

Objectius

2. OBJECTIUS

La química dels clústers de carborà ha ampliat el grup dels compostos amb hàbits de coordinació a metalls de tipus η^5 i η^6 , introduint nous lligands que es poden considerar com una extensió de la família dels sistemes heterocíclics insaturats plans a les tres dimensions. Els estudis realitzats sobre el seu representant més conegut, el dianió dicarbollur $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$, mostren que posseeix moltes característiques similars a les de l'anió ciclopentadienur $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ (Cp^-). Tanmateix, la diferència més significativa és la seva tendència a estabilitzar estats d'oxidació alts en el metall que complexa, degut a la presència de dues càrregues negatives.

En la recerca de lligands més propers a l'anió Cp^- , s'ha rebaixat la càrrega del dianió dicarbollur en una unitat mitjançant la incorporació d'un grup catiònic, obtenint-se els carborans zwitteriònics. Els estudis bibliogràfics en referència a aquests últims se centren en el carborà monoaniònic $[\text{9-L-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$, deixant-se de banda la resta d'isòmers posicionals possibles. Per tant, es proposen com a objectius d'aquesta tesi :

1. La síntesi, caracterització d'un grup representatiu de carborans zwitteriònics de fórmula general $[\text{7-R-8-R}'\text{-10-L-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ que difereixin en el volum dels substituents i en el grau de simetria de la molècula.

2. La cerca d'unes condicions de reacció adequades per la formació de la corresponent espècie monoaniònica $[\text{7-R-8-R}'\text{-10-L-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^-$, espècie precursora per la complexació amb metalls.

3. La síntesi i caracterització de complexos dels carborans monoaniònics amb metalls de transició del segon període d'estructura de tipus semi-sandvitx. És especialment interessant l'obtenció dels complexos de tipus semi-sandvitx amb ruteni que presentin una estructura semblant a la dels precursors catalítics $[\text{RuCl}(\text{Cp}^\#)(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{Cp}^\# = \text{Cp}, \text{Cp}^*, \text{Indenil}$).

4. L'estudi de les propietats catalítiques dels complexos semi-sandvitx prèviament sintetitzats en les reaccions de ciclopropanació d'olefines, polimerització ATRP d'olefines i d'addició Kharasch a olefines.

5. La síntesi i caracterització de complexos de carborans monoaniònics amb metalls de transició d'estructura de tipus sandvitx. Les propietats d'aquests nous complexos es compararan amb les dels anàlegs derivats del dianió dicarbollur i ciclopentadienur.

6. L'aplicació dels complexos de tipus sandvitx en la formació de estructures de tipus supramolecular, en la recerca d'interaccions intermoleculares en l'espai de tipus periòdic en estat sòlid.

7. La incorporació d'un segon substituent catiònic en el dianió dicarbollur. Els compostos neutres resultants serien caracteritzats i s'estudiarien les seves propietats.

8. La síntesi i caracterització de complexos del carborà zwitteriònic neutre amb metalls de transició.

Resultats
i
discussió

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.1 Síntesi i caracterització de lligands zwitteriònics monoaniònics

En la introducció ja s'ha exposat que un dels sistemes per reduir la càrrega del dianió dicarbollur consisteix en la incorporació de substituents catiónics. Donat que aquest dianió té 11 vèrtexs, la possibilitat d'isòmers i de propietats és vasta; tanmateix, fins al moment el protagonisme se l'han endut els isòmers en què els grups compensadors de càrrega es troben en la cara oberta.

També s'ha esmentat que degut principalment a la facilitat d'obtenció del compost $[9\text{-SMe}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ (**1a**), la gran majoria dels estudis en relació a la família dels carborans zwitteriònics aniònics es limita a aquesta espècie. És desconcertant que s'hagi assimilat amb tanta facilitat les propietats de tota la família a les de l'espècie **1a**. A fi de reafirmar o rebatre aquestes suposicions es fa necessari un estudi detallat de les propietats d'algun dels altres isòmers d'aquesta família de compostos. En aquest treball s'ha estudiat un dels isòmers posicionals d'**1a**, aquell en què el substituent es troba en la posició 10 del clúster ($[10\text{-L-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$).

Una recerca bibliogràfica mostra que s'han descrit les síntesis de compostos $10\text{-L-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ en què el grup compensador de càrrega L és un grup oxoni (OR_2),^{1,2} amoni (NR_3),³ sulfoni (SR_2)^{1,2} i fosfoni (PPh_2R).⁴ Els mètodes que s'han utilitzat per la seva síntesi es poden classificar de la següent manera :

- i) subproductes de la síntesi del seu isòmer posicional $9\text{-L-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$,
- ii) reacció directa de la base de Lewis (L) amb $[\text{K}][\text{nido-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$,
- iii) altres mètodes.

