

RESUM

Els compostos de bor ofereixen un gran ventall de possibilitats. En aquesta tesi ens hem proposat ampliar l'estudi dels carborans que tenen elements rics en electrons com a substituents *exo*-clúster als carbonis del clúster, tals com el N, S, Se i P. Així es realitza la seva síntesi, caracterització i l'estudi de les possibles modificacions per tal d'estudiar aquests compostos com a sintons per a possibles aplicacions posteriors. En un segon apartat s'ha estudiat la reacció de reducció com a procés de modificació del clúster. Aquest és un projecte innovador i prometedor en el camp de l'expansió del clúster així com també en l'obtenció de noves metodiques i noves famílies de derivats de l'*o*-carborà.

Primerament, s'ha treballat en la introducció del N com a grup ric en electrons, així s'ha sintetitzat i caracteritzat el derivat 1-(2'-NC₅H₄)-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁. D'aquest compost s'ha estudiat el seu mecanisme de reacció per tal de millorar el rendiment, obtenint-se un intermedi, 1,4-(1'-NC₅H₄C₂H)-1,4-*arachno*-B₁₀H₁₂ que ens determina la competència existent en la reacció. Tot seguit s'ha realitzat la síntesi de la família de carborans 1-(2'-NC₅H₄)-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀ que tenen com a substituents R= H, SH, SEt, SⁱPr, AuPPh₃. Així també s'ha realitzat l'estudi de complexació amb metalls pel derivat [1-(2'-NC₅H₄)-2-S-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀]⁻ amb Au, Pd i Rh. S'ha observat la capacitat de coordinació d'aquest lligand de forma monodentada per Au i bidentada pels altres metalls. D'aquests compostos s'ha realitzat la degradació parcial obtenint-se els següents derivats, [7-(2'-NC₅H₄)-8-R-7,8-*nido*-C₂B₉H₁₀] on R=H, SEt, SⁱPr. S'ha dut a terme un estudi de separació quiral per tal de separar les dues espècies enantiomèriques que existeixen en les espècies *nido*.

El següent pas ha estat la síntesi de derivats amb pont disulfur i diseleniur, compostos de fórmula (1-S-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂ o (1-Se-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂ essent la primera vegada que es sintetitzen, caracteritzen i s'obtenen estructures cristal·lines. S'ha dut a terme l'estudi de la seva reactivitat amb oxidants i nucleòfils per l'obtenció de compostos *nido*, compostos *closo* amb pont tioèter i selenoèter. I pel cas de substituents amb Se s'ha realitzat la seva complexació amb Au indicant que al cru de la reacció existeix el derivat monoseleniur però que la seva oxidació és molt ràpida.

L'estudi de l'oxidació de compostos *closo* dicarboranildifosfines amb S i Se és el que s'ha estudiat en aquest apartat. Realitzant la seva comparació amb el peròxid d'hidrogen, observant-se que amb S i Se no s'obtenen productes degradats i l'oxidació dels fòsfors amb S i Se és un procés més llarg. Així amb Se, en el cas de les difenilfosfines no s'aconsegueix l'oxidació dels dos fòsfors i en el cas que utilitzem el compost diisopropilfosfina es pert una fosfina quan oxidem amb S o Se.

En el segon apartat de la tesi ha estat l'estudi de la reacció de reducció mitjançant Mg com a agent reductor obtenint-se espècies *nido*, dos isòmers diferents, el cinètic i el termodinàmic. Hem realitzat un estudi de la reacció, la caracterització química i estructural dels dos isòmers. Per primera vegada s'ha realitzat ressonància magnètica en estat sòlid de carboni, bor i protó en carborans. La reactivitat del isòmer termodinàmic havia estat negada fins ara. En aquesta tesi es presenta per primera vegada la seva reactivitat amb el complex metàl·lic PdCl₂(PPh₃)₂ i amb K[NC₄H₄]. Amb aquest últim, s'ha aconseguit l'obtenció de compostos [1-R-6-CH₂R'-1-*closo*-CB₉H₈]⁻. Aquesta reacció és molt important, ja que permet l'obtenció d'aquests compostos de forma ràpida i regioselectiva al Bor(6).

RESUM

Boron compounds offer a large range of possibilities. In this thesis our aim were expand the carboranes studies with rich elements in electrons as *exo*-cluster substituents to the carbon cluster, such like the N, S, Se and P. So we synthesized, characterized different carboranes compounds and their possible modifications for subsequent applications. In the thesis second division we studied the reduction reaction as cluster modification process. This is a promising and innovative project in the cluster expansion field as well as in developing new methodological processes and obtaining new *o*-carboranes derivatives.

First of all we worked in the N introduction as a rich group in electrons. We synthesized and characterized 1-(2'-NC₅H₄)-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁ derivative. We studied its reaction mechanism for improving the yield, being obtained a new compound, 1,4-(1'-NC₅H₄C₂H)-1,4-*arachno*-B₁₀H₁₂. This is an intermediate compound that confirms the competence existent between these two species in the reaction. Afterwards we carried out the synthesis of a new carborane family 1-(2'-NC₅H₄)-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀ that they have as substituents R = H, SH, SEt, SⁱPr, AuPPh₃. Then we study the [1-(2'-NC₅H₄)-2-S-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀] complexation behaviour with metals such as Au, Pd and Rh. We observed different coordination. When it reacts with Au, we obtain a monodentate coordination compound and we observe bidentate coordination with other metals. From these *closo* compounds; 1-(2'-NC₅H₄)-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀, R = H, SEt, SⁱPr; we achieved their partial degradation being obtained the following derivatives, [7-(2'-NC₅H₄)-8-R-7,8-*nido*-C₂B₉H₁₀]. We separated the two enantiomeric species that exist in the *nido* species by capillary electrophoretic techniques.

The next step has been the synthesis of derivatives with disulfide and diselenide bridge, their formulae are (1-S-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂ or (1-Se-2-R-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀)₂. These compounds exhibit a new reactivity if we compare them with organic disulfide or diselenide compounds. Moreover this is the first time that carboranes compounds with this functional groups are synthesized, characterized and solved their crystalline structures. We studied their reactivity with oxidant agents and nucleophiles obtaining their *nido* compounds, selenoether and thioether *closo* compounds depending on the reagent used. When we studied the compounds with Se we have obtained their complexation with Au confirming their existence in solution as monoselenide specie.

In the next section we studied the *closo* dicarboranyldiphosphines oxidation with S and Se. Carrying out its comparison with hydrogen peroxide, being observed that with S and Se we do not obtain partial degradation and the phosphorus oxidation with S and Se takes more time. In *closo* dicarboranyldiphenyldiphosphines oxidation with Se we don't achieve the two phosphorus oxidation and in case we use *closo* dicarboranyldiisopropyldiphosphines we lose one phosphine substituent using S and Se as oxidants agents.

In the thesis second division we studied the reduction reaction with Mg as a reduction agent being obtained species *nido*; which are two different isomers, the kinetic one and the thermodynamic one. We have carried out the reaction study and the chemical and structural characterization of these two isomers. This is the first time that ¹³C, ¹¹B, ¹H magnetic resonance in solid state in carboranes has been carried out apart the conventional techniques used before.

The thermodynamic isomer reactivity had been denied up to now. In this thesis we demonstrated for the first time its reactivity. We use $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ and $\text{K}[\text{NC}_4\text{H}_4]$. With this last one reagent, we obtained $[1\text{-R-6-CH}_2\text{R}'\text{-1-closo-CB}_9\text{H}_8]^-$ compounds. This reaction is very important since it permits to obtain these derivatives in a two steps synthesis and in Boron(6) regioselective way.