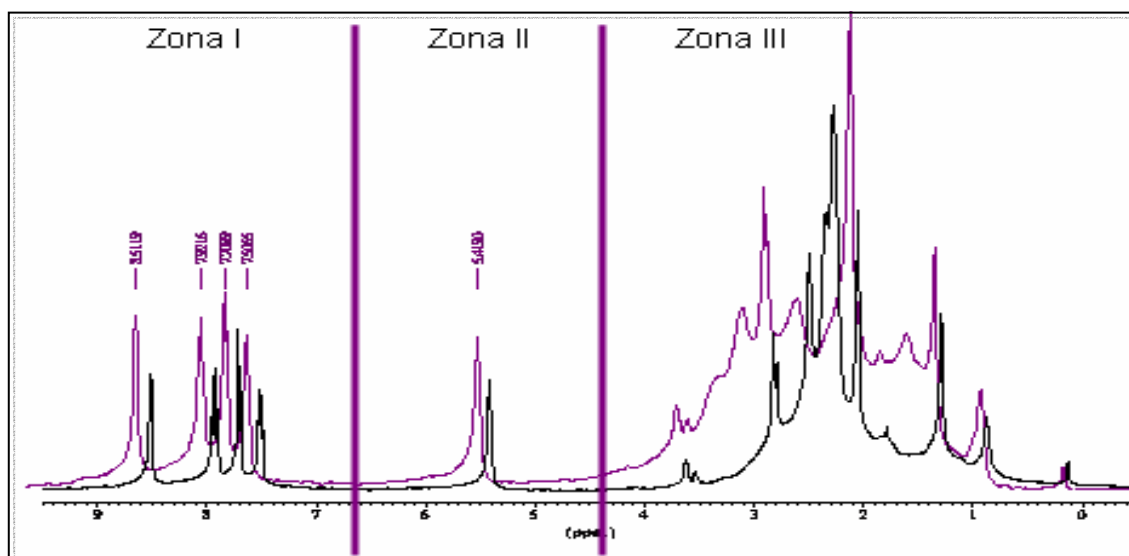


Figura 9. Espectres del compost 1-(2'-NC₅H₄)-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁, ¹H-RMN i ¹H{¹¹B}-RMN.

La Taula 3 mostra amb detall les posicions de ¹H-RMN pels compostos *closo* descrits fins ara on es defineixen molt bé els H de la piridina, així també observem els protons de tots els substituents i també els B-H de l'estructura *closo* que oscil·len entre 2.2 i 3.0 ppm.

R	R'	$\delta^1\text{H}$ (ppm)			
		Zona I	Zona II	Zona III	
1	NC ₅ H ₄	H	8.51 (d, 4.4, C _{pir} -H ₆ , 1H), 7.92 (td, 7.8, 1.6, C _{pir} -H ₄ , 1H), 7.71 (d, 7.8, C _{pir} -H ₃ , 1H), 7.51 (ddd, 7.8, 4.4, 0.6, C _{pir} -H ₅ , 1H)	5.42 (s, C _c -H, 1H)	2.49 (s, B-H), 2.35 (s, B-H), 2.27 (s, B-H)
	H	H	4.51 (s, C _c -H, 1H)	2.30 (s, B-H), 2.21 (s, B-H)	
	Ph	H	7.60-7.25 (m, C ₆ H ₅ , 5H)	3.97 (s, C _c -H, 1H)	2.61 (s, B-H), 2.53 (s, B-H), 2.40 (s, B-H), 2.31 (s, B-H)
3	NC ₅ H ₄	Au	8.06-7.1 (m, PPh ₃ , C ₅ H ₄ N, 19H)		2.8 (s, B-H), 2.37 (s, B-H), 1.74 (s, B-H)
4	NC ₅ H ₄	SH	8.68 (d, 4.4, C _{pir} -H ₆ , 1H), 7.80 (m, 7.9, ⁴ J(H,H)= 1.4, C _{pir} -H, 2H), 7.43 (m, 1.4, C _{pir} -H, 1H)		3.77 (s, S-H, 1H), 2.95 (s, B-H, 2H), 2.61 (s, B-H, 2H), 2.52 (s, B-H, 3H), 2.29 (s, B-H, 1H), 2.21 (s, B-H, 2H)
5	NC ₅ H ₄	S ⁱ Pr	8.65 (d, 4.5, C _{pir} -H, 1H), 7.75 (m, C _{pir} -H, 2H), 7.39 (ddd, 5.3, 1.8, C _{pir} -H, 1H)		3.25 (h, 7, CH, 1H), 2.95 (s, B-H, 2H), 2.57 (s, B-H, 2H), 2.47 (s, B-H, 4H), 2.27 (s, B-H, 2H), 1.12 (d, 7, CH ₃ , 6H)
6	NC ₅ H ₄	SEt	8.67 (d, 4.7, C _{pir} -H ₆ , 1H), 7.95 (ddd, 7.6, 7.7, 1.5, C _{pir} -H ₄ , 1H), 7.89 (ddd, 7.7, 4.74, C _{pir} -H ₅ , 1H), 7.56 (ddd, 7.2, 4.6, 0.6, C _{pir} -H ₃ , 1H)		2.77 (q, 8, S-CH ₂ CH ₃), 3.00 (s, B-H, 1H), 2.53 (s, B-H, 1H), 2.45 (s, B-H, 4H), 2.37 (s, B-H, 2H), 2.22 (s, B-H, 2H), 0.90 (t, 8, CH ₃)
7	NC ₅ H ₄	S-Au	8.40 (d, 3, C _{pir} -H ₆ , 1H), 7.73 (d, 8, C _{pir} -H ₃ , 1H), 7.59 (t, 8, C _{pir} -H ₄ , 1H), 7.19 (m, C _{pir} -H, 1H), 7.42 (m, PPh ₃ , 15H)		3.49 (s, B-H, 2H), 2.88 (s, B-H, 2H), 2.45 (s, B-H, 3H), 2.22 (s, B-H, 3H)
8	NC ₅ H ₄	S-Pd	8.41 (s, C _{pir} -H, 1H), 7.71-7.32 (m, 18H)		2.48-2.23 (m, B-H)
9	NC ₅ H ₄	S-Rh	8.39 (d, 4, C _{pir} -H, 1H), 7.74-7.1 (m, 34H)		2.46 (s, B-H, 1H), 2.33 (s, B-H, 8H), 2.25 (s, B-H, 1H)

Taula 3 Desplaçament químic de ¹H i ¹H{¹³C} pels compostos *closo* derivats de l'*o*-carborà descrits fins ara, els valors en cursiva són els valors de les ²J(¹H, ¹H).

¹³C{¹H}-RMN El desplaçament químic del C_c en l'espectre de ¹³C{¹H}-RMN quan està enllaçat a metall s'observa amb dificultat. En funció del substituent unit al C_c aquest carboni es desplaça a camp més baix. Pel compost **4** el C_c unit al grup SH es desplaça a camp més baix, tal com s'observa pel 1-Ph-2-SH-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀⁵¹ i també l'unit a piridinil si comparem el compost **4** amb el 1,2-(Ph)₂-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀.⁵² La Taula 4 mostra en detall les posicions pels compostos *closo* descrits fins ara.

R	R'	$\delta^{13}\text{C}\{\text{}^1\text{H}\}$ (ppm)			
		Zona piridina	Zona C _c	Zona C _{substituents}	
1	NC ₅ H ₄	H	152.0 (C ₂ pir), 150.6 (C ₆ pir), 139.6 (C ₄ pir), 126.4 (C ₃ pir), 123.1 (C ₅ pir)	77.6 (C _c -Pir), 59.6 (C _c -H)	
	H	H		55.1 (C _c)	
	Ph	H		60.8 (C _c)	134.2 (C _{Ph}), 130.6 (C _{Ph}), 129.5 (C _{Ph}), 128.2 (C _{Ph})
3	NC ₅ H ₄	Au	147.8 (C _{pir}), 136.3 (C _{pir}), 129.97 (C _{pir}), 123.3 (C _{pir}), 134.2 (C _{PPh3}), 134.0 (C _{PPh3}), 132 (C _{PPh3}), 131.6 (C _{PPh3}), 129.2 (C _{PPh3})		
4	NC ₅ H ₄	SH	149.5 (C ₂ pir), 148.6 (C ₆ pir), 137.7 (C ₄ pir), 126.1 (C ₃ pir), 125.5 (C ₅ pir)	85.8 (C _c -Pir), 77.6 (C _c -SH)	
5	NC ₅ H ₄	S ⁱ Pr	149.1 (C _{pir}), 136.9 (C _{pir}), 126.1 (C _{pir}), 124.7 (C _{pir}), 121.5 (C _{pir}), 87.5 (C _c -Pir)	85.7 (C _c -S ⁱ Pr)	42.6 (C _{CH3}), 23.8 (C _{CH})
6	NC ₅ H ₄	SEt	148.8 (C ₂ pir), 148.1 (C ₆ pir), 139.1 (C ₄ pir), 125.5 (C ₃ pir), 124.9 (C ₅ pir)	87.51 (C _c -Pir), 85.2 (C _c -SEt)	30.0 (C _{CH3}), 11.9 (C _{CH2})
			150.3 (C _{pir}), 149.1 (C _{pir}), 136.5 (C _{pir}), 134.1 (d, <i>I4</i> , C _{Ph}), 131.9 (C _{Ph}), 129.3 (d, <i>II</i> , C _{Ph}), 128.6 (C _{Ph}), 126.2 (C _{pir}), 124.2 (C _{pir})	88.9 (C _c), 86.5 (C _c)	
8	NC ₅ H ₄	S-Pd	150.9 (s, C _{pir}), 148.7 (s, C _{pir}), 137.4 (s, C _{pir}), 132.2 (d, <i>I2</i> , C _{PPh3}), 131.6 (s, C _{PPh3}), 128.52 (d, <i>I2</i> , C _{PPh3}), 124.3 (s, C _{pir}), 121.5 (s, C _{pir})	75.3 (C _c), 65.9 (C _c)	
			148.7 (C _{pir}), 137.4 (C _{pir}), 132.9 (C _{pir}), 131.6 (C _{Ph}), 128.6 (C _{Ph}), 124.3 (C _{pir}), 121.4 (C _{pir})		
9	NC ₅ H ₄	S-Rh			

Taula 4 Desplaçaments químics en l'espectre de $^{13}\text{C}\{\text{}^1\text{H}\}$ -RMN i *constant d'acoblament* pels compostos *closo* derivats de l'*o*-carborà descrits fins ara, els valors en cursiva són els valors de les $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$.

Difracció de raigs X Monocristalls aptes per difracció de raigs X es van aconseguir d'una dissolució saturada d'acetona pel compost **1**. De l'estructura cristal·lina (Figura 10) s'observa que l'àtom de nitrogen de la piridina en el compost **1** està inclinat formant un enllaç N \cdots H amb l'àtom d'H del C_c. En aquesta estructura podem veure que es forma un cicle de 5 membres, C_c-C_c-C_{piridina}-N-H i que els dos C_c són pràcticament coplanars amb l'anell de piridina essent l'angle C_c-C_c-C-N de -8.4°. Aquest enllaç que es forma entre el N de la piridina i el C_c-H del clúster es manté en dissolució ja que la ressonància d'aquest H en l'espectre de ^1H -RMN s'observa a 5.45 ppm indicant que és més àcid que el de l'*o*-carborà que ressona a 4.51 ppm en el mateix dissolvent.

Durant el treball experimental d'aquesta tesi va aparèixer la publicació d'un estudi teòric on es calcula l'energia d'aquest enllaç essent de 5.4 Kcal mol⁻¹.⁵³ Aquest valor corrobora que es mantingui l'enllaç quan l'espècie es troba en solució.

La resolució de l'estructura cristal·lina del compost **3** (Figura 11) mostra la coordinació lineal de l'Au(I) amb el P d'una unitat PPh₃ i el C_c. El N de la piridina no participa a la coordinació. En aquest cas observem que els C_c no són coplanars amb l'anell de piridina i implica una distància més gran entre Au i el N, essent aquesta de 3.192(3) Å.

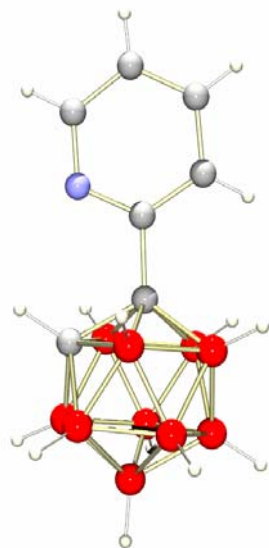


Figura 10. Estructura cristal·lina del compost 1-(2'-NC₅H₄)-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁, **1**.

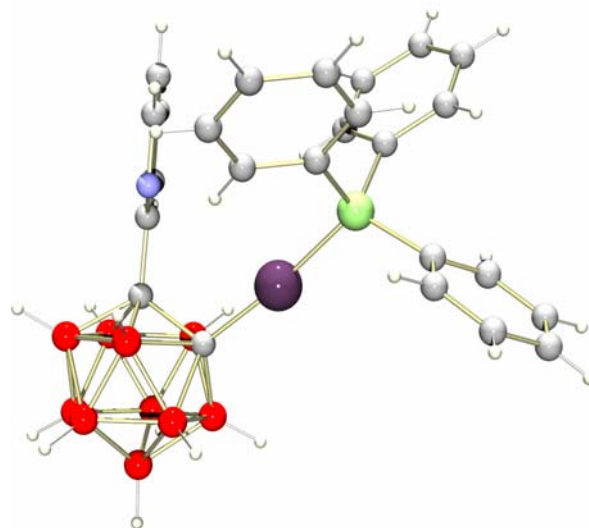


Figura 11. Estructura cristal·lina del compost 1-[Au((2'-NC₅H₄)-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)PPh₃], **3**.

En aquesta tesi s'ha obtingut l'estructura cristal·lina del compost **4**, Figura 12, la primera estructura de la literatura de carborans amb un grup tiol com a substituent. Comparant les estructures cristal·lines dels compostos **1** i **4** observem que l'anell de piridina ha girat i l'angle de torsió C_c-C_c-C-N és ara de 96.4°.

A l'analitzar-la, observem que la molècula és quiral en si mateixa i dintre del cristall, les molècules estan unides per ponts d'hidrogen intermoleculars, S-H⁺⋯N, que formen una β-hèlix, tal com s'observa en la Figura 12. Aquesta estructura amb caràcter no centrosimètric podria presentar propietats òptiques no lineals (NLO), ja que és necessari un grup espacial no centrosimètric com a prerequisit.⁵⁴ A la literatura es troben treballs sobre carborans amb finalitats per NLO.⁵⁵⁻⁵⁹

Pels derivats tiolats amb metalls (Figura 13) es va obtenir les estructures cristal·lines amb Au(I), com a exemple de lligand monodentat i amb Pd(II), un exemple de coordinació bidentada. Això corrobora la versatilitat del lligand **4** de poder-se enllaçar a metalls de forma mono o bidentada.

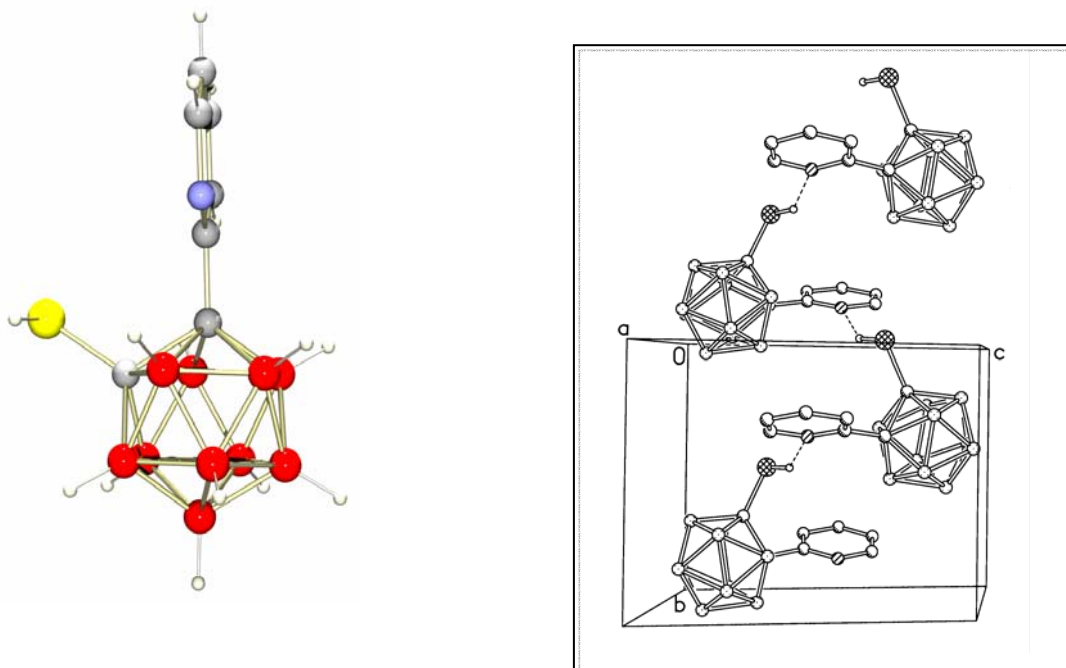


Figura 12. Estructura cristal·lina del compost 1-(2'-NC₅H₄)-2-SH-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀, **4** i l'anàlisi supramolecular.

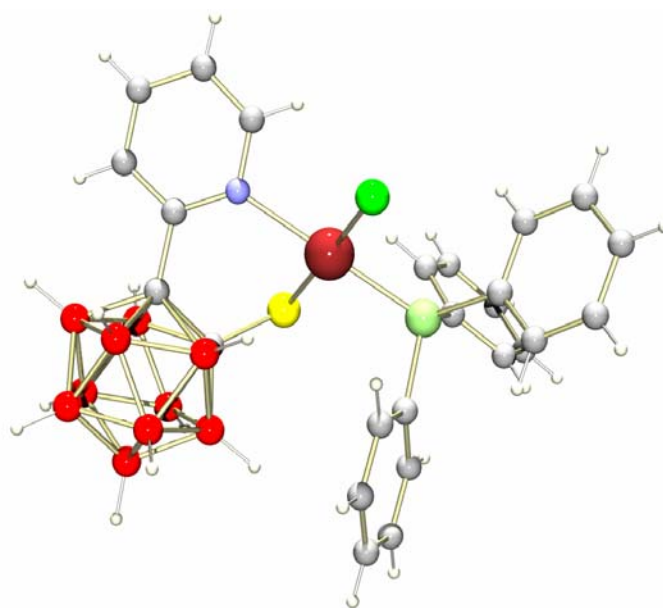


Figura 13. Estructura cristal·lina pel complex metàl·lic [PdCl(1-(2'-NC₅H₄)-2-S-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)PPh₃], **7**.

1.1.2 Degradació parcial del clúster

És conegut que la reacció de l'*o*-carborà amb nucleòfils porta a la modificació del clúster *closo* a *nido* per l'eliminació d'un dels vèrtexs, B(3) ó B(6), que es troben empobrits en electrons degut a la polarització de les connectivitats C_c-B. L'esquema de reacció que es mostra a la Figura 14 destaca la modificació del clúster dels compostos 1-(2'-NC₅H₄)-2-R'-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀, R'= H, SⁱPr, SEt amb l'obtenció de les noves espècies aniòniques que

s'han aïllat precipitant-les com a sal de tetrametilamoni, **10**, **12** i **13** respectivament. Quan $R'=H$ s'ha aïllat també la forma protonada, **11**.

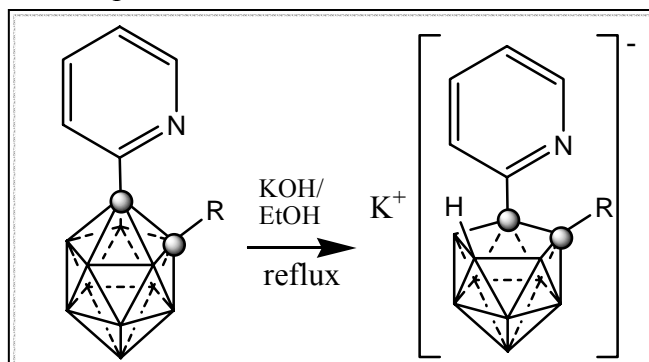


Figura 14. Esquema d'obtenció dels compostos anònics $[7-(2'-NC_5H_4)-7,8-nido-C_2B_9H_{11}]^-$ (**10** i **11**), $[7-(2'-NC_5H_4)-8-S'Pr-7,8-nido-C_2B_9H_{10}]^-$, **12** i $[7-(2'-NC_5H_4)-8-SEt-7,8-nido-C_2B_9H_{10}]^-$, **13**.

En la reacció de degradació parcial d'aquests clústers els àtoms de B(3) i B(6), susceptibles de patir l'atac nucleofílic, són químicament equivalents ja que estan relacionats per un pla de simetria. En funció del vèrtex eliminat obtenim dos enantiòmers i per tant, el resultat és una mescla racèmica, Figura 15. Hi ha diferents exemples d'estudis de separació d'enantiòmers per clústers de carborans on s'ha aconseguit la seva diferenciació.⁶⁰⁻⁶³

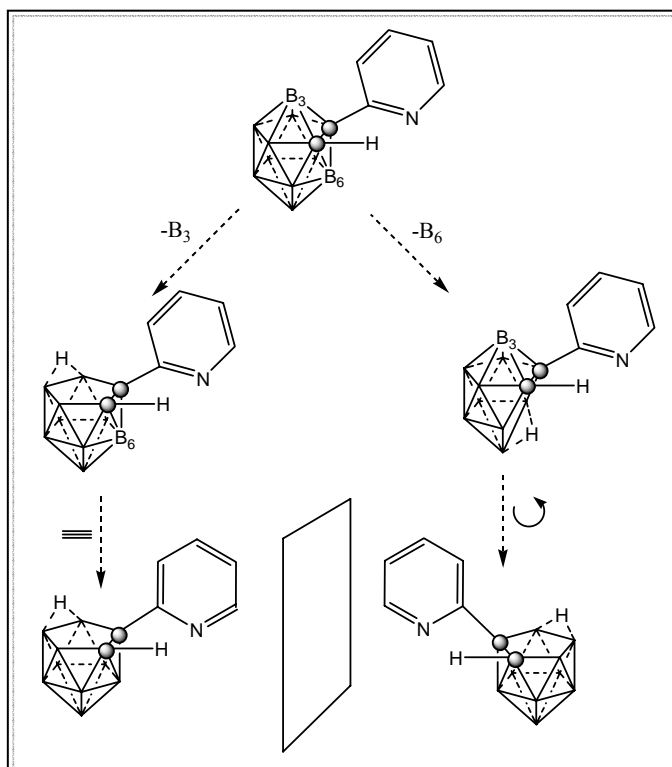


Figura 15. Esquema de la reacció de degradació parcial del clúster *closo* del compost **1** on s'observa la formació dels diferents enantiòmers, $[7-(2'-NC_5H_4)-7,8-nido-C_2B_9H_{11}]^-$.

S'han realitzat experiments d'electroforesi capil·lar per tal de separar aquests enantiòmers dels compostos $[7-(2'-NC_5H_4)-7,8-nido-C_2B_9H_{11}]^-$ (**10** i **11**). Els experiments es

van realitzar en un pH=9 utilitzant com a referència l'òxid de mesitil. Primer es va realitzar una separació aquiral per tal de determinar la possibilitat de separació. Es va veure que a aquest pH l'amina es desprotona. Llavors es va realitzar diferents proves utilitzant com a selector quiral la β ciclodextrina i derivats (2-hidroxiopropil- β -ciclodextrina, metil- β -ciclodextrina, triacil- β -ciclodextrina). Aquests resultats preliminars van determinar que utilitzant la β -ciclodextrina sense derivatitzar s'observen els dos pics corresponents als dos enantiòmers de la molècula tal com s'observa en la Figura 16. Ara es treballa per tal de realitzar una major separació d'aquests enantiòmers.

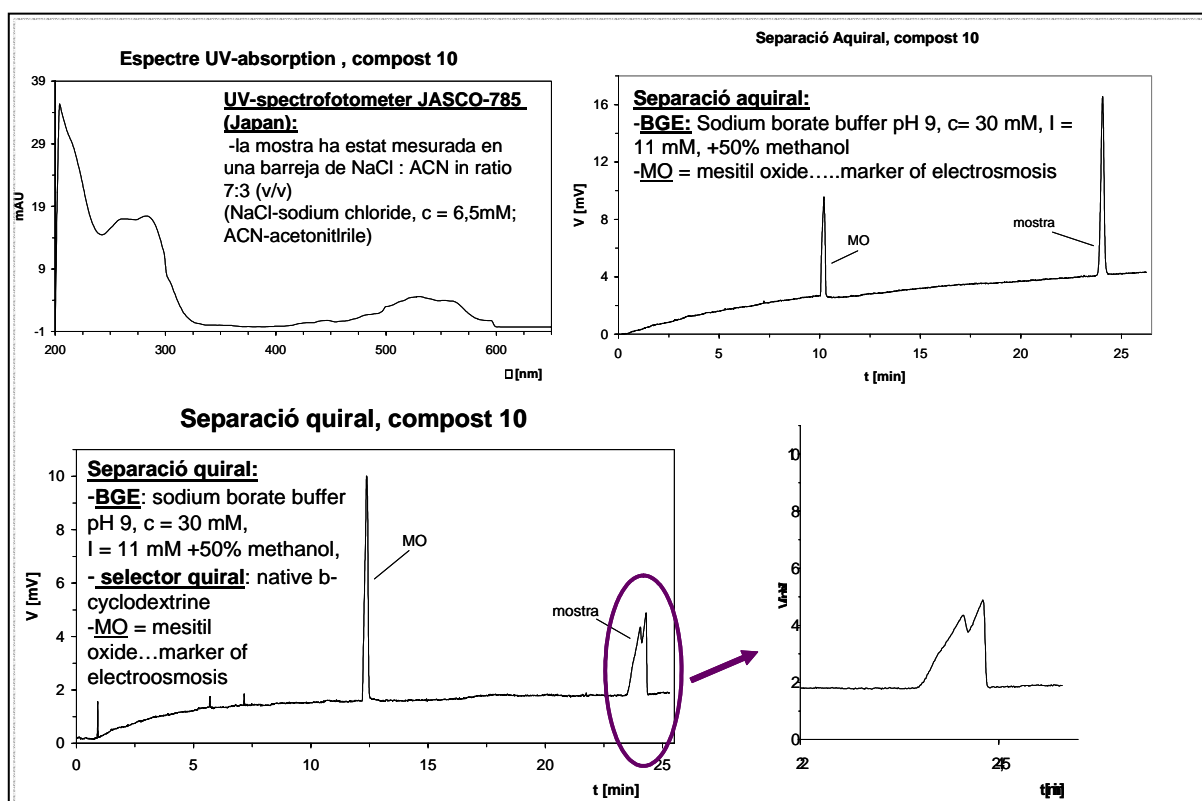


Figura 16. Figures de la separació quiral dels compostos [7-(2'-NC₅H₄)-7,8-*nido*-C₂B₉H₁₁] (10 i 11) utilitzant com a selector quiral la β -ciclodextrina.

Reactivitat davant de metalls

Al fer reaccionar el compost **10**, amb [PdCl₂(PPh₃)₂] en etanol a reflux s'obté el compost zwitteriònic, **14**.(Figura 17)

Els espectres de ¹¹B-, ¹¹B{¹H}-, ³¹P{¹H}-RMN que es van realitzar en el compost durant la seva caracterització ens van indicar, sense cap mena de dubte, la formació d'un enllaç B-PPh₃. Al comparar els espectres de ¹¹B i ¹¹B{¹H} s'observa l'acoblament d'un senyal de B a un àtom d'spin nuclear s=1/2 i que no és l'hidrogen.

L'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presenta un quartet 1:1:1:1 que ens indica que aquest àtom és el P i corrobora la formació de l'enllaç B-P al observar-se la mateixa constant d'acoblament $^1J_{(\text{P-B})} = 153 \text{ Hz}$ pels espectres de ^{11}B -RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN i en el de ^{31}P -RMN. Figura 18.

