



SÍNTESI DE NOUS BORATS I CARBORANS

HALOGENATS. ESTUDI DE LA SEVA

REACTIVITAT

TESI DOCTORAL

Gemma Barberà i Serret

2002

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

CERTIFICA:

Que na GEMMA BARBERÀ i SERRET, llicenciada en Ciències Químiques, ha realitzat sota la seva direcció el treball que porta per títol “*Síntesi de nous borats i carborans halogenats. Estudi de la seva reactivitat*” que queda recollit en aquesta Memòria per optar al títol de Doctora en Ciències Químiques.

I perquè així consti, signa el present certificat.

Bellaterra, 6 de setembre del 2002.

Dra. Clara Viñas i Teixidor
ICMAB (CSIC)

Al Jordi, als meus pares, avis i germana

Aquest treball ha estat finançat per la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología, CICYT, mitjançant els projectes MAT98-0921 i MAT01-1575, i s'ha pogut realitzar gràcies a una beca predoctoral per a la formació i especialització en les línies d'investigació d'interès per al sector industrial concedida per el Consejo Superior de Investigaciones Científicas i Carburos Metálicos S.A.

AGRAÏMENTS

Vull començar agraint sincerament a la Dra. Clara Viñas la direcció i correcció d'aquesta tesi així com el seu interès expressat tant a nivell científic com personal. Juntament amb el Prof. Francesc Teixidor els vull agrair la seva acollida en el grup, la seva confiança i el seu excel·lent tracte humà.

També vull agrair a la Dra. Rosario Nuñez els seus encertats consells dins i fóra del laboratori.

Agraeixo al Prof. Alan J. Welch (Univesitat Heriot-Watt, Edinburgh) l'acollida que em brindà en el seu grup de recerca durant un període de quatre mesos. Juntament amb la Dra. Georgina Rosair els agraeixo la resolució de sis de les estructures cristal·lines presentades en aquest treball. També als companys del "Boron lab", especialment Cat, Shirley i Dunk per fer de la meua estança a les terres escoceses una experiència del tot positiva.

Als Dr. Raikko Kivekäs (Universitat de Helsinki, Finlàndia) i Dr. Reijo Sillanpää (Universitat de Jyväskylä, Finlàndia) per la resolució de nou de les estructures cristal·lines presentades en aquest treball. Vull agrair al Prof. Stefan Sjöberg (Uppsala Universitet) i al seu grup de recerca la realització dels experiments de marcatge. També al Dr. Josep Oliva per la seva col·laboració en la realització de càlculs teòrics.

Vull expressar la meua gratitud al Dr. Joan Sola per l'acceptació de la tutoria d'aquesta tesi en el Pla de Doctorat de Químiques.

Agraeixo al Prof. Carles Miravittles, Director de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona del C.S.I.C., l'acolliment en el centre i el fet de permetrem gaudir de les instal·lacions.

Vull donar gràcies a Jordi Cortés per la seva constant dedicació a que el laboratori rutllia dia a dia i a Imma Moros i Anna Fernández per la eficaç resolució dels espectres de RMN i a aquesta última també els de MALDI-TOF.

Un especial agraïment per als meus actuals companys de laboratori: Blue, per la seva excel·lent companyia i per la seva amistat incondicional; Oscar, amb qui des de ja fa molt temps comparteixo despatx, laboratori i converses diverses, gràcies per la teva confiança i pel suport, sobretot informàtic; Xabeli, per ser la companya femenina en despatx i laboratori gairebé des del principi; l'Anna F, per estar sempre disposada a fer molt i molt més del que cal i per les seves interessants converses; l'Anna petita, per l'energia, vitalitat i ajuda que ha aportat al grup des de la seva arribada; l'Arancha, pel seu sempre bon humor i ganes d'ajudar; Sebastien per la seva ràpida incorporació en el grup i interessant visió de les coses; a la recent Dra. Sari pel seu interès des de la distància i finalment a la nova incorporació, J.Bould. Gràcies a tots vosaltres per crear un ambient de treball agradable en el laboratori. També vull agrair al Siscu, la seva companyia i bon humor als migdies durant tots aquests anys. Finalment també als que hem coincidit en el grup, especialment a Jordi Fernández per la seva col·laboració.

Gràcies a tots els que treballen a l'ICMAB per la seva ajuda dia a dia. Dono les gràcies a la Universitat Autònoma de Barcelona per la utilització dels seus serveis.

També voldria agrair al Dr. Borrós la seva confiança i ànims dipositats en mi prèviament a l'inici d'aquest treball.