El mètode i) va ser el primer en aparèixer i permet utilitzar una gran varietat de bases de Lewis.¹ Els desavantatges principals d'aquest mètode són la dificultat en la separació final de l'isòmer $9\text{-L-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ del $10\text{-L-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$, i el fet que la síntesi tendeix a donar majors rendiments de l'isòmer $9\text{-L-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$, donant l'isòmer $10\text{-L-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ en menors proporcions.

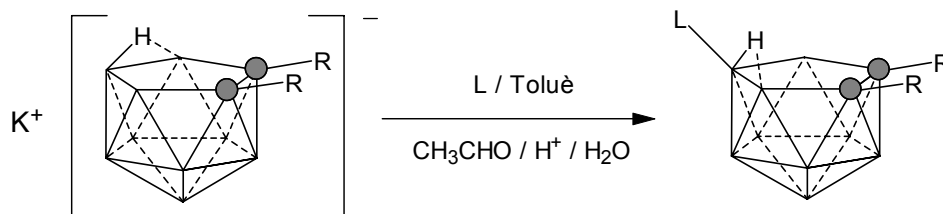
El mètode ii) és més recent i és totalment selectiu per l'isòmer 10-L-7,8-C₂B₉H₁₁.² La seva única limitació és que només funciona en el cas en què les bases de Lewis siguin tioèters o èters.

El punt iii) inclou tota la resta de camins sintètics, que no han demostrat ser d'aplicació general, amb què s'obtenen compostos del tipus 10-L-7,8-C₂B₉H₁₁. Aquest és el cas de compostos com el 10-PPh₃-7,8-C₂B₉H₁₁⁴ o el 10-NEt₃-7,8-C₂B₉H₁₁,³ els quals només es poden obtenir utilitzant una síntesi específica en cada cas. Així per exemple, la síntesi del compost 10-PPh₃-7,8-C₂B₉H₁₁ s'assoleix a partir d'un complex metàl·lic del dianió dicarbollur i PPh₃, en què es dona una migració d'un grup PPh₃ de l'esfera de coordinació del metall cap al clúster.⁴

De tots els carborans zwitteriònics del tipus 10-L-7,8-C₂B₉H₁₁ disponibles, s'ha descartat l'estudi dels compostos en què L és un grup amoni, perquè s'obté amb un rendiment màxim del 15 %, o un grup oxoni, perquè es considera una sal interna, és a dir, la forta separació de les càrregues positiva i negativa fa que sigui equivalent a una sal del dianió dicarbollur.²

3.1.1. Síntesi de carborans zwitteriònics que incorporen un grup sulfoni

De tots els mètodes disponibles per la síntesi d'aquests compostos que s'han explicat anteriorment, s'ha considerat que el procediment ii) n'és el més adequat. Aquest consisteix en la reacció en medi bifàsic toluè/aigua de [K][7,8-R₂-7,8-C₂B₉H₁₀], la base de Lewis L i CH₃CHO en medi àcid, segons l'esquema següent :



Esquema 3.1 Síntesi dels compostos 7,8-R₂-10-L-7,8-C₂B₉H₉

Aquest camí sintètic va ser descrit per Plešek *et al.*² i el van aplicar a la síntesi de derivats del dicarbollur amb una estructura simètrica, entre els quals es troben 10-SMe₂-7,8-C₂B₉H₁₁ (**2a**), 10-SEt₂-7,8-C₂B₉H₁₁ (**2b**) i 10-S(CH₂)₄-7,8-C₂B₉H₁₁ (**2c**) amb

rendiments del 84 %, 74 % i 78 %, respectivament. En aquest treball s'ha utilitzat el mateix procediment per a l'obtenció dels derivats amb estructura asimètrica 10-SEtPh-7,8-C₂B₉H₁₁ (**2d**), 7-Me-10-SMe₂-7,8-C₂B₉H₁₀ (**2e**), 7-Me-10-SEt₂-7,8-C₂B₉H₁₀ (**2f**), 7-SMe-10-SMe₂-7,8-C₂B₉H₁₀ (**2g**) i 7-SMe-8-Me-10-SMe₂-7,8-C₂B₉H₉ (**2h**), amb rendiments del 35 %, 63 %, 52 %, 82 % i 80 %, respectivament.

Tots els nous productes s'han caracteritzat per espectroscòpia d'infraroig, anàlisi elemental i ressonància magnètica nuclear de ¹H, ¹¹B i ¹³C. En els casos en que s'han obtingut monocristalls, s'ha determinat l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X.

¹H RMN

La ressonància més característica en l'espectre de ¹H RMN de **2a-h** és un senyal molt ample situat al voltant de -1.1 ppm (Taula 3.1), que s'ha assignat al protó pontal, situat al damunt de la cara oberta (veure a l'apartat de Figures). La bibliografia relacionada amb els carborans amb compensadors de càrrega en la posició 10 no fa esment de la ressonància assignada al protó pontal,² així que aquest és el primer cop en què s'estudia. La seva aparença és la d'un quadriplet poc definit degut a l'acoblament amb el B(10) del clúster. La posició on apareix aquest senyal en els compostos **2a-h** és força inusual si es té en compte que en la resta de *nido*-carborans es troba al voltant de -2.5 ppm (Taula 3.1).

