



**ÚS DEL COBALTOBIS(DICARBALLUR)  
COM A PLATAFORMA PER GENERAR  
NOUS DERIVATS**

TESI DOCTORAL

Isabel Rojo Cort

2003

Na CLARA VIÑAS i TEIXIDOR, Investigadora Científica del Consell Superior d'Investigacions Científiques a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona

CERTIFICA

Que na ISABEL ROJO CORT, llicenciada en Ciències Químiques, ha realitzat sota la seva direcció el treball que porta per títol **“Ús del cobaltobis(dicarballur) com a plataforma per generar nous derivats”** que queda recollit en aquesta Memòria per optar al títol de Doctora en Ciències Químiques.

I, perquè consti i tingui els efectes corresponents, signo aquest certificat.

Bellaterra, 17 de juliol del 2003.

Dra. CLARA VIÑAS i TEIXIDOR  
ICMAB (CSIC)

Aquest treball ha estat finançat per la Unió Europea, mitjançant el projecte INCO-COPERNICUS (PL971301), i per la CICYT, mitjançant el projecte MAT98-0921, i s'ha pogut realitzar gràcies a beques predoctorals per a la formació i especialització en les línies d'investigació d'interès per al sector industrial concedides pel Consell Superior d'Investigacions Científiques amb les empreses Crison Instruments S.A. (1999), Bayer AG (2000) i Carburos Metálicos (2001), respectivament.

## AGRAÏMENTS

La tesi doctoral que es presenta en aquestes pàgines ha estat realitzada sota la direcció de la Dra. Clara Viñas. Tant a ella com al Prof. Francesc Teixidor vull agrair-los la seva direcció i correcció, el seu gran entusiasme científic, així com la gran oportunitat que em brindaren a l'acollir-me en el grup.

Vull donar gràcies a l'Anna Fernández per la resolució de tots els espectres de RMN i de MALDI-TOF i als Dr. Raikko Kivekäs i Reijo Sillanpää de Finlàndia per la resolució de les diset estructures cristal·lines presentades en aquest treball.

Agraeixo al Sr. Jordi Cortés la seva eficiència i minuciositat en el laboratori així com tots els detalls que sempre ha tingut amb mi.

Vull agrair al Dr. Pavel Selucky (NRI, Praga) i al Dr. Jean François Dozol (CEA, Cadarache) per la realització dels experiments d'extracció de radionúclids.

Dóno gràcies al Sébastien per l'il·lusió amb la que va preparar les membranes de polipirrol dopades amb els meus compostos.

Agraeixo a la Vega dels "orgànics" la seva amabilitat al deixar-me utilitzar l'aparell d'UV-vis.

Vull expressar la meva gratitud al Prof. Jaume Casabó per l'acceptació de la tutoria d'aquesta tesi en el Pla de Doctorat de Químiques de la Universitat Autònoma de Barcelona. També al Prof. Carles Miravittles per l'acceptació a l'Institut i la possibilitat de gaudir de les seves instal·lacions; i a la Universitat Autònoma de Barcelona per la utilització dels seus serveis, sobretot el d'anàlisi elemental.

Un especial agraïment als meus actuals companys de laboratori: Rosario (ara ja convertida en "jefa"), Oscar, Anna, Arancha, Aurélie, Laia, Albert i Pepe i, als que ja han marxat. Gràcies a tots vosaltres per la predisposició a ajudar sempre que cal i, que heu contribuït a fer més agradable l'entorn de treball. Gràcies Núria i Siscu pel teu bon humor que has compartit durant aquests anys.

Finalment, vull agrair a la meva mare, al meu pare (a qui tots voldriem que encara fos entre nosaltres) i al meu germà Xetes el seu suport que he rebut d'ells des de sempre. També vull agrair a la meva segona família que tan em "cuida".

El més sincer i especial agraïment pel meu Xarly, gràcies per estar sempre al meu costat, ajudant-me i recolzant-me en tot moment. Gràcies per tot el que hem compartit i el que vindrà.

## ORGANITZACIÓ DEL MANUSCRIT

D'acord amb la normativa vigent, aquesta Memòria es presenta com a compendi d'articles. No obstant això, a més d'incloure els articles publicats presentats a la comissió de Doctorat de la UAB al juliol de 2003 (articles classificats com a a)) i, amb l'interès de presentar una Memòria el més completa possible, també s'han inclòs en forma d'annex els treballs realitzats en el marc d'aquesta Tesi Doctoral que estan en procés d'elaboració (articles b)). Els treballs inclosos en aquesta memòria són:

a) 1. *Proton mediated partial degradation of closo-dicarbaboranes*, Clara Viñas, Rosario Núñez, Isabel Rojo, Francesc Teixidor, Raikko Kivekäs, Reijo Sillanpää, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3259.

2. *Chameleonic capacity of [3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> in coordination. Generation of the highly uncommon S(thioether)-Na bond*, Francesc Teixidor, Josefina Pedrajas, Isabel Rojo, Clara Viñas, Raikko Kivekäs, Reijo Sillanpää, Igor Sivaev, Vladimir Bregadze, Stefan Sjöberg, *Organometallics*, **2003**, 22, 3414.

3. *Relevance of the electronegativity of boron in  $\eta^5$  coordinating ligands: Regioselective monoalkylation and monoarylation in cobaltabisdicarbollide [3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> clusters*, Isabel Rojo, Francesc Teixidor, Clara Viñas, Raikko Kivekäs, Reijo Sillanpää, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 4311.

b) 4. *Methylation and de-methylation in cobaltabisdicarbollide derivatives*, Isabel Rojo, Francesc Teixidor, Raikko Kivekäs, Reijo Sillanpää, Clara Viñas, *Organometallics*, **2003**, en premsa.

5. *Generation of bridging alkene and conjugated dialkenes on the [3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> platform exclusively generated from alkynes. The unique hydroboration role of [3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>*, Isabel Rojo, Francesc Teixidor, Raikko Kivekäs, Reijo Sillanpää, Clara Viñas, *J. Am. Chem. Soc.*, acceptat.

6. *Polypyrrole overoxidation resistanse improvement with weakly coordinating cobaltabisdicarbollide doping complexes*, Sébastien Gentil, Isabel Rojo, Clara Viñas, Francesc Teixidor, manuscript.

7. *A cobaltabisdicarbollide geometrical anionic BINAP analogue. Its synthesis and coordinating habits*, Isabel Rojo, Francesc Teixidor, Clara Viñas, Raikko Kivekäs, Reijo Sillanpää, manuscript.

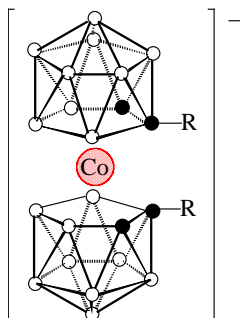
8. *Oxidation and partial degradation of closo-carboranyldiphosphines by using hydrogen peroxide*, Isabel Rojo, Francesc Teixidor, Clara Viñas, Raikko Kivekäs, Reijo Sillanpää, manuscript.

## ABREVIATURES

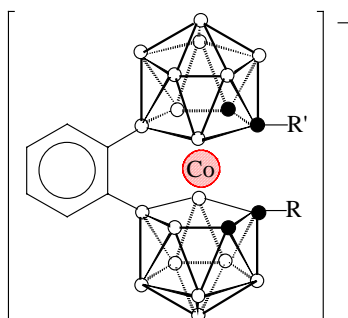
$\delta$	Desplaçament químic
$\nu$	Vibració de tensió
AcOEt	Acetat d'etil
BINAP	( $\pm$ )-2,2'-Bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftalè
Bn	Àtom de bor situat al vèrtex n del clúster
Bu	Grup butil
C <sub>clúster</sub>	Àtom de carboni del clúster de carborà
CMPO	Òxids de carbamoil metil fosfina
cod	1,5-Ciclooctadiè
d	Doblet
DME	1,2-Dimetoxietà
Et	Grup etil
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbitals</i>
<sup>i</sup> Pr	Grup isopropil
IR	Infraroig
ISE	<i>Ion Selective Electrode</i>
ISFET	<i>Ion Selective Field Effect Transistors</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbitals</i>
MALDI-TOF	<i>Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation-Time of Flight</i>
Me	Grup metil
<sup>n</sup> J(A,B)	Constant d'acoblament entre els àtoms A i B a n enllaços
NPHE	<i>o</i> -Nitrofenilhexilèter
Ph	Grup fenil
PPN	Bis(trifenilfosforaniliden)amoni
RMN	Ressonància Magnètica Nuclear
RMgBr	Bromur d'alquil/aryl magnesi
t	Triplet
THF	Tetrahidrofurà
UV-vis	Ultraviolat i visible

**FIGURES**

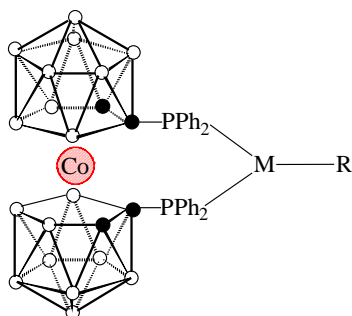
**COBALTCARBORANS**



Compost	R
1	H
2	PPh <sub>2</sub>
3	PEt <sub>2</sub>
4	P <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>
5	μ-PPh
6	(O)PPh <sub>2</sub>
7	(O)PEt <sub>2</sub>
8	(O)P <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>
9	μ-(O)PPh

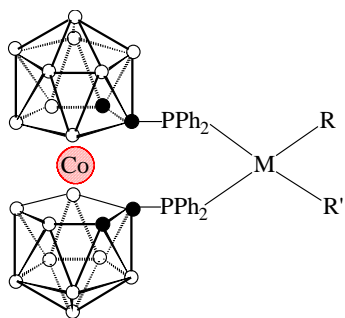


Compost	R	R'
10	H	H
11	μ-PPh	
12	μ-(O)PPh	
13	(O)PPh <sub>2</sub>	H

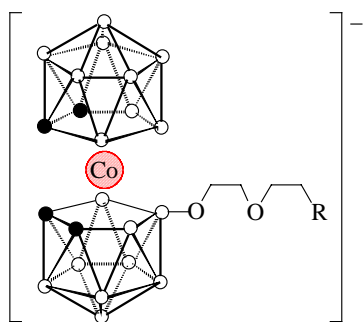


Compost	M	R
14	Ag	PPh <sub>3</sub>
15	Ag	OCMe <sub>2</sub>
16	Au	PPh <sub>3</sub>

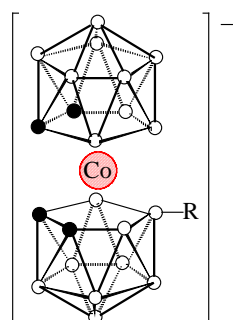




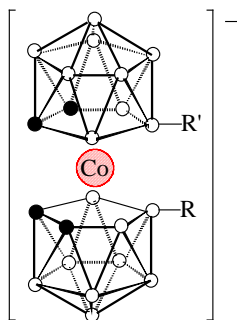
Compost	M	R	R'
<b>17</b>	Rh	<b>2</b>	
<b>18</b>	Pd	Cl	PPh <sub>3</sub>



Compost	R
<b>19</b>	cíclic
<b>20</b>	OMe
<b>21</b>	OEt
<b>22</b>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe
<b>23</b>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OEt

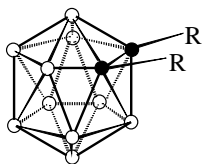


Compost	R
<b>24</b>	I
<b>25</b>	Me
<b>26</b>	Et
<b>27</b>	Ph
<b>28</b>	Bifenil
<b>29</b>	Antracenil
<b>30</b>	4-Butilfenil
<b>31</b>	2-Feniletíl
<b>32</b>	4-Etenilfenil



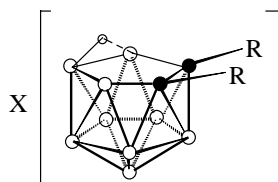
Compost	R	R'
33	I	I
34	Me	Me
35	Et	Et
36	Me	OH
37	Et	OH
38	$\mu\text{-O}$	
39	$\mu\text{-C}_2\text{H}_2$	
40	$\mu\text{-C}_4\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_2$	

**CARBORANS *closo***



Compost	R
41	$\text{PPh}_2$
42	$\text{P}^i\text{Pr}_2$
43	$(\text{O})\text{PPh}_2$
44	$(\text{O})\text{P}^i\text{Pr}_2$

**CARBORANS *nido***



Compost	R	X
45	$\text{PPh}_2$	$\text{NMe}_4$
46	$(\text{O})\text{PPh}_2$	$\text{NMe}_4$
47	$(\text{O})\text{PPh}_2$	H
48	$(\text{O})\text{P}^i\text{Pr}_2$	H

# ÍNDIX

<b>1. INTRODUCCIÓ</b>	<b>21</b>
1.1 Antecedents històrics	21
1.2 Generalitats sobre carborans	22
1.3 Generalitats sobre metal·locarborans	27
1.4 Cobaltocarborans	30
1.5 Aplicacions	33
1.6 Objectius i justificació del treball	38
1.7 Bibliografia	38
<b>2. RESUM GLOBAL</b>	<b>45</b>
2.1 COBALTOCARBORANS SUBSTITUÏTS EN ELS ÀTOMS DE CARBONI	45
2.1.1 Síntesi de cobaltocarborans substituïts amb P(III) en els àtoms de carboni	45
2.1.2 Síntesi de cobaltocarborans substituïts amb P(V) en els àtoms de carboni	48
2.1.3 Caracterització de cobaltocarborans substituïts amb P(III) i P(V) en els àtoms de carboni	50
2.1.4 Estudi dels isòmers formats	61
2.1.5 Estudi de la reactivitat de la cobaltocarboranildifosfina <b>2</b> amb metalls	62
2.2 COBALTOCARBORANS SUBSTITUÏTS EN ELS ÀTOMS DE BOR	67
2.2.1 Reactivitat del [3,3'-Co(8-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> -1,2-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>10</sub> )(1',2'-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> )] amb agents nucleòfils	67
2.2.2 Reactivitat del compost B8 monoiodat amb reactius de Grignard. Formació de l'enllaç B8-C (C= alquil, aril)	70
2.2.3 Reactivitat del compost B8, B8' diiodat amb reactius de Grignard. Formació d'enllaços B8-C <sub>alquil</sub> i B8-O	81
2.2.4 Reactivitat de l'enllaç B-I amb alquins	85
2.3 CARBORANS	89
2.4 APLICACIÓ EN L'EXTRACCIÓ DE RADIONÚCLIDS	98
2.5 APLICACIÓ COM A DOPANT DE POLÍMERS ORGÀNICS CONDUCTORS DE POLIPIRROL	102
2.6 BIBLIOGRAFIA	103
<b>3. CONCLUSIONS</b>	<b>107</b>
<b>4. ARTICLES PUBLICATS (Comissió de Doctorat de Juliol del 2003)</b>	<b>113</b>
<b>5. ANNEX (Manuscrits posteriors a la Comissió de Doctorat de Juliol del 2003)</b>	<b>141</b>

# **INTRODUCCIÓ**

# 1. INTRODUCCIÓ

## 1.1 ANTECEDENTS HISTÒRICS

L'inici de la història del bor i els seus compostos és quelcom obscura,<sup>[1]</sup> però sembla que el bòrax va ser el primer dels seus minerals a ser intercanviat en el món antic. Al 2000 a.C. els babilonis l'haurien importat per usar-lo en les soldadures d'or, i era emprat en temps dels egipcis i dels romans per preparar vidres durs (borosilicats). Les primeres investigacions químiques van començar el 1702 quan per combinació del bòrax amb sulfat ferrós s'obtingué l'àcid bòric, d'importants propietats antisèptiques. I no va ser fins l'any 1808 quan H. Davy, J. L. Gay-Lussac i L. J. Thénard aïllaren per primera vegada el bor, del qual se'n coneixen dos isòtops: el  $^{11}\text{B}$  (80.4 %) i el  $^{10}\text{B}$  (19.6 %).

L'any 1912 A. Stock va preparar els primers compostos que contenien només bor i hidrogen,<sup>[2]</sup> obrint així una nova àrea de la química: la química del bor. Des d'aleshores l'interès per la química del bor ha anat creixent. L'any 1946 es va considerar que els compostos  $\text{B}_5\text{H}_9$  (líquid) i el  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  (sòlid) podien ser els millors combustibles per aèroaus. Com a conseqüència, EEUU i URSS invertiren quantitats econòmiques considerables per desenvolupar aquest camp de recerca. Malgrat aquesta idea fou abandonada, aquesta injecció econòmica va servir per establir unes bases sòlides en les que es construeix el coneixement actual de la química del bor. Aquí va ser quan es va descobrir l'arquitectura molecular tan peculiar d'aquests compostos, així com el tipus d'enllaç tan poc convencional que presenten.<sup>[3]</sup> Tres dècades després, l'any 1976, W. N. Lipscomb fou guardonat amb el Premi Nobel de Química pel seu treball sobre l'estructura i els mecanismes d'enllaç dels borans.<sup>[4]</sup> Posteriorment, el 1979 H. C. Brown també rebé el premi Nobel, compartit amb G. W. Wittig, pel desenvolupament de compostos que contenen bor i són reactius importants en síntesi orgànica.<sup>[5]</sup>

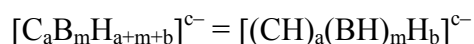
Malgrat la quantitat d'informació disponible en aquest moment, la química dels compostos de bor no està, ni de bon tros, tan desenvolupada com la química orgànica. Per això és d'esperar que aquesta química experimenti un important creixement en un futur; creixement que s'ha de centrar no només en les propietats d'aquests compostos i

les seves aplicacions pràctiques, sinó també en tractar de revelar els principis que determinen el seu comportament.

## 1.2 GENERALITATS SOBRE CARBORANS

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

Existeix un gran nombre de borans en els que un o més àtoms de bor han estat substituïts per heteroàtoms.<sup>[6]</sup> Una de les classes d'heteroborans més extensament estudiada és la dels carborans, més formalment anomenats carbaborans, que es caracteritzen per la presència d'un o més àtoms de carboni en l'estructura del clúster de bor. La fórmula empírica d'aquests compostos correspon a:



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

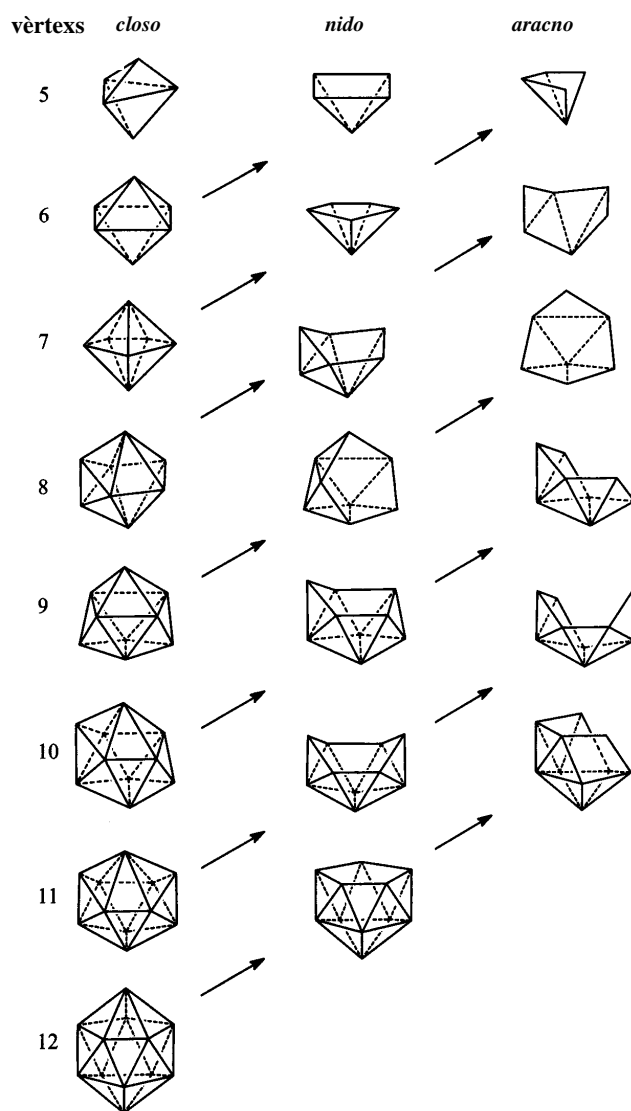
m: nombre d'àtoms de bor en els vèrtexs del clúster

b: nombre d'àtoms d'hidrogen pont

Els clústers de carborà estan formats per políedres, oberts o tancats, de cares triangulars, als vèrtexs dels quals hi ha un àtom de bor o de carboni unit *exo*-clúster a un àtom d'hidrogen, anomenat hidrogen terminal.<sup>[7]</sup> Els políedres de carborà coneguts posseeixen entre cinc i dotze vèrtexs, i com a màxim quatre àtoms de carboni.

Els clústers de carborans segueixen uns requisits electrònics, que varen ésser estudiats per Wade, Rudolph, Mingos i Williams i són més coneguts com les regles de Wade.<sup>[8]</sup> Aquestes regles permeten predir l'estructura del clúster en funció del nombre d'electrons que el manté unit. Essent n el nombre de vèrtexs del políedre, si el nombre d'electrons que manté cohesionat el clúster és de  $2n+2$  el compost té estructura *closo*, si

és  $2n+4$  es tracta d'un compost *nido* i si el nombre d'electrons és  $2n+6$  l'espècie és *aracno*. Un vèrtex format per la unitat B-H aporta dos electrons al clúster, provinents de l'àtom de bor. Cada unitat C-H o C-R contribueix amb tres electrons, provinents de l'àtom de carboni, a l'esquelet del clúster; i cada  $H_{\text{pont}}$  proporciona un electró a l'esquelet de la caixa.

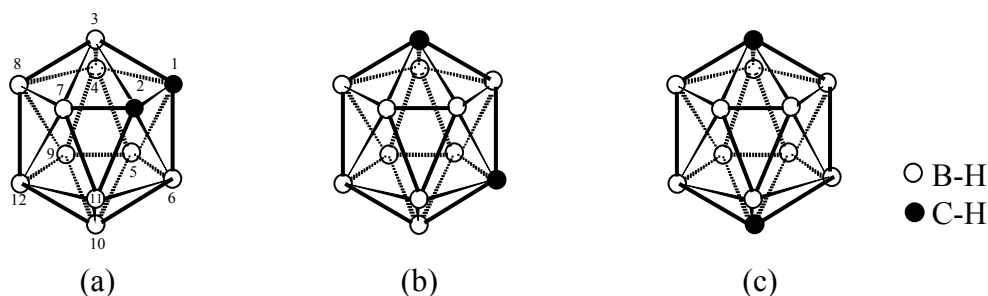


**Figura 1.1** Principals xarxes de borans.

En la Figura 1.1 es mostra un esquema de les principals xarxes de borans. Les columnes verticals presenten els compostos *closo*, *nido* i *aracno* més comuns en la química de borans. Les línies diagonals relacionen sèries d'estructures *closo*, *nido* i *aracno* que tenen el mateix nombre d'electrons en el clúster. Així per eliminació del vèrtex més

connectat de l'estructura *closo* s'obté la *nido*, i si d'aquesta eliminem el vèrtex més connectat de la cara oberta obtenim l'*aracno*. Les línies horitzontals relacionen els clústers *closo*, *nido* i *aracno* que tenen el mateix nombre de vèrtexs. Així passem d'un *closo* de  $n$  vèrtexs a un *nido* de  $n$  vèrtexs reduint el clúster, o sigui, augmentant en dos el nombre d'electrons que el manté unit.

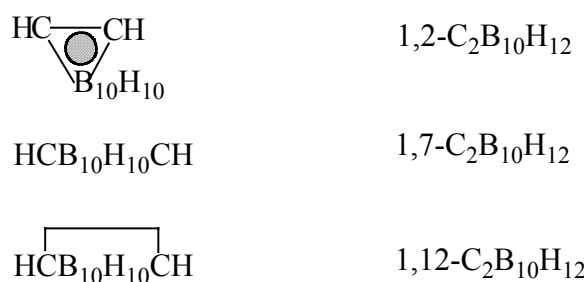
D'entre tots els carborans, els més coneguts són els clústers icosaèdrics amb dos àtoms de carboni, anomenats dicarba-*closo*-dodecaborans, que responen a la fórmula empírica  $C_2B_{10}H_{12}$ . Per a aquest sistema *closo* existeixen tres isòmers estructurals (Figura 1.2) dependent de la posició dels àtoms de carboni en el clúster: el 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà, anomenat també *orto*-carborà, en el que els dos àtoms de carboni es troben en posició adjacent; el 1,7-dicarba-*closo*-dodecaborà o *meta*-carborà, en el que els dos àtoms de carboni estan separats per un àtom de bor; i el 1,12-dicarba-*closo*-dodecaborà o *para*-carborà, en el que els dos àtoms de carboni estan en posició antípoda.



**Figura 1.2** Isòmers posicionals del dicarba-*closo*-dodecaborà ( $C_2B_{10}H_{12}$ ):

(a) *o*-carborà, (b) *m*-carborà, (c) *p*-carborà.

D'acord amb la nomenclatura de la I.U.P.A.C., els tres isòmers del dicarba-*closo*-dodecaborà es poden representar esquemàticament per les fórmules empíriques i els símbols següents:<sup>[9]</sup>



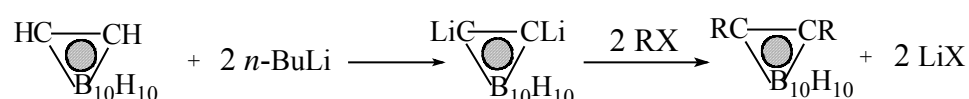
Aquests dicarba-*closo*-dodecaborans són molt interessants degut a la facilitat de modular el seu comportament variant els grups units *exo*-clúster als àtoms de bor o



carboni, i també a la seva extraordinària estabilitat tèrmica i química que s'associa a la gran deslocalització dels electrons en el clúster. Els compostos  $C_2B_{10}H_{12}$  es consideren, en efecte, els anàlegs en tres dimensions del benzè, i per això, han estat anomenats “pseudo-aromàtics”.<sup>[10]</sup>

La reactivitat química dels carborans ha estat extensament investigada des del seu descobriment a mitjans dels anys 50, essent quatre tipus de reaccions particularment importants: 1) la desprotonació dels vèrtexs C-H i la seva substitució per grups funcionals; 2) les substitucions electrofíliques en els vèrtexs de bor; 3) la degradació parcial del clúster per eliminació, mitjançant una base, d'un vèrtex B-H per tal de formar una caixa *nido*; i, 4) la isomerització tèrmica que involucra reordenaments intramoleculars en l'esquelet de la caixa.

Cal esmentar que els àtoms d'hidrogen units als àtoms de carboni del clúster presenten una acidesa superior a la dels àtoms d'hidrogen units a bor, degut, en part, a la major electronegativitat del carboni respecte del bor (2.5 i 2.0 respectivament segons l'escala de Pauling). Aquest caràcter relativament àcid permet substituir-los fàcilment per metalls alcalins emprant bases com el *n*-BuLi o NaH, obtenint així carborans funcionalitzats en els àtoms de carboni del clúster (Figura 1.3).



**Figura 1.3** Obtenció de C-derivats de l'*o*-carborà.

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

Així doncs, les posicions B9 i B12 seguides de les B8 i B10, són les més susceptibles d'un atac electrofílic sobre el clúster de l'*o*-carborà i, per això, l'halogenació d'aquestes posicions és coneguda de fa anys.<sup>[11]</sup> En canvi, l'halogenació de les posicions B3 i B6,

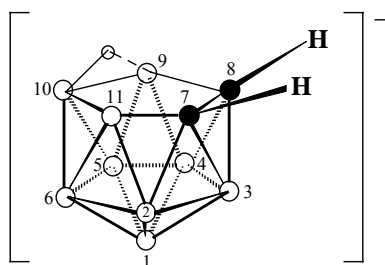
les que es troben connectats directament als dos àtoms de carboni, no s'ha aconseguit fins recentment en el grup de treball del que formo part.<sup>[12]</sup>

Malgrat la gran estabilitat que presenten els carborans *closo*, Hawthorne i col·laboradors van descobrir al 1964 que el 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà podia ser degradat parcialment emprant bases fortes com l'ió etòxid o el metòxid produint l'eliminació d'un àtom de bor del clúster i donant lloc a un nou clúster icosaèdric d'onze vèrtexs, nou d'ells ocupats per àtoms de bor i dos per carbonis, anomenat 7,8-dicarba-*nido*-undecaborat(1-). El procés es coneix com a degradació parcial o decapitació del clúster *closo*<sup>[13]</sup> i es representa a la Figura 1.4.



**Figura 1.4** Reacció de degradació parcial de l'*o*-carborà.

L'àtom de bor que s'elimina en aquesta degradació no és un qualsevol dels del clúster, sinó que l'atac nucleofílic per part de l'ió etòxid es dóna sobre un dels dos àtoms de bor que estan simultàniament connectats als dos àtoms de carboni, ja que són els que estan empobrits electrònicament degut a la major electronegativitat de l'àtom de carboni respecte a l'àtom de bor. Aquest atac produeix l'eliminació d'un dels dos àtoms de bor, B3 ó B6, ambdós equivalents, convertint el clúster *closo* en un clúster *nido* monoaniònic de 11 vèrtexs. Aquest clúster conté el mateix nombre d'àtoms d'hidrogen que el de partida, ja que tan sols s'ha eliminat un fragment  $\text{B}^+$  (Figura 1.5).

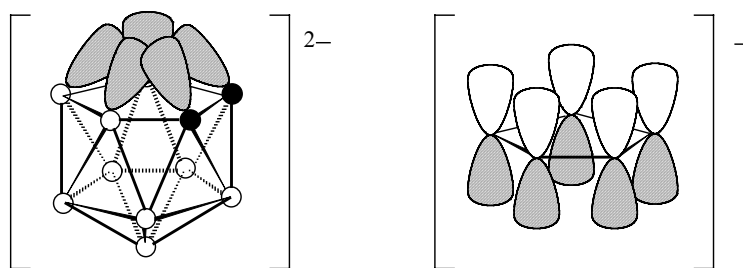


**Figura 1.5** L'anió 7,8-dicarba-*nido*-undecaborat(1-).

L'hidrogen "extra", anomenat hidrogen pont, està localitzat en la cara pentagonal oberta  $\text{C}_2\text{B}_3$ , formant un pont entre els B9-B10 i B10-B11 quan el compost està en dissolució.

En estat sòlid s'han realitzat estudis de difracció de raigs X que mostren que l'hidrogen pont està més unit al B10 que als B9 i B11, mantenint-se equidistant d'aquests.<sup>[14]</sup> Aquest àtom d'hidrogen és prou àcid com per ser extret amb una base forta, formant-se el dianió dicarballur,  $[7,8-C_2B_9H_{11}]^{2-}$ .

En aquest dianió pot considerar-se que els àtoms que formen la cara pentagonal oberta  $C_2B_3$  tenen orbitals híbrids  $sp^3$ , dirigits vers la posició de l'àtom vacant. La combinació lineal d'aquests cinc orbitals atòmics dóna lloc a cinc orbitals moleculars, tres d'ells enllaçants i dos antienllaçants.<sup>[15]</sup> Els tres enllaçants estan ocupats per sis electrons deslocalitzats en el pla de la cara pentagonal, donant lloc a una situació comparable a la de l'anió ciclopentadienur (Figura 1.6). La semblança estructural i electrònica d'ambdós anions portà al descobriment dels metal·locarborans. L'anió dicarballur pot aportar sis electrons a un metall de transició acceptor, els mateixos que l'anió ciclopentadienur, però el dicarballur contribueix amb una càrrega negativa més que el ciclopentadienur.

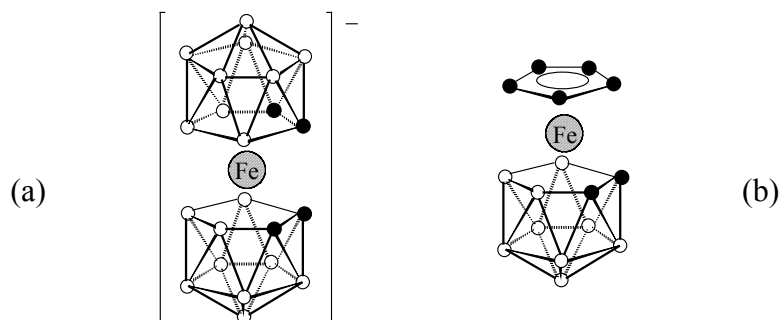


**Figura 1.6** Representació esquemàtica de l'anió dicarballur; comparable a l'anió ciclopentadienur.

### 1.3 GENERALITATS SOBRE METAL·LOCARBORANS

L'any 1965 Hawthorne i col·laboradors van sintetitzar el primer metal·locarborà, el primer clúster de bor i carboni que contenia metall en la seva estructura. Aquest primer metal·locarborà contenia ferro entre dos anions dicarballur:  $[Fe(C_2B_9H_{11})_2]^-$  (Figura 1.7a).<sup>[16]</sup> Pocs mesos després, els mateixos autors publicaren un complex anàleg però amb cobalt com a metall; que en l'argot de la química dels carborans sovint s'anomena *cosà*.<sup>[17]</sup> Aquests metal·locarborans poden visualitzar-se com complexos amb metall tipus sandvitx anàlegs als metal·locens però amb lligand  $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$  enlloc de  $[C_5H_5]^-$ .