Agraeixo als meus amics tant de les terres de Ponent, especialment la Sònia i la 3A, que ja portent fent el meu seguiment des del primer projecte, com els que he fet durant tots aquests anys a Barcelona, especialment “les nenes”, tots els moments compartits, la seva amistat i la seva incondicional ajuda i recolzament. Gràcies per ser com sou.

Finalment, vull agrair a la “meva Family”, als meus pares, a qui dec tot el que sóc, als meus avis, a la meva germana Setes i al meu cunyat Josep M^a, (*Floc i Dacs*) la seva comprensió, ajuda, paciència i confiança que he rebut d'ells des de sempre. Gràcies per tot això i el que vindrà. També vull agrair als meus sogres; la Magda, al Josep M^a i als meus cunyats; la Maite i l'Alberto el seu constant interès i suport.

El més sincer i especial agraïment per al meu estimat “maridet”, el Jordi, gràcies per estar sempre al meu costat ja des de fa molts anys, ajudant-me i recolzant-me en tot moment. Gràcies per tot el que hem compartit durant aquest temps i el que vindrà.

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 recull d'articles publicats. No obstant, a més d'incloure els tres treballs de recerca publicats i presentats a la comissió de Doctorat al mes d'abril de 2002 i amb l'interès de presentar una Memòria el més completa possible, s'han inclòs en forma d'annex, treballs realitzats en el marc d'aquesta Tesi Doctoral que han estat publicats posteriorment i d'altres que encara no han estat publicats en el moment de presentar aquest document. Entre aquests últims s'hi inclouen tant els que ja han estat enviats a una revista determinada com els que estan preparats per enviar. Per aquest motiu els treballs no publicats estan redactats en anglès i escrits en el format de la revista a la qual han estat enviats o es volen enviar. Els treballs inclosos en aquesta memòria són:

- 1.- "Are Halocarboranes Suitable for Substitution Reactions? The Case for 3-I-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁: Molecular Orbital Calculations, Aryldehalogenation Reactions, ¹¹B NMR Interpretation of *closo*-Carboranes, and Molecular Structures of 1-Ph-3-Br-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₀ and 3-Ph-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁. Clara Viñas, Gemma Barberà, Josep M. Oliva, Francesc Teixidor, Alan J. Welch, Georgina M. Rosair. *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6555.
- 2.- "The B-I activation in *o*-carborane clusters: their fate towards B-H. Easy synthesis of [7,10-C₂B₁₀H₁₃]⁻". Clara Viñas, Gemma Barberà, Francesc Teixidor. *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 642, 16.
- 3.- Retention of the B(3)-X (X= Br, I) bond in *closo-o*-carborane derivatives after nucleophilic attack. The first synthesis of [3-X-7-R-7,8-*nido*-C₂B₉H₁₀]⁻ (X=Br, I). Crystal structure of [HNMe₃][3-I-7,8-*nido*-C₂B₉H₁₁]. Gemma Barberà, Clara Viñas, Francesc Teixidor, Alan J. Welch, Georgina M. Rosair. *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 657, 217.

ANNEX

4.- Synthesis and characterisation of the *exo-nido* molybdacarborane complex $\text{Mo}(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(7,8\text{-}\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S-7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})$. Strong B-H-Mo 3-centre bonding. Gemma Barberà, Clara Viñas, Francesc Teixidor, Georgina M. Rosair, Alan J. Welch, *J. Organomet. Chem.*, en premsa.

5.- The crystal structure of 3-I-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ reveals that molecules are arranged as infinite head-to-tail zig-zag double chains held together by $\text{CH} \cdots \text{I}$ hydrogen bonding. Gemma Barberà, Clara Viñas, Francesc Teixidor, Alan J. Welch, Georgina M. Rosair. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, en premsa.

6.- “An alternative and quick way to boron clusters”. Clara Viñas, Gemma Barberà, Francesc Teixidor. *J. Am. Chem. Soc.*, enviat.

7.- “Sequential nucleophilic-electrophilic reactions to selectively produce isomerically pure nonaboron substituted *o*-carborane derivatives.” Gemma Barberà, Francesc Teixidor, Clara Viñas, Reijo Sillanpää, Raiko Kivekäs. *New. J. Chem.*, enviat.

8.- “The role of methyl substituent groups on boron clusters, are electron donating or electron withdrawing?. A description of the B-methylation of *o*-carborane through the crystal structure of 9-I_{0.707}H_{0.293}-12-Cl_{0.566}H_{0.434}-3,4,5,6,7,8,10,11-(CH₃)₈-1,2-C₂B₁₀H₂”. Gemma Barberà, Francesc Teixidor, Clara Viñas, Raikko Kivekäs, Reijo Sillanpää. *J. Am. Chem. Soc.*, enviat.

