

**EXPLORANT NOVES PROPIETATS
ELECTROQUÍMIQUES DELS METAL·LACARBORANS.
ESTRATÈGIES PER A L'HETEROFUNCIONALITZACIÓ I
APLICACIONS EN BIOLOGIA MOLECULAR.**

Màrius Tarrés Schüler

TESI DOCTORAL

Programa de Doctorat en Química

Director: Prof. Francesc Teixidor i Bombardó

Tutor: Prof. Josep Ros Badosa

Departament de Química

Facultat de Ciències

2014

Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor per

Màrius Tarrés Schüler

Vist i plau

Prof. Francesc Teixidor i Bombardó

Prof. Josep Ros Badosa

Bellaterra, 16 de setembre de 2014



El Doctor FRANCESC TEIXIDOR i BOMBARDÓ, Professor d'Investigació del *Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)* a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB),

CERTIFICA:

Que en MÀRIUS TARRÉS SCHÜLER, llicenciat en Ciències Químiques, ha realitzat sota la seva direcció la TESI DOCTORAL que porta per títol **“Explorant noves propietats electroquímiques dels metal·lacarborans. Estratègies per a l’heterofuncionalització i aplicacions en biologia molecular”**, que queda recollida en aquesta memòria per optar al títol de Doctor en Química per la Universitat Autònoma de Barcelona.

I, perquè així consti i tingui els efectes corresponents, signa aquest certificat a Bellaterra, a 16 de setembre de 2014.

Dr. FRANCESC TEIXIDOR i BOMBARDÓ

ICMAB-CSIC

Aquesta tesi doctoral ha estat finançada per la *Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT)*, mitjançant el projecte CTQ2010-16237 (subprograma BQU); i per la Generalitat de Catalunya, amb el projecte 2009/SGR/00279. Alhora, s'ha pogut realitzar gràcies a la concessió d'una beca de *Formación de Profesorado Universitario (FPU)*, amb referència AP2009-0969, concedida pel *Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN)*, des del 16 de setembre del 2010 fins al 15 de setembre del 2014. Tanmateix, en el marc de la beca *FPU*, s'ha pogut realitzar una estada breu al *Dipartimento di Biotecnologie, Chimica e Farmacia* de la *Università degli Studi di Siena*, Itàlia, des de l'1 de maig fins al 31 de juliol de 2013.

Aquest treball d'investigació, amb data de defensa del 7 de novembre de 2014, té com a membres del tribunal a:

- President: Prof. Zbigniew J. Leśnikowski, *Full Professor and Head of the Laboratory of Molecular Virology and Biological Chemistry, from the Institute of Medical Biology of the Polish Academy of Sciences (PAS)*.
- Secretari: Dr. Gonzalo Guirado López, Professor Titular i Coordinador del Programa de Doctorat en Química de la Universitat Autònoma de Barcelona.
- Vocal: Dr. Jordi Llop, Investigador Principal i Cap del Departament de Radioquímica del *Centro de Investigación Cooperativa en Biomateriales (CIC biomaGUNE)* de Sant Sebastià.

Com a membres suplents:

- Suplent 1: Prof. Iluminada Gallardo García, Catedràtica de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona.
- Suplent 2: Dra. Montserrat Rodríguez Pizarro, Professora Agregada de la Universitat de Girona.

Agraïments

Voldria començar aquest apartat amb el més sincer agraïment al meu principal impulsor i la persona que més suport m'ha donat durant tot aquest temps en el món de la ciència: el Prof. Francesc Teixidor, director d'aquesta tesi doctoral i principal responsable de que formi part del seu grup d'investigació. Vull agrair-te molt especialment la teva dedicació i paciència envers la meva persona. El teu coneixement científic i la teva capacitat d'abstracció m'han permès sortir de més d'un entrebanc i prosseguir amb les investigacions. I tot això sense obviar les múltiples converses sobre política, futbol, actualitat, etc. Ben segur que les trobaré a faltar. En fi, moltes gràcies per tot el que m'has ensenyat i que espero que em segueixis ensenyant en un futur proper, Francesc!

A la Prof. Clara Viñas, pels seus coneixements científics i els consells d'RMN. La seva total entrega i dedicació als alumnes ens són de gran ajuda. A més a més, et vull agrair personalment la teva incansable feina en l'elaboració, escriptura, correcció i enviament d'articles científics, així com per saber-me transmetre el teu amor vers la química del bor. Sense la teva ajuda, la qualitat científica d'aquest manuscrit i de la meva investigació durant aquests darrers anys hagués caigut considerablement. Moltes gràcies!

A la Dra. Rosario Núñez, por sus consejos sobre fluorescencia, así como por su total disponibilidad para hablar de cualquier tema y tu constante buen humor. Hemos tenido buena sintonía estos años, y eso ha sido de gran ayuda para mí. Al Dr. Pepe Giner, por sus sabios consejos sobre cristalografía, así como otros aspectos de la química del boro desconocidos para mí. A ambos, gracias por tener la puerta de vuestros despachos siempre abierta y por resolverme todas las dudas e inquietudes que os he ido planteando durante todo este tiempo.

Al director de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), el Prof. Xavier Obradors, per haver-me acceptat i acollit al centre del qual ell n'és el màxim responsable. Aprofito també per dedicar un record molt cordial a tot el personal de l'Institut per la seva tasca, imprescindible pel bon funcionament del centre.

Al Prof. Josep Ros, de la Universitat Autònoma de Barcelona, per haver acceptat la tutoria d'aquesta tesi i pel seu tracte cordial i proper durant aquests anys.

Voldria fer una menció especial al Dr. Joan Sola, de la Universitat Autònoma de Barcelona, en pau descansi, ja que fou ell qui em va recomanar i parlar per primera vegada de l'ICMAB i del grup en el qual he realitzat la meva tesi doctoral.

A la Bena Clapés, la meva professora de química de l'E.S.O. i el Batxillerat. Ella ha estat la primera persona que m'ha ensenyat el meravellós món de la química. Gràcies a ella i al professorat de la Universitat Autònoma de Barcelona he trobat la meva vocació científica.

Al Prof. Adrian J. Harwood i la Dra. Emma C. Dalton, el meu supervisor i la tècnica de laboratori, respectivament, durant la meva primera estada doctoral a la School of Biosciences de la Cardiff University. Thanks a lot, Adrian, for your kindness, passion and patience trying to show biology to a chemist. I spent four wonderful months with you where I gained lots of new concepts related to molecular biology. You have broadly enriched my scientific knowledge.

A la Dra. Fabrizia Fabrizi de Biani i la Dra. Maddalena Corsini, la meva supervisora i la tècnica de laboratori, respectivament, durant la meva segona estada doctoral a la Università degli Studi di Siena. Vi ringrazio per tutto quello che avete fatto per me, è stata un'esperienza davvero incredibile. Grazie per tutto ciò che mi avete insegnato, mi è piaciuto talmente tanto che nel prossimo futuro vorrei orientarmi verso l'elettrochimica dei composti e organometallici. Siete state sempre molto gentile con me, con voi mi sono sempre sentito a casa. Ci vediamo nell prossimo Palio!

To Prof. Reijo Sillanpää, from the University of Jyväskylä, for the resolution of the different crystal structures of the compounds shown in this manuscript. To Dr. Pavel Matějčík, from Charles University in Prague, for the physicochemical measurements related to metallacarborane's aggregation in water, done by DLS and ITC. I'm really sorry but I'm not able to express myself in Finnish nor Czech at the moment...

Al Jordi Cortés i a l'Anna Fernández. A ti, Jordi, per tu dedicación a nuestro grupo. Sin ti sería imposible la obtención de resultados por nuestra parte. Tu trabajo diario en el laboratorio procurando que todo el material esté en su sitio y disponible en todo momento es de un valor incalculable. A tu, Anna, per la realització de manera acurada dels espectres d'RMN i MALDI-TOF, a més a més del tracte proper, personal i assenyat que sempre ens ofereixes.

Al Servei d'Anàlisi Química, de Proteòmica i de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona, per les anàlisis elementals, els espectres de masses MALDI-TOF i les imatges de cryo-TEM, respectivament, mostrades en aquest treball. De la mateixa manera, als serveis científico-tècnics de la Universitat de Girona, pels espectres de masses ESI.

A nivell purament científic i pràctic, vull agrair als companys de doctorat Víctor S. Arderiu i Adnana Zaulet la cessió dels cobaltabisdicarballurs i ferrabisdicarballurs iodats, pel seu anàlisi electroquímic mitjançant voltamperometria cíclica i electròlisi.

Tot seguit m'agradaria agrair a tots els companys de laboratori que tant m'han marcat i tant m'han ajudat durant aquests 4 anys. A la Dra. Arántzazu González i la Dra. Flor di Salvo, per la seva immensa simpatia i els seus bons consells basats en la seva experiència, m'han estat de gran ajuda. Al Dr. Pau Farràs, pel seu bon rotllo i els consells per encaminar el meu futur. A la Dra. Ariadna Pepiol, l'ex-Rúbia del grup, per tot el que m'has ensenyat al laboratori i per deixar-me ser el teu confident, ets simplement genial! A la Patricia González, la Súper-Patri, per haver estat la meva fidel companya de vitrina i aguantar les meves preferències musicals. Gràcies per haver-me mostrat pacientment el funcionament de les diferents tècniques electroquímiques. Al Dr. Albert Ferrer, altrament conegut com el "Viva España!", per les infinites converses de tot tipus que hem tingut, a més a més del seu gran coneixement dels carborans en particular, i de la química en general. Al Dr. David Olid, una de les persones més esbojarrades que he conegut mai. Ets un crack i esperem que tornis al món de la química en breu! A la Dra. Ana Cioran, per ser la meva primera companya de vitrina, la que em va ensenyar el funcionament del laboratori els primers dies i la que m'ha cedit gentilment el terrible ferrabisdicarballur dioxanat! Al Dr. Radu Popescu, pel seu companyerisme i la seva admirable capacitat d'aprenentatge. Al Víctor S. Arderiu. Què dir de tu, Víctor? El meu company de fatigues des de ja fa 9 anys... Sí, sí, 9 anys! Companys des de primer de carrera és com un germà per a mi, les hem vist de tots colors. A més a més, un dels químics més prometedors que conec. Se't trobarà molt a faltar. Merci per tots aquests anys bon espanyoloide! A l'Adnana Zaulet, pel seu admirable esperit de superació. És realment fascinant veure la teva evolució en aquests anys, enhorabona! A la Mireia Rius i al Jordi Balagué, per ser l'aire fresc del laboratori durant tant de temps! Junts hem rigut molt i hem viscut molts bons moments. Por último, a la Dra. Gema Durá, que a pesar de no haber compartido laboratorio, eres una excelente amiga y una gran consejera! A TOTS vosaltres, gràcies per haver-me format com a persona i com a científic!

A la resta de companys que han passat pel laboratori, i d'una manera o altra també han marcat la meva formació. Espero no deixar-me'n cap: Marius L., Ana Daniela, Mònica, Elena O., Ivy, Justo, Elena M., Beatriz, Noe, Jose, Isaac, Ana Dobrita, Dr. Emilio, Dra. Anca, Dra. Yolanda, Greg, Jesús, Will, Yan, Chris, Damien, Paula, Chelo, Fernando, Laksh, Mahdi, Ines, Jean Charles, Merwan i Taha. A tots vosaltres gràcies per tots els moments compartits.

També vull fer palès el meu profund agraïment a tots els companys de vòlei, amb qui he compartit moments esportius necessaris per desconnectar de la rutina diària: Vicky, Fèlix, Elena R., Vicente, Víctor, Javi, Goñi, Rapha, Thomas, Íngrid, Ari, Albert, Pau, Elisa, Simo, David, Mariano, etc. Gràcies a tots per fer-m'ho passar bé tant a dins com a fora de les pistes.

Vull transmetre un agraïment molt especial a tots els meus amics, de diferents orígens: als amics de tota la vida, per fer-me costat en tot moment (Sergi, Aida, Ado, Nacho, Fran, Puig, Edu, Xavi S., Willy, Xavi M., Artur, Salva, etc.); als "Cigaleros", per ser els millors, pels moments viscuts i pels inoblidables viatges estiuencs (David, Munyi, Carles, Santi i Albert); a les meves kukes (QKs) preferides, per ser els àngels de Màrius (Jur, Anna, Susanna, Marta i Laura); i a tots els companys dels diferents equips de futbol on he jugat (Poti-Poti, Almogàvers i F.S. Castellar).

A la meva família. Bàsicament als meus pares, Celestí i Hildegard, que tant m'han ajudat en tot moment. Sense vosaltres res de tot el que he viscut hagués estat possible. M'heu donat una educació i tot el que he necessitat en tot moment. M'heu ajudat a comprendre els valors de l'amistat i el respecte, així com la cultura del treball i el sacrifici com a única via per assolir l'èxit. Vielen dank für alles, ich fühl mich wirklich stolz auf euch alle. Es sind 4 lange Jahre gewesen, aber mit eure hilfe war es alles viel einfacher. Jetzt beginnt eine neue Phase meines Lebens, aber ich weiss dass ihr immer da sein würd wenn ich es brauche. Danke! Al meu germà, Daniel, per la teva constància i perseverança. Sempre m'has donat suport en tot el que he fet i això s'agreix. Malgrat estar passat uns moments difícils, segur que entre tots en sortirem endavant! I per últim al Salva, el meu company de pis durant aquests últims 4 anys. Malgrat no ser estrictament de la família, nosaltres t'hi considerem. Gràcies per la infinitat de coses que has fet per a mi en aquest temps, has aconseguit que em senti com a casa visquent amb tu. Ets una persona fantàstica! Un petonàs a tots quatre!

Organització del manuscrit

D'acord amb la normativa vigent i prèvia acceptació de la Comissió de Doctorat de la Universitat Autònoma de Barcelona, aquesta memòria es presenta com a compendi de publicacions, presentats i acceptats per la Comissió de Doctorat en Química de la UAB, el 14 de juliol de 2014. Els treballs inclosos en aquesta memòria són els següents:

- “Surfactant behaviour of metallocarboranes. A study based on the electrolysis of water”. Clara Viñas, Màrius Tarrés, Patricia González-Cardoso, Pau Farràs, Pierre Bauduin, Francesc Teixidor, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 5062-5068.

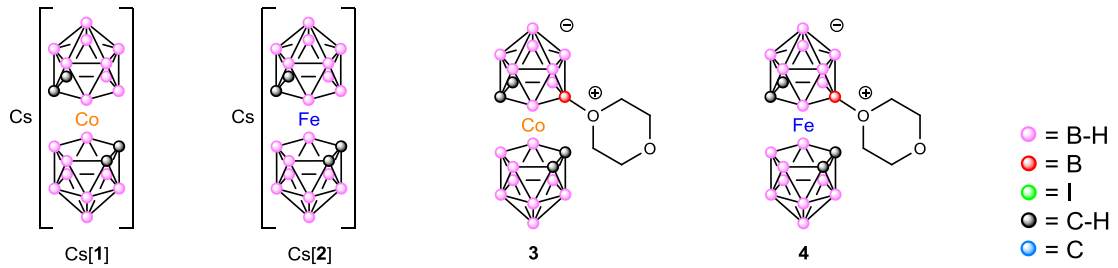
- “Aqueous Self-Assembly and Cation Selectivity of Cobaltabisdicarbollide Dianionic Dumbbells”. Màrius Tarrés, Clara Viñas, Patricia González-Cardoso, Mikko M. Hänninen, Reijo Sillanpää, Vladimír Ďorđovič, Mariusz Uchman, Francesc Teixidor, Pavel Matějčík, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 6786-6794.

- “Imaging in living cells using ν_{B-H} Raman spectroscopy: monitoring COSAN uptake”. Màrius Tarrés, Elisabetta Canetta, Clara Viñas, Francesc Teixidor, Adrian J. Harwood, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 3370-3372.

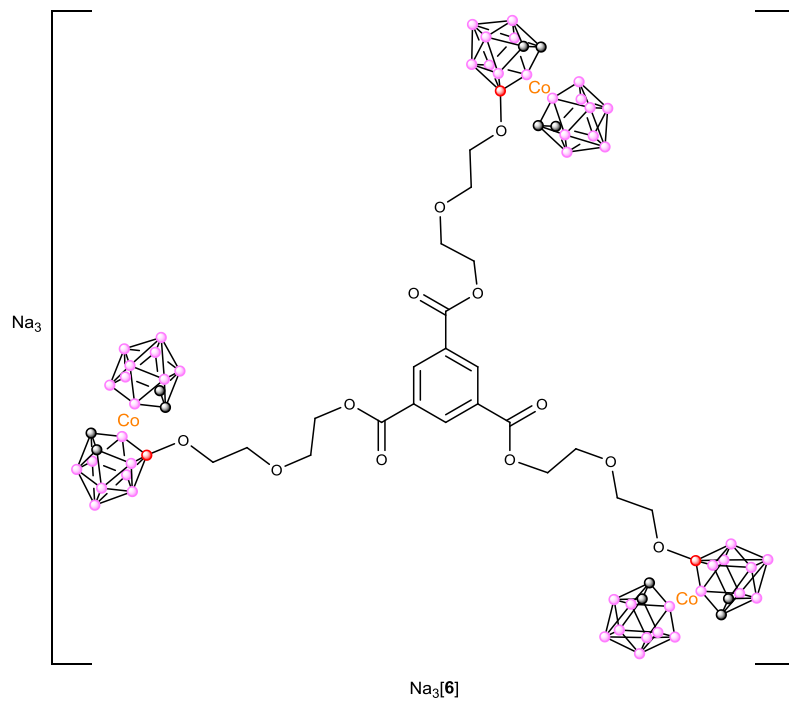
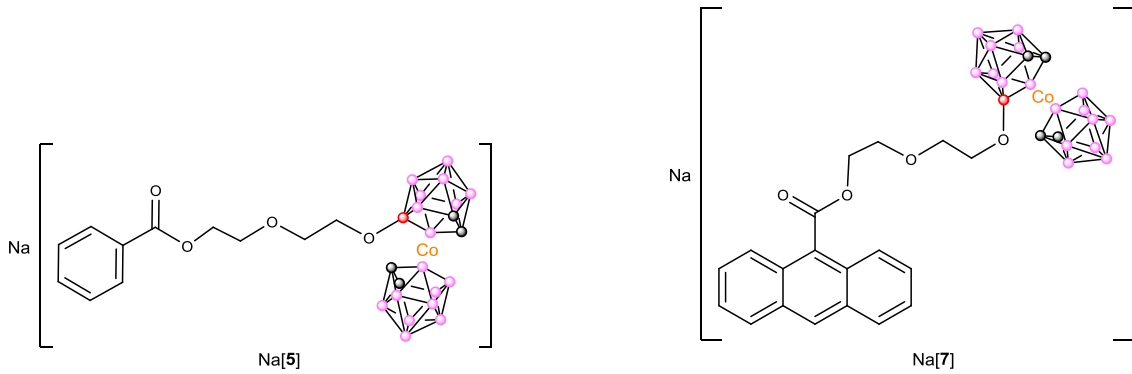
- “Towards Multifunctional Materials Incorporating Elastomers and Reversible Redox Active Fragments”. Màrius Tarrés, Clara Viñas, Ana M. Cioran, Mikko M. Hänninen, Reijo Sillanpää, Francesc Teixidor, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *Accepted*.