A aquests complexos tipus sandvitx, d'estequiometria  $[M(C_2B_9H_{11})_2]^{n-4}$  (essent M el metall amb estat d'oxidació formal  $n+$ ), se'ls anomena bis(dicarballur), i se'n coneixen amb diferents metalls. També han estat preparats metal·locarborans mixtes, amb un lligand dicarballur i un ciclopentadienur, amb ferro i cobalt com a metalls (Figura 1.7b).<sup>[18]</sup>



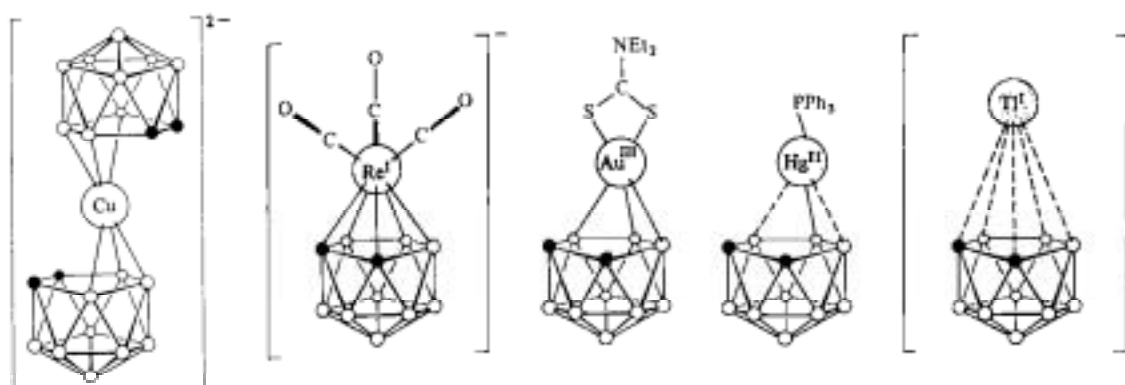
**Figura 1.7** (a)  $[Fe(C_2B_9H_{11})_2]^-$ ; (b)  $[M(C_2B_9H_{11})(C_5H_5)]^-$  (M = Fe, Co).

L'estudi posterior de l'estructura cristal·lina del complex  $[Fe(C_2B_9H_{11})(C_5H_5)]^-$  confirmà que l'àtom de ferro es troba localitzat en la cara pentagonal oberta de l'anió dicarballur i en la cara enllaçant de l'ió ciclopentadienur, completant així l'icosàedre.<sup>[19]</sup>

Com ja s'ha esmentat, l'anió  $[7,8-C_2B_9H_{11}]^{2-}$  pot comparar-se amb l'anió  $[C_5H_5]^-$  per la seva manera de coordinar i la seva capacitat de formar complexos estables amb metalls de transició i ions metàl·lics dels grups principals, ara bé, en general, els metal·locarborans són molt menys reactius, més estables, que els corresponents metal·locens. Així, l'anió dicarballur, a diferència del ciclopentadienur, pot estabilitzar metalls amb estat d'oxidació elevats. Una prova d'això la trobem en l'existència de complexos com  $[Cu(C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$  i  $[Cu(C_2B_9H_{11})_2]^-$  mentre que els anàlegs amb el  $[C_5H_5]^-$  no s'han aïllat.<sup>[20]</sup>

Tal com hem vist en el cas del complex  $[Fe(C_2B_9H_{11})(C_5H_5)]^-$ , en els metal·locarborans l'àtom metàl·lic ocupa el vèrtex vacant de l'anió dicarballur per completar el clúster *closo* de 12 vèrtexs. Per comparació de diferents metal·locarborans, s'observa que la unió entre el metall i la cara pentagonal oberta només és simètrica, és a dir, només les distàncies M-B i M-C són iguals, quan el catió metàl·lic té entre un i sis electrons d en

la capa de valència. Aquest és el cas, per exemple, de Ti(II) ( $d^2$ ), Cr(III) ( $d^3$ ), Fe(II) ( $d^6$ ), Co(III) ( $d^6$ ), Ni(IV) ( $d^6$ ) i Re(I) ( $d^6$ ).<sup>[21],[22]</sup> Amb ions metàl·lics més rics en electrons, tals com Pd(II), Au(III), Ni(II) i Cu(III), de configuració electrònica  $d^8$ , s'observen estructures distorsionades: el metall és lateralment desplaçat del centre de la cara  $C_2B_3$  del lligand  $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$ , adoptant una geometria més oberta (Figura 1.8). En aquests casos, normalment les distàncies M-B són més curtes que les M-C<sup>[22]</sup> i s'interpreta com una interacció metall-l·ligand més semblant a  $\eta^3$  al·lil que a  $\eta^5$  ciclopentadienil, doncs el lligand es coordina al metall a través de tres àtoms de bor.



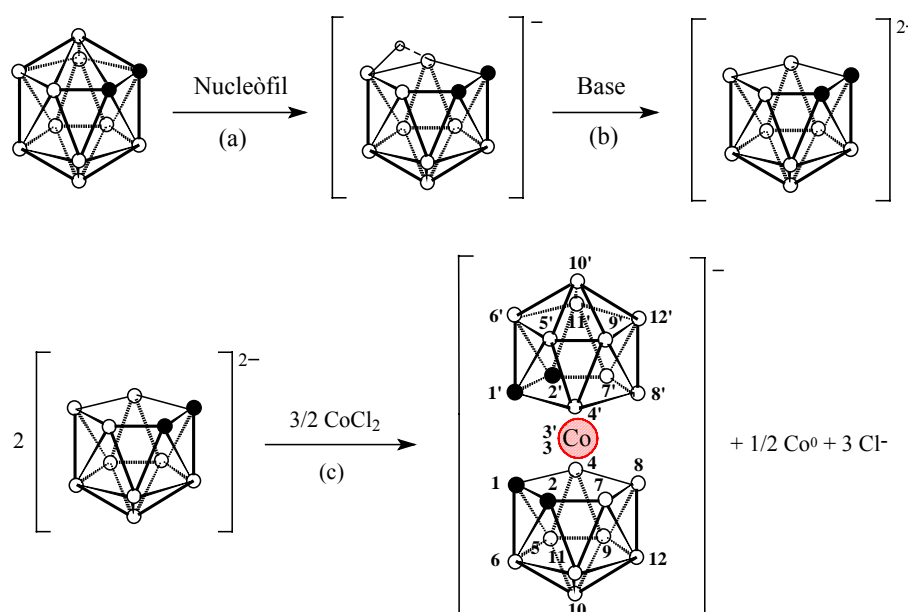
**Figura 1.8** Estructures d'esquerra a dreta:  $[3,3'\text{-Cu}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^{2-}$ ,  
 $[3\text{-}\{\text{Re}(\text{CO})_3\}\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ ,  $[3\text{-}\{\text{Au}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\}\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ ,  $[3\text{-}\{\text{Hg}(\text{PPh}_3)\}\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ ,  
 $[3\text{-Tl-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ .

En complexos amb metalls de configuració  $d^{10}$ , tals com Cu(I), Au(I) i Hg(II), la distorsió és encara més pronunciada i el metall s'enllaça fortament mitjançant un enllaç  $\sigma$  a un àtom de bor -el B10-, i a través d'interaccions molt febles a dos altres àtoms de bor -B9 i B11-.<sup>[23]</sup> El cas extrem el representa potser el Tl(I), de configuració electrònica  $d^{10}s^2$ , en el que malgrat que l'àtom de Tl està bastant simètricament localitzat damunt la cara pentagonal oberta, les distàncies Tl-clúster excedeixen considerablement el que és d'esperar com a distància covalent, per això aquesta espècie pot ser considerada com un parell iònic  $\text{Tl}^+[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$ .<sup>[24]</sup> Estudis realitzats estableixen que aquest comportament és degut a factors electrònics: a mesura que augmenta el nombre d'electrons en el sistema d'orbitals moleculars del clúster aquest adopta una geometria més oberta, tendint a una espècie *nido*.

## 1.4 COBALTOCARBORANS

En aquest treball ens centrarem en la química del metal·locarborà:  $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  (**1**). L'estructura *closo* d'aquest compost consisteix en un àtom de cobalt central unit mitjançant enllaços  $\pi$  a dos lligands dicarballurs. El cobalt té estat d'oxidació +3 i cada lligand dicarballur contribueix amb dues càrregues negatives resultant l'espècie global monoaniònica. La càrrega negativa es deslocalitza per tot el gran volum de l'espècie és per això que és un anió de baixa densitat de càrrega. La Figura 1.9 representa l'anió  $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  indicant la numeració dels vèrtexs.

La preparació d'aquest compost implica (a) la degradació parcial del *closo o*-carborà a *nido*- $[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$  amb un nucleòfil, (b) seguida de la seva desprotonació per donar el dianió  $[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$  i (c) la reacció amb  $\text{CoCl}_2$  (Figura 1.9).



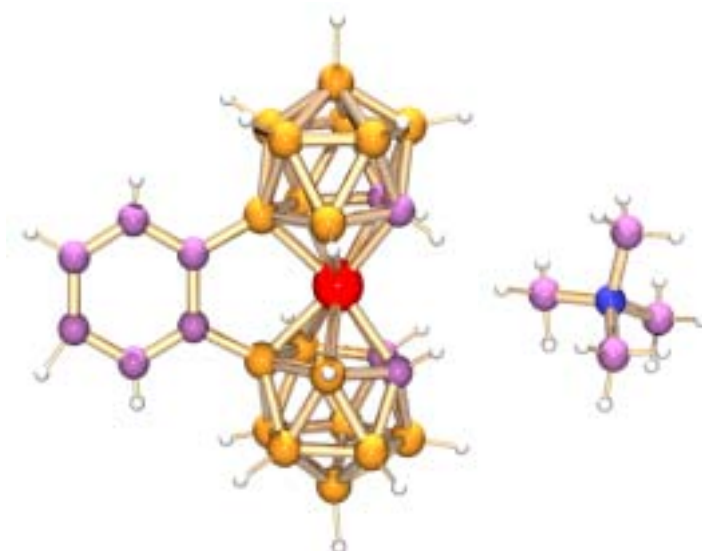
**Figura 1.9** Esquema de síntesi del cobaltocarborà:  $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ .

El dianió dicarballur es pot generar en medi aquós a pH molt bàsic per tractament del *nido*- $[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$  amb una solució aquosa d' $\text{NaOH}$ <sup>[15],[25]</sup> o en medi anhidre amb  $\text{NaH}$  en THF.<sup>[17]</sup> Aquest darrer mètode és molt feixuc ja que per eliminar completament l'hidrogen pont fa falta addicionar l'hidrur sòdic com a mínim dues vegades i filtrar l'excés abans d'afegir-hi el  $\text{CoCl}_2$  sec. Per solucionar aquests problemes es va

desenvolupar, en el grup de recerca del que formo part, un mètode alternatiu fent servir  $t\text{BuOK}$  en 1,2-dimetoxietà.<sup>[26]</sup> Aquest mètode permet fer les reaccions de desprotonació i complexació en un sol pas: no cal filtrar abans d'afegir-hi la solució del metall.<sup>[27]</sup>

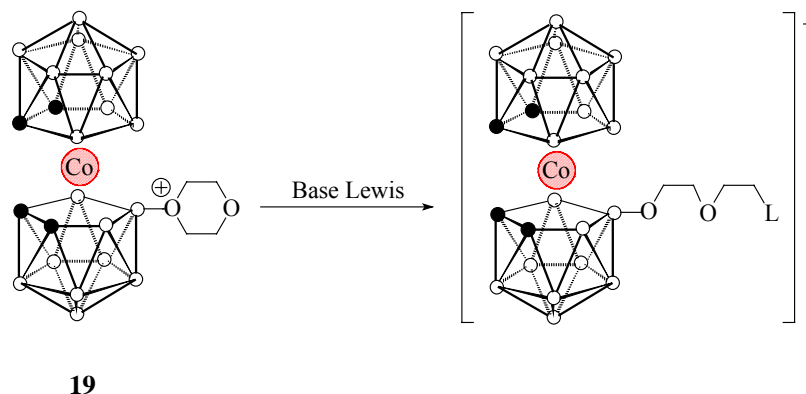
El  $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  presenta dos punts diferents de reactivitat: els vèrtexs C-H i els B-H. Les substitucions en els àtoms de bor<sup>[28]</sup> han sigut molt més estudiades que les substitucions en els àtoms de carboni. A més, no tots els vèrtexs B-H són igualment reactius. Els més reactius són aquells àtoms de bor amb la màxima densitat electrònica. Les posicions amb més densitat de càrrega negativa són les posicions 8, 9 i 12, i per tant, són els punts preferents d'atac electrofílic. Per substitució electrofílica s'han generat els derivats clorats, bromats i iodats en les posicions 8-, 8,8'- i 8,8',9,9',12,12'-.<sup>[29]</sup> Si bé aquests compostos halogenats van ser, en un inici, considerats inerts a reaccions de substitució, recentment Hawthorne i col·laboradors han demostrat que a partir del derivat hexaiodat és possible obtenir hexametilsubstitució.<sup>[30]</sup>

També se sap que una característica de la química del cobaltobis(dicarballur) és la relativa facilitat de formació de derivats amb ponts entre els àtoms de bor B8 i B8'. Així, per tractament de l'anió cobaltobis(dicarballur) amb  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2][\text{BF}_4]$ <sup>[25]</sup> o amb  $\text{AlCl}_3$ <sup>[31]</sup> en benzè s'obté una espècie amb un pont fenil entre les dues caixes de carborà (Figura 1.10).



**Figura 1.10** Estructura molecular del  $[\text{NMe}_4][8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2''-C}_6\text{H}_4\text{)-3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2}]$ .

Una nova via de funcionalització del  $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  en el vèrtex de bor B8 es basa en la formació del derivat zwitteriònic  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$  (**19**)<sup>[32]</sup> i posterior obertura de l'anell de dioxà amb una base de Lewis<sup>[33]</sup> (Figura 1.11).



**Figura 1.11** Funcionalització del vèrtex B8 mitjançant l'obertura de l'anell de dioxà.

L representa la base de Lewis.

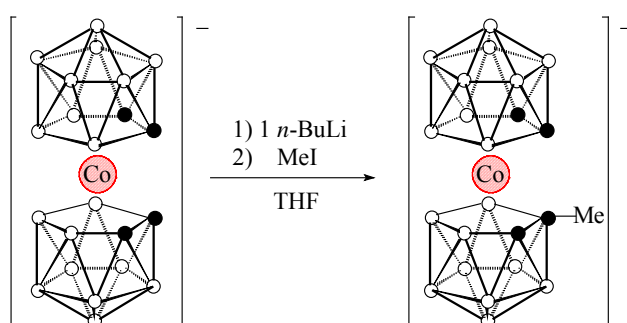
La síntesi de **19** es basa en el que es coneix com a substitució nucleofílica induïda electrofílicament (SNIE). Així, el tractament a reflux de **1** amb  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  en presència d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  i emprant 1,4-dioxà com a dissolvent produeix **19**. En aquesta reacció la presència d'àcid fort és essencial per a que es generi l'espècie electròfila responsable de produir l'eliminació de l'hidrogen terminal del vèrtex més ric en electrons, B8. Posteriorment, aquesta vacant en el vèrtex B8 és ocupada pel grup nucleòfil més abundant present en el medi, és a dir, pel dioxà. L'espècie generada, **19**, és un producte neutre ja que la càrrega negativa del clúster és compensada per la càrrega positiva que suporta l'àtom d'oxigen del dioxà.

El mètode general més emprat per la síntesi de derivats del cobaltobis(dicarbaborane) amb substituents en els àtoms de carboni consisteix en la preparació del corresponent *o*-carborà substituït, la seva degradació a 7,8-dicarba-*nido*-undecaborat(1-), seguit de la desprotonació per formar el dicarbaborane i, finalment, reacció amb el  $\text{CoCl}_2$ .<sup>[27]</sup> Però aquest mètode de síntesi requereix molt de temps doncs, consta de quatre passos, cada un dels quals s'ha de dur a terme en un baló de reacció diferent i implica almenys quatre purificacions. Tot plegat és extremadament lent i els rendiments obtinguts normalment són baixos. A més, aquest mètode només permet produir derivats del  $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-}$



$C_2B_9H_{11})_2]^-$  amb substituents idèntics a cada una de les caixes de carborà. Un altre inconvenient afegit és que no poden introduir-se grups funcionals que no suportin les condicions alcalines emprades durant la síntesi del cobaltobis(dicarballur).

Un mètode molt més recent per la síntesi de C-derivats es basa en la desprotonació del  $[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$  amb  $n-BuLi$  seguida de la reacció de substitució nucleofílica amb halurs d'alquil (Figura 1.12). Si bé aquest tipus de reacció és coneguda per l'*o*-carborà des de l'any 1963,<sup>[34]</sup> no ha estat fins el 1997 quan Chamberlin i col·laboradors<sup>[35]</sup> han demostrat per primer cop que també és viable pel cobaltobis(dicarballur). Aquest mètode alternatiu constitueix *a priori* un camí de síntesi molt més ràpid, ja que parteix del cosà com a material de partida enlloc del carborà. Aquest darrer treball indica que tant la síntesi de mono-C-derivats com la de di-C-derivats és possible. Seguint el mètode sintètic publicat només hem pogut obtenir els derivats disubstituïts.



**Figura 1.12** Mètode de síntesi de cobaltocarborans C-substituïts.

## 1.5 APLICACIONS

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

No obstant, un gran nombre d'aplicacions han estat desenvolupades fins a l'actualitat amb resultats molt satisfactoris.<sup>[36]</sup> Algunes d'aquestes aplicacions van lligades a les propietats dels clústers de bor, com són l'extraordinària hidrofobicitat dels anions dels

clústers polièdrics, l'enorme estabilitat de les espècies polièdriques degut a la seva "aromaticitat" i la gran capacitat dels clústers oberts per formar complexos metàl·lics tipus sandvitx. A continuació s'esmenten les aplicacions més rellevants:

### **En catàlisi:**

Els metal·locarborans es caracteritzen per tenir activitat catalítica front reaccions d'hidrogenació,<sup>[37]</sup> oligomerització,<sup>[38]</sup> reacció de doble sil·lilació<sup>[39]</sup> i addició de Kharasch de  $\text{CCl}_4$  a olefines.<sup>[40]</sup> Concretament, alguns roda- i rutenacarborans també s'han mostrat efectius en catàlisi homogènia en reaccions de ciclopropanació<sup>[41]</sup> i polimerització d'alquens.<sup>[42]</sup>

### **Com a dopant de polímers orgànics conductors, en membranes polimèriques de ESI i de ISFETs:**

El cobaltobis(dicarballur) també pot utilitzar-se com a agent dopant de polímers orgànics conductors, com poden ser les membranes de polipirrol. El cobaltobis(dicarballur) per ser un anió molt voluminós i deslocalitzar la càrrega negativa en 45 àtoms és poc nucleofílic. Aquesta propietat fa que quan l'anió s'utilitza com a dopant millora notablement l'estabilitat de tals membranes, especialment la seva resistència a la sobreoxidació.<sup>[43]</sup>

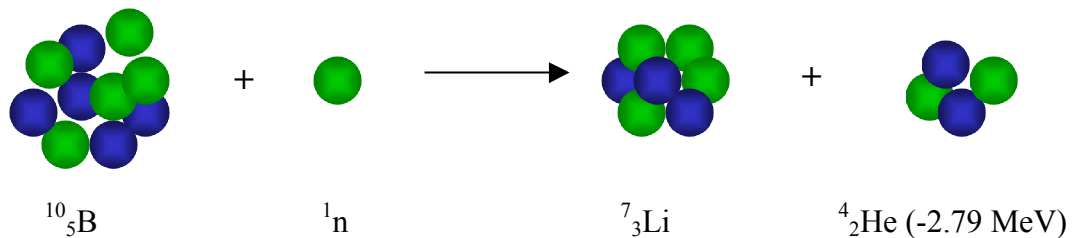
D'altra banda, aquestes membranes polimèriques dopades poden servir per a construir electròdes selectius d'ions<sup>[44]</sup> i ISFETs.<sup>[45]</sup>

### **En medicina:**

El fet de que els carborans i metal·locarborans siguin espècies inorgàniques d'elevada estabilitat en un ampli rang de condicions, doncs són relativament resistents al metabolisme en els mamífers i, a més, són substàncies benignes, generalment de baixa toxicitat, les fa ser substàncies de gran interès per aplicacions mèdiques de diagnosi i teràpia.

L'aplicació mèdica dels clústers de bor de la qual existeixen més publicacions científiques és el tractament anticancerígen conegut com a teràpia de captura de

neutrons per bor (BNCT: Boron Neutron Capture Therapy), que actualment està en fase d'assaigs clínics a USA, Japó i Europa.<sup>[46]</sup> El mètode es basa en la capacitat de l'isòtop de  $^{10}\text{B}$ , d'abundància natural 19.6%, d'absorbir neutrons lents d'una font externa i alliberar partícules  $\alpha$ . La tècnica consisteix en escollir una molècula rica en  $^{10}\text{B}$  i funcionalitzar-la de tal manera que arribi i s'acumuli preferentment en el tumor. La concentració terapèutica és de 20-35  $\mu\text{g } ^{10}\text{B}/\text{gram}$  de tumor.<sup>[47]</sup> Llavors s'irradia la zona amb un raig de neutrons lents. Quan l'àtom de  $^{10}\text{B}$  captura els neutrons es forma un nucli excitat de  $^{11}\text{B}^*$  que es fissiona generant ions  $^7\text{Li}^{3+}$  i  $^4\text{He}^{2+}$  (Figura 1.13). Aquestes partícules  $\alpha$  que es generen porten l'energia cinètica suficient per destruir les cèl·lules cancerígenes veïnes mentre que les cèl·lules sanes queden intactes.



**Figura 1.13** Esquema del procés de captura d'un neutró per part d'un àtom de bor.

Tot i que la investigació en BNCT s'ha encaminat al tractament de tumors malignes, aquesta teràpia pot aplicar-se a qualsevol malaltia que presenti un teixit localitzat. Un exemple és el tractament de l'artritis reumàtica que afecta a més de l'1% de la població adulta i és la causa més comú de la sinovitis inflamatòria crònica. L'aplicació de la captura de neutrons per bor pel tractament de l'artritis (BNCS: Boron Neutron Capture Synovectomy) s'ha proposat recentment.<sup>[48]</sup>

Per tal d'avaluar nous agents per BNCT com per a poder elaborar nous radiofàrmacs s'està utilitzant la tècnica de radiomarcatge de carborans. Així el clúster de bor es sotmet a un marcatge amb un radionúclid que pot ser  $^{125}\text{I}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{186}\text{Re}$ , etc. i s'estudia la seva distribució en el cos.<sup>[49]</sup>

També en el camp de la radiologia moderna troben aplicació els clústers de carborà. En concret, són els clústers de carborà iodats els que poden emprar-se com a agents de contrast en la tècnica de raigs X donada l'opacitat dels àtoms de iode davant aquest tipus de radiació.<sup>[50]</sup> Gairebé tots els orificis i vasos de l'organisme són susceptibles de

ser explorats per la injecció de medis de contrast radiopacs i, per tant, constitueix un valuós mètode de diagnosi si tenim en compte que entre el 75-80% de totes les exploracions estan relacionades amb el raigs X.

### **Pel tractament d'aigües residuals:**

L'aplicació pràctica més important dels metal·locarborans és l'ús d'aquests com a agents extractants de radionúclids d'aigües residuals procedents de centrals nuclears.<sup>[27]</sup>  
<sup>[51]</sup> Els residus líquids d'alta activitat (HLW) procedents de les centrals nuclears són solucions aproximadament 3M en HNO<sub>3</sub> i en NaNO<sub>3</sub> i contenen, en baixa concentració, nuclis de llarga vida mitja. Aquests nuclis són principalment emissors β/γ com: <sup>137</sup>Cs, <sup>79</sup>Se, <sup>99</sup>Tc, <sup>129</sup>I, <sup>93</sup>Zr, etc. o emissors α com els elements transurànids: <sup>237</sup>Np, <sup>238</sup>Pu, <sup>241</sup>Am, <sup>245</sup>Cm, etc.<sup>[52]</sup> i s'incorporen a blocs de vidre per posteriorment ser emmagatzemats en formacions geològiques profundes. Així s'aconsegueix que el residu permaneixi aïllat de les persones i del medi ambient. Aquest és el mètode considerat el més segur per a la seva evacuació.<sup>[53]</sup>

Ara bé, es pot reduir notablement el volum i la toxicitat dels residus abans de la seva vitrificació i emmagatzement definitiu si els actínids minoritaris i productes de fissió de vida llarga són separats selectivament dels residus d'alta activitat. Aquests radionúclids separats són llavors transformats (transmutats) en nuclis de vida més curta o estables en reactors nuclears avançats. Aquesta tecnologia basada en operacions de separació i transmutació es coneix amb el nom de Partitioning & Transmutation.

A més, alguns dels metalls recuperats poden ser reciclats, com és, per exemple, el cas del <sup>137</sup>Cs, el qual un cop extret pot ésser reutilitzat en radioteràpia i com a font de radiació γ per esterilitzar aliments i material mèdic.<sup>[54]</sup>

Una gran varietat de mètodes de separació basats predominantment en processos hidrometal·lúrgics han estat proposats, però el mètode més explotat fins al moment és l'extracció líquid-líquid, la qual requereix d'agents extractants selectius. La major part dels segrestants específics emprats són espècies orgàniques neutres com poden ser els èters corona, les malonamides, els calixarens,<sup>[55]</sup> els CMPO,... Tals compostos actuen

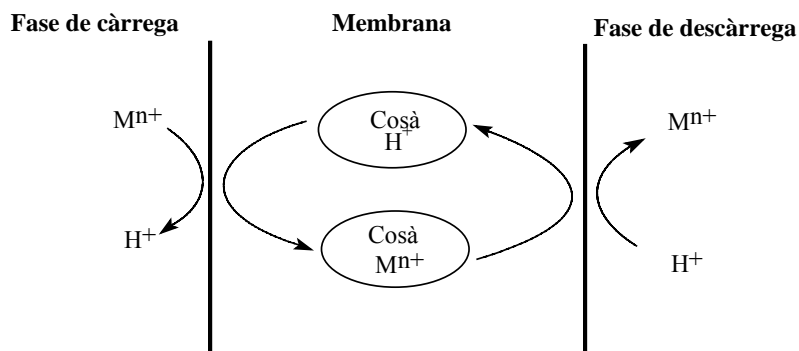
com a lligands neutres capaços de complexar fortament el radionúclid de la fase aquosa i facilitar així el seu transport a una fase orgànica immiscible. En aquest cas, un adequat nombre de contraions aniònics, principalment el nitrat, ha de seguir al catió a la fase orgànica.<sup>[56]</sup>

Una aproximació diferent en el desenvolupament d'agents extractants selectius va emergir ara farà uns 25 anys i es basa en l'ús de derivats del cobaltobis(dicarballur). Va ésser a la República Txeca on es va observar que aquest anió de naturalesa hidrofòbica es comportava com un extractant selectiu de  $^{137}\text{Cs}$ . Aquesta troballa va permetre recuperar aquest radionúclid per extracció del catió d'una fase aquosa 3M en àcid nítric<sup>[57]</sup> a una fase orgànica.<sup>[58]</sup> En aquest cas, l'anió extremadament hidrofòbic entra a la fase orgànica d'una moderada polaritat, seguit del catió menys hidratat, el de diàmetre més gran: el  $^{137}\text{Cs}$ . A més, des de principis dels anys 90 l'hexacloro derivat del cobaltobis(dicarballur) s'està emprant a Rússia a escala industrial per la separació del  $^{137}\text{Cs}^+$  i  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ .

Les propietats que fan que els derivats del cobaltobis(dicarballur) puguin emprar-se com extractants són la seva excepcional estabilitat tèrmica i química, tant als àcids forts com a agents oxidants; la seva elevada resistència a la radiació; l'elevada solubilitat dels anions bis(dicarballur) en dissolvents orgànics; i la seva compatibilitat amb la formació d'una matriu vítrica.

Els anions cobaltobis(dicarballur) a més d'emprar-se en tècniques d'extracció líquid-líquid com a extractants també poden ser implementats en membranes líquides suportades (SLM) per actuar de transportadors. Així, mitjançant un mecanisme de contratransport, l'anió cosà, dissolt en la fase orgànica de la membrana, fa de transportador o ionòfor de tal manera que, complexa selectivament radionúclids de la solució aquosa que ha d'ésser descontaminada, anomenada solució de càrrega, i els transporta a través de la membrana per tal d'ésser alliberats en una altra solució aquosa anomenada de descàrrega (Figura 1.14).

Derivats de l'anió cobaltobis(dicarballur) que incorporen anells aromàtics<sup>[27c,d]</sup> i polièters<sup>[27a,b,d]</sup> han resultat molt adequats en la seva aplicació en extracció de  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  i  $^{152}\text{Eu}$  a través de membranes líquides suportades.



**Figura 1.14** Esquema del mecanisme de contratransport en una SLM.

## 1.6 OBJECTIUS I JUSTIFICACIÓ DEL TREBALL

D'acord amb el què s'ha plantejat en els apartats anteriors, l'objectiu primordial d'aquesta tesi és estudiar la reactivitat dels diferents vèrtexs del cobaltobis(dicarballur). Per això es proposa dur a terme la síntesi i caracterització de nous cobaltocarborans amb substituents *exo*-clúster tant en els àtoms de carboni com en els vèrtexs de bor. Per a funcionalitzar els àtoms de carboni es proposa desenvolupar un mètode sintètic que es basi en utilitzar com a material de partida el cobaltobis(dicarballur), d'aquesta manera es pretén facilitar la síntesi de C-derivats del cosà ja que fins al moment la preparació d'aquests implicava un gran nombre de reaccions. Al seu torn, es proposa desenvolupar un mètode sintètic per derivatitzar les posicions B8 i B8' del cobaltobis(dicarballur). Es planteja també començar a estudiar l'aplicació d'aquests nous clústers de bor en el camp de l'extracció de radionúclids i com a dopants en polímers orgànics conductors de polipirrol.

## 1.7 BIBLIOGRAFIA

- [1] Mellor J. W.: *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, London, Longmans Green and Co., **1924**, 5.
- [2] Stock A., Massanez C.: *Ber.* **1912**, 45, 3539.
- [3] Lipscomb W. N.: *Boron Hydrides*, Benjamin, New York, **1963**.
- [4] Lipscomb W. N.: *Science* **1966**, 153, 373.
- [5] <http://www.nobel.se/chemistry>
- [6] (a) Grimes R. N.: *Carboranes*, Academic Press New York, **1971**. (b) Wade K.: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1. (c) Williams R. E.: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 67.