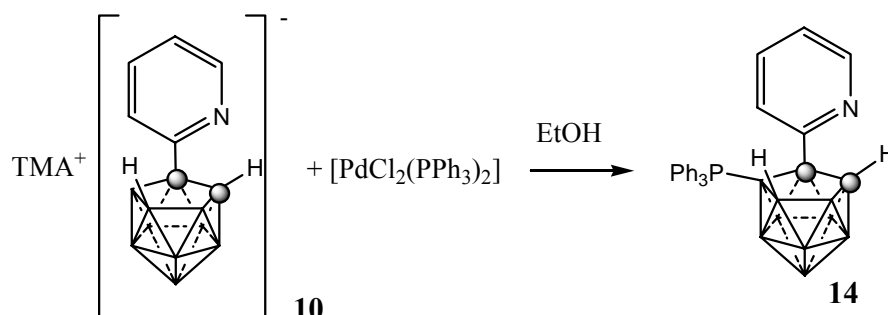


Figura 17. Reactivitat del compost 10 amb $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Aquesta reactivitat ja havia estat observada en monotioèters i monofosfines.⁶⁴

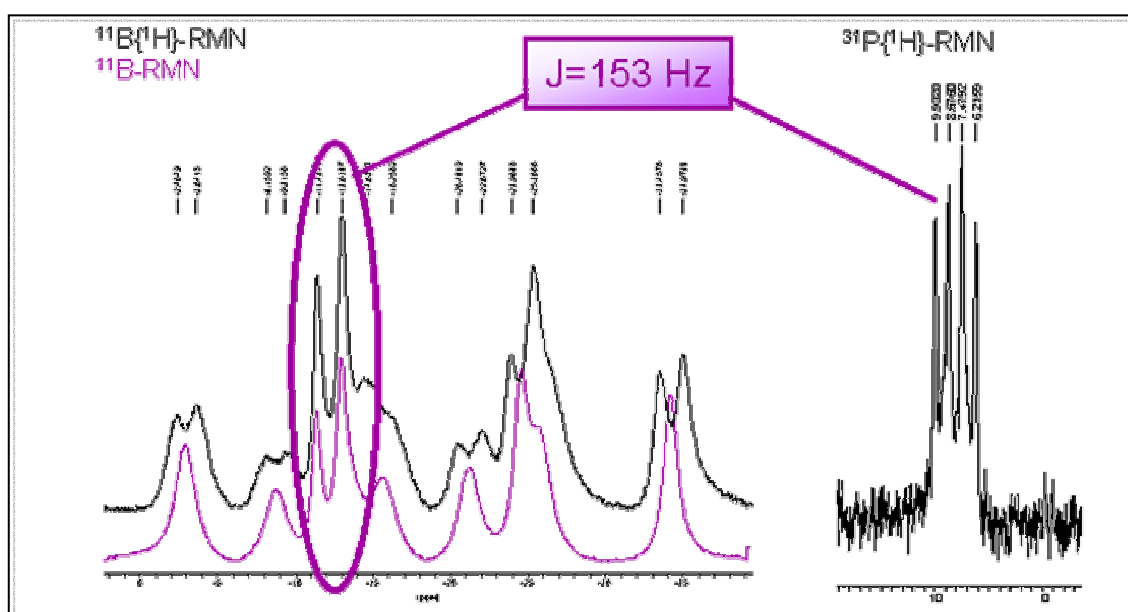


Figura 18. Espectres de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN, ^{11}B -RMN i $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del compost $[7-(2'\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{-}9\text{-PPh}_3\text{-}7,8\text{-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ 14 on s'observa l'acoblament B-P.

La caracterització dels derivats *nido* s'ha realitzat per espectroscòpia d'infraroig, ressonància magnètica nuclear de ^1H , ^{11}B , ^{13}C i ^{31}P , anàlisi elemental, espectroscòpia de masses i en alguns casos per difracció de raigs X.

IR En aquests compostos s'observa l'absorció característica de la vibració de tensió dels enllaços B-H del clúster aproximadament a 2530 cm^{-1} . Com pot observar-se hi ha un desplaçament considerable respecte a les del clúster *closo* que apareixen a

més de 2550 cm⁻¹. Per tant aquesta tècnica ens permet diferenciar l'estructura *closo* o *nido* del compost que s'estudia. Els compostos *nido* precipitats amb tetrametilamoni presenten les bandes característiques d'aquest catió a 1485 i a 945 cm⁻¹.

¹H-RMN En els espectres ¹H- i ¹H{¹¹B}-RMN, enregistrats en acetona deuterada, dels compostos *nido* s'observa, a més a més de les zones ja descrites pels compostos *closo*, una nova zona que correspon a l'hidrogen pont B-H-B, Zona IV. Aquesta darrera ressonància, que observem encerclada en la Figura 19, és molt característica i apareix en la zona compresa entre -2.0 i -3.0 ppm i correspon a l'enllaç B-H-B, que es forma a la cara oberta del nou clúster. Els C_c-H pels compostos *nido* ressonen a camp més alt, és per això que hem ajuntat les zones II i III a la Taula 5. El catió, [NMe₄]⁺ que contraresta la càrrega negativa del clúster presenta un senyal característic proper a 3.4 ppm.

R'	$\delta^1\text{H}$ (ppm)			
	Zona I	Zona II i III	Zona IV	
10	H	8.17(d, 3, C _{pir} -H, 1H), 7.42 (t, ³ J(H,H)9, ⁴ J(H,H)3, C _{pir} -H, 1H), 7.26 (d, 11, C _{pir} -H, 1H), 6.89 (t, 9, C _{pir} -H, 1H)	2.82 (s, C _c -H, 1H), 2.28 (s, B-H, 1H), 2.18 (s, B-H, 1H), 1.78 (s, B-H, 1H), 1.77 (s, B-H, 1H), 1.72 (s, B-H, 1H), 1.41 (s, B-H, 1H), 0.87 (s, B-H, 1H), 0.86 (s, B-H, 1H), 0.28 (s, B-H, 1H)	-2.37 (H _{pont} , 1H)
11	H	8.66 (d, 8, C _{pir} -H, 1H), 8.43 (t, 8, C _{pir} -H, 1H), 7.88 (d, 8, C _{pir} -H, 1H), 7.80 (t, 6, C _{pir} -H, 1H)	2.55 (s, C _c -H, 1H), 2.35 (s, B-H, 1H), 2.26 (s, B-H, 1H), 1.95 (s, B-H, 1H), 1.64 (s, B-H, 2H), 1.47 (s, B-H, 2H), 1.00 (s, B-H, 1H), 0.45 (s, B-H, 1H)	-2.43 (H _{pont} , 1H)
12	SEt	8.37 (d, 4, C _{pir} -H, 1H), 7.48 (td, ³ J(H,H)8, ⁴ J(H,H)2, C _{pir} -H, 1H), 7.26 (d, 8, C _{pir} -H, 1H), 7.00 (td, ³ J(H,H)6, ⁴ J(H,H)2, C _{pir} -H, 1H)	1.32 (q, 7, CH ₂ -CH ₃ , 2H), 0.83 (t, 7, CH ₂ -CH ₃ , 3H), 2.47 (s, B-H, 1H), 2.23 (s, B-H, 1H), 2.20 (s, B-H, 1H), 1.73 (s, B-H, 2H), 1.48 (s, B-H, 1H), 1.38 (s, B-H, 1H), 0.73 (s, B-H, 1H), 0.24 (s, B-H, 1H)	-2.05 (H _{pont} , 1H)
13	S ⁱ Pr	8.37 (d, 4, C _{pir} -H, 1H), 7.49 (td, ³ J(H,H)8, ⁴ J(H,H)2, C _{pir} -H, 1H), 7.31 (d, 8, C _{pir} -H, 1H), 7.01 (td, ³ J(H,H)6, ⁴ J(H,H)2, C _{pir} -H, 1H)	3.07 (h, 7, -CH-, 1H), 2.51 (s, B-H, 1H), 2.28 (s, B-H, 1H), 1.65 (s, B-H, 1H), 1.50 (s, B-H, 1H), 1.29 (s, B-H, 1H), 1.03 (d, 7, CH-CH ₃ , 3H), 0.85 (d, 7, CH-CH ₃ , 3H), 0.75 (s, B-H, 1H), 0.24 (s, B-H, 1H)	-2.04 (H _{pont} , 1H)
14	R'=H B(9)- PPh ₃	7.99 (d, 4, C _{pir} -H, 1H), 7.47 (m, PPh ₃ , 15H), 6.84 (td, ³ J(H,H)8, ⁴ J(H,H)2, C _{pir} -H, 1H), 6.68 (t, 5, C _{pir} -H, 1H), 6.55 (d, 8, C _{pir} -H, 1H)	2.68(s, C _c -H, 1H), 2.33 (s, B-H, 1H), 2.14 (s, B-H, 2H), 1.47 (s, B-H, 1H), 0.87 (s, B-H, 1H)	-2.51 (H _{pont} , 1H)

Taula 5 Desplaçament químic dels espectres ¹H-RMN dels derivats [7-(2'-NC₅H₄)-8-R-7,8-*nido*-C₂B₉H₁₀] i la seva *constant d'acoblament*, els valors en cursiva són els valors de les ²J(¹H, ¹H).

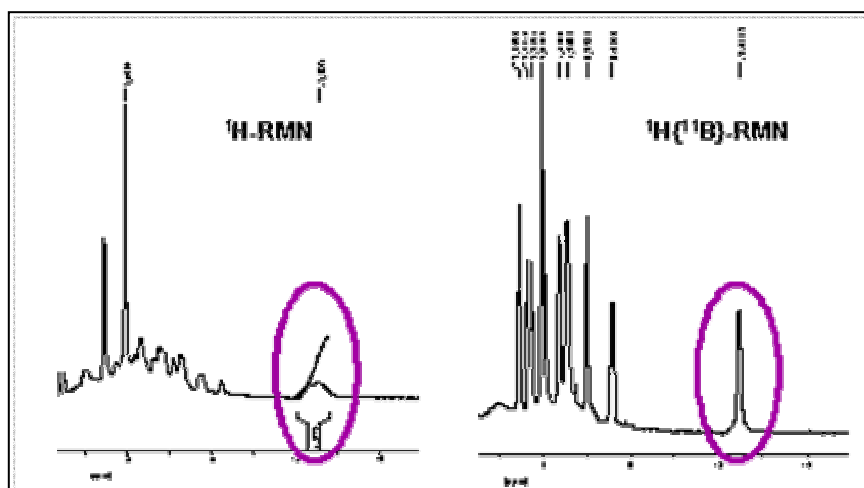


Figura 19. Espectres de ^1H -RMN i $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN on observem l'aparició de l'hidrogen pont al realitzar els espectres amb el bor desacoplat i els B-H del clúster pels compostos *nido*.

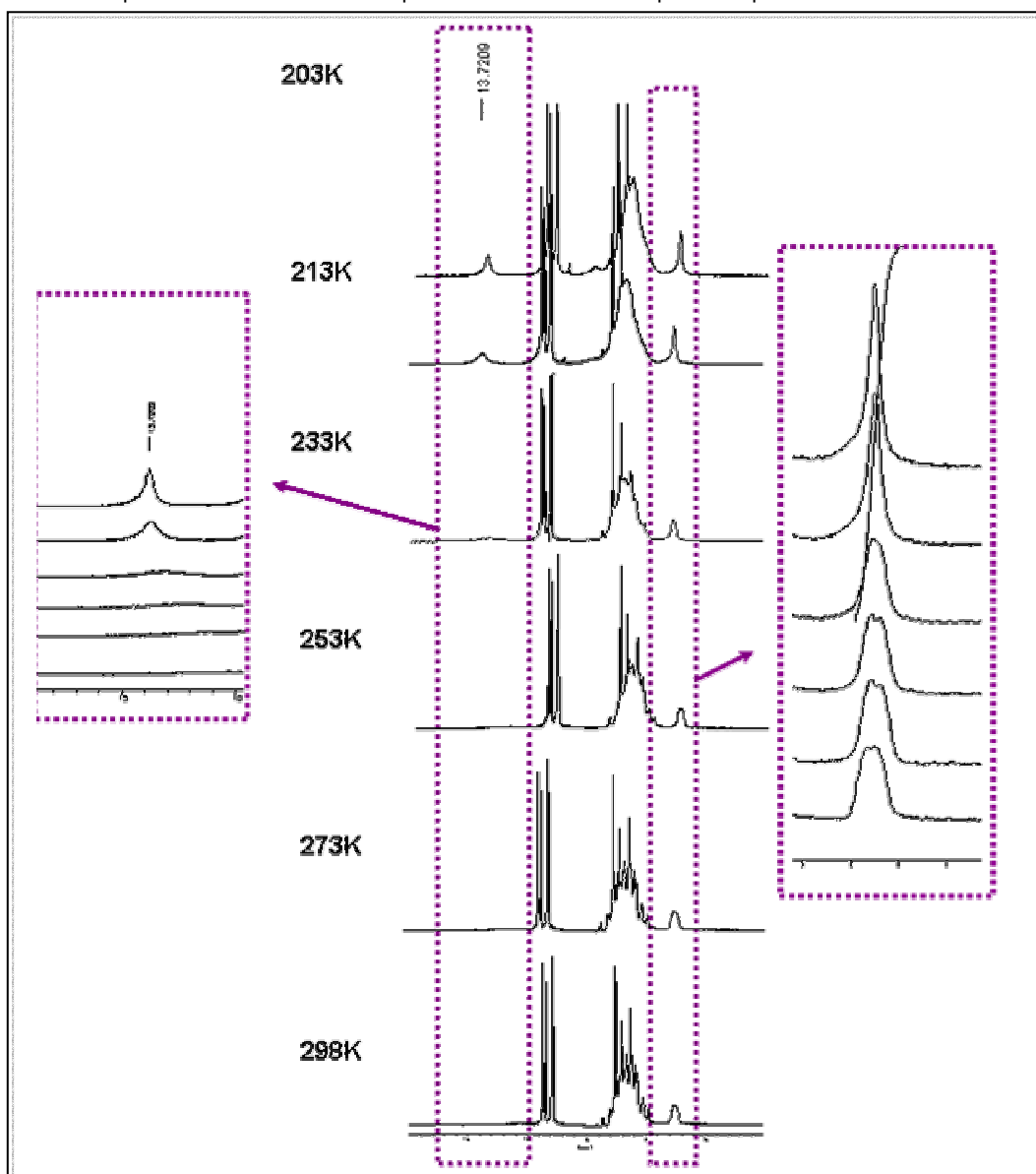


Figura 20. Esquema dels espectres dinàmics de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN a baixa temperatura pel compost 11.

L'espectre de ^1H -RMN a temperatura ambient del compost **11** no mostra el senyal del protó que actua de catió. Es realitza un estudi de ^1H -RMN dinàmic del compost **11** en el rang de temperatures de 298 a 203 K, Figura 20, per intentar observar aquest protó i al mateix temps veure l'influència de la temperatura sobre l'hidrogen pont.

A la Figura 20 podem observar que al baixar la temperatura a 213K i realitzar un estudi dels protons, veiem que apareix un nou pic a aproximadament 13 ppm que a temperatura ambient no apareixia. Aquest pic creiem que es pot atribuir al H^+ amb el qual s'ha precipitat l'espècie *nido*. La posició a camp baix d'aquest senyal, ens indica que és un protó molt àcid. El protó pontal que a temperatura ambient apareix com un senyal ample centrat a -2.5 ppm a mesura que anem baixant la temperatura col·lapsa a un senyal més esvelt.⁶⁵

En veure's de forma extraordinària els B-H del clúster en l'espectre de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN i pel fet que l'espectre de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del compost **11** els B apareixen separats i no es solapen, procedim a fer un estudi d'irradiació selectiva als B-H dels clúster per tal d'assignar a cada senyal de protó l'àtom de B al que està enllaçat.

En la Figura 21 podem veure els espectres de ^1H -RMN on irradiem selectivament a cada espectre a la freqüència de cada bor del compost. Cada vegada anem irradiant una freqüència determinada de bor i per tant veiem el $\text{B}_{\text{clúster}}\text{-H}$ que anem desacoblant. Així al primer espectre no veiem cap senyal corresponent a $\text{B}_{\text{clúster}}\text{-H}$, perquè és l'espectre ^1H -RMN on tots els hidrògens estan acoblats a àtoms de B i per tant veiem una muntanya. D'altra banda a l'últim espectre veiem tots els enllaços $\text{B}_{\text{clúster}}\text{-H}$ ja que és l'espectre de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN.

Cal destacar que quan s'irradia en la freqüència d'un determinat bor apareixen diferents pics deguts a l'enllaç $\text{B}_{\text{clúster}}\text{-H}$ irradiat i les interaccions d'aquest hidrogen amb la resta d'hidrògens i bors veïns. El pic més gran que s'observa en cada espectre és el que desacoblem en la freqüència irradiada.

Així podem assignar cada senyal de l'espectre de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN amb el bor que està enllaçat l'hidrogen.

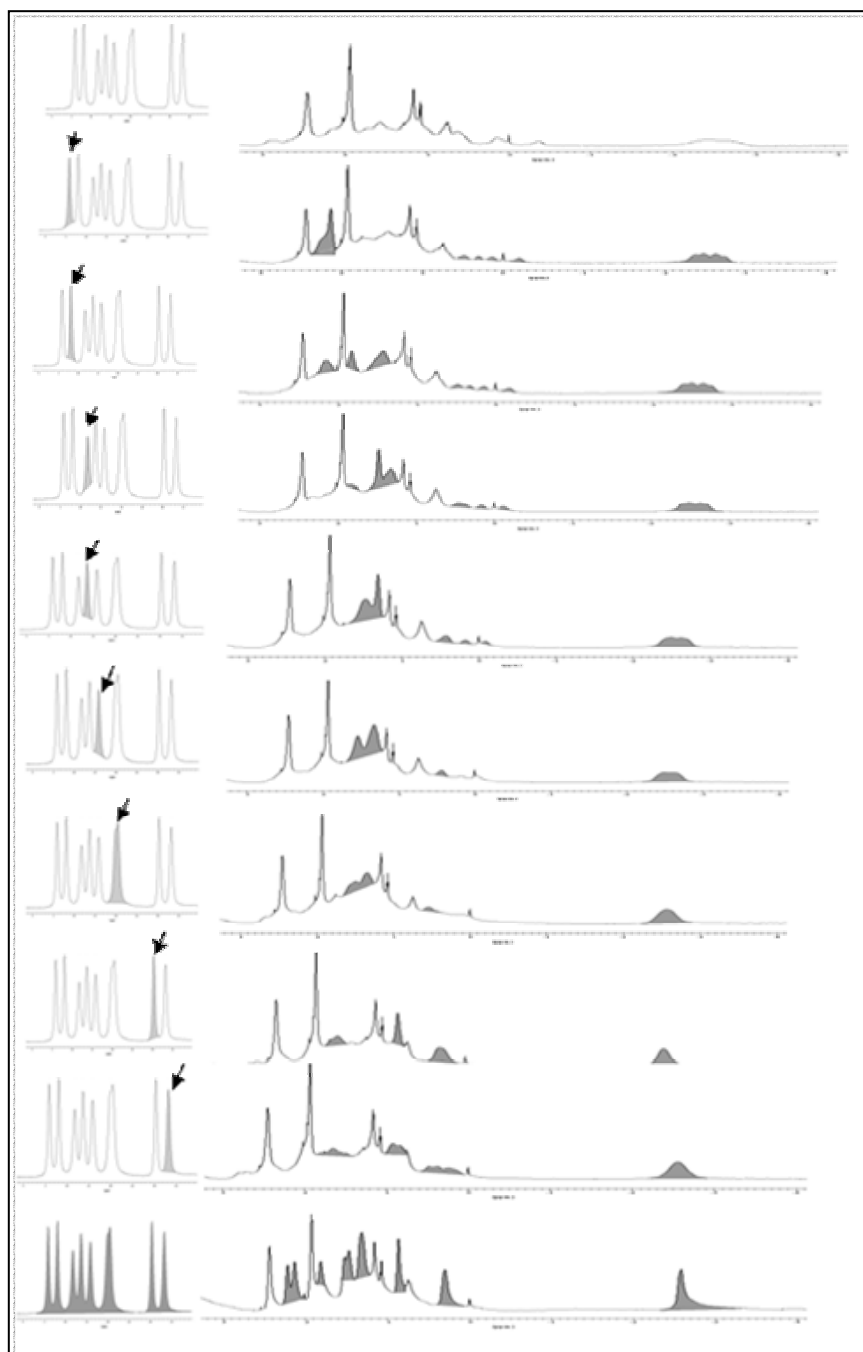


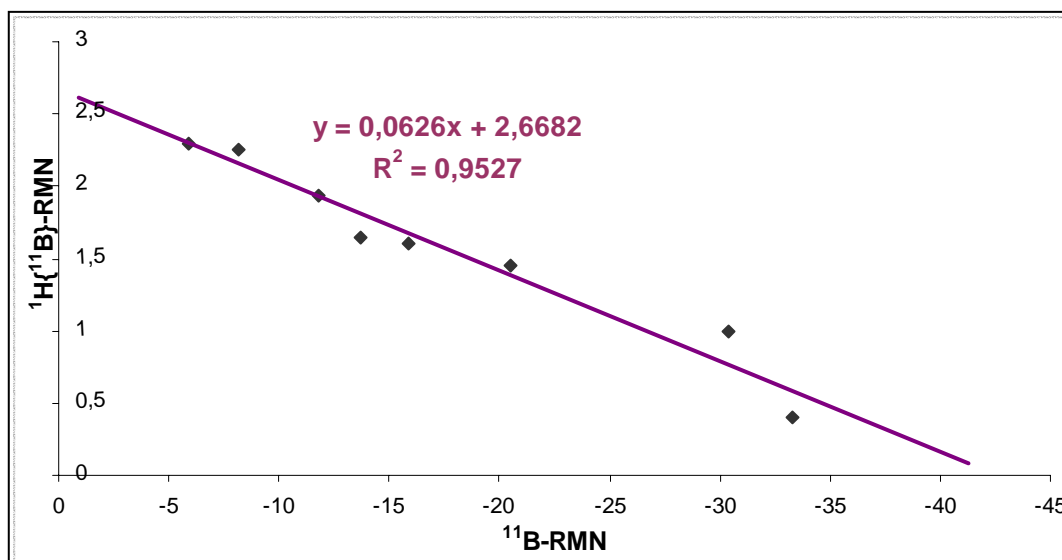
Figura 21. Esquema de l'experiment d'irradiació selectiva del compost $[H][7-(2'-NC_5H_4)-7,8-nido-C_2B_9H_{11}]$, 11.

En la següent Taula 6 podem veure els desplaçaments que s'assignen a cada bor un cop hem tractat les dades obtingudes de la radiació selectiva.

Nº pic a l'espectre	Nº Bor	δ ppm de ^{11}B -RMN	δ ppm de ^1H -RMN
A	11	-5,9	2.30
B	9	-8.2	2.26
C	3	-11.8	1.94
D	5/6	-13.7	1.65
E	6/5	-15.9	1.60
F	2/4	-20.0	No es defineix
G	4/2	-20.5	1.45
H	10	-30.4	1.00
I	1	-33.3	0.40

Taula 6 Assignació dels desplaçaments químics dels enllaços B-H per cada bor del compost [H][7-(2'-NC₅H₄)-7,8-*nido*-C₂B₉H₁₁], 11.

En la Gràfica 1 adjunta veiem que els desplaçaments químics obtinguts pels bors es correlacionen de forma lineal amb els desplaçaments que s'obtenen dels enllaços B_{clúster}-H. Això corrobora que l'espectre amb tots els hidrògens desacoblats de bor té una semblança en la distribució del pics que recorda a l'espectre de ^{11}B -RMN.⁵⁰



Gràfica 1 Gràfica on podem observar la correlació lineal entre $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN i ^{11}B -RMN pel compost [H][7-(2'-NC₅H₄)-7,8-*nido*-C₂B₉H₁₁], 11.

^{11}B -RMN Els senyals dels àtoms de B pels compostos *nido* apareixen en un rang més ampli, que als respectius *closo*, entre -7 i -35 ppm. Igual que ens succeeix en els *closo* quan comparem els corresponents espectres de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ i ^{11}B -RMN, observem en aquest

darrer l'acoblament els hidrògens enllaçats als àtoms de bor, però en aquest cas s'observa un senyal com a doblet de doblets que correspon a l'àtom de B(10), l'únic enllaçat a dos àtoms de H, un *exo*-clúster i l'altre pont. La Figura 22 mostra la numeració del clúster [7,8-*nido*-C₂B₉H₁₁].

Mitjançant la ressonància bidimensional COSY es pot assignar els diferents senyals que apareixen a l'espectre de ¹¹B{¹H}. El compost **10** presenta nou senyals: un per cada un dels nou àtoms de bor que formen el clúster *nido* ja que la molècula no posseeix cap element de simetria. En l'espectre COSY ¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-RMN que es mostra a la Figura 22, el senyal **H** el podem assignar al B(10) perquè en l'espectre de bor monodimensional veiem que té l'hidrogen pont enllaçat. Per altra banda, existeix una regla empírica de ¹¹B-RMN que estableix que en aquests tipus de compostos el senyal situat a camp més alt correspon a l'àtom de bor oposat a la cara oberta del clúster,^{66, 67} en el nostre cas **I**=B(1). Posteriorment, Hermanek proposà una regla, anomenada en anglès “edge rule”, que arriba a la mateixa conclusió.⁶⁸ Per altra banda podem veure que el senyal **I** presenta pics creuats amb **C,D,E,F** i **G**. Com que sabem que **I**=B(1) i que aquest està connectat als àtoms de B(2,3,4,5,6), veiem totes les interaccions.

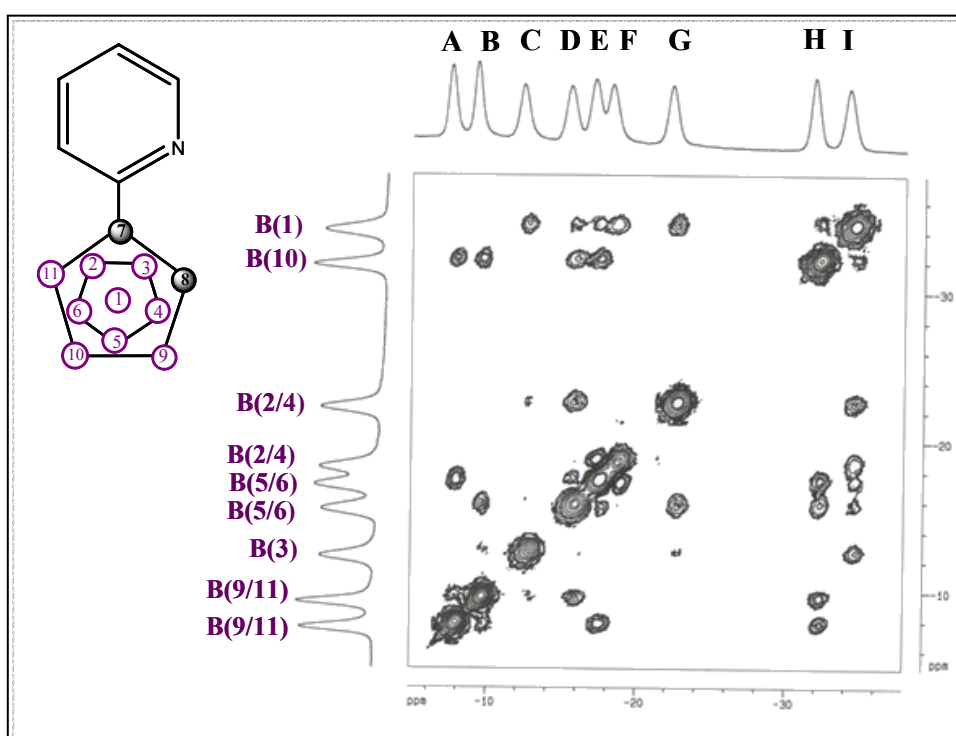


Figura 22. Espectre bidimensional COSY ¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-RMN del compost [7-(2'-NC₅H₄)-7,8-*nido*-C₂B₉H₁₁], **10**.

Per altra banda, el senyal **H** que correspon al B(10) presenta quatre pics creuats amb **A,B, D** i **E**. El B(10) està connectat als B(9,11,5,6).

Al veure que els pics **A,B** no interaccionen amb el pic **I** del B(1), podem assignar **A** i **B** als bors B(9) i B(11). Per altra banda els pics **E,D** interaccionen amb el B(10) i B(1) i els podem assignar a B(5) o B(6).

Per tant ens queda per assignar els senyals **C**, **F** i **G** als àtoms de bor restants: B(2), B(3) i B(4).

És un fenomen relativament freqüent que la intensitat dels pics creuats dels àtoms de bor connectats a C_c sigui menor o inexistent. Els àtoms B(2) i B(4) estan connectats a un C_c mentre que el B(3) està connectat a dos C_c , el senyal **C** mostra uns pic creuats més dèbils.⁶⁹⁻⁷² Així el B(3) podem assignar al senyal **C**. De la mateixa manera, els àtoms B(4) i B(2) presenten quatre pics creuats que corresponen amb els senyals **F** i **G**.

$^{13}C\{^1H\}$ -RMN Per aquests compostos observem que el C_c el trobem a camp més alt, indicant la diferent natura del clúster. En aquest cas els C_c es troben en la cara oberta i per tant el caràcter electrodonador del *nido* mou aquests C_c a freqüències més baixes.

$\delta^{13}C\{^1H\}$ (ppm)			
	Zona piridina	Zona C_c	Zona C substituents
10	164.8 (C_{2pir}), 147.7 (C_{6pir}), 137.7 (C_{4pir}), 122.3 (C_{3pir}), 121.2 (C_{5pir})	63.4 (C_c -Pir), 43.5 (C_c -H)	
11	159.8 (C_{2pir}), 146.0 (C_{6pir}), 140.4 (C_{4pir}), 123.8 (C_{3pir}), 122.9 (C_{5pir})	58.0 (C_c -Pir), 39.3 (C_c H)	
12	155.9 (C_{pir}), 147.4 (C_{pir}), 135.2 (C_{4pir}), 125.2 (C_{3pir}), 120.4 (C_{5pir})	62.7 (C_c)	22.2 (CH_2), 13.4 (CH_3)
13	161.2 (C_{2pir}), 147.4 (C_{6pir}), 134.4 (C_{4pir}), 125.9 (C_{3pir}), 120.3 (C_{5pir})	69.8 (C_c)	38.7 (CH), 24.4 (CH_3), 23.1 (CH_3)
14	158.5 ($C_{iso-PPh_3}$), 147.4 (C_{pir}), 135.3 (C_{pir}), 134.3 (C_{pir}), 131.9 (C_{pir}), 128.7 (d, <i>II</i> , $C_{para-PPh_3}$), 125.2 (d, 72, $C_{orto-PPh_3}$), 121.2 (d, 22, $C_{meta-PPh_3}$)	58.1 (C_c -Pir), 45.0 (C_c -H)	

Taula 7 Desplaçaments químics en l'espectre de $^{13}C\{^1H\}$ -RMN pels compostos *nido*, els valors en cursiva són els valors de les $^1J(^{13}C, ^{31}P)$.