<i>Compost</i>	δ_{B-H-B} (ppm)
2a	-1.17
2b	-1.26
2c	-1.19
2d	-0.98
2e	-0.97
2f	-1.07
2g	-0.92
2h	-0.72
1a	-3.37
[7,8-C ₂ B ₉ H ₁₂] ⁻	-2.90

Taula 3.1 Posició del protó pontal en l'espectre de ¹H-NMR per **2a-h** i altres *nido*-carborans.

La localització de la ressonància corresponent al protó pontal del clúster és útil degut a que el seu desplaçament químic és un indicador aproximat de la seva acidesa. Aquesta informació serà rellevant més endavant, quan es vulguin utilitzar aquests compostos com a lligands per formar complexos metàl·lics, ja que el primer pas del procés de complexació consisteix en arrencar aquest protó pontal per disposar de la cara oberta del clúster lliure. D'acord amb les dades anteriors, queda clar que el protó pontal dels compostos **2a-h** és més àcid que el d'altres *nido*-carborans tant compensats com no compensats.

La resta de senyals que apareixen en l'espectre de ^1H RMN són els dels grups units als carbonis de la caixa i els dels substituents del grup sulfoni, que permeten comprovar que el tioéter no ha sofert cap transformació al llarg de la reacció. D'entre tots aquests senyals, s'ha de destacar la complexitat dels pics corresponents als grups $-\text{CH}_2-$ dels compostos **2b-d** i **2f**. Es distingeix un acoblament geminal (≈ 13 Hz) degut a la no-equivalència magnètica dels protons metilènics. Per tant no pot existir inversió en el grup sulfoni, ja que aquesta faria equivalents els dos protons dels grups $-\text{CH}_2-$ i eliminaria l'acoblament geminal.

^{11}B RMN

Els senyals dels espectres de ^{11}B RMN apareixen entre -10.6 i -36.9 ppm, un marge típic per a clústers de tipus *nido*. L'assignació dels senyals a cadascun dels àtoms de bor pels compostos **2a-c** ja ha estat realitzat prèviament en bibliografia mitjançant experiments COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}-^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$,² amb aquest sistema s'han assignat les posicions de **2d-f**.

Difracció de raigs X

Tot i que alguns dels complexos **2a-g** ja havien estat sintetitzats i caracteritzats per tècniques espectroscòpiques amb anterioritat, en cap cas s'havia confirmat la seva estructura per difracció raigs X. S'han aconseguit fer créixer monocristalls adequats per resoldre l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X dels complexos **2a** (Figura 3.1), **2c** (Figura 3.2) i **2g** (Figura 3.3).