9.- “Synthesis of the boron periodinated *o*-carborane and the water stability of its monoprotic salt” Gemma Barberà, Francesc Teixidor, Clara Viñas, Reijo Sillanpää Raikko Kivekäs. *J. Am. Chem. Soc.*, enviat.

10.- “First water-stable *dicarbollide*” Gemma Barberà, Francesc Teixidor, Clara Viñas, Reijo Sillanpää, Raikko Kivekäs, per enviar a *Chem. Commun.*

11.- “Synthesis of new *o*-carborane derivatives”. Gemma Barberà, Francesc Teixidor, Clara Viñas, Reijo Sillanpää, Raikko Kivekäs, per enviar a *Chem. Eur. J.*

ABREUJAMENTS

Me: Grup metil

Ph: Grup fenil

Et: grup etil

PhH: benzè

1,2-EtBr₂: 1,2-dibromoetà

TBFAH: fluorur de tetrabutilamoni hidratat

MALDI-TOF: Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation- Time Of Flight

DMSO: dimetilsulfòxid

EtO⁻: Ió Etòxid

PPh₃: Trifenilfosfina

n-BuLi: *n*-Butylliti

EtOH: Etanol

THF: Tetrahidrofurà

DMF: Dimetilformamida

C_{clúster}: Àtom de carboni del clúster de carborà

B_n: Àtom de bor situat al vèrtex n del clúster

Bq: Becquerel

SOP: Site Occupation Parameter

En espectres de RMN

δ(ppm): desplaçament químic en ppm

s: singlet

d: doblet

q: quadruplet

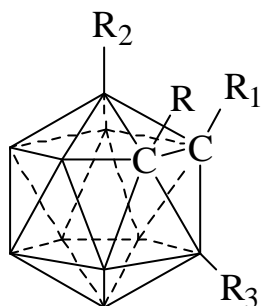
m: multiplet

br: ampla

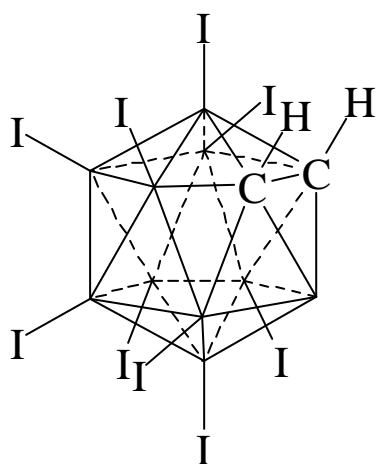
ⁿJ(A,B): constant d'acoblament entre els àtoms A i B a n enllaços

TMS: Tetrametilsilà

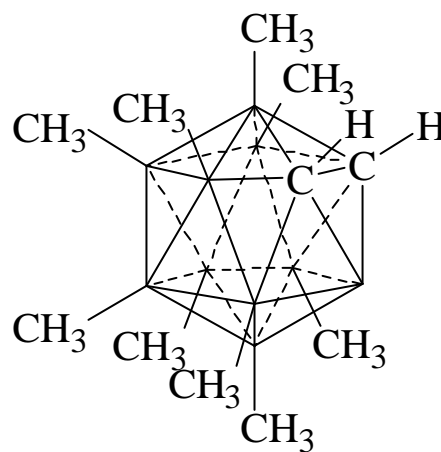
FIGURES (els vèrtex no assenyalats corresponen a grups B-H)



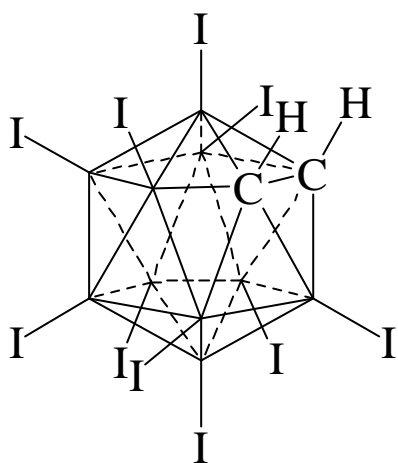
COMPOST	R	R ₁	R ₂	R ₃
3	H	H	H	H
4	Me	H	H	H
5	Ph	H	H	H
6	Ph	Ph	H	H
7	H	H	I	H
8	Me	H	I	H
9	Ph	H	I	H
10	Ph	Ph	I	H
11	H	H	Br	H
12	Me	H	Br	H
13	Ph	H	Br	H
14	H	H	Ph	H
15	H	H	bifenil	H
16	H	H	antracil	H
17	H	H	metil	H
34	H	H	I	I
35	H	H	metil	metil
36	H	H	bifenil	bifenil
37	H	H	I	metil