Espectroscòpia de Masses Per una millor caracterització d'aquestes espècies aniòniques hem emprat una modificació de la tècnica MALDI-TOF. Les característiques d'aquestes molècules aniòniques ens permet fer l'espectre en absència de matriu. Això ajuda a observar el pic molecular i els de fragmentació.

Per aquesta tècnica observem el pes molecular de l'espècie iònica. En el cas de les espècies *nido* observem l'anió del compost que hem sintetitzat amb la corresponent

distribució isotòpica, aquest pic es correlaciona perfectament amb el calculat de forma teòrica. Com es pot veure en la Figura 23, el pic que es troba amb una relació massa/càrrega (m/z) de 210.2 correspon al pic molecular de $[7-(2'-\text{NC}_5\text{H}_4)-7,8\text{-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$, **10**. La distribució isotòpica teòrica pel pic molecular concorda perfectament amb la trobada experimental.

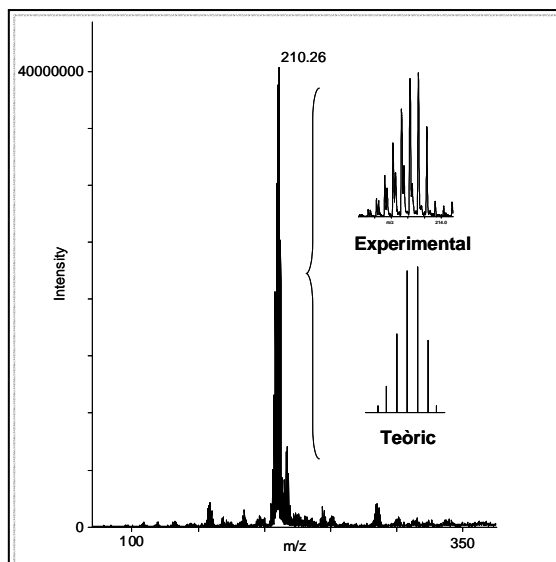


Figura 23. Espectrometria de Masses (MALDI-TOF) pel compost $[7-(2'-\text{NC}_5\text{H}_4)-7,8\text{-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$, **10**.

Difracció de raigs X D'una solució saturada d'acetona s'obtenen les estructures cristal·lines pels compostos **11** i **12**. En la difracció de raigs X del compost **11**, Figura 24, observem que el protó està enllaçat al nitrogen de la piridina formant un zwitterió, indicant que aquest nitrogen és el punt més electronegatiu de la molècula. Així formalment no tenim un anió sinó una espècie neutra. L'angle dièdre format entre la cara oberta del clúster i l'anell de piridina és de 116.86° .

En l'empaquetament estructural que s'observa en la Figura 24 hem observat interaccions entre el sistema π de la piridina i els àtoms B(1) i B(10) de diferents clústers. Per altra part també s'observa interacció entre el B(9) i el C-H de la piridina. Aquestes interaccions es poden observar en la Figura 24, on hem representat diferents plans per tal d'observar clarament aquestes interaccions.

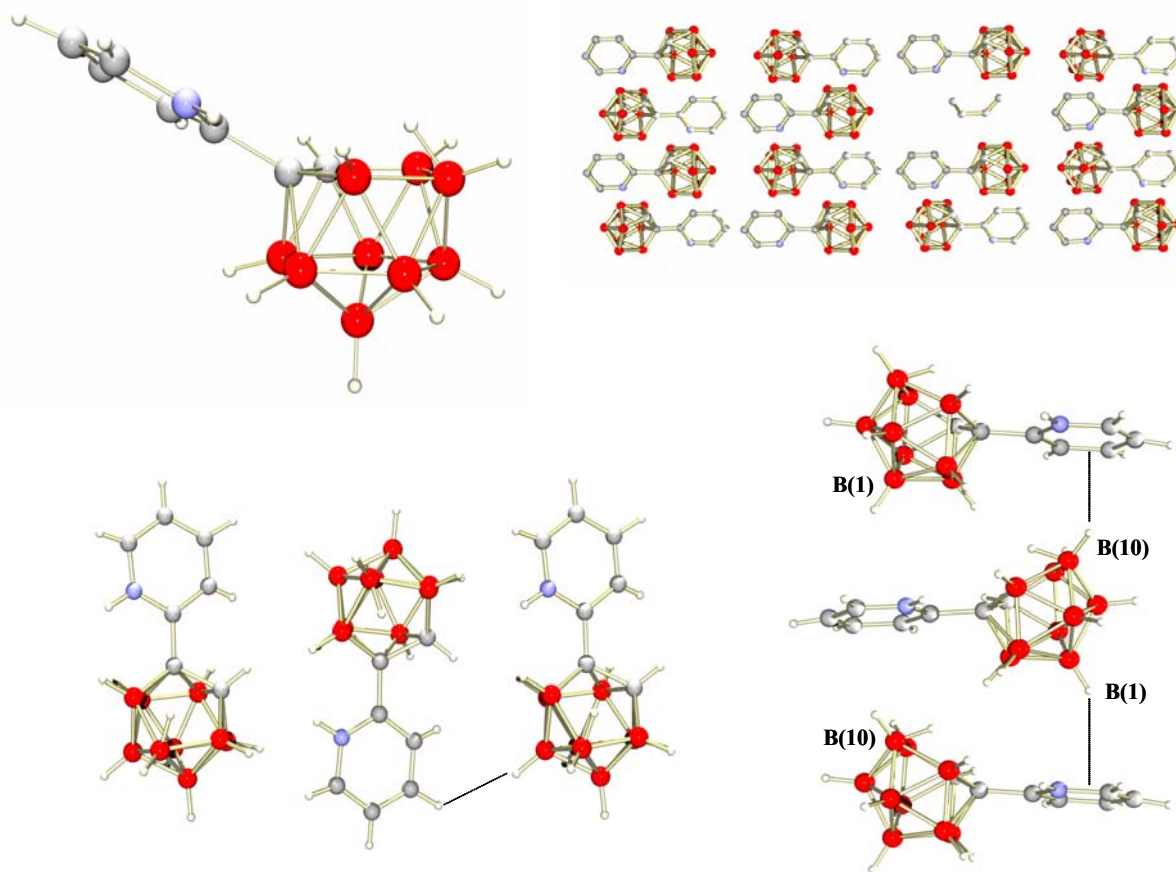


Figura 24. Estructura cristal·lina pel compost $[H][7-(2'-NC_5H_4)-7,8-nido-C_2B_9H_{11}]$, **11** i el seu empaquetament estructural.

Monocristalls aptes per la difracció de raigs X pel compost **12** s'obtenen d'una dissolució saturada d'acetona. En aquest compost observem que el N de l'anell de piridina està encarat cap a l'àtom de sofre però no es detecta interacció entre aquests dos àtoms.

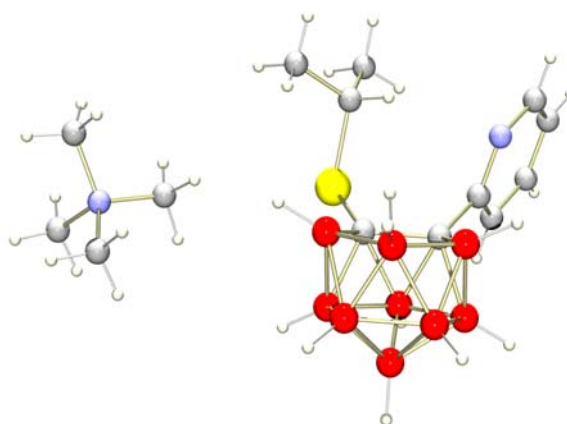


Figura 25. Estructura cristal·lina pel compost $[N(Me)_4][7-(2'-NC_5H_4)-8-SPr-7,8-nido-C_2B_9H_{11}]$, **12**.

1.2 INTRODUCCIÓ DE S COM A ÀTOM RIC EN ELECTRONS.

La introducció del S unit *exo*-clúster al C_c del carborà ha estat extensament estudiat.^{21, 41, 73-75} Es coneixen els derivats del monotiol 1-SH-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀ (on R és un grup orgànic) i el ditiol-*o*-carborà 1,2-(SH)₂-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀. La reacció de degradació parcial d'aquests compostos i la seva reactivitat amb diferents metalls han estat llargament estudiades.

No obstant, no es trobava al CDS cap estructura amb el grup tiol com a substituent del carborà fins la que s'ha aportat en aquesta tesi. La preparació del 1-SH-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁ és complicada degut a l'equilibri existent, en alguns dissolvents, entre la espècie monolitiada i la dilitiada del *o*-carborà. La seva síntesi, publicada el 1995, està optimitzada obtenint un 97% de rendiment utilitzant glima com a dissolvent.^{41, 76}

En aquesta tesi ens hem centrat a estudiar una nova família de compostos: dímers que contenen ponts sulfur i disulfur.

1.2.1 Síntesi dels compostos dicarboranil disulfur

La reacció equimolar dels compostos 1-SH-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀ on R= Me, H, Ph, amb KOH en etanol produeix les espècies tiolat que s'oxiden amb iode per obtenir els compostos amb pont disulfur corresponents, (1-S-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁)₂, **15**, (1-S-2-Me-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂, **16**, (1-S-2-Ph-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂, **17** amb uns rendiments entre el 70% i el 92%.

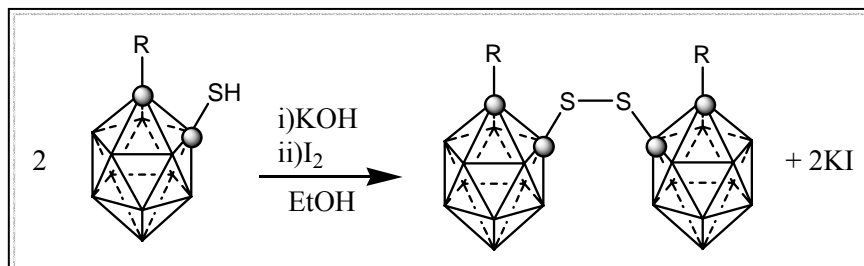


Figura 26. Esquema d'obtenció dels compostos amb pont disulfur, (1-S-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂ per R= H, Me, Ph.

La caracterització de tots aquests nous compostos disulfur s'ha efectuat per IR, ressonància magnètica nuclear de ¹¹B, ¹H, ¹³C, anàlisi elemental, espectrometria de masses i en tots els casos per difracció de raigs X.

IR L'espectre d'infraroig d'aquests compostos ens dona informació principalment de la zona 2610-2552 cm⁻¹, on apareix les absorcions intenses característiques de la vibració de tensió dels diferents enllaços B-H dels compostos *closo*.

Espectrometria de Masses Emprem la modificació de la tècnica MALDI-TOF, que ens aporta informació del pes molecular de les espècies. Les característiques d'aquests compostos ens permet enregistrar l'anàlisi sense matriu. Per aquests compostos disulfur s'observen els pics de relació massa/càrrega (m/z) 350.35, 379.35 i 503.40, que són atribuïbles al pes molecular de (1-S-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁)₂, **15**, (1-S-2-Me-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂, **16**, (1-S-2-Ph-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂, **17**, respectivament. La distribució isotòpica experimental dels pics moleculars concorda perfectament amb la distribució teòrica. Per altra banda s'observen pics a 177.10, 188.15 i 251.15 (m/z) respectivament corresponents a la fragmentació simètrica ($M/2$) de la molècula (1-S-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂ per R=H, Me, Ph.

Difracció de raigs X L'estudi per difracció de raigs X de monocristalls de les espècies dimèriques crescudes en acetona demostra que realment aquests dos clústers es troben units per un pont disulfur. S'ha obtingut l'estructura cristal·lina per tots els derivats *closo* amb pont disulfur estudiats.

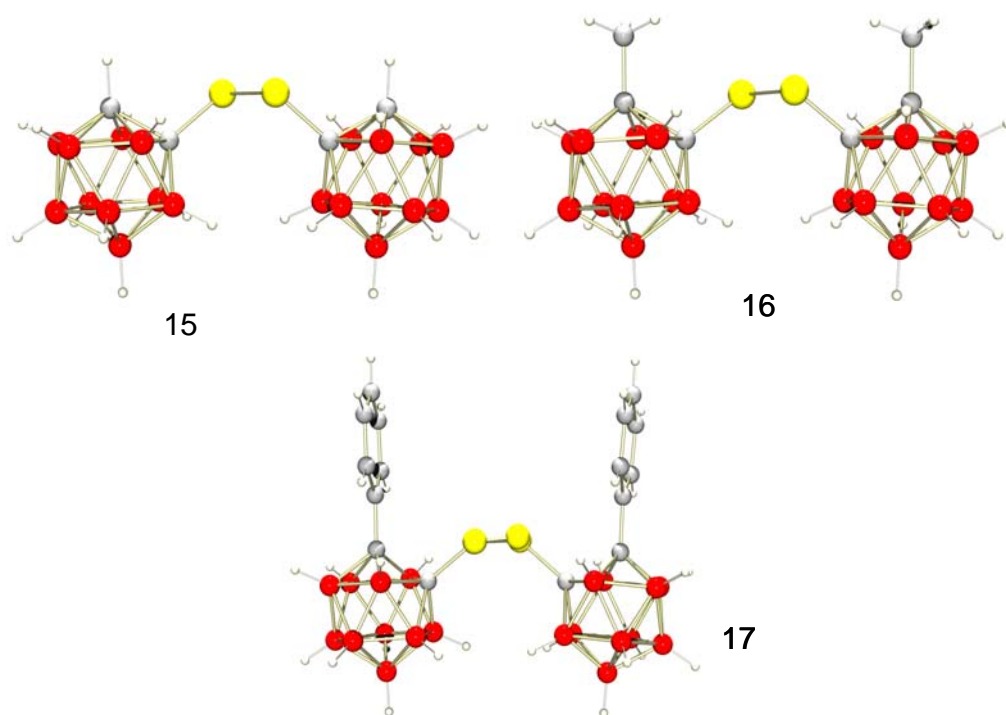


Figura 27. Estructures cristal·lines dels compostos (1-S-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁)₂, **15**, (1-S-2-Me-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂, **16**, (1-S-2-Ph-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂, **17**.

L'estudi de les estructures cristal·lines dels productes amb disulfur ens indica que tenen un eix de simetria que passa pel grup disulfur en els diferents compostos.

1.2.2 Reactivitat dels compostos disulfur amb nucleòfils:

a) Com s'ha vist anteriorment els clústers *closo* són susceptibles a l'atac nucleofílic en les posicions B(3)/B(6) produint-se la decapitació del clúster. Els compostos **15-17** contenen la funció -S-S- enllaçada a dos clústers 1-R-2-R'-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀. Era interessant estudiar quin dels dos punts de la molècula, l'enllaç S-S ó el clúster, era el més susceptible a l'atac nucleofílic.

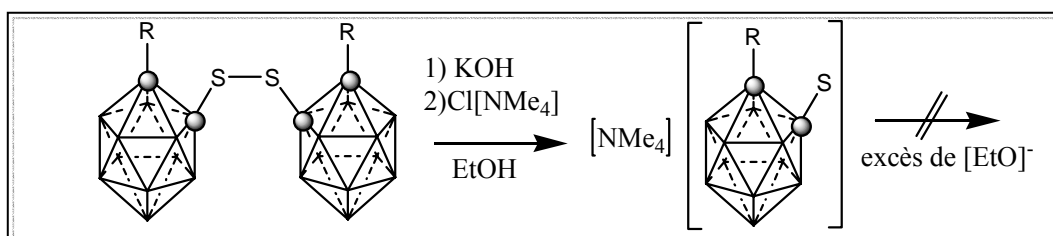


Figura 28. Esquema de reacció dels compostos disulfur amb excés de nucleòfil.

El mètode més àmpliament estudiat de degradació parcial del clúster per atac nucleofílic és el que utilitza l'anió EtO⁻ en la proporció molar EtO⁻/*o*-carbora (5:1). La reacció dels compostos disulfur **15**, **16** i **17** amb el nucleòfil EtO⁻ en la proporció 5:1 va donar una espècie aniònica que es va precipitar com a sal de tetrametilamoni. Durant la caracterització es va observar per l'espectre de ¹¹B-RMN era el d'una espècie *closo*. La càrrega negativa havia d'estar inequívocament situada sobre l'àtom de sofre. La resolució de l'estructura cristal·lina, Figura 29, d'un dels compostos va corroborar les dades deduïdes durant la caracterització. Així es van obtenir els compostos monotiolsats [N(Me)₄][1-S-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁], **18**, [N(Me)₄][1-S-2-Me-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀], **19** [N(Me)₄][1-S-2-Ph-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀], **20**. La degradació parcial d'aquests compostos es va forçar sense èxit fent-los reaccionar amb excés de nucleòfil.

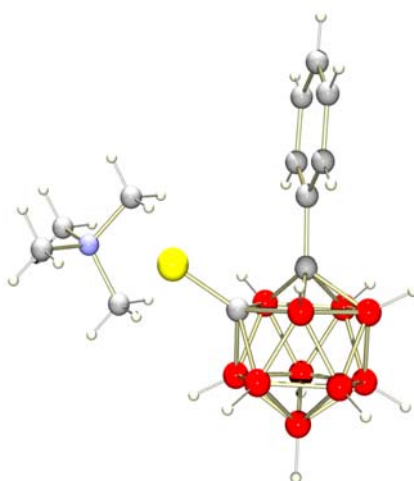


Figura 29. Estructura cristal·lina de [N(Me)₄][1-S-2-Ph-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀], **20**.

b) Al comprovar que la reacció de degradació parcial del clúster dels compostos **15**, **16** i **17** no s'obtenia amb EtO^- es va provar d'utilitzar com a nucleòfil, la piperidina tal com es descriu a la bibliografia.^{77, 78} En aquest cas no es va observar cap reacció al recuperar-se els productes de partida.

c) Els resultats obtinguts de les reaccions amb EtO^- i piperidina varen fer-nos pensar en emprar EtO^- com a nucleòfil però a menys concentració.⁷⁹ Vàrem pensar en fer servir la piperidina en etanol, com a dissolvent. La piperidina és una amina secundària que pot actuar com a nucleòfil i com a base feble.⁸⁰ L'etanol és un àcid dèbil. La reacció entre un àcid i una base dèbil ens allibera l'anió EtO^- en baixa concentració.

La reacció dels compostos **15**, **16** i **17** en piperidina en la proporció 1:5 de *closo o*-carborà/piperidina en etanol a reflux durant 9 hores varen donar compostos aniònics que varen aïllar-se per precipitació. Els espectres de ^{11}B i $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN ens van indicar aquest cop que el clúster era *nido* i la càrrega negativa es localitzava en el clúster. Així es van obtenir els respectius, $[(7\text{-S-}8\text{-R-}7,8\text{-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^{2-}$, R=H, **21**, R=Me, **22** i R=Ph, **23**, en rendiments entre 74-92% per precipitació de les espècies dianiòniques amb salts d'amoni. Cal destacar que en funció del vèrtex B(3) o B(6) que eliminem de cada clúster poden existir dos possibles isòmers tal com s'observa en la Figura 30.

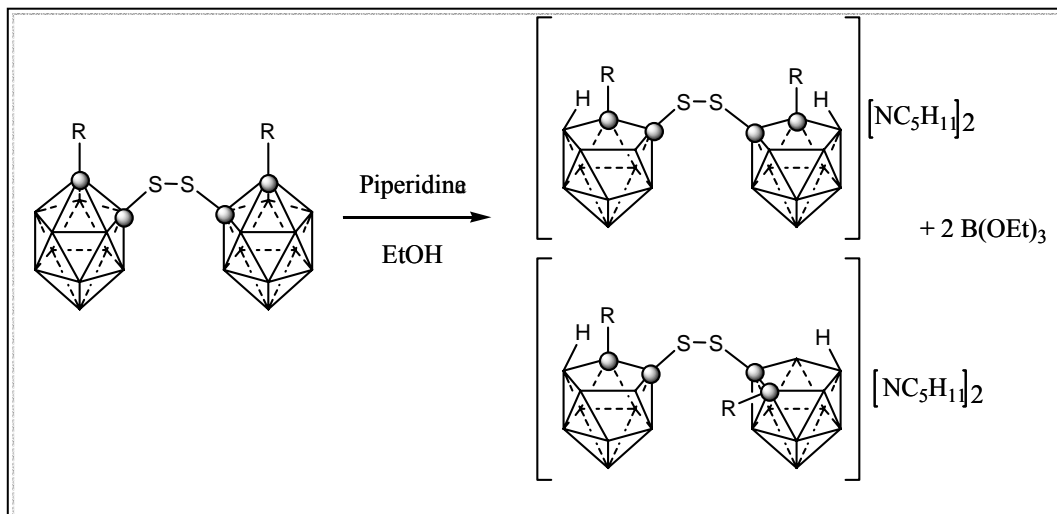


Figura 30. Degradació parcial dels compostos amb pont disulfur, $[(7\text{-S-}8\text{-R-}7,8\text{-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^{2-}$, R= H, **21**, Me, **22**, Ph, **23**.

La degradació en aquestes condicions es realitza de forma suau i lenta afavorint la modificació del clúster i mantenint l'enllaç S-S.

La clau de l'èxit per la degradació parcial del clúster amb aquesta metodologia és l'equilibri que es produeix entre l'etanol i la piperidina alliberant lentament el nucleòfil EtO^- .



Equació 1. Equilibri que s'estableix entre la piperidina i l'etanol.

d) També es va assajar la reactivitat dels disulfurs (1-S-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂ amb un nucleòfil molt especial, la sal monolitiada de [1-R'-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀]⁻. Cal destacar que de totes les possibles combinacions només hi ha hagut reacció quan R=R'= Me obtenint-se en aquest cas el compost dimèric amb pont tioèter.

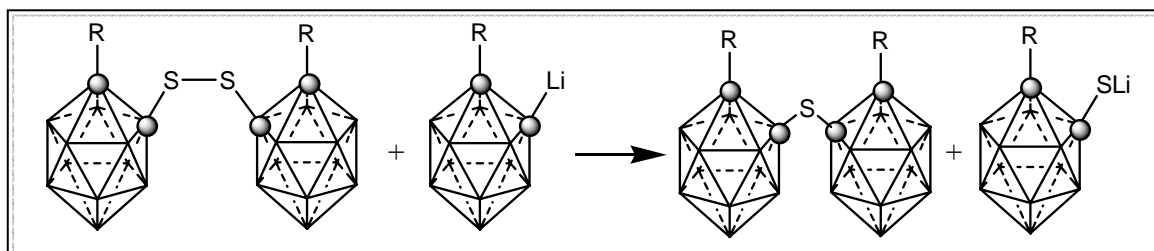


Figura 31. Esquema de reacció d'obtenció del compost amb pont monosulfur, (1-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂S, 24.

El carboraniltiolat, que es forma en la reacció, es pot recuperar com a monotiol per acidificació de la dissolució o com a disulfur per oxidació amb iode.

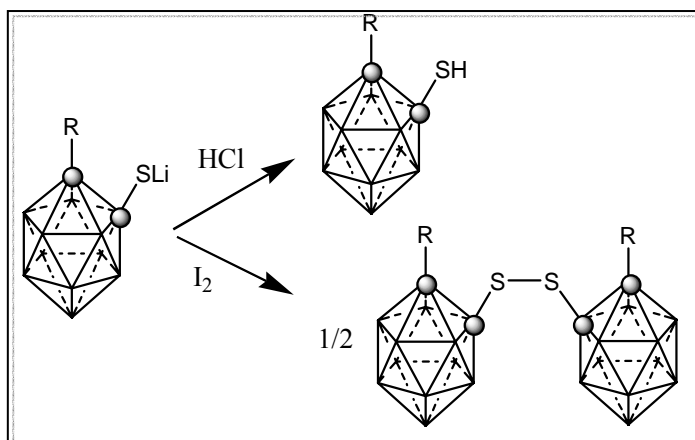


Figura 32. Reaccions de recuperació del carboraniltiolat.

La caracterització dels compostos obtinguts en la reactivitat dels compostos disulfur es duu a terme mitjançant IR, ressonància magnètica nuclear de ¹H, ¹³C, i ¹¹B-RMN, anàlisi elemental, espectrometria de masses i difracció de raigs X en els casos que ha estat possible.

IR La presència de les bandes intenses a 2525, 2529 i 2534 cm⁻¹ pels compostos **21**, **22** i **23** respectivament confirmen la presència de clústers *nido*. Aquesta banda apareix a 2564 cm⁻¹ en el compost **24** que corrobora la forma *closo* dels clústers.

^{11}B -RMN Els desplaçaments químics dels espectres de bor dels compostos **21**, **22** i **23** apareixen en un rang de -5.0 a -35.5 ppm característic d'espècies amb estructura *nido*.

L'espectre del cru de la reacció de decapitació presenta un senyal extra a 17.02 ppm que correspon al vèrtex que hem eliminat. Aquesta posició concorda perfectament amb diferents desplaçaments químics trobats a la literatura per $\text{B}(\text{OEt})_3$.⁸¹⁻⁸⁵ Aquest fet ens confirma que el nucleòfil en aquesta reacció és l'etòxid.

Pel que fa al compost tioèter obtingut (2-Me-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$) $_2\text{S}$, **24**, observem un espectre de bor que es manté en un rang entre -2.2 a -9.9 ppm amb un patró de 1:1:2:6 característic d'un clúster *closo*.

Difracció de raigs X

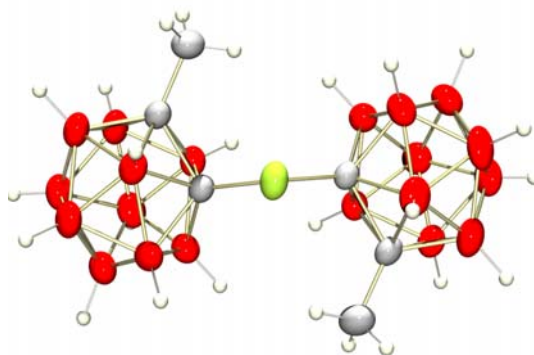


Figura 33. Estructura cristal·lina de (2-Me-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$) $_2\text{S}$, **24**.

L'estudi de l'estructura cristal·lina del compost amb tioèter ens indica que tenen un eix de simetria que passa pel grup tio. Cal destacar una diferència important entre l'estructura del compost **24** i els **15-17** ja que en el compost tioèter trobem les dues caixes girades, probablement degut a la repulsió entre les caixes de carborà. Aquesta observació resta en consonància amb la contribució més dèbil de l'àtom d'hidrogen del C_c en la llargada de l'enllaç $\text{C}_c\text{-C}_c$. L'existència d'un àtom de S o de dos en el pont no influeix en l'enllaç $\text{C}_c\text{-C}_c$.

1.2.3 Reactivitat dels compostos dicarboranildisulfur amb oxidants:

En química orgànica aquests compostos disulfur $\text{R-S-S-R}'$ poden oxidar-se a tiosulfonits $\text{R-S(O)-S-R}'$, tiodisulfonits, R-S(O)-S(O)-R , o tiosulfonats, $\text{R-S(O)}_2\text{-S-R}$. Per comparar els grups carboranil i aril hem estudiat la reactivitat dels compostos dicarboranildisulfur en presència d'oxidants, en el nostre cas hem escollit el peròxid d'hidrògen.

En aquest cas tant l'enllaç disulfur com el clúster *closo* es mantienien per $\text{R}=\text{Me}$ i Ph . Per $\text{R}=\text{H}$ es va obtenir la degradació d'un dels clústers del dímer mentre que l'altre es manté

en forma *closo*, $[\text{NMe}_4][(\text{1,2-}i\text{closo-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})\text{S-S}(7,8\text{-}i\text{nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$, **25**, Figura 34. Observem per tant un diferent comportament entre els grups carboranil i aril. La naturalesa del compost **25** va ser corroborat per anàlisi elemental, espectrometria de masses i ^{11}B -RMN bàsicament. Tot i que també es va realitzar l'espectroscòpia d'Infraroig, ^1H - i ^{13}C -RMN.

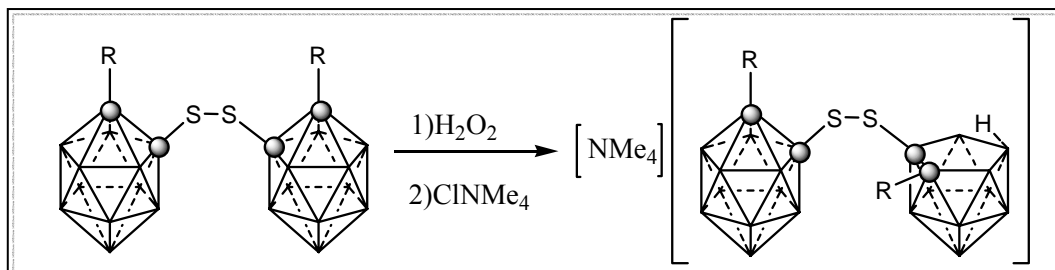


Figura 34. Esquema de la reacció d'oxidació del compost $[\text{NMe}_4][(\text{1,2-}i\text{closo-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})\text{S-S}(7,8\text{-}i\text{nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$, **25**.

^{11}B -RMN La Figura 35 mostra l'espectre del compost **25** on observem dues parts ben diferenciades. La part subratllada que correspon al clúster *nido* i l'altra part al *closo*. Així l'espectre és la suma de dos clústers diferenciats i corrobora l'existència de dues caixes diferents.

