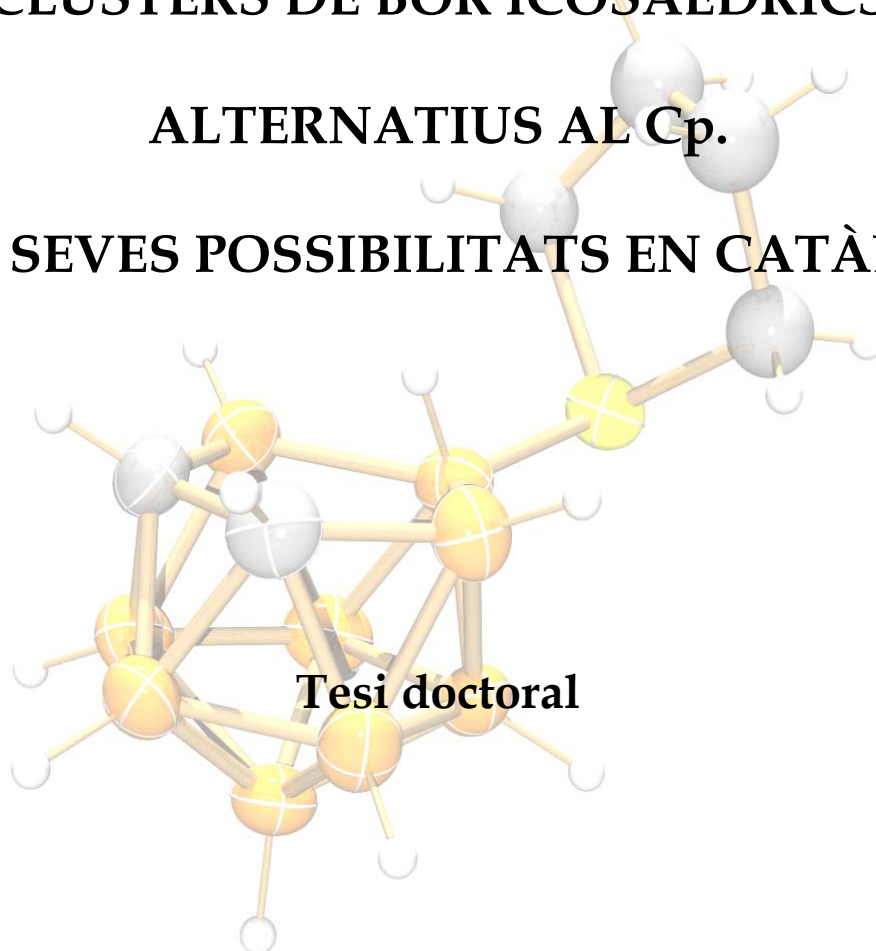


CLÚSTERS DE BOR ICOSAÈDRICS
ALTERNATIUS AL Cp.
LES SEVES POSSIBILITATS EN CATÀLISI



Oscar Tutusaus i Santandreu

Juliol de 2003

En FRANCESC TEIXIDOR i BOMBARDÓ, Professor d'Investigació del Consejo Superior de Investigaciones Científicas a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona

CERTIFICA

Que n'OSCAR TUTUSAUS SANTANDREU, llicenciat en Ciències Químiques, ha realitzat sota la seva direcció el treball que porta per títol “**Clústers de bor alternatius al Cp. Les seves possibilitats en catàlisi.**”, que queda recollit en aquesta memòria per optar al títol de Doctor en Ciències Químiques.

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

Bellaterra, a 15 de juliol de 2003.

Dr. FRANCESC TEIXIDOR i BOMBARDÓ
ICMAB (CSIC)

Aquest treball ha estat finançat per la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología, CICYT mitjançant els projectes MAT98-0921 i MAT01-1575, i per la Generalitat de Catalunya, pel projecte 2001/SGR/00337; i s'ha pogut realitzar gràcies a una beca predoctoral per a la formació de personal investigador (PN98 43734817) concedida pel Ministerio de Educación, Cultura y Deporte.

A l'Alícia, als meus pares, avis i germana

AGRAÏMENTS

Voldria agrair al Dr. Francesc Teixidor haver permès que m'integrés en el seu grup de recerca ara ja fa gairebé sis anys, i des de llavors guiar-me en el difícil món de la investigació científica. Vull agrair-li també la gran dedicació posada en la direcció de la meva tesi sempre amb interès i confiança amb les meves possibilitats. Juntament amb la Dra. Clara Viñas, desitjo agrair-los els consells i l'orientació donades durant tot aquest temps en què hem treballat plegats. També desitjo expressar el meu agraïment a la Dra. Rosario Núñez per ser una incansable col·laboradora i per donar-me un cop de mà quan més ho he necessitat.

La meva gratitud a l'infatigable Dr. Albert Demonceau (Universitat de Liège, Bèlgica) per l'atenció i disponibilitat tant durant el temps que vaig estar a Liège, com des de la distància, i juntament amb Sébastien Delfosse i Aurore Richel, tota l'ajuda prestada en la realització i interpretació dels resultats obtinguts en les experiències de catalisi. Al Dr. Alfred Noels (Universitat de Liège, Bèlgica) per acollir-me en el seu grup de recerca en les dues estàncies que he realitzat.

Als Drs. Raikko Kivekäs (Universitat de Helsinki, Finlàndia) i Reijo Sillanpää (Universitat de Jyväskylä, Finlàndia) per la resolució de setze de les estructures cristal·lines presentades en aquest treball. Al Dr. Elies Molins, Dr. Ignasi Mata i Mercè Font (ICMAB) els agraeixo la resolució de dues de les estructures cristal·lines presentades en aquest treball.

Al Jordi Cortés, a l'Anna Fernández i a la Imma Moros, els agraeixo que amb el seu treball diari s'hagi pogut dur a terme aquest tesi. Les dues últimes han col·laborat a través de la resolució dels espectres de RMN; i el Jordi Cortés realitza un treball que a primera vista no es veu, però que permet que el laboratori d'Inorgànica funcioni a la perfecció. Al Dr. José Vidal li agraeixo les mesures d'EPR i la seva interpretació.

Dono gràcies també al Dr. Lluís Escriche per acceptar ésser el meu tutor en el Pla de Doctorat de Química de la UAB.

Agraeixo al Dr. Carles Miravittles, director de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB) del C.S.I.C., per l'acolliment al centre i per deixar-me utilitzar les seves instal·lacions. Igualment agraeixo als serveis generals de l'Institut per la seva ajuda en el dia a dia.

Dono les gràcies a la Universitat Autònoma de Barcelona per deixar-me utilitzar i gaudir dels seus serveis, en especial al de l'Anàlisi Elemental.

A vosaltres, els meus actuals companys de laboratori, i alguns d'ells també de despatx : a la Isabel, amb qui vam coincidir de dia d'inici de tesi i amb qui hem anat veient com el nostre treball donava els seus fruits; a l'Anna L., per les converses tingudes i l'energia i vigor que ha aconseguit transmetre durant tot el temps compartit com a veïna de campana de laboratori, així com per les experiències compartides en l'estada a Liège; a l'Arancha, per les discussions de tota mena i els ànims donats en tot moment; a l'Aurèlie, per ser l'alegria i l'optimisme en persona; a l'Albert, a la Laia i al Pepe, les últimes incorporacions a casa nostra, per la il·lusió amb que han entrat i el contagiós entusiasme que transmeten; a l'Anna F., per tots els bons consells donats i la disposició a ajudar en tot moment i al Jordi Cortés, per la seva amistat i pels tocs de bon humor que aconsegueix amb el seu gran ingeni. Tots junts hem conseguit que hi hagi bon ambient al grup que han donat lloc a molt bons moments. També a tota la gent amb qui he conviscut durant aquests últims sis anys, tant al grup d'Inorgànica, en especial a la Gemma i en Sébastien, com als laboratoris del *bâtiment B6.a* a Liège. Naturalment, també agraeixo al Ciscu que al migdia, a l'hora de dinar, sempre puntualment, hagi aportat aquells moments de tertulia irònica sana, així com la cèlebre frase "I no li cau!!".

Gràcies a tota la meva família, en especial als meus pares i a la meva germana, perquè m'han estat animant en tot moment i perquè m'han ofert un suport incondicional. També voldria agrair a la meva família Cervianenca l'interès i suport.

Finalment, a la meva Àlicia desitjo dedicar-li un agraïment molt especial que, si es pugués plasmar en paraules, intentaria dir que gràcies per estar sempre al meu costat, gràcies per tota la teva paciència i gràcies per la teva confiança.

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 treballs de recerca publicats i presentats a la comissió de Doctorat al mes d'abril de 2003 i amb l'interès de presentar una Memòria que donés una visió més real i completa del treball realitzat, s'han inclòs en forma d'annex treballs realitzats en el marc d'aquesta Tesi Doctoral que han estat publicats en fonts que, per no pertànyer al SCI, no són subjectes d'avaluació per la comissió de Doctorat; o bé han estat publicats posteriorment; o bé encara no han estat publicats en el moment de presentar aquest document. Per aquest motiu, els treballs no publicats estan redactats en anglès i escrits en un format d'article estandarditzat. Els treballs inclosos en aquesta memòria són :

a) Treballs presentats a la comissió de Doctorat al més d'abril de 2003 :

1. "Recent studies on $RR'S \cdot C_2B_9H_{11}$ charge-compensated ligands. Crystal structures of 10-(S(CH₃)₂)-7,8-C₂B₉H₁₁ and 10-(S(CH₂)₄)-7,8-C₂B₉H₁₁.", Oscar Tutusaus, Francesc Teixidor, Rosario Núñez, Clara Viñas, Reijo Sillanpää, Raikko Kivekäs, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 657, 247.

2. "Olefin cyclopropanation catalysed by half-sandwich ruthenium complexes.", Oscar Tutusaus, Sébastien Delfosse, Albert Demonceau, Alfred F. Noels, Rosario Núñez, Clara Viñas, Francesc Teixidor, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 983.

3. "Half-sandwich ruthenium complexes for the controlled radical polymerisation of vinyl monomers.", Oscar Tutusaus, Sébastien Delfosse, François Simal, Albert Demonceau, Alfred F. Noels, Rosario Núñez, Clara Viñas, Francesc Teixidor, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 941.

b) ANNEX – Treballs publicats posteriorment a la comissió de Doctorat :

4. "The Modulating Possibilities of Dicarbollide Clusters. Optimizing the Kharasch Catalysts.", Oscar Tutusaus, Clara Viñas, Rosario Núñez, Francesc Teixidor, Albert Demonceau, Sébastien Delfosse, Alfred F. Noels, Ignasi Mata, Elies Molins, *J. Am. Chem. Soc.*, en premsa.

c) ANNEX – Treballs publicats en fonts no pertanyents al SCI :

5. “Controlled radical polymerization catalyzed by ruthenium complexes. Variations on Ru-Cp[#].”, S. Delfosse, A. Richel, F. Simal, A. Demonceau, A.F. Noels, O. Tutusaus, R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor; en *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, (K. Matyjaszewski, eds.), ACS Symposium Series, Vol. 854, Capítol 9, pp 116-129, American Chemical Society, Washington, D.C., **2003**.