- [7] Wilkinson G., Stone F., Gordon A., Abel E. W.: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Oxford, New York: Pergamon, **1982**.
- [8] (a) Wade K.: *Electron Deficient Compounds*, Nelson, **1971**. (b) Williams R. E.: *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 210. (c) Mingos D. M. P.: *Nature, Phys. Sci.* **1972**, 236, 99. (d) Rudolph R. W.: *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446.
- [9] Adams R. M. (IUPAC, Nomenclature of Inorganic Boron Compounds): *Pure Appl. Chem.* **1972**, *30*, 683.
- [10] (a) Olah G. A., Prasash G. K. S., Williams R. E., Fidd L. E., Wade K.: *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, New York, **1987**. (b) Bregadze V. I.: *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 177. (c) Gimarc B. J., Zhao M.: *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 825.
- [11] (a) Schroeder H., Heying T. L., Reiner J. R.: *Inorg. Chem.* **1963**, *6*, 1092. (b) Sieckhaus J. F., Semenuk N. S., Knowles T. A., Schroeder H.: *Inorg. Chem.*, **1969**, *8*, 2452.
- [12] (a) Viñas C., Barberà G., Oliva J., Teixidor F., Welch A. J., Rosair G. M.: *Inorg. Chem.* **2001**, *40*(26), 6555. (b) Viñas C., Barberà G., Teixidor F.: *J. Organom. Chem.* **2002**, *642*, 16. (c) Barberà G., Viñas C., Teixidor F., Rosair G. M., Welch A. J.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3647.
- [13] Wiesboeck R. A., Hawthorne M. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1642.
- [14] Buchanan J., Hamilton E. M. J., Reed D., Welch A. J.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 677.
- [15] Hawthorne M. F., Young D. C., Andrews T. D., Hove D. V., Pilling R. L., Pitts A. D., Reinjes M., Warren L. F., Wegner P. A.: *J. Amer. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 879.
- [16] Hawthorne M. F., Young D. C., Wegner P. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1818.
- [17] Hawthorne M. F., Andrews T. D.: *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1965**, 443.
- [18] Hawthorne M. F., Pilling R. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3987.
- [19] Zalkin A., Templeton D. H., Hopkins T. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3988.
- [20] (a) Wing R. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5599. (b) Wing R. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4828.
- [21] (a) Zalkin A., Hopkins T. E., Templeton D. H.: *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1911. (b) Ruhle H. W., Hawthorne M. F.: *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2279 (c) Hansen F. V., Hazell R. G., Hyatt C., Stucky G. D.: *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 1210.
- [22] (a) Warren L. F., Hawthorne M. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4823. (b) Colquhoun H. M., Greenhough T. J., Wallbridge M. G. H.: *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 1019. (c) Colquhoun H. M., Greenhough T. J., Wallbridge M. G. H.: *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 322.
- [23] (a) Colquhoun H. M., Greenhough T. J., Wallbridge M. G. H.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 619. (b) Do Y., Kang H. C., Knobler C. B., Hawthorne M. F.: *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2348. (c) Hamilton E. J. M., Welch A. J.: *Polyhedron* **1990**, *9*, 2407.
- [24] (a) Spencer J. L., Green M., Stone F. G. A.: *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 1178. (b) Colquhoun H. M., Greenhough T. J., Wallbridge M. G. H.: *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1977**, 737.
- [25] Francis J. N., Jones C. J., Hawthorne M. F.: *J. Amer. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4878.
- [26] Viñas C., Pedrajas J., Bertran J., Teixidor F., Kivekäs R., Sillanpää R.: *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2482.
- [27] (a) Viñas C., Gómez S., Bertran J., Teixidor F., Dozol J. F., Rouquette H.: *Chem. Comm.* **1998**, 191. (b) Viñas C., Gómez S., Bertran J., Teixidor F., Dozol J. F., Rouquette H.: *Inorg. Chem.* **1998**, *43*(14),

3640. (c) Viñas C., Bertran J., Gómez S., Teixidor F., Sillanpää R., Kivekäs R., Dozol J. F., Rouquette H.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 17, 2849. (d) Viñas C., Gómez S., Bertran J., Teixidor F., Barron J., Kivekäs R., Sillanpää R., Dozol J. F., Rouquette H.: *J. Organomet. Chem.* **1999**, 581, 188.
- [28] (a) Churchill M. R., Gold K., Francis J. N., Hawthorne M. F.: *J. Amer. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1222. (b) Plešek J., Heřmánek S.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1995**, 60, 1297. (c) Franken A., Plešek J., Nachtigal C.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, 62, 746. (d) Sivaev I. B., Bregadze V. I.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, 64, 783.
- [29] Matel L., Macásek F., Rajec P., Heřmánek S., Plešek J.: *Polyhedron* **1982**, 1, 511.
- [30] Mortimer M. D., Knobler C. B., Hawthorne M. F.: *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5750.
- [31] Plešek J., Heřmánek S.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1998**, 43, 1325.
- [32] Plešek J., Heřmánek S., Franken A., Císařová I., Nachtigal C.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, 62, 47.
- [33] (a) Selucký P., Plešek J., Rais J., Kyrs M., Kadlecova L.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1991**, 149(1), 131. (b) Sivaev B. I., Starikova Z. A., Sjöberg S., Bregadze V. I.: *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 1. (c) Plešek J., Grüner B., Heřmánek S., Báča J., Mareček V., Jänchenová J., Lhotský A., Holub K., Selucký P., Rais J., Císařová I., Čáslavský J.: *Polyhedron* **2002**, 21, 975. (d) Grüner B., Plešek J., Báča J., Císařová I., Dozol J. F., Rouquette H., Viñas C., Selucký P., Rais J.: *New J. Chem.* **2002**, 26, 1519.
- [34] Heying T. L., Ager J. W. Jr., Clark S. L., Alexander R. P., Papetti S., Reid J. A., Trotz S. I.: *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 1097.
- [35] Chamberlin R. M., Scott B. L., Melo M. M., Abney K. D.: *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 809.
- [36] (a) Plešek J.: *Chem. Rev.* **1992**, 92, 269. (b) Grimes R. N.: *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200, 773.
- [37] (a) Behnken P. E., Belmont J. A., Busby D. C., Delaney M. S., King III R. E., Kreimendahl C. W., Marder T. B., Wilczynski J. J., Hawthorne M. F.: *J. Amer. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3011. (b) Belmont J. A., Soto J., King III R. E., Donaldson A. J., Hewes J. D., Hawthorne M. F.: *J. Amer. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7475. (c) Kang H. C., Hawthorne M. F.: *Organometallics* **1990**, 9, 2327. (d) Teixidor F., Flores M. A., Viñas C., Kivekäs R., Sillanpää R.: *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2388. (e) Viñas C., Flores M. A., Núñez R., Teixidor F., Kivekäs R., Sillanpää R.: *Organometallics* **1998**, 17, 2278. (f) Teixidor F., Flores M. A., Viñas C., Sillanpää R., Kivekäs R.: *Organometallics* **1998**, 17, 4675. (g) Teixidor F., Flores M. A., Viñas C., Kivekäs R., Sillanpää R.: *J. Amer. Chem. Soc.* **2000**, 122(9), 1963.
- [38] Crowther D. J., Baenziger N. C., Jordan R. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1455.
- [39] (a) Kang Y., Lee J., Kong Y. K., Kang S. O., Ko J.: *Chem. Commun.* **1998**, 2343. (b) Kang Y., Lee J., Kong Y. K., Kang S. O., Ko J.: *Organometallics* **2000**, 19, 1722.
- [40] Simal F., Sebille S., Demonceau A., Noels A. F., Núñez R., Abad M., Teixidor F., Viñas C.: *Tetrah. Letters* **2000**, 41, 5347.
- [41] (a) Demonceau A., Simal F., Noels A. F., Viñas C., Núñez R., Teixidor F.: *Tetrah. Letters* **1997**, 38(23), 4079. (b) Demonceau A., Simal F., Noels A. F., Viñas C., Núñez R., Teixidor F.: *Tetrah. Letters* **1997**, 38(45), 7879. (c) Tutusaus O., Delfosse S., Demonceau A., Noels A. F., Núñez R., Viñas C., Teixidor F.: *Tetrah. Letters* **2002**, 43, 983.
- [42] Tutusaus O., Delfosse S., Simal F., Demonceau A., Noels A. F., Núñez R., Viñas C., Teixidor F.: *Inorg. Chem. Comm.* **2002**, 5(11), 941.



- [43] (a) Masalles C., Borrós S., Viñas C., Teixidor F.: *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1199. (b) Masalles C., Borrós S., Viñas C., Teixidor F.: *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 449. (c) Masalles C., Llop J., Teixidor F.: *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 826.
- [44] (a) Masalles C., Borrós S., Viñas C., Teixidor F.: *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 372, 513. (b) Masalles C., Teixidor F., Borrós S., Viñas C.: *J. Organom. Chem.* **2002**, 657, 239.
- [45] Zine N., Bausells J., Ivorra E., Aguiló J., Zabala M., Teixidor F., Viñas C., Errachid A.: *Sensors and Actuators B*, **2003**, *91*, 76.
- [46] (a) Soloway A. H., Zhuo J. C., Rong F. G., Lunato A. J., Ives D. H., Barth R. F., Anisuzzaman A. K. M., Barth C. D., Barnum B. A.: *J. Organometal. Chem.* **1999**, *581*, 150. (b) Hawthorne M. F.: *Mol. Med. Today* **1998**, *4*, 174. (c) Hawthorne M. F., Maderna A.: *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3421.
- [47] (a) Hawthorne M. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 950. (b) Soloway A. H., Tjarks W., Barnum B. A., Rong F. G., Barth R. F., Codogni I. M., Wilson J. G.: *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1515.
- [48] Valliant J. F., Guenther K. J., King A. S., Morel P., Schaffer P., Sogbein O. O., Stephenson K. A.: *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *232*, 173.
- [49] Winberg K. L., Barberà G., Eriksson L., Teixidor F., Tolmachev V., Viñas C., Sjöberg S.: *J. Organomet. Chem.* **2003**, 1.
- [50] (a) Grainger R. G. Br.: *J. Radiol.* **1982**, *55*, 649. (b) Katzberg R.W.: *The Contrast Media Manual*, Williams&Williams, Baltimore, MD, **1992**. (c) Barberà G., Teixidor F., Viñas C., Sillanpää R., Kivekäs R.: *European J. Inorg. Chem.* **2003**, 1511.
- [51] Pannel K. H., Kalsotra B. L., Parkanyi C.: *J. Heterocyclic Chem.* **1978**, *15*, 1057.
- [52] Lefevre J.: *Techniques de l'Ingénieurs-Mécanique et Chauleur* B8 II, **1990**, B 36600-1 à 3361-10.
- [53] *Revue Générale Nucléaire* **1992**, 5 September-October.
- [54] Reilly S. D., Mason C. F. V., Smith P. H.: *Cobalt(III) Dicarbollide: a potencial <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr waste extraction agent*, Report LA-11695, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM **1990**.
- [55] (a) Ungaro R., Casnati A., Ugozzoli F., Pochini A., Dozol J. F., Hill C., Rouquette H.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1506. (b) Hill C.: *Tesi Doctoral, Université Louis Pasteur de Strasbourg* **1994**. (c) Hill C., Dozol J. F., Rouquette H., Eymard S., Tournois B.: *J. Membrane Sci.* **1996**, *114*, 73. (d) Dozol J. F., López Calahorra F., Mckerverey A., Böhmer V., Ungaro R., Schwing M. J., Arnaud F., Reinhoudt D., Wipff G.: *Fourth Conference of the European Commission on the Management and Disposal of Radioactive Waste*, European Commission, Book of Abstracts, **1996**, 23. (e) Asfari Z., Nierlich M., Thuéry P., Lamare V., Dozol J. F., Leroy M., Vicens J.: *An. Quím.* **1996**, *92*, 260.
- [56] (a) Horwitz E. P., Kalina D. G., Diamond H., Vandergrift G., Schultz W. W.: *Solvent Extr. Ion Exch.* **1985**, *3*, 75. (b) Kaw J. D., Brewer K. N., Herbst R. S., Todd T. A., Wood D. J.: *Waste Manage* **1999**, *19*, 27.
- [57] Selucký P., Base K., Plešek J., Heřmánek S., Rais J. Czech. Patent 215 282, 1986: *Chem. Abstr.* **1986**, *104*, 186637g.
- [58] (a) Rais J., Selucký P.: *Nucleon* **1992**, *1*, 17. (b) Hurlburt P. K., Miller R. L., Abney K. D., Foreman T. M., Butcher R. J., Kinkead S. A.: *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5215.

# **RESUM GLOBAL**

## 2. RESUM GLOBAL

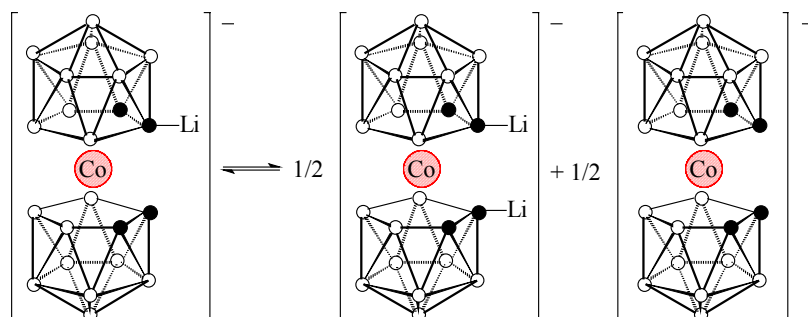
### 2.1 COBALTOCARBORANS SUBSTITUÏTS EN ELS ÀTOMS DE CARBONI

#### 2.1.1 Síntesi de cobaltocarborans substituïts amb P(III) en els àtoms de carboni

Si bé tots els C-derivats del cobaltobis(dicarballur) coneguts fins al moment han estat sintetitzats pel mètode convencional a partir de l'*o*-carborà,<sup>[1]</sup> la publicació recent<sup>[2]</sup> d'una nova ruta sintètica molt més ràpida, basada en la modificació directa del cobaltobis(dicarballur), ha despertat el nostre interès el qual a l'inici es centrà en l'obtenció de mono-C-derivats. Com a substituents s'ha pensat amb fosfines ja que el fòsfor per ser un element ric en electrons pot ajudar a la complexació de metalls.

Segons aquesta publicació el mètode sintètic per obtenir el monoderivat és molt senzill doncs, la mescla estequiomètrica 1/1 de Cs[3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]/*n*-BuLi seguida d'un lleuger excés de MeI en THF produeix, única i exclusivament, el monoderivat Cs[3,3'-Co(1-Me-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)] amb un 83% de rendiment. Ara bé, a l'intentar reproduir la reacció als nostres laboratoris, la reacció no procedia exactament com els autors deien doncs, l'addició de la quantitat de *n*-BuLi estequiomètrica i precisa (1:1) ens portà a una barreja del producte disubstituït i material de partida sense reaccionar.

Es creu que el motiu pel qual això passa és degut a que, igual com passa amb l'*o*-carborà,<sup>[3]</sup> l'espècie monolitiada no existeix en solució com a espècie discreta sinó que es troba en equilibri amb l'espècie dilitiada i la de partida:

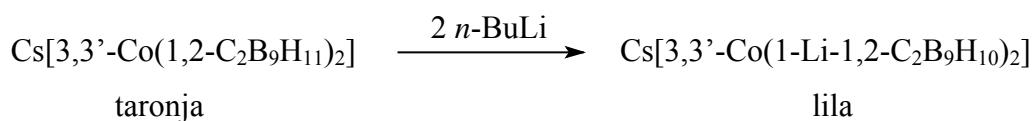


**Figura 2.1** Equilibri entre l'espècie mono i dilitiada.

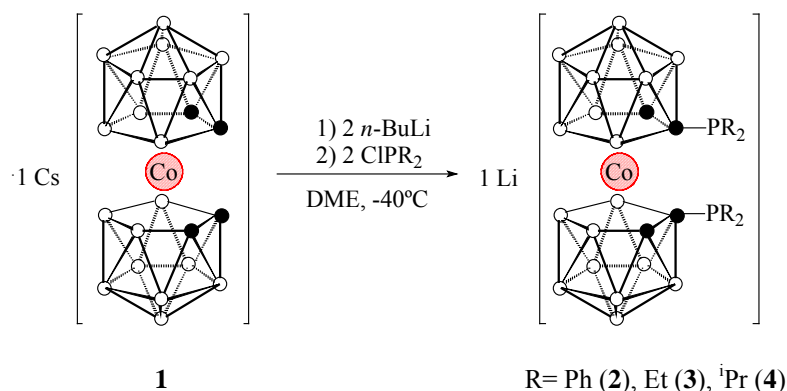
Donat que la relació estequiomètrica 1:1 genera el producte disubstituint, degut a aquest suposat equilibri entre l'espècie mono i dilitiada, ens plantejarem anar a afavorir l'espècie dilitiada per tal d'augmentar el rendiment del compost disubstituint.

Molts esforços s'han realitzat per trobar les condicions òptimes de reacció i, s'ha arribat a la conclusió que l'estequiometria més idònia per afavorir la disubstitució és la 1:2:2 de Cs[3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]/*n*-BuLi/halur de fosfina, el millor dissolvent és el 1,2-dimetoxietà (DME), ja que en algun cas produeix la precipitació del producte final del cru de reacció, i la millor temperatura de reacció és -40°C.

Aquestes condicions de reacció han permès sintetitzar tota una nova família de carboni fosfino derivats a partir del Cs[3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] (**1**). Així a la solució inicialment taronja de la sal de cesi de **1** en DME a -40°C, s'addicionen dos equivalents de *n*-BuLi. En aquest moment el color de la solució és lila fosc, color que s'associa a l'espècie dilitiada:



Aquest color canvia ràpidament a vermell per addició a baixa temperatura de dos equivalents d'halur de fosfina. S'han emprat les clorofosfines: ClPPh<sub>2</sub>, ClPEt<sub>2</sub>, ClP<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub> i Cl<sub>2</sub>PPh, les quals han portat a la formació dels derivats **2**, **3**, **4** i **5**.

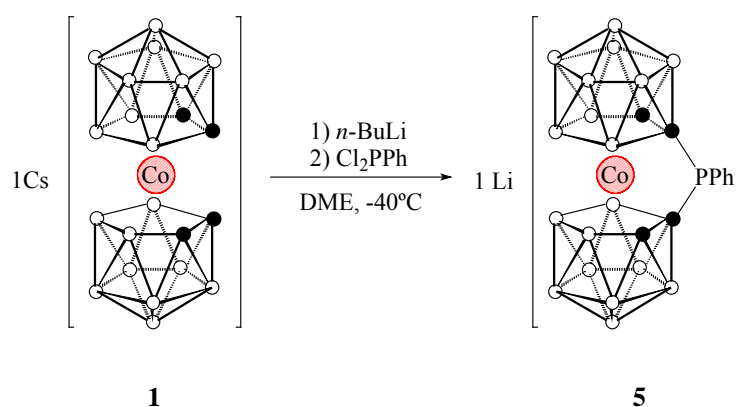


**Figura 2.2** Procediment de síntesi de cobaltocarborans C-disubstituints.

Si bé **2** s'obté pur al precipitar del medi de reacció, **3**, **4** i **5** han estat purificats per cromatografia en columna emprant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (75/25) com a eluent. Per a afavorir la seva obtenció en forma de sòlids s'ha precipitat la sal de cesi o de tetrametilamoni

d'aquests compostos per dissolució de la sal de liti en EtOH i addició d'una solució aquosa concentrada de CsCl o  $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ . Els productes **2**, **3**, **4** i **5** s'obtenen amb un rendiment del 96, 62, 67 i 87% respectivament. Com pot observar-se el rendiment és més alt per les clorofosfines d'aril.

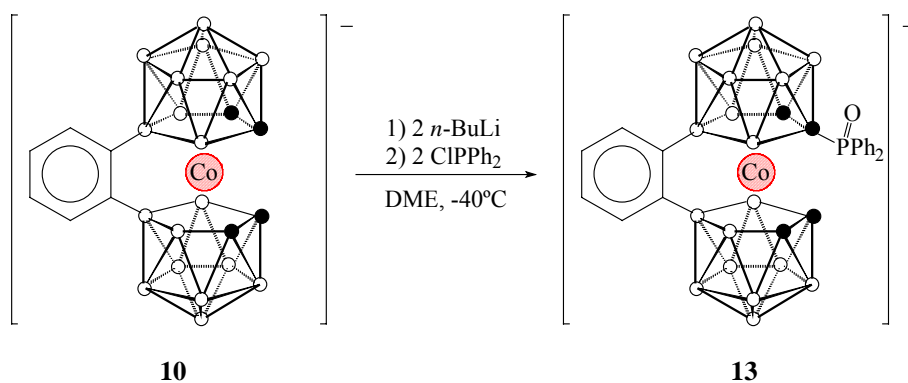
És d'interès remarcar que la reacció amb la diclorofosfina condueix a la formació de **5**, compost en el qual la fosfina es troba fent de pont pinçant les dues unitats  $\text{C}_2\text{B}_9$  (Figura 2.3).



**Figura 2.3** Procediment de síntesi de cobaltocarborans amb pont fosfino.

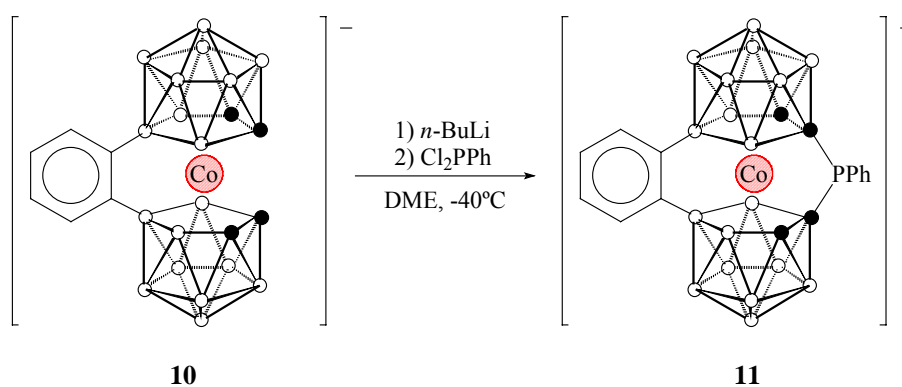
Un cop vist que fent servir  $\text{Cs}[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  (**1**) com a material de partida el compost disubstituint es genera tant emprant la relació 1:1 com la 1:2, la qüestió que s'ha plantejat és si es pot obtenir el derivat monosubstituint sobre els carbonis del clúster. Per això s'ha emprat com a producte de partida el  $\text{Cs}[8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2''-C}_6\text{H}_4\text{)-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$  (**10**). Aquest compost té les posicions B8 i B8' substituïdes per un pont fenil, fet que dóna rigidesa al conjunt de la molècula evitant la lliure rotació de les dues unitats dicarballur, i *a priori* sembla que pot afavorir la monosubstitució per efectes estèrics.

Així, la reacció d'aquest compost **10** amb dos equivalents de *n*-BuLi i dos equivalents de  $\text{ClPPh}_2$  ha conduït a la formació de l'espècie monosubstituída **13** com a producte majoritari. Aquest compost s'obté amb un rendiment del 65% després de purificació en columna cromatogràfica usant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  (8/2) com a eluent. Fins i tot s'han forçat les condicions de reacció incrementant el nombre d'equivalents de clorodifenilfosfina per sobre de cinc i elevades temperatures per tal de dirigir la reacció cap a la disubstitució, però això no s'ha aconseguit.



**Figura 2.4** Esquema de síntesi del compost **13**.

De la reacció del compost **10** amb *n*-BuLi i Cl<sub>2</sub>PPh (Figura 2.5) s'obté un sòlid que presenta dues ressonàncies a 77.26 i a 73.24 ppm en l'espectre de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN. Aquestes dues ressonàncies corresponen a dos productes diferents donat que els senyals no són de la mateixa intensitat i l'espectre de bor també és molt clar en aquest sentit. Malauradament, no s'han pogut separar els dos productes per cromatografia però, a partir d'una mescla de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexà s'han obtingut cristalls que han permès resoldre l'estructura cristal·lina d'un dels dos productes, el majoritari, el qual s'ha anomenat compost **11** (Figura 2.15). Donat que en la bibliografia no se'n troba cap cas, **11** representa el primer exemple de cobaltocarbora en el que l'unió de les dues unitats C<sub>2</sub>B<sub>9</sub> és simultàniament a través dels àtoms de bor i dels àtoms de carboni.



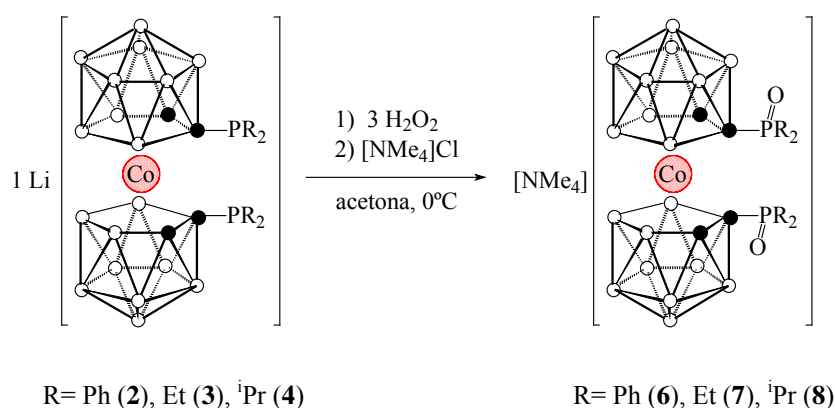
**Figura 2.5** Esquema de síntesi del compost **11**.

### 2.1.2 Síntesi de cobaltocarborans substituïts amb P(V) en els àtoms de carboni

Un cop sintetitzats aquests cobaltocarborans que incorporen fosfines en els carbonis del clúster, s'ha procedit a l'obtenció dels corresponents òxids de fosfina, els quals es creu

que són més convenients per a l'extracció de radionúclids doncs les fosfines no són compatibles en condicions d'àcid fort com a conseqüència de la seva basicitat.

La reacció d'oxidació s'ha realitzat dissolent un equivalent del compost de fòsfor en estat d'oxidació +3 en acetona i addicionant lentament, a 0°C, tres equivalents d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.1 M. Si bé la reacció d'oxidació és rapidíssima, apreciànt-se en la majoria dels casos un canvi pràcticament instantani a color lilós associat a la forma oxidada, per assegurar la completa oxidació es deixa un temps de reacció més llarg comprès entre ½ i 4 h. Posteriorment s'addiciona una solució aquosa de clorur del catió amb el qual es vol precipitar els derivats de P(V). Seguint aquest procediment si partim de **2**, **3**, **4**, **5** i **11**, obtenim **6**, **7**, **8**, **9** i **12** amb rendiments d'entre el 83 al 99%, per tant amb una conversió pràcticament quantitativa.



**Figura 2.6** Esquema general d'obtenció d'òxids de fosfina.

L'espècie **13** s'ha obtingut directament en forma oxidada de la seva síntesi i per això al tractar **13** amb H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no s'ha observat cap canvi en el seu espectre de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. Això indica que l'entorn que presenta l'àtom de fòsfor en **13** el fa molt més sensible a l'aire i a l'oxidació que no pas la resta de compostos els quals requereixen d'un agent oxidant per a passar a òxid de fosfina. Això s'explica perquè a l'obtenir-se només la monosubstitució, només hi ha un àtom ric en electrons enllaçat a un dels carbonis i és per aquest enllaç per on es dissipa la càrrega negativa del clúster fent que el fòsfor esdevingui més nucleòfil i, per tant, més susceptible a l'atac de l'oxigen.

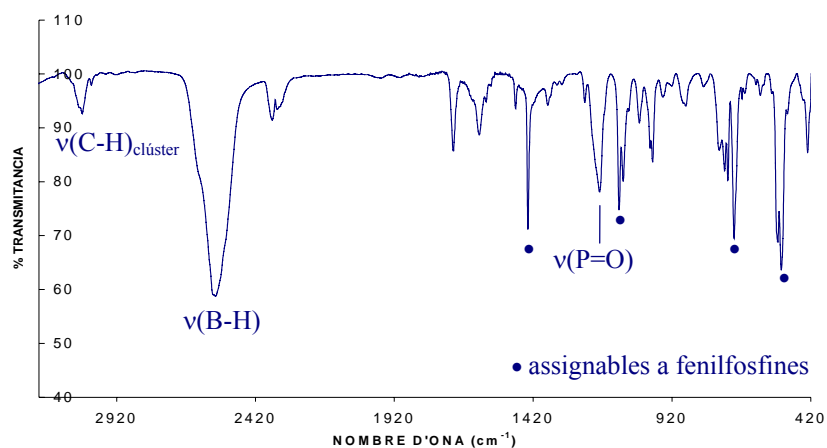
### 2.1.3 Caracterització de cobaltocarborans substituïts amb P(III) i P(V) en els àtoms de carboni

La caracterització de tots aquests nous cobaltocarborans s'ha efectuat per espectroscòpia d'infraroig, per ressonància magnètica nuclear de  $^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  i  $^{31}\text{P}$ , per anàlisi elemental, per espectrometria de masses (MALDI-TOF) i, en alguns casos, per difracció de raigs X.

#### IR

Els espectres d'infraroig s'han enregistrat en el rang de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  en pastilla de KBr. Aquesta tècnica dona informació principalment de la zona  $2610$ - $2552\text{ cm}^{-1}$ , ja que en aquesta zona apareix una absorció molt ampla i intensa característica de la vibració de tensió de l'enllaç B-H.

La freqüència de vibració dels enllaços C-H dels carbonis del clúster,  $\nu(\text{C-H})_{\text{clúster}}$ , que s'han mantingut inalterats després de la incorporació de substituents, apareixen entre  $3065$  i  $3013\text{ cm}^{-1}$ . Els complexos precipitats amb tetrametilamoni presenten les bandes característiques d'aquest catió a  $1485\text{ cm}^{-1}$  i a  $945\text{ cm}^{-1}$ . També podem observar en els espectres tota una sèrie de bandes intenses, entre  $1463$  i  $432\text{ cm}^{-1}$ , assignables a les fosfines. Una altra característica a remarcar és que pels compostos en els quals el fòsfor presenta enllaç amb l'oxigen veiem entre  $1111$  i  $1212\text{ cm}^{-1}$  una banda assignable a la vibració de l'enllaç  $\nu(\text{P=O})$ . Tot això es pot apreciar a la Figura 2.7, on es mostra l'espectre d'IR del compost **6**.



**Figura 2.7** Espectre d'IR del compost **6**.



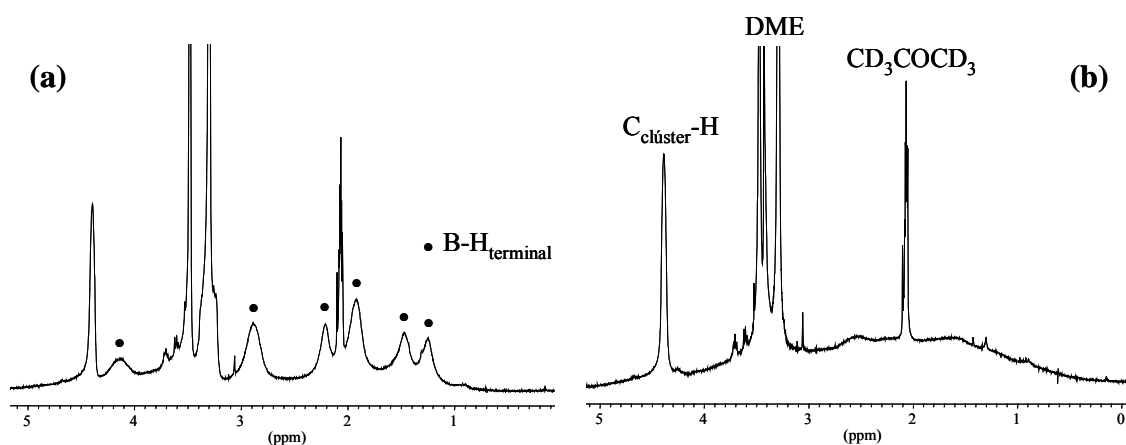
## <sup>1</sup>H-RMN

En els espectres de <sup>1</sup>H-RMN, enregistrats en acetona deuterada, es poden observar els hidrògens del clúster, tant els units a bor com els units a carboni, els hidrògens dels grups *exo*-clúster i, els hidrògens del catió tetrametilamoni en els compostos aniònics que s'han precipitat amb aquest catió. Aquest catió presenta un senyal característic proper a 3.4 ppm.

Analitzant amb deteniment els espectres dels compostos de l'**1** al **13**, s'observa que tots els dicarballurs amb disubstitució, ja siguin de P(III) o P(V), presenten una única banda ampla corresponent als hidrògens units a l'àtom carboni del clúster; els anions dicarballurs amb pont fenilfosfina, ja siguin derivats d'**1** o del **10**, presenten dos senyals diferents de C<sub>clúster</sub>-H i, en tercer i últim cas, el cobaltocarborà monosubstituït presenta tres senyals corresponents als tres hidrògens enllaçats a carboni que no s'han substituït. Això és coherent amb la simetria d'aquests compostos.

Com a dada significativa s'aprecia una tendència general, pel cas dels derivats disubstituïts de P(V), que consisteix en el desplaçament dels pics dels C<sub>clúster</sub>-H cap a camp més baix respecte dels anàlegs de P(III), així mentre la ressonància dels hidrògens units a carboni en l'espècie de P(III) apareix aproximadament a 4 ppm, en els anàlegs de P(V) aquests hidrògens ressonen al voltant de 6 ppm.

Pel que fa als hidrògens units a bor, hidrògens terminals, aquests apareixen en l'interval comprès entre 4.8 i 0.9 ppm. En la següent figura es comparen els espectres de <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-RMN i <sup>1</sup>H-RMN del compost **2** en la zona dels hidrògens terminals. S'observa una gran diferència entre ambdós espectres. A l'espectre de <sup>1</sup>H aquests hidrògens apareixen com una curvatura de la línia de base degut a l'acoblament de l'àtom d'hidrogen amb el <sup>11</sup>B (I=3/2) que fa dividir el senyal en quatre d'igual intensitat i a l'acoblament de l'àtom d'hidrogen amb el <sup>10</sup>B (I=3) que fa dividir el senyal en set d'igual intensitat. A l'espectre de <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} les bandes es resolen millor apareixent com a singlets amples.



**Figura 2.8** (a) Espectres de  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN i (b)  $^1\text{H}$ -RMN del compost **2** en la zona dels hidrògens terminals.