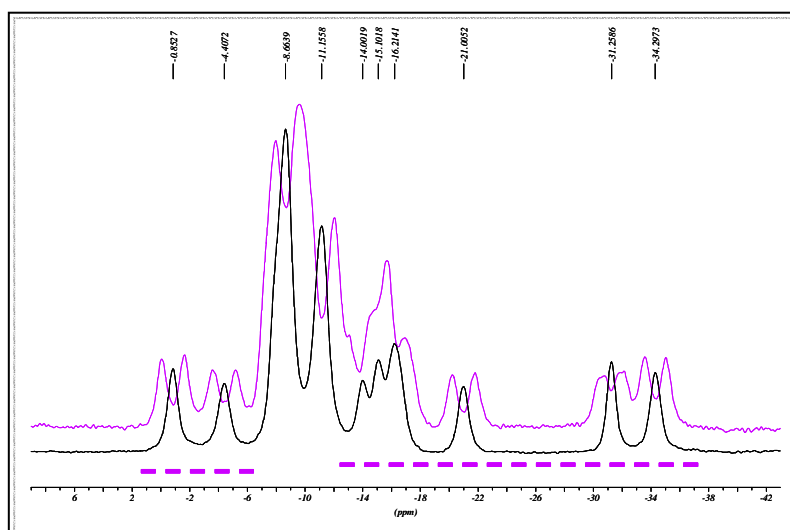


Figura 35. Espectre de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN i ^{11}B -RMN del compost $[\text{NMe}_4][(\text{1,2-}i\text{closo-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})\text{S-S}(7,8\text{-}i\text{nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$, **25**.

Espectroscòpia de Masses L'espectrometria de masses realitzada pel compost **25** mitjançant una variació de la tècnica MALDI-TOF va permetre observar el pes molecular i diferents fraccionaments d'aquest compost.

Així tal com s'observa en la Figura 36 veiem un pic relació massa/càrrega (m/z) de 339.18 ($M-1$; 29.3%), que correspon al pes molecular. Aquest senyal té una distribució isotòpica que concorda perfectament amb la teòrica. Per altra banda també s'observa fraccionament a 174.94 (m/z) corresponent a la pèrdua del clúster *nido* del compost i un àtom

de sofre. També observem un senyal a 162.92 (m/z) corresponent en aquest cas a la pèrdua de la caixa *closo* i un àtom de sofre. La pèrdua de la caixa *nido* i els dos àtoms de sofre i la pèrdua del clúster *closo* i dos àtoms de sofre queden reflexats en els pics m/z a 141.94 (M- C₂H₁₁B₉S₂), 130.91 (M- C₂H₁₁B₁₀S₂) respectivament.

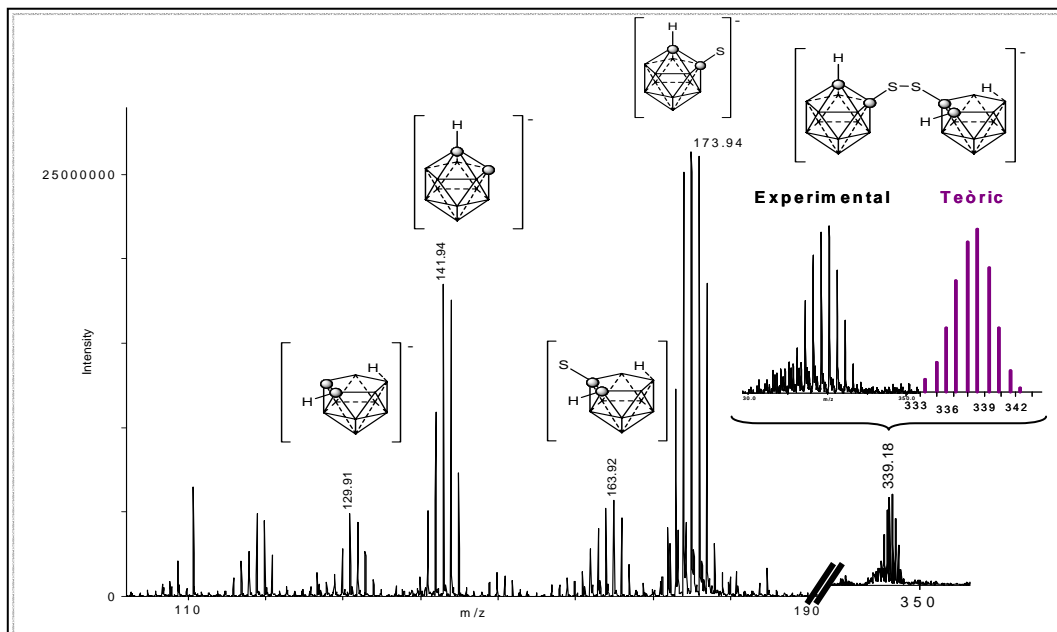


Figura 36. Espectrometria de masses (MALDI-TOF) pel compost [NMe₄][(1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁)S-S(7,8-*nido*-C₂B₉H₁₁)]₂₅.

1.3 INTRODUCCIÓ DE Se COM A ÀTOM RIC EN ELECTRONS.

Tot i que el primer compost orgànic de seleni va ser preparat per Wöhler i Siemens l'any 1847,⁸⁶ va ser en la dècada dels setanta que la química dels compostos orgànics de seleni va esdevenir una eina versàtil en química orgànica i es va desenvolupar ràpidament.⁸⁷⁻⁹⁶ Els compostos orgànics de seleni es consideren farmacològicament actius com antioxidants,⁹⁷⁻⁹⁹ antiinflamatoris,^{100, 101} protectors de la mucosa gàstrica¹⁰² i quimioteràpia¹⁰³⁻¹⁰⁷ entre d'altres.

Existeixen en la literatura exemples de carborans que han estat substituïts amb grups seleniurs i s'ha desenvolupat la seva química de coordinació imitant la ja desenvolupada pels tiolats.¹⁰⁸⁻¹¹³ L'objectiu d'aquest apartat és obtenir una nova família de productes derivats de l'*o*-carborà amb pont diseleniur o seleniur.

1.3.1 Síntesi de compostos dicarboranildiseleniur

Primer de tot s'intenta la síntesi dels compostos carboranil monoseleniur, 1-SeH-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀ on R= H, Me, Ph, ja que fins ara a la bibliografia només es tenia

referència de carboranil diseleniurs preparats “in situ”, mai aïllats ni caracteritzats, que participaven com a quelatants de diferents metalls.

Aquesta síntesi es realitza de la mateixa manera que la descrita en el nostre grup pel 1-SH-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀.⁷⁶ S’obté la sal de liti mitjançant el *n*-Buli que arrenca el protó àcid del compost derivat de l’*o*-carborà dissolt en èter dietílic i s’addiciona Seleni metàl·lic. Al cap d’una hora s’hi addiciona una dissolució aquosa àcida i s’extreu el monoseleniol. (Figura 37).

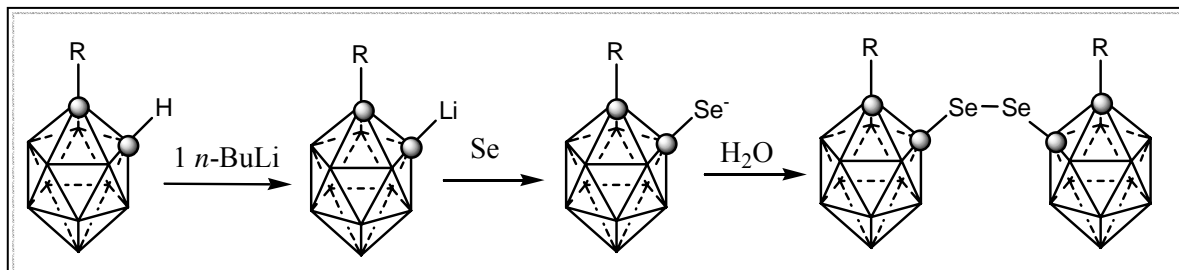


Figura 37. Reacció de dimerització dels compostos (1-Se-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂, R= Me, 26 Ph, 27.

Durant la caracterització dels diferents compostos, els espectres de ¹H-RMN no indicaven la presència de l’enllaç Se-H. La resolució de les estructures cristal·lines va confirmar que no s’obtenia el monoseleniol ja que el seleniur s’havia oxidat a diseleniur. Es va pensar que el protó de la solució àcida havia actuat de reductor.

Per tant llavors es porta a terme la mateixa síntesi però en l’últim tractament en lloc de aigua acidificada, s’hi va addicionar aigua per tal d’observar si l’àcid era l’oxidant. Però en aquest cas també s’obté el compost diseleniur. Tot seguit la següent opció és fer el tractament amb aigua desoxigenada. Amb aquesta metodologia s’obté altra vegada el compost diseleniur i es confirma que l’aigua és suficient per oxidar el carboranilseleniur a dicarboranildiseleniur.

El 1982 el grup de Zakharkin i col·laboradors ja va publicar que els monoseleniurs s’oxidaven en presència d’oxigen.¹¹⁴⁻¹¹⁶ Per altra part sorprèn els resultats recentment publicats per A. Laguna i col·laboradors, on es diu que s’aïlla i caracteritza el monoseleniol fent servir el mètode descrit per nosaltres a la bibliografia.¹¹⁷

La caracterització d’aquesta nova família de compostos amb el pont diseleniur que constitueixen els primers exemples en la química dels carborans es va duu a terme mitjançant espectroscòpia d’infraroig, ressonància magnètica nuclear de ¹H, ¹¹B, ¹³C, anàlisi elemental i per difracció de raigs X. Aquesta caracterització permet comparar aquesta nova família amb els compostos amb pont disulfur sintetitzats anteriorment.

^{11}B -RMN En la Figura 38 s'observen de manera esquemàtica els desplaçaments químics obtinguts en l'espectre de ^{11}B , com pot veure's els desplaçaments varien molt en funció del substituent inicial del clúster. Així pels compostos dicarboranildisulfur (1-S-2-R-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$)₂ quan R=H, Me, **26** o R=Ph, **27** el patró observat és diferent. Quan tenim el compost (1-S-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$)₂ observem un patró 1:1:2:2:4 que col.lapsa a un patró 1:1:8 per l'introducció del grup metil, observant que aquest nou grup afecta el clúster però es manté en el mateix rang d'aparició. Si ara canviem l'heteroàtom pel Se, obtenim un mateix patró de 1:1:8 pel compost (1-Se-2-Me-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$)₂ però a camp més alt respecte el disulfur. Així l'introducció dels diferents heteroàtoms, S i Se, no provoca una gran diferència en el clúster de bor.

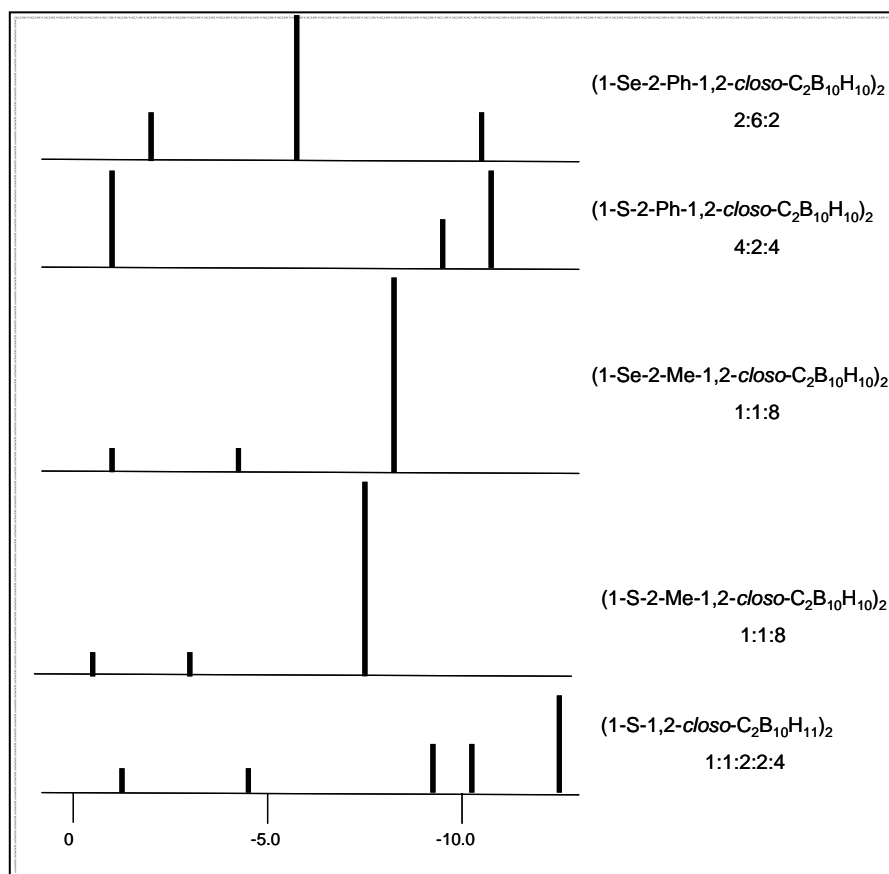


Figura 38. Desplaçaments químics de bor pels compostos disulfur i diseleniur *closo*.

Per altra banda si ara hi introduïm com a substituent el grup fenil pel compost (1-S-2-Ph-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$)₂ el patró de l'espectre de ^{11}B -RMN és de 4:2:4 observant-se una major modificació del clúster amb aquest substituent que amb metil. Així el fet que el grup fenil tingui orbitals buits formant part del sistema aromàtic ens permet una deslocalització del parell d'electrons dels sofres provocant que el clúster s'afecti més. Si també introduïm el Se enlloc del S com a heteroàtom observem que el patró es modifica passant a tenir un esquema

de 2:6:2 pel compost (1-Se-2-Ph-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂ però apareixent en el mateix rang que al seu derivat disulfur. Així l'introducció del fenil provoca que el seleni també pugui deslocalitzar els seus parells d'electrons lliures i observar-se un major modificació del clúster.

Difracció de raigs X Cal destacar que aquestes són les primeres estructures cristal·lines que existeixen, on trobem la unitat carboranil monosubstituïda amb seleni.

L'empaquetament d'aquestes estructures, p. ex amb benzè, és realment interessant. Es treballa actualment en la interacció d'aquests enllaços seleni amb halògens per tal d'observar estructures supramoleculares igual que passa en altres compostos orgànics.^{89-93, 118}

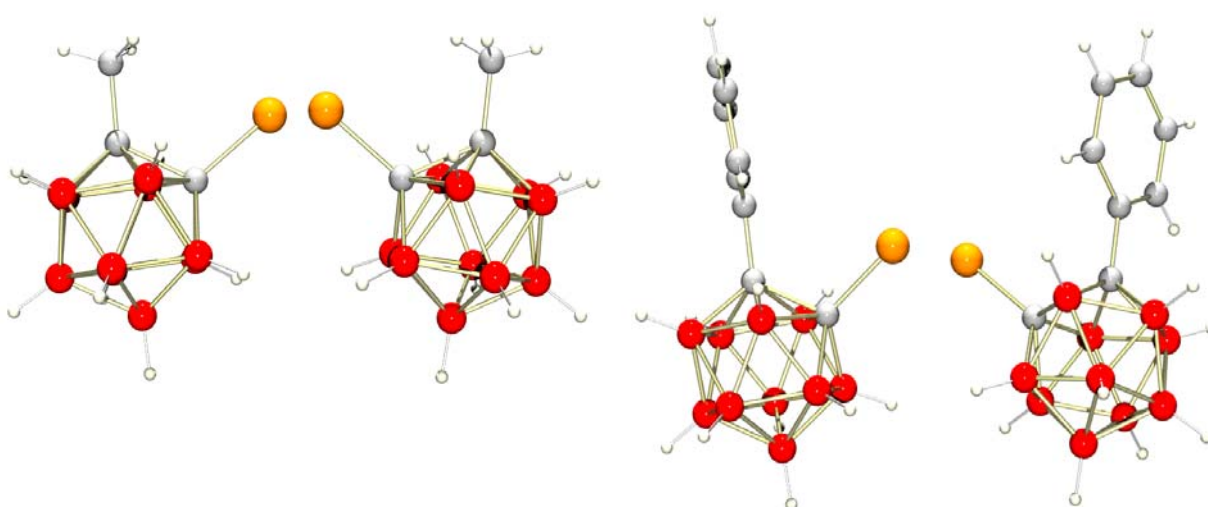


Figura 39. Estructures cristal·lines de (1-Se-2-Me-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂ **26**, (1-Se-2-Ph-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂ **27**.

En aquestes estructures, Figura 39, s'observa que les distàncies dels dos clústers són molts similars tant en el compost **26** com en el **27** i s'assemblen molt a les ja descrites pels compostos disulfur i tioèter. Les distàncies C_c-C_c determinades pel compost amb metils, 1.701(7) i 1.702(7) Å i les observades per l'estructura **27** amb fenils de 1.726(6) i 1.741(7) Å no difereixen significativament. Tot i això aquestes distàncies estan d'acord amb la tendència que s'observa on la distància C_c-C_c s'allarga degut a la contribució del substituent aril i aquest efecte és més fort que en substituent no arílics.

1.3.2 Estudi de la síntesi del carboranildiseleniur

Per tal de comprovar que teníem realment el compost monoseleniat en el cru de la reacció es va fer reaccionar amb [AuClPPH₃]. Vam corroborar l'existència de l'espècie monoseleniur amb l'estructura cristal·lina del compost **28**.

Difracció de raigs X Aquest cristal·litza en forma de dímer observant-se la formació d'un rectangle entre les dues molècules Au-Se-Au-Se. Les interaccions intermoleculares observades estan detallades en la Figura 40. Per aquest compost trobem una distància Cc-Cc de 1.703(7) comparable a (1-Se-2-Me-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂ **26** presentat anteriorment.

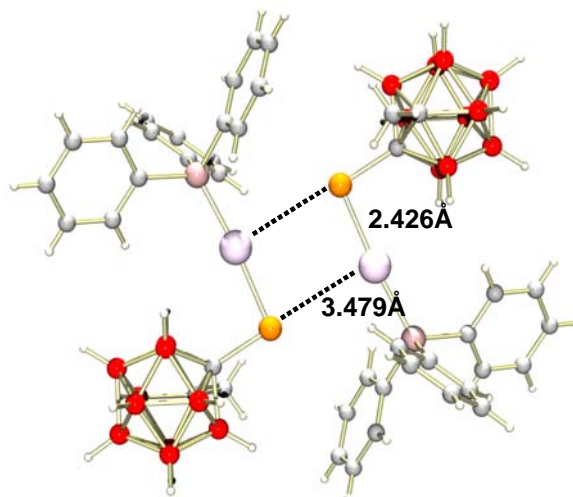


Figura 40. Estructura cristal·lina del compost [AuPPh₃(1-Se-2-Me-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)], **28**.

1.3.3 Reactivitat dels compostos dicarboranildiseleniur

L'atac nucleofilic de la sal litiada Li[1-R'-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀] (R'=Me, Ph) als compostos dicarboranildiseleniur per conduir a la síntesi dels compostos amb pont monoseleniur amb resultat positiu només en el cas de R=R'=Me. En aquest cas s'obté el monoseleniur de metil **29** i no amb substituents voluminosos igual que succeïa amb sofres.

Difracció de raigs X D'una solució saturada d'acetona s'obtenen cristalls aptes per la difracció de raigs X i es determina l'estructura cristal·lina del pont monoseleniur.

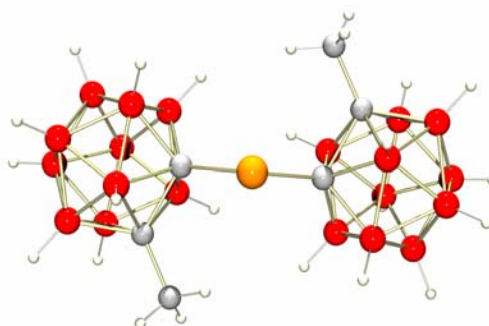


Figura 41. Estructura cristal·lina del compost monoseleniur, (2-Me-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂Se, **29**.

Pel compost **29** observem un angle C1-Se-C21 de 110.11(11)°. Aquest valor indica que és una mica més obert que el valor tetraèdric de 109.5° semblant a l'observat per (C₅Me₅)₂Se de 109.6(2)°. Aquesta petita obertura podria ser deguda a la repulsió de les caixes de carborà. Trobem molts contactes intramoleculars entre H de les caixes. La no existència de compostos monoseleniur ni monotioèters amb substituents voluminosos ens indica que les caixes i els diferents substituents es repel·len.

Per altra banda és important destacar una interessant diferència en els angles de torsió entre els compostos dicarboranildiseleniur i el seu respectiu dicarboranilmonoseleniur. Pel compost **29** observem que els angles són -10.9(3) i -12.2(3)° mentre que en els diseleniur aquests angles varien en valor absolut entre 1.6(5) i 5.8(6). Aquestes diferències són difícils d'explicar però la presència d'interaccions intramoleculars en el compost monoseleniur, **29**, entre un hidrògen de cada grup metil amb el seleni, H(Me)⋯Se i la no-existència d'aquestes interaccions en els compostos diseleniur podria ser una explicació raonable.

1.4 OXIDACIÓ *closo* DICARBORANILDIFOSFINES AMB SELENI I SOFRE

Tal com hem anat comentant fins ara els carborans es diferencien dels compostos aromàtics. Cal destacar que l'estudi de fosfines en carborans ha estat àmpliament estudiat en el grup així com també la seva comparació amb els derivats orgànics.^{33, 38, 64, 119-122}

El caràcter electró atraient del clúster indueix una densitat electrònica menor a l'àtom de fòsfor provocant una disminució del pKa i una capacitat de coordinació menor cap als metalls de transició. La capacitat coordinant pels compostos 1,2-(PR₂)₂-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀ es dificulta i trobem pocs exemples de carboranildifosfines coordinant-se amb metalls tot i que el lligand és quelatant.^{25, 123-127}

El major caràcter electró atraient del grup carboranil respecte el grup fenil es manifesta per les carboranilmonofosfines en solució. La ressonància de ³¹P del compost 1-PPh₂-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁ es desplaça a camp baix 25.6 ppm mentre que la de la PPh₃ la trobem a -8 ppm i la ¹J(P,C_c)=76.3Hz pel compost 1-PPh₂-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁ és més gran que ¹J(P,C_{ipso})=11.1Hz per la PPh₃ indicant el caràcter electroatraient més fort de l'*o*-carborà respecte el fenil.²⁵

En aquest apartat varem confirmar el caràcter electroatraient del clúster atrapant aquest parell d'electrons realitzant la seva oxidació. Aquesta oxidació ha estat realitzada amb peròxid d'hidrògen i s'ha obtingut les diferents espècies carboranil difosfines oxidades, 1,2-((O)PR₂)₂-

1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀ R=Ph, ¹Pr.¹²⁸ Cal destacar que la utilització d'H₂O₂ primer oxida el P(III) a P(V) i després té lloc la degradació parcial del clúster, de *closo* a *nido*. Tot seguit es va provar l'oxidació amb sofre i seleni.

1.4.1 Sofre

En el cas del sofre es realitza l'oxidació pels *closo*-carboranildifosfines per R= Ph, ¹Pr en acetona:THF (4:1) i a reflux durant 3 dies. Ja que el procés d'oxidació amb S és llarg, s'ha realitzat un seguiment per determinar el mecanisme d'aquesta reacció. En la Figura 43 observem els espectres de ³¹P{¹H}-RMN i ¹¹B{¹H}-RMN en funció del temps.

Hem observat el procés d'oxidació de primer un fòsfor i tot següent l'altre en el cas de l'oxidació de 1,2-(PPh₂)₂-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀. Els espectres de ¹¹B{¹H} de la reacció amb sofre ens indiquen que no s'obtenen espècies degradades tal com succeeix en l'oxidació amb peròxid d'hidrogen. Els espectres de ³¹P{¹H}-RMN per 1,2-(PPh₂)₂-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀ ens han indicat que primer s'oxida un dels fòsfor i tot seguit l'altre.

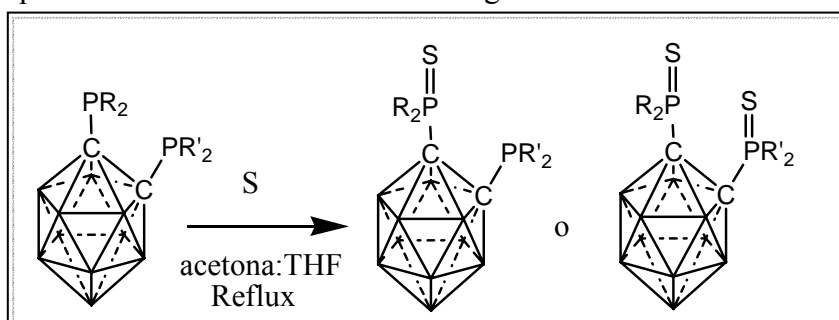


Figura 42. Esquema de reacció per l'obtenció de les espècies, 1-(S)PPh₂-2-PPh₂-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀, R=Ph, ¹Pr **30** i **33**, 1,2-((S)PR₂)₂-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀ per R= Ph, **31**.

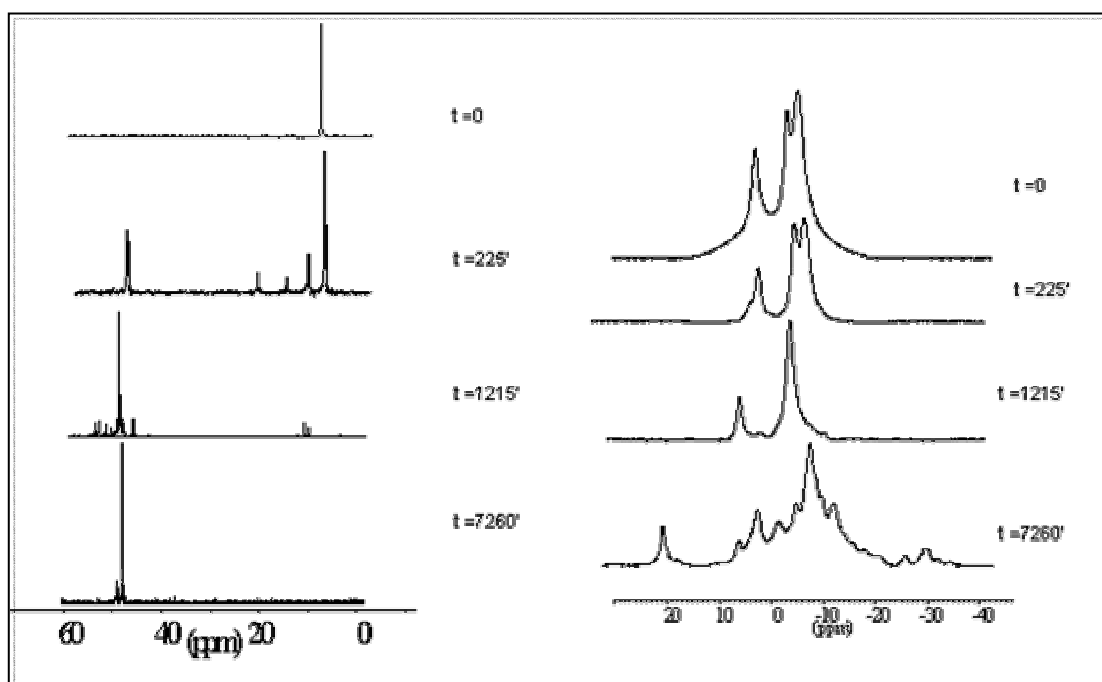


Figura 43. Estudi cinètic realitzat de l'oxidació de l'espècie 1,2-(PPh₂)₂-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀ amb S.

Quan tenim $1,2-(P^iPr_2)_2-1,2-closo-C_2B_{10}H_{10}$ observem l'oxidació d'un fòsfor, $1-SP^iPr_2-2-P^iPr_2-1,2-closo-C_2B_{10}H_{10}$, **33** i posteriorment s'observa l'espècie $1-SP^iPr_2-1,2-closo-C_2B_{10}H_{11}$, **34**.

1.4.2 Seleni

La reacció pel cas del seleni es duu a terme barrejant seleni negre en pols amb una dissolució de les *closo* carboranildifosfines en toluè a reflux durant 13 hores i llavors s'extreu amb èter.

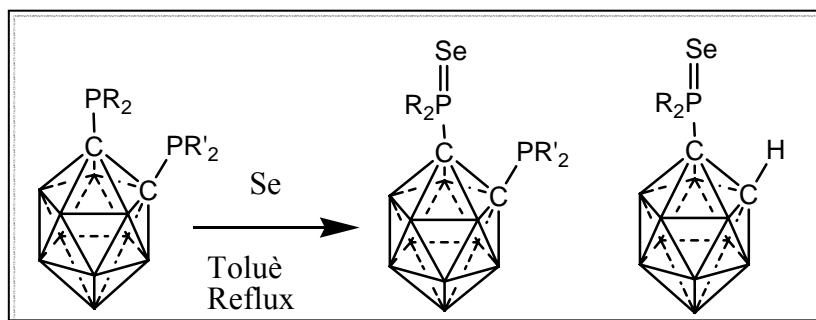


Figura 44. Esquema de reacció per l'obtenció de les espècies oxidades amb seleni.

Aquesta reacció es va realitzar per carboranil fosfines amb substituents arílics, pels quals tan sols es va aconseguir l'oxidació d'un dels àtoms de fòsfor. En canvi per l'isopropil s'obté l'espècie $1-SeP^iPr_2-1,2-closo-C_2B_{10}H_{11}$ que ja havíem observat en el cas del sofre. En aquest cas tampoc s'obtenen espècies degradades.