6. “Controlled radical polymerisation catalysed by ruthenium complexes. Variations on Ru-Cp[#].”, S. Delfosse, B. Guillaume, A. Richel, A. Demonceau, A. F. Noels, O. Tutusaus, R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor, J. Baran, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **2002**, 43, 5.

d) ANNEX – Treballs pendents de publicació :

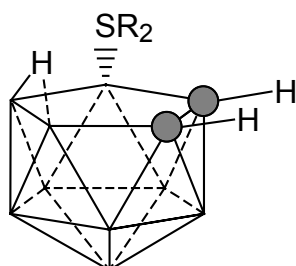
7. “Synthesis and characterization of new phosphine η^5 -Ru(II) complexes containing monoanionic charge compensated ligands.”, Oscar Tutusaus, Rosario Núñez, Clara Viñas, Francesc Teixidor, Ignasi Mata, Elies Molins, *Manuscrit*.

8. “Formation of new η^5 -Rh(III) complexes from η^5 -Rh(I) rhodacarboranes containing charge-compensated ligands.”, Rosario Núñez, Oscar Tutusaus, Francesc Teixidor, Clara Viñas, Reijo Sillanpää, Raikko Kivekäs, *Manuscrit*.

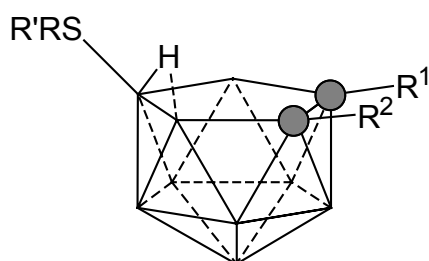
9. “Highly stable neutral and positively charged dicarbollide sandwich complexes.”, Oscar Tutusaus, Rosario Núñez, Clara Viñas, Francesc Teixidor, Reijo Sillanpää, Raikko Kivekäs, *Manuscrit*.

10. “Neutral *nido*-heteroboranes with non ionisable hydrogen as arenes in coordination.”, Oscar Tutusaus, Clara Viñas, Raikko Kivekäs, Reijo Sillanpää, Francesc Teixidor, *Manuscrit*.

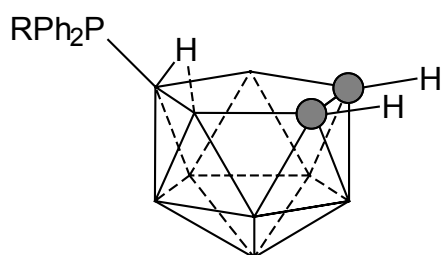
FIGURES



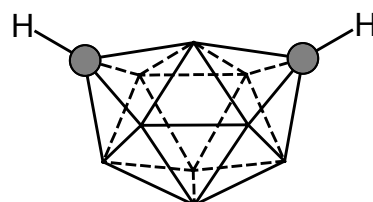
COMPOST	R	R
1a	Me	Me
1b	Et	Et
1c	-(CH ₂) ₄ -	

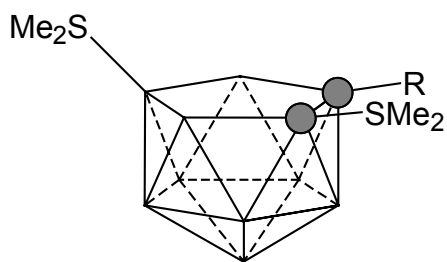


COMPOST	R	R'	R ¹	R ²
2a	Me	Me	H	H
2b	Et	Et	H	H
2c	-(CH ₂) ₄ -		H	H
2d	Et	Ph	H	H
2e	Me	Me	Me	H
2f	Et	Et	Me	H
2g	Me	Me	SMe	H
2h	Me	Me	SMe	Me

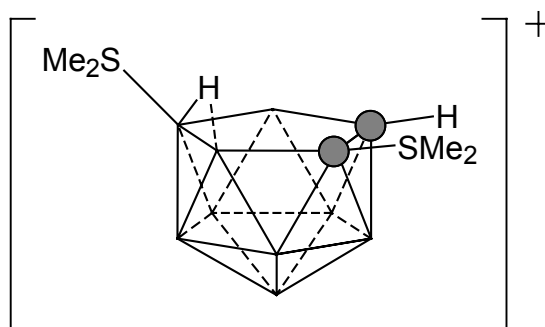


COMPOST	R
3a	Ph
3b	Me

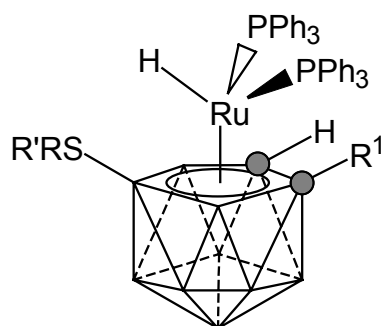




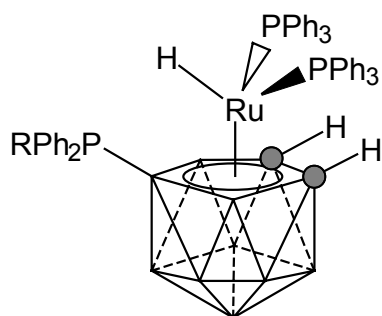
COMPOST	R
5a	H
5b	Me
5c	SMe



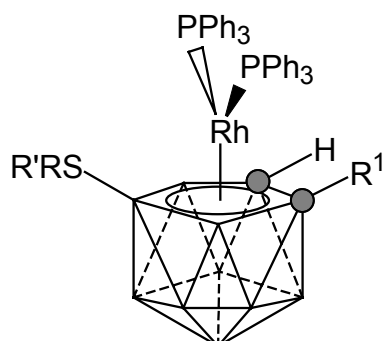
6a



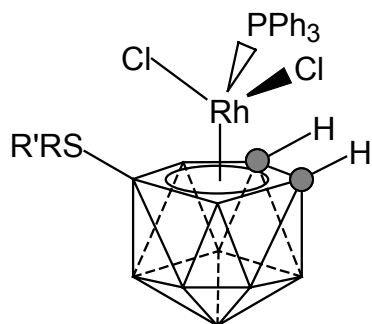
COMPOST	R	R'	R ¹
21a	Me	Me	H
21b	Et	Et	H
21c	-(CH ₂) ₄ -		H
21d	Et	Ph	H
21e	Me	Me	Me
21f	Et	Et	Me



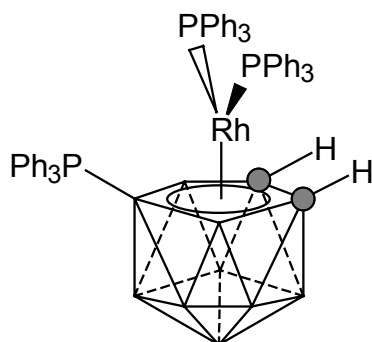
COMPOST	R
31a	Ph
31b	Me



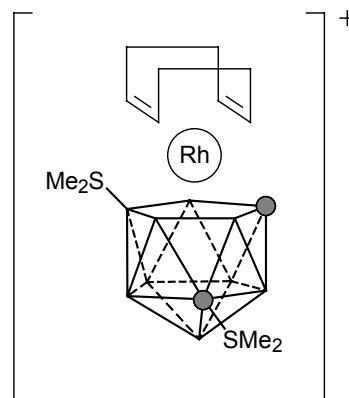
COMPOST	R	R'	R ¹
22a	Me	Me	H
22b	Et	Et	H
22c	-(CH ₂) ₄ -		H
22d	Et	Ph	H
22e	Me	Me	Me
22f	Et	Et	Me



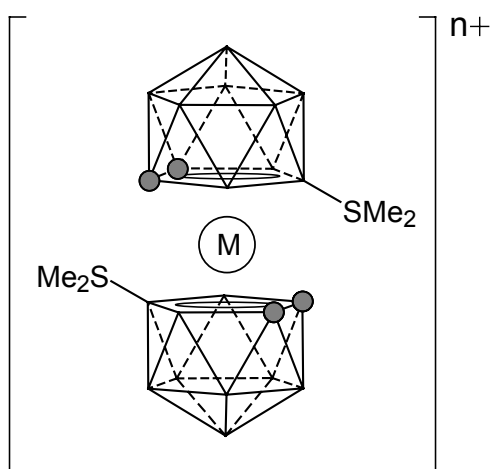
COMPOST	R	R'	R ¹
22A	Me	Me	H
22B	Et	Et	H
22C	-(CH ₂) ₄ -		H
22D	Et	Ph	H



32a



51a



COMPOST	R	n
24a	Co	1
25a	Co	0
26a	Ni	0
27a	Fe	0
28a	Ru	0

ABREVIATURES

NaH: hidrur sòdic

BuLi: *n*-butilliti

CH₃CHO: acetaldehid

Me: Grup Metil

Et: Grup Etil

Ph: Grup Fenil

EtOH: Etanol

MeOH: Metanol

PPh₃: Trifenilfosfina

C_c: Àtom de carboni del clúster de carborà

B(n): Àtom de bor situat al vèrtex n del clúster

cod: 1,5-ciclooctadiè

dppe: Bis(difenilfosfino)età

En espectres de RMN

δ(ppm): desplaçament químic en ppm

s: singlet

d: doblet

t: triplet

q: quadriplet

m: multiplet

a: ampla

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

Índex

ÍNDIX

1. INTRODUCCIÓ	pàg. 25
1.1. Antecedents històrics	pàg. 25
1.2. Borans i carborans	pàg. 26
1.3. Clústers de carborà monoaniònics	pàg. 32
1.4. Metal·lacarborans	pàg. 36
1.5. Aplicacions	pàg. 38
1.6. Bibliografia	pàg. 43
2. OBJECTIUS	pàg. 49
3. RESULTATS I DISCUSSIÓ	pàg. 53
3.1 Síntesi i caracterització de lligands zwitteriònics monoaniònics	pàg. 53
3.2 Complexació dels carborans zwitteriònics amb metalls	pàg. 64
3.3 Estudis de catàlisi	pàg. 89
3.4 Síntesi i complexació de lligands zwitteriònics neutres	pàg. 103
3.5 Bibliografia	pàg. 110
4. CONCLUSIONS	pàg. 115
5. ARTICLES PUBLICATS	pàg. 123
ANNEX	pàg. 149