En quant als fragments *exo*-clúster, en els compostos **2**, **5**, **6**, **9**, **11**, **12** i **13** apreciem els hidrògens aromàtics dels fenils enllaçats a les fosfines entre 8.3 i 7.3 ppm en forma de multiplet. Quan el fenil es troba fixat per dues posicions als àtoms de bor del clúster, B8 i B8', aquests hidrògens de l'anell ressonen a camp lleugerament més alt, entre 6.7 i 6.8 ppm que els dels anells de les fosfines (marcats en negreta a la taula). S'observa també que els hidrògens aromàtics dels fenils enllaçats a les fosfines es desplacen a camp més baix quan el fòsfor s'oxida de P(III) a P(V). En els compostos que tenen el fenil enclat per dues posicions als àtoms de bor el desplaçament químic d'aquests no es modifica al passar de P(III) a P(V) mentre que, els grups fenil enllaçats a l'àtom de fòsfor es desplaça cap a camp més baix. En els espectres dels compostos **3**, **4**, **7** i **8** veiem els hidrògens dels metils i metilens en forma de multiplet.

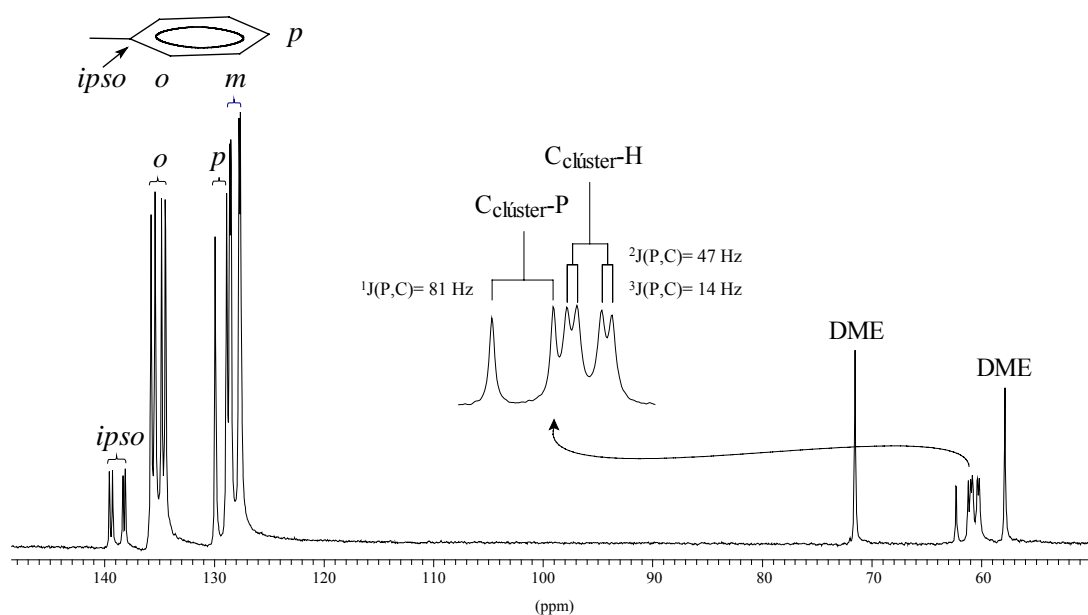
Compost	$\delta$ $^1\text{H}_{\text{aromàtics}}$ (ppm)
<b>2</b>	7.76, 7.54, 7.46, 7.31
<b>5</b>	7.64-7.49
<b>6</b>	8.29-7.31
<b>9</b>	8.02, 7.95, 7.73, 7.62, 7.62
<b>10</b>	<b>6.76</b>
<b>11</b>	7.69, 7.48, <b>6.80</b>
<b>12</b>	8.07, 7.88, 7.69, 7.58, <b>6.84</b>
<b>13</b>	8.14, 7.92, 7.58, 7.48, <b>6.75</b> , <b>6.66</b>

**Taula 2.1** Desplaçament químic dels hidrògens aromàtics en l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN

En general, els carbonis del clúster s'observen en l'espectre de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN amb menor intensitat si comparem amb els carbonis dels grups *exo*-clúster. Evidentment, la naturalesa dels substituents que s'incorporen en els carbonis del clúster influeixen en el desplaçament químic d'aquests, apareixent en el rang comprès entre 63 i 43 ppm pels compostos del **2** al **13**. En alguns casos, **2**, **3** i **4**, veiem el desdoblament del pic corresponent al  $\text{C}_{\text{clúster-H}}$  per efecte del fòsfor, sent  $^2\text{J}(\text{P,C}) \sim 66\text{-}47$  Hz i  $^3\text{J}(\text{P,C}) \sim 14\text{-}7$  Hz. A més, quan veiem el carboni enllaçat directament al  $^{31}\text{P}$  també observem el seu acoblament a un enllaç amb el fòsfor:  $^1\text{J}(\text{P,C}) \sim 85\text{-}74$  Hz. La Figura 2.9 exemplifica l'espectre de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN d'aquest tipus de compostos.

Els carbonis de les fenilfosfines els trobem en la zona típica d'aromàtics, entre 139.1 i 127.3 ppm. Podem diferenciar clarament els carbonis *ipso*, *orto*, *meta* i *para* de l'anell aromàtic així com el seu acoblament a l'àtom de fòsfor. S'observa clarament la no equivalència dels grups  $\text{PPh}_2$  possiblement per efectes estèrics. En els anions dicarballurs **11**, **12** i **13** pot fer-se la distinció entre els carbonis aromàtics del fenil unit al B8, B8' i els fenils de les fosfines gràcies a que els seus desplaçaments químics estan suficientment separats en l'escala de ppm, ressonen a 128 i a 124 ppm. En aquests compostos l'assignació d'aquests pics s'ha fet per comparació amb el producte de partida, el **10**.



**Figura 2.9** Espectre de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del compost **2**.

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

Els 18 àtoms de bor dels cobaltocarborans derivats del  $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  (**1**), compostos **2-9**, apareixen entre 9 i -22 ppm en els espectres de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN. En els espectres de  $^{11}\text{B}$ -RMN cada senyal apareix com a doblet degut a l'acoblament del bor amb l'hidrogen terminal al qual es troba enllaçat.

Pels cobaltocarborans derivats del  $[8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2''-C}_6\text{H}_4\text{)-3,3'-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$  (**10**), compostos **11-13**, veiem una ressonància a camp baix, 26 ppm, que no es desdobra. Aquest fet permet assignar-la als bors B8, B8' que no disposen d'hidrogen terminal units a ells.

**<sup>31</sup>P-RMN**

La ressonància magnètica nuclear de  $^{31}\text{P}$  és una tècnica de gran utilitat ja que reflecteix clarament el canvi d'estat d'oxidació del P(III) a P(V), a la vegada que dóna informació sobre la puresa del producte.

Compost de P(III)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	Compost de P(V)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\Delta\delta$
<b>2</b>	23.48	<b>6</b>	34.69	+11.21
<b>3</b>	18.96	<b>7</b>	54.89	+35.93
<b>4</b>	46.82	<b>8</b>	61.28	+14.46
<b>5</b>	70.37	<b>9</b>	34.64	-35.73
<b>11</b>	73.24	<b>12</b>	35.65	-37.59
<b>13</b>	29.92	<b>13</b>	29.92	0

**Taula 2.2** Desplaçament químic dels àtoms de fòsfor en l'espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

Els espectres de  $^{31}\text{P}$ -RMN dels compostos **2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12** i **13** mostren una única ressonància indicant que són isomèricament purs.

Si comparem entre les espècies disubstituídes, **2, 3** i **4**, la posició del pic en l'espectre depèn clarament de quina és la fosfina unida *exo*-clúster. Observar la Taula 2.2 on es

l·listen els valors experimentals. En aquests casos l'oxidació dels àtoms de fòsfor provoca un desplaçament del senyal d'entre 11 a 36 ppm cap a camp més baix.

Curiosament succeeix un efecte contrari quan la fosfina fa de pont entre ambdós clústers  $C_2B_9$ . En aquests casos, **5** i **11**, el canvi d'estat d'oxidació del fòsfor (III a V) fa que aquest ressoni unes 40 ppm cap a camp més alt. Aquest desplaçament segurament s'atribueix al pinçament de la fosfina i òbviament no és degut al bloqueig del fenil entre les posicions B8 i B8' doncs **5** no conté aquesta protecció i pateix el mateix efecte.

Grim i McFarlane,<sup>[4]</sup> Maier,<sup>[5]</sup> Fluck i Lorenz<sup>[6]</sup> varen trobar unes equacions empíriques que permeten calcular el desplaçament químic del  $^{31}P$  per fosfines primàries, secundàries i terciàries orgàniques amb un error (1-2 ppm) similar al de la mesura. Per fosfines terciàries ( $PR_3$ ,  $PR_2R'$  ó  $PRR'R''$ ) l'equació és la següent:

$$\delta_p = -62 + \sum_{n=1}^3 (\sigma_p)_R$$

on  $(\sigma_p)_R$  són constants que representen la contribució al desplaçament químic del  $^{31}P$  de cada substituent enllaçat a l'àtom de fòsfor i que són característiques per cada substituent.

Com que els compostos **2**, **3**, **4** i **5** són fosfines terciàries de les que coneixem el desplaçament químic, aplicant l'equació podem trobar la contribució del clúster  $[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$  al desplaçament químic d'aquestes fosfines.

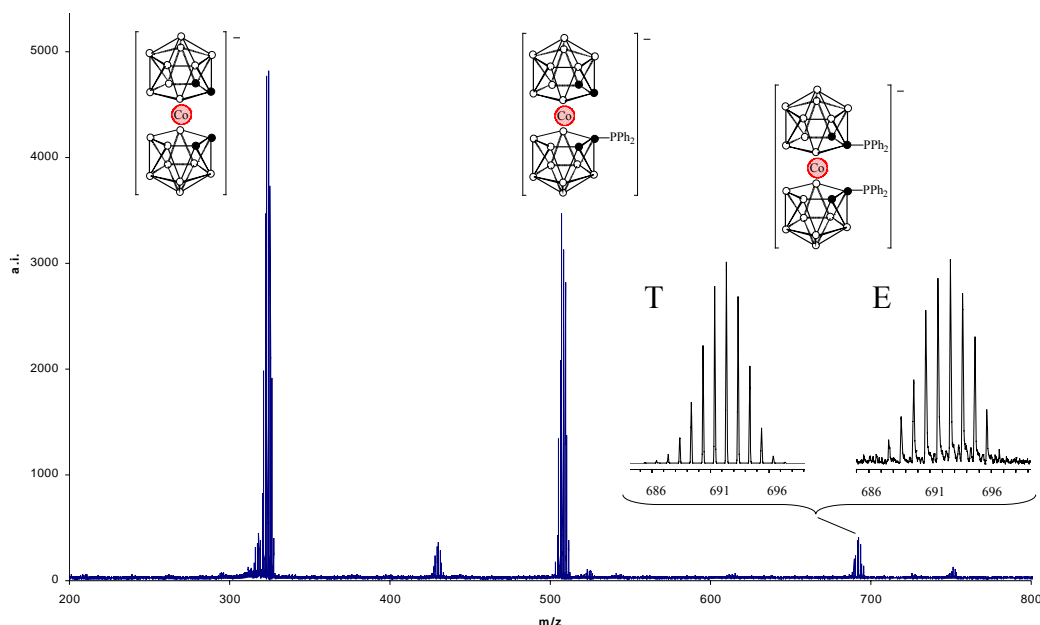
Compost	R	$(\sigma_p)_R$	$\delta^{31}P$ (ppm)	$(\sigma_p)_{clúster}$
<b>2</b>	Ph	18	23.48	49.48
<b>3</b>	Et	14	18.96	52.96
<b>4</b>	<sup>i</sup> Pr	27	46.82	54.82

**Taula 2.3** Valors calculats de la contribució del clúster,  $(\sigma_p)_{clúster}$ , al desplaçament químic del fòsfor.

Aquests resultats indiquen una contribució del clúster al desplaçament químic del  $^{31}P$  de +52.4 ppm.

## EM (MALDI-TOF)

Per a una millor caracterització dels compostos obtinguts s'ha emprat la tècnica de MALDI-TOF que aporta informació sobre el pes molecular de les espècies. A la Figura 2.10 es mostra l'espectre obtingut pel compost **2**.



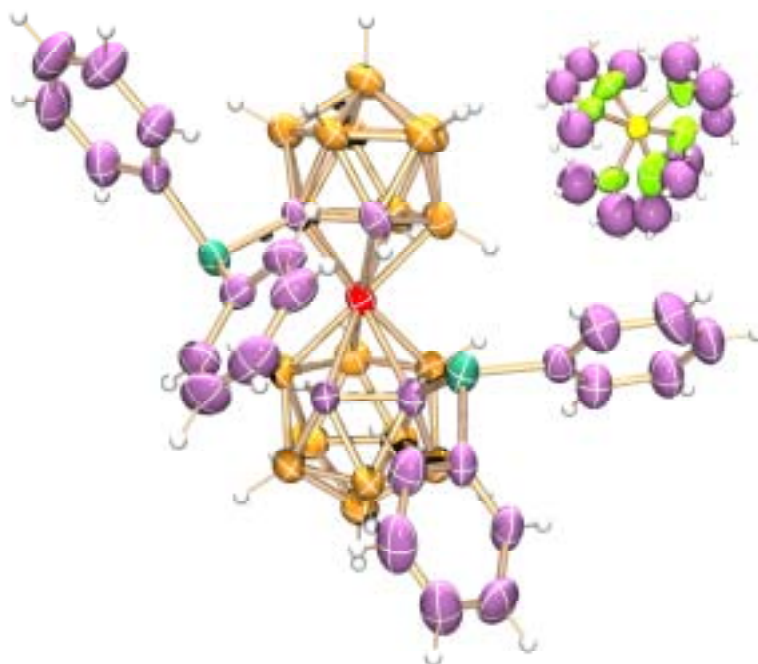
**Figura 2.10** Espectre de MALDI-TOF del compost **2**.

Com es pot veure en la figura, el pic que es troba a una relació massa/càrrega 691.43 correspon al pes molecular de  $[3,3'\text{-Co}(1\text{-PPh}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$  (**2**). També s'observen pics que corresponen a la fragmentació del compost **2**. Així, els pics a 507.33 i a 323.32 corresponen a la pèrdua respectiva d'un i dos fragments difenil fosfina. La distribució isotòpica teòrica (T) pel pic molecular, de fórmula empírica  $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{B}_{18}\text{CoP}_2$ , si es compara amb la trobada experimentalment (E) concorden perfectament.

## DIFRACCIÓ DE RAIGS X

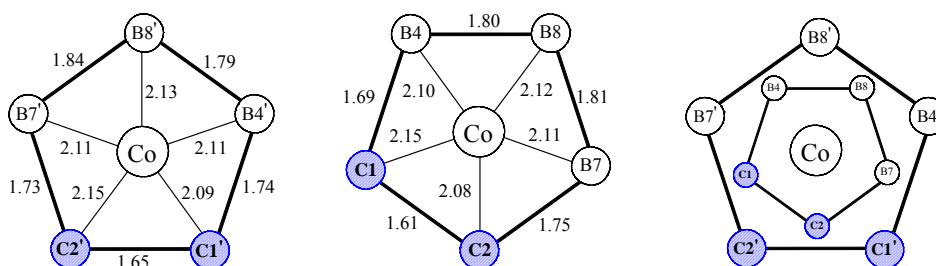
### Estructura cristal·lina del compost **2**

L'estudi per difracció de raigs X de monocristalls de **2** crescuts en DME/THF (1/1) demostra que el catió que acompanya a aquest anió després de la seva formació és el liti el qual, en estat sòlid, s'envolcalla de tres molècules de dissolvent tal i com es mostra a la Figura 2.11.



**Figura 2.11** Representació ORTEP de l'estructura cristal·lina de  $[\text{Li}(\text{DME})_3][2]$ .

En la Figura 2.12 es representen cada una de les cares pentagonals  $\text{C}_2\text{B}_3$  amb l'àtom de cobalt situat al centre de simetria, indicant-se també les distàncies d'enllaç.



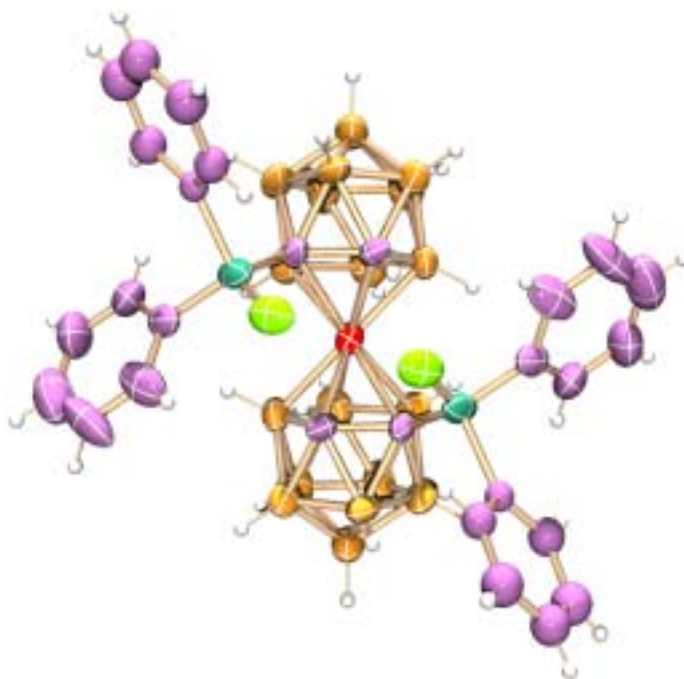
**Figura 2.12** Distàncies d'enllaç en les cares pentagonals  $\text{C}_2\text{B}_3$  i projecció de les dues cares pentagonals  $\text{C}_2\text{B}_3$ .

Les distàncies promig trobades en les cares pentagonals enllaçades a l'àtom de cobalt estan en bona concordança amb les distàncies trobades en altres cobaltocarborans.<sup>[1],[7]</sup>

Aquest compost presenta una conformació *cisoid*e alternada, per tant, les dues caixes icosaèdriques estan girades una respecte l'altra un angle de  $36^\circ$  respecte l'orientació en que els àtoms de carboni es solaparien. La distància  $\text{P-C}_{\text{clúster}}$  és de  $1.89 \text{ \AA}$  i l'angle  $\text{B10-Co-B10}'$  de  $173.70^\circ$ .

### Estructura cristal·lina del compost 6

Per evaporació lenta d'una dissolució del compost **6** en acetona s'han obtingut monocristalls adequats per la resolució de la seva estructura cristal·lina mitjançant difracció de raigs X (Figura 2.13).



**Figura 2.13** Representació ORTEP de l'anió del compost **6**.

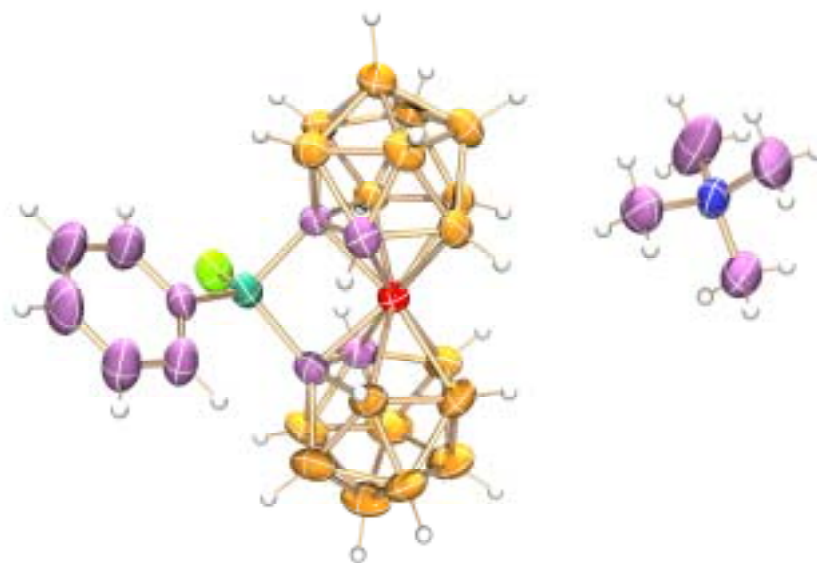
Dades cristal·logràfiques rellevants són la distància d'enllaç P-C<sub>clúster</sub> de 1.85 Å, la distància P-O trobada de 1.48 Å i l'angle B10-Co-B10' de 173.84°. Les distàncies Co-C i Co-B són totes de 2.1 Å indicant que el complex és de tipus sandvitx simètric, i això és perfectament coherent amb la teoria proposada per Wing al 1968 que estableix una relació entre la configuració electrònica del metall i el tipus d'estructura (comentada al capítol Introducció).

També s'han de destacar les distàncies O...O i O...H(C<sub>clúster</sub>) les quals són de 3.02 i 2.15 Å, respectivament. Aquesta darrera dada implica un cert grau d'interacció entre l'àtom d'oxigen d'una meitat del clúster amb l'hidrogen unit al carboni de l'altra meitat del clúster, fet que ja es reflectia en els espectres de <sup>1</sup>H-RMN i IR.



### Estructura cristal·lina del compost 9

Monocristalls del compost **9** han crescut en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  i s'han pogut resoldre per difracció de raigs X. Tal i com mostra la Figura 2.14 el compost **9**, a l'igual que **2** i **6**, adopta una conformació *cisoide* però, a diferència d'aquests, les dues cares pentagonals no estan alternades sinó eclipsades tot i que una de les cares  $\text{C}_2\text{B}_3$  enllaçants ha girat  $72^\circ$  respecte l'altra.

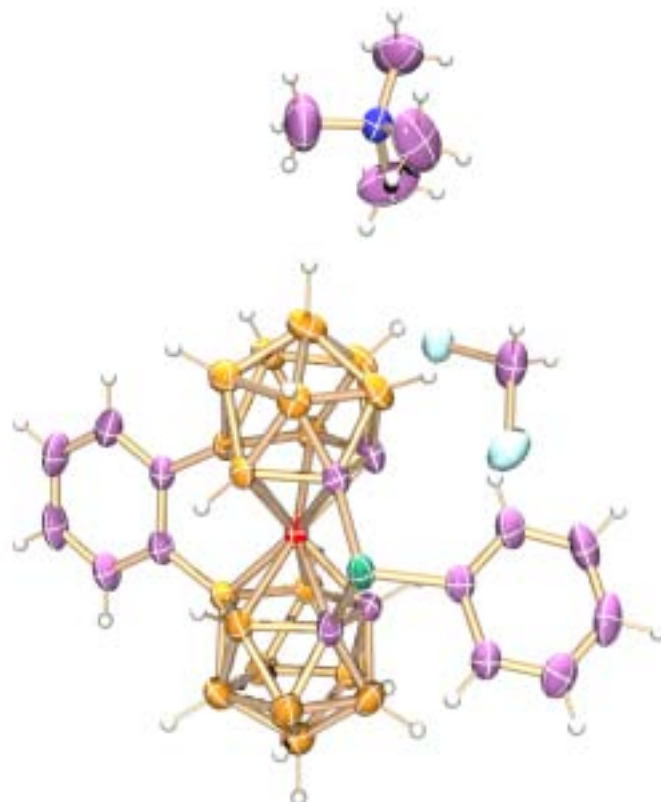


**Figura 2.14** Estructura cristal·lina de la sal de tetrametilamoni del compost **9**.

En aquest compost els dos lligands dicarballur estan connectats entre sí pels àtoms de carboni a través d'un pont òxid de fenilfosfino. Aquest és el primer exemple trobat en la bibliografia en el qual un únic àtom de fòsfor uneix dos fragments dicarballur a través d'enllaços  $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-P}$ . Els lligands dicarballur s'inclinen en el punt d'unió amb el grup que fa de pont per tal d'aconseguir la distància d'enllaç requerida pel metall ( $\text{P-C}_{\text{clúster}}$ : 1.84 Å). Conseqüentment, els plans que descriuen cada una de les cares pentagonals  $\text{C}_2\text{B}_3$  deixen de ser paral·lels formant un angle de  $9^\circ$ . Una altra dada que recolza aquesta torsió de les dues cares pentagonals és el valor de l'angle que formen els àtoms  $\text{B10-Co-B10'}$ , que és de  $167.67^\circ$ .

### Estructura cristal·lina del compost **11**

L'estructura cristal·lina del compost **11** s'ha pogut resoldre a partir de monocristalls obtinguts d'una solució de la sal de tetrametilamoni de **11** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexà. En aquest compost les cares  $\text{C}_2\text{B}_3$  enllaçants estan eclipsades perfectament i per tant si féssim una projecció d'una de les cares damunt de l'altra els vèrtexs es solaparien àtom a àtom.

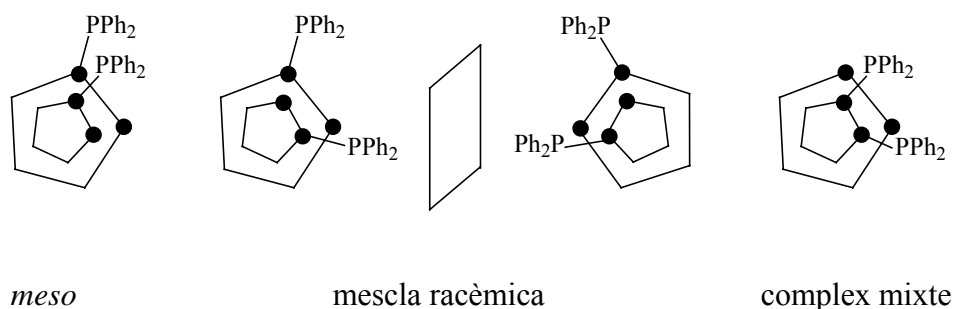


**Figura 2.15** Representació ORTEP del compost  $[\text{NMe}_4][\mathbf{11}]$ .

En el cristall s'ha observat un cert desordre de tal manera que el grup PPh mostrat a la Figura 2.15 presenta un paràmetre d'ocupació del 85%. Quan tenim aquest pont també hi ha present una molècula de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Aquesta però presenta un paràmetre d'ocupació del 74%, no del 85%, dada que indica que el dissolvent està parcialment evaporat. En canvi, el 15% restant de molècules del cristall tenen el pont PPh unit als dos carbonis del clúster que en la Figura 2.15 estan lliures, essent en aquest cas absent la molècula de diclorometà. Com a dades extres, esmentar que el pont  $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-P-C}_{\text{clúster}}$  és lleugerament asimètric ja que les distàncies  $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-P}$  no són exactament iguals: 1.86 i 1.92 Å. L'angle  $\text{B10-Co-B10'}$  és de 173.70°.

### 2.1.4 Estudi dels isòmers formats

Si dos dels enllaços  $C_{\text{clúster}}\text{-H}$  del bis(dicarballur) són substituïts teòricament són possibles tres isòmers geomètrics: la forma *meso*,  $\text{meso-[3,3'-Co(1-PPh}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{]}^-$ , la mescla racèmica,  $\text{rac-[3,3'-Co(1-PPh}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{]}^-$ , i el complex mixte:  $\text{[3,3'-Co(1,2-(PPh}_2)_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{]}^-$  (Figura 2.16).



**Figura 2.16** Possibles isòmers dels *exo*-disubstituïts.

La forma *meso* conté un pla horitzontal ( $\sigma_h$ ) mentre que la forma racèmica conté un eix  $C_2$ , per tant, corresponen al grup de simetria  $C_s$  i  $C_2$  respectivament. El complex mixte té un sol element de simetria, un pla, i conseqüentment pertany al grup  $C_s$ . Així, segons aquestes simetries es preveu que els espectres de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$  i  $^1\text{H}\text{-RMN}$  d'aquests isòmers mostrin una sola ressonància associada a  $C_{\text{clúster}}\text{-H}$ . El fet de que l'espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$  mostri un únic senyal indica que només un dels tres isòmers s'ha generat. *A priori* cap dels tres isòmers pot ser descartat però la intuïció química fa pensar que la formació del complex mixte ha d'estar desfavorida. D'una banda degut a que la desprotonació d'un dels carbonis de la unitat  $\text{C}_2\text{B}_9$  redueix l'acidesa de l'hidrogen veí ( $C_{\text{clúster}}\text{-H}$ ). I, d'altra banda degut a l'impediment estèric del  $\text{C-Li(solvent)}_x$  que bloqueja el carbanió i fa que la desprotonació del carboni adjacent sigui més difícil. Així sembla que els isòmers més afavorits són el *meso* i la mescla racèmica.

La difracció de raigs X dels monocristalls dels compostos **2**, **6**, **9** i **11** ha permès determinar quin dels tres isòmers s'ha obtingut. L'estructura cristal·lina dels compostos **2**, **6** i **9** mostra que és l'isòmer *rac* el que s'ha format selectivament en la reacció. Únicament s'ha generat la forma *meso* pel compost **11**.

Si el compost abans d'oxidar-lo està en la forma racèmica, després de l'oxidació el resultant òxid de fosfina ha de mantenir necessàriament aquest isomerisme; això queda recolzat per les estructures cristal·lines de **2** i **6**. Per tant, podem extrapolar, ja que el compost **9** s'obté com a mescla racèmica, que el compost **5** s'obté isomèricament pur com a mescla racèmica. De la mateixa manera, si partim de l'isòmer *meso* del compost **11**, després de l'oxidació hem de continuar tenint el mateix isòmer, per tant, malgrat i que no s'ha pogut resoldre l'estructura del compost **13**, podem afirmar que aquest serà la forma *meso*.

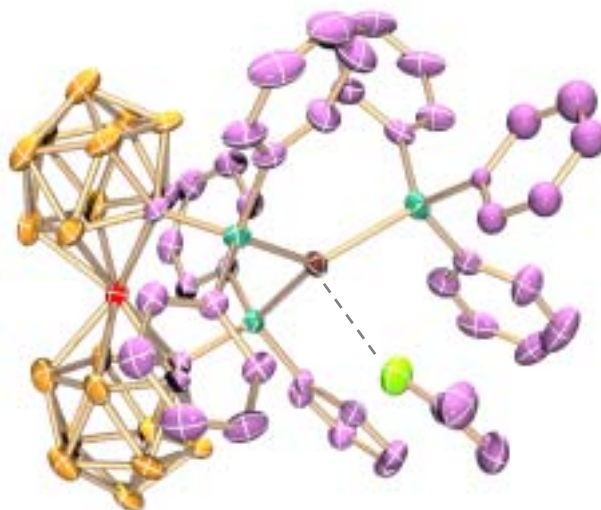
### 2.1.5 Estudi de la reactivitat de la cobaltocarboranildifosfina **2** amb metalls

El compost **2** presenta una gran semblança estructural amb el conegut BINAP, el qual és un lligand crucial en catàlisi asimètrica.<sup>[8]</sup> Dos trets diferencien el compost **2** del BINAP: el fet de ser aniònic i la seva capacitat de formar isòmers. Per tant, sembla interessant estudiar com aquestes qualitats poden influir en la catàlisi i, per tant, veure en últim terme si **2** podria ser considerat un lligand substituït al BINAP. Per tal d'iniciar la possible aplicació de **2** en catàlisi aquí s'ha tractat de determinar com es comporta el compost **2** com a lligand amb metalls tals com la Ag, l'Au, el Rh i el Pd.

#### Complexos de Ag

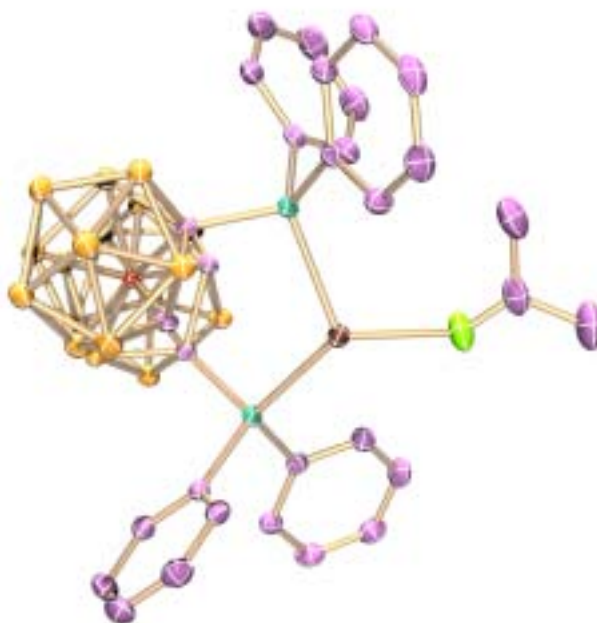
La reacció d'un equivalent de  $[\text{NMe}_4][3,3'\text{-Co}(1\text{-PPh}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ ,  $[\text{NMe}_4][\mathbf{2}]$ , amb un equivalent de  $[\text{AgClPPh}_3]$  en EtOH a reflux  $\frac{1}{2}$  h ha produït la precipitació d'un sòlid grana, **14**, amb un 71% de rendiment. La resolució de l'estructura cristal·lina del compost **14** a través de monocristalls obtinguts d'una mescla de EtOH/acetona ha permès determinar que es tracta del complex:  $[\text{Ag}\{3,3'\text{-Co}(1\text{-PPh}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\}(\text{PPh}_3)]$ .