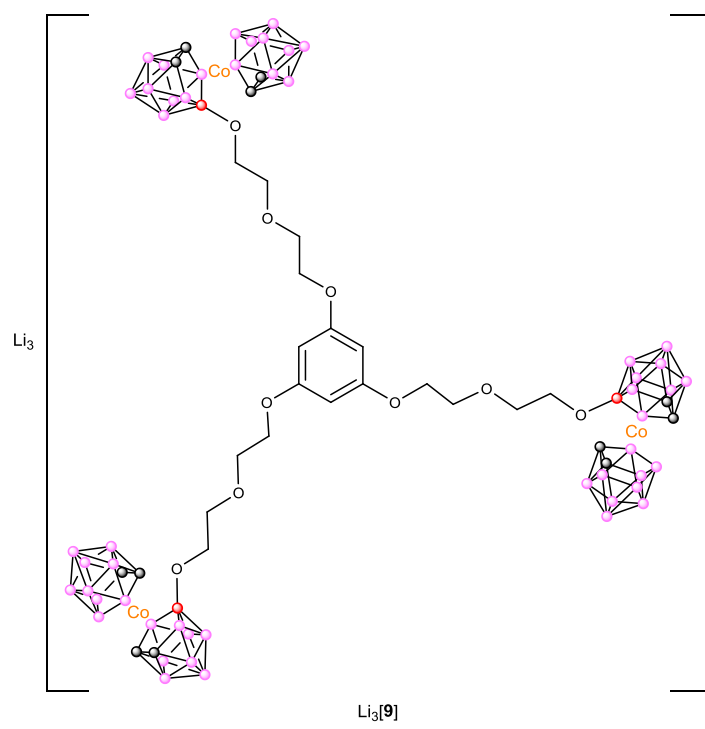
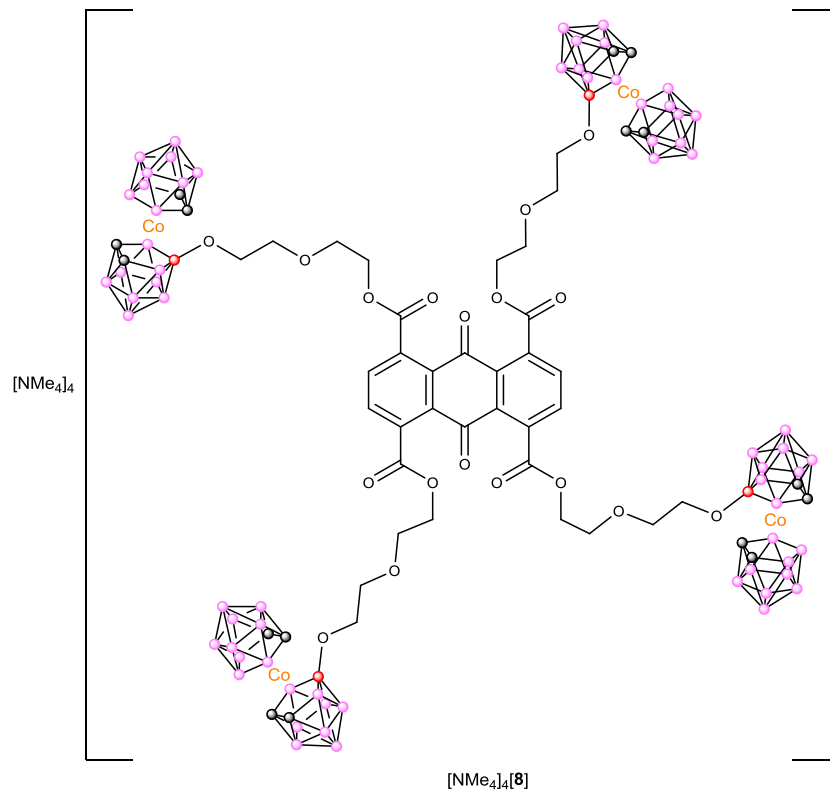
Numeració dels compostos

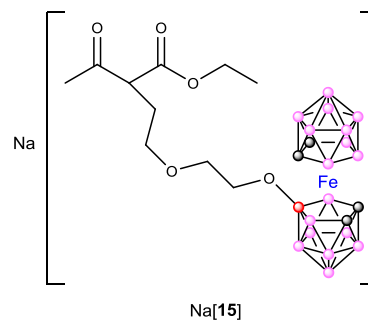
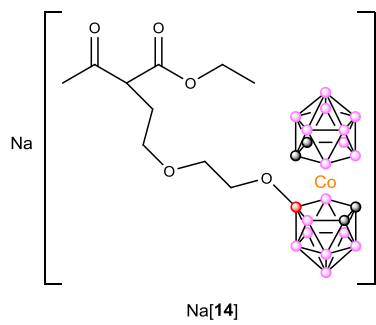
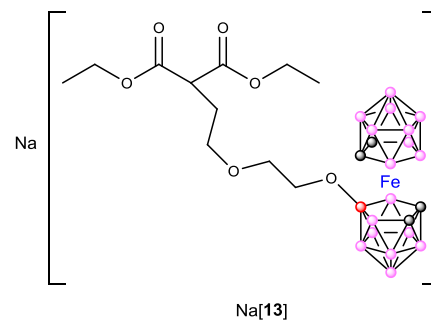
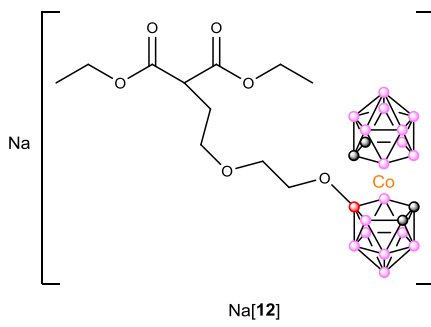
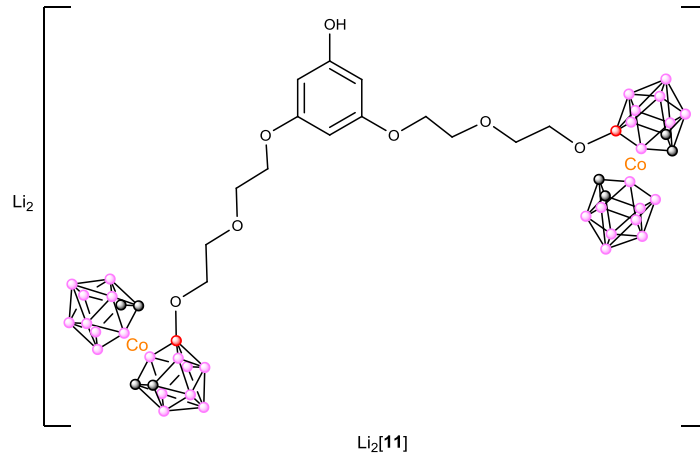
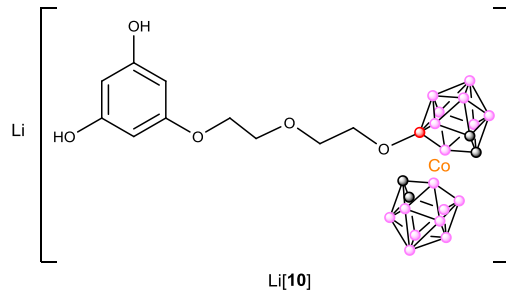
Compostos de partida

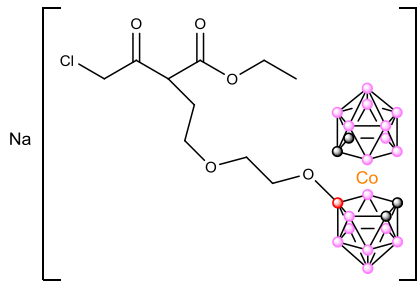


3.1. Estratègies per a l'hetero-polisubstitució de plataformes amb metal·lacarborans

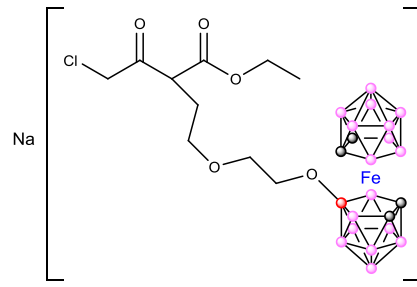




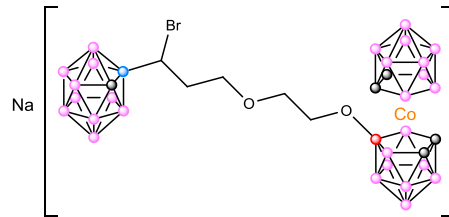




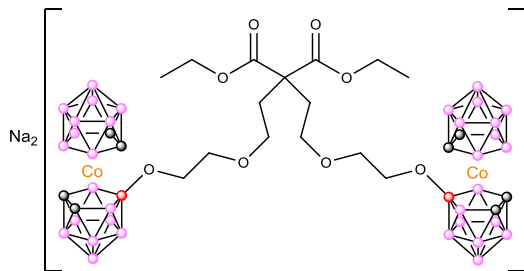
Na[16]



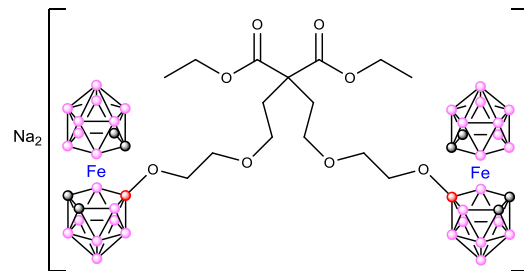
Na[17]



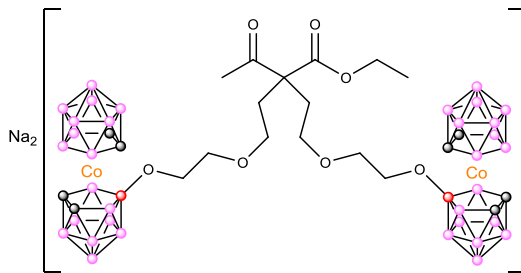
Na[18]



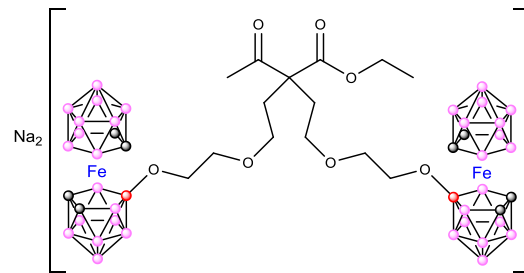
Na₂[19]



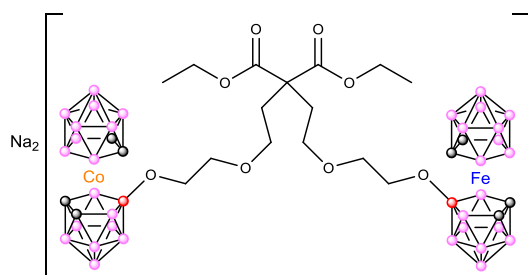
Na₂[20]



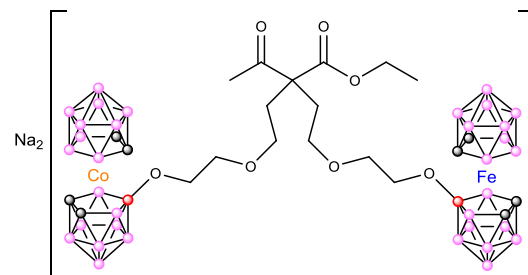
Na₂[21]



Na₂[22]

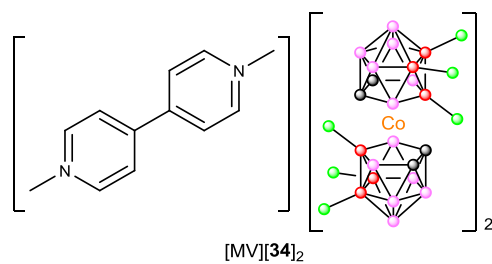
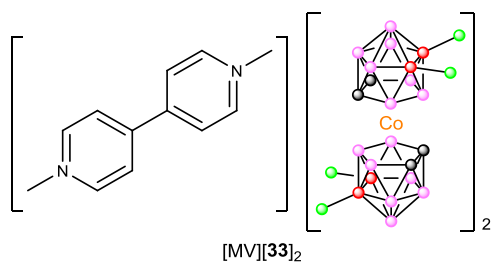
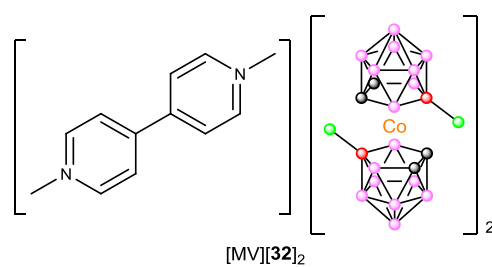
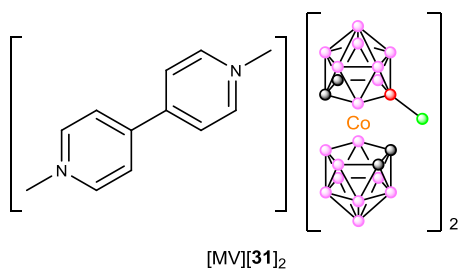
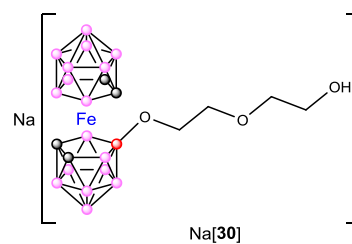
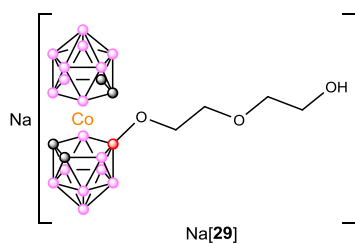
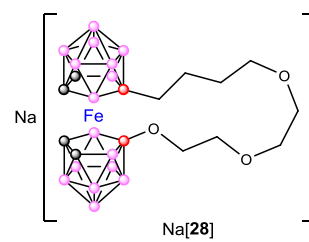
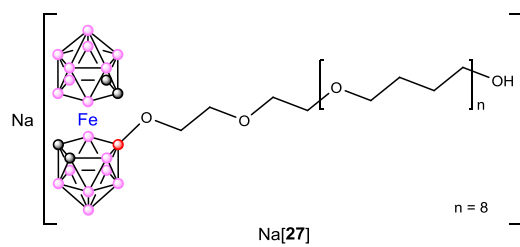
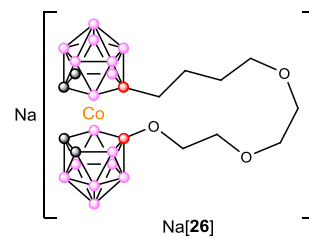
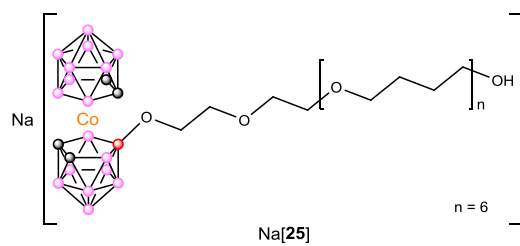


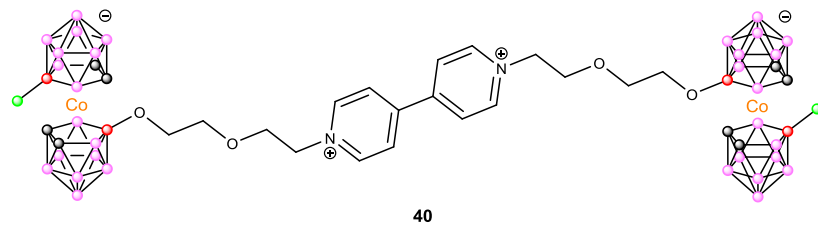
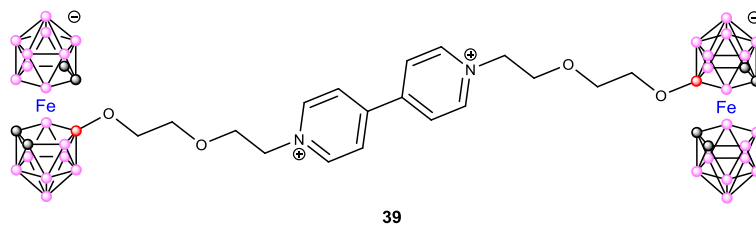
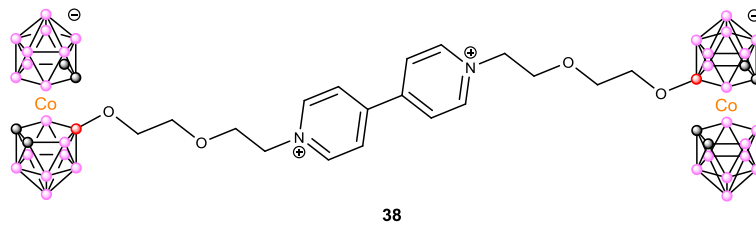
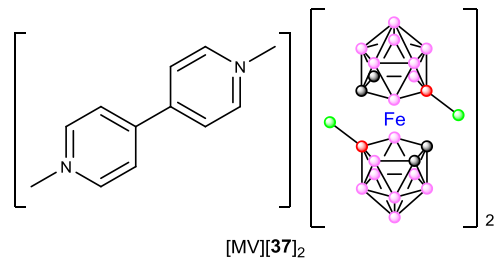
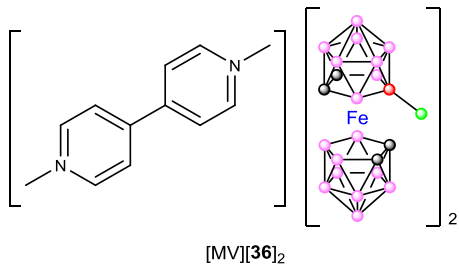
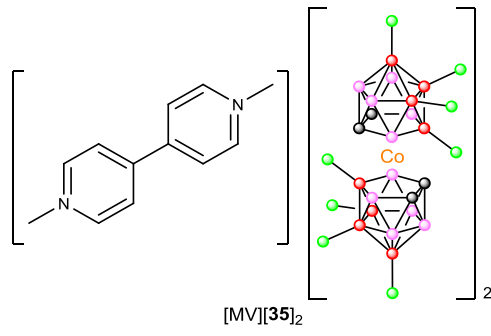
Na₂[23]