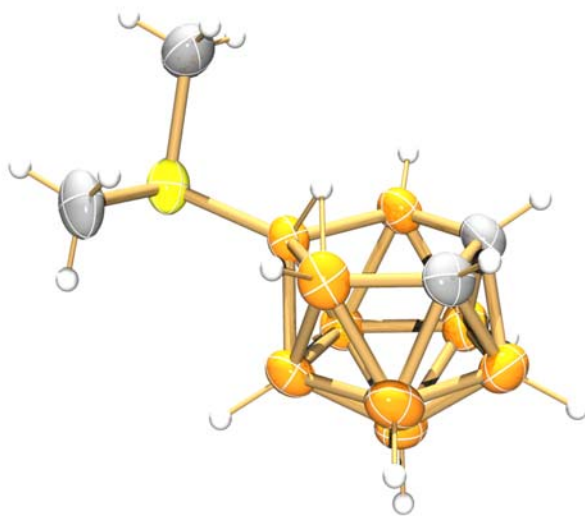


Figura 3.1 Estructura cristal·lina de **2a**

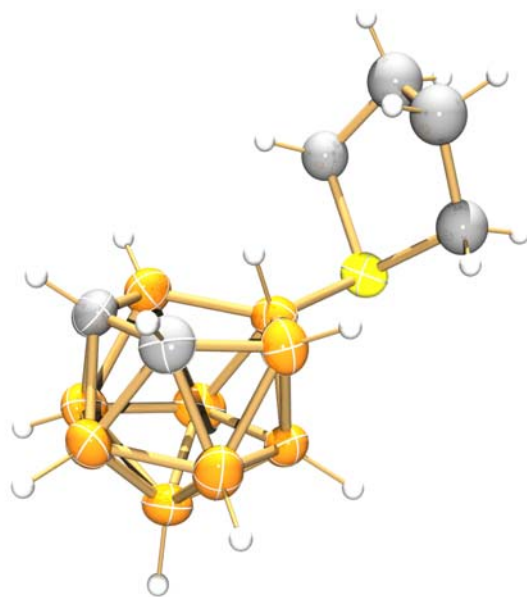


Figura 3.2 Estructura cristal·lina de **2c**

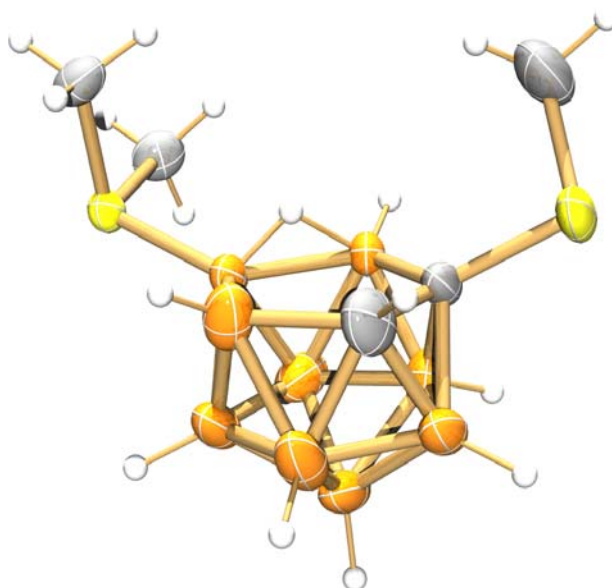


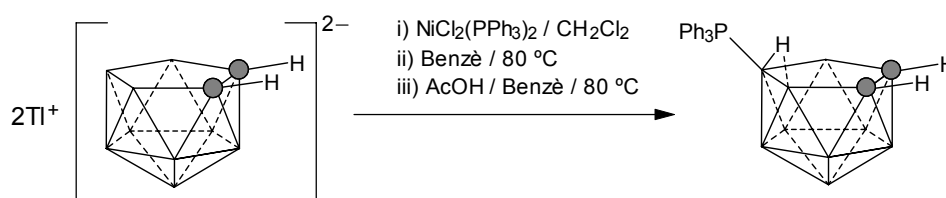
Figura 3.3 Estructura cristal·lina de **2g**

Les tres dades cristal·logràfiques confirmen l'estructura proposada pels carborans **2a-g** a partir de les dades espectroscòpiques, consistent en la d'un clúster *nido* amb el grup sulfoni unit al B(10).

3.1.2. Síntesi de carborans zwitteriònics que incorporen un grup fosfoni

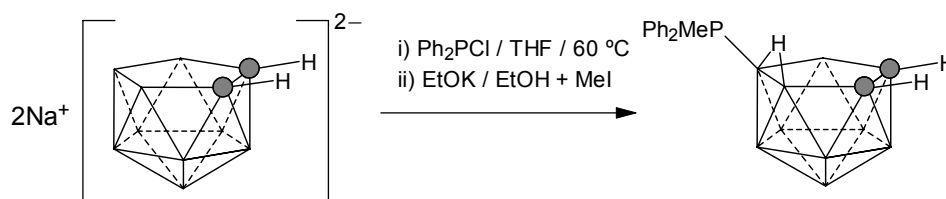
S'han sintetitzat dos carborans zwitteriònics d'aquest tipus, 10- PPh_3 -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (**3a**) i 10- PPh_2Me -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (**3b**). Tot i la semblança estructural entre ambdós compostos, la seva síntesi es realitza per mètodes totalment diferents.

La única síntesi coneguda del compost **3a** consisteix en tres reaccions consecutives. Primer se sintetitza el complex 3,3-(PPh_3)₂-3,1,2- $\text{NiC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ per reacció de la sal de tal·li del dicarbollur, $\text{Tl}_2[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$, amb $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. El complex anterior es sotmet a reflux en benzè, donant-se la migració d'un grup PPh_3 cap al clúster per donar 3-H-3- PPh_3 -8- PPh_3 -3,1,2- $\text{NiC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$; el qual es destrueix a reflux en àcid acètic glacial, segons l'esquema següent⁴:



Esquema 3.2 Síntesi del compost 10- PPh_3 -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (**3a**)

La síntesi del compost **3b** s'aconsegueix en dos passos a partir del dianió dicarbollur $[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$ (Esquema 3.3). En la primera etapa, s'incorpora un grup Ph_2HP^+ al B(10) per reacció amb ClPPh_2 i posterior protonació; finalment es metila el grup fosfoni amb MeI en medi bàsic per donar **3b**.⁵