Com es mostra a la Figura 2.17, **14** es tracta d'un complex de Ag coordinada a tres àtoms de fòsfor: dos provinents de les difenilfosfines del lligand cobaltocarborà i un d'una trifenilfosfina, amb una interacció addicional  $\text{Ag}\cdots\text{O}\cdots\text{C}$  feble d'una molècula de dissolvent. Conseqüentment, la Ag és coordinada tetraèdricament, sent les distàncies Ag-P de 2.52 Å i la distància  $\text{Ag}\cdots\text{O}$  de 2.91 Å.



**Figura 2.17** Estructura cristal·lina del complex **14** obtinguda per difracció de raigs X.

El tractament de  $[\text{NMe}_4][\mathbf{2}]$  amb  $[\text{AgClO}_4]$  en la proporció 1:1 en EtOH/acetona (10/3) a temperatura ambient ha produït un precipitat rosa, **15**, que s'ha aïllat amb un rendiment del 88% un cop filtrat i rentat amb aigua i éter de petroli. Segons la tècnica de difracció de raigs X s'ha pogut determinar que en el compost **15** dos llocs de coordinació de la Ag són ocupats pel lligand **2** mentre que el tercer lloc de coordinació l'ocupa una molècula d'acetona (Figura 2.18).



**Figura 2.18** Estructura cristal·lina de  $[\text{Ag}\{3,3'\text{-Co}(1\text{-PPh}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\}(\text{OCMe}_2)]$   
(**15**).

D'entre tota la caracterització per RMN dels compostos **14** i **15** en destaca la RMN de  $^{31}\text{P}$ . L'espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN enregistrat a  $-60^\circ\text{C}$  pel compost **15** mostra l'acoblament del fòsfor amb els nuclis de  $^{109}\text{Ag}$  ( $I=1/2$ ) i  $^{107}\text{Ag}$  ( $I=1/2$ ). Així observem un sol senyal, ambdós àtoms de fòsfor són equivalents, acoblat a cada nucli de plata, per tant, el que veiem són dos doblets, essent la  $^1\text{J}(^{109}\text{Ag}, \text{P}) > ^1\text{J}(^{107}\text{Ag}, \text{P})$ . Tant les constants d'acoblament com els desplaçaments químics es mostren en la Taula 2.4. Observar que pel complex **14** també es veia aquest acoblament del fòsfor amb els dos nuclis de Ag però a diferència de **15** els dos àtoms de fòsfor del lligand no són equivalents.

Compost	$\delta$ $^{31}\text{P}$ (ppm)
<b>14</b>	43.50, 42.81 (2d, $^1\text{J}(^{109}\text{Ag}, \text{P})= 330$ Hz, $^1\text{J}(^{107}\text{Ag}, \text{P})= 286$ Hz, $\text{PPh}_2$ ), 32.89 (2d, $^1\text{J}(^{109}\text{Ag}, \text{P})= 392$ Hz, $^1\text{J}(^{107}\text{Ag}, \text{P})= 366$ Hz, $\text{PPh}_3$ )
<b>15</b>	46.01 (2d, $^1\text{J}(^{109}\text{Ag}, \text{P})= 463$ Hz, $^1\text{J}(^{107}\text{Ag}, \text{P})= 403$ Hz, $\text{PPh}_2$ )

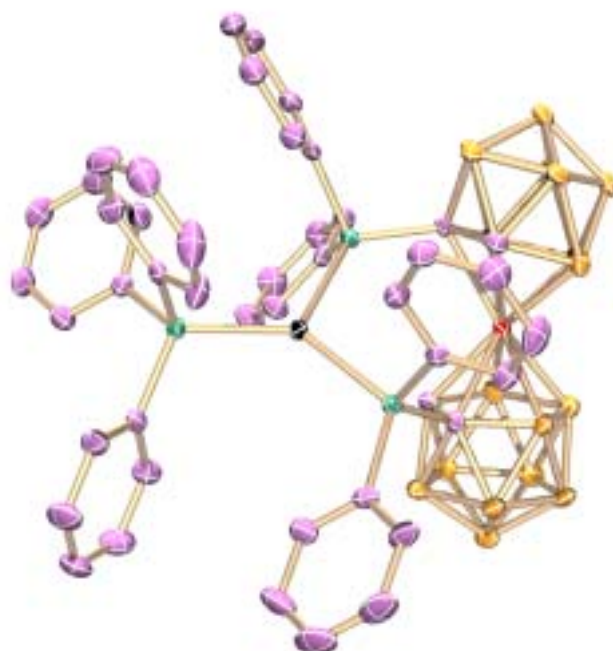
**Taula 2.4** Desplaçament químic dels àtoms de fòsfor en l'espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

### Complexos d'Au

Per reacció de  $[\text{NMe}_4][\mathbf{2}]$  amb 1 equivalent de  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$  en EtOH  $\frac{1}{2}$  h a reflux es genera el compost **16** amb un rendiment del 98%. El compost **16** s'ha caracteritzat per les tècniques habituals de RMN. En l'espectre de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **16** la ressonància dels carbonis del clúster apareix a 61 ppm i els carbonis de les fenilfosfines apareixen en el marge de 137 a 128 ppm. Val a dir que aquestes posicions de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN són també vàlides per **14** i **15**. L'espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN a  $-60^\circ\text{C}$  de **16** exhibeix el model d'un sistema  $\text{AX}_2$ . Així s'espera un triplet per l'àtom de fòsfor A ( $\text{A} = \text{PPh}_3$ ) i un doblet per l'àtom de fòsfor X ( $\text{X} = \text{PPh}_2$ ). Experimentalment el doblet el trobem a 73.61 ppm i el triplet a 45.06 ppm, essent la constant d'acoblament  $^2\text{J}(\text{P}_{\text{PPh}_2}, \text{P}_{\text{PPh}_3}) = 146$  Hz.

Per evaporació lenta d'una solució de **16** en acetona s'han obtingut monocristalls adequats per l'elucidació de l'estructura cristal·lina mitjançant difracció de raigs X (Figura 2.19). Aquest és el tercer cas que observem que el lligand **2** actua com a lligand

bidentat i la seva càrrega negativa compensa la càrrega positiva del metall resultant un complex neutre.

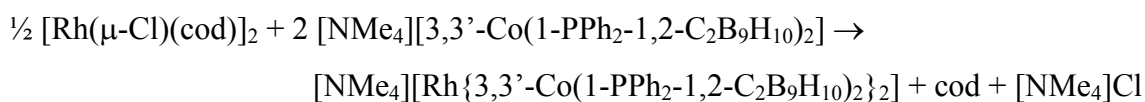


**Figura 2.19** Estructura cristal·lina del complex **16**.

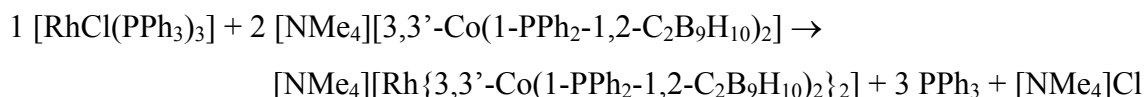
### Complexos de Rh

Pel que fa a les reaccions de complexació amb Rh s'han estudiat reaccions amb complexos de Rh(I):  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  i  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  i complexos de Rh(III):  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2]_2$  i  $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . El compost **2** ha reaccionat únicament amb Rh(I) que requereix una geometria plano-quadrada i no amb Rh(III) que el metall requereix un entorn octaèdric.

La reacció del complex dimèric de Rh(I)  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  amb la difosfina aniònica **2** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambient indueix el trencament del dímer inicial cap a la formació d'un complex mononuclear que conté dos lligands  $[3,3'\text{-Co}(1\text{-PPh}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ .



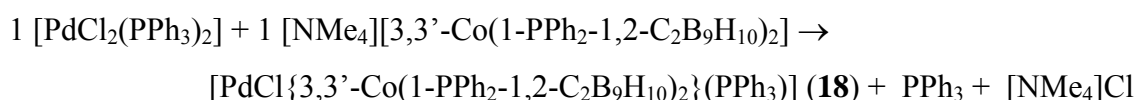
Igualment la reacció del catalitzador de Wilkinson  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  amb  $[\text{NMe}_4][\mathbf{2}]$  en EtOH a reflux produeix la precipitació del mateix sòlid marró  $[\text{NMe}_4][\text{Rh}\{3,3'\text{-Co}(1\text{-PPh}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\}_2]$  (**17**) però ara amb un rendiment del 87% en comptes del 85%.



La caracterització espectroscòpica per  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN d'aquest complex **17** mostra que els grups fenilfosfina del lligand **2** són els que participen en la coordinació al Rh(I). L'única ressonància a 85.16 ppm que apareix com a doblet amb una constant d'acoblament  $^1J(^{103}\text{Rh},\text{P})$  observada de 205 Hz concorda amb un complex tan simètric. La coordinació del lligand **2** a través dels dos àtoms de fòsfor *exo*-clúster produeix el reemplaçament de tots els lligands inicialment ocupant els llocs de coordinació del rodi, és a dir, dels lligands  $\text{Cl}^-$ , cod i  $\text{PPh}_3$ . L'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN confirma l'eliminació del lligand cod inicial i la naturalesa aniònica del complex final per la presència de tetrametilamoni a 3.40 ppm. L'amplitud de 10 a -20 ppm de l'espectre de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de **17** és característic d'aquest tipus de cobaltocarborans. L'espectre d'IR mostra les freqüències de tensió  $\nu(\text{B-H})$  a 2557  $\text{cm}^{-1}$  i confirma la presència de fenilfosfines:  $\nu = 1435, 1080, 745$  i  $694 \text{ cm}^{-1}$ .

### Complexos de Pd

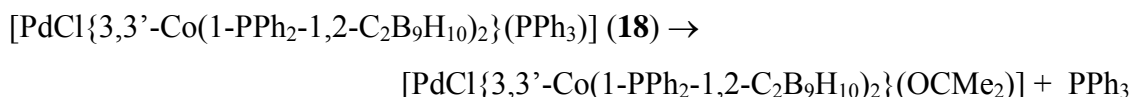
La reactivitat del difosfinocobaltocarborà **2** vers el complex de Pd(II)  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  en proporció 1:1 en EtOH durant 1 h a reflux produeix la precipitació d'un sòlid marró-terra en un 94% de rendiment. L'absència de la ressonància del tetrametilamoni en l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN d'aquest sòlid posa de manifest que es tracta d'un complex neutre. Tots els anàlisis condorden amb una estructura formada per un cobaltocarborà, un  $\text{Cl}^-$  i una  $\text{PPh}_3$ , els quals suposadament descriuen una geometria plano-quadrada al voltant de l'ió de Pd(II). Aquesta reacció s'indica tot seguit:



Aquesta espècie **18** en solució d'acetona evoluciona tal i com mostra el seu espectre de  $^{31}\text{P}$ -RMN enregistrat en funció del temps. Així l'espectre inicial força complex de **18** a



mesura que passen els dies esdevé molt més simple, presentant únicament dos doblets a 64.48 i a 54.04 ppm cada un amb una constant d'acoblament de  $J(P,P)$  de 72 Hz. S'interpreta que en solució el lligand trifenilfosfina inicialment en l'esfera de coordinació del pal·ladi és desplaçat per una molècula d'acetona. Això es representa en la següent equació:



Desafortunadament no s'han obtingut monocristalls adequats per la difracció de raigs X per poder definir la disposició espacial precisa d'aquests complexos.

## 2.2 COBALTOCARBORANS SUBSTITUÏTS EN ELS ÀTOMS DE BOR

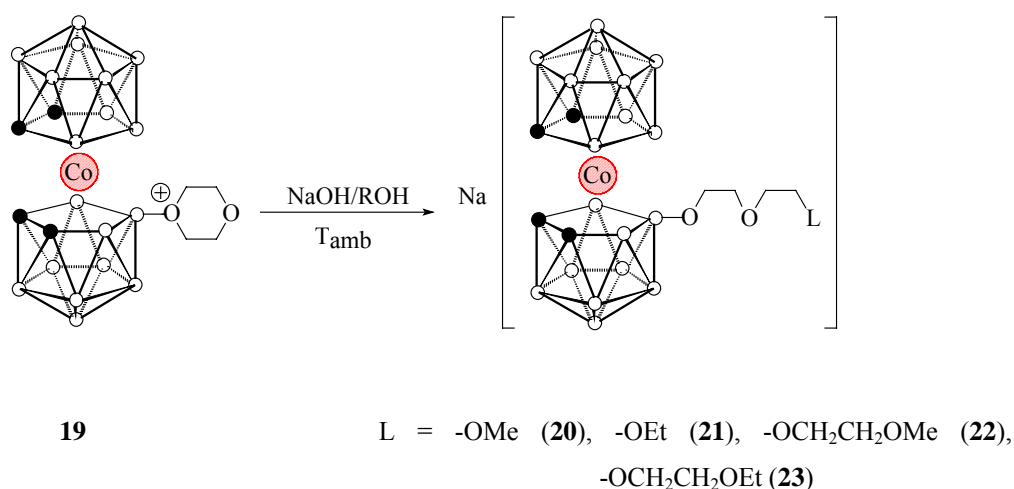
Com a estratègia pel disseny de noves estructures s'ha pensat en introduir substituents en el vèrtex de bor B8. L'interès de protegir aquesta posició del cobaltocarborà es basa en que aquesta és la més reactiva en condicions àcides i, per tant, l'incorporació de cadenes en aquest vèrtex ha de conduir a espècies més estables i resistents.

### 2.2.1 Reactivitat del $[3,3'\text{-Co}(8\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$ amb agents nucleòfils

Per a assolir tal objectiu s'ha considerat convenient utilitzar com a producte inicial el zwitteriò  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$  (**19**), el qual condueix a la formació d'espècies aniòniques per atac nucleofílic. Aquest atac es dona sobre l'àtom d'oxigen carregat positivament, resultant l'obertura de l'anell de dioxà *exo*-clúster.

Aquest compost de partida s'ha preparat seguint exactament la mètodica que ja hi ha publicada i que s'ha descrit en el capítol Introducció.<sup>[9]</sup> Com a agents suficientment nucleofílics per a produir l'obertura de l'anell de dioxà s'han emprat alcòxids sòdics de diferent llargada de cadena tals com Na[MeO], Na[EtO], Na[MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O] i Na[EtOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]. Aquests alcòxids s'han generat *in situ* dissolent NaOH amb el corresponent alcohol. Llavors l'addició de l'espècie zwitteriònica **19** a la solució de l'alcòxid sòdic a temperatura ambient condueix a la formació dels compostos **20**, **21**, **22**

i **23**, Figura 2.20. Els rendiments després de purificació per cromatografia emprant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  (9/1) com a fase mòbil són altíssims: 98% per **20** i **21** i 96% per **22** i **23**.



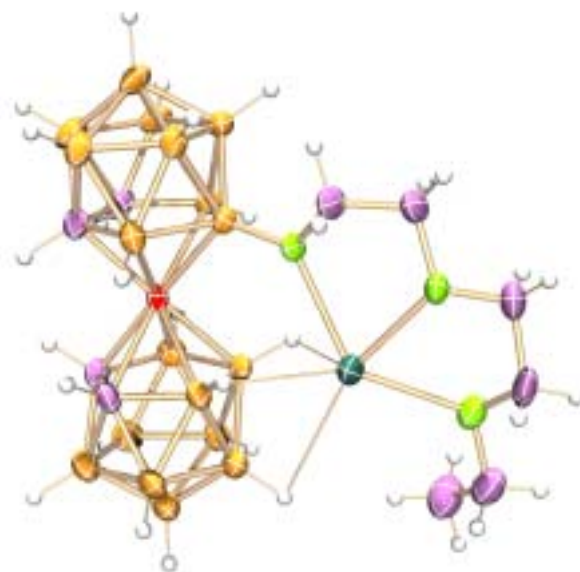
**Figura 2.20** Formació de derivats B8 substituïts per cadenes de polièter.

Aquests nous compostos que incorporen cadenes de polièter en el B8 han estat caracteritzats per les tècniques habituals emprades al llarg de tot aquest treball. D'entre tota la caracterització cal destacar-ne les interaccions B-H $\cdots$ Na trobades en estat sòlid pel compost **21**.

### Difracció de raigs X

Per difusió lenta d'hexà en una solució saturada de  $\text{Na}[3,3'\text{-Co}(8\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Et-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$  (**21**) en diclorometà s'han obtingut monocristalls aptes per la resolució de la seva estructura cristal·lina per difracció de raigs X.

Com pot observar-se a la Figura 2.21 el catió sodi presenta sis interaccions: tres interaccions Na $\cdots$ O que provenen dels tres àtoms d'oxigen de la cadena *exo*-clúster -O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Et, i tres interaccions Na $\cdots$ H que provenen de tres hidrògens terminals de la caixa de carborà no substituïda. Això dóna suport a l'afirmació que els clústers de bor, si és necessari, desenvolupen la seva capacitat coordinant dels vèrtexs B-H per satisfer els requeriments de coordinació del metall.

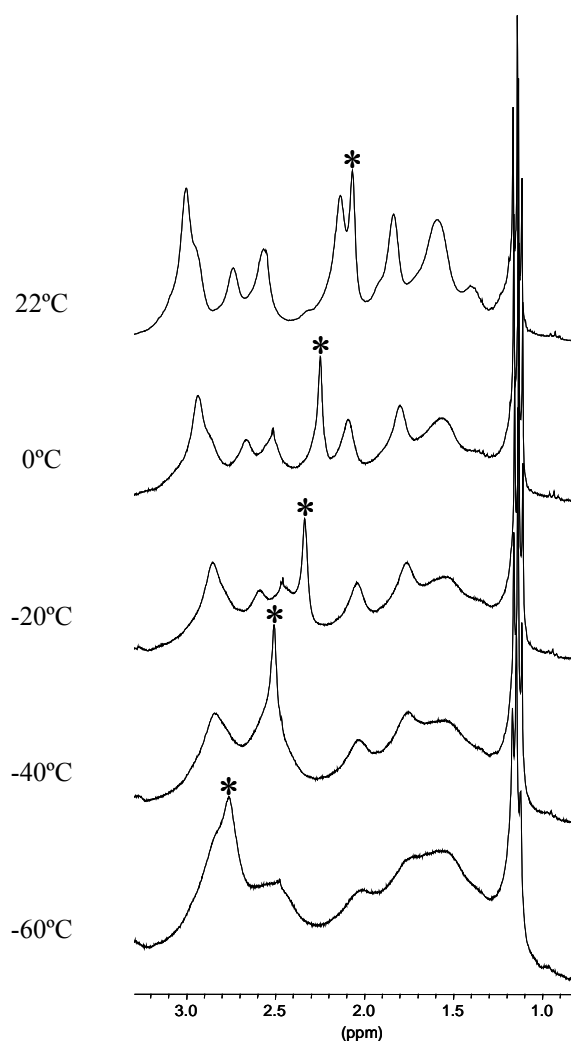


**Figura 2.21** Estructura cristal·lina del compost **21** que evidencia la presència d'interaccions B-H...Na.

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

Encara que l'evidència definitiva de les interaccions B-H...Na en estat sòlid és donada per l'anàlisi de raigs X, s'ha realitzat un experiment a baixa temperatura amb l'objectiu de poder detectar la presència d'aquests enllaços intramoleculars en solució. Així s'ha mesurat l'espectre de <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-RMN de **21** a diferents temperatures en el rang de 22 a -80°C. La Figura 2.22 mostra alguns d'aquests espectres en la zona dels hidrògens B-H terminals.

Aquest estudi mostra una elevada dependència del desplaçament químic d'un senyal B-H amb la temperatura. S'observa que aquest senyal (marcat amb un asterisc en la Figura 2.22) a mesura que disminueix la temperatura es desplaça cap a camp més baix. Aquesta variació espectroscòpica pot ser deguda a la presència d'interaccions B-H...Na intramoleculars. A l'anar baixant la temperatura es va congelant la molècula i per tant es van fixant les interaccions específiques B-H...Na. Aquestes interaccions fan que la densitat electrònica al voltant d'aquests hidrògens terminals disminueixi i per això els senyals corresponents a aquests hidrògens ressonen a camp més baix. Com que aquest senyal correspon a tres àtoms d'hidrogen sembla que mitjançant aquesta experiència també s'ha pogut detectar la presència de tres enllaços intramoleculars B-H...Na.



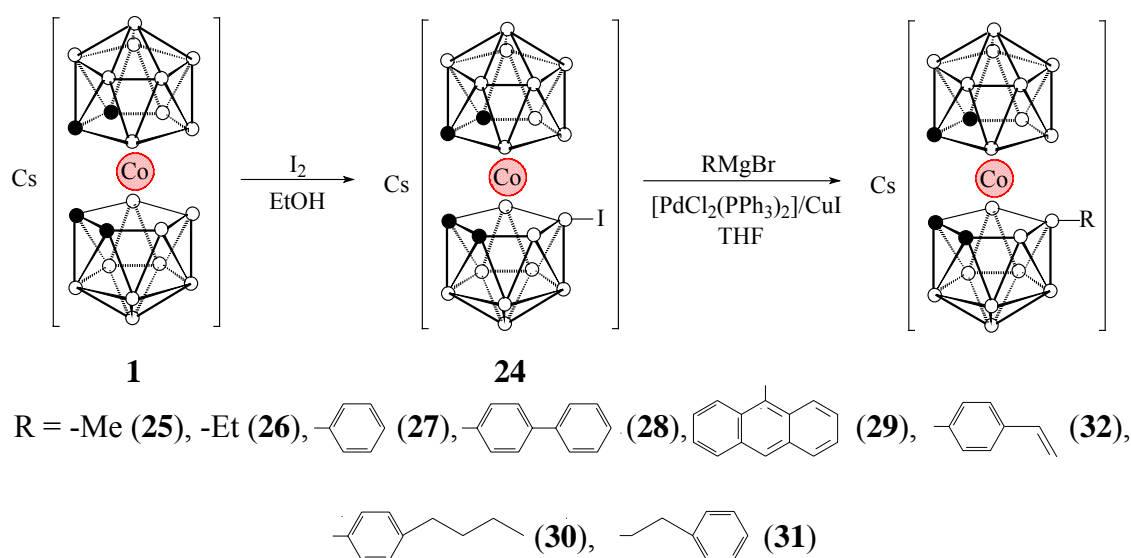
**Figura 2.22** Espectres de  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN en la zona dels hidrògens terminals del compost **21** a diferents temperatures.

### 2.2.2 Reactivitat del compost B8 monoiodat amb reactius de Grignard. Formació de l'enllaç B8-C (C= alquil, aril).

Els derivats halogenats de l'anió cobaltobis(dicarballur),  $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ , tals com els derivats mono halogenats  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-X-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$ , di halogenats  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-X-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$  i hexa halogenats  $[3,3'\text{-Co}(8,9,12\text{-X}_3\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)_2]^-$  (X= Cl, Br, I) són ben coneguts en la química d'aquest clúster de bor.<sup>[10]</sup> No obstant, exceptuant una ocasió,<sup>[11]</sup> aquests derivats no han estat mai considerats com a possibles materials de partida per a produir nous derivats del cobaltobis(dicarballur).

En aquest apartat es descriu com el compost monoiodat  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-I-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$  és un bon producte de partida per generar regioselectivament derivats monoalquílics i monoarílics del cobaltobis(dicarballur) en la posició B8 a través d'una reacció d'acoblament B-C. Aquesta reacció d'acoblament ha fet accessible la preparació d'un gran nombre de nous derivats i ha permès estudiar les seves propietats electròniques a través de l'efecte del substituent alquil o aril.

El compost monoiodat  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-I-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$  (**24**) ja havia estat sintetitzat prèviament per Matel i col·laboradors,<sup>[10c]</sup> no obstant a l'aplicar el procediment descrit per la síntesi del derivat B8 monoiodat no obtinguerem una conversió quantitativa de **1** en **24** sinó una mescla de **1** i **24**. Per això s'ha treballat per obtenir un camí sintètic que porti a obtenir **24** com a producte pur. Sota les nostres noves condicions **1** es fa reaccionar amb dos equivalents de iode una nit a temperatura ambient i, posteriorment, 2 h a reflux en EtOH. L'equivalent de iode en excés llavors es destrueix per addició d'una solució aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Per concentració de la solució precipita el sòlid taronja desitjat amb un rendiment del 95%, rendiment superior al descrit (84%).



**Figura 2.23** Esquema d'obtenció de derivats monosubstituïts en el vèrtex de bor B8.

El vèrtex B8-I s'ha transformat amb èxit amb un vèrtex B-C (C = alquil, aril) a través de la reacció d'acoblament entre el derivat monoiodat i un reactiu de Grignard en presència de  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  com a catalitzador i  $\text{CuI}$  com a cocatalitzador<sup>[12]</sup>, tal i com

s'esquematitza en la Figura 2.23. En un experiment general, la sal de cesi de **24** es dissolt en THF i es tracta amb un excés del magnesià a baixa temperatura (entre -84°C i 0°C) formant-se un precipitat marró. La mescla es porta a temperatura ambient i, en aquest moment, s'addicionen els catalitzadors. Llavors la mescla es reflueix durant uns minuts o hores depenent del magnesià. L'excés de magnesià es destrueix per addició d'aigua lleugerament acídica i el producte s'aïlla com a sal de cesi per extracció amb Et<sub>2</sub>O. Si es vol intercanviar el catió cesi per un de més voluminós només cal la precipitació amb la sal que es desitgi, sent les més usuals en aquest treball les de [NMe<sub>4</sub>]Cl, [NBu<sub>4</sub>]Cl o [PPN]Cl. La reacció ha donat bons o molt bons rendiments per tots els compostos: entre 76 i 95%.

L'extensió de la reacció queda demostrada per l'obtenció, per primera vegada, dels derivats B8 monosubstituïts per grups alquil: -Me (**25**), -Et (**26**); per grups aril: -Ph (**27**), -Bifenil (**28**), -Antraceni (**29**); per grups combinats aril/alquil: -4-butilfenil (**30**); per grups combinats alquil/aril: -2-feniletíl (**31**); i per un grup funcional: -4-etenilfenil (**32**).

La naturalesa d'aquests nous cobaltocarborans B8-C monosubstituïts ha estat corroborada per anàlisi elemental, espectroscòpia d'IR, per RMN de <sup>11</sup>B, <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C, per espectrometria de masses (MALDI-TOF) i, en alguns casos, per difracció de raigs X.

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

L'espectre de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-RMN del compost **1** i de tots els compostos monosubstituïts descrits en aquest apartat (**24-32**) es mostren a la Taula 2.5.

L'espectre de **1** presenta cinc ressonàncies en l'interval de 6.5 a -22.7 ppm amb una relació 1:1:4:2:1 que està d'acord amb una simetria C<sub>2v</sub>. L'incorporació d'un substituent en la posició B8 disminueix la simetria a C<sub>s</sub>, ara només es manté un únic pla de simetria, fet que ocasiona que els dos grups dicarballur ja no siguin equivalents. Com a conseqüència d'aquesta menor simetria menys àtoms de bor són equivalents entre si, cosa que implica un major nombre de senyals en l'espectre de **24-32**. L'espectre de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-RMN de **24-32**, que a simple vista sembla força complex, pot interpretar-se com dos conjunts de senyals, un per cada lligand dicarballur. Així la meitat dels senyals

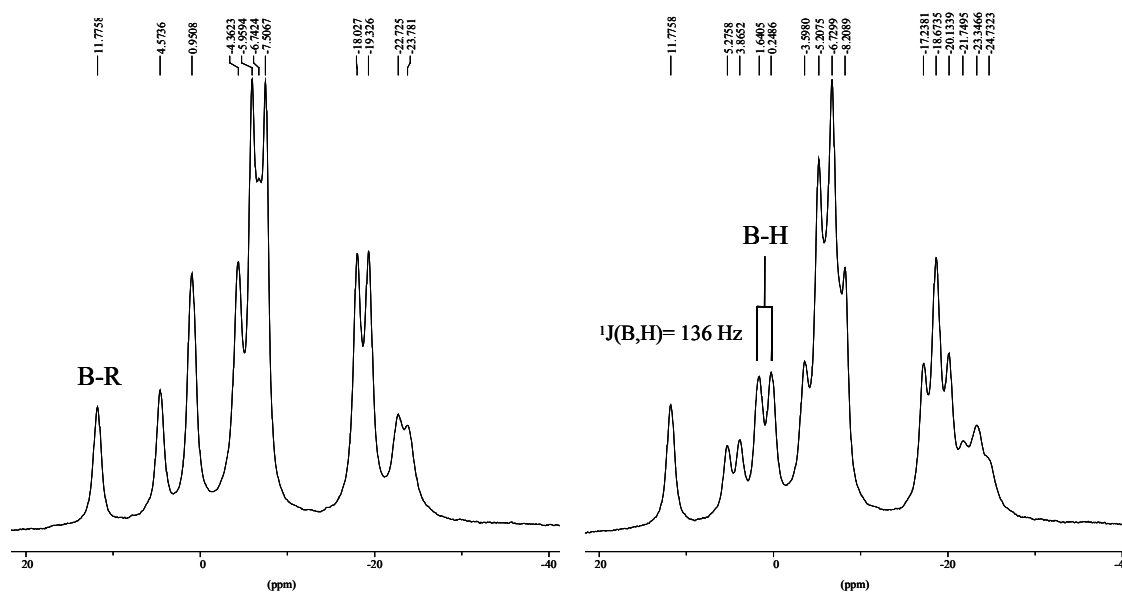
corresponen a la caixa de carborà substituïda en la posició B8 mentre que l'altra meitat de senyals s'associa a la caixa de carborà no substituïda.

Compost	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm) <i>Integració</i>
<b>1</b>	6.5 <i>1</i> , 1.4 <i>1</i> , -6.0 <b>4</b> , -17.2 <b>2</b> , -22.7 <i>1</i>
<b>24</b>	6.5 <i>1</i> , 3.5 <i>1</i> , 1.3 <i>1</i> , -1.7 <b>2</b> , <b>-4.8 5</b> , -5.4 <b>2</b> , -16.0 <b>2</b> , -17.5 <b>2</b> , -20.9 <i>1</i> , -23.1 <i>1</i>
<b>25</b>	<b>16.6 1</b> , 7.7 <i>1</i> , 0.6 <b>2</b> , -3.5 <b>2</b> , -4.7 <b>4</b> , -6.2 <b>2</b> , -17.3 <b>2</b> , -17.8 <b>2</b> , -22.5 <i>1</i> , -25.3 <i>1</i>
<b>26</b>	<b>19.0 1</b> , 7.8 <i>1</i> , 1.2 <b>2</b> , -4.7 <b>6</b> , -5.7 <b>2</b> , -16.7 <b>4</b> , -21.6 <i>1</i> , -24.4 <i>1</i>
<b>27</b>	<b>13.3 1</b> , 5.7 <i>1</i> , 2.5 <b>2</b> , -2.8 <b>2</b> , -4.6 <b>4</b> , -6.1 <b>2</b> , -16.6 <b>2</b> , -17.9 <b>2</b> , -21.2 <i>1</i> , -22.3 <i>1</i>
<b>28</b>	<b>13.3 1</b> , 6.2 <i>1</i> , 2.6 <b>2</b> , -2.8 <b>2</b> , -4.3 <b>4</b> , -5.9 <b>2</b> , -16.5 <b>2</b> , -17.7 <b>2</b> , -21.1 <i>1</i> , -22.2 <i>1</i>
<b>29</b>	<b>11.3 1</b> , 5.3 <i>1</i> , 2.2 <i>1</i> , 1.4 <i>1</i> , -2.8 <b>2</b> , -4.7 <b>4</b> , -6.2 <b>2</b> , -16.9 <b>4</b> , -20.8 <b>2</b>
<b>30</b>	<b>11.8 1</b> , 3.8 <i>1</i> , 1.1 <i>1</i> , 0.7 <i>1</i> , -4.2 <b>2</b> , -6.2 <b>4</b> , -7.7 <b>2</b> , -18.3 <b>2</b> , -19.5 <b>2</b> , -22.5 <i>1</i> , -23.9 <i>1</i>
<b>31</b>	<b>16.3 1</b> , 6.5 <i>1</i> , 2.5 <b>2</b> , -6.0 <b>6</b> , -7.1 <b>2</b> , -18.3 <b>4</b> , -23.4 <i>1</i> , -25.8 <i>1</i>
<b>32</b>	<b>11.8 1</b> , 4.6 <i>1</i> , 1.0 <i>1</i> , -4.4 <i>1</i> , -6.0 <b>4</b> , -6.7 <b>2</b> , -7.5 <b>2</b> , -18.0 <b>2</b> , -19.3 <b>2</b> , -22.7 <i>1</i> , -23.7 <i>1</i>

**Taula 2.5** Desplaçament químic i integració de cada un dels senyals en l'espectre de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN. En negreta s'indiquen els B8 units a carboni o iode.