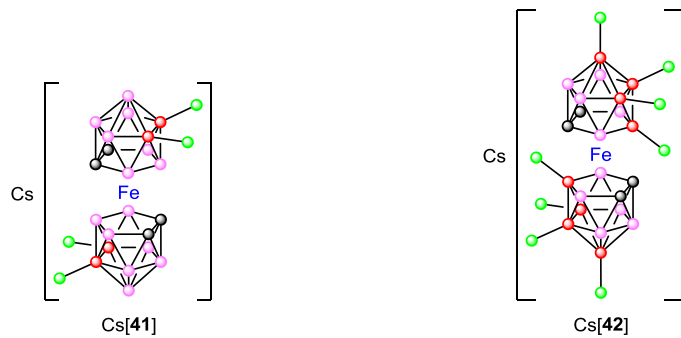


Na₂[24]

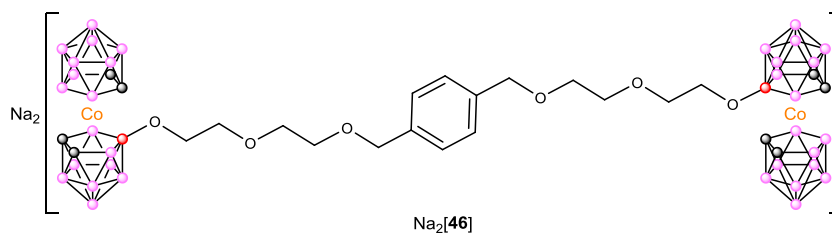
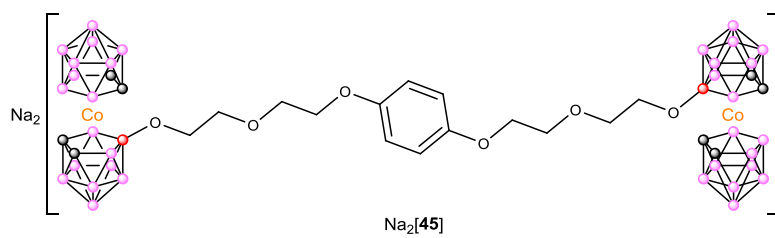
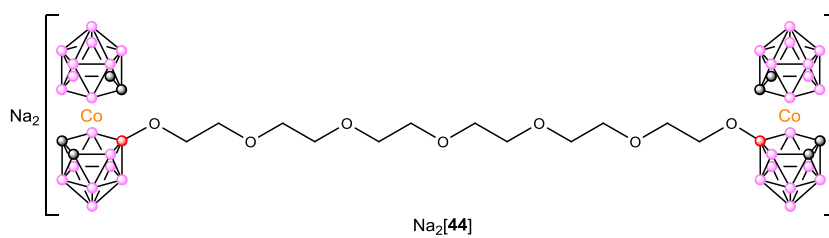
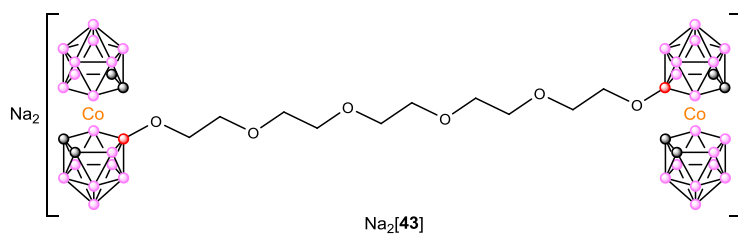
3.2. Propietats electroquímiques dels metal·lacarborans

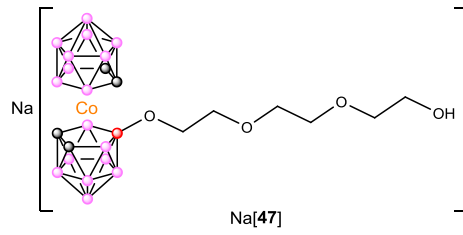




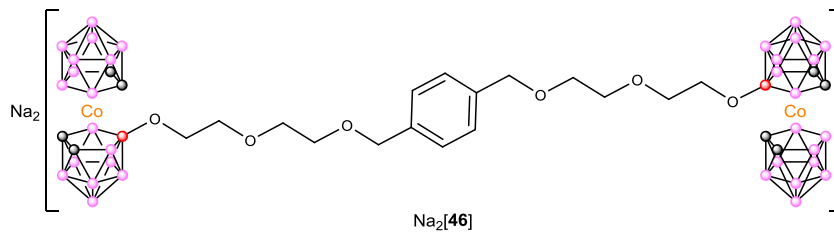
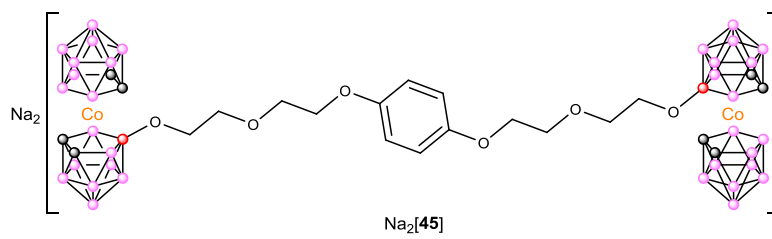
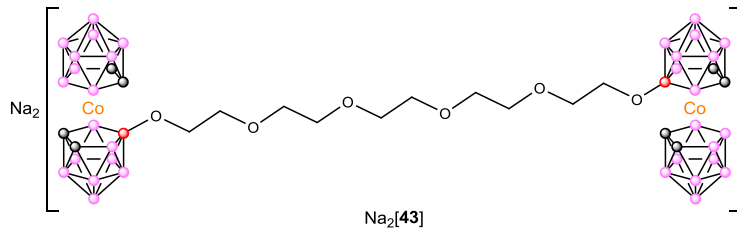
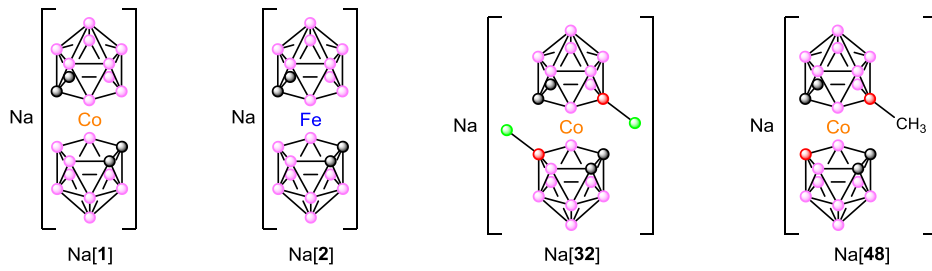


3.3. Interaccions i afinitats iòniques dels metal·lacarborans





3.4. Aplicacions dels metal·lacarborans en biologia molecular



Abreujaments

THF: Tetrahidrofurà	ECSA: <i>Electronic Confined Space Analogy</i>
DMSO: Dimetilsulfòxid	ORTEP: <i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
DME: Dimetoxietà	RMN: Ressonància Magnètica Nuclear
DMF: Dimetil formamida	AcD₆: Acetona deuterada
AcOEt: Acetat d'etil	CDCl₃: Cloroform deuterat
LDA: Diisopropilamida de liti	δ: Desplaçament químic
BF₃·Et₂O: Trifluorur de bor eterat	ⁿJ(A,B): Constant d'acoblament entre A i B
C_c: Carboni del clúster	a n enllaços
H_α: Hidrogen α	s: singlet
Me: Metil	d: doblet
Et: Etil	t: triplet
Bu: Butil	m: multiplet
t. a.: temperatura ambient	TMS: Tetrametilsilà
χ: Electronegativitat	MALDI- TOF: <i>Matrix-Assisted Laser</i>
δ: Densitat electrònica	<i>Desorption/Ionization Time-of-Flight</i>
K_a: Constant d'acidesa	m/z: massa/càrrega
K_{ps}: Producte de solubilitat	ESI: <i>Electrospray Ionization</i>
S: Solubilitat	ATR-IR: <i>Attenuated Total reflectance-IR</i>
XPS: <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>	s: strong
HOMO: <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>	m: medium
LUMO: <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>	w: weak
CSD: <i>Cambridge Structural Database</i>	v: vibració de tensió

UV: Ultraviolat	MV: Metil Viològen
λ: Longitud d'ona	S: Estat singlet
ϵ: Coeficient d'extinció molar	T: Estat triplet
VC: Voltamperometria Cíclica	bpy: bipyridina
VOQ: Voltamperometria d'Ona Quadrada	K_q: Constant bimolecular de desactivació
$E_{1/2}$: Potencial redox	τ_0: temps de vida d'emissió d'un fluoròfor
E_{ox}: Potencial d'oxidació	DLS: <i>Dynamic Light Scattering</i>
E_{red}: Potencial de reducció	R_H: Radi d'agregats solvatats en H ₂ O
TBAPF₆: Hexafluorofosfat de tetrabutilamoni	TEM: Transmission Electron Microscopy
Fc: Ferrocè	P_{ow}: <i>Octanol-Water Partition Coefficient</i>
Q: Càrrega	PBS: <i>Phosphate Saline Buffer</i>
F: Constant de Faraday	DMEM: <i>Dulbecco's Modified Eagle Medium</i>
i_{pa}: Intensitat del pic anòdic	RPMI: <i>Roswell Park Memorial Institute</i>
i_{pc}: Intensitat del pic catòdic	HEK 293: <i>Human Embryonic Kidney 293</i>
n: nombre d'electrons	HeLa: <i>Henrietta Lacks</i>
A: Àrea	HIV: <i>Human Immunodeficiency Virus</i>
D: Difusió	LB: <i>Lysogeny Broth</i>
C: Concentració	KK2: Solució tamponada de potassi
v: Velocitat d'escombratge	ED₅₀: <i>Effective Dose 50%</i>
Py/PPy: Pirrole/Polipirrole	ATP: <i>Adenosine triphosphate</i>
PVC: <i>Polyvinyl chloride</i>	DAPI: <i>4',6-diamino-2-fenilindol</i>
SCE: <i>Saturated Calomel Electrode</i>	ADN: Àcid desoxiribonucleic
ITO: <i>Indium Tin Oxide</i>	BNCT: <i>Boron Neutron Capture Therapy</i>

Summary of the Thesis

The work presented in this manuscript is part of the normal evolution and extension of the advances in boron chemistry done in the group of Inorganic Materials and Catalysis at the Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) during the last years, in particular on cobalt and ferrabisdicarbollide metallacarboranes ($[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$, **[1]**⁻; and $[3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$, **[2]**⁻, respectively). The research has mainly been focused on: 1) the heterofunctionalization of a simple platform with the indicated metallacarboranes; 2) its electrochemical properties; 3) the interaction and ionic affinities of those boron clusters; and 4) the biological applications of metallacarboranes when applied on living cells. Thus, the manuscript is divided in four chapters, corresponding to the four main domains of interest, in all cases with the anionic and redox reversible metallacarboranes written above as starting point and final target during the research.

The first section of the thesis is focused on the search for an efficient strategy to regioselectively functionalize a simple platform with different kind of metallacarboranes (**[1]**⁻ and **[2]**⁻), with good yields and easy purification processes. The main aspects of this type of compounds are their anionic charge and their differentiated redox potentials (almost 1 V between them both). The negative charge makes these materials excellent candidates to ionically couple them with other electroactive moieties (most of them neutral or cationic), as metals or photoactive molecules. Additionally, the well-studied capacity of metallacarboranes to form intermolecular B-H...H-C interactions is supportive of the mentioned ionic interaction. In this regard, this work explores several strategies, basically focused on simple and well-known organic molecules, to sequentially be functionalized with **[1]**⁻ and **[2]**⁻. Several attempts have been done on trialcohol and triacid benzene derivatives, tetraacid anthraquinone derivatives, etc. Finally, a very clean, high-yield and efficient synthetic pathway to obtain the heterosubstitution has been found: the malonic and acetoacetic ester synthesis. Following this synthetic route, the homo and heterosubstitution has been achieved, incorporating for the first time the heterofunctionalization of a single platform with **[1]**⁻ and **[2]**⁻, with high yields and a high regioselective control, supported by the obtention of several crystal structures.

In this same chapter, Cyclic Voltammetry (CV), and in some occasions complemented by Square Wave Voltammetry, turned out to be an excellent tool to identify and precisely quantify the amount of each metallacarborane covalently bonded to the same platform. It has been demonstrated that CV measurements give information about the purity of the compound, being able to quantify impurities and side-products, due to their different $E_{1/2}$.

The second chapter of the thesis, perhaps the most important and *leitmotif* of the whole work, is referred to the electrochemical properties of metallocarboranes. The redox potential determination and modulation of the differently substituted metallocarboranes by means of CV, is a matter of great interest in our group. The different redox processes of [1]⁻ and [2]⁻ have been deeply studied in this section, starting from the basis and ending up with novel compounds/materials and its new redox properties. In this regard, electrolysis experiments have been carried out, trying to understand and demonstrate the reversibility and stability of the generated products. As reported herein, the oxidation and reduction transition of the initial Co³⁺ and Fe³⁺ metallocarboranes are very different, providing new and relevant information about these sandwich-like compounds. Additionally, some spectro-electrochemical measurements have been done, especially on compound [2]⁻, showing some important electronic changes in the cluster during the reduction process of Fe³⁺→Fe²⁺.

A second very important achievement reported in this manuscript, as a continuation and development of the work currently being done by different co-workers in the lab, is the broadening of the electrochemical window of the metallocarborane, by sequential iodinations of the B-H vertexes. In this sense, by the ionic or covalent coupling of the iodinated metallocarboranes with methyl viologen cations (MV), a clear stepwise redox potential modulation is achieved, up to 2 volts. The MV redox curves in the CV are used as fixed landmarks, while the redox curve of the metallocarborane is being shifted to more anodic positions with the consecutive addition of the iodine groups. Moreover, these compounds containing MV moieties showed an excellent electrochromic behavior, being able to produce three or even four different and distinguishable colors for the same compound, being themselves good polyelectrochromic materials for further applications.

Furthermore, the possibility to mix polymeric elastomers with redox active moieties has been tested. In this way, two new poly-THF polymers containing [1]⁻ or [2]⁻ at one end have been synthesized for the first time. These compounds have been used as doping agents during the polymerization process of pyrrole, and are in perfect agreement with previous works reported by our group, in which the E_{1/2} of the doping agent determines the gap between the anodic and the cathodic peak during the polymerization process (the more anodic the E_{1/2}, the narrower the gap, and inversely).

Additionally, a last study in this same chapter demonstrates the fluorescence quenching ability of metallocarboranes, and the influence of the charge, E_{1/2} and electronic configuration of these boron cluster compounds in terms of quenching efficiency.

The third section is related to interactions and ionic affinities of metallocarboranes in aqueous solution. The ability of single metallocarboranes to self-assemble and aggregate in aqueous solutions has been demonstrated in the last few years. This chapter is focused on double metallocarborane molecules connected by different polyethoxylated chains (dumbbell-like), and their ability to “embrace” different cations. In this study, alkaline cations have been tested, being the larger ones (K^+ and Cs^+) the preferred and the ones that better fit the electronic and steric requirements of the different metallocarborane-dumbbells; while the smaller ones (Li^+ and Na^+) are clearly less favored. This behaviour of the dumbbell-like molecules, all of them with six oxygen atoms, except one containing seven, reminds the coordination pattern of 18-Crown-6 ether, also with six oxygen atoms and a clear preference for K^+ . Besides, several other solubility and aggregation studies have been done, mainly based on DLS and cryo-TEM measurements, in which these dumbbell-like molecules adopt different aggregation sizes and shapes, depending on the concentration and the presence of other salts in solution. These studies reveal several striking and novel water-behavior and self-assembly properties of these dumbbell-like metallocarboranes, complementing the already known properties of single metallocarboranes.

At last, but certainly not least, the fourth chapter deals with the interaction **[1]** and its diiodinated derivative, **[32]**, with living cells. It is known that **[1]** is able to form monolayered vesicles in aqueous solution and that **[32]** generates lamellae membranes. With these facts in hand, and bearing in mind the water solubility and intermolecular interactions of such compounds, molecular biology studies with mammalian cells, amoebas and bacteria have been carried out. The first results confirmed the penetration of metallocarboranes inside living cells, producing an immediate rounding of the cell shape. The distribution of the boron-based compound inside cells turned to be heterogenic, suggesting some kind of interaction with specific internal parts of the cells. Strikingly, the cells in touch with the boron compounds stopped their cell division activity, and recovered it once the compound is removed from the medium. Additionally, high loads of the metallocarboranes do not kill cells, confirming that the clusters are not directly toxic. It has also been demonstrated that the citostatic effect is more or less effective depending on the studied cell, but in all cases **[32]** turned to be more potent/efficient than **[1]** (less amount of **[32]** is needed to get the same effect than **[1]**). Additionally, no chemical modifications or degradations have been observed on the used metallocarboranes, recovering the original compounds at the end of the experiments, enabling them for further uses.

This new biological technology may have several very interesting applications in different fields as medicine and molecular biology, among others, such as drug delivery systems, cell storage, treatment of amoeboid cancers, etc. Several patents have been already filed on this regard, based on the work presented in this thesis chapter.