Introducció

1. INTRODUCCIÓ

1.1 Antecedents històrics

Els compostos de bor i la seva utilització es coneix des de fa aproximadament 6000 anys, començant pels babilonis. Moltes cultures antigues com ara els egipcis (momificació), els romans (vidre), els xinesos (fluid per soldar) i els àrabs (detergent) també han fet ús del bor en la forma del bòrax. Fent un salt en el temps, en classificar-se els elements en la taula periòdica a finals del segle XIX, els científics s'adonaren que el bor ocupava la cinquena posició, adjacent al carboni. En aquell moment es coneixia que el carboni es combina amb l'hidrogen per formar substàncies com el petroli, tanmateix el bor, tant a prop del carboni en la taula, no tenia els seus equivalents en la natura. Així que els científics van girar-se cap al bor, per explorar la possibilitat de preparar aquests compostos, als que anomenarien hidrurs de bor o borans, els quals serien els anàlegs als hidrocarburs. Els esforços van donar el seu fruit l'any 1912, quan el químic alemany Alfred Stock va aconseguir sintetitzar i caracteritzar per primer cop petites quantitats d'aquests productes, però el procediment era molt car i se n'obtenia tant poc, que foren considerats atractius únicament des del punt de vista purament acadèmic.¹

L'any 1946, en acabar la II Guerra Mundial, l'exèrcit dels Estats Units va engegar el projecte Hermes, amb el propòsit de sintetitzar grans quantitats de B_2H_6 (gas), B_5H_9 (líquid) i $B_{10}H_{14}$ (sòlid) amb la possibilitat d'utilitzar-los com a combustibles en coets aprofitant el seu elevat calor de combustió. Tot i que aquesta idea va ser finalment abandonada, el gran esforç va servir per que al llarg de la dècada dels cinquanta es descobriessin nous borans, es determinessin les seves estructures i s'elaboressin mètodes sintètics més eficients i econòmics. Al llarg de les tres dècades següents, es va dur a terme una recerca més sistemàtica i així Lipscomb rebé el premi Nobel de Química l'any 1976 pels seus estudis en aquest camp.²

Actualment, la química dels clústers de bor disposa d'unes bases sòlides, tanmateix segueix sense estar tan desenvolupada com la química orgànica. Els intents per predir amb suficient fiabilitat el comportament químic d'un compost donat, així com per idear un camí sintètic de cara a obtenir un compost desitjat, només tenen èxit en rares ocasions. Això mostra que el coneixement dels compostos denominats "deficients en electrons" és encara incomplet, i és per això que la recerca actual, a més d'interessar-se per les propietats d'aquests compostos, també tracta de revelar al mateix temps els principis que en determinen el seu comportament.

1.2 Borans i carborans

Els borans són compostos que contenen únicament bor i hidrogen, amb la fórmula empírica $[B_xH_y]^{z-}$, els quals poden ser neutres o aniònics, ja que ara per ara encara no se n'ha trobat cap de catiònic. Les investigacions de Lipscomb van mostrar que la seva estructura és molt diferent a la dels hidrocarburs, és a dir, no s'agreguen en forma de cadenes sinó de clústers. Les seves formes poden ser variades, tot i que les més usuals són les de políedres regulars de cares triangulars en els quals es situa un àtom de bor en cada vèrtex i es col·loquen els àtoms d'hidrogen a l'exterior (Figura 1.1).

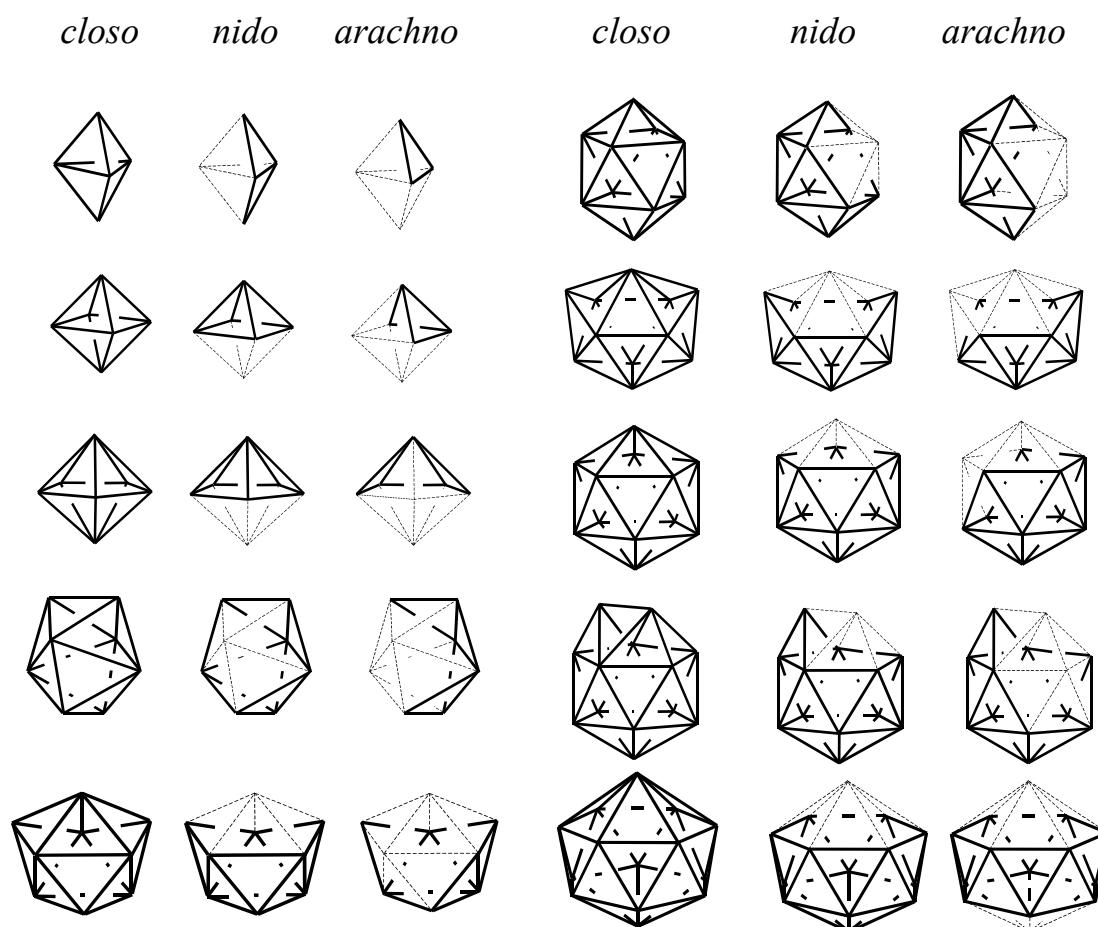


Figura 1.1 Principals clústers deltoèdrics de borà

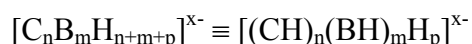
Lipscomb va classificar les estructures dels borans en funció del grau d'obertura del clúster. Els clústers polièdrics d'estructura tancada que tenen entre 4 i 12 vèrtexs i amb l'estequiometria $[B_nH_n]^{2-}$ els anomenà *closo*. Els políedres derivats formalment d'un clúster *closo* en els quals s'ha eliminat un dels vèrtexs B-H, de

fórmula B_nH_{n+4} , els designà *nido* (Figura 1.1). Per últim, aquells poliedres que deriven formalment de l'eliminació d'un o més vèrtexs situats a la cara oberta d'un clúster *nido*, de fórmula B_nH_{n+6} , els denominà *arachno* (Figura 1.1). Aquestes designacions s'utilitzen com a prefixos a l'hora d'anomenar els borans. Tot i que aquesta nomenclatura és útil pels clústers de bor més comuns, es complica quan augmenta la mida del poliedre, de manera que es fa necessari l'ús de descriptors addicionals.³

Existeix un mètode empíric per determinar l'estructura que adopten els borans, elaborada per Wade, Rudolph, Mingos i Williams, que es coneix com les regles de Wade.^{4,5,6,7} Aquestes assumeixen que els borans consisteixen en unitats BH que es mantenen unides pels electrons de l'esquelet del clúster. Si tenim en compte que cada vèrtex format per la unitat B-H o B-R aporta dos electrons a l'esquelet del clúster (el bor té tres electrons de valència, un dels quals s'empra en l'enllaç B-H), aquestes regles prediuen que essent n el nombre de vèrtexs del poliedre, el nombre d'electrons que manté cohesionat el clúster és de $2n+2$ pels compostos *closo*, $2n+4$ pels compostos *nido* i $2n+6$ pels *arachno*.

Si un o més àtoms de bor es substitueixen per heteroàtoms (C, P, Al, S, ...) és possible obtenir una gran varietat de compostos els quals s'anomenen heteroborans.^{6,7,8} El principi de la isolobalitat, segons el qual l'intercanvi entre grups isolobals no modifica l'estructura del clúster, permet l'aplicació de les regles de Wade als heteroborans. Així per exemple, el fragment $\{BH^-\}$ és isolobal amb un grup $\{CH\}$ o $\{SiH\}$, ja que un vèrtex C-H o C-R participarà amb tres electrons a l'esquelet del clúster; mentre que un grup $\{BH_2\}$ és equivalent a un grup $\{N\}$ o $\{P\}$.

Existeixen molts exemples d'heteroborans, això no obstant l'atenció del seu estudi s'ha centrat principalment en els **carborans** (o carbaborans), que són compostos que incorporen un o més àtoms de carboni en el clúster i que tenen la fórmula empírica :



essent

- n : nombre d'àtoms de carboni en els vèrtexs del clúster
- m : nombre d'àtoms de bor en els vèrtexs del clúster
- p : nombre d'àtoms d'hidrogen pontal

La seva nomenclatura (a l'igual que la de la resta dels heteroborans) manté les normes de la dels borans, fent ús dels mateixos descriptors *closo*, *nido* i *arachno* en forma de prefixos en funció de l'estructura del clúster. Des del punt de vista teòric és convenient veure els carborans com derivats dels clústers de borans en els quals han estat substituïts grups B⁻ o BH per àtoms de carboni isolobals, tal com dicta el principi d'isolobalitat. La relació és essencialment formal ja que els carborans tenen una química molt diferent de la dels borans equivalents.