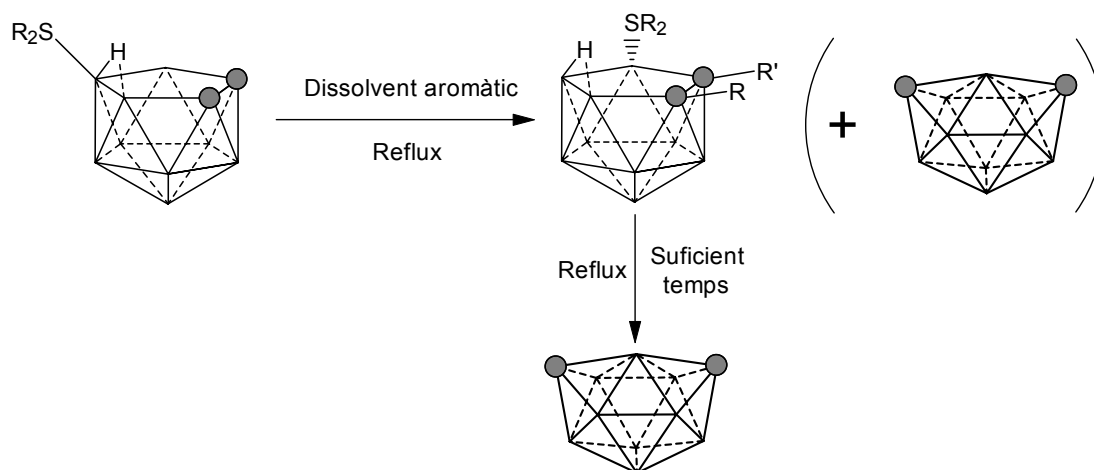
Esquema 3.3 Síntesi del compost 10- PPh_2Me -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (**3b**)

Els compostos **3a-b** han estat caracteritzats per mètodes espectroscòpics i se n'ha resolt llur estructura cristal·lina en la bibliografia.^{4,5}

3.1.3 Termòlisi dels carborans zwitteriònics

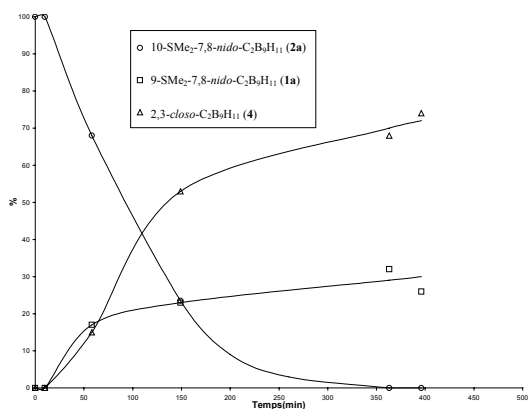
És un fet conegut en la química dels borans i heteroborans que no sempre l'espècie amb què es treballa és la que posseeix l'estructura més estable de la família. Això és degut a la gran varietat d'isòmers possibles per a una determinada fórmula empírica. Per tant, sempre s'ha de contemplar la possibilitat que en tractar els compostos obtinguts en dissolvents a reflux es puguin donar processos d'isomerització que condueixin a una espècie termodinàmicament més estable.

S'ha estudiat el comportament dels carborans **2a-c** a temperatura de reflux en diferents dissolvents inerts. S'ha observat la transformació al seu corresponent isòmer en posició 9 (**1a-c**) i a l'espècie 2,3-*closo*-C₂B₉H₁₁ (**4**) en diferents proporcions en funció de la temperatura de reflux i del temps de reacció (Esquema 3.4).

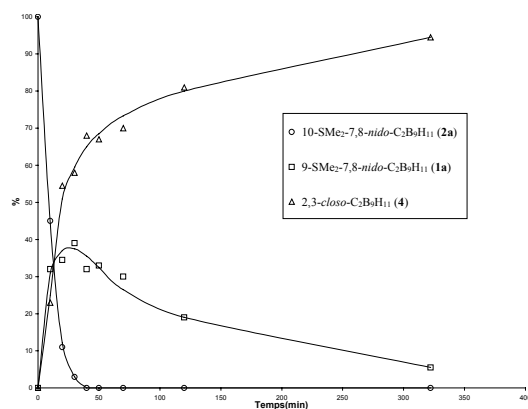


Esquema 3.4 Termòlisi dels compostos **2a-c**

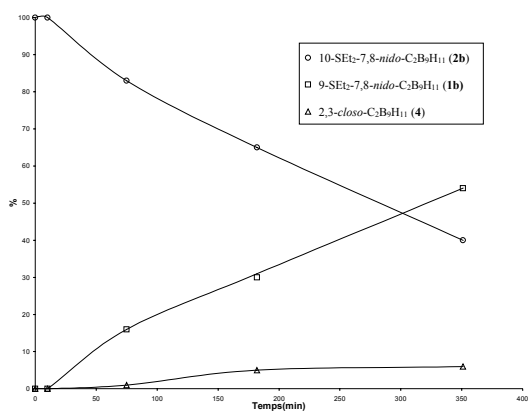
Els dissolvents inerts escollits són de naturalesa aromàtica : xilè ($P_{eb} \approx 140$ °C) i mesitilè ($P_{eb} = 163$ °C), a fi de determinar únicament la influència de la temperatura. En cap cas s'han separat i aïllat les espècies formades, sinó que s'ha seguit l'evolució de la reacció a través de $^{11}B\{^1H\}$ RMN. En el Gràfic 3.1 es mostren les corbes de les cinètiques de les reaccions que s'han obtingut.