In general terms, this thesis aims at accurately summarize and round-up several investigation lines led by our group in different fields, going from electrochemistry until molecular biology, through physico-chemical interactions and chemical reactivity. Moreover, it has given a step-forward in some aspects, trying to better understand the nature and applicability of metallocarboranes in our current lives. The hypothetical use of some of the products here presented as useful materials in a near future will be the best sign that metallocarboranes are state-of-the-art compounds, with important applications from both theoretical and practical points of view.

Índex

1- INTRODUCCIÓ -----	1
1.1. Contextualització històrica	1
1.2. Clústers de bor	2
1.2.1. Borans	3
1.2.2. Carborans	3
1.2.3. Metal·lacarborans	5
1.3. Electroquímica dels metal·lacarborans	7
1.3.1. Potencials redox	8
1.3.2. Màquines moleculars electroquímiques	14
1.3.3. Electropolimerització	17
1.3.4. Elèctrodes selectius d'ions	20
1.4. Bibliografia	23
2- OBJECTIUS -----	26
3- RESULTATS I DISCUSSIÓ -----	27
3.1. Estratègies per a l'hetero-polisubstitució de plataformes amb metal·lacarborans	27
3.1.1. Polisubstitucions d'àcids carboxílics	28
3.1.1.1. <i>Optimització de les condicions de reacció</i>	29
3.1.1.2. <i>Funcionalització de l'àcid 1,3,5-benzenotrioic</i>	30
3.1.1.3. <i>Funcionalització d'un derivat de l'àcid 9-antracenoic</i>	31
3.1.1.4. <i>Funcionalització de l'àcid 1,4,5,8-antraquinonatetraoic</i>	34
3.1.2. Polisubstitucions d'alcohols	38
3.1.2.1. <i>Funcionalització de l'1,3,5-benzenotriol</i>	38
3.1.3. Monosubstitucions sobre altres posicions acídiques	41
3.1.3.1. <i>Síntesi malònica i acetoacètica</i>	42
3.1.3.2. <i>4-Cloroacetoacetat d'etil</i>	45
3.1.3.3. <i>1-Bromometil-o-carborà</i>	46
3.1.4. Homo i hetero-disubstitucions	47
3.1.4.1. <i>Homo-disubstitucions</i>	47
3.1.4.2. <i>Hetero-disubstitucions</i>	49
3.1.4.3. <i>Caracterització electroquímica</i>	53

3.2. Propietats electroquímiques dels metal·lacarborans	57
3.2.1. Naturalesa electroquímica dels metal·lacarborans	57
3.2.1.1. <i>Processos redox</i>	57
3.2.1.2. <i>Reversibilitat</i>	59
3.2.1.3. <i>Electròlisi del cobaltabisdicarballur de cesi (Cs[1])</i>	59
3.2.1.4. <i>Electròlisi del ferrabisdicarballur de cesi (Cs[2])</i>	61
3.2.1.5. <i>Espectro-electroquímica</i>	63
3.2.2. Oligomerització del THF i electropolimerització del pirrole	65
3.2.2.1. <i>Reactivitat del THF</i>	65
3.2.2.2. <i>Optimització del procés d'oligomerització del THF</i>	68
3.2.2.3. <i>Electropolimerització del polipirrole</i>	70
3.2.3. Modulació del $E_{1/2}$ dels metal·lacarborans	74
3.2.3.1. <i>Procediment sintètic de les iodacions del compost Cs[1]</i>	74
3.2.3.2. <i>Productes iodats del compost Cs[2]</i>	75
3.2.3.3. <i>Efecte de la posició de iodació sobre el $E_{1/2}$</i>	76
3.2.4. Electrochromisme del metil viològen amb metal·lacarborans	78
3.2.4.1. <i>Comportament electroquímic del metil viològen</i>	78
3.2.4.2. <i>Obtenció dels derivats iònics</i>	79
3.2.4.3. <i>Síntesi dels derivats iònics covalents (neutres)</i>	80
3.2.4.4. <i>Voltamperometria cíclica</i>	81
3.2.4.5. <i>Electròlisi</i>	83
3.2.5. Atenuació de la fluorescència del $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ modulada pel potencial redox dels metal·lacarborans	89
3.2.5.1. <i>Inhibició de la fluorescència relacionada amb el potencial redox</i>	90
3.2.5.2. <i>Nous derivats iodats de Cs[2]</i>	90
3.2.5.3. <i>Estudis de la inhibició de la fluorescència del $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ amb metal·lacarborans</i>	92
3.3. Interaccions i afinitats iòniques dels metal·lacarborans	99
3.3.1. Molècules dianióniques amb dos metal·lacarborans units per diferents cadenes polietoxilades	99
3.3.1.1. <i>Síntesi dels derivats dianiónics</i>	100
3.3.1.2. <i>Canvi de catió mitjançant reïnes d'intercanvi catiònic</i>	103
3.3.2. Agregació en solució aquosa	103
3.3.2.1. <i>Solubilitat en aigua</i>	104

3.3.2.1. <i>Estudis de DLS</i>	105
3.3.2.2. <i>Visualització per cryo-TEM</i>	106
3.3.3. Selectivitat catiònica	107
3.3.3.1. <i>Intercanvi respecte un catió</i>	108
3.3.3.2. <i>Intercanvi respecte una mescla de cations</i>	113
3.3.3.3. <i>Monitorització de l'intercanvi de cations per ITC</i>	117
3.4. Aplicacions dels metal·lacarborans en biologia molecular	119
3.4.1. Paràmetres previs a l'estudi biològic	120
3.4.1.2. <i>Cèl·lules estudiades</i>	120
3.4.1.2. <i>Condicions biològiques i medis de cultiu</i>	121
3.4.2. Interacció dels metal·lacarborans amb cèl·lules en cultiu	121
3.4.2.1. <i>Alteracions morfològiques de les cèl·lules</i>	121
3.4.2.2. <i>ED₅₀</i>	122
3.4.2.3. <i>Recuperació de l'activitat de divisió cel·lular de les amebes</i>	126
3.4.2.4. <i>Alteracions químiques dels metal·lacarborans</i>	127
3.4.2.5. <i>Toxicitat dels metal·lacarborans sobre les amebes</i>	128
3.4.2.6. <i>Apoptosi de les cèl·lules de mamífers</i>	130
3.4.2.7. <i>Aplicacions d'aquesta nova tecnologia</i>	131
3.4.3. Penetració dels metal·lacarborans a l'interior de les cèl·lules	131
3.4.3.1. <i>Visualització directa</i>	132
3.4.3.2. <i>Visualització per microscòpia Raman confocal</i>	133
3.4.3.3. <i>Distribució dels metal·lacarborans a l'interior de les cèl·lules</i>	135
3.4.3.4. <i>Càlcul de la lipofilitat de Na[1] i Na[32]</i>	136
3.5. Bibliografia	138
4- CONCLUSIONS -----	144
5- ARTICLES PUBLICATS (Comissió de Doctorat del juliol de 2014) -----	148
➤ C. Viñas, M. Tarrés, P. González-Cardoso, P. Farràs, P. Bauduin, F. Teixidor, <i>Dalton Trans.</i> , 2014 , <i>43</i> , 5062.	
➤ M. Tarrés, C. Viñas, P. González-Cardoso, M. M. Hänninen, R. Sillanpää, V. Ďordovič, M. Uchman, F. Teixidor, P. Matějčiček, <i>Chem. Eur. J.</i> , 2014 , <i>20</i> , 6786.	
➤ M. Tarrés, E. Canetta, C. Viñas, F. Teixidor, A. J. Harwood, <i>Chem. Commun.</i> , 2014 , <i>50</i> , 3370.	
➤ M. Tarrés, C. Viñas, A. M. Cioran, M. M. Hänninen, R. Sillanpää, F. Teixidor, <i>Chem. Eur. J.</i> , 2014 , <i>Accepted</i> .	

1. INTRODUCCIÓ

1. Introducció

El bor és un element químic del grup 13 de la taula periòdica, de caràcter semi-metàl·lic, amb símbol B, nombre atòmic 5 i pes molecular de 10.811 g/mol (Figura 1.1). És un element semiconductor i trivalent que presenta dues formes al·lotròpiques: el bor amorf (pols marró) i el bor metàl·lic (negre). A la naturalesa no és possible trobar-lo en el seu estat elemental, sinó enllaçat a oxígens formant borats com el mineral bòrax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) i minerals de calci ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Aquest element té dos isòtops estables: ^{11}B (80.1%) i ^{10}B (19.9%). Cal remarcar que, igual que el carboni, és capaç d'enllaçar-se amb si mateix formant estructures estables de tipus clúster mitjançant enllaços covalents.



Figura 1.1. Bor pur amb les seves corresponents magnituds químiques.

1.1. Contextualització històrica

Els compostos de bor són coneguts des de fa milers d'anys. El nom prové de l'àrab buraq i del persa burah. A l'antic Egipte, la momificació es feia amb un mineral que contenia natró (carbonat de sodi que conté alguns borats i altres sals comunes). El 300 a. C., a la Xina, s'utilitzaven vidres de bòrax; igual que a l'Antiga Roma, on s'empraven compostos de bor per a la fabricació de vidre. A partir del segle VIII els borats van ser emprats en processos de refinaria d'or i argent.

El 1808, H. Davy, L. J. Gay-Lussac i L. J. Thénard¹ van obtenir bor amb una puresa del 50%, per reducció d'òxid de bor i potassi, tot i que cap d'ells va reconèixer la substància com a nou element, cosa que va fer J. J. Berzelius el 1824. El bor pur va ser aïllat per primera vegada pel químic nord-americà W. Weintraub el 1909.² El 1912, A. Stock sintetitza els primers borans,³ compostos basats exclusivament en bor i hidrogen. El desenvolupament de la química dels borans va comportar dos grans reptes pels químics: d'una banda fou necessari l'ús de noves tècniques de laboratori que permetessin una manipulació segura d'aquests compostos tan reactius; i d'altra banda, les estructures d'aquests compostos no es regien per les lleis establertes fins aquell moment de l'enllaç químic, essent necessàries noves teories.

Durant la primera meitat del segle XX, H. C. Longuet-Higgins havia introduït el concepte d'enllaços deficients en electrons característics d'aquest element, mitjançant la teoria dels 3 centres 2 electrons basada en els enllaços pont B-H-B, que aconseguia satisfer tant la teoria de Lewis com la d'orbitals moleculars.⁴ Aquest tipus d'enllaç explica l'alta connectivitat dels borans tot i el seu baix nombre d'electrons disponibles per fer-los. Els borans eren considerats una simple curiositat acadèmica en aquella època.

No fou fins a meitats del segle XX que es van aprofitar les propietats energètiques que tenen els hidrurs de bor i es van emprar com a combustibles per a coets.⁵ Durant el període de la Guerra Freda, els Estats Units i la Unió Soviètica van invertir molts diners en el desenvolupament de noves aplicacions d'aquests compostos.⁶ Finalment, el 1976, W. N. Lipscomb va rebre el premi Nobel "pels seus estudis en l'estructura dels borans il·luminant problemes en l'enllaç químic";⁷ i el 1979 també li fou atorgat a H. C. Brown, conjuntament amb G. Wittig, "pel desenvolupament de compostos de bor en reactius importants en síntesi orgànica".⁸

Tot i la gran quantitat d'informació, la química de bor no està, ni de bon tros, tant desenvolupada com la química orgànica. El coneixement dels compostos deficients en electrons és insuficient, i la recerca actual es centra tant en les propietats d'aquests compostos com en els principis que determinen el seu comportament. A més a més, la gran dificultat d'aquesta química és el preu relativament alt de la matèria primera, degut a la dificultat per tractar aquesta matèria de partida, així com la manca de la mateixa, centralitzada principalment en dipòsits de bòrax a Turquia i Estats Units.

1.2. Clústers de bor

Com ja s'ha comentat, la capacitat d'auto-concatenació del bor permet la formació d'estructures tridimensionals, altrament anomenades clústers. Aquests es classifiquen en borans, carborans i metal-lacarborans en funció de la naturalesa dels àtoms que els formen. Així, els borans estan formats únicament per àtoms de bor i hidrogen, mentre que els carborans incorporen carbonis i els metal-lacarborans un nucli metàl·lic.

La peculiar deficiència electrònica dels clústers de bor i la seva gran estabilitat els fa ser considerats un pont entre la química orgànica tradicional, la química inorgànica i l'organometàlica; amb singularitats de gran interès en l'estudi teòric i pràctic de la seva reactivitat, estabilitat, etc.

» 1.2.1. Borans

Els borans són bàsicament compostos de bor i hidrogen, descoberts el 1912 per Alfred Stock.⁹ Componen un grup extens de compostos amb la fórmula genèrica B_xH_y , els quals no estan presents de forma natural a la terra. Es tracta de compostos moleculars diamagnètics i incolores (blancs o groc pàl·lid), que poden ser neutres o aniònics, formant clústers polièdric de cares triangulars amb vèrtexs formats per unitats B-H. Els borans es consideren compostos electro-deficients, ja que tenen més orbitals que electrons (per cada bor, 4 orbitals i 3 electrons).¹⁰ Això va suposar un problema per a la descripció convencional d'enllaç covalent que involucrava el repartiment de parells electrònics.

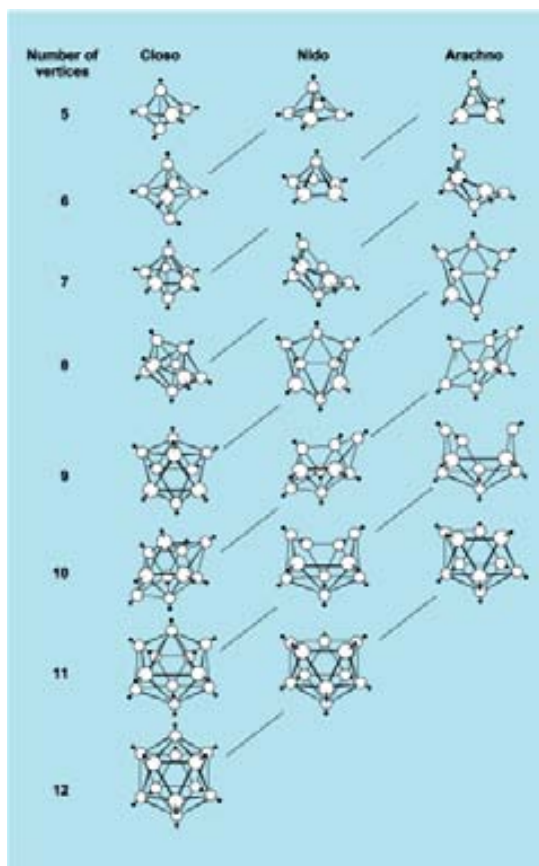
Els clústers de menor nombre de vèrtexs són gasos a temperatura ambient, però a mesura que augmenta el seu pes molecular són líquids volàtils o sòlids. Els borans de baix pes molecular són molt reactius, produint-se combustió espontània a l'aire en alguns casos. Per contra, a l'altre extrem es troben clústers amb una estabilitat tèrmica excepcional, com el [closo- $B_{12}H_{12}$]²⁻. Aquest darrer té una reactivitat química i unes propietats magnètiques tals que sovint es considera que té una aromaticitat tridimensional.¹¹

La molècula més simple coneguda és el BH_3 , tot i que dimeritza ràpidament formant el diborà (B_2H_6). Els borans amb més de 5 àtoms ja formen clústers polièdrics. Els borans més estudiats i analitzats són el diborà (B_2H_6), el pentaborà (B_5H_9) i el decaborà ($B_{10}H_{14}$).

» 1.2.2. Carborans

Els carborans (heteroborans) són clústers formats per bor, hidrogen i carboni.¹² Igual que els borans, els clústers són polièdrics amb un elevat nombre de coordinació dels seus àtoms esqueletals (generalment entre 5 i 6). Es classifiquen en funció de si estan "complets" o els hi manca algun vèrtex (aquesta classificació també és vàlida pels borans) (Figura 1.2).¹³

Així, la classificació es basa en el comptatge d'electrons esqueletals del clúster. Les normes popularment conegudes com les "regles de Wade"¹⁴ es deuen als científics K. Wade, R. E. Williams, R. W. Rudolph i D. M. P. Mingos. La fórmula dels borans i dels carborans és $[C_nB_mH_{n+m+p}]^x = [(CH)_n(BH)_mH_p]^x$, on n és el nombre d'àtoms de carboni del clúster, m el nombre d'àtoms de bor del clúster, p el nombre d'hidrògens pont i x la càrrega. Aplicant aquestes normes als carborans, el nombre total d'electrons esqueletals en funció del nombre de vèrtexs ocupats (n) pot ésser: $2n+2$, que s'anomenen compostos *closo*-; $2n+4$, *nido*-; $2n+6$, *arachno*-; i $2n+8$, *hypho*- (Figura 1.2).



En tots els clústers, cada vèrtex B-H contribueix amb dos electrons al clúster, provinents de l'àtom de bor, ja que l'altre electró del bor i l'únic electró de l'hidrogen s'utilitza per l'enllaç B-H. En el cas concret dels carborans, cada vèrtex C_c-H o C_c-R aporta tres electrons al clúster, provinents de l'àtom de carboni, més un electró addicional que participa exclusivament en l'enllaç C_c-H o C_c-R.

Posteriorment, el 2001, Jemmis postula les regles mno,¹⁵ un sistema de predicció i sistematització de clústers (sobretot pels borans polièdrics condensats, com el B₂₀H₁₆), basat en el comptatge d'electrons. Aquest sistema es considera una extensió de les regles de Wade.

Figura 1.2. Classificació dels clústers de bor en funció del nombre de vèrtexs.

Recentment, Teixidor ha descrit una analogia anomenada *ECSA (Electronic Confined Space Analogy)*, mitjançant la qual, seguint unes regles teòriques bàsiques, és possible interconvertir molècules orgàniques convencionals (tant aromàtiques com no) als seus equivalents en borans.¹⁶

Pel cas dels carborans icosaèdrics, l'1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà, [C₂B₁₀H₁₂] (*o*-carborà) n'és l'exemple més estudiat. Fou descobert l'any 1950, encara que la seva síntesi no va ser publicada fins el 1963.¹⁷ Per sintetitzar l'*o*-carborà es fa reaccionar el decaborà, *nido*-B₁₀H₁₄, amb dos equivalents d'una base de Lewis. L'adducte format es tracta posteriorment amb derivats acetilènics per donar lloc al clúster *closo* icosaèdric amb dos àtoms de carboni contigus. Si es fa servir acetilè, el producte que s'obté és l'*ortho*-carborà (Figura 1.3).