La caracterització de les espècies oxidades amb seleni i sofre es realitza per espectroscòpia d'infraroig, ressonància magnètica nuclear de 1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{31}P , anàlisi elemental i en els casos que ha estat possible per difracció de raigs X.

IR Per espectroscòpia d'infraroig en aquests compostos ens permet observar les freqüències de vibració dels enllaços B-H del clúster i així determinar si l'estructura inicial *closo* es modifica al realitzar l'oxidació del fòsfor. Així detectem que en el cas on s'oxida amb peròxid d'hidrogen, aquesta estructura s'obre i passa a *nido*, però en l'oxidació amb sofre i seleni l'estructura resta tancada, *closo*, tot i que observem un desplaçament de les bandes B-H del clúster a 2600 cm^{-1} . Per altra banda aquesta tècnica ens permet observar les bandes característiques degudes a l'enllaç format per l'àtom de fòsfor i l'element oxidant, $P=X$ ($X=S$, Se).

	R	R'	IR	¹¹ B-RMN
	PPh ₂	PPh ₂	2635, 2598, 2585, 2570, 2556, 2549 (B-H) _{clúster}	-0.7 (d, 126, B(9,12)), -7.6 (B(8,10)), -9.7 (B(3,4,5,6,7,11))
	P ⁱ Pr ₂	P ⁱ Pr ₂	2660, 2613, 2602, 2577, 2567, 2557 (B-H) _{clúster}	-0.0 (d, 146, B(9,12)), -7.0 (d, 148, B(8,10)), -9.9 (d, 156, B(3,4,5,6,7,11))
	(O)PPh ₂	(O)PPh ₂	2555 (B-H) _{clúster} ; 1191 (P=O)	2.8 (d, 88, 2B), -6.7 (4B), -7.9 (4B)
	(O)P ⁱ Pr ₂	(O)P ⁱ Pr ₂	2644, 2622, 2596, 2575, 2550 (B-H) _{clúster} ; 1214, 1192 (P=O)	2.8 (d, 140, B(9,12)), -6.5 (d, 211, B(8,10)), -9.1 (d, 138, B(3,4,5,6,7,11))
30	(S)PPh ₂	PPh ₂	2574 (B-H) _{clúster} ; 652 (P=S)	2.2 (d, 151, 1B), 1.0 (d, 140, 1B), -9.1 (br, 8B)
31	(S)PPh ₂	(S)PPh ₂	2632, 2603, 2574, 2557 (B-H) _{clúster} ; 652 (P=S)	2.6 (d, 140, 2B), -7.7 (d, 134, 8B)
32	(S)PPh ₂	(O)PPh ₂	2650, 2621, 2572 (B-H) _{clúster} ; 1186, 1108 (P=O), 655 (P=S)	2.9 (d, 146, 1B), -1.4 (d, 138, 1B), -7.5 (br s, 8B)
33	(S)P ⁱ Pr ₂	P ⁱ Pr ₂	2633, 2629, 2570 (B-H) _{clúster} ; 655 (P=S)	1.7 (d, 132, 1B), 0.8 (d, 153, 1B), -6.2 (d, 151, 3B), -9.2 (d, 145, 5B)
34	(S)P ⁱ Pr ₂	H	2621, 2574 (B-H) _{clúster} ; 650 (P=S)	0.8 (d, 152, 1B), -2.0 (d, 152, 1B), -6.4 (d, 151, 2B), -10.8 (d, 160, 2B), -12.0 (d, 160, 4B)
35	(Se)PPh ₂	PPh ₂	2532 (B-H) _{clúster} ; 659 (P=Se)	1.3 (d, 149, 1B), -0.3 (d, 134, 1B), -7.9 (d, 140, 8B)
36	(Se)P ⁱ Pr ₂	H	2530 (B-H) _{clúster} ; 657 (P=Se)	0.5 (d, 147, 1B), -2.1 (d, 151, 1B), -6.8 (d, 150, 2B), -10.6 (d, 166, 2B), -11.8 (d, 175, 4B)

Taula 8 Freqüències de vibració dels enllaços (B-H) i (P=X) en els espectres d'IR dels compostos carboranildifosfines i els desplaçaments químics observats en els espectres de ¹¹B-RMN, els valors en cursiva són els valors de les ¹J(¹¹B, ¹H) expressades en Hz.

¹¹B-RMN L'espectre de ¹¹B ens permet confirmar l'estructura tancada o oberta del clúster de carborà. Pels compostos oxidats amb oxigen s'obté la degradació parcial del clúster, en canvi pels derivats oxidats amb sofre i seleni, els respectius *closo*. Tal com observem a la Taula 8 observem uns desplaçaments químics entre 0.8 i -12.0 ppm característics d'una estructura tancada.

³¹P{¹H}-RMN L'oxidació dels àtoms de fòsfor en els compostos **30-36** es fa palesa pel desplaçament químic observat respecte els compostos de partida. A la Taula 9 observem els desplaçaments químics ³¹P{¹H} per les espècies oxidades, que es desplacen a camp més baix, així com també dels compostos de partida. Aquest desapantallament observat ja en els compostos oxidats s'explica pel fet que el nucli de fòsfor ja no disposa de l'apantallament del parell d'electrons desaparellats ja que aquest ara forma part d'un enllaç P=O/P=S/P=Se.

	R	R'	$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$
	PPh ₂	PPh ₂	7.7
	P ⁱ Pr ₂	P ⁱ Pr ₂	32.8
	(O)PPh ₂	(O)PPh ₂	23.7
	(O)P ⁱ Pr ₂	(O)P ⁱ Pr ₂	59.1
30	(S)PPh ₂	PPh ₂	49.2 (d, ³ J(P,P)21)/ 12.8 (d, ³ J(P,P)21)
31	(S)PPh ₂	(S)PPh ₂	48.6
32	(S)PPh ₂	(O)PPh ₂	49.9/21.6
33	(S)P ⁱ Pr ₂	P ⁱ Pr ₂	78.0 (d, ³ J(P,P)20)/ 35.5 (d, ³ J(P,P)20)
34	(S)P ⁱ Pr ₂	H	77.9
35	(Se)PPh ₂	PPh ₂	46.5(td, ³ J(P,P)27, ¹ J(P,Se)806)/ 10.5 (d, ³ J(P,P)27)
36	(Se)P ⁱ Pr ₂	H	83.67

Taula 9 Desplaçaments químics dels espectres de ³¹P{¹H}-RMN per les espècies carboranildifosfines. La seva constant d'acoblament J(³¹P, ³¹P) i J(³¹P, ⁷⁷Se) expressada en Hz, està amb cursiva.

L'estudi de les reaccions mitjançant ³¹P{¹H}-RMN ens permet observar l'evolució de l'oxidació. En el desplaçament de fòsfor podem observar la diferència quan tenim un o dos fòsfors oxidats.

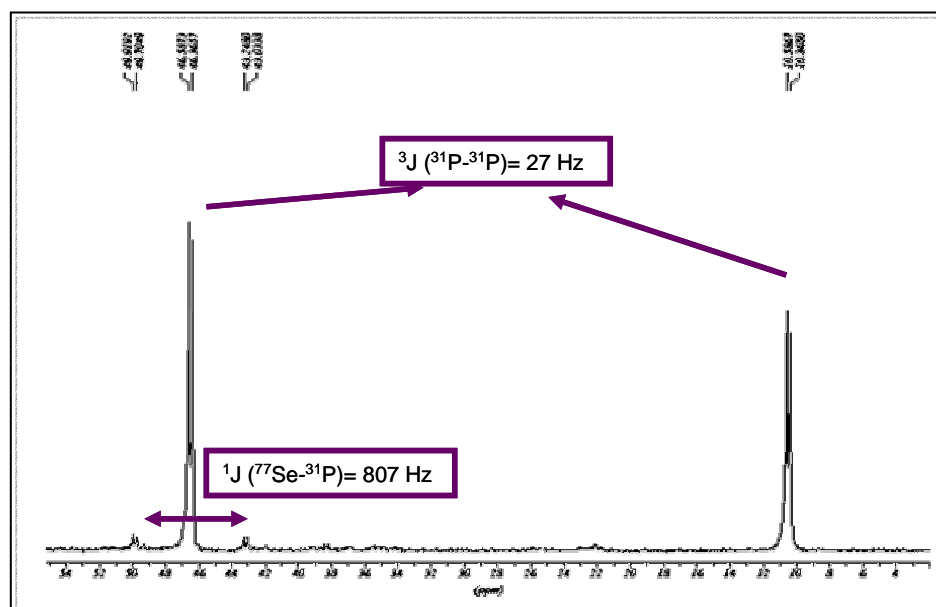


Figura 45. Espectre de ³¹P{¹H}-RMN del compost 35 on observem les constants d'acoblament ¹J(³¹P-⁷⁷Se) i ³J(³¹P-³¹P).

Per aquests compostos oxidats amb seleni observem una constant d'acoblament $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ molt gran si les comparem amb fosfines orgàniques també oxidades amb seleni.¹²⁹⁻¹³¹ Aquesta constant tan gran ens determina que les carboranildifosfines són pocs bàsiques.

Difracció de raigs X Presentem les diferents estructures cristal·lines obtingudes per l'oxidació amb sofre i seleni.

En la Figura 46 s'observen l'espècie carboranildifosfina amb un fòsfor oxidat, **30** i l'altre on s'observen els dos fòsfors oxidats amb sofre, **31**.

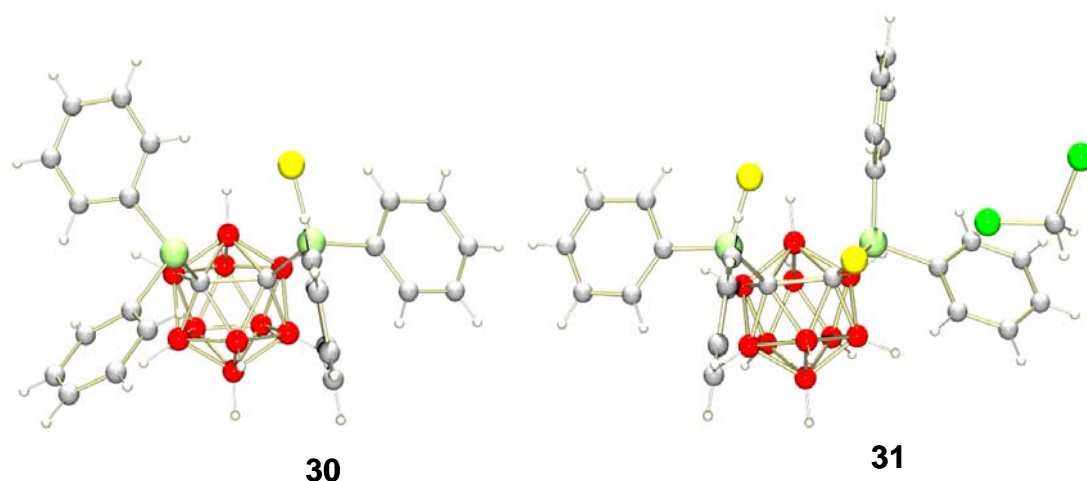


Figura 46. Estructura cristal·lina del compost, 1-(S)PPh₂-2-PPh₂-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀, **30**, 1,2-((S)PPh₂)₂-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀, **31**.

En el compost **31** observem que cocrystal·litza amb una molècula de diclorometà. Per altra banda cal destacar la diferent orientació de l'àtom de sofre. Per les dues estructures cristal·lines s'observen empaquetaments estructurals amb una gran quantitat d'interaccions intermoleculares.

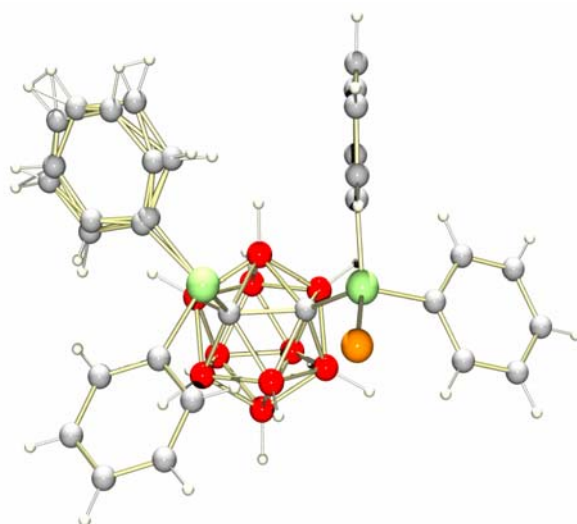


Figura 47. Estructura cristal·lina del compost 1-PPh₂-2-(Se)PPh₂-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀, **35**.

En la Figura 47 trobem que un dels fòsfor l'hem oxidat amb seleni, però tot i mantenir aquest producte més hores a reflux de toluè no aconseguim la doble oxidació. Per aquesta estructura observem un empaquetament estructural similar al del compost **30**.

2. MODIFICACIÓ DEL CLÚSTER *closo o*-CARBORÀ

La introducció de dos electrons al clúster permet modificar-lo donant lloc a unes espècies *nido* de 12 vèrtexs. La seva reactivitat, estructura i propietats és el que s'examinarà.

És conegut que els compostos derivats del 1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₂ poden reduir-se utilitzant sodi o potassi.¹³²⁻¹³⁶ En aquesta reacció s'obtenen dos isòmers *nido* de fórmula empírica [C₂B₁₀H₁₃]⁻. Aquests isòmers representats en la Figura 48, presenten diferències estructurals i es defineixen com a isòmer cinètic, **A** i isòmer termodinàmic **B**.^{137, 138}

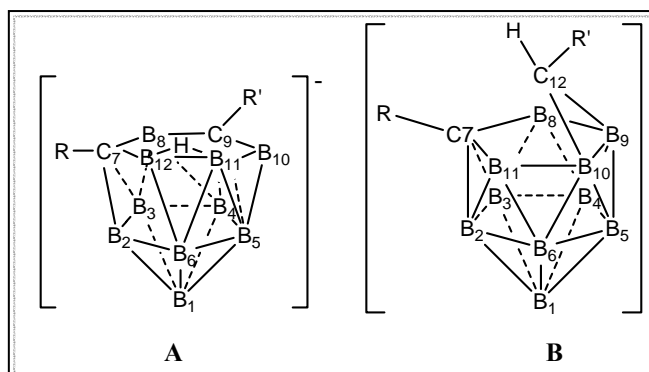


Figura 48. Representació dels diferents isòmers obtinguts en la reacció de reducció, isòmer cinètic **A** i isòmer termodinàmic **B**.

La reducció del clúster *closo* de l'*o*-carborà es realitza amb K o Na en THF, durant 15 h a T ambient. En la majoria dels casos l'isòmer cinètic que es forma es fa reaccionar "*in situ*" amb metalls per tal d'obtenir complexos metàl·lics amb rendiments que oscil·len entre el 45 i 95%. No es troben exemples en la literatura en els que s'aïlli cap dels isòmers *nido* [C₂B₁₀H₁₃]⁻ quantitativament i tan sols es varen inicialment caracteritzar. Per càlculs teòrics, MP2/6-31G**//3-21G + ZPE, es va verificar que l'isòmer termodinàmic, **B**, és 6.7 Kcal/mol més estable que l'isòmer cinètic **A**.¹³⁹

Aquesta tesi aporta una nova ruta d'obtenció d'aquests anions utilitzant com a reductor el Mg, amb un rendiment al voltant del 100% que ja s'havia començat a intuir en una tesi anterior.^{140, 141} L'ús d'aquest metall facilita la reacció i en disminueix la perillositat.

2.1 REACCIÓ DE REDUCCIÓ DEL CLÚSTER *closo*

La reacció de reducció es realitza amb Mg activat i 1,2-dibromoetà en excés, creant un medi de reacció saturat de sals i es deixa a reflux 12 hores. Passat aquest temps s'asseca el cru de reacció i s'addiciona aigua en porcions petites i s'agita de forma vigorosa. Tot seguit es filtra i al filtrat s'hi addiciona [NMe₄]Cl. S'obté un sòlid blanc que es renta amb aigua i èter dietílic.

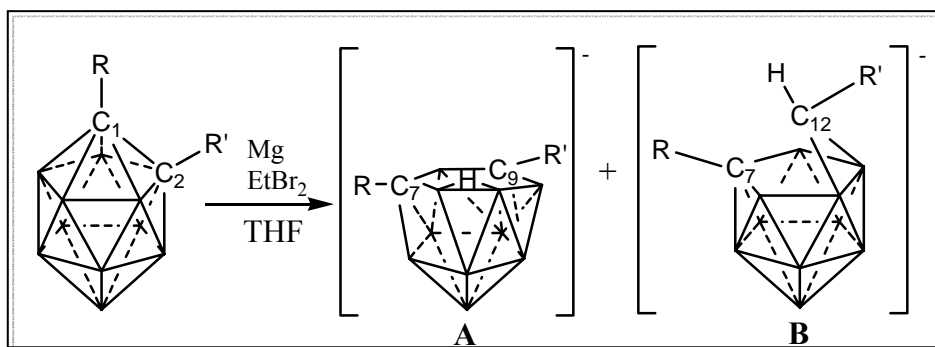


Figura 49. Esquema de reacció per la formació dels diferents isòmers reduïts: isòmer cinètic, **A**, [7-R-9-R'-7,9-*nido*-C₂B₁₀H₁₁]⁻ i isòmer termodinàmic, **B**, [7-R-μ-(9,10-HCR')-7-*nido*-CB₁₀H₁₀]⁻.

En la reacció de reducció s'obtenen dos isòmers, el cinètic, **A**, [7,9-*nido*-C₂B₁₀H₁₃]⁻,^{137, 138} i el termodinàmic, **B**, [μ-(9,10-CH₂)-7-*nido*-CB₁₀H₁₁]⁻.¹⁴² Tal com veiem en la Figura 48, l'isòmer termodinàmic, **B**, té els carbonis formant part del clúster però separats per àtoms de bor. Les cares obertes també són diferents, per l'isòmer **A** tenim una cara hexagonal en canvi per l'isòmer **B**, és pentagonal. El C₁₂ de l'isòmer termodinàmic és tetracoordinat i prové d'un C_c hexacoordinat del compost *closo* de partida mentre que en l'isòmer cinètic els dos C_c són pentacoordinats. Aquest C₁₂ del isòmer termodinàmic ha sofert una pèrdua de connectivitats.

En aquesta tesi s'ha dut a terme l'estudi de la reacció de reducció, dels productes d'aquesta reacció i la seva reactivitat. El mecanisme de reacció resta encara desconegut. No ha estat possible aïllar un intermedi de reacció que contingui el magnesi, ja que el cru de reacció cal manipular-lo en calent i sota nitrogen.

Suposem que la reacció evoluciona per un intermedi que conté magnesi. En la literatura trobem una estructura cristal·lina amb magnesi resultant de la reacció del magnesià RMgBr on R= 2-Me-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁ amb el dioxà, L=C₄H₈O₂, obtenint-se R₂MgL₂.¹⁴³ Aquesta estructura ens permet suposar que podríem tenir un intermedi semblant. Llavors un cop introduiríem aigua al medi de reacció es trencaria aquest "complex" i s'obtidrien les sals **A** i/o **B**.

En el procés de cristal·lització del producte intermedi es van obtenir dos complexos diferents, veure Figura 50, que corresponien a sals de magnesi. Els cristalls obtinguts eren complexos de Br₂Mg. L'aigua i molècules de THF completaven l'esfera octaèdrica del metall.

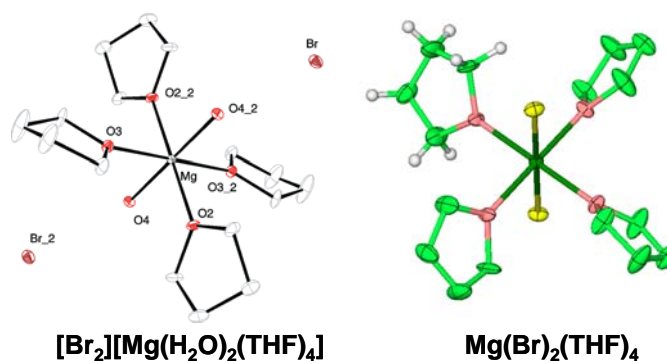


Figura 50. Intermedis de reacció obtinguts en forma cristal·lina.

Suposem que en el procés de reducció del clúster, el magnesi hi aporta dos electrons. Aquests omplirien l'orbital LUMO que se sap que, en l'*o*-carborà està localitzat entre els dos C_c ^{10, 144} i provocaria que es trenqués l'enllaç C_c-C_c , obtenint així els isòmers reduïts on els dos C_c no estan connectats.

Com hem dit anteriorment, fins aquest treball de tesi, l'únic isòmer considerat reactiu ha estat el cinètic. La química que trobem descrita en la literatura és basa en reaccions típiques amb metalls de transició formant els complexos organometàl·lics.^{132, 145-153}

En aquest treball s'ha aïllat per primer cop l'isòmer cinètic, **A**, amb un rendiment del 95%. Un cop aïllat es realitza la seva caracterització. Tal com hem vist la diferència en aquest isòmer recau en l'obtenció d'una cara hexagonal oberta que hem vist representada en la Figura 48 i la Figura 51. Aquest isòmer cinètic, **A**, evoluciona a l'isòmer termodinàmic, **B**, al llarg del temps i amb l'augment de la temperatura. L'isòmer termodinàmic, **B**, tal com s'observa s'ha produït l'exclusió d'un C_c que passa a ser un carboni tetracoordinat perdent la naturalesa diferenciadora que té al formar part del clúster.

Aquesta reacció ha estat extrapolable a diferents derivats 1-R-2-R'-*closo*- $C_2B_{10}H_{10}$ on $R=R'=H$, Me i $R=H$; $R'=Me$, Ph obtenint-se els isòmers cinètics **37-40** i els termodinàmics **41-44** respectivament. En la Figura 48 podem veure com es situen els substituents en els diferents isòmers i la representació geomètrica dels clústers.

La caracterització d'aquests isòmers reduïts, cinètic **A** i termodinàmic **B**, es duu a terme per espectroscòpia d'infraroig, ressonància magnètica nuclear 1H , ^{11}B , ^{13}C , anàlisi elemental, espectrometria de masses, difracció de raigs X en els casos que ha estat possible i es realitza la seva comparació.

^{11}B -RMN Els espectres de ^{11}B -RMN s'han realitzat en acetona deuterada i observem diferents desplaçaments per cada isòmer.

a) isòmer cinètic

L'isòmer cinètic conté una cara hexagonal tal com hem comentat i observem en la Figura 51, que els C_c estan separats per un àtom de bor.

Aquest isòmer presenta en l'espectre de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN un patró 1:1:1:1:2:2:2. Aquest és representatiu dels clústers disubstituïts però varia quan el clúster és monosubstituït ja que és menys simètric, passant a tenir un patró, 1:1:1:1:1:1:1:1:1:1. Totes aquestes senyals es converteixen en doblets en l'espectre ^{11}B -RMN degut a l'acoblament del B al protó *exo*-clúster al que estan units.

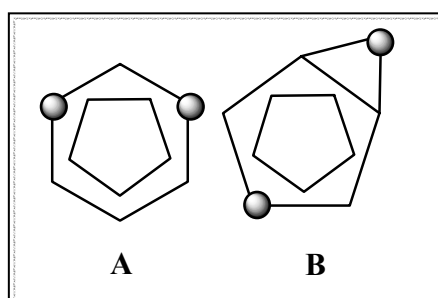


Figura 51. Representació esquemàtica de l'isòmer cinètic, A i l'isòmer termodinàmic, B. Els cercles representen els carbonis.

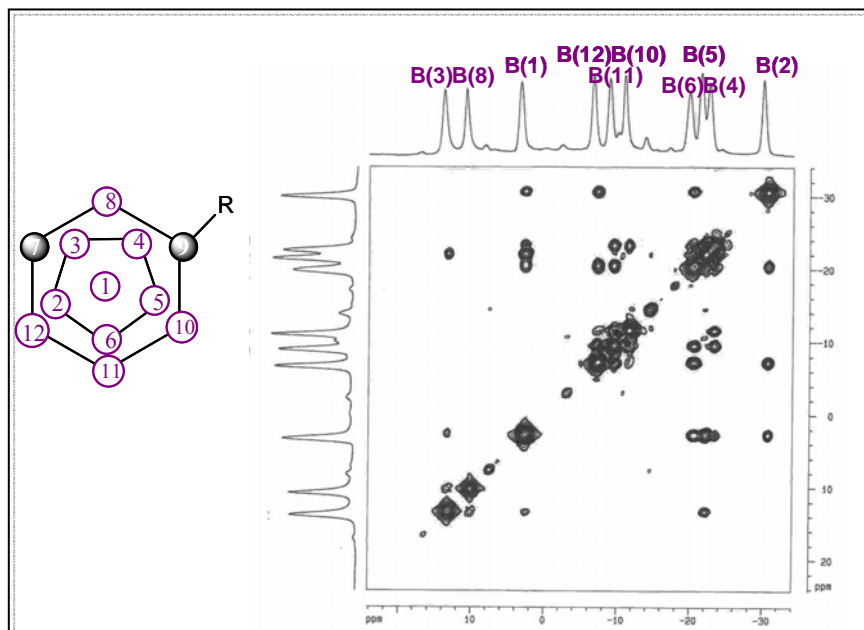


Figura 52. Espectre COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN per [7-Me-7,9-nido-C₂B₁₀H₁₂]⁻, 38.

Tal com hem dit el compost cinètic monosubstituït presenta un patró diferent al disubstituït. Al analitzar l'espectre de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN per [7-Me-7,9-nido-C₂B₁₀H₁₂]⁻, 38, veiem que presenta deu senyals, un senyal per cada àtom de bor. Així mitjançant estudis de

RMN bidimensionals, Figura 52, podem assignar cada senyal a cada bor de la caixa. L'espectre de bor varia en un rang entre +17.8 i -30.6 ppm.

b) isòmer termodinàmic

L'isòmer termodinàmic presenta un patró, 2:1:1:2:2:2 en el seu espectre de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Aquest és manté constant degut a la seva simetria independentment dels substituents del clúster veure Figura 51. Aquests senyals es converteixen en doblets en l'espectre de ^{11}B -RMN degut a l'acoblament del protó unit *exo*-clúster. (Figura 53).

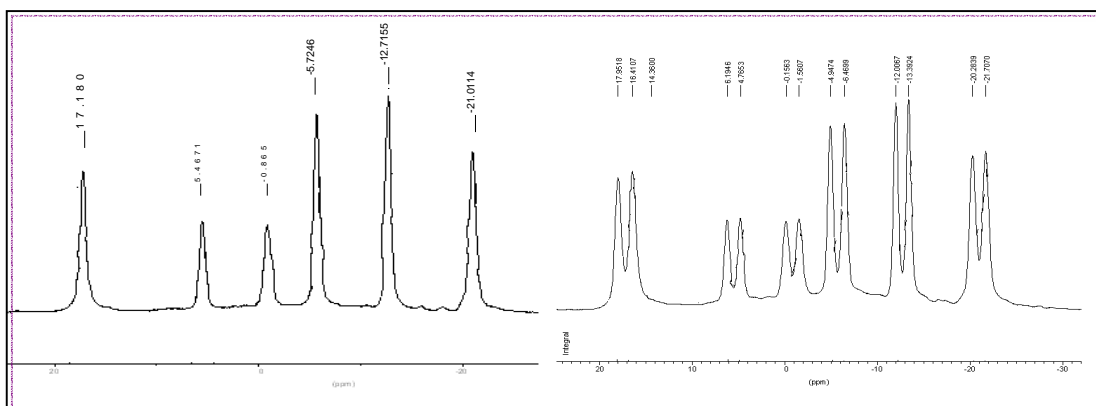


Figura 53. Espectres de ^{11}B -RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN per $[\mu\text{-(9,10-CH}_2\text{)-7- nido-CB}_{10}\text{H}_{11}]$, 41.

Aquesta assignació és extrapolable a tots els compostos termodinàmics ja que el patró de l'espectre de ^{11}B -RMN que s'observa en tots ells és el mateix independentment del substituent que trobem al clúster. Mitjançant estudis de RMN bidimensionals també s'ha determinat l'assignació de cada senyal amb el bor corresponent.

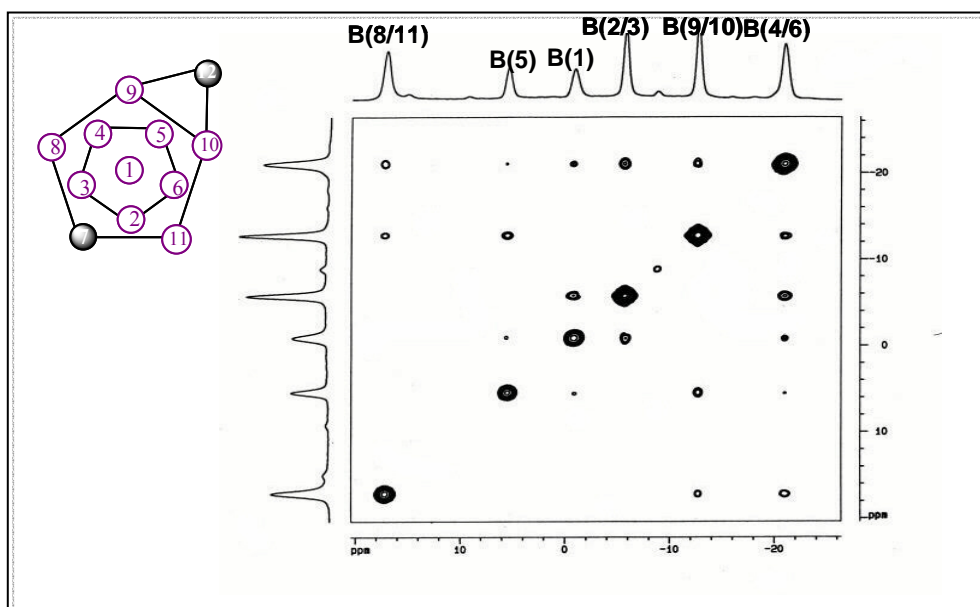


Figura 54. Espectre bidimensional COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, pel compost $[\mu\text{-(9,10-CH}_2\text{)-7- nido-CB}_{10}\text{H}_{11}]$, 41 i la seva representació esquemàtica.