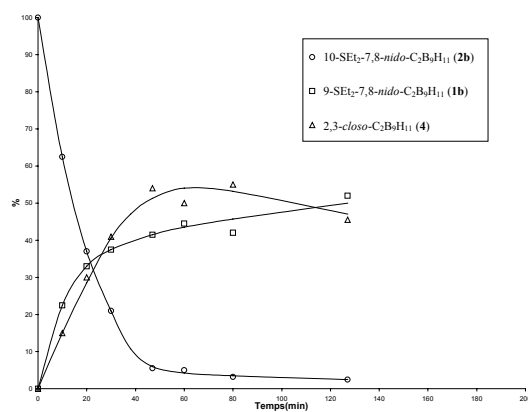
a) 1 / Xilè



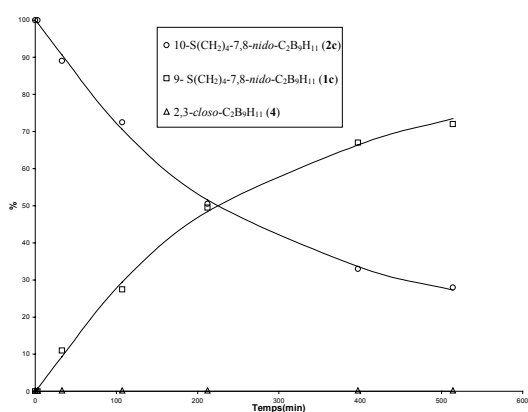
b) 1 / Mesitilè



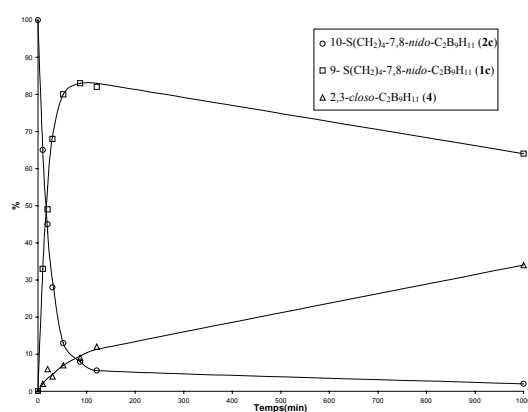
c) 2 / Xilè



d) 2 / Mesitilè



e) 3 / Xilè



f) 3 / Mesitilè

Gràfic 3.1 Reacció de termòlisi dels carborans 2a-c en xilè i mesitilè

Les corbes anteriors mostren que l'isòmer 10-SR₂-7,8-C₂B₉H₁₁ (**2**) és cinèticament estable, però que a una certa temperatura evoluciona cap a l'isòmer termodinàmicament més estable 9-SR₂-7,8-C₂B₉H₁₁ (**1**). Aquest últim, a temperatures suficientment altes és susceptible de sofrir la pèrdua del grup SR₂, fet que equival a oxidar el clúster ocasionant, per tant, el tancament de la caixa per donar l'espècie *closo* **4**. Amb les experiències realitzades no es pot concloure si l'isòmer **2** també pot sofrir aquesta eliminació, o bé si és imprescindible una prèvia isomerització a l'isòmer **1**.

En la introducció s'explicava que, dins de la família dels carborans zwitteriònics, l'isòmer 10-L-7,9-C₂B₉H₁₁ havia estat poc estudiat per la poca accessibilitat del seu precursor 2,3-*closo*-C₂B₉H₁₁ (**4**). Fins al moment, la seva obtenció era laboriosa i consistia en la termòlisi a 300 °C en atmosfera inert del complex [(C₂B₉H₁₁)₂Ni], amb un rendiment final del 41 %.⁶ El mètode descrit ofereix una via alternativa més senzilla, la qual dóna rendiments pel clúster **4** propers al 100 % en efectuar la termòlisi del carborà **1** en mesitilè.

3.1.4 Carborans zwitteriònics monoaniònics

La gran majoria dels exemples previs de complexació de carborans zwitteriònics monoaniònics amb metalls parteixen del carborà zwitteriònic **1a**.^{2,3,7,8,9,10,11} La seva complexació requereix l'eliminació de l'hidrogen pontal, a fi de disposar de la cara oberta del clúster lliure. La forma com s'aconsegueixi arrencar aquest protó permet diferenciar clarament dos mètodes per la síntesi d'aquests metal·lacarborans.

El primer d'ells parteix de les sals de tal·li $[Tl][9-SMe_2-7,8-C_2B_9H_{10}]$, les quals alliberen l'anió **1a** amb facilitat en presència de clorurs per precipitació del $TlCl$.¹⁰ Tanmateix, la toxicitat de les sals de tal·li desaconsella la utilització d'aquest mètode en favor d'altres menys perillosos.