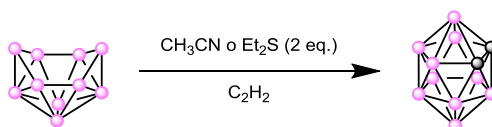


Figura 1.3. Ruta sintètica de l'*o*-carborà.

S'han aïllat 3 isòmers posicionals diferents del carborà, segons la disposició relativa dels àtoms de carboni en el clúster: l'1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà o *ortho*-carborà,¹⁷ on els àtoms de carboni estan en posicions adjacents; l'1,7-dicarba-*closo*-dodecaborà o *meta*-carborà,¹⁸ on els àtoms de carboni es troben separats per un àtom de bor; i l'1,12-dicarba-*closo*-dodecaborà o *para*-carborà,¹⁹ en el qual els dos àtoms de carboni es troben separats per dos àtoms de bor (Figura 1.4). Tots tres isòmers són estables tant química com tèrmicament, tot i tenir una reactivitat diferenciada, degut a la posició relativa dels dos àtom de carboni.

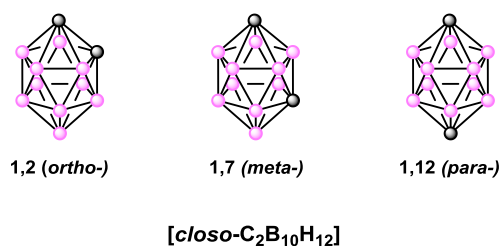


Figura 1.4. Representació dels 3 isòmers del *closo*-dicarbadodecaborà.

» 1.2.3. Metal·lacarborans

En aquesta tesi doctoral ens centrem en els metal·lacarborans icosaèdrics de tipus sandvitx. Aquest compostos es caracteritzen per tenir un àtom metàl·lic central (en un estat d'oxidació +3 pel cas del cobalt, ferro i níquel, que són els més estudiats) coordinat mitjançant enllaços π a dos lligands dicarballur, [1,2-C₂B₉H₁₁]²⁻.²⁰ Així, els complexos sandvitx són globalment monoaniònics, amb la càrrega negativa deslocalitzada per tot el clúster (baixa densitat de càrrega).²¹ La Figura 1.5 mostra l'estructura química genèrica dels metal·lacarborans icosaèdrics de tipus sandvitx, amb la corresponent numeració dels diferents àtoms.

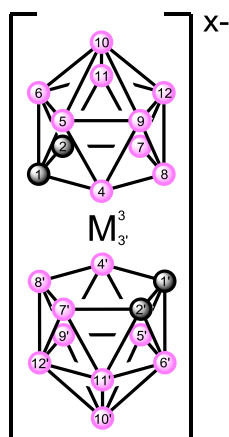


Figura 1.5. Estructura química genèrica dels metal·lacarborans, amb la corresponent enumeració dels àtoms.

Els primers metal·locarborans es van obtenir l'any 1965 quan M. F. Hawthorne i els seus col·laboradors van obtenir un complex tipus sandvitx amb dos lligands dicarballur units a un àtom de ferro central, $[3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$.²² La semblança estructural i electrònica del dianió dicarballur amb l'anió ciclopentadienur fou el punt de partida per pensar que el primer també hauria de tenir orbitals amb una simetria i energia adequada per complexar metalls de transició (Figura 1.6). Poc temps després, es va publicar la síntesi d'un complex sandvitx anàleg al primer, però amb cobalt.²⁰ Dos anys més tard, el mateix grup descriu la síntesi dels derivats anàlegs amb Ni,²³ Cr,²⁴ i finalment els de Cu, Au i Pd, el 1968.²⁵ Aquests clústers de bor tipus sandvitx presenten certes diferències significatives amb els metal·locens, ja que són molt més estables tant química com tèrmicament, i el parell de lligands dicarballur permet estabilitzar estats d'oxidació més alts del metall que els seus anàlegs amb ciclopentadienur.



Figura 1.6. Orbitals p del dianió dicarballur (esquerra) i del monoanió ciclopentadienur (dreta).

Una cerca d'estructures cristal·lines d'aquests compostos icosaèdrics de tipus sandvitx a la base de dades *CSD* (*Cambridge Structural Database*) a finals de juliol de 2014 es mostra a la Figura 1.7. Com es veu, els metal·locarborans de cobalt (191 estructures) són, amb molta diferència, els més sintetitzats i estudiats (parlant únicament d'estructures cristal·lines publicades). A continuació ja venen els compostos de Ni (31), Fe (28), U (5), Cr (4) i Al (4).

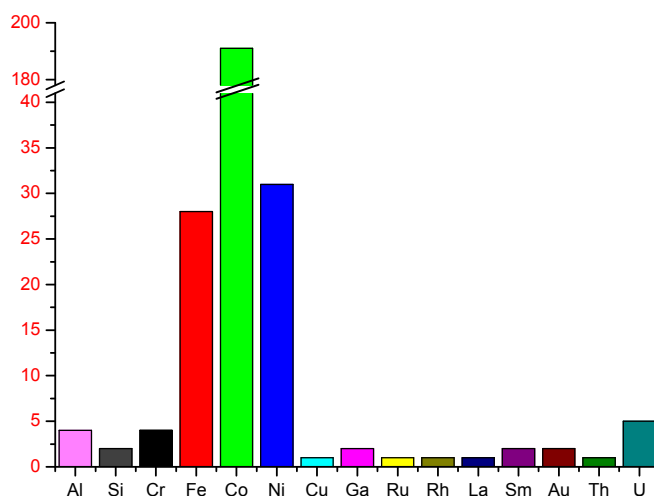


Figura 1.7. Nombre d'estructures cristal·lines trobades a la base de dades *CSD* (finals de juliol del 2014) de metal·locarborans polièdrics tipus sandvitx en funció del metall central.

Com s'ha vist, el metal·lacarborà de cobalt (cobaltabisdicarballur) és el més estable i estudiat de tots. Per sintetitzar aquest compost cal, en primer lloc, degradar parcialment el clúster d'*o*-carborà fins a obtenir el derivat [7,8-*nido*-C₂B₉H₁₂]. Posteriorment se n'extreu l'hidrogen pontal amb *n*-BuLi per arribar al dianió dicarballur [7,8-*nido*-C₂B₉H₁₁]²⁻. Per últim, s'afegeix CoCl₂ anhidre, donant lloc a la complexació. Cal destacar que per a la formació d'aquest complex metàl·lic, l'àtom de Co (en estat d'oxidació +2) pateix una reacció de dismutació a Co³⁺ i Co⁰ (Figura 1.8).²⁰ La síntesi anàloga pel ferro també ha estat descrita.²⁶ La síntesi de metal·lacarborans també ha estat descrita en medi aquós per altres metalls.²⁵

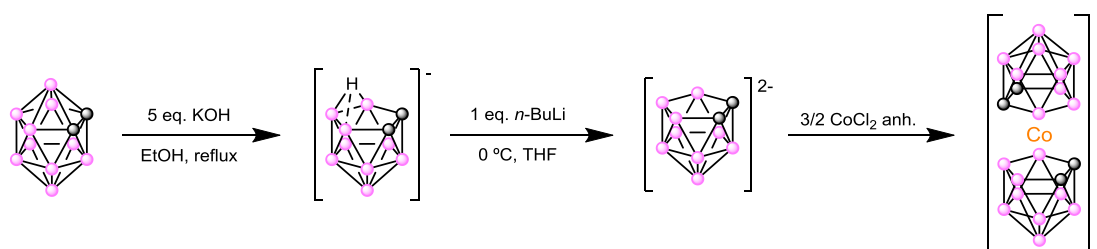


Figura 1.8. Ruta sintètica d'obtenció de l'anió cobaltabisdicarballur.

Aquests complexos sandvitx presenten dos punts de reactivitat ben diferenciats: els vèrtexs C_c-H i B-H.²⁷ Els dos vèrtexs de bor més reactius del l'anió cobaltabisdicarballur són el B(8) i B(8') que, pel fet de trobar-se a les antípodes dels dos àtoms de carboni del clúster, tenen certa densitat de càrrega negativa. Aquesta situació afavoreix reaccions de substitució nucleofílica induïdes electrofílicament (*EINS*, *Electrophilic Induced Nucleophilic Substitution*).²⁸

1.3. Propietats electroquímiques dels metal·lacarborans

En les darreres dècades, les propietats electroquímiques dels metal·lacarborans han despertat un notable interès dins de la química del bor,²⁹ aportant noves idees i aplicacions d'aquests compostos, així com una nova línia d'investigació diferent, però alhora relacionada, amb el clàssic estudi de concatenació i reactivitat d'aquests compostos.³⁰

Així, aquest subcapítol tracta les principals investigacions, innovacions i aplicacions dels metal·lacarborans icosaèdrics de tipus sandvitx (amb dos semiclústers de carboranil) més estudiats fins a l'actualitat, tant pel que fa a l'estudi dels potencials redox com pel seu ús com a màquines moleculars, agents dopants en processos d'electropolimerització o additius en elèctrodes selectius a ions. Aquestes diferents línies de recerca segueixen molt vigents i actives en la química del bor, algunes d'elles molt especialment al nostre grup, tal i com quedarà reflectit al llarg del manuscrit.

» 1.3.1. Potencials redox

Aquest subapartat s'inicia a partir del *review* publicat per Zanello i col·laboradors a l'any 2006.³¹ En aquest treball es fa una completa i extensa recopilació de dades electroquímiques (bàsicament de $E_{1/2}$) i cristal·logràfiques dels metal·lacarborans (tant semi-sandvitx com sandvitx complets) dels diferents grups de la taula periòdica. A continuació es detallen algunes de les dades, espectres, compostos, etc., més importants i/o significatius d'aquest treball pels metal·lacarborans de ferro, cobalt, ruteni, níquel, etc.

Les primeres dades que es presenten corresponen a la parella reversible $Fe^{III/II}$ dels compostos $[Fe(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$ ($E_{1/2} = -0.42$ V vs. *SCE* (*Saturated Calomel Electrode*), en acetona:H₂O (1:1))³⁰ i $[Fe(1-C_4H_3S-1,2-C_2B_9H_{10})_2]^-$ ($E_{1/2} = -0.34$ V vs. *SCE*, en CH₃CN).³² En aquest cas es demostra clarament que la substitució d'algun dels vèrtexs de l'icosàedre de carboranil produeix una alteració significativa del $E_{1/2}$ del metal·lacarborà. La Figura 1.9 mostra l'estructura química d'aquests compostos.

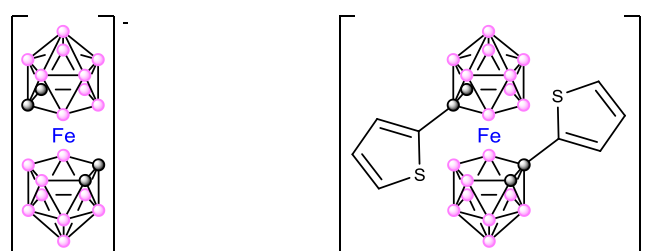


Figura 1.9. Estructura química de $[Fe(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$ (esquerra) i $[Fe(1-C_4H_3S-1,2-C_2B_9H_{10})_2]^-$ (dreta).

Pel que fa als metal·lacarborans de cobalt, i com ja s'ha comentat a l'apartat 1.2.3 d'aquesta introducció, són amb diferència els més estudiats de tots. Les seves transicions $Co^{IV/III}$, $Co^{III/II}$ i $Co^{II/I}$ són distingibles i reversibles, tal i com es mostrarà al cos de la tesi. Així, la mono i disubstitució dels vèrtexs C_c-H (de cada semiclúster) per diferents grups alquílics i aromàtics provoquen un desplaçament en sentit anòdic del potencial redox de la parella $Co^{III/II}$, com es mostra a la Taula 1.1, descrit el 1997 pel grup de Teixidor i Viñas.³³

Monosubstitucions	$E_{1/2}$ (V)	Disubstitucions	$E_{1/2}$ (V)
$[Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$	-1.82	$[Co(1,2-Et_2-1,2-C_2B_9H_9)_2]^-$	-1.59
$[Co(1-Ph-1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$	-1.71	$[Co(1-((CH_2)_2OMe)-2-Me-1,2-C_2B_9H_9)_2]^-$	-1.57
$[Co(1-Me-1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$	-1.64	$[Co(1-SEt-2-Ph-1,2-C_2B_9H_9)_2]^-$	-1.37
$[Co(1-SEt-1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$	-1.48	$[Co(1-SEt-2-Me-1,2-C_2B_9H_9)_2]^-$	-1.26

Taula 1.1. $E_{1/2}$ vs. $Fc^{+/0}$ en CH₃CN de diversos metal·lacarborans mono- i disubstituïts als carbonis.

El 2003, el mateix grup descrigué una sèrie de $E_{1/2}$ de compostos derivats del $[\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})^-]$ amb monosubstitucions sobre l'àtom de B(8), a partir del compost monoiodat. La Figura 1.10 resumeix els valors obtinguts, en aquest cas vs. $\text{Fc}^{+/0}$, en CH_3CN .³⁴ Com es pot observar, el tipus de substituent té un efecte directe sobre el major o menor desplaçament del $E_{1/2}$ final del metal·lacarborà.

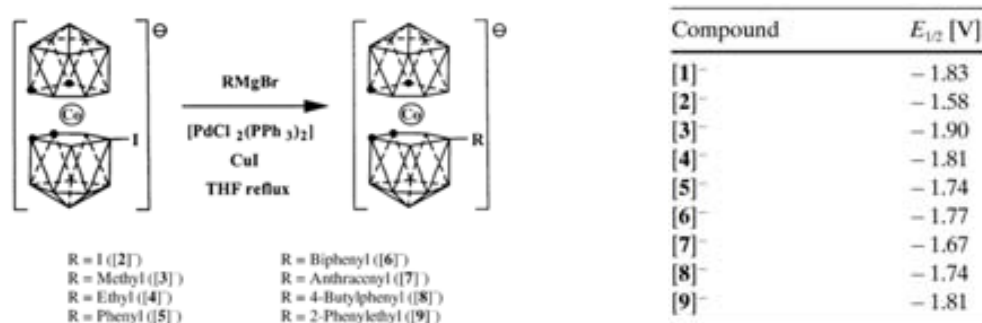


Figura 1.10. A l'esquerra, reacció d'obtenció dels diferents productes monosubstituïts al B(8) ([2]⁻-[9]⁻, [1]⁻ correspon al clúster no substituït), amb els seus valors de $E_{1/2}$ vs. $\text{Fc}^{+/0}$, en CH_3CN (dreta), extret de la referència 34.

Pel que fa als metal·lacarborans de rodi ($[\text{Rh}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$), s'ha detectat un procés netament reversible ($\text{Rh}^{\text{III/II}}$), mentre que la reducció de $\text{Rh}^{\text{II}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{I}}$ resulta irreversible.³⁰

Els metal·lacarborans de níquel ($[\text{Ni}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$), amb el metall en estat d'oxidació +3, han estat també força estudiats. Aquest compost presenta 3 processos redox ben diferenciats i reversibles (l'oxidació de $\text{Ni}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{IV}}$ i les successives reduccions de $\text{Ni}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}}$ i de $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{I}}$), detallats a la Taula 1.2.³⁰ La mateixa taula també conté els potencials redox del compost $[\text{Ni}(4\text{-SMe}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$, amb el metall en estat d'oxidació +2 i dos cations sulfoni, generant un compost globalment neutre.³⁵

Compost	$\text{Ni}^{\text{IV/III}}$	$\text{Ni}^{\text{III/II}}$	$\text{Ni}^{\text{II/I}}$	Dissolvent
$[\text{Ni}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$	+0.25	-0.57	-2.10	CH_3CN
$[\text{Ni}(4\text{-SMe}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$	+1.17	+0.35	-1.06	CH_2Cl_2

Taula 1.2. Diferents $E_{1/2}$ vs. SCE dels compostos $[\text{Ni}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ i $[\text{Ni}(6\text{-SMe}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$.

La Figura 1.11 mostra l'estructura química de $[\text{Ni}(4\text{-SMe}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ que, com ja s'ha esmentat anteriorment, és un compost de níquel neutre. També es mostra la voltamperometria cíclica (VC) de la molècula, observant-se 3 transicions redox perfectament reversibles i de la mateixa alçada, indicant transicions del mateix nombre d'electrons ($1 e^-$ en cada cas).

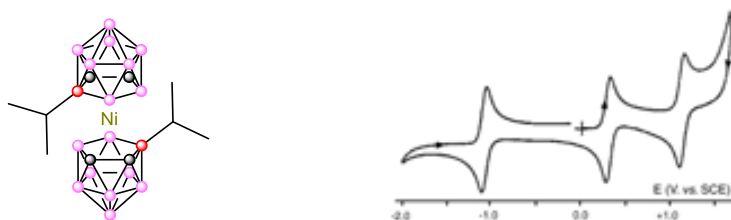


Figura 1.11. Estructura química de $[\text{Ni}(4\text{-SMe}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (esquerra) i VC del mateix compost, en CH_2Cl_2 (dreta), obtinguda de la referència 35.

Els metal·lacarborans de coure ($[\text{Cu}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$) i or ($[\text{Au}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$), amb el metall en estat d'oxidació +3, foren descrits per primera vegada el 1968 per Wing,³⁶ i el 1977 per Greenhough i col·laboradors,³⁷ respectivament; essent en ambdós casos les seves dues possibles reduccions (a M^{II} i M^{I}) reversibles. Aquests compostos tenen la peculiaritat de tenir els seus dos semiclústers desplaçats respecte del metall central, fent que el Cu o Au central estiguin bàsicament coordinats als 3 bors de la cara C_2B_3 de cada semiclúster (Figura 1.12).

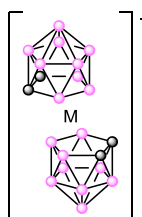


Figura 1.12. Estructura química dels metal·lacarborans de coure i or, $[\text{M}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$, on $\text{M} = \text{Cu}$ o Au .