Comparant els espectres de  $^{11}\text{B}$ -RMN i  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN podem confirmar si s'ha produït substitució en el vèrtex B8-H ja que quan un bor està unit a un hidrogen terminal en l'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN apareix com a doblet degut a l'acoblament amb el protó que té spin  $I = \frac{1}{2}$ . En tots els compostos s'observa que la ressonància que apareix a camp més baix en l'espectre no es desdobla, veure Figura 2.24, i per tant aquest senyal correspon al vèrtex B8. Val a dir, per a tenir una idea, que les constants d'acoblament  $^1J(\text{B,H})$  trobades per aquests productes rauen entre 120 i 170 Hz.

Com s'observa en la Taula 2.5 pels compostos **24-32**, el tipus de substituent *exo*-clúster no produeix un canvi substancial en l'espectre de  $^{11}\text{B}$ , tanmateix, el substituent sí que causa un efecte local important en el desplaçament químic de l'àtom de bor al que es troba unit (assenyalat en negreta). Així si es pren com a referència la posició del B8 en



**Figura 2.24** Espectres de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN (esquerra) i  $^{11}\text{B}$ -RMN (dreta) del compost **32**.

el compost no substituït (**1**), 6.5 ppm, podem dir que un grup alquil produeix un desplaçament del senyal de 10-13 ppm cap a camp més baix, mentre que un substituent aril només desapaleta el senyal de 5-7 ppm. Per tant, contràriament a la creença comuna de que els grups alquils són electrodonadors, podem concloure que un grup alquil es comporta com a grup electroatraient quan està unit a un àtom de bor degut a la polarització de l'enllaç B-C pel valor de la major electronegativitat del C (2.5) respecte el B (2.0). Un grup aril també es comporta com a grup electroatraient però, en aquest cas, l'efecte local creat per aquest és menys important. Una possible explicació a aquest fet és que en un grup alquil el carboni només pot treure densitat electrònica del bor a través de l'enllaç  $\sigma$  B-C, mentre que en un grup aril, a part d'aquest efecte de polarització de l'enllaç, existeix un mecanisme addicional. I és que l'anell aromàtic pel fet de posseir un sistema d'electrons  $\pi$  pot transferir densitat electrònica de l'anell cap a un orbital antienllaçant  $\Psi^*$  del clúster i, per tant, aquesta retrodonació compensa en part la pèrdua de densitat electrònica en el bor originada per l'enllaç  $\sigma$  amb el carboni.

El cas del derivat iodat, on es veu que l'àtom de bor directament enllaçat al iode es desplaça a camp molt alt, a -4.8 ppm, pot ser explicat considerant que l'efecte d'electroretrodonació, per part dels parells d'electrons lliures del iode a orbitals p del B8, és molt més accentuat que el caràcter acceptor inductiu del iode pel fet de tenir una



electronegativitat més semblant de 2.2 vs la de 2.5 del carboni en l'escala de Allred-Rochow.

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

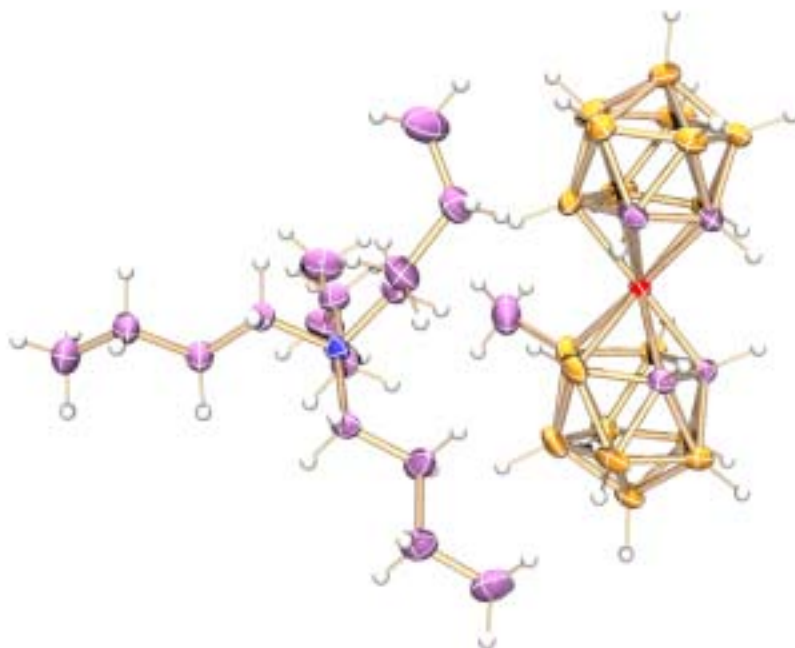
En concordança amb la simetria, l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN dels compostos **24-32** exhibeixen dos senyals lleugerament diferents. Pels compostos amb grups alquils (**25**, **26** i **31**) aquests dos senyals apareixen a 4.10 i 3.87 ppm i pertanyen respectivament als hidrògens units als carbonis de la caixa no substituïda i de la substituïda. Pels compostos amb grups arils (**27-30** i **32**) els  $\text{C}_{\text{clúster-H}}$  de la caixa substituïda ressonen allà mateix (a 3.87 ppm) però els de la caixa no substituïda apareixen 0.5 ppm a camp més baix, és a dir, a 4.60 ppm.

### $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN

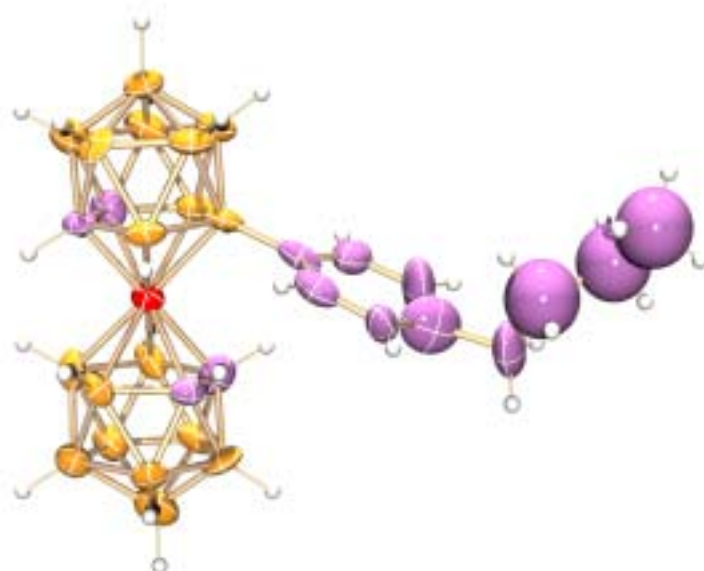
En els espectres de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN succeeix el mateix que en els espectres de  $^1\text{H}$ -RMN. Els dos senyals dels àtoms de carboni del clúster apareixen a 50.67 i a 49.39 ppm pels compostos amb grups alquils (**25**, **26** i **31**) mentre que quan el substituent és un grup aril (compostos **27-30** i **32**) els  $\text{C}_{\text{clúster}}$  del dicarbollur que suporta els substituent ressona igualment a 49.39 ppm però els del dicarbollur no substituït apareixen 3 ppm a camp més baix, a 53.76 ppm. Això podria atribuir-se a una certa interacció entre els  $\text{C}_{\text{clúster-H}}$  i el substituent aril.

### Difracció de raigs X

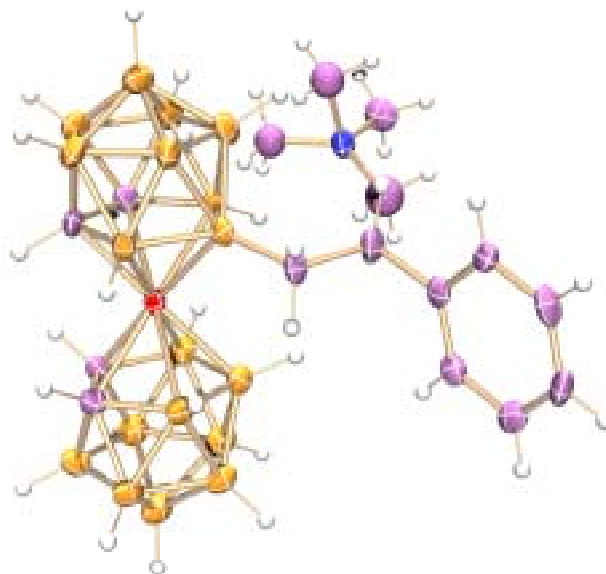
Monocristalls adequats per la resolució de l'estructura cristal·lina mitjançant difracció de raigs X s'han obtingut pel compost **25** per evaporació lenta d'una solució de la sal de tetrabutilamoni de **25** en  $\text{CHCl}_3$ /hexà. Pel compost  $[\text{NMe}_4][\mathbf{30}]$  s'han obtingut per evaporació lenta en una mescla d'acetona/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La sal de tetrametilamoni del compost **31** va cristal·litzar en una mescla d'acetona/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /EtOH. Les estructures de **25**, **30** i **31** es presenten en les Figures 2.25, 2.26 i 2.27, respectivament.



**Figura 2.25** Estructura cristal·lina del compost **25**, incloent el catió  $[\text{NBu}_4]^+$ .



**Figura 2.26** Estructura cristal·lina de l'anió del compost **30**.

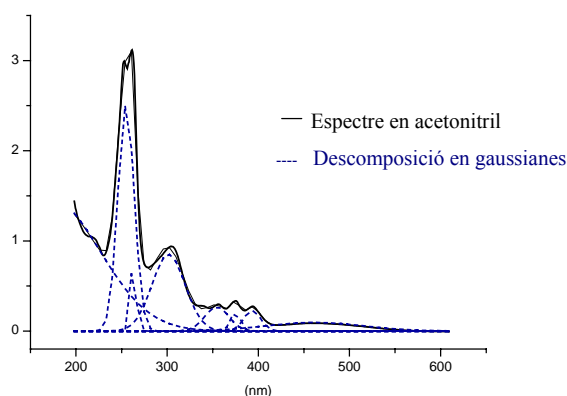


**Figura 2.27** Estructura cristal·lina de la sal de tetrametilamoni del compost **31**.

En cada un dels compostos les dues cares coordinants de cinc membres es troben en conformació alternada, a més, mentre **25** i **31** adopten una conformació similar *cisoide*, **30** presenta una conformació diferent: la *transoide*. Així, en **25** i **31** el C2' és orientat entre C1 i C2 de manera que els àtoms de carboni de la caixa no substituïda estan orientats lluny de l'àtom de bor B8 que suporta el substituent, mentre en **30** el B8 està orientat entre C1' i C2'. La conformació *cisoide* és molt habitual en la química del cobaltobis(dicarbollur) mentre que la conformació *transoide* no ho és tant.<sup>[13]</sup> L'angle Co-B8-C(Ph) en el compost **30** és de 114.37°, cosa que indica que el grup fenil està orientat cap a l'àtom de cobalt i en direcció al cinturó inferior. Per tant, la raó per la qual **30** opta pel rotàmer inusual pot ser la feble interacció entre l'àtom metàl·lic i el grup fenil i/o la feble interacció entre els hidrogens del C1' i C2' i els àtoms de carboni del fenil. La distància B8-C en els compostos **25**, **30** i **31** és respectivament de 1.68, 1.65 i 1.60 Å.

### UV-vis

Els espectres d'UV-vis dels compostos **1**, **24-32** s'han enregistrat en acetonitril. Un anàlisi detallat d'aquests s'ha efectuat per comparació de les dades de longitud d'ona ( $\lambda$ ) i coeficients d'extinció molar ( $\epsilon$ ) obtinguts descomposant els espectres en gaussianes (Figura 2.28).<sup>[14]</sup>



**Figura 2.28** Exemple de descomposició de l'espectre d'UV-vis per **29** en gaussianes.

En tots els espectres poden atribuir-se dos conjunts d'absorcions: les absorcions al voltant de 281, 337 i 445 nm que s'associen al grup  $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  i, un segon conjunt de bandes, la majoria d'elles observades a  $\lambda < 270$  nm, que s'atribueixen als substituents R, per comparació amb els espectres d'UV-vis dels diferents R que es troben en la bibliografia. No obstant, en els compostos amb substituents aromàtics (**27-30** i **32**) i en el derivat iodat (**24**) s'observa una banda d'absorció extra al voltant de 320 nm que no s'atribueix ni al clúster ni al substituent. Per tant, l'absorció extra que apareix en els compostos que contenen substituents amb electrons  $\pi$  o amb parells d'electrons lliures podria ser deguda a l'interacció o sinergisme d'ambdós.

Aquesta possible interpretació troba suport amb l'anàlisi Extended Hückel d'orbitals moleculars realitzat pel compost **27**. Segons aquesta aproximació, si analitzem la contribució de cada fragment als orbitals frontera es troba que l'orbital HOMO deriva purament del clúster mentre que en l'orbital LUMO hi participen principalment orbitals del fragment aromàtic, fet que confirma que la banda a 320 nm és originada com a resultat de l'efecte combinat dels dos fragments moleculars.

### Voltametria cíclica

Pels compostos **1**, **24-32** s'han realitzat mesures electroquímiques en una cel·la estàndard amb tres elèctrodes. S'ha emprat com a elèctrode de referència Ag/AgCl/[NBu<sub>4</sub>]Cl, i com a contraelèctrode i elèctrode de treball s'han utilitzat un fil i una placa de platí, respectivament. Totes les mesures s'han efectuat en CH<sub>3</sub>CN i amb [NBu<sub>4</sub>]Cl 0.1 M com a electrolit inert.

En els marges de potencials investigats, de -2.5 a -1.0 V, pels complexos **1**, **24-32** s'ha observat únicament el procés reversible d'oxidació-reducció Co(III)/Co(II). En la Taula 2.6 es llisten els potencials d'ona mitja  $E_{1/2}$ ,  $E_{1/2}=(E_{\text{red}}+E_{\text{ox}})/2$ , associat a aquest procés redox. Aquests  $E_{1/2}$  poden agrupar-se en dos blocs si es consideren per separat **1** i **24**: el bloc dels derivats substituïts amb grups arílics que presenten  $E_{1/2}$  propers a -1.73 V (compostos **27-30** i **32**) i el bloc dels derivats substituïts per grups alquílics amb  $E_{1/2}$  propers a -1.84 V (**25**, **26**, **31**).

Compost	$E_{1/2}$ (V)	Compost	$E_{1/2}$ (V)
<b>1</b>	-1.83	<b>27</b>	-1.74
<b>24</b>	-1.58	<b>28</b>	-1.77
<b>25</b>	-1.90	<b>29</b>	-1.67
<b>26</b>	-1.81	<b>30</b>	-1.74
<b>31</b>	-1.81	<b>32</b>	-1.72

**Taula 2.6** Valors experimentals d' $E_{1/2}$  provinents de les voltamperometries cícliques.

S'ha pres com a referència el parell  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+ / [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ .

S'observa que els compostos amb substituents arílics són més fàcils de reduir a Co(II) que els que tenen substituents alquílics i, per tant, els primers requereixen un potencial menys negatiu. Per tal de poder justificar aquesta més fàcil reducció dels derivats arílics respecte els alquílics s'ha recorregut a càlculs *ab initio*.

### Càlculs *ab initio*

S'han dut a terme càlculs *ab initio* dels compostos **1**, **24**, **25**, **27**, **30** i **31** a partir dels seus paràmetres geomètrics. En tots ells, tots els àtoms han estat computats a nivell Hartree-Fock amb la base 3-21G, excepte el iode que s'ha calculat al nivell 6G\*. Fruit d'aquests càlculs en són els valors de l'energia de l'HOMO, l'energia del LUMO i la diferència d'energia entre l'HOMO i el LUMO, que es mostren en la Taula 2.7. A més, en aquesta taula els compostos es troben ordenats en relació al seu potencial de reducció.

Compost	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$\Delta E_{(\text{HOMO-LUMO})}$	$E_{1/2}$ (V)
<b>25</b>	-6.46939	5.283453	-11.752843	-1.90
<b>1</b>	-6.246414	5.453047	-11.699461	-1.83
<b>31</b>	-6.14250	5.136343	-11.278843	-1.81
<b>27</b>	-5.727132	5.563548	-11.29068	-1.74
<b>30</b>	-5.550179	5.47337	-11.023549	-1.74
<b>24</b>	-5.479989	5.503018	-10.983007	-1.58

**Taula 2.7** Comparació entre els valors calculats d' $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $\Delta E_{(\text{HOMO-LUMO})}$  i el valor experimental  $E_{1/2}$ .

Si comparem la diferència d'energia entre HOMO-LUMO de les espècies alquil substituïdes amb les aril substituïdes s'observa que en aquestes darreres aquest diferencial es veu disminuït, fet que justifica que aquests compostos requereixin un potencial menys catòdic per a que tingui lloc la seva reducció. I això en últim terme es deu a que els orbitals frontera en els dos conjunts de compostos no són els mateixos, no tenen el mateix origen. En altres paraules, s'ha observat que els orbitals rellevants no són essencialment orbitals d del metall com és assumit generalment per complexos organometàl·lics convencionals. I aquesta diferència ve introduïda pel fet de que els nostres lligands no són lligands ordinaris fets de carboni sinó que compten amb la presència d'un element menys electronegatiu, el bor.

D'altra banda, s'observa que la columna del  $E_{1/2}$  és perfectament paral·lela a la columna de l'energia de l'HOMO. Potser aquesta seqüència de desestabilització de l'orbital HOMO quan ens movem dels derivats alquílics al iodat a través dels derivats arílics està relacionada amb el caràcter electroatraient del grup metil quan està enllaçat a bor. Doncs un element electronegatiu causa una més gran estabilització d'un orbital ple i l'orbital HOMO del **25** és el més estabilitzat mentre que el del **24** és el més desestabilitzat. Així doncs, el concepte electroacceptor d'un grup metil, deduït anteriorment en observacions experimentals, també troba suport en aquests càlculs.

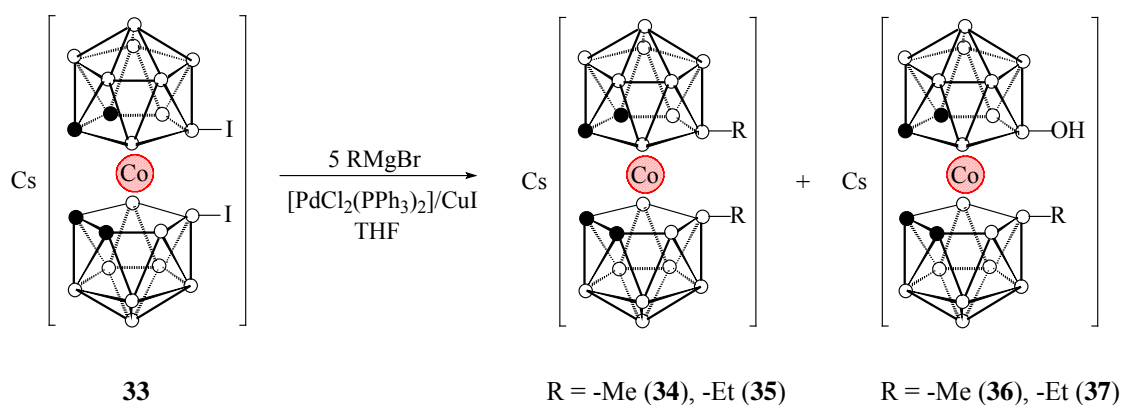
### 2.2.3 Reactivitat del compost B8, B8' diiodat amb reactius de Grignard. Formació d'enllaços B8-C<sub>alquil</sub> i B8-O.

En aquest apartat s'ha estudiat la reactivitat dels àtoms de iode del compost diiodat,  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-I-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$  (**33**), enfront a reactius de Grignard. I com es pot veure a continuació, s'ha provat com el compost diiodat pot utilitzar-se per produir derivats disubstituïts del cobaltobis(dicarballur) en les posicions B8 i B8'. Ara bé, la reacció d'acoblament entre els fragments B-I i un reactiu de Grignard no produeix únicament enllaços B8-C com passava en el cas del compost monoiodat sinó que també s'han generat molècules que contenen enllaços B8-O. Interessantment, s'ha observat per primer cop en la química dels clústers de bor un procés d'oxodesmetilació.

Un cop més, la síntesi del compost diiodat,  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-I-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$  (**33**), ha estat estudiada perquè la síntesi original de Matel i col·laboradors<sup>[10c]</sup> no proporciona el compost diiodat pur. En l'optimització del mètode sintètic s'ha optat per emprar ICl enlloc de I<sub>2</sub> donada la superioritat del ICl sobre el I<sub>2</sub> com a agent iodant de carborans.<sup>[15]</sup> El nostre procediment és molt més simple i permet aïllar amb un simple pas de purificació el compost diiodat amb un rendiment del 98%. La reacció involucre refluïr en EtOH la mescla de Cs[**1**] i ICl en la proporció a 1:2.15 durant 10 h. Passat aquest temps, l'excés de ICl es destrueix amb Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Finalment, la concentració de la solució etanòlica produeix la precipitació del producte pur com a sòlid taronja.

La dimetil substitució de **1** en les posicions B8, B8' s'ha dut a terme a través de l'acoblament creuat amb MeMgBr. L'addició de 5 equivalents de bromur de metilmagnesi a una solució a 0°C de Cs[**33**] en THF, seguida de la quantitat catalítica de  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  i CuI i a reflux 5 h ha conduït a una mescla de compostos segons l'espectre <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-RMN del cru de reacció. El residu resultant d'evaporar el THF s'ha extret amb aigua àcida/Et<sub>2</sub>O i s'ha cromatografiat en sílica amb AcOEt. Les dues bandes majoritàries són les que s'han estudiat i corresponen als compostos  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-Me-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$  (**34**) i  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-Me-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(8'\text{-OH-}1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})]^-$  (**36**), veure la Figura 2.29. En aquestes condicions de preparació, la relació que s'obté de producte dialquilat simètricament respecte la de dialquilat asimètricament és de 2/1.

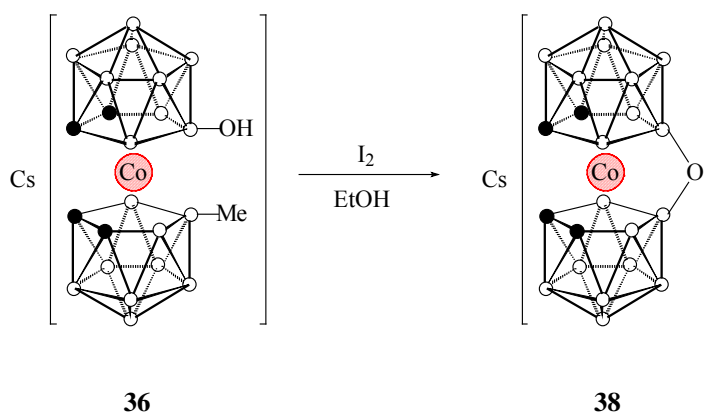
El mateix acoblament ha estat emprat per produir  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-Et-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$  (**35**) i  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-Et-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(8'\text{-OH-}1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})]^-$  (**37**) amb EtMgBr enlloc de MeMgBr, Figura 2.29. Els rendiments que s'obtenen per **35** i **37** ronden el 60% i el 30%, respectivament i, per tant, són comparables als dels anàlegs **34** i **36**.



**Figura 2.29** Procediment per a la síntesi de derivats B8 i B8' disubstituïts.

La síntesi dels compostos **36** i **37** s'explica a través d'intermedis de reacció desconeguts que després d'hidròlisi produeixen aquests derivats hidroxilats. Aquest intermedi de reacció no deriva de **34** ja que **34** es mostra estable químicament vers reactius de Grignard. Potser **36** es forma en paral·lel a **34** però no per transformació de **34** en **36**.

La reacció de Cs[**36**] amb iode en EtOH a reflux 2 h ha portat a un inesperat procés d'oxodesmetilació essent el producte resultant Cs[8,8'- $\mu$ -O-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>] (**38**), representat a la Figura 2.30. Aquest compost **38** s'ha obtingut pur amb un 47% de rendiment després de concentrar la solució i eluir el residu a través d'una columna de SiO<sub>2</sub> amb AcOEt.



**Figura 2.30** Procés de desmetilació i formació d'un pont oxo.



El I<sub>2</sub> és indispensable per a que tingui lloc aquest procés d'oxodesmetilació. Com també té importància el grup alquil. Si tenint un grup metil succeeix el procés d'oxodesmetilació amb un etil no s'ha donat l'oxodesetilació.

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

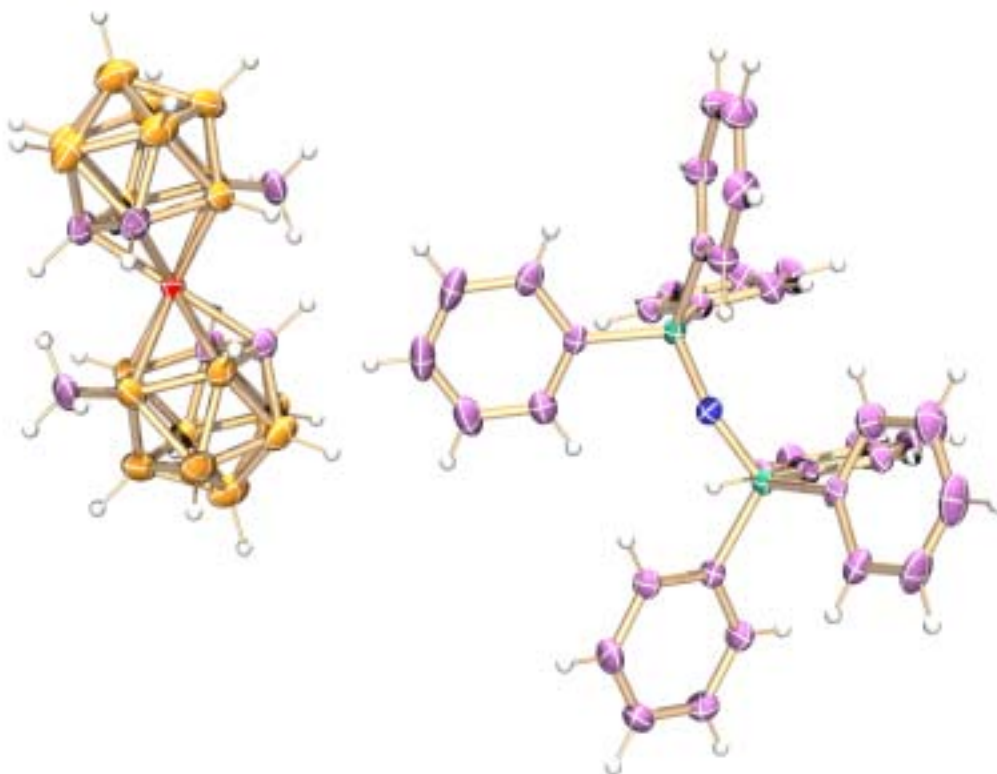
La caracterització d'aquests nous compostos sintetitzats s'ha efectuat en gran mesura per RMN. L'espectre de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-RMN d'aquests derivats del cosà poden interpretar-se com la suma dels espectres individuals de cada una de les dues meitats. Si exemplifiquem aquesta afirmació en resulta que l'espectre de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} del compost **25** és la suma de l'espectre de **1** més el de **34**. L'espectre d'**1** mostra ressonàncies a 6.5(1), 1.4(1), -6.0(4), -17.2(2) i -22.7(1) i l'espectre de **34** a 14.9(1), 1.0(1), -4.0(4), -17.4(2) i -24.2(1) ppm, tal i com s'observa a la Taula 2.8. Així l'espectre de **25** hauria de ser molt proper a: 14.9(1), 6.5(1), 1.4(1), 1.0(1), -4.0(4), -6.0(4), -17.2(2), -17.4(2), -22.7(1) i -24.2(1) ppm. L'espectre experimental de **25** consisteix en bandes a 16.6(1), 7.7(1), 0.6(2), -3.5(2), -4.7(4), -6.2(2), -17.3(2), -17.8(2), -22.5(1) i -25.3(1) ppm. Per tant podem concloure que aquest mètode funciona extremadament bé i pot ésser una eina a considerar en l'elucidació estructural de derivats de **1**.

Compost	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm) <i>Integració</i>
<b>1</b>	6.5 <i>1</i> , 1.4 <i>1</i> , -6.0 <i>4</i> , -17.2 <i>2</i> , -22.7 <i>1</i>
<b>33</b>	3.6 <i>2</i> , -2.6 <i>8</i> , -4.5 <i>2</i> , -16.3 <i>4</i> , -21.8 <i>2</i>
<b>34</b>	<b>14.9</b> <i>2</i> , 1.0 <i>2</i> , -4.0 <i>8</i> , -17.4 <i>4</i> , -24.2 <i>2</i>
<b>35</b>	<b>16.8</b> <i>2</i> , 1.0 <i>2</i> , -4.4 <i>4</i> , -5.5 <i>4</i> , -17.2 <i>4</i> , -24.0 <i>2</i>
<b>36</b>	<b>23.7</b> <i>1</i> , <b>13.1</b> <i>1</i> , 0.3 <i>1</i> , -2.5 <i>1</i> , -4.2 <i>4</i> , -5.7 <i>2</i> , -6.9 <i>2</i> , -17.6 <i>2</i> , -19.8 <i>2</i> , -24.1 <i>1</i> , -28.4 <i>1</i>
<b>37</b>	<b>23.4</b> <i>1</i> , <b>14.3</b> <i>1</i> , 0.3 <i>1</i> , -2.3 <i>1</i> , -4.1 <i>2</i> , -5.8 <i>4</i> , -6.7 <i>2</i> , -17.5 <i>2</i> , -20.0 <i>2</i> , -23.7 <i>1</i> , -28.3 <i>1</i>
<b>38</b>	<b>17.5</b> <i>2</i> , -1.5 <i>2</i> , -8.0 <i>4</i> , -9.4 <i>4</i> , -14.2 <i>4</i> , -25.9 <i>2</i>

**Taula 2.8** Desplaçament químic i integració dels àtoms de bor en l'espectre de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-RMN. En negreta s'indiquen els àtoms de B8 units a carboni, iode o oxigen.

## Difracció de raigs X

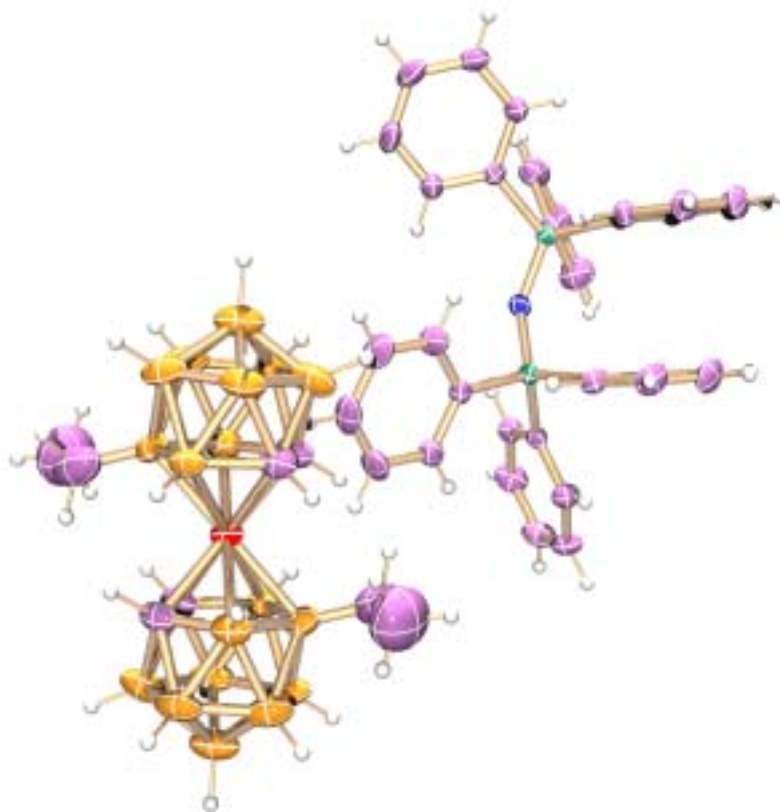
La completa elucidació estructural de **34** s'ha obtingut amb un estudi de difracció de raigs X de [PPN][**34**]. Monocristalls adequats per l'anàlisi de difracció de raigs X s'han obtingut per evaporació lenta d'una solució del compost en EtOH/acetona. La representació de [PPN][**34**] es mostra a la Figura 2.31.