D'altra banda, es pot donar la desprotonació directa del carborà zwitteriònic amb una base adequada. Les bases més utilitzades són l'hidrur sòdic (NaH) en THF a reflux o bé l'hidròxid potàssic (KOH) trossejat en CH_2Cl_2 .^{4,7,9,11} És evident que en ambdós casos es tracta de desprotonacions en fase heterogènia, de manera que s'ha d'utilitzar un important excés de base que requereix d'una separació posterior.

Ja fa alguns anys en el nostre grup s'havia usat una altra base forta, el *tert*butòxid potàssic (*t*-BuOK), per la desprotonació del *nido*-carborà.¹² Aquesta base presenta el gran avantatge de permetre desprotonar el lligand i complexar-lo amb un metall en el mateix baló de reacció, sense necessitat de separar la base un cop efectuada la desprotonació. S'ha volgut aplicar aquest mètode en la desprotonació dels carborans **2a-h** emprant la combinació *tert*butòxid potàssic (*t*-BuOK) en dissolvents alcohòlics.

En la Figura 3.4a es mostra a tall d'exemple els espectres obtinguts en l'aplicació d'aquesta combinació al compost **2a**. La Figura 3.4a mostra els espectres de ^{11}B i $^{11}B\{^1H\}$ RMN de **2a** en etanol, on es pot localitzar el protó pontal, per l'acoblament de $^1J(B, H) = 75$ Hz que presenta el senyal situat -25.8 ppm (B(10)). En afegir la base, la variació en el perfil de l'espectre és considerable (Figura 3.4b); s'observa un senyal a -15.4 ppm que es manté invariable en acoblar-lo al protó i que correspon al mateix B(10) que ara ja no es troba unit a cap hidrogen. El nou perfil dels espectres, amb un senyal a camp molt alt, també confirma l'arrencament del protó pontal; aquest tipus d'espectre és el típic de clústers *nido* amb la cara oberta lliure, en el

qual el B(1) ha sofert un desplaçament d'unes 10 ppm cap a camp més alt i el B(10) cap a camp més baix per l'efecte de l'augment en una unitat de la càrrega negativa en la cara oberta.¹³