El 2007, Lesnikowski i col·laboradors sintetitzen diferents metal·lacarborans (de cobalt i ferro) conjugats amb diferents biomolècules (nucleòsids) per ser emprats com a codificadors electroquímics de l'ADN.³⁸ La Figura 1.13 mostra les noves molècules sintetitzades, així com els seus respectius $E_{1/2}$ en DMF a -10°C , vs. Ag/AgCl .

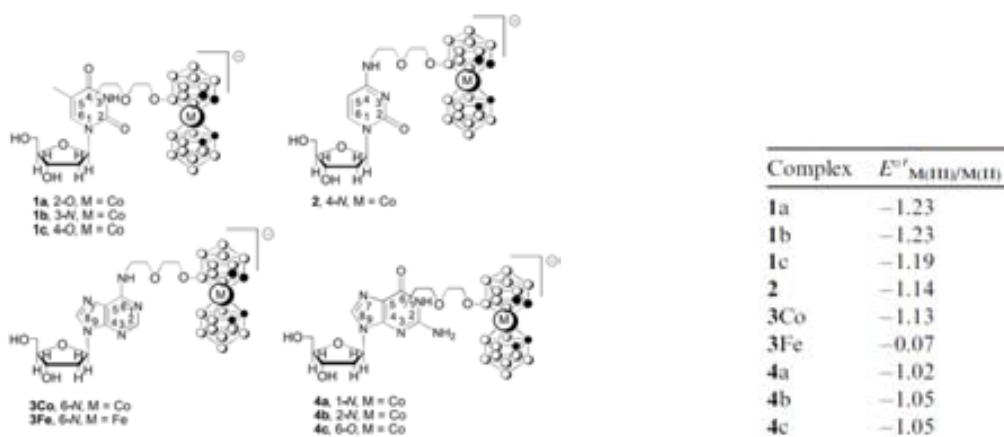


Figura 1.13. $E_{1/2}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (1 M) dels compostos de l'esquerra (1-4), en DMF, extret de la referència 38.

L'any 2009, el mateix grup va sintetitzar la mateixa molècula **3** de la Figura 1.13, però emprant en aquest cas el crom com a metall central. En aquest cas, el $E_{1/2}$ de la parella $\text{Cr}^{\text{III/II}}$ fou de +1.59 V vs. Pd, en $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (60:40).³⁹

Seguint amb l'estratègia de conjugació de metal·lacarborans amb molècules bioquímiques per deteccions electroquímiques d'ADN, el mateix grup sintetitza 3 anys més tard la molècula de la Figura 1.14, tant amb cobalt com amb ferro, obtenint-se uns $E_{1/2}$ de +0.016 V pel compost de Fe i -0.965 V pel de Co, vs. Ag/AgCl/KCl (1 M), en DMF, per les parelles $\text{M}^{\text{III/II}}$.⁴⁰ Aquests valors són molt semblants als dels metal·lacarborans sols, sense la molècula bioquímica.

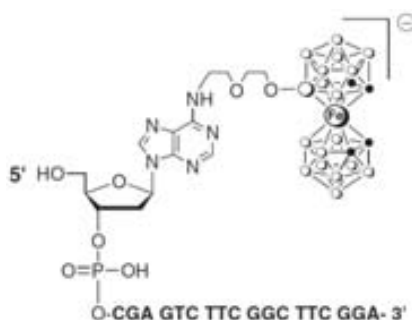


Figura 1.14. Metal·lacarborà de ferro unit a una molècula bioquímica, extret de la referència 40.

Molt recentment, l'any 2014, el grup del Prof. Lesnikowski ha publicat tant la síntesi com el $E_{1/2}$ ($E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{III/II}}) = +0.244$ V vs. Ag/AgCl/KCl (1 M), en DMF) del compost mostrat a la Figura 1.15, amb la finalitat de detectar seqüències d'ADN del virus de grip aviària H5N1.⁴¹

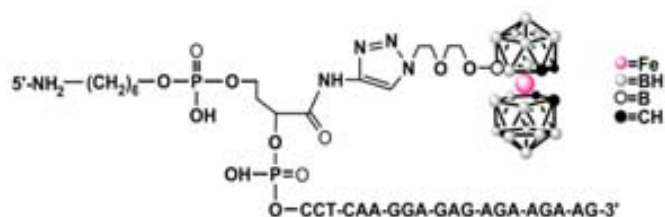


Figura 1.15. Metal·lacarborà de ferro unit a un oligonucleòtid, extret de la referència 41.

L'any 2010, Mirkin i col·laboradors sintetitzen una sèrie de derivats del metal·lacarborà de níquel ($[\text{Ni}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$) sobre el B(9), amb diferents derivats aromàtics, alquilats o halogenats, obtenint una modulació del potencial redox de la parella $\text{Ni}^{\text{IV/III}}$ d'uns 200 mV. Els compostos estudiats, així com els $E_{1/2}$ trobats, es presenten a la Figura 1.16. Aquests compostos, gràcies a la modulació de potencial que presenten, són finalment emprats com a electròlits en cel·les solars de tipus Grätzel.⁴²

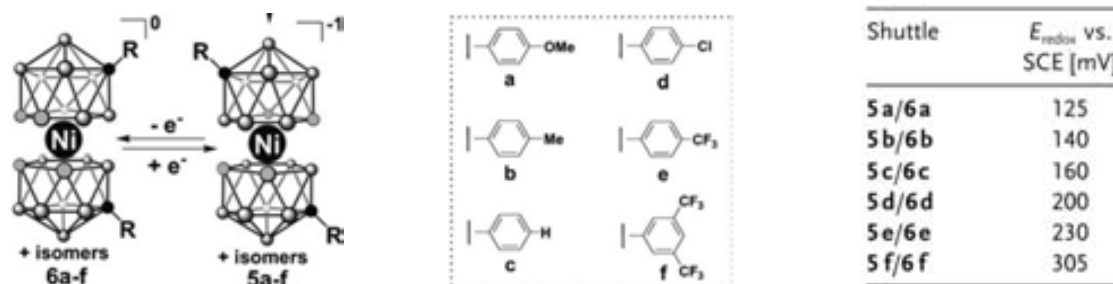


Figura 1.16. A l'esquerra, compostos derivats del metal-lacarborà de níquel sintetitzats (5a-f i 6a-f a la figura). A la dreta, $E_{1/2}$ vs. SCE dels compostos, en CH_3CN . Extret de la referència 42.

L'any 2013, Chizhevsky i col·laboradors han sintetitzat i mesurat el potencial electroquímic del compost neutre diamagnètic [*commo*-8,8'- μ -($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$)-3,3'- $\text{Fe}\{1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\}_2$] (Figura 1.17). El seu $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{III/II}}) = 0.100$ V vs. $\text{Fc}^{+/0}$, en CH_3CN , sobrepasant anòdicament així el potencial del ferrocè.⁴³

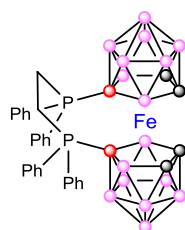


Figura 1.17. Estructura química del compost diamagnètic [*commo*-8,8'- μ -($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$)- $\text{Fe}\{1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\}_2$].

Malgrat tota aquesta informació, el grup que més ha treballat en l'electroquímica dels metal-lacarborans ha estat el grup liderat per Teixidor i Viñas. Així, l'any 2011 publiquen un exhaustiu estudi d'RMN, UV, cristal·logràfic i electroquímic de diferents derivats de l'anió cobaltabisdicarbollur ($[\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$), pinçats per benzils i lligands de fòsfor.⁴⁴ La Figura 1.18 mostra els diferents compostos sintetitzats, així com els valor de $E_{1/2}(\text{Co}^{\text{III/II}})$ trobats, tots ells vs. $\text{Fc}^{+/0}$, mesurats en CH_3CN .

Paral·lelament, el mateix grup publica dos articles relacionats amb la modulació seqüencial del potencial redox a partir de diverses estratègies sintètiques per halogenar els diferents vèrtex B-H de l'anió cobaltabisdicarbollur. El primer article tracta les cloracions, obtenint un rang de potencials redox de fins a 1 volt, començant per l'anió sense clors i acabant pel producte amb 9 clors, passant per la di, tri, tetra, penta, hexa, hepta i octacloració del compost inicial.⁴⁵ L'únic problema que presenten aquests compostos policlorats és la barreja de productes que s'obté i el difícil aïllament/purificació d'aquests.

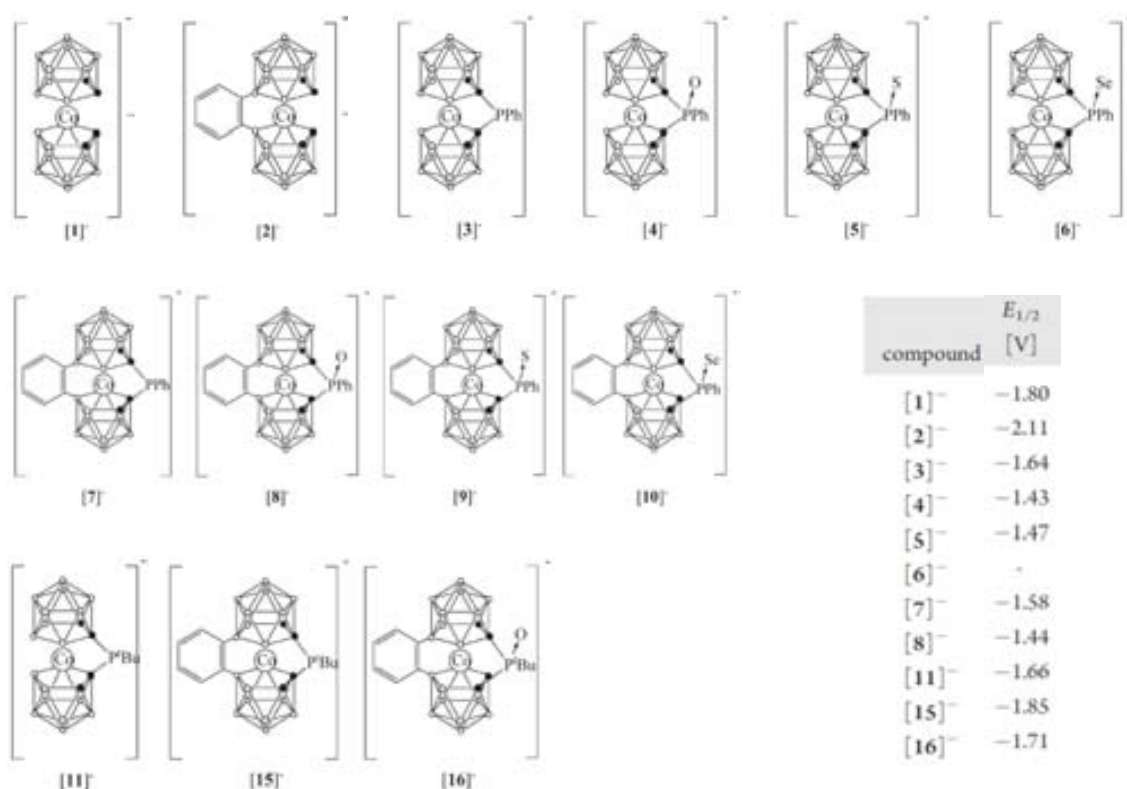


Figura 1.18. Compostos derivats de l'anió cobaltabisdicarbollur ([1]⁻-[8]⁻, [11]⁻, [15]⁻ i [16]⁻ a la figura), amb els seus respectius $E_{1/2}$ vs. $Fc^{+/0}$, en CH_3CN . Imatges extretes de la referència 44.

El segon article d'aquest mateix grup relacionat amb la modulació del potencial redox de l'anió cobaltabisdicarbollur tracta en profunditat les iodacions, alquilacions i arilacions d'aquest compost. Així, seguint diverses estratègies sintètiques, s'obtenen diversos productes, aquest cop sí perfectament aïllats i caracteritzats, amb un rang de potencials redox de fins a 1.25 V respecte el metal-lacarborà de cobalt inicial.⁴⁶ La Taula 1.3 mostra els diferents valors de $E_{1/2}(Co^{III/II})$ de cada compost sintetitzat. Els valors es donen vs. la parella $Fc^{+/0}$, mesurats en tots els casos en CH_3CN .

Compost	$E_{1/2}$ (V)	Compost	$E_{1/2}$ (V)
$[Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$	-1.80	$[Co(1-Me-9,10-I_2-1,2-C_2B_9H_8)_2]^-$	-1.00
$[Co(8-I-1,2-C_2B_9H_{10})(1',2'-C_2B_9H_{11})]^-$	-1.50	$[Co(8,9,10-I_3-1,2-C_2B_9H_8)_2]^-$	-0.82
$[Co(8-I-1,2-C_2B_9H_{10})_2]^-$	-1.32	$[Co(8,9,10,12-I_4-1,2-C_2B_9H_7)_2]^-$	-0.68
$[Co(9,10-I_2-1,2-C_2B_9H_9)_2]^-$	-1.15	$[Co(1-Ph-8,9,10,12-I_4-1,2-C_2B_9H_6)_2]^-$	-0.61
$[Co(1-Ph-9,10-I_2-1,2-C_2B_9H_8)_2]^-$	-1.03	$[Co(1-Me-8,9,10,12-I_4-1,2-C_2B_9H_6)_2]^-$	-0.54

Taula 1.3. Diferents $E_{1/2}$ vs. $Fc^{+/0}$ dels diferents derivats iodats, alquilats i arilats, mesurats en CH_3CN , mostrant un rang de potencial d'1.25 V.

Un últim article molt recent, publicat per Jellis i col·laboradors, demostra que aquesta modulació seqüencial del potencial redox també és possible sobre la plataforma de ferrabisdicarballur ($[\text{Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$), mitjançant la mono i dibromació dels vèrtexs B(8) i B(8') del compost. En aquest cas s'assoleix un rang de 0.350 V.⁴⁷ La Figura 1.19 mostra l'estructura química dels compostos, així com les respectives VCs.

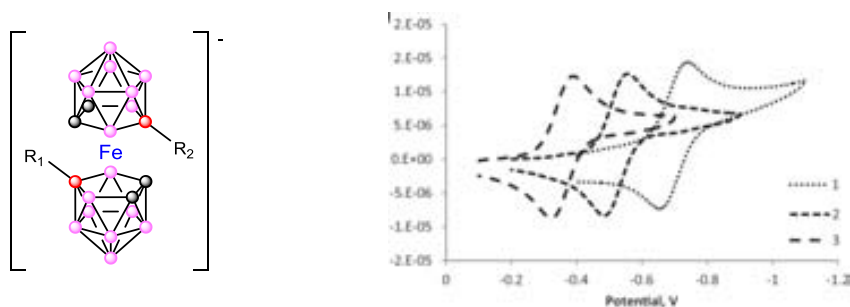


Figura 1.18. Estructura química del compost de partida (R_1 i $R_2 = \text{H}$, VC 1, $E_{1/2} = -0.697$ V), del compost monobromat ($R_1 = \text{H}$ i $R_2 = \text{Br}$, VC 2, $E_{1/2} = -0.521$ V) i del compost diiodat (R_1 i $R_2 = \text{Br}$, VC 3, $E_{1/2} = -0.354$ V). Tots els $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{III/II}})$ es donen vs. $\text{Ag}/\text{AgNO}_3/\text{AgNO}_3$ (10 mM), en CH_3CN . Voltamperogrames extrets de la referència 47.

» 1.3.2. Màquines moleculars electroquímiques

Aquest subapartat tracta els metal·lacarborans icosaèdrics de tipus sandvitx capaços de generar moviment a partir de transicions redox, és a dir per processos d'addició o sostracció d'electrons. L'exemple més conegut i estudiat és el metal·lacarborà de níquel ($[\text{Ni}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$). Aquest compost presenta el metall central en estat d'oxidació +3 i una conformació global *transoide*, però pot ser reduït (Ni^{II}) o oxidat (Ni^{IV}) electroquímicament amb certa facilitat i de manera reversible, alterant sensiblement la configuració final de la molècula. La reducció es produeix a -0.63 V vs. *SCE*, produint una lleugera deformació del clúster, com passava amb els metal·lacarborans amb metalls d^8 (Cu^{III} i Au^{III}); mentre que la oxidació del clúster de Ni^{III} es produeix a $+0.22$ V vs. *SCE*, adoptant una conformació *cisoide*.²³ La Figura 1.19 mostra els canvis conformacionals que produeixen la oxidació o reducció del clúster de Ni^{III} . L'estructura cristal·lina del compost oxidat demostra la seva conformació *cisoide*.⁴⁸

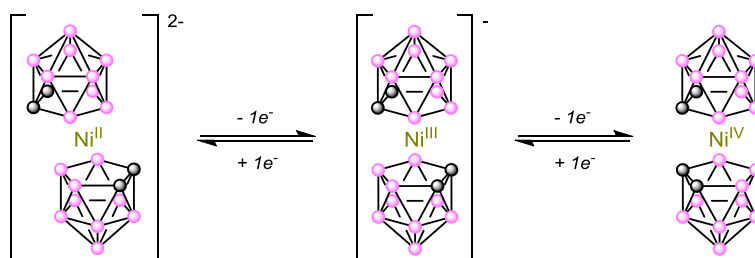


Figura 1.19. Conformació del metal·lacarborà icosaèdric de Ni^{II} (esquerra), Ni^{III} (centre) i Ni^{IV} (dreta).