D'entre tots els carborans, els dicarba-*closo*-dodecaborans, d'estructura icosaèdrica i fórmula empírica C₂B₁₀H₁₂, són aquells que han estat els més estudiats. Depenent de la posició dels àtoms de carboni en el clúster existeixen tres isòmers de posició: l'1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà (*o*-carborà), en el que els dos àtoms de carboni es troben en posició adjacent; l'1,7-dicarba-*closo*-dodecaborà (*m*-carborà), en que els dos àtoms de carboni estan separats per un àtom de bor; i l'1,12-dicarba-*closo*-dodecaborà (*p*-carborà), en el que els dos àtoms de carboni estan en posicions antipodals. (Figura 1.2)

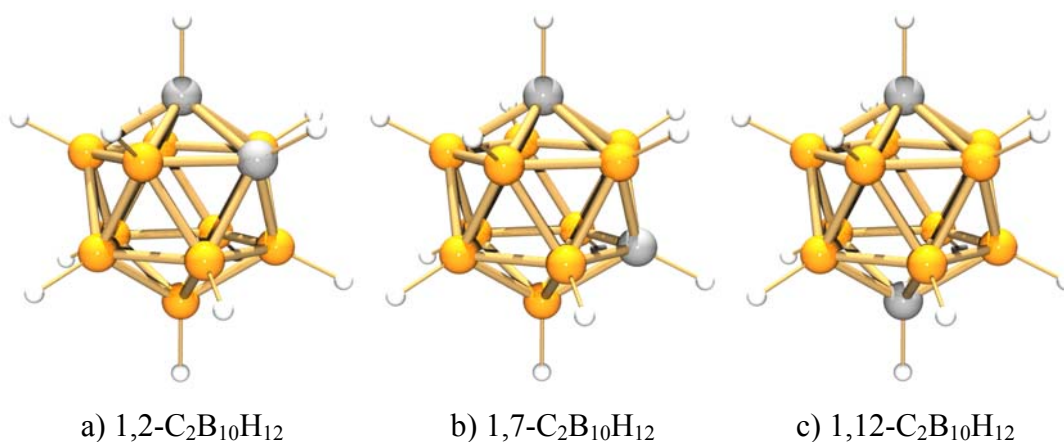


Figura 1.2 a) *orto*-carborà; b) *meta*-carborà; c) *para*-carborà

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

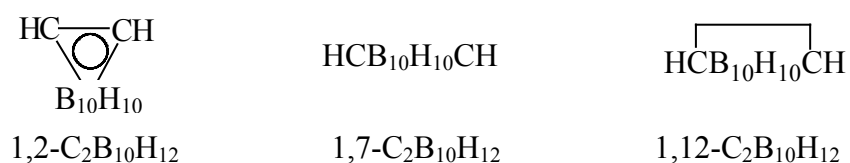


Figura 1.3 Representació recomanada per la IUPAC dels isòmers del carborà

Aquests carborans són molt interessants degut a la seva gran estabilitat i robustesa, donades per la gran deslocalització d'electrons en el clúster. És per aquest motiu que sovint ens referim a la caixa de carborà com un sistema “pseudoaromàtic”.⁹ De fet, el benzè, sistema aromàtic per excel·lència, i els carborans icosaèdrics, tenen unes dimensions molt semblants (Figura 1.4); de manera que aquests últims es poden considerar com unes versions lleugerament més grans del benzè en tres dimensions.

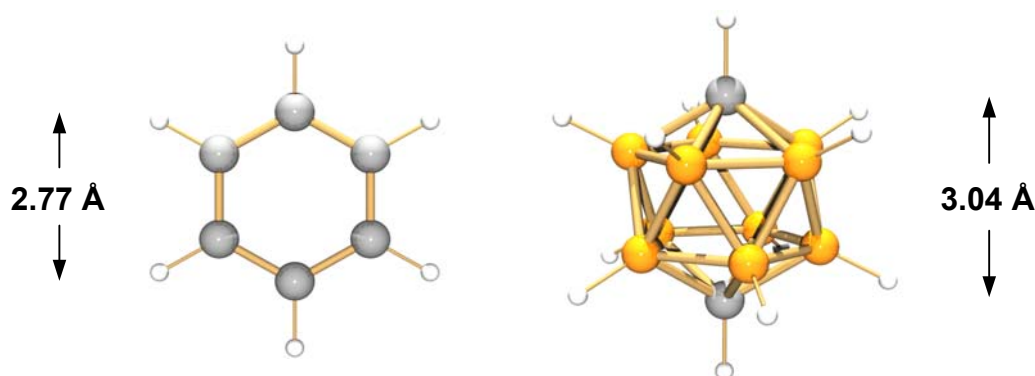
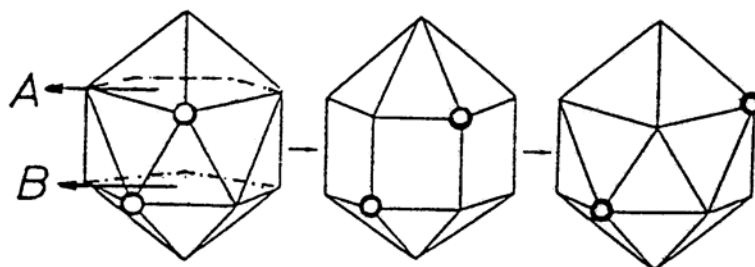


Figura 1.4 Comparació entre el benzè i els carborans icosaèdrics

Dels tres isòmers del carborà icosaèdric, l'*o*-carborà és el que ha estat més àmpliament estudiat. Aquest és estable davant l'atac d'agents oxidants, alcohols i àcids forts i presenta una estabilitat tèrmica extraordinària fins a uns 460 °C, per sobre de la qual isomeritza en atmosfera inert a *m*-carborà.¹⁰ Aquest últim isomeritza a *p*-carborà entre 600-700°C.^{8,11} Aquests processos són els que s'utilitzen per sintetitzar el *m*-carborà i el *p*-carborà a partir de l'*o*-carborà.

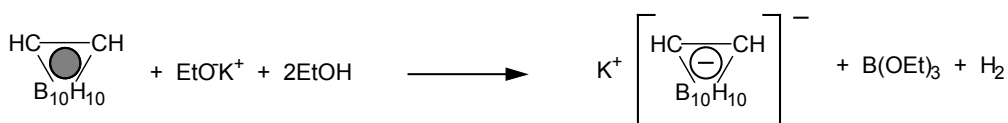
El sentit d'aquest reordenament rau en l'allunyament dels àtoms de carboni per disminuir la repulsió electrostàtica entre ells. El mecanisme proposat consisteix en girar una de les dues cares pentagonals (A) respecte l'altra (B), passant per un intermedi de cares quadrades, resultant així un gir dels dos àtoms de carboni respecte la resta de la molècula (Esquema 1.1).^{12,13,14}



Esquema 1.1 Isomerització orto-meta per rotació de dues cares pentagonals

Des del punt de vista sintètic, l'*o*-carborà presenta reaccions típiques dels compostos aromàtics, com ara reaccions de substitució, tant en els àtoms de carboni com en els de bor, sense que es produeixi degradació del clúster. Per una banda, es poden aplicar fàcilment reaccions de metal·lació^{8,15} de l'enllaç C_{clúster}-H, reacció utilitzada amplament per accedir a derivats del tipus C_{clúster}-R; i per l'altra, reaccions com la substitució electrofílica,^{8,15,16} alquilació,^{8,13,17} sulfidrilació^{15,18} i metal·lació^{15,19,20} tenen lloc en els àtoms de bor.

Una de les reaccions més importants en la química dels carborans va ser descoberta per Hawthorne i col·laboradors l'any 1964, en mostrar que l'*o*-carborà podia ser degradat parcialment utilitzant bases com l'ió etòxid.^{21,22} Actualment es coneixen també altres mètodes de degradació basats en la utilització de piperidina,^{23,24} HNP(NMe₂)₃,²⁵ pirrolil^{26,27} i CsF.²⁸ Aquestes bases produeixen l'eliminació formal d'un fragment B⁺ com a conseqüència de l'atac nucleofílic a un dels àtoms de bor units a ambdós àtoms de carboni. El procés es coneix com degradació parcial o decapitació del clúster *closo* (Esquema 1.2).



Esquema 1.2 Reacció de degradació parcial de l'*o*-carborà

El resultat és un nou clúster d'onze vèrtexs, nou d'ells ocupats per àtoms de bor, anomenat 7,8-dicarba-*nido*-undecaborat (1-), el qual conté el mateix nombre d'àtoms d'hidrogen que el de partida ja que només s'ha eliminat un fragment B⁺ (Figura 1.5).

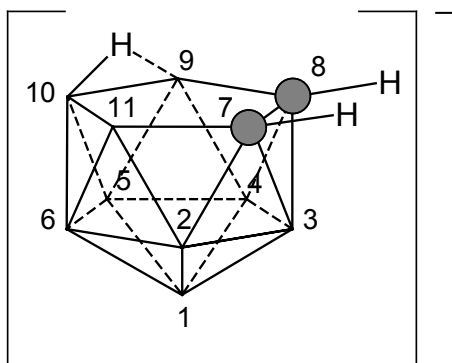


Figura 1.5 Estructura de l'anió 7,8-dicarba-*nido*-undecaborat (1-)

L'estructura d'aquest anió és la d'un icosaèdre amb una cara pentagonal oberta C_2B_3 en la que es situa l'àtom d'hidrogen "extra", al qual s'anomena "pontal" perquè forma un pont entre els àtoms B(9)-B(10) i B(10)-B(11) quan el compost està en dissolució. En l'estat sòlid, estudis de difracció de raigs X mostren que l'hidrogen pontal està més unit al B(10) mantenint-se equidistant de B(9) i B(11).^{29,30} Aquest àtom d'hidrogen és prou àcid com per reaccionar amb una base forta, com ara NaH o BuLi, donant lloc a la formació d'un dianió anomenat **dicarbollur**,^{22,31,32} de fórmula empírica $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$ (Figura 1.6).

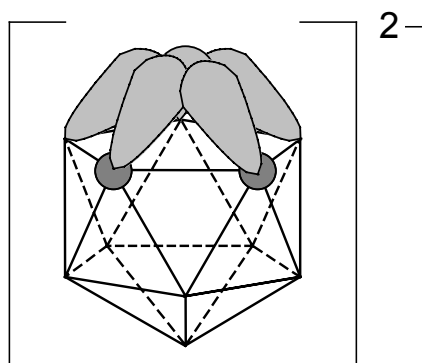


Figura 1.6 Representació esquemàtica del dianió dicarbollur

L'esquema d'orbitals moleculars utilitzat per descriure aquest dianió col·loca sis electrons en els cinc orbitals híbrids sp^3 dels àtoms que formen la cara pentagonal oberta C_2B_3 , els quals estan dirigits vers la posició de l'àtom vacant. La combinació lineal d'aquests cinc orbitals atòmics dona lloc a cinc orbitals moleculars, tres d'ells enllaçants i dos antienllaçants. Els tres enllaçants estan ocupats pels sis electrons deslocalitzats en el pla de la cara pentagonal que donen lloc a una situació comparable a la de l'anió ciclopentadienur. La semblança estructural i electrònica d'ambdós anions portà al descobriment de la gran família dels metal·lacarborans, en què el dianió dicarbollur complexa al metall de forma η^5 , de la mateixa manera que l'anió $[C_5H_5]^-$.^{33,34}

1.3 Clústers de carborà monoaniònics

El lligand per excel·lència dins dels derivats de l'*o*-carborà és, sense cap mena de dubte, el dianió dicarbollur $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$, el qual presenta moltes semblances amb l'anió ciclopentadienur $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ (Cp^-); tanmateix, és força clar que la gran diferència entre l'un i l'altre és una càrrega negativa. A fi d'obtenir derivats icosaèdrics amb una sola càrrega negativa s'investigaren altres espècies alternatives que compartissin totes les característiques estructurals del dianió dicarbollur però que fossin monoaniòniques, els *tricarbollurs* i els *carborans zwitteriònics*.