El rang d'aparició de l'espectre de ^{11}B d'aquests compostos és de +16.0 a -22.8 ppm. Els desplaçaments químics observats per aquests compostos els trobem a la Taula 10. Cal destacar que és la primera vegada que es caracteritzen els derivats d'aquests isòmers.

	R	R'	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	
C I N È T I C	37	H	H	+12.0 (d, <i>129</i> , 1B), +2.3 (d, <i>136</i> , 2B), -5.0 (d, <i>145</i> , 1B), -8.1 (d, <i>138</i> , 2B), -17.8 (d, <i>145</i> , 1B), -20.3 (d, <i>189</i> , 1B), -21.6 (d, <i>146</i> , 2B)
	38	Me	H	+15.6 (d, <i>135</i> , 1B), +12.8 (d, <i>129</i> , 1B), +5.0 (d, <i>136</i> , 1B), -4.8 (d, <i>150</i> , 1B), -7.1 (d, <i>177</i> , 1B), -9.1 (d, <i>137</i> , 1B), -18.1 (d, <i>146</i> , 1B), -19.7 (d, <i>154</i> , 1B), -20.6 (d, <i>142</i> , 1B), -28.2 (d, <i>143</i> , 1B)
	39	Me	Me	+14.1 (d, <i>128</i> , 1B), +4.4 (d, <i>146</i> , 2B), -0.9 (d, <i>148</i> , 1B), -8.9 (d, <i>137</i> , 2B), -15.5 (d, <i>147</i> , 2B), -18.7 (d, <i>138</i> , 1B), -20.1 (d, <i>157</i> , 1B)
	40	Ph	H	+17.8 (d, <i>135</i> , 1B), +12.7 (d, <i>129</i> , 1B), +7.0 (d, <i>137</i> , 1B), -4.7 (d, <i>150</i> , 2B), -9.9 (d, <i>182</i> , 1B), -15.9 (d, <i>130</i> , 1B), -18.6 (d, <i>130</i> , 1B), -21.7 (d, <i>139</i> , 1B), -30.6 (d, <i>144</i> , 1B)
T E R M O D I N À M I C	41	H	H	+16.4 (d, <i>151</i> , 2B), +12.1 (d, <i>135</i> , 1B), +0.8 (d, <i>135</i> , 1B), -7.9 (d, <i>148</i> , 2B), -15.8 (d, <i>135</i> , 2B), -22.2 (d, <i>139</i> , 2B)
	42	H	Me	+15.1 (d, <i>148</i> , 2B), +9.3 (d, <i>132</i> , 1B), -1.2 (d, <i>133</i> , 1B), -8.8 (d, <i>146</i> , 2B), -12.7 (d, <i>132</i> , 2B), -20.1 (d, <i>135</i> , 2B)
	43	Me	Me	+17.2 (d, <i>148</i> , 2B), +5.5 (d, <i>137</i> , 1B), -0.9 (d, <i>135</i> , 1B), -5.7 (d, <i>146</i> , 2B), -12.7 (d, <i>133</i> , 2B), -21.0 (d, <i>135</i> , 2B)
	44	H	Ph	+17.4 (d, <i>144</i> , 2B), +9.4 (d, <i>134</i> , 1B), -0.0 (d, <i>127</i> , 1B), -8.8 (d, <i>146</i> , 2B), -12.3 (d, <i>132</i> , 2B), -17.9 (d, <i>135</i> , 2B)

Taula 10 Desplaçaments químics de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN dels compostos cinètics, **37-40** i dels termodinàmics **41-44** (els seus valors de les *constants d'acoblament*, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ són en cursiva).

Comparació dels ^{11}B -RMN pels diferents isòmers

Per dur a terme aquesta comparació, ho farem a partir de l'espectre de ^{11}B -RMN que ens indica la posició dels diferents bors i també podem veure efectes electrònics dels diferents substituents.

Si veiem de forma esquemàtica el pas del compost 1-Me-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$, al isòmer termodinàmic, $[\mu\text{-(9,10-HCMe)-7-nido-CB}_{10}\text{H}_{11}]$, veiem que els bors que enregistren un desplaçament més accentuat són els B(3,6) pel $[1\text{-Me-1,2-}i\text{closo-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ o B(8/11) per $[\mu\text{-(9,10-HCMe)-7-nido-CB}_{10}\text{H}_{11}]$.

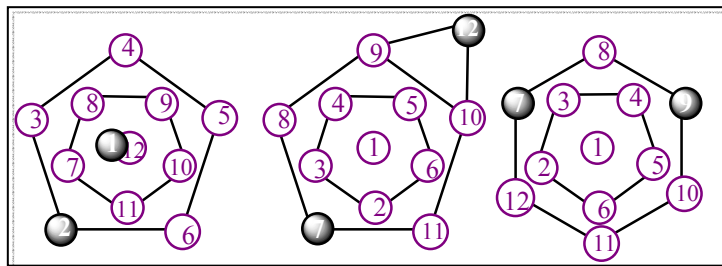


Figura 55. Representació esquemàtica dels compostos citats, a l'esquerra 1-Me-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁, al mig el compost termodinàmic [μ-(9,10-HCMe)-7-*nido*-CB₁₀H₁₁]⁻ i a la dreta el cinètic [7-Me-7,9-*nido*-C₂B₁₀H₁₂]⁻ amb l'enumeració corresponent.

Aquests bors són els adjacents als C_c pel compost *closo* i units a dos C_c però pel compost *nido* aquests tan sols estan enllaçats a un C_c. Si llavors introduïm a l'esquema els desplaçament pel [7-Me-7,9-*nido*-C₂B₁₀H₁₂]⁻, **38**, isòmer cinètic, veiem que l'espectre ens apareix en un rang més ampli de desplaçaments químics.

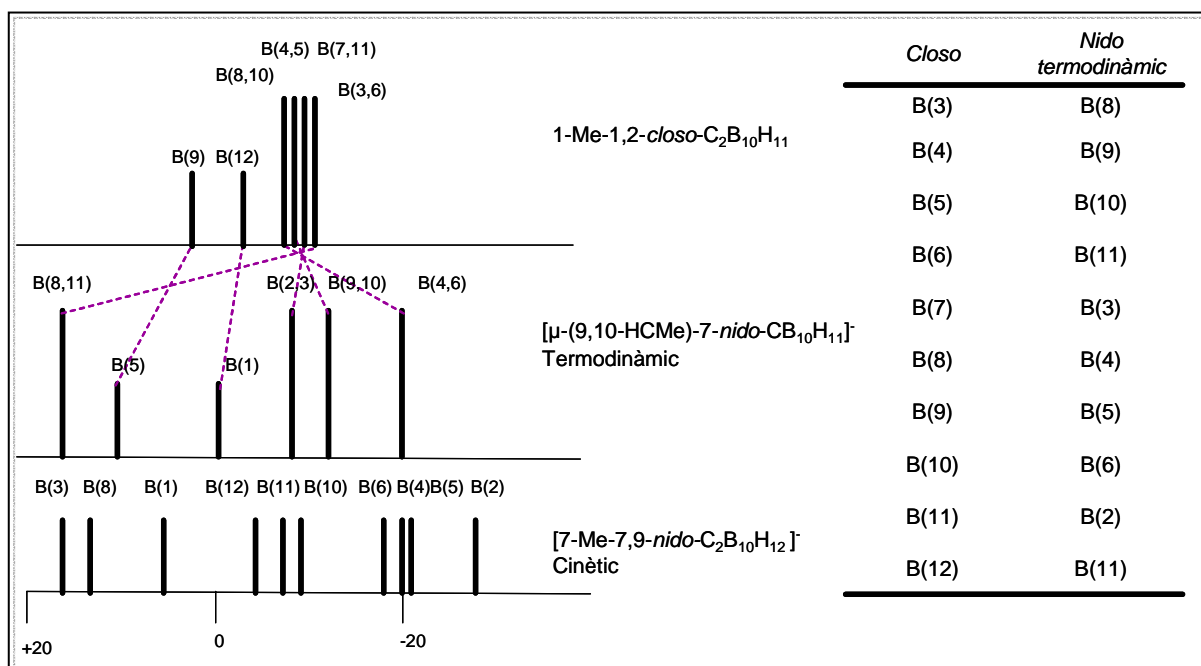


Figura 56. Representació esquemàtica dels desplaçaments químics dels espectres de ¹¹B{¹H}-RMN per 1-Me-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁, [μ-(9,10-HCMe)-7-*nido*-CB₁₀H₁₁]⁻, Termodinàmic, [7-Me-7,9-*nido*-C₂B₁₀H₁₂]⁻, Cinètic.

¹³C/¹³C{¹H}-RMN A la Figura 57 es presenten els espectres de ¹³C{¹H}-RMN i ¹³C-RMN per l'isòmer [7-Me-μ-(9,10-HCMe)-7-*nido*-CB₁₀H₁₀]⁻, **43**. En l'espectre de ¹³C{¹H}-RMN s'observen dues senyals a 88.5 i a 64.2 ppm que corresponen als dos C_c. Per tal de poder assignar cada una d'aquestes senyals es va enregistrar l'espectre de ¹³C-RMN. Per l'isòmer termodinàmic observem un doblet assignat al C_c que està enllaçat a un hidrogen i al grup substituent, cal dir que aquest carboni és com si parléssim d'un -CHR- orgànic. Així

el desplaçament químic està influenciat per la corrent de l'anell que hi ha en la cara oberta de l'isòmer.

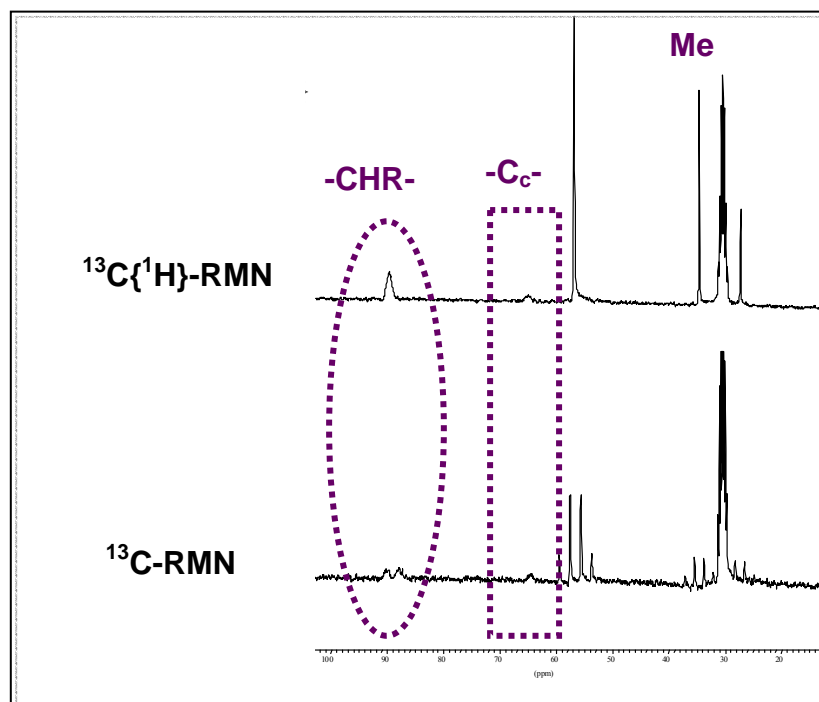


Figura 57. Espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN i ^{13}C -RMN per l'isòmer $[\mu\text{-(9,10-HCMe)-7-Me-7-nido-CB}_{10}\text{H}_{10}]$, **43**.

Difracció de raigs X L'estructura cristal·lina per l'isòmer cinètic $[\text{PPh}_3\text{Me}][7,9\text{-(Me)}_2\text{-7,9-nido-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$, **39**, va ser resolta l'any 1990 i va permetre determinar que aquest isòmer té una cara romboide a l'esquelet del clúster.¹⁵⁴ Així el clúster de l'isòmer cinètic es diferencia dels derivats de l'*o*-carborà, ja que tal com hem descrit en la introducció aquests derivats estan formats per poliedres de cares triangulars tal com s'observa en la Figura 58.

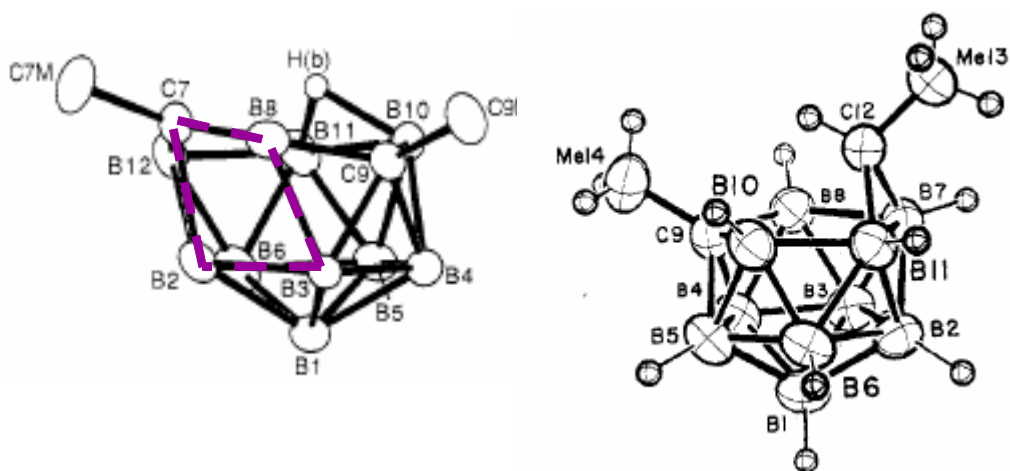


Figura 58. Estructura cristal·lina pel compost $[\text{PMe}(\text{Ph})_3][7,9\text{-(Me)}_2\text{-7,9-nido-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$,¹⁵⁴ **39**, isòmer cinètic, on està assenyalada la cara romboide i a la dreta l'estructura cristal·lina de $[\mu\text{-(9,10-HCMe)-7-Me-7-nido-CB}_{10}\text{H}_{10}]$, isòmer termodinàmic, **43**.

Pel que fa a l'estructura cristal·lina de l'isòmer termodinàmic, Churchill i DeBoer varen publicar-la pel compost [7-Me- μ -(9,10-CHMe)-7-*nido*-CB₁₀H₁₀], **43**, l'any 1973.¹⁵⁵ (Figura 58) El grup -CHMe- enllaçat als B(9) i B(10) presenta una hibridació sp³ on el grup Me està orientat fora de la cara oberta CB₄ i l'àtom d'H dirigit cap a aquesta.

Però pel que fa a l'isòmer termodinàmic monosubstituït no s'havia obtingut cap estructura fins aquest treball. L'estudi d'aquests compostos termodinàmics plantejava el dubte de quan el clúster *closo* de partida era monosubstituït quin C_c seria el que tindria el substituent. Hi havia dues possibilitats: el carboni que s'exclou o el que continua formant part del clúster. En aquest treball es presenten les primeres estructures cristal·lines de l'isòmer termodinàmic monosubstituït descrites en la literatura. Figura 59. Les estructures pels compostos **42** i **44**, ens van evidenciar que el C_c exclòs del clúster és el substituït. Aquestes estructures també mostren l'àtom d'hidrogen situat en la direcció de la cara oberta del clúster com passa amb l'estructura del compost **43**. Aquest H està dirigit cap a dintre de la corrent de l'anell CB₄.

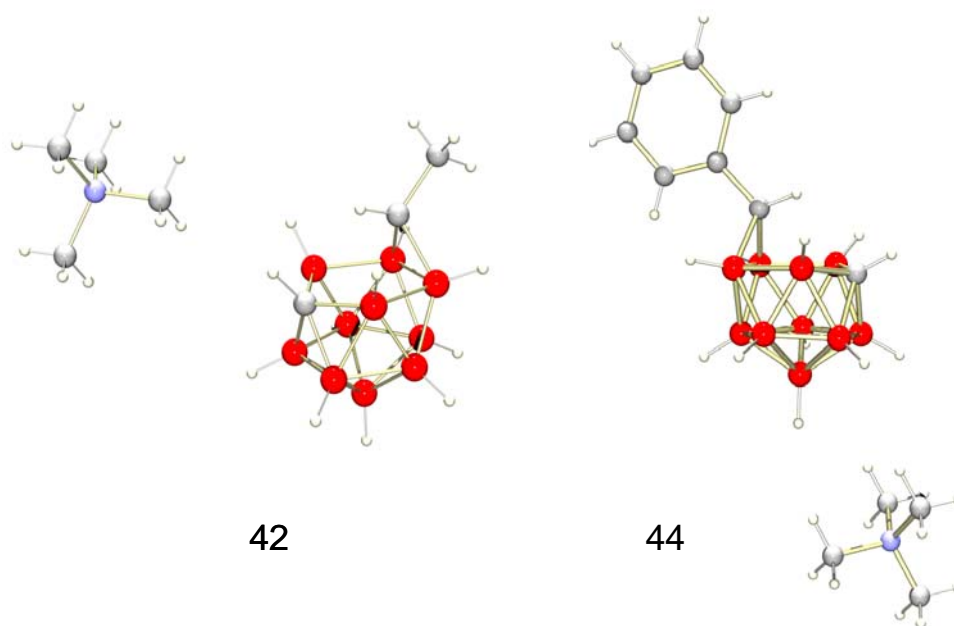


Figura 59. Estructures cristal·lines dels isòmers termodinàmics monosubstituïts, [NMe₄][μ -(9,10-HCMe)-7-*nido*-CB₁₀H₁₁], **42** i [NMe₄][μ -(9,10-HCPh)-7-*nido*-CB₁₀H₁₁], **44**.

RMN de sòlid Tot i que la ressonància magnètica nuclear es va aplicar a mostres en estat sòlid molt més tard que a mostres líquides, aquesta tècnica es fa servir per a determinacions estructurals de sòlids.

Cal destacar que els espectres en estat sòlid per nuclis d'àtoms d'spin nuclear $\frac{1}{2}$ i abundants com per exemple el ^1H o el ^{31}P donen bandes amples poc definides si es comparen amb els espectres en solució.

Els espectres en estat sòlid de nuclis amb spin $\frac{1}{2}$ i poc abundants com per exemple el ^{13}C són encara més problemàtics.

Part d'aquests problemes es resolen emprant camps magnètics potents, la tècnica MAS-NMR (gir en l'angle màgic) o altres tècniques com la polarització creuada (CP).

Nosaltres hem caracteritzat l'isòmer cinètic i termodinàmic per RMN de ^{13}C en estat sòlid.

La Figura 60 mostra l'espectre de ^{13}C -RMN en estat sòlid de l'isòmer termodinàmic, $[\mu\text{-(9,10-HCH)-7-nido-CB}_{10}\text{H}_{11}]^- \cdot \mathbf{41}$, fet a 75 MHz i girant la mostra a 14000Hz. L'espectre superior es va fer observant directament el nucli de carboni mentre que en l'inferior es va observar el carboni a través del nucli d'hidrògen al que està enllaçat. Cal destacar l'augment de sensibilitat de les ressonàncies a 79.3 i 51.9 ppm corresponents als C_c quan el carboni s'observa a través del ^1H per la tècnica de Polarització Creuada. La ressonància a 57.4 ppm correspon al C del catió tetrametilamoni.

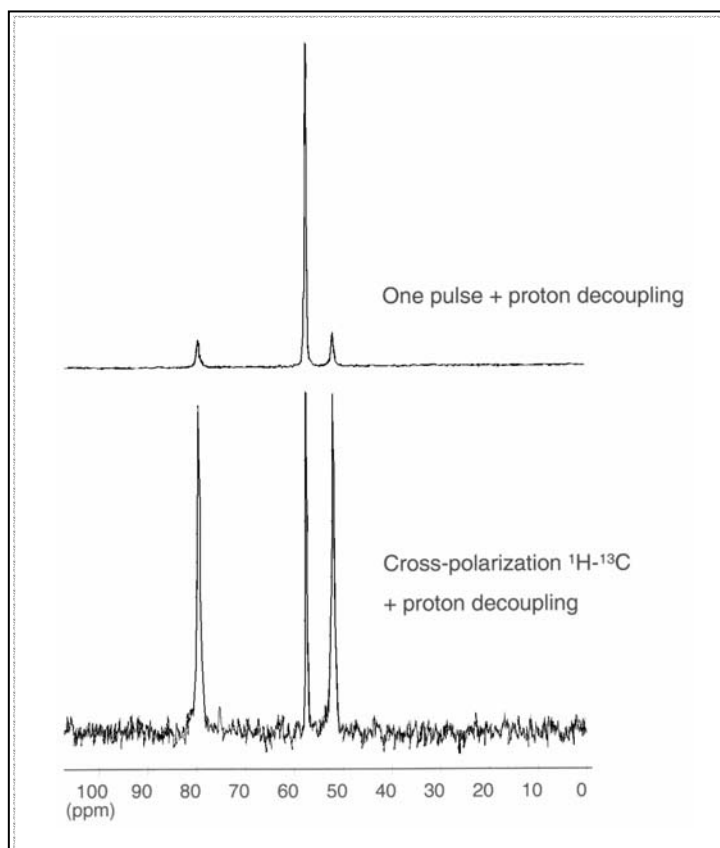


Figura 60. Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN en estat sòlid pel compost $[\mu\text{-(9,10-CH}_2\text{)-7-nido-CB}_{10}\text{H}_{11}]^- \cdot \mathbf{41}$.

Quan es va realitzar l'espectre de ^{13}C de polarització creuada per l'isòmer cinètic [7,9-*nido*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{13}$], **37**, es va observar els C_c a 87.3 ppm.

Els nuclis amb spin superior a $\frac{1}{2}$ presenten interaccions quadrupolars que acostumen a donar problemes de difícil sol.lució que disminueixen fent servir camps magnètics alts. El nucli de ^{11}B d'abundància natural de 80% té un spin nuclear de $\frac{3}{2}$ i per tant presenta quadrupol nuclear.

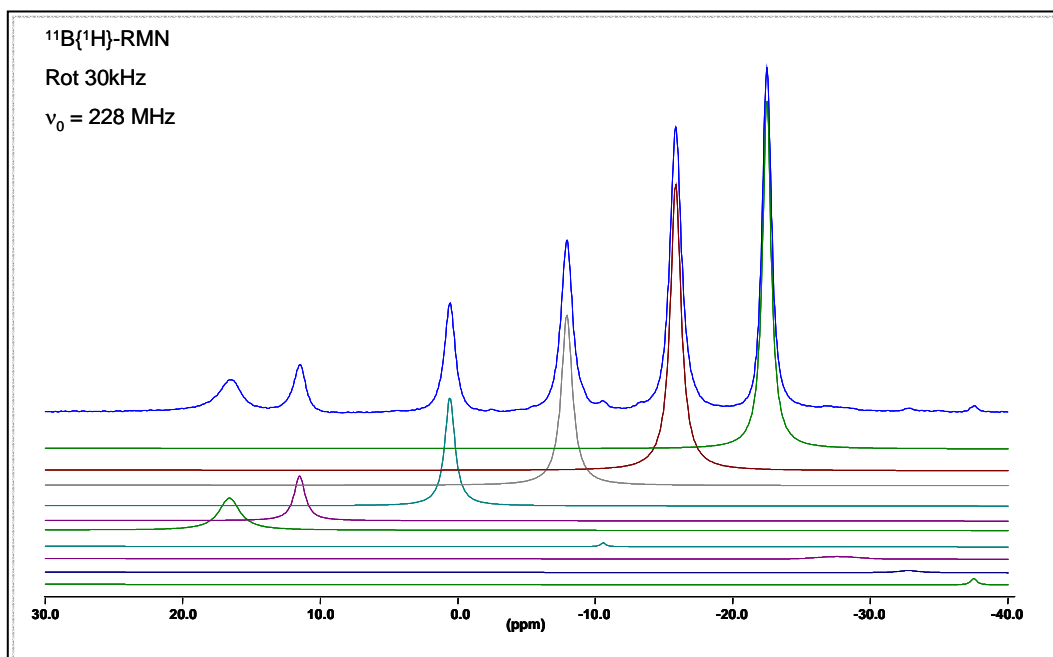


Figura 61. Espectre de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN en estat sòlid pel compost [μ -(9,10- CH_2)-7-*nido*- $\text{CB}_{10}\text{H}_{11}$], **41**.

Les publicacions de RMN de ^{11}B en estat sòlid corresponen a espècies de bor (BO_3^{2-} , BO_4^{2-}) on l'àtom de bor s'enllaça a tres o quatre àtoms d'oxigen. No es troba cap publicació de RMN de ^{11}B en estat sòlid per clústers de bor, on aquest àtom de bor es troba connectat a altres àtoms de bor del clúster i al mateix temps enllaçat *exo*-clúster a un àtom d'hidrògen.

Es varen fer els espectres de RMN de ^{11}B i de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ en estat sòlid de l'isòmer termodinàmic **41** a 228 MHz i girant la mostra a 30000Hz que es presenten a la Figura 61 i la Figura 62 respectivament.

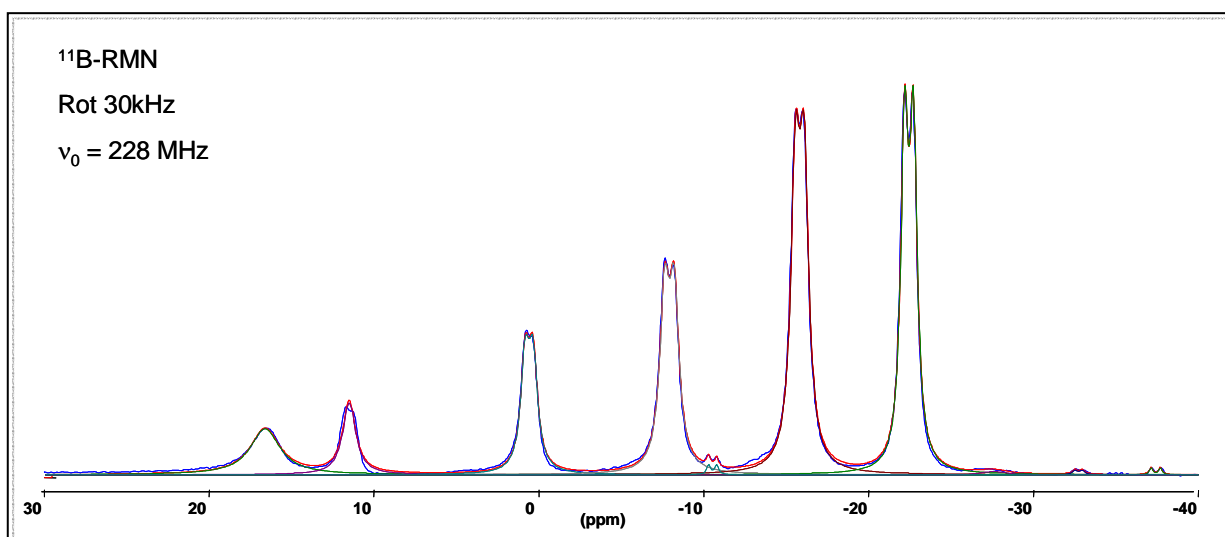


Figura 62. Espectre de ^{11}B -RMN pel compost $[\mu\text{-(9,10-CH}_2\text{)-7-nido-CB}_{10}\text{H}_{11}]$, **41**.

Pot observar-se a la Taula 11 la concordança entre els desplaçaments químics i les constants d'acoblament $^1\text{J(B,H)}$ dels espectres de ^{11}B -RMN en solució i estat sòlid de l'isòmer termodinàmic, $[\mu\text{-(9,10-HCH)-7-nido-CB}_{10}\text{H}_{11}]$, **41**.

^{11}B -RMN en solució		^{11}B -RMN en estat sòlid	
$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J(B,H)}$ (Hz)	$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J(B,H)}$ (Hz)
+16.4	151	+16.6	No observat
+12.1	135	+11.5	No observat
+0.8	135	+0.6	116
-7.9	148	-7.9	140
-15.8	135	-15.8	126
-22.2	139	-22.5	131

Taula 11 Comparació dels desplaçaments químics i constants d'acoblament de ^{11}B -RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN pel compost $[\mu\text{-(9,10-CH}_2\text{)-7-nido-CB}_{10}\text{H}_{11}]$, **41** pels espectres realitzats en solució i en estat sòlid.

La Figura 63 presenta l'espectre de RMN de ^1H en estat sòlid de l'isòmer termodinàmic, $[\mu\text{-(9,10-HCH)-7-nido-CB}_{10}\text{H}_{11}]$, **41** a 750 MHz i girant la mostra a 30000Hz.