Aquest mateix metal·lacarborà ha estat àmpliament estudiat per Hawthorne i col·laboradors. Així, aquest autor publica el 2004 un article a la revista *Science* on s'estudien, tant a nivell teòric com experimental, les dues possibles conformacions durant el procés redox $\text{Ni}^{\text{IV/III}}$ en base a les seves energies, en funció del seu angle de rotació.⁴⁹ L'article defineix aquest comportament electroquímic com a "rotor molecular" o "màquina molecular rotatòria".⁵⁰

La Figura 1.20, mostra els valors d'energia teòric obtinguts per les espècies de Ni^{III} i Ni^{IV} en funció de l'angle de rotació, així com els valors d'energia dels orbitals *HOMO* (*Highest Occupied Molecular Orbital*) i *LUMO* (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) del metal·lacarborà de Ni^{III} , també en funció del seu angle de rotació. Cal remarcar que es considera $\alpha = 0^\circ$ la forma perfectament *transoide*, mentre que $\alpha = 180^\circ$ equival a la conformació perfectament *cisoide*. Així, la imatge A mostra un mínim energètic a $\alpha = 0^\circ$ per l'espècie de Ni^{III} (*transoide*), i un altre mínim energètic a $\alpha = 144^\circ$ per l'espècie de Ni^{IV} (*cisoide*), confirmant el canvi de conformació en el procés redox. Les imatges B i C mostren els diagrames energètics dels orbitals *LUMO* i *HOMO* de l'espècie oxidada de Ni^{IV} , mostrant novament un mínim a $\alpha = 144^\circ$ (*cisoide*) per l'*HOMO*, i un mínim a $\alpha = 30^\circ$ (*transoide*) pel *LUMO*, corresponent a l'espècie de Ni^{III} .

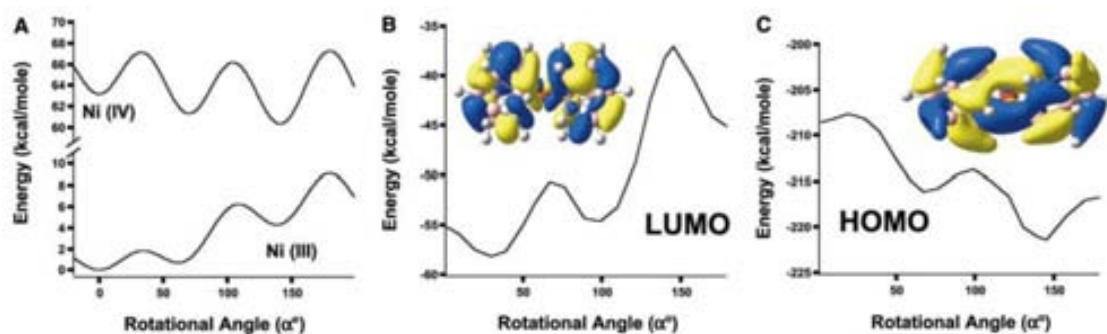


Figura 1.20. A) Valors d'energia teòric de les espècies de Ni^{III} i Ni^{IV} en funció de l'angle de rotació. B) Valors d'energia del l'orbital *LUMO* del compost de Ni^{IV} en funció de l'angle de rotació. C) Valors d'energia del l'orbital *HOMO* del compost de Ni^{IV} en funció de l'angle de rotació. Imatge extreta de la referència 49.

L'any 2009, el mateix autor publica un article on, basant-se en els metal·lacarborans de níquel anteriors substituïts als carbonis per grups metil, descriu la unidireccionalitat del moviment degut a impediments estèrics, així com la impossibilitat de rotacions completes de 360° .⁵¹ Es pot considerar una manera sintètica de controlar el sentit de gir del pas *cisoide/transoide*. Aquesta teoria està fonamentada en les estructures cristal·lines obtingudes així com amb exhaustius estudis d'RMN. La Figura 1.21 il·lustra la unidireccionalitat de rotació dels diferents compostos i la impossibilitat de gir complet esmentada.

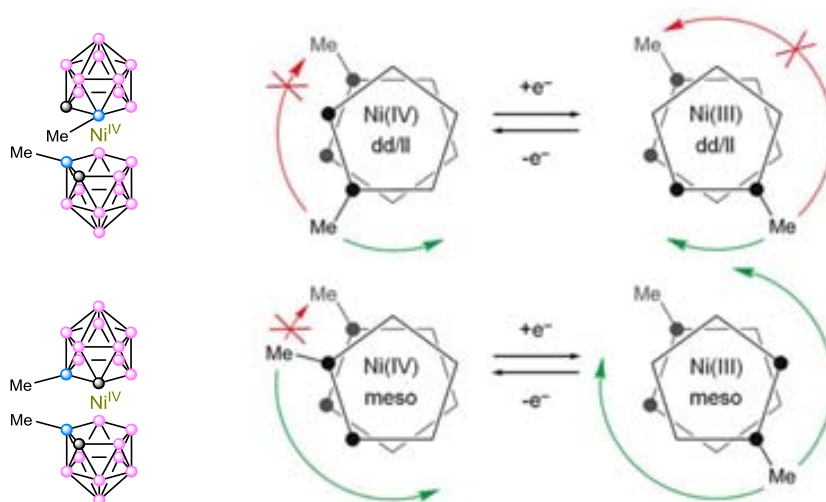


Figura 1.21. Unidireccionalitat de rotació (control rotacional) del procés redox $\text{Ni}^{\text{IV/III}}$, degut a l'impediment estèric entre els metils dels dos metal·lacarborans de níquel, extret de la referència 51.

Molt recentment, Su i col·laboradors han ampliat els estudis sobre la unidireccionalitat del moviment del metal·lacarborà de níquel en el procés redox de $\text{Ni}^{\text{IV/III}}$ mitjançant càlculs teòrics amb diferents substituents alquílics i aromàtics, tant als vèrtex B-H com als B-H, arribant a conclusions similars a les anteriorment esmentades.⁵²

El 2005, el grup de Teixidor i Viñas estableix una comparativa entre la conformació dels metal·lacarborans de Ni^{II} i Co^{III} , a partir dels compostos disubstituïts als B(8) i B(8') amb dos grups $-\text{SMe}_2$ ($[\text{Ni}(8\text{-SMe}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ i $[\text{Co}(8\text{-SMe}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^+$).⁵³ Així, l'article preveu teòricament que la primera espècie ha de tenir una conformació tipus *gauche* (*pseudo-transoide*), mentre que la segona espècie podria ser *cisoide*, com així ho demostren les estructures cristal·lines obtingudes. La Figura 2.22 mostra aquestes prediccions teòriques.

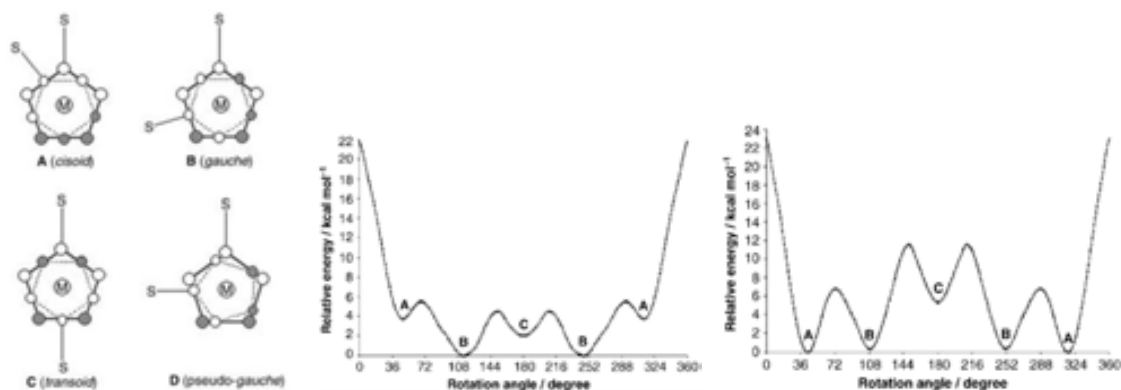


Figura 1.22. Estudi teòric de la conformació més estable dels compostos $[\text{Ni}(8\text{-SMe}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ i $[\text{Co}(8\text{-SMe}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^+$. A l'esquerra, les 4 conformacions estudiades. Al centre, perfil energètic de les possibles conformacions del metal·lacarborà de Ni. A la dreta, el mateix però pel compost de Co. Imatges extretes de la referència 53.

Per últim, aquest mateix grup postula un possible mecanisme per explicar aquesta rotació i canvi de conformació. La investigació es centra en el procés redox $\text{Co}^{\text{III/II}}$ del metal-lacarborà $[\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$, concretament en les distàncies entre els Hs dels dos semiclústers quan aquests estan completament apantallats o eclipsats i en el diàmetre del metall central. Si la distància entre els dos Hs és inferior a 2.40 Å, distància equivalent a dues vegades el radi de Van der Waals de l'hidrogen, els semiclústers no podran rotar per impediment estèric. L'article demostra que la distància mitjana entre els Hs dels metal-lacarborans de Co^{III} és de 2.25 Å, dificultant molt la lliure rotació dels dos semiclústers. Malgrat això, la reducció de Co^{III} a Co^{II} produeix un eixamplament de 0.23 Å del diàmetre del metall, augmentant la distància entre els hidrògens dels semiclústers a 2.50 Å, sobrepassant la distància de 2.40 Å, i permetent així la lliure rotació i reordenament del clúster, escollint la conformació energèticament més estable sense impediments estèrics. Una posterior re-oxidació del compost torna a reduir tant el diàmetre del metall com la distància entre Hs, fixant la nova conformació assolida.⁵⁴ La Figura 1.23 mostra gràficament aquest fet.

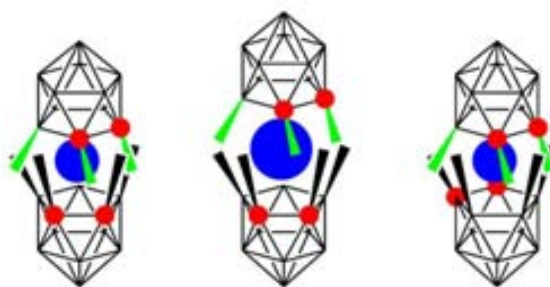


Figura 1.23. A l'esquerra, metal-lacarborà de Co^{III} , en conformació cisoide, amb la rotació impossibilitada per impediment estèric (diàmetre $\text{Co} = 2.25$). Al centre, metal-lacarborà de Co^{II} , amb un eixamplament del diàmetre del metall i lliure rotació dels 2 semiclústers (diàmetre $\text{Co} = 2.50$). A la dreta, novament el metal-lacarborà de Co^{III} , en conformació *transoide*, amb impossibilitat de rotació (diàmetre $\text{Co} = 2.25$). Imatge extreta de la referència 54.

» 1.3.3. Electropolimerització

Els polímers orgànics conductors han estat un tema d'alt interès en les últimes dècades per les seves possibles aplicacions en la fabricació de dispositius microelectrònics, optoelectrònics i micromecànics.⁵⁵ Un dels majors obstacles per a la seva comercialització és la baixa estabilitat dels aparells que contenen polímers conductors, ja que poden patir múltiples processos de degradació com la ràpida oxidació amb l'aire o l' H_2O , sobreescalfament per efecte Joule i canvis de volum relacionats amb el canvi d'estat d'oxidació del polímer. Així, l'any 2000, el grup de Teixidor i Viñas sintetitza per primera vegada el polipirrole (PPy) emprant $[\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ com a agent dopant, mitjançant l'electropolimerització.

La Figura 1.24 mostra les successives VCs realitzades, obtenint un creixement net i constant del polímer sobre la superfície de l'elèctrode. El procés fou dut a terme en CH_3CN , amb una cel·la amb dos compartiments separats i un sistema de 3 elèctrodes: el de treball (fil de Pt), el de referència ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{TBACl}$ (0.1 M)) i el contra-elèctrode (fil de Pt). La solució inicial on es fa l'electropolimerització conté 0.1 M del monòmer de pirrole, 0.035 M del metal·lacarborà de cobalt i un 1% d' H_2O . En aquest mateix treball es descriu una proporció de 4.34 molècules de pirrole per cada unitat de metal·lacarborà en el polímer, mitjançant estudis d'*XPS* (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*).

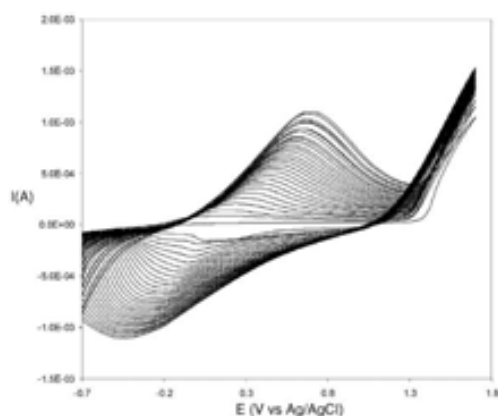


Figura 1.24. VCs del procés d'electropolimerització del PPy-[Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]. Imatge extreta de la referència 55.

Un parell d'anys més tard, el mateix grup aconsegueix fer el mateix procés d'electropolimerització, però aquest cop cada unitat de pirrole ha estat prèviament unida covalentment a un metal·lacarborà de cobalt a través d'una cadena polietoxilada, com així ho demostren els estudis d'*XPS* del polímer final, mostrant una proporció d'1:1 entre el pirrole i el metal·lacarborà.^{21d} La Figura 1.25 mostra un esquema del polímer final obtingut.

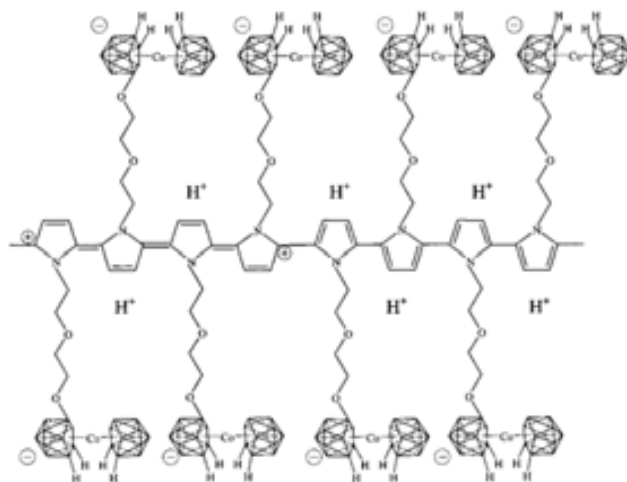


Figura 1.25. Estructura del poli-[Co(8-C₄H₄N(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-1,2-C₂B₉H₁₀)-(1',2'-C₂B₉H₁₁)], de la referència 21d.

Aquests nous materials presenten unes propietats de resistència a la sobreoxidació mai observades fins el moment. El mateix grup va fer alguns estudis de resistència a la sobreoxidació del PPy emprant diferents derivats del metal·lacarborà de cobalt amb múltiples substituents aromàtics i diferents cadenes polietoxilades.⁵⁶ La Figura 1.26 il·lustra els diferents derivats del metal·lacarborà estudiats, així com la seva capacitat de resistència a la sobreoxidació, mostrant diferents comportaments en funció del derivat estudiat.

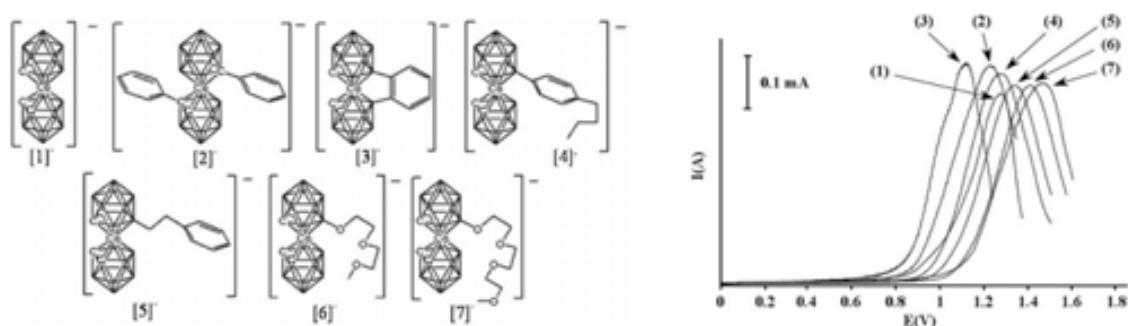


Figura 1.26. A l'esquerra, diferents derivats de $[\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ ([1]⁻-[7]⁻ a la figura). A la dreta, potencial de sobreoxidació vs. potencial aplicat sobre els diferents polímers PPy/[1]-PPy/[7], extret de la referència 56.

Posteriorment, novament el mateix grup va descriure l'electropolimerització d'un nou fragment orgànic, el 3,4-etilendioxitiofè, amb $[\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$, aquest cop emprant un elèctrode ITO (*Indium Tin Oxide*) com a elèctrode de treball.⁵⁷

Per altra banda, Fabre i Vicente van publicar el 2010 un article descrivint l'electropolimerització de l'anió cobaltabisdicarballur, aquest cop amb un, dos i tres anells de tiofè enllaçats (Figura 1.27), generant nous polímers conductors.⁵⁸ Aquests polímers mostren un major grau de conjugació que els seus anàlegs oligotiofens.

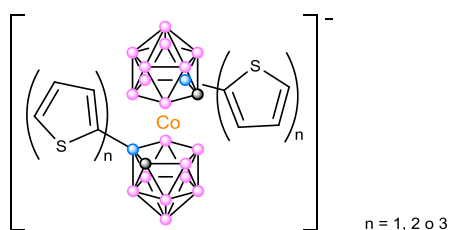


Figura 1.27. Derivats de l'anió cobaltabisdicarballur emprats per fer les diferents electropolimeritzacions.

Finalment, el 2011, Teixidor, Viñas i col·laboradors descriuen l'electropolimerització del pirrole amb derivats iodats de l'anió cobaltabisdicarballur. En aquest treball estableixen una relació directa entre el potencial redox del metal·lacarborà i l'espaiat entre el pic anòdic i catòdic del nou polímer,⁴⁶ com es pot veure a la Figura 1.28.

Com es pot apreciar, el potencial del metal·lacarborà es va desplaçant en sentit anòdic a mesura que s'hi afegeixen iodes (fletxa vermella), produint un clar estrenyiment de les corbes de creixement electroquímic (VCs) dels polímers de PPy formats.