A) Tricarbollurs

Durant molts anys s'havia proposat l'existència dels tricarbollurs, clústers monoaniònics de fórmula empírica $[\text{C}_3\text{B}_8\text{H}_{11}]^-$, que provindrien de la substitució formal en el dianió dicarbollur d'un fragment $(\text{BH})^-$ per un CH. En aquests compostos, tres vèrtexs estarien ocupats per unitats C-H i vuit per unitats B-H. Finalment, l'any 1995 van aparèixer de forma simultània les síntesis dels primers isòmers d'anions tricarbollur,^{35,36} desenvolupades per dos grups que treballaven de forma independent, l'una a Bellaterra i l'altra a Filadèlfia.

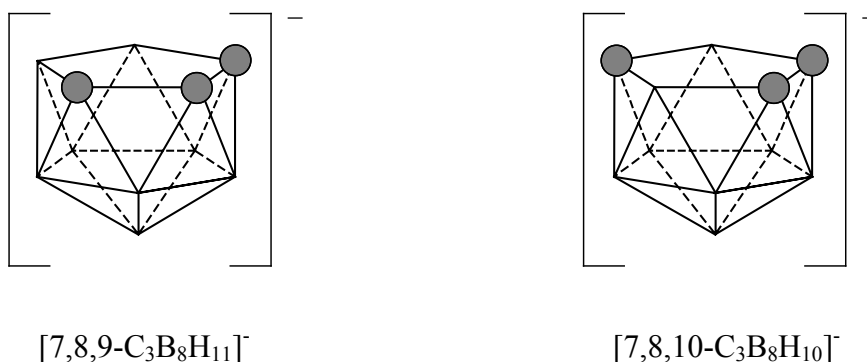


Figura 1.7 Isòmers coneguts de l'anió tricarbollur

Els treballs existents en referència a aquests lligands són escassos, degut a que la síntesi és recent i els rendiments encara no estan totalment optimitzats.

B) Carborans zwitteriònics

La incorporació de substituents catiónics que actuïn com a compensadors de càrrega és l'altre mètode d'obtenció de carborans monoaniònics. La seva aplicació en el dianió dicarborollur permet disposar de clústers de carborà monoaniònics substituïts, de fórmula empírica $[L-C_2B_9H_{10}]^-$, on L és una base de Lewis.

Generalment, el grup compensador de càrrega L es troba situat en la cara oberta del clúster, de manera que els possibles isòmers de la família dels derivats zwitteriònics neutres de l'*o*-carborà i el *m*-carborà, de fórmula general $L-C_2B_9H_{11}$ (Figura 1.8), on L pot ser piridina, THF, SR_2 , PR_3 , OR_2 , NR_3 són :

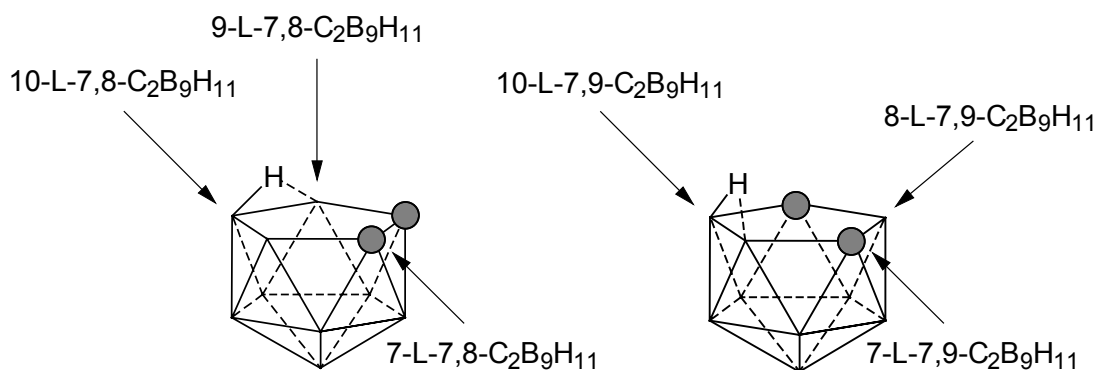
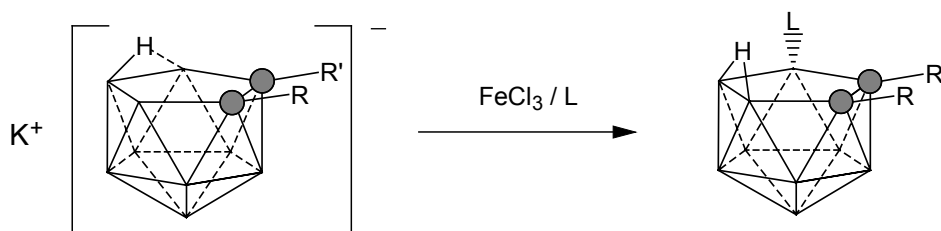


Figura 1.8 Possibles isòmers del compost $L-C_2B_9H_{11}$

El tractament d'aquests carborans en la seva forma neutra amb una base suficientment forta, com ara NaH o KOH,^{37,38} condueix als corresponents lligands monoaniònics per abstracció de l'hidrogen pontal.

La síntesi dels primers representants d'aquesta sèrie data de l'any 1969,⁹ essent un dels primers lligands monoaniònics de tipus carboranílic en aparèixer. Després de l'interès inicial, es nota una certa escassetat d'estudis publicats en relació a aquests compostos.

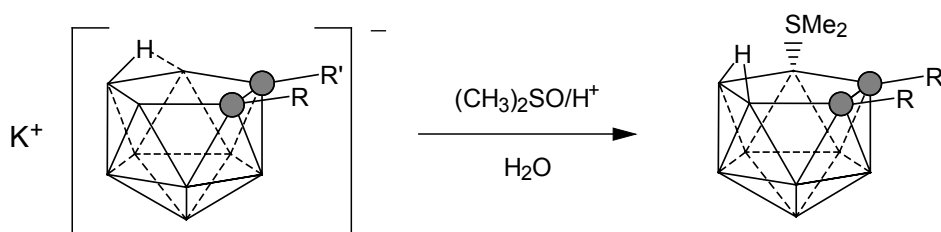
La síntesi dels compostos de la sèrie més estudiada, $7,8-R,R'-9-L-7,8-C_2B_9H_9$, es duu a terme segons la reacció següent⁹ :



Esquema 1.3 Síntesi dels compostos de la sèrie $9-L-7,8-R,R'-7,8-C_2B_9H_9$

La reacció té el gran avantatge de ser molt versàtil, ja que permet sintetitzar derivats en què $L =$ piridina, CH_3CN , THF, SR_2 , PR_3 ; no obstant això, té l'inconvenient de l'obtenció simultània de l'isòmer $7,8-R,R'-10-L-7,8-C_2B_9H_9$ en diferents proporcions segons la base de Lewis utilitzada.

Val a dir que en el cas concret del lligand $7,8-R,R'-9-SMe_2-7,8-C_2B_9H_9$ es disposa d'un camí alternatiu que soluciona la presència d'una mescla d'isòmers³⁹ :

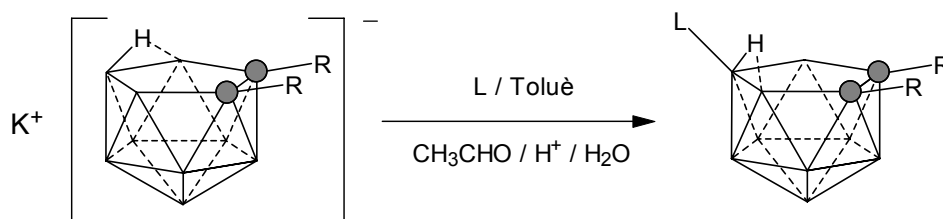


Esquema 1.4 Síntesi alternativa del compost $7,8-R,R'-9-SMe_2-7,8-C_2B_9H_9$

L'existència d'aquesta síntesi és el motiu pel qual la gran majoria dels estudis referents a la complexació de carborans monoaniònics amb metalls que es poden trobar en la bibliografia s'hagin realitzat amb aquest lligand. Fins i tot, erròniament, s'han assimilat les propietats generals de tots els isòmers de la família $L-C_2B_9H_{11}$ a les de l'isòmer $9-SMe_2-7,8-C_2B_9H_{11}$.

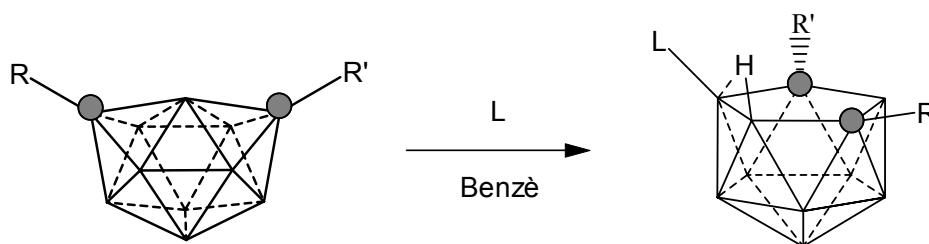
Durant molt temps, els isòmers $7,8-R_2-10-L-7,8-C_2B_9H_9$ s'obtenien com a subproductes en la reacció de síntesi de $7,8-R,R'-9-L-7,8-C_2B_9H_9$ (Esquema 1.3). És possiblement degut a la falta d'una síntesi que els fes assequibles, que no hagin rebut tota l'atenció necessària. L'any 1993,¹⁶ va introduir-se una síntesi alternativa pels casos

en què $L = \text{ORR}'$ ó SRR' , consistent en la reacció en un medi bifàsic toluè/aigua de la sal potàssica del $[7,8\text{-R}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$, la base de Lewis L i CH_3CHO en medi àcid, segons l'esquema següent :



Esquema 1.5 Síntesi dels compostos $7,8\text{-R}_2\text{-}10\text{-L-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_9$

Finalment, la síntesi de l'isòmer $7,9\text{-R,R}'\text{-}10\text{-L-}7,9\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_9$ consisteix en la reacció de la base de Lewis L (PR_3 , NR_3 , piridina, SR_2) amb el clúster $2,3\text{-R,R}'\text{-}2,3\text{-closo-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (Esquema 1.6)⁴⁰ :



Esquema 1.6 Síntesi dels compostos $7,9\text{-R,R}'\text{-}10\text{-L-}7,9\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_9$

La reacció té el problema que parteix d'un clúster de 11 vèrtexs poc assequible.