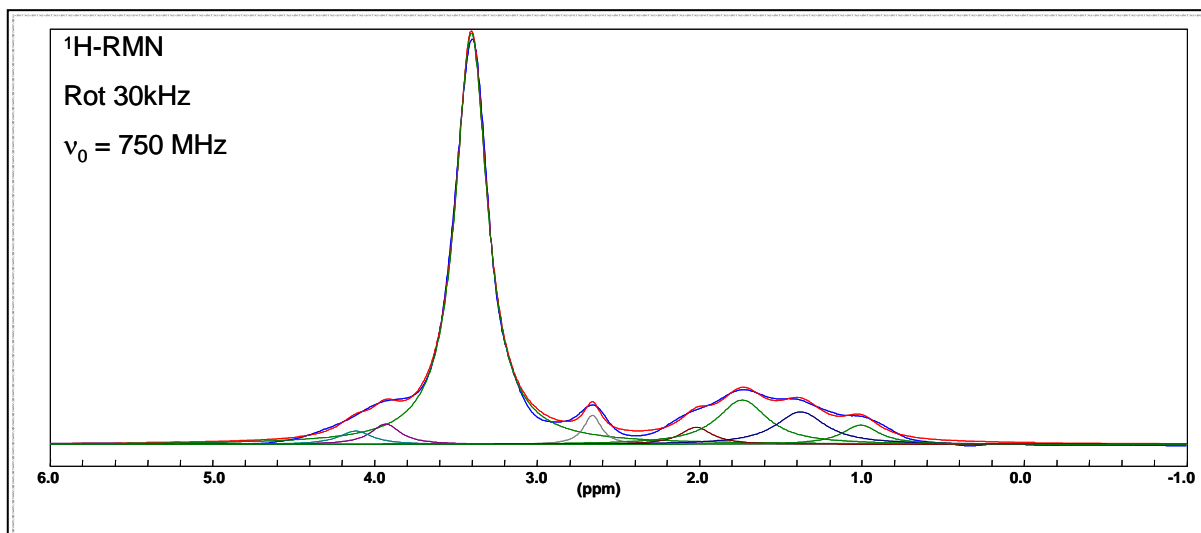


Figura 63. Espectre on es mostra la deconvolució realitzada a l'espectre de $^1\text{H-RMN}$ pel compost $[\mu\text{-}(9,10\text{-CH}_2)\text{-7-nido-CB}_{10}\text{H}_{11}]$, 41.

Per poder arribar a assignar a cada B del clúster quin àtom d'hidrògen tenia enllaçat es va fer un experiment bidimensional $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ en estat sòlid. (Figura 64). Va ésser possible per tots els àtoms de B a excepció dels que resonen a camp més baix que l'espectre COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ en solució, Figura 54, ens havia permès assignar-los als B(8) i B(11).

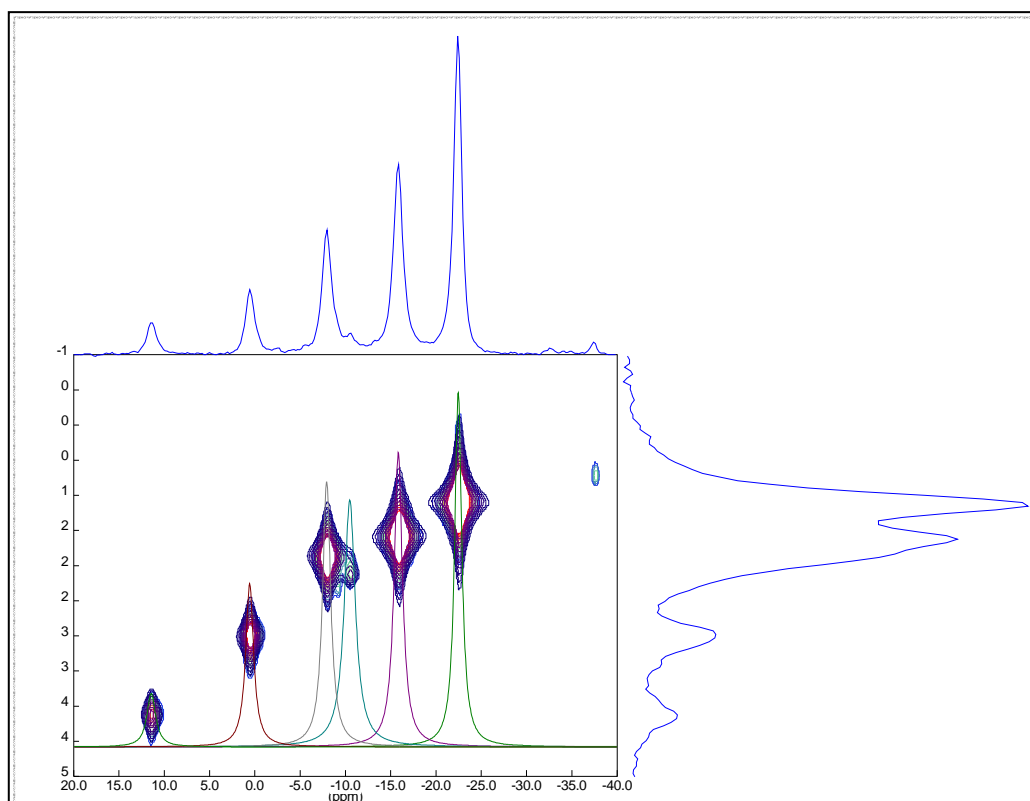


Figura 64. Espectre bidimensional $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ en estat sòlid pel compost $[\mu\text{-}(9,10\text{-CH}_2)\text{-7-nido-CB}_{10}\text{H}_{11}]$, 41.

La Taula 12 recull les assignacions deduïdes de l'espectre bidimensional.

^{11}B (ppm)	^1H (ppm)
11.43	4.14
0.57	3.03
-7.93	2.16
-15.84	1.61
-22.46	1.12

Taula 12 Assignacions dels desplaçaments de ^1H a partir de l'espectre bidimensional $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$.

2.2 REACTIVITAT DELS ANIONS *nido* $[\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{RR}']^-$

2.2.1. Estudis tèrmics

L'estudi d'aquests isòmers ha permès trobar que a partir de l'isòmer cinètic podem passar al termodinàmic en sòlid escalfant a 100°C durant 1 hora i aconseguint una conversió del 100%. Si aquests dos isòmers es mantenen a 300°C durant 3 hores obtenim l'*o*-carborà, és a dir es produeix una oxidació del clúster. També vam obtenir un 20% de *m*-carborà, tal com es definia a la introducció com a mètode de conversió entre els diferents isòmers.^{16, 156}

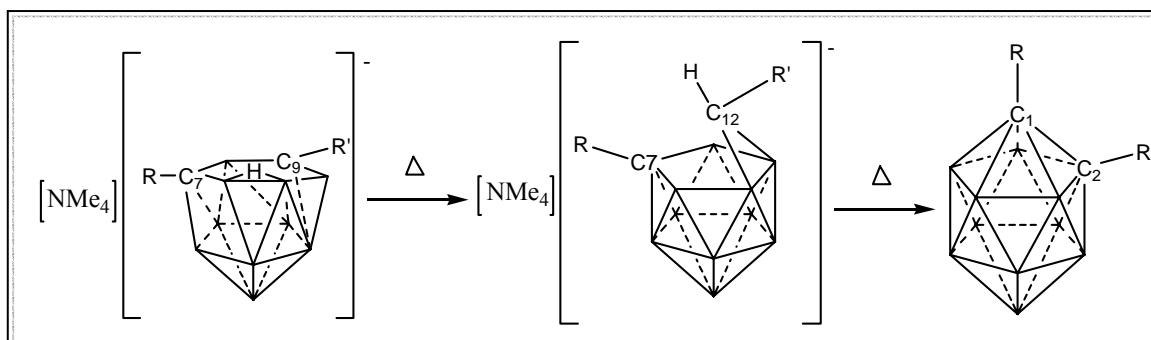


Figura 65. Estudi tèrmic de la conversió de $[7\text{-R-}9\text{-R}'\text{-}7,9\text{-nido-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$, **A**, a $[7\text{-R-}\mu\text{-}(9,10\text{-HCR}')\text{-}7\text{-nido-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^-$, **B**, i finalment a $[1\text{-R-}2\text{-R}'\text{-}1,2\text{-closo-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^-$.

2.2.1. Reacció amb complexos metàl·lics

L'estudi de la reactivitat amb diferents metalls de l'isòmer cinètic generat "*in situ*" sense aïllar en trobem molts exemples a la literatura. Aquests isòmers, sobretot el cinètic, copen l'interès dels químics del bor ja que pot ésser una peça clau en l'expansió del clúster.¹⁵⁷

Pel que fa a l'isòmer termodinàmic sempre s'havia considerat inert, en aquest treball obtenim els primers derivats d'aquest compost.

Reacció amb $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

La primera prova de la reactivitat de l'isòmer termodinàmic es va obtenir de la reacció amb el complex metàl·lic $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. D'aquesta reacció varen obtenir-se diferents compostos: dos en els que es conservava el clúster *nido* de 12 vèrtexs però un vèrtex B-H és substituït per un B-PPh₃ i dos compostos minoritaris amb modificació del clúster passant a un clúster *closo* "CB₁₀" per exclusió d'un C_c.¹⁵⁸ Figura 66. Aquests són els primers derivats obtinguts del isòmer termodinàmic. Són la demostració que l'isòmer, **B**, és el més estable però no per això inert.

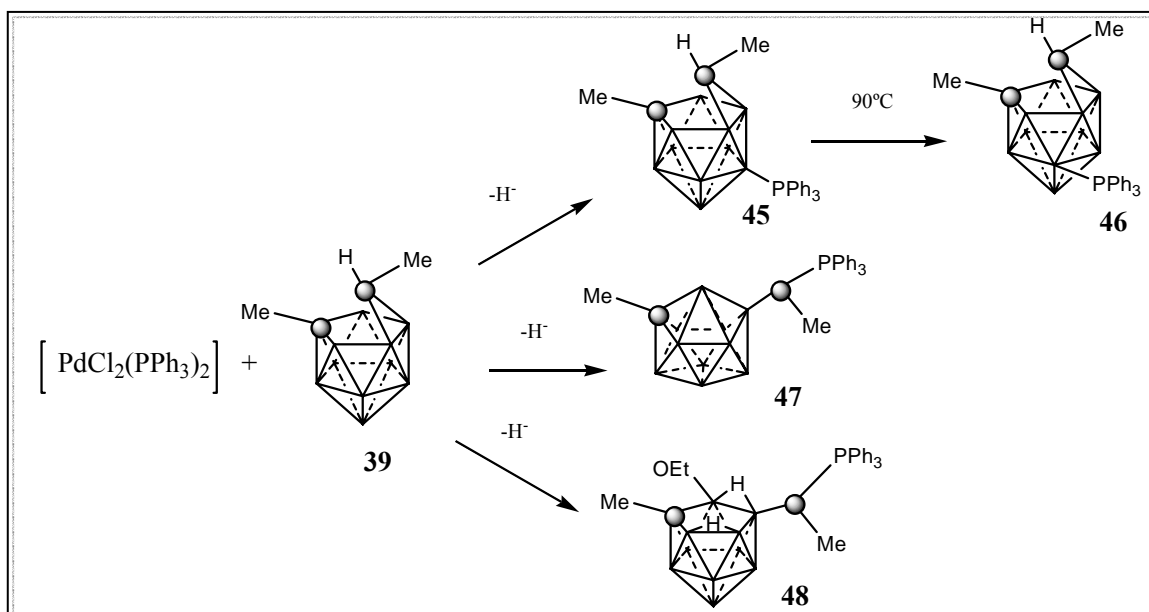


Figura 66. Productes de la reacció de $[\text{NHMe}_3][7\text{-Me-}\mu\text{(9,10-HMeC)-nido-7-CB}_{10}\text{H}_{10}]$ (39), amb $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ en una relació 1:1 en etanol.

La caracterització d'aquests productes es va dur a terme mitjançant IR, RMN, anàlisi elemental, però les estructures cristal·lines van de ser gran ajut per determinar els diferents productes obtinguts. Cal destacar que aquesta reactivitat observada és un punt d'inflexió important respecte la química de l'isòmer termodinàmic.

Difracció de raigs X Es van obtenir estructures cristal·lines de tots els productes resultants en la reacció determinant-se la inclusió de la trifenilfosfina en les dues primeres estructures i observant-se la modificació del clúster en els altres dos compostos.

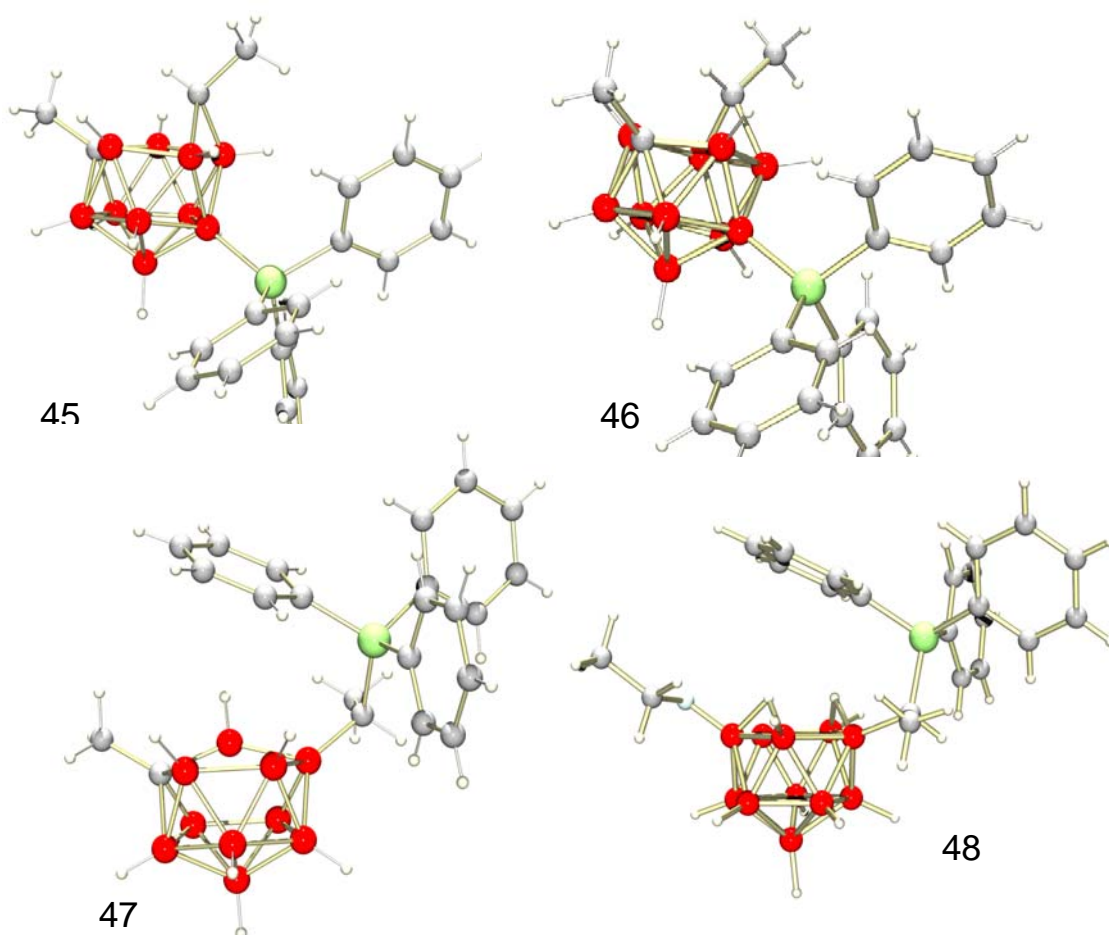


Figura 67. Estructures cristal·lines dels compostos de la reacció de $[\text{NHMe}_3][7\text{-Me-}\mu\text{-}(9,10\text{-HMeC})\text{-nido-7-CB}_{10}\text{H}_{10}]$ amb $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

2.2.2 Reacció amb $\text{K}[\text{NC}_4\text{H}_4]$

Posteriorment estudis ens han permès obtenir nous derivats a partir del isòmer termodinàmic, teòricament “no-reactiu”, obtenint-se un monocarborà aniónic, *closo*- $[\text{CB}_9]^-$, obrint unes interessants vies de recerca.

Ja que aquest mètode és senzill, amb dos passos i amb un rendiment del 50% aproximadament, ens permet albirar unes aplicacions en el camp dels líquids iònics i anions dèbilment coordinants molt prometedores.

Es forma el pirrolil potàssic, $\text{K}[\text{NC}_4\text{H}_4]$, “in situ” en una dissolució de THF a reflux, llavors s’addiciona l’isòmer termodinàmic corresponent i es deixa a reflux durant 72 hores. El

pirrolil potàssic actua com a nucleòfil i ens extreu un vèrtex B-H del clúster i llavors aquest clúster es tanca.

Aquesta reacció s'ha assajat també amb diferents nucleòfils, tals com el KCN i el $[\text{NBu}_4]\text{F}$. Pel cas del KCN es van obtenir rendiments de $[\text{1-Me-6-Et-1-closo-CB}_9\text{H}_9]^-$ inferiors al 3% i per $[\text{NBu}_4]\text{F}$ es va recuperar tot el producte inicial. Així es verifica l'alta especificitat del nucleòfil pirrolil.

De la mateixa família de nucleòfils es va temptar el dimetil pirrol potàssic, $\text{K}[2\text{-Me-5-Me-NC}_4\text{H}_4]$, on s'observa que amb tan sols 24 hores a reflux s'obté el clúster *closo*, $[\text{6-Me-1-closo-CB}_9\text{H}_9]^-$ pel compost termodinàmic $[\text{NMe}_4][\mu\text{-(9,10-CH}_2\text{)-7-nido-CB}_{10}\text{H}_{11}]$.

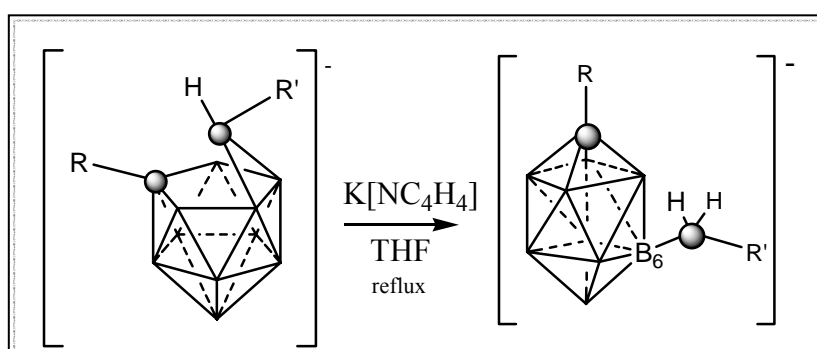


Figura 68. Esquema de reacció per la formació del $[\text{6-R'-1-closo-CB}_9\text{H}_{10}]^-$.

Aquesta reacció s'ha realitzat pels diferents isòmers termodinàmics, **49-52**, obtenint-se els corresponents clústers monoaniònics.

$[\text{1-R-6-CH}_2\text{R}'\text{-1-closo-CB}_9\text{H}_8]^-$			
	R	R'	Rendiment (%)
49	H	H	55
50	H	Me	30
51	Me	Me	47
52	H	Ph	45

Taula 13 Relació dels compostos $[\text{1-R-6-CH}_2\text{R}'\text{-1-closo-CB}_9\text{H}_8]^-$ obtinguts.

^{11}B -RMN Aquests compostos presenten un espectre de ^{11}B -RMN amb un patró 1:1:2:2:2:1 en el rang de +30 a -30 ppm que està d'acord amb els descrits a la bibliografia per un clúster *closo* de 10 vèrtexs. En l'espectre de ^{11}B -RMN tots els senyals es transformen en doblets excepte un que continua sent un singulet tal com s'observa en la Figura 67. Això és una indicació que un dels vèrtexs de bor no està enllaçat *exo*-clúster a un

àtom de H. L'espectre de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN dels compostos $[1\text{-R-1-}closo\text{-CB}_9\text{H}_{10}]^-$ es troba en un rang +28.4 ppm i -24.1 ppm¹⁵⁹⁻¹⁶² i mostra un patró 1:4:4 indicant d'acord amb la seva estructura, una gran simetria. Comparant les ressonàncies del compost **49**, amb els descrits pel $[1\text{-}closo\text{-CB}_9\text{H}_{10}]^-$ i mitjançant l'aplicació de les regles de ^{11}B -RMN,¹⁶³ podem determinar la seva substitució en la posició 6 del clúster.

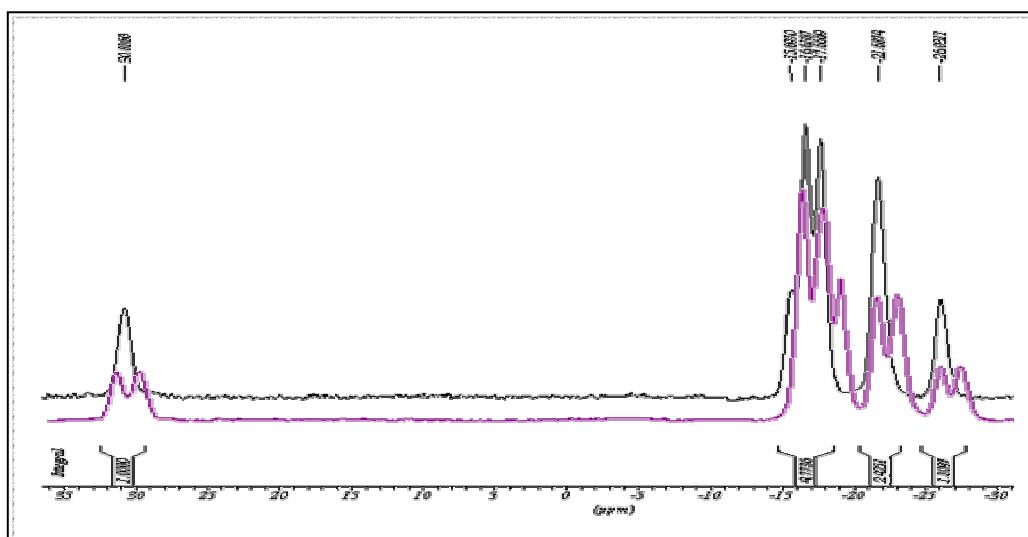


Figura 69. Espectres de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - i ^{11}B -RMN pel compost $[6\text{-Me-1-}closo\text{-CB}_9\text{H}_9]^-$, **49**.

La realització de l'estudi bidimensional COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ pel compost $[6\text{-Me-1-}closo\text{-CB}_9\text{H}_9]^-$, **49**, ens permet assignar tots els senyals que hi apareixen.(Figura 69) Observant-se que el B(8) que és el situat a romboidal al B(6), el bor substituït, és el que apareix a camp més alt, patint un desplaçament més notori que els altres bors.(Figura 70).

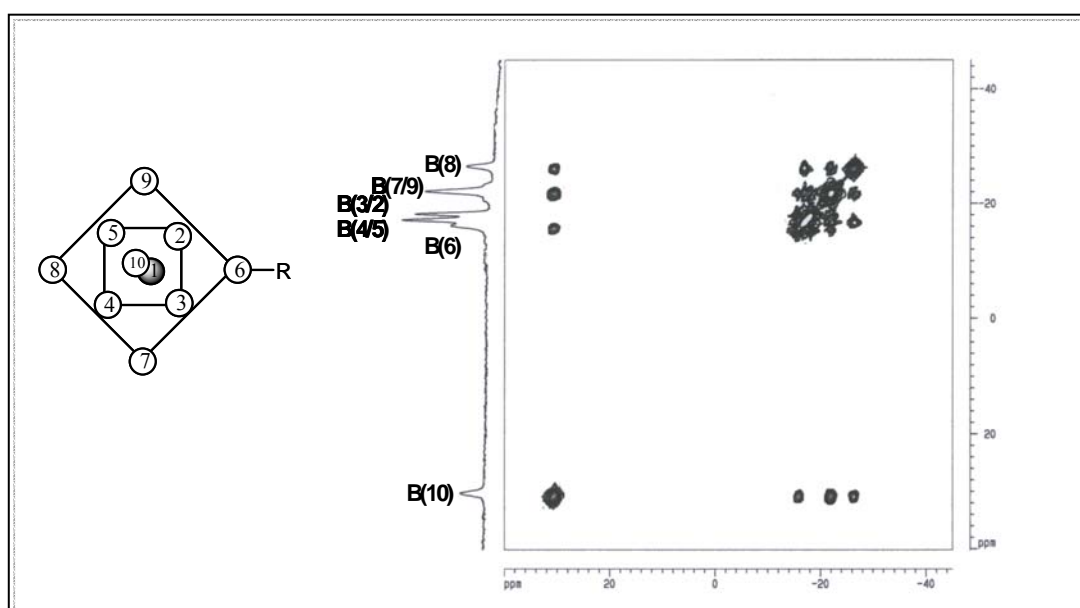


Figura 70. Espectre bidimensional per $[6\text{-Me-1-}closo\text{-CB}_9\text{H}_{10}]^-$, **49**.

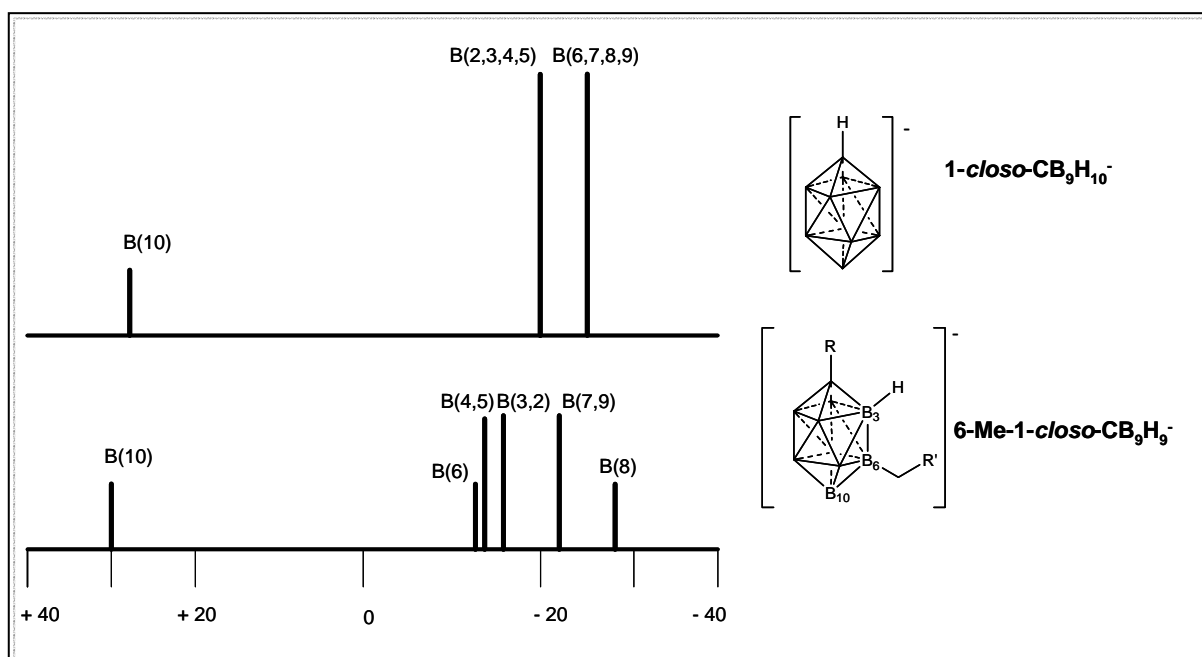


Figura 71. Representació esquemàtica de les posicions dels espectres de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - i ^{11}B - RMN pels compostos $[1\text{-closo-CB}_9\text{H}_{10}]^-$ i $[6\text{-Me-1-closo-CB}_9\text{H}_9]^-$, 49.

Espectrometria de Masses

Per aquests compostos aniònics s'ha enregistrat

l'espectre de masses mitjançant una modificació de la tècnica de MALDI-TOF que ens permet determinar que tenim la relació pes molecular/càrrega m/z de 133.02. La Figura 72 mostra que la seva distribució isotòpica experimental del pic molecular concorda perfectament amb la teòrica.

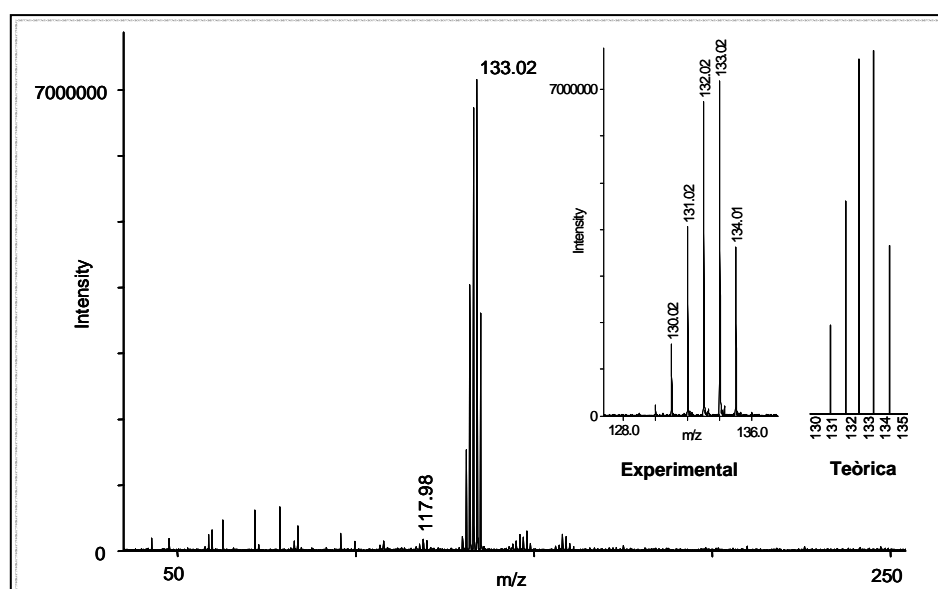


Figura 72. Espectrometria de masses, MALDI-TOF, per $[6\text{-Me-1-closo-CB}_9\text{H}_{10}]^-$, 49.