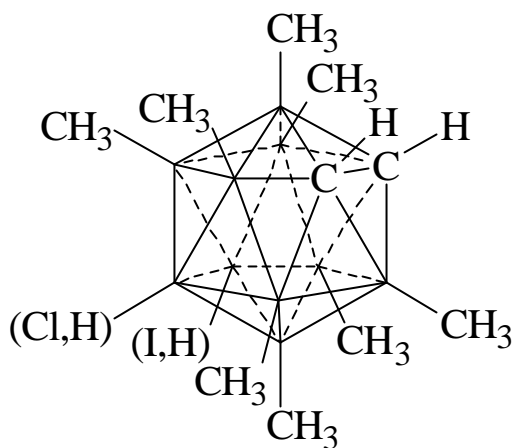
38



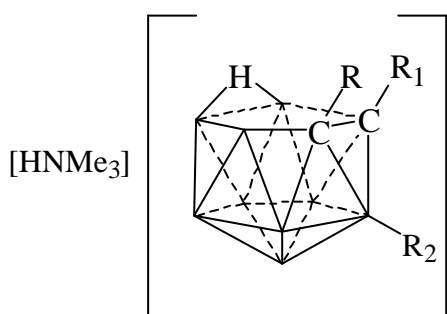
39



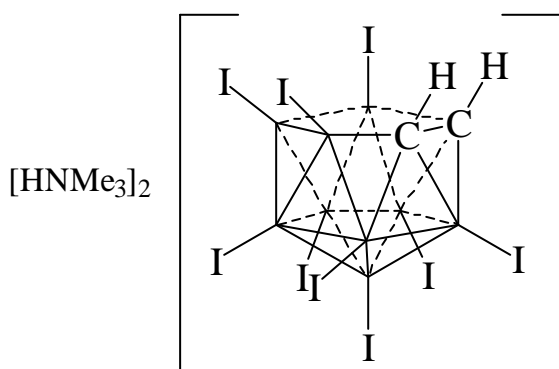
40



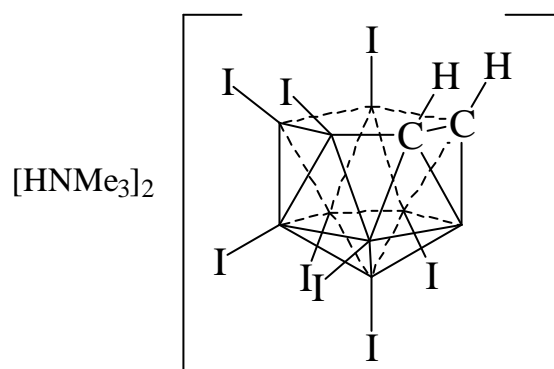
41



COMPOST	R	R ₁	R ₂
23	H	H	I
24	Me	H	I
25	Ph	H	I
26	H	H	Br
27	Me	H	Br
28	Ph	H	Br
29	H	H	H
30	Me	H	H
31	Ph	H	H
32	H	H	antracil
33	H	H	metil



43



44

ÍNDEX

ÍNDEX

1.- INTRODUCCIÓ	pàg. 25
1.1.- Antecedents històrics	pàg. 25
1.2.- Generalitats de borans i carborans	pàg. 26
1.3.- Borans substituïts	pàg. 32
1.4.- Carborans substituïts en l'àtom de bor	pàg. 34
1.5.- Aplicacions dels clústers de bor	pàg. 40
1.6.- Bibliografia	pàg. 43
2.- OBJECTIUS	pàg. 49
3.- RESULTATS I DISCUSSIÓ	pàg. 53
3.1.- Síntesi de <i>closo</i> -borats perhalogenats aniònics: $[B_6I_6]^{2-}$ i $[B_6Br_6]^{2-}$	pàg. 53
3.2.- Síntesi, caracterització i reactivitat de carborans halogenats en la posició 3 del clúster d' <i>o</i> -carborà	pàg. 56
3.3.- Síntesi i caracterització de <i>nido</i> -carborans halogenats en la posició 3 del clúster.	pàg. 77
3.4.- Síntesi i caracterització de carborans substituïts en les posicions 3 i 6 del clúster d' <i>o</i> -carborà.	pàg. 82
3.5.- Síntesi, caracterització i reactivitat de derivats de l' <i>o</i> -carborà per-B-substituïts.	pàg. 88
3.6. Síntesi i caracterització de <i>nido</i> -carborans per-B-halogenats	pàg. 100
3.7. Aplicacions de clústers halogenats	pàg. 105
3.8. Bibliografia	pàg. 109
4.- CONCLUSIONS	pàg. 115
5.- ARTICLES PUBLICATS (Comissió de Doctorat d'abril del 2002)	pàg. 121
6.- ANNEX	pàg. 145