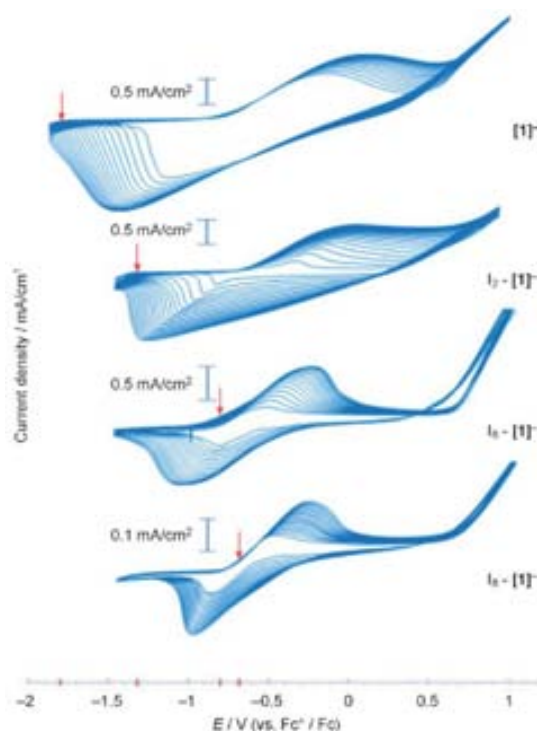


Figura 1.28. VCs d'electropolimerització del pirrole amb diferents metal·lacarborans de cobalt ([1] a la figura) sense iodes, di, hexa i octaiodats. S'aprecia un corriment del $E_{1/2}$ en sentit anòdic, alhora que es van estrenyent els respectius pic catòdics i anòdics de l'electropolimerització. Imatge extreta de la referència 46.

» 1.3.4. Elèctrodes selectius d'ions

L'ús dels metal·lacarborans icosaèdrics de tipus sandvitx en elèctrodes selectius d'ions fou introduït i estudiat per primera vegada pel grup de Teixidor i Viñas, l'any 2002. Així, en un parell d'articles es demostra que elèctrodes funcionalitzats amb el polímer de PPy dopat amb l'anió cobaltabisdicarballur són bons detectors de H^+ (pH),⁵⁹ així com dels cations alcalins de Li^+ i K^+ .^{21c} Pel primer cas (elèctrode de pH), la presència del polímer permet un fàcil control i modulació del gruix del *film* dipositat sobre l'elèctrode, millorant substancialment el temps de resposta de la mesura. A més a més, el sistema pot ser emprat en medis orgànics durant llargs períodes sense perdre eficiència en la resposta. Pel segon cas (elèctrode de Li^+ i K^+), els elèctrodes dopats amb membranes de PPy/[Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] són molt sensibles al volum catiònic del solut (Li^+ i K^+ , en aquest cas). Les crono-coulombimetries registrades durant el procés de càrrega/descàrrega per l'intercanvi catiònic mostren una reversibilitat quasi perfecta, sense signes de degradació per pèrdues d'agent dopant o sobreoxidació del material.

Posteriorment, Errachid i Teixidor fabriquen el primer microelèctrode de pH, fet a partir de silici en forma d'agulles.⁶⁰ Aquest elèctrode conté *PVC* (*polyvinyl chloride*) amb PPy/[Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] intrínsec. Aquest microelèctrode presenta una bona sensibilitat i selectivitat respecte altres possibles cations interferents, a més a més de mostrar una bona linealitat i temps de resposta en el rang de pH treballat. Aquest aparell té possibles aplicacions mèdiques en la detecció de malalties coronàries durant cirurgies del cor, així com en la determinació de la viabilitat d'òrgans en transplants. Els mateixos autors publicaren poc temps més tard la síntesi i estudi d'un microelèctrode de pH similar, aquest cop emprant Pt amb el polímer PPy/[Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂].⁶¹

En els darrers anys, Teixidor i col·laboradors han desenvolupat múltiples elèctrodes i fet diversos estudis dels mateixos. Així, el 2008 publiquen l'estudi d'elèctrodes de *PVC*, amb l'anió cobaltabisdicarbollur conjuntament amb dos fàrmacs contra la tuberculosi: la isoniazida i la pirazinamida (Figura 1.29).⁶² Aquests dos compostos, al ser protonats, poden formar parells iònics amb el metal·lacarborà. L'estudi d'aquests elèctrodes per a la detecció d'aquest fàrmac en solució ha resultat satisfactori, amb evidents possibles aplicacions mèdiques.

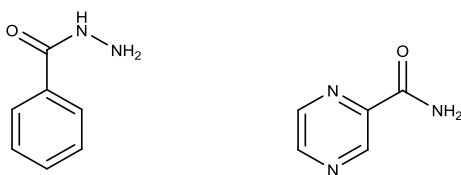


Figura 1.29. Estructura química de la isoniazida (esquerra) i la pirazinamida (dreta).

D'una manera molt similar, un any més tard van publicar la funcionalització d'elèctrodes de *PVC* amb el parell iònic del metal·lacarborà amb biomolècules enantiomèriques (aminoàcids en aquest cas): la histidina i el triptòfan, ambdues protonades.⁶³ Aquest treball és pioner en la detecció d'enantiòmers sense emprar macrocicles quirals com a receptors, mostrant els elèctrodes una bona enantio-selectivitat per aminoàcids òpticament actius.

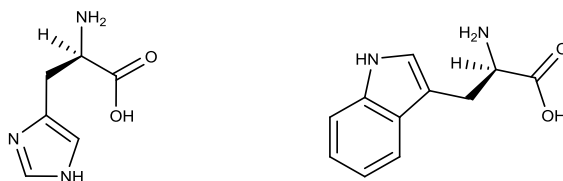


Figura 1.30. Estructura química de la histidina (esquerra) i el triptòfan (dreta).

Més recentment, i seguint el mateix procediment de fabricació de l'elèctrode, Teixidor i Stoica publiquen els estudis de detecció de la dopamina, l'àcid nicotínic, la nicotinamida, la histamina i la metformina (Figura 1.31); demostrant que qualsevol molècula amb nitrògens protonables és susceptible de ser detectada mitjançant la formació del parell iònic amb el metal·lacarborà de cobalt i incorporant-lo a la membrana de PVC.⁶⁴ Així, s'han estudiat els diferents límits de detecció, els temps de resposta i la selectivitat, entre d'altres paràmetres. Els autors argumenten que el principal motiu dels bons resultats dels elèctrodes que incorporen metal·lacarborans rau en la seva capacitat de formar enllaços d'hidrogen i dihidrogen amb els corresponents contra-catió i la membrana de PVC, minimitzant a més a més la pèrdua del component electroactiu.

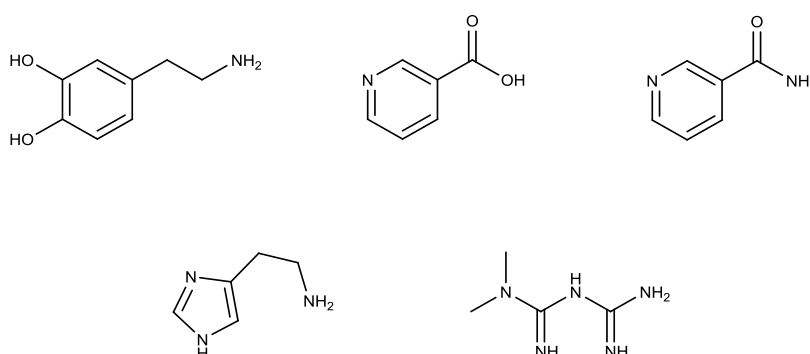


Figura 1.31. Estructures químiques de: a la fila superior, d'esquerra a dreta, la dopamina, l'àcid nicotínic i la nicotinamida; a la fila inferior, d'esquerra a dreta, la histamina i la metformina.

Finalment, l'any 2011, Peper i Gonczy publiquen nous estudis en els quals s'empren elèctrodes que contenen el metal·lacarborà $[\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ per a la detecció del catió Cs^+ .⁶⁵ En aquest article es fa una comparativa del rang lineal i límits de detecció, entre altres paràmetres, d'aquest elèctrode amb altres basats en microesferes de poliestirè mesclades amb cadenes d'etilenglicol.

1.4. Bibliografia

- ¹ N. N. Greenwood, A. Earnshaw, in *“Chemistry of the Elements”*, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, **1997**.
- ² A. W. Laubengayer, D. T. Hurd, A. E. Newkirk, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1943**, 65, 1924.
- ³ A. Stock, in *“Hydrides of Boron and Silicon”*, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, **1933**.
- ⁴ H. C. Longuet-Higgins, R. P. Bell, *J. Chem. Soc.*, **1943**, 250.
- ⁵ H. Beall, D. F. Gaines, in *“Encyclopedia of Physical Science and Technology”*, 3rd Edition, Academic Press, **2001**.
- ⁶ S. Heřmánek, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 175.
- ⁷ http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1976/index.html.
- ⁸ http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1979/index.html.
- ⁹ a) A. Stock, C. Massanez, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1912**, 45, 3539.
- ¹⁰ H. C. Longuet-Higgins, *Phys. Chem.*, **1949**, 46, 275.
- ¹¹ a) V. V. Volkov, V. N. Ikorskii, *J. Struct. Chem.*, **2004**, 45, 694; b) P. R. Schleyer, K. Najafian, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3454.
- ¹² R. N. Grimes, in *“Carbaboranes”*, Academic Press, New York, USA, **1971**.
- ¹³ R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1974.
- ¹⁴ a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 1; b) R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 67; c) K. Wade, in *“Electron Deficient Compounds”*, Nelson, Durham, UK, **1971**; d) R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 9, 446; e) D. M. P. Mingos, *Nature-Phys. Sci.*, **1972**, 236, 99.
- ¹⁵ E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 4313.
- ¹⁶ a) J. Poater, M. Solà, C. Viñas, F. Teixidor, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 4169; b) J. Poater, M. Solà, C. Viñas, F. Teixidor, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, Accepted.
- ¹⁷ M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N. Schwartz, M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1111.
- ¹⁸ D. Grafstein, J. Dvorak, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1128.
- ¹⁹ S. Papetti, T. L. Heying, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 2295.
- ²⁰ M. F. Hawthorne, T. Andrews, *Chem. Commun.*, **1965**, 443.
- ²¹ a) C. Masalles, S. Borrós, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1199; b) C. Masalles, S. Borrós, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 449; c) C. Masalles, F. Teixidor, S. Borrós, C. Viñas, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 657, 239; d) C. Masalles, J. Llop, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 826.
- ²² M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. J. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 1818.

- ²³ L. F. Warren, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 470.
- ²⁴ H. Ruhle, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 2279.
- ²⁵ L. F. Warren, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 4823.
- ²⁶ M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, D. V. Howe, R. L. Pilling, A. D. Pitts, M. Reintjes, L. F. Warren Jr., P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 879.
- ²⁷ a) M. R. Churchill, K. Gold, J. N. Francis, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 1222; b) J. Plešek, S. Heřmánek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1995**, *60*, 1297; c) A. Franken, J. Plešek, C. Nachtigal, *Czech. Chem. Commun.*, **1997**, *62*, 746.
- ²⁸ S. A. Khan, *J. Chem. Soc. Pak.*, **1997**, *19*, 103.
- ²⁹ R. N. Grimes, "Carboranes", Second Edition, Academic Press, London, UK, **2011**.
- ³⁰ W. E. Geiger Jr., "Metal Interactions with Boron Clusters", Plenum Press, New York, USA, **1982**.
- ³¹ M. Corsini, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1351.
- ³² Y. K. Yan, D. M. P. Mingos, M. Kurmoo, W. S. Li, I. J. Scowen, M. McPartlin, A. T. Coomber, R. H. Friend, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 2851.
- ³³ C. Viñas, J. Pedrajas, J. Bertran, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 2482.
- ³⁴ I. Rojo, F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4311.
- ³⁵ P. Zanello, A. R. Kudinov, unpublished data.
- ³⁶ R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 4828.
- ³⁷ H. M. Colquhoun, T. J. Greenhough, M. G. H. Wallbridge, *Acta Cryst. B33*, **1977**, 3604.
- ³⁸ A. B. Olejniczak, M. Corsini, S. Fedi, P. Zanello, Z. J. Lesnikowski, *Electrochem. Commun.*, **2007**, *9*, 1007.
- ³⁹ A. B. Olejniczak, B. Grüner, V. Šicha, S. Broniarek, Z. J. Lesnikowski, *Electroanalysis*, **2009**, *21*, 501.
- ⁴⁰ R. Ziółkowski, A. B. Olejniczak, Ł. Górski, J. Janusik, Z. J. Leśnikowski, E. Malinowska, *Bioelectrochemistry*, **2012**, *87*, 78.
- ⁴¹ I. Grabowska, A. Stachyra, A. Góra-Sochacka, A. Sirko, A. B. Olejniczak, Z. J. Lesnikowski, J. Radecki, H. Radecka, *Biosens. Bioelectron.*, **2014**, *51*, 170.
- ⁴² A. M. Spokoiny, T. C. Li, O. K. Farha, C. W. Machan, C. She, C. L. Stern, T. J. Marks, J. T. Hupp, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 5339.
- ⁴³ A. P. Tyurin, F. M. Dolgushin, A. F. Smol'yakov, I. D. Grishin, D. I. D'yachihin, E. S. Turmina, D. F. Grishin, I. T. Chizhevsky, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *747*, 148.

- ⁴⁴ P. Farràs, F. Teixidor, I. Rojo, R. Kivekäs, R. Sillanpää, P. González-Cardoso, C. Viñas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 16537.
- ⁴⁵ P. González-Cardoso, A. I. Stoica, P. Farràs, A. Pepiol, C. Viñas, F. Teixidor, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 6660.
- ⁴⁶ A. Pepiol, F. Teixidor, R. Sillanpää, M. Lupu, C. Viñas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 12491.
- ⁴⁷ S. S. Graham, P. A. Jelliss, *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, *410*, 195.
- ⁴⁸ D. St. Clair, A. Zalkin, D. H. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 1173.
- ⁴⁹ M. F. Hawthorne, J. I. Zink, J. M. Skelton, M. J. Bayer, C. Liu, E. Livshits, R. Baer, D. Neuhauser, *Science*, **2004**, *303*, 1849.
- ⁵⁰ M. F. Hawthorne, B. M. Ramachandran, R. D. Kennedy, C. B. Knobler, *Pure Appl. Chem.*, **2006**, *78*, 1299.
- ⁵¹ R. D. Kennedy, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 9377.
- ⁵² N. N. Ma, S. J. Li, L. K. Yan, Y. Q. Qiu, Z. M. Su, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 5069.
- ⁵³ R. Núñez, O. Tutusaus, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 5637.
- ⁵⁴ F. Teixidor, C. Viñas, *Pure Appl. Chem.*, **2012**, *84*, 2457.
- ⁵⁵ a) J. W. Gardner, P. N. Bartlett, *Sens. Actuators A*, **1995**, *51*, 57; b) R. H. Baughman, *Synth. Met.*, **1996**, *78*, 339; c) G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 365.
- ⁵⁶ S. Gentil, E. Crespo, I. Rojo, A. Friang, C. Viñas, F. Teixidor, B. Grüner, D. Gabel, *Polymer*, **2005**, *46*, 12218.
- ⁵⁷ V. David, C. Viñas, F. Teixidor, *Polymer*, **2006**, *47*, 4694.
- ⁵⁸ B. Fabre, E. Hao, Z. M. LeJeune, E. K. Amuhaya, F. Barrière, J. C. Garno, M. G. H. Vicente, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, *2*, 691.
- ⁵⁹ C. Masalles, S. Borrós, C. Viñas, F. Teixidor, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2002**, *372*, 513.
- ⁶⁰ N. Zine, J. Bausells, A. Ivorra, J. Aguiló, M. Zabala, F. Teixidor, C. Masalles, C. Viñas, A. Errachid, *Sens. Actuators B*, **2003**, *91*, 76.
- ⁶¹ N. Zine, J. Bausells, F. Teixidor, C. Viñas, C. Masalles, J. Samitier, A. Errachid, *Mat. Sci. Eng. C*, **2006**, *26*, 399.
- ⁶² A. I. Stoica, C. Viñas, F. Teixidor, *Chem. Commun.*, **2008**, 6492.
- ⁶³ A. I. Stoica, C. Viñas, F. Teixidor, *Chem. Commun.*, **2009**, 4988.
- ⁶⁴ A. I. Stoica, C. Kleber, C. Viñas, F. Teixidor, *Electrochim. Acta*, **2013**, *113*, 94.
- ⁶⁵ S. Peper, C. Gonczy, *Int. J. Electrochem.*, **2011**, DOI:10.4061/2011/276896.

2. OBJECTIUS

2. Objectius

El principal objectiu d'aquesta tesi doctoral és l'estudi en profunditat de les propietats electroquímiques dels metal·lacarborans aniònics i redox reversibles, fonamentalment els anions cobalta i ferrabisdicarballur, així com els seus processos de transferència electrònica. La seva naturalesa aniònica hauria de permetre acoblar-los amb una gran varietat de complexos metàl·lics amb propietats redox (la majoria són catiònics), fent que la parella iònica pugui presentar noves propietats com a material electrònic. Tanmateix era rellevant estudiar les propietats de derivats, tant iònics com covalents, dels dos anions esmentats, i les possibles aplicacions d'aquests en els camps dels polímers redox, dels materials polielectrocròmics o de la inhibició de fluorescència, entre d'altres.

Un segon gran objectiu d'aquest treball, estretament lligat a l'anterior, és la cerca d'estratègies per a l'obtenció de plataformes químiques hetero-polifuncionalitzades amb metal·lacarborans amb bons rendiments. Així, es busca sintetitzar molècules que continguin múltiples metal·lacarborans diferents (de cobalt i ferro, bàsicament), amb potencials redox molt diferents, per ser acoblats posteriorment amb altres cations electroactius d'alt interès tant electroquímic com fotoquímic, per estudiar-ne les seves possibles noves propietats. Els rendiments d'aquestes reaccions són el punt clau i determinant per poder ser aplicats com a materials amb interès comercial.

Els dos últims objectius es centren en les propietats d'aquests clústers de bor en medis aquosos. En primer lloc s'ha volgut aprofundir una mica més en la ja coneguda capacitat d'agregació d'aquests compostos en H₂O. Així, i gràcies al fet de ser aniònics, s'han enfocat a l'estudi de la capacitat d'agregació i les afinitats catiòniques de molècules amb dues unitats de cobaltabisdicarballur unides per diferents cadenes polietoxilades, en solució aquosa i salina (sèrum fisiològic). Finalment, i gràcies novament a la seva solubilitat en aigua, s'ha volgut estudiar les aplicacions de l'anió cobaltabisdicarballur i el seu derivat diiodat en biologia molecular: des de la seva possible penetració a l'interior cel·lular com la seva toxicitat, passant per les conseqüències que aquests compostos poden tenir sobre els diferents tipus de cultius cel·lulars i les possibles aplicacions mèdiques que aquests compostos poden tenir.