MECANISME DE REACCIÓ

El mecanisme de reacció no és clar, però càlculs inicials ens permeten suposar una via de reacció per explicar el tancament del clúster, tal com es mostra a la Figura 73.

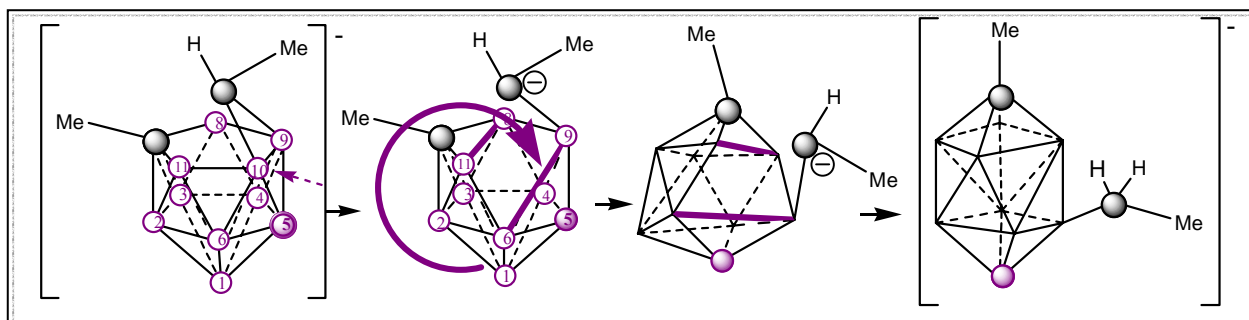


Figura 73. Mecanisme suposat de reacció per la formació del clúster [6-Me-1-*closo*-CB₉].

Primer en el mecanisme observat, la fletxa indica on ens ataca el nucleòfil que pot atacar al B(10) o B(9). Aquests bors en l'isòmer termodinàmic són els que estan connectats al C_c tetracoordinat. Així en aquest atac nucleofilic perdem un B³⁺ i llavors es duu a terme el tancament del clúster enllaçant-se el B(9) amb el B(5) i el B(8) amb el B(11), formant un clúster de dos cares tetragonals, la tercera figura. Si aquest clúster el reordenem obtenim el clúster [1-Me-6-CH₂Me-1-*closo*-C₁B₉H₈]⁻ desitjat.

És interessant observar que el bor que inicialment trobem en posició antípodal al C_c en l'isòmer termodinàmic, assenyalat a la Figura 73 com un cercle de color lila, es manté com a bor antípodes a aquest carboni quan s'ha format el clúster final.

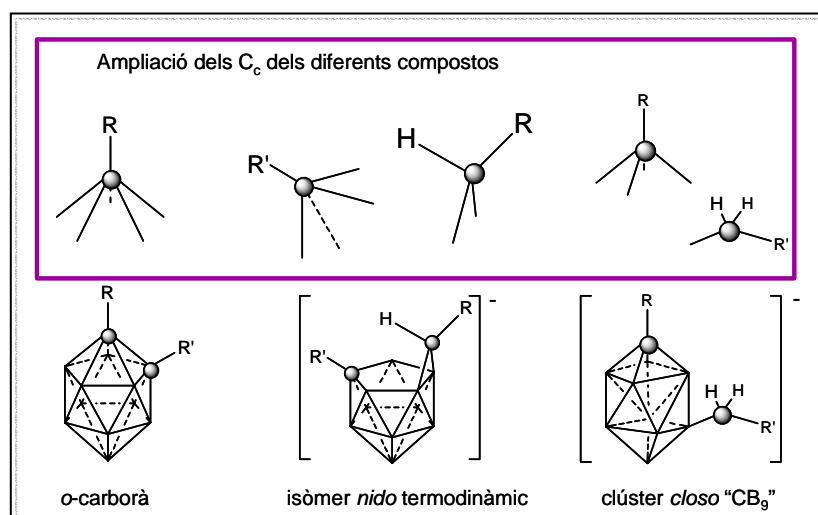


Figura 74. Esquematització dels C_c dels diferents compostos que s'han analitzat en aquesta reacció.

Aquest mètode ens permet obtenir el compost $[1-R-6-CH_2R'-1-closo-C_1B_9H_8]^-$ amb substituents al B(6) de forma regioselectiva. El substituent que obtenim en el B(6) depen del que tinguem com a substituent en el compost de partida $[NMe_4][7-R-\mu-(9,10-HCR')-7-nido-CB_{10}H_{11}]$ en la posició $\mu-(9,10-HCR')$.

El carboni de la posició $\mu-(9,10-HCR')$ de l'isòmer termodinàmic ha perdut connectivitats respecte l'*o*-carborà. És a dir, el C_c de l'*o*-carborà inicialment és hexacoordinat, un d'aquests carbonis passa a ser pentacoordinat formant part de la cara oberta i l'altre passa a ser tetracoordinat en l'isòmer termodinàmic quan aquest forma el pont tal com observem en la Figura 74. Aquest carboni passa a ser tetracoordinat en $[1-R-6-CH_2R'-1-closo-C_1B_9H_8]^-$ sent el substituent en la posició B(6) i l'altre C_c és pentacoordinat.

Actualment es treballa en la síntesi de diferents derivats termodinàmics que ens permetin clarificar el mecanisme de reacció. Així com també la síntesi de diferents clústers de deu vèrtexs amb diferents substituents.

1. E. S. Alekseyeva, M. A. Fox, J. A. K. Howard, J. A. H. MacBride and K. Wade, *Appl. Organomet. Chem.*, **2003**, *17*, (6-7), 499.
2. L. A. Boyd, H. M. Colquhoun, M. G. Davidson, M. Fox, W. R. Gill, P. L. Herbertson, T. G. Hibbert, J. A. H. MacBride, R. J. Peace, G. P. Rivers and K. Wade, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.*, **1997**, *201*, 289.
3. P. T. Brain, J. Cowie, D. J. Donohoe, D. Hnyk, D. W. H. Rankin, D. Reed, B. D. Reid, H. E. Robertson, A. J. Welch, M. Hofmann and P. V. Schleyer, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, (6), 1701.
4. K. Chui, H.-W. Li and Z. Xie, *Organometallics*, **2000**, *19*, 5447.
5. W. Clegg, H. M. Colquhoun, R. Coult, M. Fox, W. R. Gill, P. L. Herbertson, J. A. H. MacBride and K. Wade, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.*, **1994**, *143*, 232.
6. M. J. Hardie and C. L. Raston, *Crystal. Eng. Comm.*, **2001**, 39.
7. R. B. King, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, (5), 1119.
8. R. Kivekäs, R. Benakki, C. Viñas and R. Sillanpää, *Acta Cryst. Section C-Cryst. Struct. Comm.*, **1999**, *C55*, 1581.
9. R. Kivekäs, R. Sillanpää, F. Teixidor, C. Viñas and R. Núñez, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **1994**, *50*, 2027.
10. J. Llop, C. Viñas, J. M. Oliva, F. Teixidor, M. A. Flores, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *657*, (1-2), 232.
11. L. J. Schaad and B. A. J. Hess, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1465.
12. P. V. Schleyer, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1119.
13. P. V. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao and N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6317.
14. P. V. Schleyer and K. Najafian, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3454.
15. K. Wade, M. G. Davidson, M. A. Fox, W. R. Gill, T. G. Hibbert and J. A. H. Macbride, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1997**, *125*, 73.
16. R. N. Grimes, *Carboranes*, ed.; Academic Press: New York, 1971.
17. A. Laromaine, C. Viñas, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **2004**, *60*, O524.
18. F. Teixidor, J. Rius, C. Miravittles, C. Viñas, L. Escriche, E. Sanchez and J. Casabó, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *176*, (1), 61.
19. F. Teixidor, A. M. Romerosa, J. Rius, C. Miravittles, J. Casabó, C. Viñas and E. Sanchez, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, **1990**, (2), 525.
20. F. Teixidor and R. W. Rudolph, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *241*, (3), 301.
21. F. Teixidor, C. Viñas, J. Rius, C. Miravittles and J. Casabó, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, (1), 149.
22. C. Viñas, R. Benakki, F. Teixidor and J. Casabó, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, (14), 3844.
23. C. Viñas, W. M. Butler, F. Teixidor and R. W. Rudolph, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, (24), 4369.
24. C. Viñas, W. M. Butler, F. Teixidor and R. W. Rudolph, *Organometallics*, **1984**, *3*, (3), 503.
25. R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *592*, (1), 22.
26. C. Viñas, M. M. Abad, F. Teixidor, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *555*, (1), 17.
27. M. A. Fox, J. A. H. MacBride, R. J. Peace and K. Wade, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, **1998**, (3), 401.
28. F. Teixidor, C. Viñas, J. M. Oliva and P. V. Schleyer, *Resultats per publicar*.
29. L. A. Boyd, W. Clegg, R. C. B. Copley, M. G. Davidson, M. Fox, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, A. Mackinnon, R. J. Peace and K. Wade, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, **2004**, *21*, 3798.
30. M. G. Davidson, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, A. Mackinnon and K. Wade, *Chem. Commun.*, **1996**, (19), 2285.
31. A. J. Welch, U. Venkatasubramanian, G. M. Rosair, D. Ellis and D. J. Donohoe, *Acta Crystallogr. Section C-Cryst. Struct. Comm.*, **2001**, *C57*, 1295.
32. U. Venkatasubramanian, D. Ellis, G. M. Rosair and D. J. Donohoe, *Acta Crystallogr. Section C-Cryst. Struct. Comm.*, **2003**, *C59*, o559.
33. R. Kivekäs, F. Teixidor, C. Viñas and R. Núñez, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **1995**, *51*, 1868.
34. U. Venkatasubramanian, D. J. Donohoe, D. Ellis, B. T. Giles, S. A. Macgregor, S. Robertson, G. M. Rosair, A. J. Welch, A. S. Batsanov, L. A. Boyd, R. C. B. Copley, M. A. Fox, J. A. K. Howard and K. Wade, *Polyhedron*, **2004**, *23*, (4), 629.
35. R. Kivekäs, J. Pedrajas, F. Teixidor and R. Sillanpää, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **1998**, *C54*, 1718.
36. J. D. Holbrey, P. B. Iveson, J. C. Lockhart, N. P. Tomkinson, F. Teixidor, A. Romerosa, C. Viñas and J. Rius, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, **1993**, (9), 1451.
37. R. Kivekäs, A. Romerosa and C. Viñas, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **1994**, *C50*, 638.

38. R. Kivekäs, R. Sillanpää, F. Teixidor, C. Viñas, R. Núñez and M. Abad, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **1995**, *51*, 1864.
39. Tesi Doctoral, S. Paavola. University of Helsinki, Helsinki, **2002**.
40. Z. G. Lewis and A. J. Welch, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **1993**, *C49*, 705.
41. F. Teixidor, C. Viñas, R. Benakki, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, (8), 1719.
42. Tesi Doctoral R. Benakki, resultats sense publicar.
43. M. A. McWhannell, G. M. Rosair, A. J. Welch, F. Teixidor and C. Viñas, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **1996**, *52*, 3135.
44. R. Sillanpää, R. Kivekäs, F. Teixidor, C. Viñas and R. Núñez, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **1996**, *52*, 2223.
45. R. Kivekas, R. Benakki, C. Viñas and R. Sillanpää, *Acta Cryst. Section C-Cryst. Struct. Comm.*, **1999**, *C55*, 1581.
46. A. Laromaine, C. Viñas, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **2004**, *C60*, o524.
47. R. Coult, M. A. Fox, W. R. Gill, K. Wade and W. Clegg, *Polyhedron*, **1992**, *11*, (20), 2717.
48. D. A. Brown, W. Clegg, H. M. Colquhoun, J. A. Daniels, I. R. Stephenson and K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1987**, 889.
49. R. Coult, M. A. Fox, W. R. Gill, P. L. Herbertson, J. A. H. Macbride and K. Wade, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *462*, (1-2), 19.
50. L. A. Leites, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, (2), 279.
51. 79,6 ppm (C_c-SH) pel 1,2-(SH)₂-1,2-closo-C₂B₁₀H₁₀, Tesi Doctoral, M. R. Cirera. UAB, Barcelona, **1996**.
52. 77,9 ppm (C_c-Ph) pel 1,2-(Ph)₂-1,2-closo-C₂B₁₀H₁₀, Tesi Doctoral, J. Bertran. UAB, Barcelona, **1996**.
53. E. S. Alekseyeva, A. S. Batsanov, L. A. Boyd, M. A. Fox, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, J. A. H. MacBride, A. Mackinnon and K. Wade, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **2003**, (3), 475.
54. D. W. Bruce and D. O'Hare, *Inorganic Materials*, ed.; John Wiley and Sons: Chichester, 1996.
55. B. Gruner, Z. Janousek, B. T. King, C. H. Woodford, C. H. Wang, V. Vsetecka and J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3122.
56. M. Lamrani, R. Hamasaki, M. Mitsuishi, T. Miyashita and Y. Yamamoto, *Chem. Commun.*, **2000**, (17), 1595.
57. D. M. Murphy, D. M. P. Mingos and J. M. Forward, *J. Mater. Chem.*, **1993**, *3*, (1), 67.
58. D. M. Murphy, D. M. P. Mingos, J. L. Haggitt, H. R. Powell, S. A. Westcott, T. B. Marder, N. J. Taylor and D. R. Kanis, *J. Mater. Chem.*, **1993**, *3*, (2), 139.
59. J. Taylor, J. Caruso, A. Newlon, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge and J. T. Spencer, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, (14), 3381.
60. V. Slavicek, B. Gruner and R. Vespalec, *J. Chromatogr. A*, **2003**, *984*, (1), 121.
61. R. Vespalec and P. Bocek, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, (10), 3715.
62. J. Plesek, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *289*, 45.
63. F. Teixidor, M. A. Flores and C. Viñas, *Organometallics*, **1999**, *18*, (25), 5409.
64. F. Teixidor, J. Casabó, A. M. Romerosa, C. Viñas, J. Rius and C. Miravittles, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, (26), 9895.
65. H. Beall and C. H. Bushweller, *Chem. Rev.*, **1973**, 465.
66. Tesi Doctoral, M. A. Flores. Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, **1996**.
67. Tesi Doctoral, A. Romerosa. Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, **1992**.
68. S. Hermanek, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 325.
69. M. Bown, J. Plesek, K. Base, B. Stibr, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood and J. D. Kennedy, *Mag. Reson. Chem.*, **1989**, *27*, 947.
70. X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, K. Nestor, M. Thornton-Pett, S. Hermanek, T. Jelinek and B. Stibr, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, **1990**, 681.
71. G. G. Hlatly, R. R. Eckman and H. W. Turner, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1413.
72. R. Uhrhammer, Y. X. Su and D. C. Swenson, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 4398.
73. F. Teixidor, J. A. Ayllon, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää and J. Casabó, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *483*, (1-2), 153.
74. F. Teixidor, J. Rius, A. M. Romerosa, C. Miravittles, L. Escriche, E. Sanchez, C. Viñas and J. Casabó, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *176*, (2), 287.
75. C. Viñas, M. R. Cirera, F. Teixidor, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *530*, (1-2), 89.
76. C. Vinas, R. Benakki, F. Teixidor and J. Casabo, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, (14), 3844.
77. L. I. Zakharkin and V. Kalinin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, **1965**, 579.
78. L. I. Zakharkin and V. Kalinin, *Tetrahedron*, **1965**, 407.

79. F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, R. Núñez, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *503*, (2), 193.
80. J. A. Hirsch, *Top Stereochem.*, **1967**, *1*, 199.
81. J. E. DeMoor and G. P. Van der Keler, *J. Organometal. Chem.*, **1966**, 235.
82. K. M. Harmon and F. E. Cummings, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 1751.
83. H. Noth and B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds in Basic Principles and Progress*, ed.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
84. T. Onak, H. Landesman, R. E. Williams and I. Shapiro, *J. Phys. Chem.*, **1959**, *63*, 1533.
85. W. D. Phillips, H. C. Miller and E. I. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 4496.
86. F. Wöhler and C. Siemens, *Ann. Chem.*, **1847**, *61*, 360.
87. K. B. Sharpless and R. F. Lauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 2697.
88. W. Nakanishi and S. Hayashi, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *611*, (1-2), 178.
89. W. Nakanishi and S. Hayashi, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, (1), 38.
90. W. Nakanishi, S. Hayashi and T. Arai, *Chem. Commun.*, **2002**, (20), 2416.
91. W. Nakanishi, S. Hayashi and N. Itoh, *Chem. Commun.*, **2003**, (1), 124.
92. W. Nakanishi, S. Hayashi and N. Itoh, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, (5), 1676.
93. W. Nakanishi, S. Hayashi and Y. Kusuyama, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2*, **2002**, (2), 262.
94. W. Nakanishi, S. Hayashi and T. Uehara, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, (48), 9906.
95. W. Nakanishi, S. Hayashi and T. Uehara, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, (20), 3933.
96. W. Nakanishi, S. Hayashi, S. Yamaguchi and K. Tamao, *Chem. Commun.*, **2004**, (2), 140.
97. G. E. Arteel and H. Sies, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **2001**, *10*, 53.
98. F. C. Meotti, E. C. Stangherlin, G. Zeni, C. W. Nogueira and J. B. T. Rocha, *Environ. Res.*, **2004**, *94*, 276.
99. J. I. Rossato, G. Zeni, C. F. Mello, M. A. Rubin and J. B. T. Rocha, *Neurosci. Lett.*, **2002**, *318*, 137.
100. H. Sies, L.-O. Klotz, V. S. Sharov, A. Assman and K. Briviba, *Z. Naturforsch.*, **1998**, *53*, 228.
101. M. M. Woznichak, J. D. Overcast, K. Robertson, H. M. Neumann and S. W. May, *Arch. Biochem. Biophys.*, **2000**, *379*, 314.
102. Y. Ohta, H. Kobayashi, K. Inui, J. Yoshino and S. Nakazawa, *Jpn. J. Pharmacol.*, **2002**, *90*, 295.
103. M. E. Burger, A. Alves, L. Callegari, F. R. Althayde, C. W. Nogueira, G. Zeni and J. B. T. Rocha, *Prog. Neuro-Psychopharmacol. Biol. Psychiatry*, **2003**, *27*, 135.
104. M. Farina, K. C. Dahm, F. D. Schwalm, A. M. Brusque, M. E. Frizzo, G. Zeni, D. O. Souza and J. B. T. Rocha, *Toxicol. Sci.*, **2003**, *73*, 135.
105. M. Farina, M. E. Frizzo, F. A. Soares, F. D. Schwalm, M. O. Dietrich, G. Zeni, J. B. T. Rocha and D. O. Souza, *Toxicol. Lett.*, **2003**, *144*, 351.
106. S. Moussaoui, M. C. Obinu, N. Daniel, M. Reibaud, V. Blanchard and A. Imperato, *Exp. Neurol.*, **2000**, *166*, 235.
107. L. O. Porciuncula, J. B. T. Rocha, H. Cimarosti, L. Vinade, G. Ghisleni, C. G. Salbego and D. O. Souza, *Neurosci. Lett.*, **2003**, *346*, 101.
108. M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius and B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.(B)*, **2002**, *57*, (1), 53.
109. B. Wrackmeyer, H. Yan, W. Milius and M. Herberhold, *Russ. Chem. Bull.*, **2001**, *50*, (9), 1518.
110. M. Herberhold, H. Yan, W. Milius and B. Wrackmeyer, *Chem.-Eur. J.*, **2002**, *8*, (2), 388.
111. M. Herberhold, H. Yan, W. Milius and B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, **2001**, (11), 1782.
112. M. Herberhold, H. Yan, W. Milius and B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *623*, (1-2), 149.
113. X.-Y. Yu, G. X. Jin, N.-H. Hu and L.-H. Weng, *Organometallics*, **2002**, *21*, 5540.
114. L. I. Zakharkin, N. Y. Krainova, G. G. Zhigareva and I. V. Pisareva, *Bull. Ac. Scienc. USSR. Chem. Science*, **1982**, *31*, (7), 1468.
115. L. I. Zakharkin, N. Y. Krainova, G. G. Zhigareva and I. V. Pisareva, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, **1982**, *7*, 1650.
116. L. I. Zakharkin, I. V. Pisareva and N. S. Vasileva, *Zhurnal Obshchei Khimii*, **1982**, *52*, (3), 711.
117. S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna and P. Romero, *Dalton Trans.*, **2003**, (23), 4525.
118. W. Nakanishi and S. Hayashi, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2002**, *177*, (6-7), 1833.
119. F. Teixidor, R. Núñez, C. Viñas, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, (11), 2587.
120. C. Viñas, M. A. Flores, R. Núñez, F. Teixidor, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Organometallics*, **1998**, *17*, (11), 2278.
121. C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Organometallics*, **1998**, *17*, (11), 2376.
122. C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *Organometallics*, **1999**, *18*, (23), 4712.
123. S. Paavola, R. Kivekäs, F. Teixidor and C. Viñas, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *606*, (2), 183.
124. S. Paavola, F. Teixidor, C. Viñas and R. Kivekäs, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *645*, (1-2), 39.
125. S. Paavola, F. Teixidor, C. Viñas and R. Kivekäs, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *654*, (1-2), 237.
126. S. Paavola, F. Teixidor, C. Viñas and R. Kivekäs, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *657*, (1-2), 187.

127. S. Paavola, F. Teixidor, C. Viñas and R. Kivekäs, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **2002**, 58, M237.
128. I. Rojo. UAB, Barcelona, **2003**.
129. D. W. Allen and B. F. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1982**, 51.
130. J. Malito and E. C. Alyea, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1990**, 54, 95.
131. R. A. Zingaro, *Inorg. Chem.*, **1962**, 192.
132. D. F. Dustin, G. B. Dunks and D. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 1109.
133. D. Grafstein and J. Dvorak, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1128.
134. V. Stanko, Y. V. Gol'typin and V. A. Brattsev, *Zh. Obshch. Khim.*, **1969**, 39, 1175.
135. L. I. Zakharkin and V. Kalinin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, **1969**, 164.
136. L. I. Zakharkin, V. Kalinin and L. Podvisotskaya, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, **1967**, 10, 2310.
137. G. B. Dunks, R. J. Wiersema and M. F. Hawthorne, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1972**, 899.
138. G. B. Dunks, R. J. Wiersema and M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 3174.
139. M. L. McKee, M. Bühl and P. V. Schleyer, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1712.
140. Tesi Doctoral, G. Barberà. Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, (Barcelona), **2002**.
141. C. Viñas, G. Barberà and F. Teixidor, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 642, (1-2), 16.
142. J. Plešek, B. Stibr, X. L. R. Fontaine, J. D. Kennedy, S. Hermanek and T. Jelinek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1991**, 56, (8), 1618.
143. W. Clegg, D. A. Brown, S. J. Bryan and K. Wade, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 325, (1-2), 39.
144. J. Llop, C. Viñas, F. Teixidor, L. Victori, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Organometallics*, **2001**, 20, (19), 4024.
145. N. W. Alcock, J. G. Taylor and M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1987**, 1805.
146. R. Khattar, M. J. Manning, C. B. Knobler, S. E. Johnson and M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 268.
147. C. G. Salentine and M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 2872.
148. Y. Wang, H. Wang, H.-W. Li and Z. Xie, *Organometallics*, **2002**, 21, 3311.
149. Z. W. Xie, K. Chui, Q. Yang and T. C. W. Mak, *Organometallics*, **1999**, 18, 3947.
150. Z. W. Xie, C. G. Yan, Q. C. Yang and T. C. W. Mak, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **1999**, 38, (12), 1761.
151. G. Zi, H.-W. Li and Z. Xie, *Chem. Commun.*, **2001**, 1110.
152. G. Zi, H.-W. Li and Z. Xie, *Organometallics*, **2002**, 21, 3464.
153. G. F. Zi, H. W. Li and Z. W. Xie, *Organometallics*, **2002**, 21, (24), 5415.
154. T. D. Getman, C. B. Knobler and M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 158.
155. M. R. Churchill and B. G. DeBoer, *Inorg. Chem.*, **1973**, 2674.
156. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry 8th, ed.; Springer Verlag: Berlin, 1988.
157. 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.
158. J. Bould, A. Laromaine, C. Viñas, F. Teixidor, L. Barton, N. P. Rath, R. E. K. Winter, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Organometallics*, **2004**, 23, (13), 2335.
159. W. R. Pretzer and R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 931.
160. W. R. Pretzer and R. W. Rudolph, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1974**, 629.
161. R. R. Rietz, R. Schaeffer and E. J. Walter, *Organometal. Chem.*, **1973**, 63, 1.
162. V. Schultz, J. C. Huffman and L. J. Todd, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 2885.
163. F. Teixidor, C. Viñas and R. W. Rudolph, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, (19), 3339.

CONCLUSIONS

S'ha realitzat l'aproximació a la química dels carborans a partir de dues possibles modificacions.

a) Introducció de substituents *exo*-clúster als àtoms de carboni del *orto*-carborà.

1. S'ha sintetitzat una nova família de compostos que tenen com a substituent un grup piridinil, de fórmula general, 1-(2'-NC₅H₄)-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀. Pel compost 1-(2'-NC₅H₄)-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁, **1**, s'observa una interacció intramolecular entre el H del C_c i el N de la piridina. Quan a aquest compost hi introduïm un grup tiol com a substituent obtenim el compost 1-(2'-NC₅H₄)-2-SH-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀, **4**. Aquest compost constitueix el primer exemple de carborà amb un grup tiol del qual es determina la seva estructura cristal·lina. Aquest compost exhibeix una interacció intermolecular entre el SH i el N de la piridina.

1.1 S'ha obtingut el compost *nido* [N(Me)₄][7-(2'-NC₅H₄)-7,8-*nido*-C₂B₉H₁₁] i [H][7-(2'-NC₅H₄)-7,8-*nido*-C₂B₉H₁₁] on en aquest últim cas s'ha observat que el protó que actua com a catió està enllaçat en el nitrogen de la piridina. Actualment es duen a terme estudis de separació enantiomèrica per aquests compostos.

1.2. A partir del compost 1-(2'-NC₅H₄)-2-SH-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀, **4** s'ha sintetitzat una nova família de fórmula general 1-(2'-NC₅H₄)-2-SR-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀. Realitzant-se la degradació parcial de la família de tioèters, obtenint-se compostos de fórmula general [N(Me)₄][7-(2'-NC₅H₄)-8-SR-7,8-*nido*-C₂B₉H₁₀].

1.3. Estudi de la reactivitat del lligand [1-(2'-NC₅H₄)-2-S-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀] amb metalls Au, Pd, Rh. S'ha observat que pot actuar com a monodentat a través del grup S⁻ amb Au(I) i com a bidentat coordinant-se pel tiolat i el N de la piridina, exhibint geometries plano-quadrades amb els altres metalls, Pd, Rh.

2. S'ha trobat un mètode general per la síntesi de carborans amb pont disulfur, obtenint-se espècies dimèriques, de fórmula general (1-S-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂ on R= H, Me, Ph. Per aquests compostos s'ha:

2.1 Realitzat un estudi de la seva reactivitat amb EtO⁻ com a nucleòfil, on s'ha determinat que la part més susceptible d'aquestes molècules és l'enllaç S-S, obtenint-se espècies de fórmula general [1-S-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀]⁻.

2.2 S'ha estudiat amb piperidina sense obtenir cap modificació i amb EtO⁻ en baixa concentració aconseguint-se la modificació del clúster i mantenint inalterat l'enllaç S-S, així s'obtenen espècies de fórmula [(7-S-8-R-7,8-*nido*-C₂B₉H₁₀)₂]²⁻.

3. Síntesi i caracterització d'una nova família de compostos amb pont diseleniur anàlegs als anteriors dímers amb pont disulfur. Són el primer exemple de carborans amb aquest grup diseleniur i les primeres estructures cristal·lines descrites en bibliografia.

3.1. Estudi de la reacció de dimerització dels ponts diseleniur determinant-se que tan sols és necessari l'oxigen de l'aigua per la seva dimerització a diferència del sofre que calia la presència d'un oxidant.

3.2. Es corrobora l'existència de l'espècie monomèrica abans de la dimerització mitjançant el complex metàl·lic [AuClPPh₃] i la seva estructura cristal·lina.

4. Oxidació de compostos carboranildifosfines amb S, Se i la seva comparació amb O. Obtenint-se l'oxidació de les espècies i sense modificació en el clúster en el cas d'utilitzar S o Se.

b) Modificació del clúster.

5. Optimització del mètode de síntesi publicat per la formació dels isòmers reduïts *nido* [C₂B₁₀H₁₃]⁻.

5.1 Estudi de la reacció de reducció obtenint-se els diferents isòmers cinètic i termodinàmic en rendiments alts i síntesi d'una família de compostos.

5.2 Caracterització i comparació dels diferents isòmers i obtenció de les primeres estructures cristal·lines per l'isòmer termodinàmic monosubstituit.

6. Estudi de la reactivitat de l'isòmer termodinàmic demostrant que és reactiu i contrarestant la denominació d'inert.

7. Disseny d'un nou mètode de síntesi que parteix del $[\text{N}(\text{Me})_4][\mu\text{-(9,10-HCR)-7-nido-CB}_{10}\text{H}_{11}]$, i es fa reaccionar amb pirrolil potàssic per obtenir nous derivats $[\text{1-R-6-CH}_2\text{R}'\text{-1-closo-C}_1\text{B}_9\text{H}_8]^-$.