1.4 Metal·lacarborans

Els primers exemples de metal·lacarborans foren preparats fa uns 35 anys per Hawthorne, emprant el lligand dianiònic dicarbollur $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$ per formar els clústers *closo*- MC_2B_9 .^{31,41} Uns exemples d'aquests complexos són el cobalto-bis(dicarbollur) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ (Figura 1.9a), obtingut⁴² a partir de CoCl_2 i $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$, i el complex semi-sandwich $[\textit{closo}-(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{H})\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ (Figura 1.9b), que s'obté a partir de $[(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}]$ i $[\textit{nido}$ -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$.⁴³

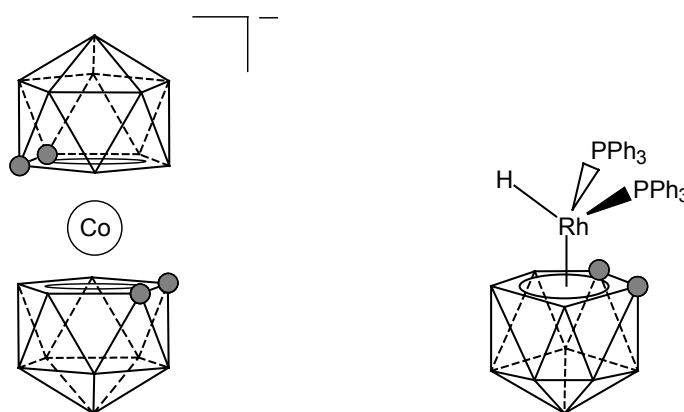


Figura 1.9 a) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$; b) $[\textit{closo}-(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{H})\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$.

Experimentalment s'ha observat que la presència de dues càrregues negatives en el lligand dicarbollur provoca una tendència a l'estabilització d'estats d'oxidació alts en els metalls que complexa.⁴⁴ Donat que, per regla general, un dels requisits per què un complex metàl·lic presenti activitat catalítica és que l'estat d'oxidació del metall sigui baix,⁴⁵ hi ha pocs metal·lacarborans que s'hagin pogut aplicar en catàlisi. Queden així justificats els esforços que s'han dirigit en rebaixar en una unitat la càrrega de l'anió dicarbollur, resultant en l'aparició dels tricarbollurs i els lligands zwitteriònics monoaniònics.

El nombre de complexos metàl·lics derivats dels tricarbollurs descrits fins al moment és molt baix. Per una banda, l'isòmer $[\textit{7,8,10}\text{-C}_3\text{B}_8\text{H}_{11}]^-$ ha demostrat tenir una total incapacitat de coordinació metàl·lica; de fet, qualsevol intent de complexació porta a la pèrdua d'un dels vèrtexs B-H, procés que fins al moment ha resultat ser ineludible.⁴⁶ Per l'altra, l'isòmer $[\textit{7,8,9}\text{-C}_3\text{B}_8\text{H}_{11}]^-$ complexa amb moltes dificultats i, degut a les altes temperatures que s'han d'utilitzar, es produeix una isomerització en el clúster que dona lloc a una mescla de complexos metàl·lics isomèrics.^{46,47}

Per la seva banda, els carborans zwitteriònics han demostrat una millor capacitat complexant que els tricarbollurs. És rellevant el fet que la major part dels complexos d'aquest tipus que existeixen contenen el lligand $[9\text{-SMe}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ (Figura 1.10),^{14,37,38,48} presumiblement degut a la seva més fàcil accessibilitat.

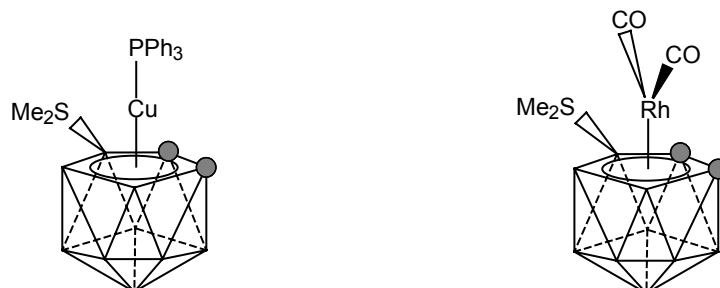


Figura 1.10 Exemples de metal·lacarborans amb el lligand $[9\text{-L-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$

En molt pocs casos els complexos metàl·lics contenen el lligand $[10\text{-L-}7,8\text{-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ (Figura 1.11), i molt sovint provenen d'un complex metàl·lic del dianió dicarbollur al qual a posteriori se li addiciona la base de Lewis en la posició 10.^{40,49}

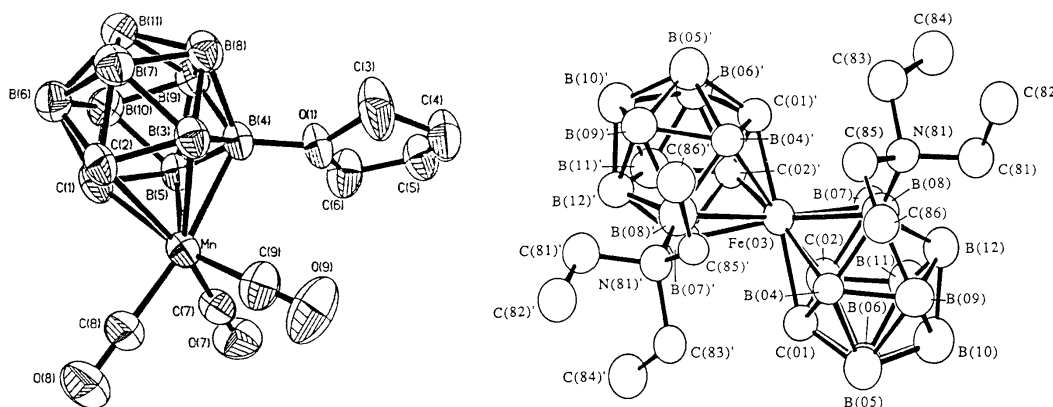


Figura 1.11 Exemples de metal·lacarborans amb el lligand $[10\text{-L-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$

1.5 Aplicacions

La química dels metal·lacarborans, de la mateixa manera com ho ha fet la dels metal·locens, des del seu descobriment s'ha expandit considerablement i cada dia pren més importància dins del camp de la química organometàl·lica. La síntesi d'un gran nombre de compostos que presenten característiques estructurals i propietats físiques singulars ha fet que trobessin aplicació en camps molt diversos.

Dins del camp de la farmacologia s'estudien actualment pel tractament contra el càncer conegut com teràpia de captura de neutrons pel bor (BNCT), en la forma de clústers adequadament funcionalitzats i enriquits en l'isòtop ^{10}B .⁵⁰ Aquests compostos s'envien a les cèl·lules canceroses i provoquen la mort cel·lular mitjançant el bombardeig amb neutrons lents. L'efectivitat d'aquests productes es basa en la propietat que té l'isòtop ^{10}B de captar aquests neutrons, inofensius pel cos humà, per formar el nucli excitat de ^{11}B , el qual per fissió genera ions $^4\text{He}^{2+}$ i $^7\text{Li}^{3+}$, altament energètics i de vida curta, que destrueixen la cèl·lula.

Els metal·lacarborans s'han també aplicat en medicina, a través de la incorporació de radioisòtops de metalls de transició de temps de vida mitjana, els qual s'han aplicat en radioimmunoteràpia i radioimmunodiagnosi.⁵¹

Els complexos tipus sandvitx de Co, Fe i Ni, però molt especialment el primer d'ells, han demostrat unes excel·lents selectivitats en l'extracció dels radionúclids de $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ i $^{152}\text{Eu}^{3+}$ dels residus de centrals nuclears.⁵² Els resultats actuals són molt prometedors, superiors als obtinguts amb els extractants clàssics, com ara els calixarens, éters corona i CMPO.⁵³

Recentment s'han introduït els complexos tipus sandvitx de Co com anions dopants de polímers conductors. Aquests anions proporcionen una elevada estabilitat al polímer degut per una banda al seu gran volum, que els confereix una baixa mobilitat dins del polímer orgànic, i per l'altra, a la seva baixa densitat de càrrega.⁵⁴

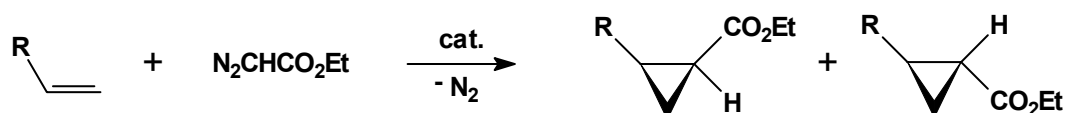
Finalment, una de les primeres aplicacions que es va donar als metal·lacarborans va ser la catàlisi. En general, moltes d'aquestes aplicacions han sorgit fruit de les esmentades semblances entre els anions dicarbollur i ciclopentadienur, tot i que també se n'han trobat d'altres en les que no existia aquest precedent.

D'entre tots els metal·lacarborans que s'han utilitzat com a catalitzadors, és de destacar la família dels rodacarborans, un representant dels quals és el complex presentat a la Figura 1.9. Hawthorne va mostrar que presenten unes bones activitats com a catalitzadors homogenis per la hidrogenació i isomerització d'alquens en condicions suaus de temperatura i pressió.⁴³ En els anys posteriors, el mateix Hawthorne va realitzar una sèrie d'importants estudis mecanístics de la hidrogenació d'olefines catalitzada pels rodacarborans,⁵⁵ que van permetre l'elucidació de les bases mecanístiques per les quals aquests compostos es regien. Amb aquesta informació es van dissenyar una segona generació de complexos optimitzats específicament per a la catàlisi d'hidrogenació, amb uns resultats excepcionals.⁵⁶

Els metal·lacarborans no només s'han limitat a la hidrogenació d'olefines, sinó que més endavant han mostrat propietats catalítiques en reaccions tant diverses com la hidrosil·lilació,⁵⁵ⁱ la ciclopropanació,⁵⁷ la addició de Kharasch⁵⁸ i la polimerització ATRP d'olefines.⁵⁹ Tanmateix, tot i les evidents possibilitats que els metal·lacarborans ofereixen com a precursors catalítics, recentment s'adverteix un important alentiment dels esforços dedicats en aquesta direcció.

1.5.1 Ciclopropanació

El desenvolupament de nous mètodes per la preparació de forma eficient i selectiva de ciclopropanos és un camp de gran interès en química orgànica degut tant a l'existència d'aquestes estructures en compostos biològicament actius com en el seu paper com a intermedis sintètics. La ruta més directa per arribar als ciclopropanos és a través de la transferència directa d'un carbè a alquens mitjançant compostos diazo, en una reacció catalitzada per diversos complexos de metalls de transició.⁶⁰

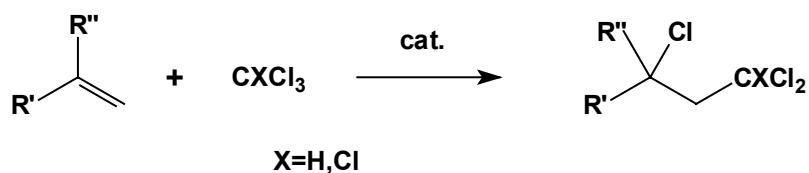


Esquema 1.11 Reacció de ciclopropanació

Durant l'última dècada han pres importància alguns complexos de Rh(II) i de coure, en concret els carboxilats i carboxamidats de dirodi(II) i més recentment les bisoxazolines de coure, que han demostrat ser els catalitzadors més actius per a aquesta reacció.^{61,62} Tot i la seva elevada activitat, aquests catalitzadors presenten una important mancança d'estereoselectivitat que justifica la recerca de sistemes catalítics alternatius. Per aquest motiu, recentment s'han introduït els complexos de ruteni com a catalitzadors de la reacció de ciclopropanació, d'entre quals cal destacar els d'estructura $[\text{RuX}(\text{Cp}^\#)(\text{L})(\text{L}')]]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \dots$; $\text{Cp}^\#=\text{Cp}, \text{Cp}^*, \text{Indenil}$; $\text{L}, \text{L}'=\text{PPh}_3, \text{CO}$).⁶³ Tot i que cap d'ells ha demostrat posseir una activitat superior als catalitzadors basats en rodi, presenten els avantatges d'una moderada estereoselectivitat i un preu més reduït.