**Figura 2.31** Representació ORTEP de [PPN][**34**].

Tal i com és d'esperar, els clústers de [PPN][**34**] presenten una geometria icosaèdrica trobant-se les longituds dels diferents tipus de connectivitats en la seqüència esperada  $C-C < C-B < B-B$ , el valor d'aquestes connectivitats són comparables amb les determinades per **1**.<sup>[16]</sup> Una excepció notable és el curt enllaç B-C del grup *exo*-clúster B8-Me, el qual és de 1.49 Å. L'enllaç B-C més curt trobat en un entorn químic similar és en el compost  $[3,3'-Co(8,9,12-Me_3-1,2-C_2B_9H_8)_2]^-$  en el qual és de 1.68 Å.<sup>[11]</sup>

El compost **35** va cristal·litzar en una mescla EtOH/H<sub>2</sub>O obtenint monocristalls que van ser estudiats per difracció de raigs X. El resultat d'aquest estudi es mostra a la següent figura.

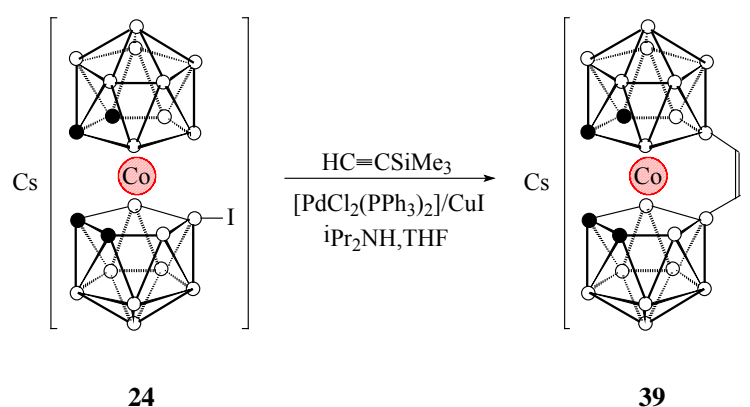


**Figura 2.32** Estructura cristal·lina del compost [PPN][35].

#### 2.2.4 Reactivitat de l'enllaç B-I amb alquins

La reactivitat de l'enllaç B-I enfront alquins s'ha estudiat tant en el compost diiodat,  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-I-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$  (**33**), com en el compost monoiodat,  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-I-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$  (**24**). Com a font d'alquí s'ha utilitzat acetilè, trimetilsililacetilè, fenilacetilè, metilpropargilèter i propargiltrimetilsilà. No obstant, únicament s'ha produït reacció entre el derivat monoiodat **24** i el trimetilsililacetilè.

En concret la reacció que ha funcionat, esquematitzada a la Figura 2.33, consisteix en mesclar Cs[**24**], diisopropilamina, trimetilsililacetilè i quantitats catalítiques de  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{CuI}$  i deixar-ho refluïr durant 2 h. Segons l'espectre de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del cru de la reacció s'obté una mescla de compostos. Llavors per separació del sòlid insoluble, evaporació del dissolvent i consegüent addició de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  al residu, en precipita un sòlid de color vermell anomenat **39**.

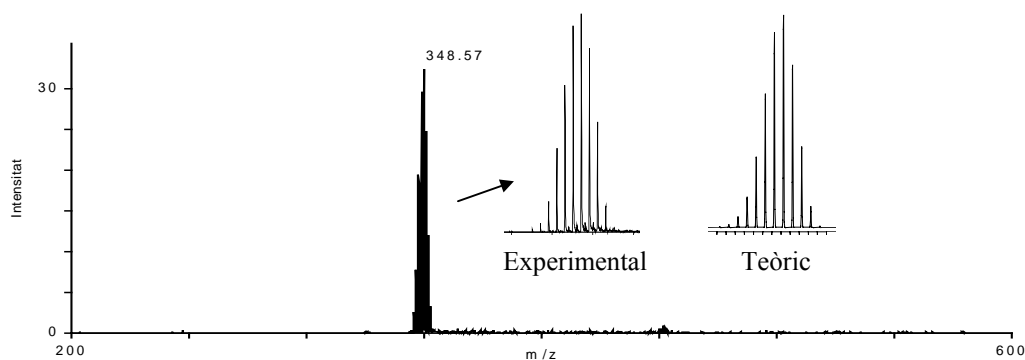


**Figura 2.33** Reacció de formació del compost Cs[39].

Aquest sòlid vermellós ha resultat ésser un producte nou i ben pur segons la seva caracterització. L'espectre de  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN de **39** en acetona- $d_6$  indica l'absència de grups  $-\text{SiMe}_3$  i mostra l'equivalència dels quatre hidrògens units als carbonis del clúster els quals ressonen a 3.40 ppm. També apareix un senyal que integra a dos àtoms d'hidrogen a 5.61 ppm i únicament 16 hidrògens units als àtoms de bor a: 4.03, 2.67, 1.82 i 1.41 ppm d'àrea relativa 4:2:8:2.

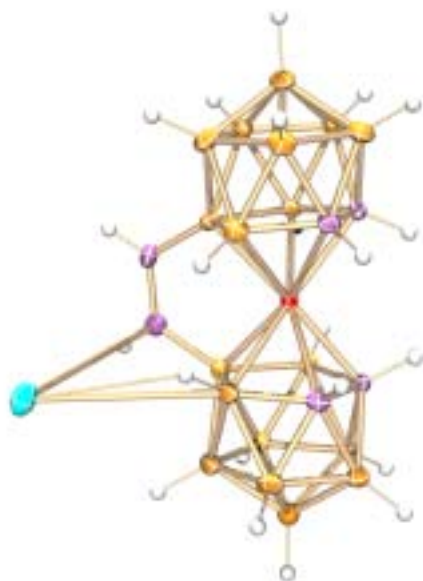
L'espectre de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN presenta cinc senyals a 26.0, -1.0, -6.8, -13.9 i -25.4 ppm d'àrea relativa 2:6:4:4:2, fet que suggereix que els dos grups dicarballur són idèntics. Al seu torn, també l'espectre de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN concorda amb una espècie amb idèntiques unitats de carborà pel fet mostrar una sola ressonància, a 43.80 ppm, dels carbonis del clúster, juntament amb un senyal a 148.86 ppm assignat als carbonis *exo*-clúster que s'han enllaçat covalentment.

Informació rellevant sobre l'estructura de **39** s'ha obtingut gràcies a l'espectre de masses MALDI-TOF (Figura 2.34). Aquest mostra un sol pic a 348 m/z que correspon al pes molecular calculat per  $[\text{8,8}'\text{-}\mu\text{-C}_2\text{H}_2\text{-3,3}'\text{-Co}(\text{1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ . Efectivament la distribució isotòpica teòrica per aquesta fórmula concorda a la perfecció amb la trobada experimentalment.



**Figura 2.34** Espectre de MALDI-TOF del compost **39** i distribució teòrica per la fórmula  $C_6H_{22}B_{18}Co$ .

L'estudi de difracció de raigs X ha confirmat inequívocament aquesta formulació. Aquest estudi s'ha realitzat a partir de monocristalls de  $Cs[39]$  obtinguts en  $CH_2Cl_2/EtOH$ . Com mostra la Figura 2.35 en el compost **39** un grup etilè fa de pont entre les posicions B8 i B8'.

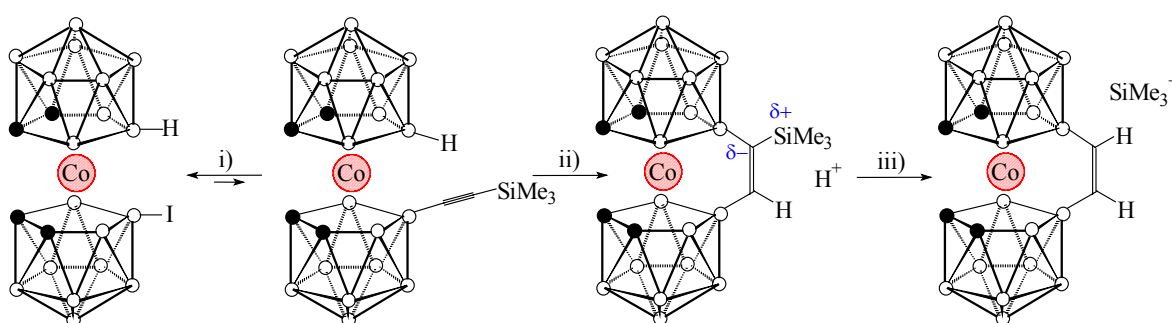


**Figura 2.35** Estructura cristal·lina del compost  $Cs[39]$ .

Tal i com s'ha comentat a l'inici d'aquesta secció, el derivat diiodat  $Cs[3,3'-Co(8-I-1,2-C_2B_9H_{10})_2]^-$  no ha reaccionat amb trimetilsililacetilè. Ni tampoc ha reaccionat  $Cs[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$  utilitzant les mateixes condicions que amb el  $Cs[3,3'-Co(8-I-1,2-C_2B_9H_{10})(1',2'-C_2B_9H_{11})]$ . Això implica que els dos grups no equivalents B8-I i B8'-H

són complementaris i necessaris per l'inserció de l'alquí en l'obtenció del compost Cs[**39**].

L'explicació de com es genera el compost **39** no és òbvia però es pot interpretar segons es mostra a la Figura 2.36. Inicialment té lloc un acoblament B-C, etapa i). Aquest primer pas sembla que és un equilibri i que està desplaçat cap als reactius de partida doncs això explicaria l'absència del derivat bis(dicarballur) enllaçat a alquí amb qualsevol dels alquins emprats. Pel cas particular del trimetilsililacetilè, l'elevada polaritzabilitat de l'enllaç C-Si facilita una hidroboració intramolecular per part del B8-H, etapa ii). Després de la formació de l'alquè, el carboni =CB(Si) esdevé ric en electrons i, per tant, susceptible a un atac electrofílic. Aquest fet juntament amb el volum dels grups -SiMe<sub>3</sub> i el caràcter electropositiu del silici proporciona un camí per al procés d'hidrodesililació que condueix a l'alquè pont, etapa iii).

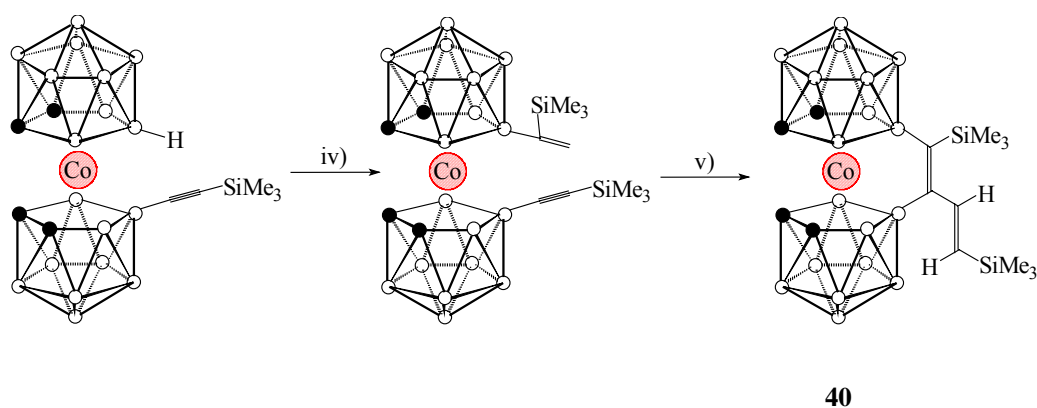


**Figura 2.36** Possible mecanisme de formació del compost **39**: i) acoblament B-C, ii) hidroboració intramolecular, iii) procés d'hidrodesililació.

La reacció de formació del compost **39** no és quantitativa doncs aquest es separa amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> amb un rendiment del 41%. Després de separar Cs[**39**], l'anàlisi de MALDI-TOF de la solució restant indica que la seva composició és complexa. Els dos pics majoritaris corresponen un a reactiu de partida sense reaccionar (**24**) i l'altra a un derivat del cosà que resulta de fusionar dos grups trimetilsililacetilè (**40**), representat a la Figura 2.37.

El mecanisme proposat per **39** és també vàlid per explicar la formació de **40**. Un cop s'ha format l'enllaç B-C, etapa i) en la Figura 2.36, és possible un camí alternatiu a ii) el qual s'ha indicat com a pas iv) en la Figura 2.37. Ambdues etapes, ii) i iv), es basen en

una hidroboració: per ii) l'hidroboració en el triple enllaç és intramolecular mentre que per iv) l'hidroboració és intermolecular. A més, aquestes hidroboracions procedeixen amb la regioquímica trobada per alquínilsilans, és a dir, l'àtom de bor s'enllaça en el carboni unit a silici.<sup>[17]</sup> Segons el pas iv) a la molècula que ja conté un alquí li adicionem un grup alquè. Finalment, en presència del catalitzador de pal·ladi pot dur-se a terme una “enyne” metàtesis la qual condueix a la formació del cobaltobis(dicarbollur) que conté dos alquens conjugats, etapa v).



**Figura 2.37** Mecanisme proposat per **40**: iv) hidroboració intermolecular, v) formació del dialquè conjugat.

Les dades espectroscòpiques concorden amb aquesta formulació. Així, per exemple, l'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN de **40** mostra, a part d'altres ressonàncies, dos doblets a 6.68 i 5.98 ppm amb  $J(\text{H,H}) = 21$  Hz indicatiu de que en la molècula hi ha dos hidrògens d'alquè en disposició *trans*.

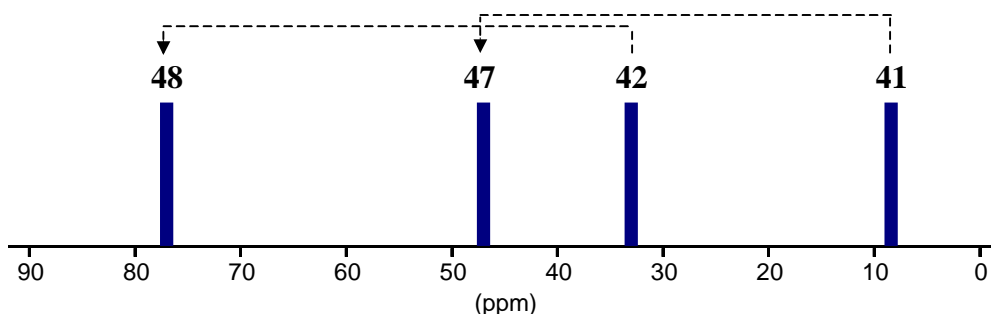
## 2.3 CARBORANS

Si bé la major part del treball s'ha dedicat a la síntesi de nous cobaltocarborans, l'obtenció d'un mètode per a l'oxidació de fosfino cobaltocarborans ha fet pensar en la possible utilització d'aquest per a les *closo*-carboranildifosfines: 1,2-bis(difenilfosfino)-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà (**41**) i 1,2-bis(diisopropilfosfino)-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà (**42**), ja sintetitzades amb anterioritat en aquest grup de recerca.<sup>[18]</sup>

### Síntesi dels òxids de les *closo*-carboranildifosfines

A partir d'aquestes carboranildifosfines, **41** i **42**, s'ha intentat preparar per primera vegada els seus anàlegs *closo* de P(V), utilitzant un excés d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en acetona o THF. L'oxidació s'ha realitzat en una proporció 1/3 de carboranilfosfina/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 0°C i sota agitació durant un cap de setmana. Passat aquest temps la solució es concentra fins que un sòlid blanc precipita; aquest es filtra, es renta amb H<sub>2</sub>O i s'asseca al buit. Així s'obtenen els compostos **47** i **48** amb un rendiment del 94 i 71% respectivament.

L'oxidació dels àtoms de fòsfor en els compostos **47** i **48** es fa palesa pel desplaçament químic d'aquests respecte els compostos de partida en els espectres de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN. El senyal en **47** i **48** es desplaça respectivament 39 i 44 ppm cap a camp més baix respecte **41** i **42** (Figura 2.38). Aquest desapantallament observat en els compostos oxidats s'explica pel fet de 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 fòsfor-oxigen.



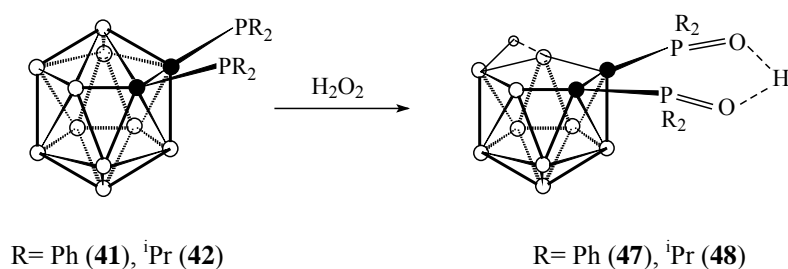
**Figura 2.38** Desplaçament químic dels àtoms de fòsfor en l'espectre <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN de les carboranildifosfines de P(III) i de P(V).

El rang on apareixen les bandes en l'espectre de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-RMN ens dóna informació molt valuosa sobre la naturalesa de les espècies **47** i **48**: aquestes no retenen l'estructura *closo* inicial sinó que s'ha produït la pèrdua d'un vèrtex de bor. Així mentre en les espècies *closo* de partida, **41** i **42**, els pics apareixen entre 0.2 i -9.7 ppm, per **47** i **48** aquests apareixen en un rang més ampli i més desplaçat cap a camp més alt, entre -5.6 i -34.0 ppm, típic d'un clúster *nido*. L'espectre de <sup>11</sup>B-RMN també demostra que les condicions de reacció han produït la degradació parcial del clúster *closo* per presentar un senyal que es desdobra no com un doblet sinó com a doblet de doblets. Això es deu, d'una banda, a l'acoblament de l'àtom de bor amb l'hidrogen terminal, amb una



constant d'acoblament de  $^1J(\text{B}, \text{H}_{\text{terminal}}) = 138 \text{ Hz}$  per **48**, i per altra banda, a l'acoblament amb l'hidrogen pont,  $^1J(\text{B}, \text{H}_{\text{pont}}) = 30 \text{ Hz}$ , que es troba oscil·lant entre les posicions B9-H<sub>pont</sub>-B10 i B10-H<sub>pont</sub>-B11. La presència d'aquest hidrogen pont en les espècies **47** i **48** queda inequívocament demostrada per la ressonància, al voltant de -2 ppm, en els espectres de  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN.

Així podem concloure que les condicions de reacció produeixen no només l'oxidació dels àtoms de fòsfor sinó també la degradació parcial del clúster *closo* cap a una espècie *nido* monoaniònica (Figura 2.39). En principi, es creu que la càrrega negativa dels nous clústers *nido* **47** i **48** és compensada per un protó però aquest no s'ha observat ni en els espectres de  $^1\text{H}$ -RMN enregistrats a temperatura ambient, ni tampoc en els realitzats a baixa temperatura (-60°C).

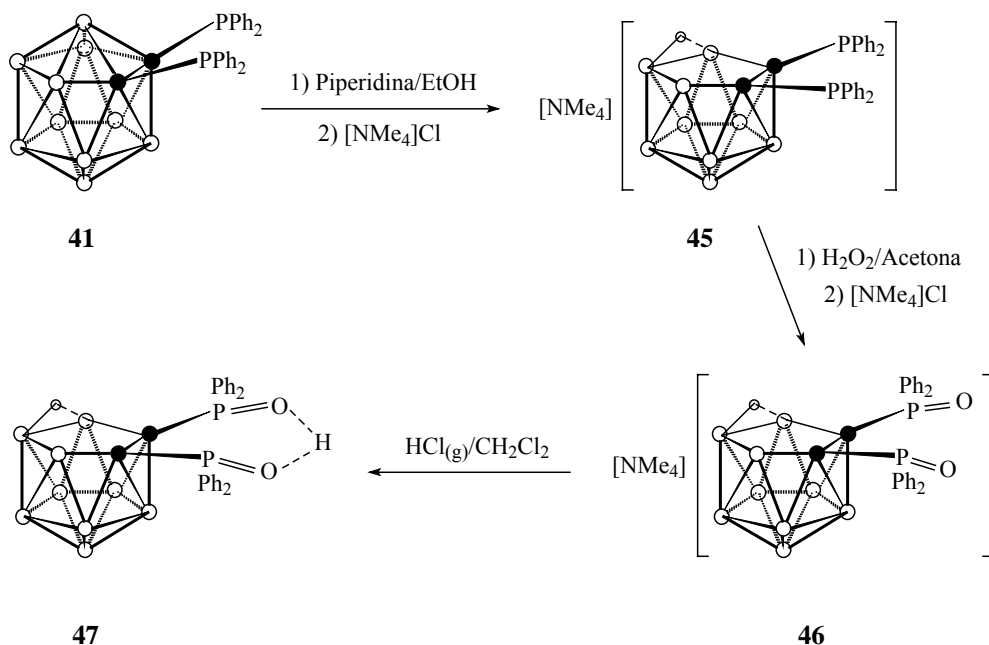


**Figura 2.39** Oxidació i degradació parcial de *closo*-carboranildifosfines per acció de l' $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### Via alternativa de síntesi del compost **47**

Per tal d'assegurar que l'aigua oxigenada actua tant d'agent oxidant del fòsfor com de nucleòfil en la degradació del clúster s'ha desenvolupat una via alternativa, formada per un conjunt de tres reaccions diferents, per obtenir **47**. Aquest procés s'esquematitza en la Figura 2.40.

La primera etapa del procés consisteix en la degradació parcial del compost *closo*-1,2-(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (**41**) fent servir un procediment descrit en el grup de recerca en què s'ha fet aquest treball.<sup>[18b]</sup> Aquest consisteix en la reacció de **41** amb piperidina emprant una relació 1/10 en EtOH durant 15 h a reflux. El catió [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> que en principi acompanya a l'anió s'intercanvia per tetrametilamoni a l'addicionar una solució aquosa de [NMe<sub>4</sub>]Cl.



**Figura 2.40** Procés alternatiu de síntesi del compost **47**.

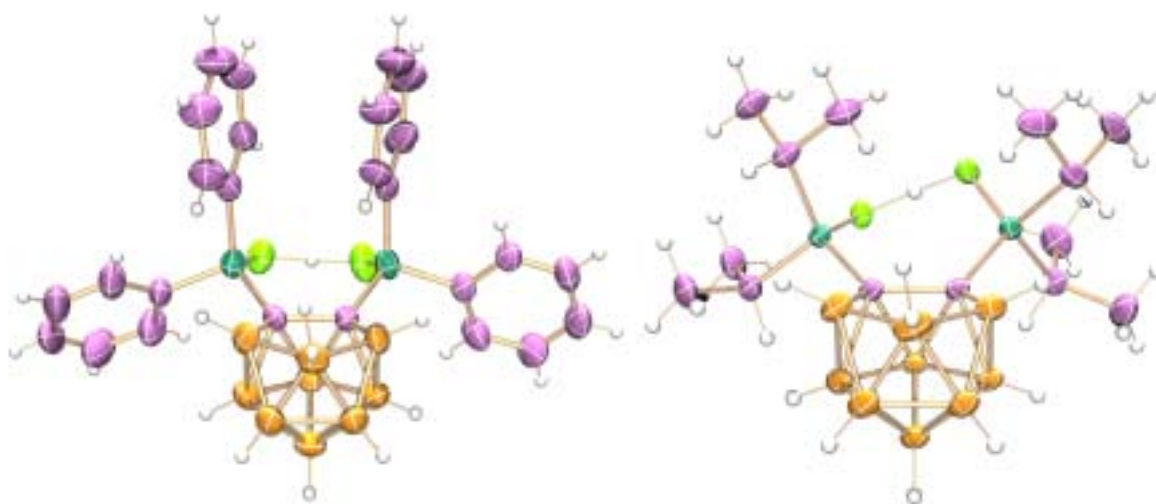
La segona etapa del procés correspon a tractar el sòlid aïllat en la primera etapa (**45**) amb  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $0^\circ\text{C}$  per tal d'oxidar els àtoms de fòsfor. L'addició d'una solució de  $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$  ens afavoreix la precipitació del compost **46**, el qual s'aïlla amb un rendiment del 74%.

La tercera etapa és la formació de **47**. Per obtenir-lo es fa bombollejar una corrent de  $\text{HCl}_{(g)}$  durant 15 min., generada per addició d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  sobre  $\text{NaCl}$ , a la solució de **46** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Passats uns minuts s'observa la precipitació de  $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ , el qual es separa per filtració. La solució de diclorometà s'evapora a sequedat. El sòlid resultant s'obté amb un rendiment del 98% i s'ha caracteritzat per RMN. Els espectres confirmen que aquest producte és idèntic a l'obtingut per tractament directa de **41** amb  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

El fet de que el senyal en l'espectre de  $^{31}\text{P}$ -RMN ressoni a freqüències tant diferents per les dues espècies *nido* oxidades **46** i **47**, 29.33 vs 47.09 ppm, ha fet pensar que el catió en **47** juga algun paper. Possiblement, existeix una interacció entre aquest protó i els grups  $-(\text{O})\text{PR}_2$  la qual explicaria el desplaçament cap a camp més baix dels àtoms de fòsfor en **47** en comparació amb **46**.

### Estructures cristal·lines de 47 i 48

Per tal de determinar l'existència d'alguna interacció entre el protó que compensa la càrrega negativa del clúster *nido* i els grups  $-(O)PR_2$  en els compostos **47** i **48**, s'ha fet créixer monocristalls d'aquests. L'espècie **47** ha cristal·litzat en EtOH mentre que monocristalls de **48** s'han obtingut a partir d'una solució d'aquest en acetona. L'anàlisi estructural confirma l'ho esperat: en ambdós compostos els dos àtoms de fòsfor estan oxidats i el protó, que compensa la càrrega negativa de la caixa de carborà, es col·loca entre els dos grups fosfino oxidats formant un enllaç d'hidrogen amb els dos àtoms d'oxigen. Aquest protó es troba equidistant dels dos àtoms d'oxigen. Les dades cristal·logràfiques que corroboren aquest enllaç d'hidrogen essencialment centrosimètric són les distàncies O-H, la curta distància O...O i l'angle O-H-O que són pel compost **47** de: 1.21 Å, 2.42 Å i 174.31° i pel compost **48**: 1.20 Å, 2.38 Å i 172.64°.



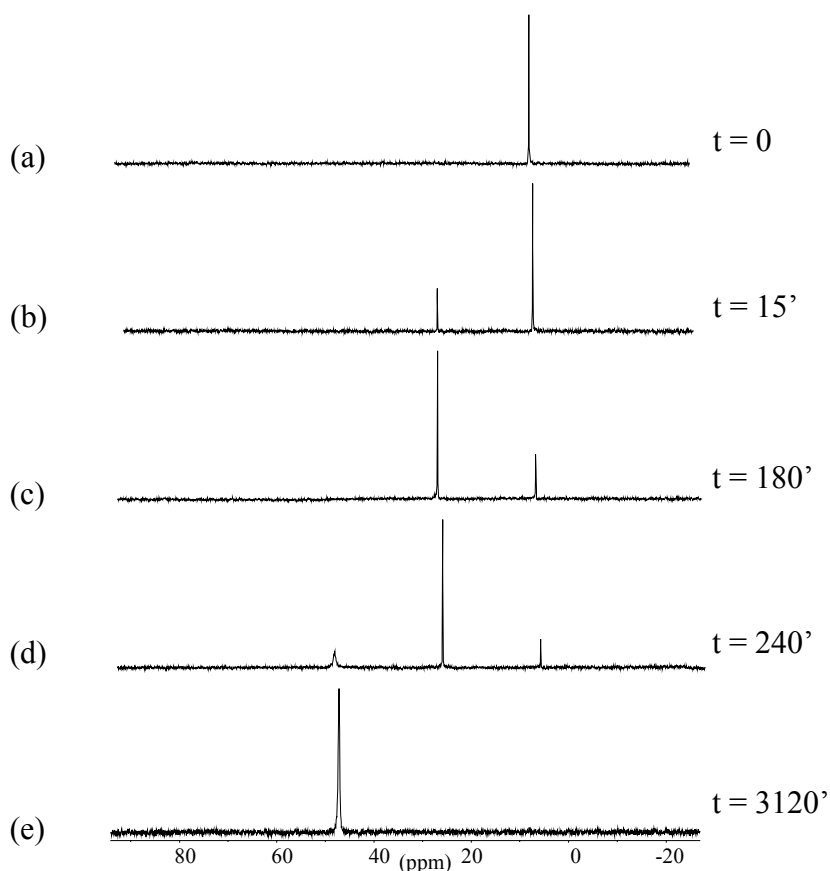
**Figura 2.41** Representació ORTEP de l'estructura cristal·lina dels compostos **47** (esquerra) i **48** (dreta).

**47** i **48** són els dos primers exemples en què s'ha caracteritzat per difracció de raigs X un protó quelatat a dos grups P-O: P-O-H-O-P.<sup>[19]</sup>

Es creu que la força conductora de l'evolució del precursor *closo* cap a un sistema *nido* és la coordinació dels oxígens amb el protó. Així es forma una espècie zwitteriònica neutra que conté un anell *exo*-clúster de set membres.

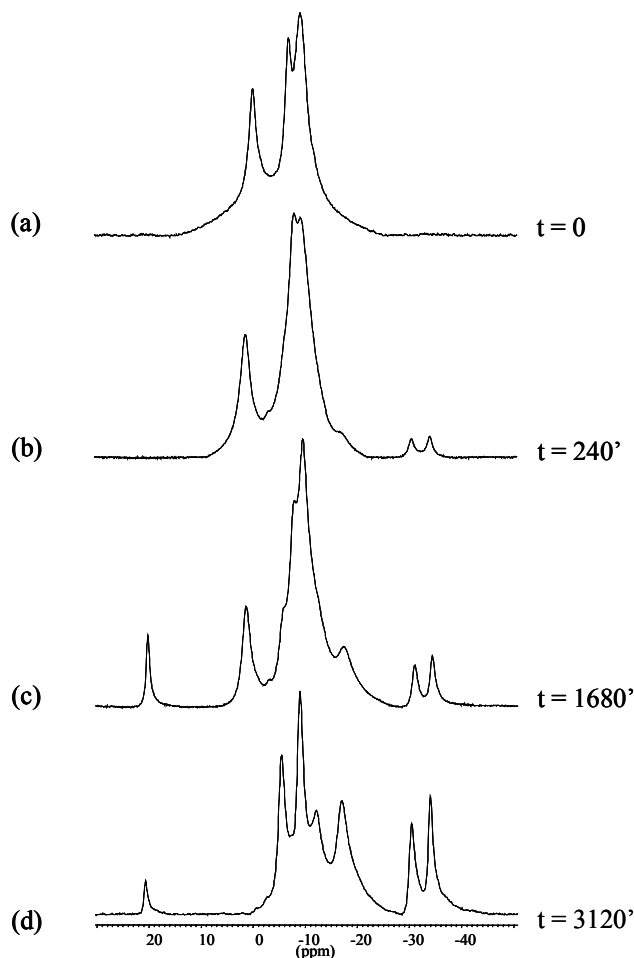
### Estudi del mecanisme de reacció

Ja que la reacció del compost *closo*-1,2-(PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (R= Ph (**41**), <sup>i</sup>Pr (**42**)) amb l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comporta tant la degradació parcial del clúster com l'oxidació dels àtoms de fòsfor, s'ha fet un seguiment de la reacció per determinar el mecanisme d'aquesta reacció. El progrés de la reacció ha estat seguit per les espectroscòpies de <sup>31</sup>P-RMN i <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-RMN en funció del temps. Quan a la solució de **41** que ja conté l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s'enregistren els espectres de <sup>31</sup>P-RMN a diferents temps després de l'addició de l'oxidant, s'observa que, a mesura que passa el temps, el pic a 8.22 ppm corresponent a l'espècie inicial *closo* (**41**) va disminuint amb intensitat generant-se un nou pic a 23.67 ppm que va guanyant intensitat. Arriba un moment en que pràcticament no queda producte de partida essent majoritari l'espècie amb el pic a 23.67 ppm. Amb el temps però, aquest pic a 23.67 ppm també va perdent intensitat formant-se una nova espècie que presenta un pic a 47.09 ppm. Finalment, després de varies hores, només existeix el pic a 47.09 ppm. Tot això es pot veure en la Figura 2.42.



**Figura 2.42** Seguiment per <sup>31</sup>P-RMN de la reacció de **41** amb H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en funció del temps.

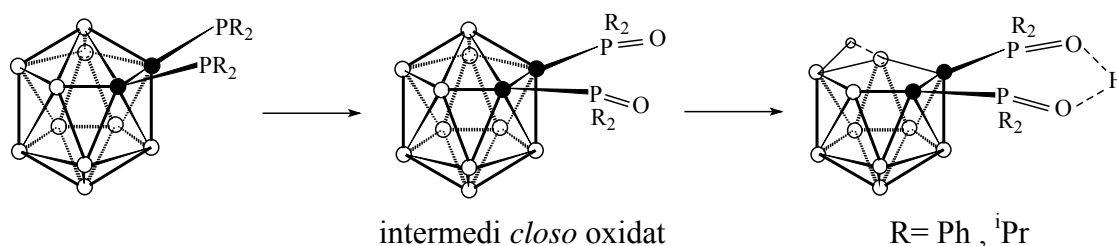
Els espectres de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN enregistrats en funció del temps també permeten veure com es passa d'una espècie inicialment *closo* a una espècie *nido*:



**Figura 2.43** Seguiment per  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la reacció de **41** amb  $\text{H}_2\text{O}_2$  en funció del temps.

El pic a 47.09 ppm en l'espectre de  $^{31}\text{P}$ -RMN correspon a l'espècie final (**47**), a l'espècie més estable, és a dir, a l'espècie *nido* que conté el grup P-O-H-O-P, com s'ha confirmat amb la resolució de la seva estructura cristal·lina.

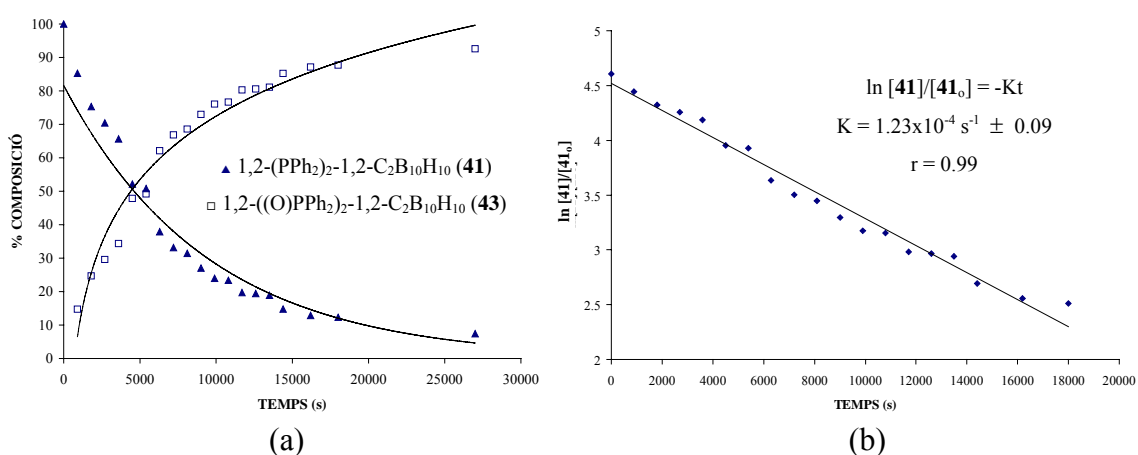
Si mentre es fa la cinètica s'atura la reacció al cap de 4 h quan el pic a 23.67 ppm és el majoritari i s'enregistren els espectres de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN i  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN es veu clarament que tenim una espècie *closo*. L'anàlisi elemental concorda a la perfecció amb una espècie *closo* amb les dues fosfines oxidades (**43**). Per tant, queda demostrat que els pas inicial del procés de degradació amb  $\text{H}_2\text{O}_2$  és l'oxidació del P(III) a P(V) mantenint intacta l'estructura *closo* del clúster.



**Figura 2.44** Mecanisme de reacció proposat gràcies a les dades aportades per la RMN.

Aquesta cinètica també ens permet determinar de manera acurada el temps necessari per completar tant la reacció d'oxidació com la de degradació: mentre cal un temps d'unes 4 h per a que tingui lloc l'oxidació, la decapitació requereix 52 h. Així doncs, l'etapa lenta del procés, i per tant, la determinant de la velocitat, és la degradació parcial del clúster.

La integració dels pics en l'espectre de  $^{31}\text{P}$ -RMN proporciona un mètode quantitatiu per avaluar la velocitat de la reacció. Això s'ha calculat pel pas de l'espècie *closo* (**41**) a espècie *closo* oxidada (**43**). La Figura 2.45 (a) mostra com varia la composició de la mescla en funció del temps. S'observa que a mesura que passa el temps el producte inicial va desapareixent formant-se l'intermedi *closo* de la reacció. La Figura 2.45 (b) demostra que la primera etapa del procés segueix una cinètica de primer ordre, sent la constant de velocitat:  $K = 1.23 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

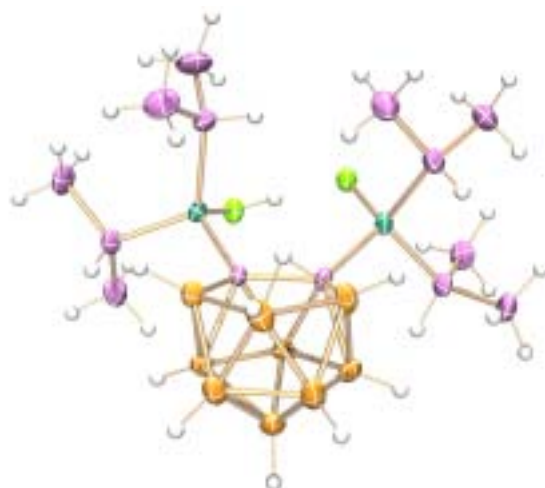


**Figura 2.45** (a) % de composició de la mescla de reacció en funció de temps, (b) Cinètica de primer ordre per a l'etapa de *closo*-**41** a *closo*-**43**.

La reacció de degradació parcial es considera completa quan el pic de les espècies *closo* són completament absents i només veiem la ressonància a 47.09 ppm. En aquest moment si s'enregistra l'espectre de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del cru de la reacció, Figura 2.43 (d), aquest mostra entre -5.6 i -34.0 ppm una sèrie de pics d'àrees relatives 2:2:1:2:1:1, característiques de l'espècie  $[\text{7,8-}((\text{O})\text{PPh}_2)_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$  (**47**), i una ressonància extra, que integra per un àtom de bor, a +19.3 ppm. Si del cru de la reacció es separa per filtració el sòlid blanc precipitat i es fan els espectres de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN tant del sòlid com de la solució aquosa restant, es veu que en aquesta queda el pic a +19.3 ppm mentre que el sòlid presenta la resta de ressonàncies. Aquest pic positiu no es desdobra en l'espectre de  $^{11}\text{B}$ -RMN, per tant no està unit directament a cap hidrogen i, forçosament és el vèrtex  $\text{B}^+$  eliminat. Per a identificar com queda aquest vèrtex de bor eliminat s'ha comparat el seu desplaçament químic amb dades trobades en la bibliografia.<sup>[20]</sup> Com que el  $\text{B}(\text{OH})_3$  apareix en aquesta mateixa posició i en l'espectre de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN no hi ha cap senyal, podem concloure que el vèrtex de bor eliminat resta com a  $\text{B}(\text{OH})_3$ .

El mateix seguiment per RMN s'ha realitzat per la carboranildiisopropilfosfina **42**. En aquest cas però, durant la reacció, a part d'observar-se els pics de les espècies de partida, la de l'intermedi *closo* oxidat i el de l'espècie final a 33.27, 59.08 i 77.31 ppm, respectivament, s'aprecien d'altres pics en l'espectre de  $^{31}\text{P}$ -RMN a 55 i 47 ppm i a 65 ppm. Es pensa que el que passa en aquest cas és que els dos enllaços P-O no es formen simultàniament de manera que veiem l'espècie que té un àtom de fòsfor oxidat i l'altre no. Aquesta espècie podria ser la dels pics a 47 i 55 ppm. A més, en aquest cas el protó no s'enllaça de cop als dos àtoms d'oxigen sinó que es passa per un estadi previ on un oxigen forma enllaç amb l'hidrogen mentre l'altra no. Això ho corrobora l'estructura cristal·lina de la Figura 2.46.

La completa formació dels enllaços P-O és més ràpida quan tenim substituents isopropils que quan tenim fenils doncs quan es parteix de **41** cal un temps de reacció de 4 h per obtenir **43** i, en canvi, si es parteix de **42** es requereixen només 15 min. per generar **44**. Aquests temps de reacció ens donen idea sobre l'estabilitat front a l'oxidació de les *closo*-carboranildifosfines estudiades, sent l'arilfosfina més estable que l'alquilfosfina.<sup>[21]</sup>



**Figura 2.46** Estructura cristal·lina d'un intermedi de reacció.

## 2.4 APLICACIÓ EN L'EXTRACCIÓ DE RADIONÚCLIDS

Com s'ha comentat al capítol d'Introducció, l'hexacloroderivat de l'anió cobaltobis(dicarballur) s'està emprant actualment a escala industrial com a extractant de  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{90}\text{Sr}$  procedents de residus nuclears.<sup>[22]</sup> Aquest compost permet extreure selectivament el  $^{137}\text{Cs}$  d'aigües residuals àcides en presència de grans quantitats de sodi. No obstant, la manca d'agents segrestants selectius a lantànids i actínids ens ha encoratjat a continuar en la recerca.

### Estudis d'extracció realitzats pel CEA (Cadarache)

Amb els compostos **2**, **6**, **9** i **47**, que incorporen substituents fosfines, s'han realitzat assaigs d'extracció líquid-líquid de  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  i  $^{238}\text{Pu}$ . Els experiments d'extracció s'han dut a terme a temperatura ambient (25 °C) mesclant el mateix volum de cada una de les fases en tubs de polietilè, i llavors mesurant la radioactivitat en cada fase per espectrometria  $\gamma$ . L'extractant s'ha rentat prèviament amb una solució aquosa 1 M en  $\text{HNO}_3$ , per tal de generar l'espècie protonada (H[**2**], H[**6**], H[**9**] o H[**47**]). Com a fase orgànica s'ha emprat una solució 0.01 M de l'extractant en NPHE i, com a fase aquosa una solució d'àcid nítric de concentració variable que contenia traces de  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  i  $^{238}\text{Pu}$  (~1500 kBq/L de cada un dels radionúclids). Després d'agitar 5 mL de cada una de les fases durant una hora, temps suficient per assolir l'equilibri, els tubs han estat centrifugats i s'ha prè 1 mL de mostra de cada una de les fases per a realitzar les mesures de radioactivitat.

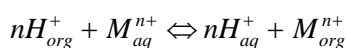


El terme  $D_M$ , conegut com a coeficient de distribució de M, es defineix com la relació de distribució a l'equilibri del radionúclid M entre les fases orgànica i aquosa. A la Taula 2.9 es presenten els coeficients de distribució de  $^{152}\text{Eu}$  ( $D_{\text{Eu}}$ ),  $^{241}\text{Am}$  ( $D_{\text{Am}}$ ) i  $^{238}\text{Pu}$  ( $D_{\text{Pu}}$ ) corresponents a la forma protonada dels complexos **2**, **6**, **9** i **47**.

Extractant en NPHE		Concentració d' $\text{HNO}_3$ (M)					
		0.01	0.05	0.1	0.2	1	3
2	$D_{\text{Eu}}$	0.780	-	0.055	-	0.034	-
	$D_{\text{Am}}$	0.76	-	0.050	-	0.012	-
	$D_{\text{Pu}}$	9.20	-	0.900	-	47.24	11.23
6	$D_{\text{Eu}}$	67.78	-	0.130	-	0.001	-
	$D_{\text{Am}}$	92.96	-	0.140	-	0.001	-
	$D_{\text{Pu}}$	6.79	-	0.950	-	0.06	-
9	$D_{\text{Eu}}$	>100	>100	>100	2.85	<0.001	-
	$D_{\text{Am}}$	>100	42.27	9.67	2.94	0.060	-
47*	$D_{\text{Eu}}$	>100	0.22	<0.001	-	<0.001	-
	$D_{\text{Am}}$	>100	0.20	0.060	-	<0.001	-

**Taula 2.9** Coeficients de distribució (D) dels complexos **2**, **6**, **9** i **47** per  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  i  $^{238}\text{Pu}$ .

Els coeficients de distribució disminueixen a l'augmentar la concentració d'àcid nítric en la fase de càrrega. Això és degut a que el catió  $M^{n+}$  en medi àcid participa en el següent equilibri.<sup>[23]</sup>



Els protons de la fase orgànica provenen de la forma protonada de les espècies cobaltobis(dicarballur); la concentració de protons a la fase aquosa ve donada per l'àcid nítric present a les aigües residuals. La constant d'extracció  $K_{ex}$  ve definida per:

$$\frac{[H_{aq}^+]^n [M_{org}^{n+}]}{[H_{org}^+]^n [M_{aq}^{n+}]} = K_{ex}$$

\* [extractant]=0.005 M.

Si l'extracció de radionúclids es fa a nivell de traces, la variació en la concentració d'àcid nítric serà menyspreable, i el coeficient de distribució D es podrà relacionar amb la constant d'extracció de la següent manera:

$$D_{M^{n+}} = \frac{[M_{org}^{n+}]}{[M_{aq}^{n+}]} = K_{ex} \frac{[H^+CoB_2^-]}{[HNO_3]}$$

on  $[H^+CoB_2^-]$  correspon a la concentració del cobaltobis(dicarballur), H[2], H[6], H[9] o H[47].

Exceptuant el compost **2**, els coeficients de distribució de  $^{152}\text{Eu}$  i  $^{241}\text{Am}$  mesurats en el rang d'acidesa de 0.01 a 0.1 M són elevats. Així podem dir que els compostos amb fosfines oxidades, **6**, **9** i **47**, extreuen millor que el compost de fòsfor en estat d'oxidació +3, compost **2**. En tots els compostos caldria esperar que l'eficiència en l'extracció disminuís a l'augmentar la concentració d'àcid, i així succeeix: en el compost **9**, per exemple, el valor de D passa de >100 a <0.001 al passar de  $[HNO_3]=0.01$  a 1 M.

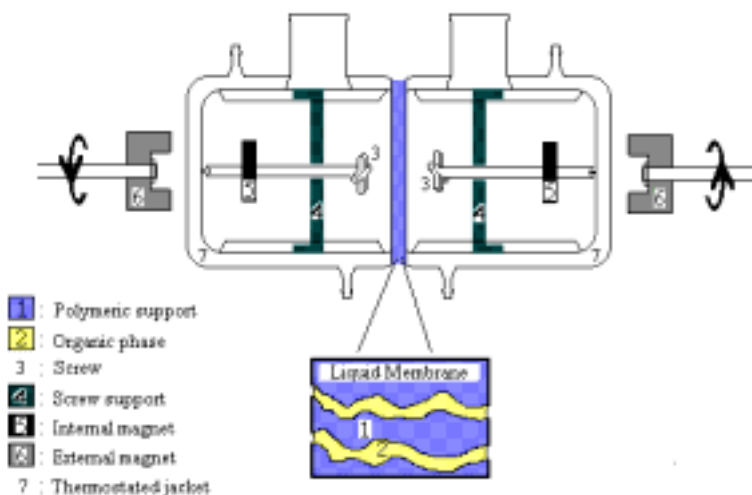
Per comparació del compost **6** amb el **47** podem veure quin efecte té el complex en l'extracció de radionúclids, doncs ambdues espècies són monoanioniques i incorporen dues unitats de  $-OPPh_2$  enllaçades als carbonis del clúster, però **6** té dues caixes icosaèdriques mentre que **47** només en té una. A la pràctica l'eficàcia d'ambós és quasi la mateixa a  $[HNO_3]=0.01$  M, ara bé les diferències es fan més evidents a l'augmentar la concentració d' $HNO_3$  doncs D disminueix menys ràpidament en el cas de tenir el complex de tipus sandvitx.

Dels compostos aquí estudiats el millor per a l'extracció de  $^{152}\text{Eu}$  i  $^{241}\text{Am}$  és el **9**. De totes maneres, els resultats trobats aquí per a l'extracció d' $^{152}\text{Eu}$  no milloren les extraordinàries propietats extractives trobades en aquest mateix grup de recerca per uns cobaltobis(dicarballur) que incorporaven cadenes lipofíliques monooxigenades.<sup>[1a]</sup> D'altra banda, és destacable l'excel·lent coeficient de distribució pel  $^{238}\text{Pu}$  a  $[HNO_3]=1$  i 3 M pel compost **2**.

També s'ha implementat el compost **9** en membranes líquides suportades (SLM) per tal de realitzar assaigs de transport. El transport d'ions a través de la SLM té lloc mitjançant un mecanisme de contratransport. Això implica que paral·lelament al

transport dels radionúclids, de la fase de càrrega a la de descàrrega, té lloc el transport de protons en sentit invers (Figura 1.14 del capítol Introducció).

Els experiments de transport s'han realitzat en el dispositiu descrit per Stolwijk<sup>[24]</sup> (presentat a la Figura 2.47), essent la fase de càrrega una solució d'àcid nítric 0.1 M d'activitat 2034 kBq/L en <sup>241</sup>Am i en <sup>152</sup>Eu, i una solució 5 M en HNO<sub>3</sub> la fase de descàrrega.



**Figura 2.47** Aparell en el que es realitzen els experiments de transport amb membrana líquida suportada.

El volum d'ambdues fases aquoses és de 50 mL. El suport polimèric emprat és una membrana ®Celgard 2500 (de 25 µm de gruix, 45% de porositat i 12 cm<sup>2</sup> d'àrea). La SML s'ha preparat impregnant la membrana Celgard en una solució 0.02 M de **9** en NPHE. La mesura a intervals regulars de la disminució de la radioactivitat en la fase de càrrega mitjançant espectrometria γ ha donat l'evolució en el transport dels radionúclids. Això permet la determinació gràfica de la constant de permeabilitat P (cm/h) a través de la representació gràfica de la funció següent, segons el model proposat per Danesi:<sup>[25]</sup>

$$\ln\left(\frac{C}{C^0}\right) = -\varepsilon \frac{S}{V} P \cdot t$$

on  $C$  és la concentració del catió en la fase de càrrega en el temps  $t$ , expressada en mol/l;  $C^0$  és la concentració inicial del catió en la fase de càrrega, expressada en mol/l;  $\varepsilon$  és la porositat de la membrana, donada en percentatge;  $S$  és la superfície de la

membrana, expressada en  $\text{cm}^2$ ;  $V$  és el volum de les solucions de càrrega i descàrrega en  $\text{cm}^3$ ; i  $t$  és el temps en hores.

Els resultats indiquen que el transport de  $^{241}\text{Am}$  és força eficient: s'obté una permeabilitat de 3 cm/h, que correspon a una extracció del 54% en una hora. Comparativament, altres extractants típics d'aquest tipus de radionúclids com els calix[4]arens crown 6, els CMPO o els diòxids de difosfina han donat permeabilitats entre 1 i 4 cm/h.<sup>[26]</sup>

## 2.5 APLICACIÓ COM A DOPANT DE POLÍMERS ORGÀNICS CONDUCTORS DE POLIPIRROL

La gran quantitat d'aplicacions pràctiques dels polímers orgànics conductors de polipirrol ha fet que en les darreres dècades s'hagi dut a terme una intensa investigació per anar esbrinant la relació estructura/propietats d'aquests materials.<sup>[27]</sup> La limitació més gran del polipirrol per a aplicacions industrials o comercials és la seva estabilitat química. Aquesta ve definida pel que es coneix com a límit de sobreoxidació del material, més enllà del qual el material perd les seves propietats conductores. Aquest límit de sobreoxidació depèn fortament de la naturalesa de l'anió dopant i de les condicions d'obtenció del material.<sup>[28]</sup> En publicacions recents,<sup>[29]</sup> s'ha demostrat que l'ús de l'anió cobaltobis(dicarballur) com a agent dopant de polipirrol augmenta uns 300 mV la capacitat a la sobreoxidació d'aquests polímers respecte als valors que s'obtenen amb anions dopants convencionals ( $[\text{ClO}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ , etc.), que són de 800-1000 mV.

Per tal d'avaluar l'efecte dels substituents (alquil i aril) del cosà en la resistència a la sobreoxidació del nou material, s'ha dut a terme la polimerització electroquímica del polipirrol amb els compostos **10**, **20**, **22**, **30** i **31**. Les mesures dels potencials de sobreoxidació s'han realitzat per la tècnica de voltametria d'escombratge lineal. Segons els resultats obtinguts, els materials dopats amb els compostos **10** i **30** presenten una resistència a la sobreoxidació semblant a la de l'anió cobaltobis(dicarballur) sense substituir. En canvi, el polipirrol dopat amb els compostos **31**, **20** i **22** presenta un potencial de sobreoxidació superior amb valors de 1330, 1410 i 1450 mV, respectivament. L'anió **22** és el que proporciona una estabilitat major al polipirrol, de

fet, aquest valor de sobreoxidació és el més alt que s'ha trobat mai en la literatura. Aquests resultats indiquen que la resistència a la sobreoxidació del polipirrol està directament relacionada amb la menor densitat de càrrega del clúster. Així, com més electroatraient és el substituent unit *exo*-clúster menor és la densitat de càrrega del clúster i major és la resistència a la sobreoxidació.

## 2.6 BIBLIOGRAFIA

- [<sup>1</sup>] (a) Viñas C., Gómez S., Bertran J., Teixidor F., Dozol J. F., Rouquette H.: *Chem. Comm.* **1998**, 191. (b) Viñas C., Gómez S., Bertran J., Teixidor F., Dozol J. F., Rouquette H.: *Inorg. Chem.* **1998**, *43*(14), 3640. (c) Viñas C., Bertran J., Gómez S., Teixidor F., Sillanpää R., Kivekäs R., Dozol J. F., Rouquette H.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, *17*, 2849. (d) Viñas C., Gómez S., Bertran J., Teixidor F., Barron J., Kivekäs R., Sillanpää R., Dozol J. F., Rouquette H.: *J. Organomet. Chem.* **1999**, *581*, 188.
- [<sup>2</sup>] Chamberlin R. M., Scott B. L., Melo M. M., Abney K. D.: *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 809.
- [<sup>3</sup>] Zakarkin L. I., Grebenikov A. V., Kazantsev A.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1967**, 2077.
- [<sup>4</sup>] Grim S. O., McFarlane W.: *Nature* **1995**, *208*, 995.
- [<sup>5</sup>] Maier L.: *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 1718.
- [<sup>6</sup>] Fluck E., Lorenz J.: *Z. Naturforsch* **22B**, **1967**, 1095.
- [<sup>7</sup>] (a) Zalkin A., Hopkins T. E., Templeton D. H.: *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1189. (b) Viñas C., Pedrajas J., Teixidor F., Kivekäs R., Sillanpää R., Welch A. J.: *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2988.
- [<sup>8</sup>] (a) Noyori R.: *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 187. (b) Noyori R.: *Science* **1990**, *248*, 1194.
- [<sup>9</sup>] Plešek J., Heřmánek S., Franken A., Císařová I., Nachtigal C.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, *62*, 47.
- [<sup>10</sup>] (a) Hawthorne M. F., Young D.C., Andrews T. D., Hove D. V., Pilling R. L., Pitts A. D., Reinjes M., Warren L. F., Wegner P. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 879. (b) Matel L., Cech R., Macásek F., Heřmánek S., Plešek J.: *Radiochem. Radioanal. Lett.* **1978**, *35*, 241. (c) Matel L., Macásek F., Rajec P., Heřmánek S., Plešek J.: *Polyhedron* **1982**, *1*, 511. (d) Fanning J. C., Huff L. A., Smith W. A., Terrell A. S., Yasinsac L., Todd L. J., Jasper S. A Jr., McCabe D. J.: *Polyhedron* **1995**, *14*, 2893.
- [<sup>11</sup>] Mortimer M. D., Knobler C. B., Hawthorne M. F.: *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5750.
- [<sup>12</sup>] Zheng Z., Jiang W., Zinn A. A., Knobler C. B., Hawthorne M. F.: *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2095.
- [<sup>13</sup>] Janousek Z., Plešek J., Heřmánek S., Base K., Tood L. J., Wright W. F.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 2818.
- [<sup>14</sup>] Rojo I., Teixidor F., Viñas C., Kivekäs R., Sillanpää R.: *Chem. Eur. J.* **2003**.
- [<sup>15</sup>] Jiang W., Knobler C. B., Curtis C. E., Mortimer M. D., Hawthorne M. F.: *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3491.
- [<sup>16</sup>] (a) Plešek J., Grüner B., Heřmánek S., Báča J., Mareček V., Jänchenová J., Lhotský A., Holub K., Selucký P., Rais J., Císařová I., Čáslavský J.: *Polyhedron* **2002**, *21*, 975. (b) Grüner B., Plešek J., Báča J., Císařová I., Dozol J. F., Rouquette H., Viñas C., Selucký P., Rais J.: *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1519.

- [17] (a) Hassner A., Soderquist J. A.: *J. Organomet. Chem.* **1977**, *C1*, 131. (b) Zweifel G., Blacklund S. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3184.
- [18] (a) Alexander R. P., Schroeder H. A.: *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1107. (b) Teixidor F., Viñas C., Abad M. M., Núñez R., Kivekäs R., Sillanpää R.: *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 193.
- [19] Viñas C., Núñez R., Rojo I., Teixidor F., Kivekäs R., Sillanpää R.: *Inorg. Chem.* **2001**, *15*, 3259.
- [20] Noth H., Wrackmeyer B.: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds* **1978**, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg New York.
- [21] Núñez R., Viñas R., Teixidor F., Sillanpää R., Kivekäs R.: *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 22.
- [22] Hurlburt P. K., Miller R. L., Abney K. D., Foreman T. M., Butcher R. J., Kinkead S. A.: *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5215.
- [23] Reilly S. D., Mason C. F.V., Smith P. H.: *Cobalt(III) Dicarbolide: a potential <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr waste extraction agent, Report LA-11695, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, 1990.*
- [24] Stolwijk T. B., Sudholter E. J. R., Reinhoudt D. N.: *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7042.
- [25] Danesi P. R.: *Sep. Sci. Technol.* **1983-1985**, *19*, 857.
- [26] (a) Cristau H. J., Mouchet P., Dozol J. F., Rouquette H.: *Heteroatom Chem.* **1995**, *6*, 533. (b) Hill C., Dozol J. F., Rouquette H., Eymard S., Tournois B.: *J. Membrane Sci.* **1996**, *114*, 73.
- [27] (a) Qi Z., Pickup P. G.: *Chem. Commun.* **1998**, *15*. (b) Iroh J. O., Williams C.: *Synth. Met.* **1999**, *99*, 1. (c) Arrignan D. W. M., Lowens M. J.: *Electroanalysis* **1999**, *11*, 647. (d) Masalles C., Borrós S., Viñas C., Teixidor F.: *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *372*, 513. (e) Masalles C., Teixidor F., Borrós S., Viñas C.: *J. Organomet. Chem.* **2002**, *657*, 239.
- [28] Tang H., Kitani A., Shiotani M.: *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 1561.
- [29] (a) Masalles C., Borrós S., Viñas C., Teixidor F.: *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1199. (b) Masalles C., Borrós S., Viñas C., Teixidor F.: *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 449. (c) Masalles C., Llop J., Teixidor F.: *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 826.

# **CONCLUSIONS**

### 3. CONCLUSIONS

1. S'ha dissenyat un mètode sintètic que parteix del cobaltobis(dicarballur) per obtenir derivats substituïts en els àtoms de carboni del clúster.

1a. Aquest nou mètode ha permès sintetitzar i caracteritzar tota una nova família de derivats C-disubstituïts amb fosfines a partir del  $\text{Cs}[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ . El nou derivat  $[3,3'\text{-Co}(1\text{-PPh}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$  (**2**) pot ésser considerat l'anàleg aniònic del BINAP.

1b. S'ha plantejat l'existència d'un equilibri en solució entre l'espècie mono i diluïda per tal de justificar l'obtenció de derivats disubstituïts quan s'utilitza la relació estequiomètrica 1/1 de  $\text{Cs}[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]/n\text{-BuLi}$ .

1c. Aplicant aquest mètode de síntesi amb el  $\text{Cs}[8,8'\text{-}\mu\text{-(}1'',2''\text{-C}_6\text{H}_4\text{)-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$  s'han sintetitzat: l'únic derivat C-monosubstituït per una fosfina i el primer exemple de cobaltocarborà en el que la unió dels dos dicarballurs es dona simultàniament a través dels àtoms de bor i dels àtoms de carboni.

1d. S'han sintetitzat i caracteritzat tots els anàlegs de P(V) de tots aquests derivats que incorporen fosfines en els àtoms de carboni del cobaltobis(dicarballur).

1e. S'ha estudiat els isòmers generats en la reacció de formació d'aquests nous derivats per difracció de raigs X.

1f. S'ha estudiat la reactivitat de la cobaltocarboranildifosfina **2** amb metalls com la Ag, l'Au, el Rh i el Pd. En tots els casos, **2** actua com a lligand bidentat ja sigui per satisfer entorns de coordinació tetraèdrics (Ag(I)) o trigonals (Au(I)) o bé per geometries plano-quadrades (Rh(I) i Pd(II)).

2. S'ha optimitzat el mètode de síntesi publicat pel derivat monoiodat  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-I-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$  per tal d'obtenir aquest amb alt rendiment.

2a. S'ha estudiat la seva reactivitat amb reactius de Grignard. Això ha permès obtenir derivats alquílics i arílics en la posició 8 del cobaltobis(dicarballur).



- 2b. S'ha estudiat l'efecte del substituent alquil o aril tant experimentalment mitjançant les tècniques de RMN, UV-Visible, voltamperometria cíclica i difracció de raigs X com per càlculs teòrics Extended Hückel i *ab initio*. Tots els resultats indiquen una certa interacció entre el substituent quan aquest és aril amb el clúster. Això es tradueix en una participació menor dels orbitals d del metall en l'orbital HOMO que en complexos típics de metal·locens.
- 2c. D'aquest estudi en resulta el caràcter electroatraient dels grups alquilítics quan estan units a bor en clústers de bor aniònics.
3. S'ha optimitzat el mètode de síntesi publicat pel derivat diiodat  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-I-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$  per tal d'obtenir aquest de manera simple i ràpida amb alt rendiment.
- 3a. S'ha estudiat la seva reactivitat amb reactius de Grignard. Això ha permès obtenir derivats disubstituïts en les posicions 8 i 8' del cobaltobis(dicarballur).
- 3b. S'ha detectat que els espectres de  $^{11}\text{B}$ -RMN dels derivats monosubstituïts del cobaltobis(dicarballur) poden interpretar-se com la suma dels espectres individuals de cada una de les dues unitats dicarballur. Per tant aquest mètode pot ésser una eina a considerar en l'elucidació estructural d'aquests compostos.
- 3c. A partir del derivat B8, B8' disubstituït per un grup metil i un hidroxil s'ha observat per primer cop en la química dels clústers de bor un procés d'oxodesmetilació.
- 3d. S'ha estudiat la importància del grup alquil i la necessitat del iode en el procés d'oxidealquilació.
4. S'ha estudiat la reactivitat dels derivats mono i diiodats en les posicions 8 i 8' amb alquins.
- 4a. La reacció del derivat monoiodat  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-I-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$  amb trimetilsililacetilè, diisopropilamina i quantitat catalítiques de catalitzador ha permès aïllar i caracteritzar dos nous derivats un dels quals conté un grup etilè que fa de pont entre les posicions B8 i B8' i l'altre que conté dos alquens conjugats. Aquests cobaltocarborans poden visualitzar-se com els anàlegs en tres dimensions al fenantrè i al 9-vinilfenantrè, respectivament.

- 4b. S'ha proposat un mecanisme basat en etapes d'acoblament B-C, d'hidroboració, d'hidrodesililació i "enyne" metàtesis per a explicar la generació d'aquests compostos.
5. S'ha considerat el zwitterió  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$  un bon material de partida per a sintetitzar nous derivats aniònics  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$  (R= Me, Et; n= 1, 2) que incorporen una cadena de polièter enllaçada a l'àtom de bor B8.
- 5a. S'ha observat com el cobaltocarborà en el cas del  $[3,3'\text{-Co}(8\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Et-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$  és capaç de coordinar-se a un metall com el sodi per completar la seva esfera de coordinació. Tant els estudis en dissolució com en estat sòlid demostren que el clúster proporciona tres llocs de coordinació al sodi a través d'interaccions del tipus B-H...Na.
6. S'ha desenvolupat un nou mètode de degradació parcial de *closo*-carboranildifosfines que s'inicia amb l'oxidació dels àtoms de fòsfor i continua amb la decapitació del clúster.
- 6a. Per difracció de raigs X s'ha resolt l'estructura cristal·lina dels compostos  $\text{H}[7,8\text{-}((\text{O})\text{PPh}_2)_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$  i  $\text{H}[7,8\text{-}((\text{O})\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ . Aquestes estructures són les úniques que es coneixen amb grup P-O-H-O-P quelatant.
- 6b. El seguiment de la cinètica de reacció per RMN ha permès determinar el mecanisme de reacció, aïllar els intermedis de reacció, determinar que la primera etapa del procés segueix una cinètica de primer ordre i avaluar la constant de velocitat d'aquesta etapa. Els temps de reacció també han donat idea sobre l'estabilitat de les *closo*-carboranildifosfines estudiades.
7. S'ha estudiat l'aplicació de cobaltocarboranildifosfines i carboranildifosfines en el camp de l'extracció de radionúclids.
8. S'ha estudiat l'ús dels anions derivats del cobaltobis(dicarballur) com a dopants en polímers orgànics conductors de polipirrol.