1.5.2. Reacció de Kharasch

La reacció de Kharasch, també coneguda com "Atom Transfer Radical Addition" (ATRA), consisteix en l'addició anti-Markovnikov d'un compost halogenat a dobles enllaços, donant lloc a la formació d'enllaços carboni-carboni i carboni-halogen a través d'un mecanisme radicalari (esquema 1.12).



Esquema 1.12 *Reacció de Kharasch*

Aquest tipus de processos s'han tornat cada cop més importants en la química orgànica sintètica perquè els adductes resultants tenen un nou grup policlorat el qual és fàcilment funcionalitzable.

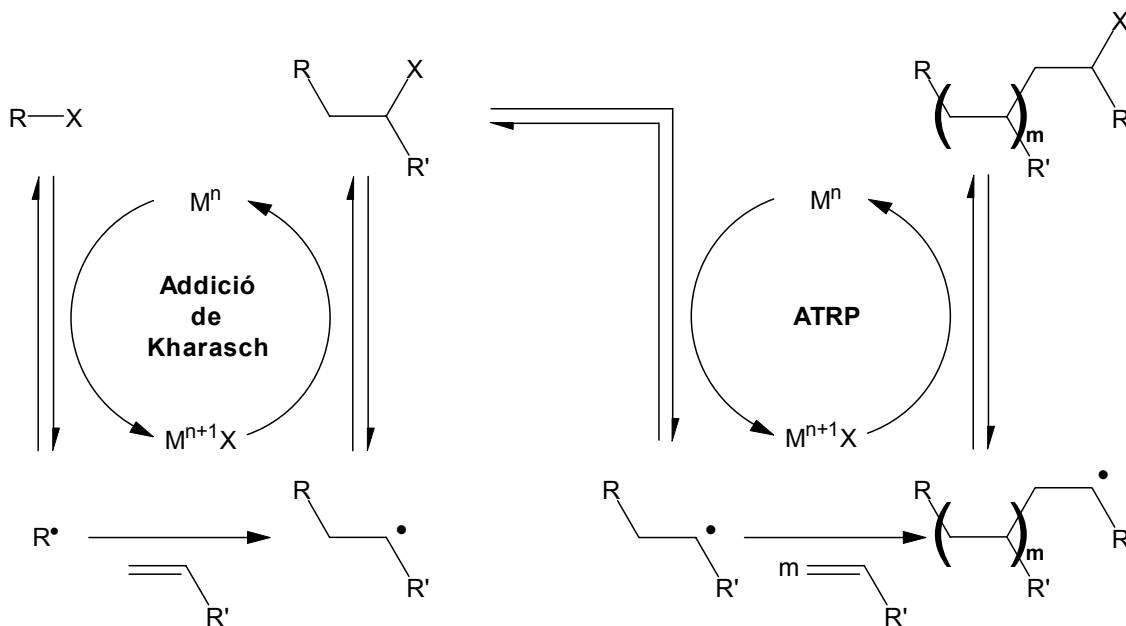
L'addició de Kharasch és una reacció relativament recent. Els seus principis daten de l'any 1945, quan es va descobrir que era possible l'addició de tetraclorur de carboni a dobles enllaços olefínics en presència de peròxids i llum ultraviolada, els quals actuaven com a iniciadors de radicals.⁶⁴ Uns 30 anys més tard, va haver-hi un avanç molt important, gràcies a l'observació que aquesta reacció també podia ser catalitzada per una sèrie de complexos de metalls de transició, obtenint-se un millor

control de la reacció i reduint reaccions secundàries de telomerització.⁶⁵ En els últims cinc anys, s'ha revitalitzat la recerca en aquesta àrea, gràcies al descobriment de la polimerització controlada per radicals (ATRP) de monòmers vinílics com a extensió de l'addició de Kharasch.⁶⁶

Els sistemes catalítics metal·lics que solen presentar una major activitat solen ser els de Cu, Ni, Fe i Ru. D'entre ells, cal destacar els complexos “pinçats” de Ni,⁶⁷ que són els que fins al moment presenten una major activitat en l'addició de Kharasch. Per la seva banda, el ruteni té un paper important, i el complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ va ser durant temps un dels catalitzadors més eficients i versàtils.⁶⁸ Tanmateix, pateix de dues importants limitacions: és necessari una quantitat relativament important de catalitzador i unes condicions de reacció força dràstiques (temperatures de 100-120 °C). Recentment en la bibliografia ha aparegut una nova generació de catalitzadors de ruteni, entre ells $[\text{RuCl}(\text{Cp}^*)(\text{PPh}_3)_2]$, amb activitats superiors al $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, que permeten treballar en condicions de reacció molt més suaus.⁶⁹

1.5.3. Polimerització ATRP d'olefines

Els treballs presentats per Sawamoto^{66a} i Matyjaszewski⁷⁰ l'any 1995, van fer emergir la polimerització ATRP d'olefines com un nou sistema molt potent de conduir una polimerització radicalària de forma controlada. Aquesta tècnica es basa en la iteració de l'addició de Kharasch, mitjançant la utilització d'un excés d'olefina (anomenat monòmer) respecte al compost halogenat (l'iniciador). La primera de les tres etapes de les que consta l'ATRP consisteix en la *iniciació*, d'una forma anàloga a l'ATRA (Esquema 1.7). L'extensió de l'ATRA consisteix en una sèrie de reaccions d'addició (*propagació*) del radical que creix a l'olefina per formar una cadena polimèrica. Si en aquesta etapa s'aconsegueix establir un equilibri adient entre les espècies actives ($-\text{P}^\bullet$) i les espècies latents ($-\text{P-X}$), es poden obtenir pesos moleculars i distribució de pesos moleculars (polidispersitat) pel polímer totalment controlats. L'etapa de propagació es repeteix fins que es dona una *terminació* bimolecular del polímer per recombinació o disproporcionació. De fet, l'alta eficiència de l'ATRP en produir el polímer desitjat amb uns rendiments excel·lents, suposa una baixa concentració de radicals lliures, resultant en una quantitat poc significativa de reaccions de terminació entre radicals.



on $X = Cl, Br, \dots$ i M^n és un metall de transició en l'estat d'oxidació n .

Esquema 1.7 Polimerització ATRP d'una olefina catalitzada per un metall de transició

L'ATRP és promoguda per complexos basats en coure,⁷¹ ferro,⁷² níquel,⁷³ pal·ladi⁷⁴ i rodi.⁷⁵ Els complexos de ruteni, entre ells $[RuCl_2(p\text{-cimè})(PR_3)]$ ⁷⁶ i $[RuCl(Indenil)(PR_3)]$,⁷⁷ són els que han mostrat una millor eficiència i activitat en la polimerització ARTP de metacrilats, acrilats i estirens.

La importància de l'ATRP es pot atribuir a la gran varietat de monòmers que poden ser polimeritzats radicalàriament i a la poca exigència de condicions experimentals. Les polimeritzacions radicalàries requereixen l'absència d'oxigen però es poden dur a terme en la presència d'aigua, *e.g.* suspensió o polimerització en emulsió, i en un rang de temperatura convenient, de 0 a 100 °C.

1.6 Bibliografia

- ¹ A. Stock, C. Massanez, *Chem. Ber.*, **1912**, *45*, 3539.
- ² J. Bicerano, D.S. Marynick, W.N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 3443.
- ³ B.P. Block, W.H. Powell, W.C. Fernelius, *Inorganic Chemical Nomenclature*, **1990**, ACS Washington D.C.
- ⁴ K. Wade, *Electron Deficient Compounds*, Nelson, **1971**.
- ⁵ R.W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, *9*, 446.
- ⁶ K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, *18*, 1.
- ⁷ R.E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, *18*, 67.
- ⁸ R.N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press New York, **1970**.
- ⁹ D.C. Young, D.V. Howe, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 859.
- ¹⁰ D. Grafstein, J. Dvorak, *Inorg. Chem.*, **1963**, *2*, 1128.
- ¹¹ S. Papetti, T.L. Heying, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 2295.
- ¹² *Carboranes, Metalocarboranes and Heteroboranes*, Comprehensive Organometallic Chemistry, **1982**, *1*, 411; 459; 543.
- ¹³ S. Dunn, G.M. Rosair, R.L. Thomas, A.S. Weller, A.J. Welch, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1997**, *36*, 645.
- ¹⁴ S. Dunn, G.M. Rosair, A.S. Weller, A.J. Welch, *Chem. Commun.*, **1998**, 1065.
- ¹⁵ S. Hermanek, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 175.
- ¹⁶ J. Plešek, T. Jelinek, F. Mares, S. Hermanek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1993**, *58*, 1534.
- ¹⁷ L.I. Zakharkin, I.V. Pisareva, R.Kh. Bikineev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **1977**, 641.
- ¹⁸ J. Plešek, S. Hermanek, *Chem. Ind.*, **1977**, 360.
- ¹⁹ V.I. Bregadze, V.Ts. Kampel, N.N. Godovikov, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *112*, 249.
- ²⁰ V.I. Bregadze, A.Ya. Usiatinsky, N.N. Godovikov, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *292*, 75.
- ²¹ R.A. Wiesboeck, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 1642.
- ²² M.F. Hawthorne, D.C. Young, P.M. Garret, D.A. Owen, S.G. Schwerin, F.N. Tebbe, P.A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90(4)*, 862.
- ²³ F. Teixidor, C. Viñas, M.M. Abad, R. Núñez, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *503*, 193.
- ²⁴ L.I. Zakharkin; V.S. Kirillova, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1975**, 2484.
- ²⁵ M.G. Davidson, M.A. Fox, T.G. Hibbert, J.A.K. Howard, A. Mackinnon, I.S. Neretin, K. Wade, *Chem. Commun.*, **1999**, 1649.
- ²⁶ F. Teixidor, S. Gómez, M. Lamrani, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Organometallics*, **1997**, *16*, 1278.
- ²⁷ J. Llop, C. Viñas, F. Teixidor, L. Victori, R. Kivekas, R. Sillanpää, *Organometallics*, **2001**, *20*, 4024.
- ²⁸ a) M.A. Fox, J.A. Hugh Mac Bride, K. Wade, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 2499; b) J. Yoo, J.-V. Hwang, Y. Do, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 568.
- ²⁹ J. Buchanan, E.M.J. Hamilton, D. Reed, A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 677.
- ³⁰ X.L.R. Fontaine, N.N. Greenwood, J.D. Kennedy, K. Nestor, M. Thornton-Pett, S. Hermanek, T. Jelínek, B. Stibr, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 681.
- ³¹ 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(4)*, 879.
- ³² C. Viñas, J. Pedrajas, J. Bertran, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 2482
- ³³ D.A. Brown, M.O. Fanning, N.J. Fitzpatrick, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 1620.
- ³⁴ T.P. Hanusa, *Polyhedron*, **1982**, *1*, 663.
- ³⁵ a) B. Stibr, J. Holub, F. Teixidor, C. Viñas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 795; b) B. Stibr, J. Holub, I. Cisarova, F. Teixidor, C. Viñas, J. Fusek, Z. Plzak, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35(12)*, 3635; c) J. Holub, B. Stibr, D. Hnyk, J. Fusek, I. Cisarova, F. Teixidor, C. Vias, Z. Plzak, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 7750; d) B. Stibr, J. Holub, J. Plešek, T. Jelinek, B. Gruner, F. Teixidor, C. Viñas, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *582*, 282.
- ³⁶ A.M. Shedlow, P.J. Carrol, L.G. Sneddon, *Organometallics*, **1995**, *14*, 4046.
- ³⁷ a) G.M. Rosair, A.J. Welch, A.S. Weller, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3227; b) G.M. Rosair, A.J. Welch, A.S. Weller, S.K. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *536-537*, 299.
- ³⁸ J. Cowie, E.J.M. Hamilton, J.C.V. Laurie, A.J. Welch, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *394*, 1.
- ³⁹ J. Plešek, Z. Janousek, S. Hermanek, *Inorg. Synth.*, **1983**, *22*, 239.
- ⁴⁰ H.C. Kang, S.S. Lee, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 2024.
- ⁴¹ a) M.F. Hawthorne, D.C. Young, P.A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 1818. b) M.F. Hawthorne, *Pure Appl. Chem.*, **1972**, *29*, 547. c) M.F. Hawthorne, *Pure Appl. Chem.*, **1973**, *33*, 475. d) K.P. Callahan, M.F. Hawthorne, *Adv. Organomet. Chem.*, **1976**, *14*, 145.

- ⁴² M.F. Hawthorne, T.D. Andrews, *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, **1965**, 87, 443.
- ⁴³ T. E. Paxson, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 4674.
- ⁴⁴ A.K. Saxena, N.S. Hosmane, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1081.
- ⁴⁵ J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **1968**, 1, 136.
- ⁴⁶ B. Stibr, J. Holub, F. Teixidor, C. Viñas, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1995**, 60, 2023.
- ⁴⁷ a) J. Holub, B. Gruner, I. Cisarova, J. Fusek, Z. Plzak, F. Teixidor, C. Viñas, B. Stibr, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2775; b) B. Gruner, A. Lehtonen, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Holub, F. Teixidor, C. Viñas, B. Stibr, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2577.
- ⁴⁸ a) M.F. Hawthorne, L.F. Warren Jr., K.P. Callahan, N.F. Travers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 2407; b) J. Plešek, Z. Janoušek, S. Hermanek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1978**, 43, 2862; c) E.H.S. Wong, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 2863; d) H.M. Colquoun, T.J. Greenhough, M.G.H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 619; e) R.G. Teller, J.J. Wilczynski, M.F. Hawthorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 1717; f) T.B. Marder, R.T. Baker, J.A. Long, J.A. Doi, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2988; g) R.E. King III, S.B. Miller, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 3548; h) H.C. Kang, Y. Do, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6530; i) H.C. Kang, Y. Do, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 1716; j) E.J.M. Hamilton, A.J. Welch, *Acta Cryst. C*, **1990**, C46, 1228; k) E.J.M. Hamilton, A.J. Welch, *Polyhedron*, **1991**, 10, 471; l) N.L. Douek, A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1917; m) A.R. Kudinov, V.I. Mshcheryakov, P.V. Petrovskii, M.I. Rybinskaya, *Russ. Chem. Bull.*, **1999**, 48(9), 1817; n) A.R. Kudinov, D.S. Perekalin, P.V. Petrovskii, K.A. Lyssenko, G.V. Grintselev-Knyazev, Z.A. Starikova, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 657(1), 146.
- ⁴⁹ a) D.F. Mullica, E.L. Sappenfield, F.G.A. Stone, S.F. Woollam, *Organometallics*, **1994**, 13, 157; b) M. Gómez-Saso, D.F. Mullica, E.L. Sappenfield, F.G.A. Stone, *Polyhedron*, **1996**, 15, 793.
- ⁵⁰ M.F. Hawthorne, A. Maderna, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3421.
- ⁵¹ M.F. Hawthorne, A. Varadarajan, C. Knobler, S. Chakrabarti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5365.
- ⁵² a) J. Raiss, M. Kryš, S. Hermánek, *Czech Patent* 153 933, **1974**; *Chem. Abstr.* **1975**, 82 23370c; b) C. Viñas, S. Gomez, J. Bertran, J. Barron, F. Teixidor, J.F. Dozol, H. Rouquette, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Organometal. Chem.*, **1999**, 581, 188; c) C. Viñas, J. Bertán, S. Gómez, F. Teixidor, J.F. Dozol, H. Rouquette, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 17, 677; d) C. Viñas, S. Gómez, J. Bertán, F. Teixidor, J.F. Dozol, H. Rouquette, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 191; e) C. Viñas, S. Gómez, J. Bertán, F. Teixidor, J.F. Dozol, H. Rouquette, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3640.
- ⁵³ a) J. Rais, P. Selucky, *Nucleon*, **1992**, 1, 17; b) P.K. Hurlburt, R. L. Miller, K.D. Abney, T.M. Foreman, R.J. Butcher, S.A. Kinkead, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5215; c) P. Selucky, K. Base, J. Plešek, S. Hermanek, J. Rais, *Czech. Patent* 215282, 1986, *Chem. Abstr.*, **1986**, 104, 186637g.
- ⁵⁴ a) C. Masalles, S. Borrós, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2000**, 16(12), 1199; b) C. Masalles, J. Llop, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2002**, 14(11), 826; c) S. Gentil, I. Rojo, C. Viñas, F. Teixidor, *Chem. Mat.*, **2003**; d) S. Gentil, A. Friang, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Func. Mat.*, **2003**.
- ⁵⁵ a) R.T. Baker, M.S. Delaney, R.E. King III, C.B. Knobler, J.A. Long, T.B. Marder, T.E. Paxson, R.G. Teller, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 2965; b) J.A. Long, T.B. Marder, P.E. Behnken, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 2979; c) C.B. Knobler, T.B. Marder, E.A. Mizusawa, R.G. Teller, J.A. Long, P.E. Behnken, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 2990; d) J.A. Long, T.B. Marder, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 3004; e) P.E. Behnken, J.A. Belmont, D.C. Busby, M.S. Delaney, R.E. King III, C.W. Kreimendahl, T.D. Marder, J.J. Wilczynski, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 3011; f) P.E. Behnken, D.C. Busby, M.S. Delaney, R.E. King III, C.W. Kreimendahl, T.B. Marder, J.J. Wilczynski, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 7444; g) J.A. Belmont, J. Soto, R.E. King III, A.J. Donaldson, J.D. Hewes, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 7475; h) H.C. Kang, M.F. Hawthorne, *Organometallics*, **1990**, 9(8), 2327; i) M.F. Hawthorne, en *Advances on Boron and the Boranes*, eds. J.F. Liebman, A. Greenberg, R.E. Williams, VCH Publishers, New York, **1988**, Capítol 10, p. 225.
- ⁵⁶ a) F. Teixidor, M.A. Flores, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1996**, 35, 2251; b) C. Viñas, M.A. Flores, R. Núñez, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Organometallics*, **1998**, 17, 2278; c) F. Teixidor, M.A. Flores, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1963.
- ⁵⁷ a) A. Demonceau, E. Saive, Y. de Froidmont, A.F. Noels, A.J. Hubert, I.T. Chizhevsky, I.A. Lobanova, V.I. Bregadze, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 2009; b) A. Demonceau, F. Simal, A.F. Noels, C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 4079; c) A. Demonceau, F. Simal, A.F. Noels, C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 7879.
- ⁵⁸ F. Simal, S. Seville, A. Demonceau, A.F. Noels, R. Núñez, M. Abad, F. Teixidor, C. Viñas, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 5347.
- ⁵⁹ G.G. Hlatky, H.W. Turner, R.R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2728.

- ⁶⁰ a) G. Maas, *Top. Curr. Chem.*, **1987**, *137*, 75; b) T. Ye, M.A. McKervey, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 1091; c) A.F. Noels, A. Demonceau, en *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, eds. B. Cornils, W.A. Herrmann, VCH Publishers, 1996, Vol. 2, Developments, pp. 733-747.
- ⁶¹ M.P. Doyle, Q.L. Zhou, C. Charnsangavej, M.A. Longoria, M.A. McKervey, C. Fernández García, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 4129.
- ⁶² T.G. Gant, M.C. Noe, E.J. Corey, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 8745.
- ⁶³ a) A. Demonceau, A.F. Noels, E. Saive, A.J. Hubert, *J. Mol. Catal. A*, **1992**, *76*, 123; b) W.C. Lo, C.M. Che, K.F. Cheng, T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 1205; c) W.C. Lo, C.M. Che, K.F. Cheng, T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 2249; d) B. Saha T. Uchida, T. Katsuki, *Synlett.*, **2001**, 114; e) Z. Zheng, X. Yao, C. Li, H. Chen, X. Hu, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 2847.
- ⁶⁴ M.S. Kharash, E.V. Jensen, W.H. Urry, *Science*, **1945**, *102*, 128.
- ⁶⁵ F. Minisci, *Acc. Chem. Rev.*, **1975**, *8*, 165.
- ⁶⁶ a) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 1721; b) M. Sawamoto, M. Kamigaito, *Chemtech*, **1999**, *29*, 30; c) K. Matyjaszewski, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3095
- ⁶⁷ L.A. van de Kuil, D.M. Grove, R.A. Gossage, J.W. Zwikker, L.W. Jenneskens, W. Drenth, G.van Koten, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4985.
- ⁶⁸ H. Matsumoto, T. Nakano, Y. Nagai, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, *14*, 5147.
- ⁶⁹ F. Simal, L. Wlodarczac, A. Demonceau, A.F. Noels, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 2689.
- ⁷⁰ a) J.-S. Wang, K. Matyjaszewsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5614; b) J.-S. Wang, K. Matyjaszewsky, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 7901.
- ⁷¹ a) J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7697; b) V. Percec, B. Barboiu, H.-J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 305.
- ⁷² T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4507.
- ⁷³ C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 8576.
- ⁷⁴ P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssié, R. Jérôme, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7631.
- ⁷⁵ G. Moineau, C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 542.
- ⁷⁶ F. Simal, A. Demonceau, A.F. Noels, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 538.
- ⁷⁷ a) H. Takahashi, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 3820; b) Y. Watanabe, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4370.