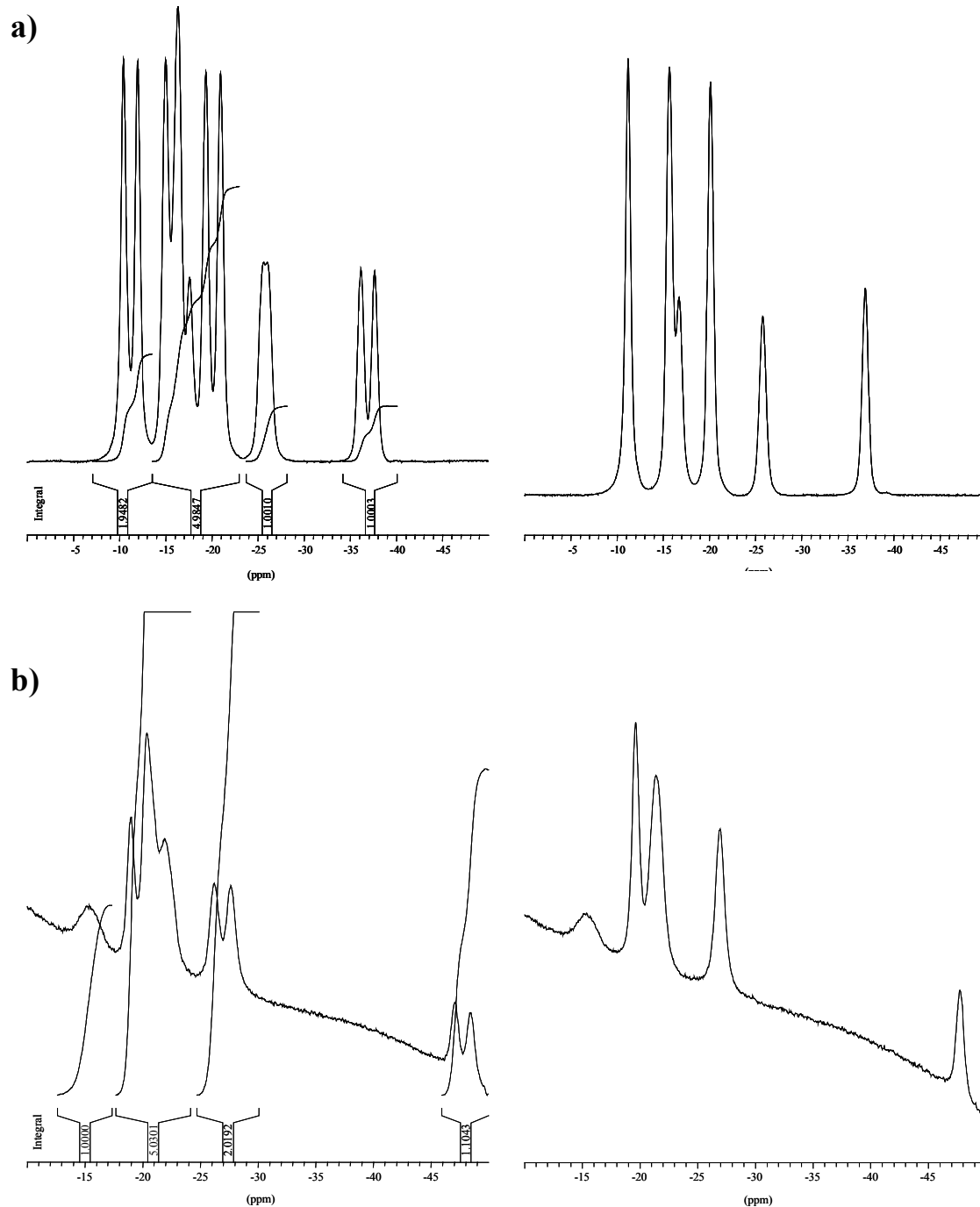


Figura 3.4 Espectres de ^{11}B i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN de a) **2a**, b) **2a** tractat amb *t*-BuOK/EtOH

L'intent de desprotonació del seu anàleg en posició 9 (**1a**) en les mateixes condicions de reacció no dóna resultats positius. Anteriorment ja s'ha mostrat que el protó pontal dels isòmers en posició 10 és substancialment més àcid que el d'altres *nido*-carborans, essent aquest el motiu principal pel que s'hagi pogut elegir unes condicions més suaus per desprotonar-los.

3.2 Complexació dels carborans zwitteriònics amb metalls

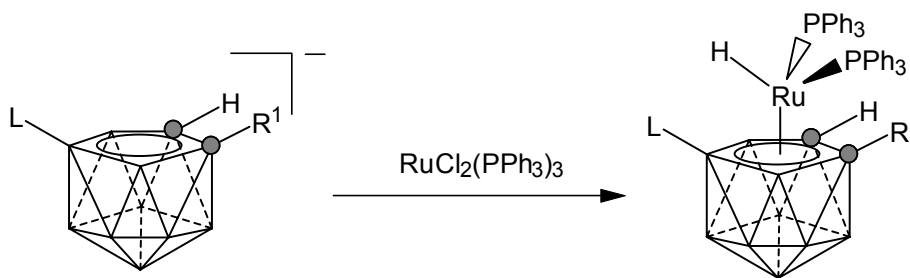
3.2.1 Complexos semi-sandvitx

Es coneixen multitud de complexos metàl·lics que contenen o bé l'anió ciclopentadienur (Cp) o bé algun dels seus derivats (Cp*,...), entre els quals es troben molts catalitzadors coneguts.¹⁴ D'entre ells, el conjunt dels complexos de tipus semi-sandvitx tenen uns importants avantatges degut a les propietats de la complexació η^5 del Cp⁻: el lligand es manté fortament unit al metall al llarg del procés catalític i a més, bloqueja força llocs de coordinació creant llocs preferencials d'interacció del substrat amb el metall.

El dianió dicarbollur [C₂B₉H₁₁]²⁻ té moltes semblances tant estructurals com electròniques amb l'anió ciclopentadienur, de manera que també mostra aquesta capacitat de complexació η^5 . Tanmateix, la tendència del lligand dicarbollur a establir estats d'oxidació alts en el metall que complexa dificulta l'aplicació dels seus complexos en catàlisi. Una de les finalitats de la síntesi dels carborans monoaniònics, és la de disposar de lligands més similars al ciclopentadienur, pel que fa a l'hàbit de complexació i la càrrega global; però que aportin propietats interessants i noves aprofitant les característiques singulars dels clusters de carborà.

• Complexos de ruteni

La reacció dels carborans **2a-f** i **3a-b** amb *t*-BuOK i el complex metàl·lic [RuCl₂(PPh₃)₃] (1.5:1.5:1) a 50 °C durant 30 minuts en EtOH porta a l'obtenció de sòlids grocs formulats com [3-H-3,3-(PPh₃)₂-8-SRR'-1-R¹-3,1,2-RuC₂B₈H₉] (**21a-f**) i [3-H-3,3-(PPh₃)₂-8-PR₂R'-3,1,2-RuC₂B₈H₉] (**31a-b**) amb rendiments al voltant del 90 % respecte al complex metàl·lic de partida (Esquema 3.5).

Esquema 3.5 Síntesi dels complexos **21a-f** i **31a-b** **^{11}B RMN**

Les ressonàncies dels espectres de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN estan compreses entre 0.0 i -26.3 ppm, una zona que correspon habitualment a clústers de tipus *closo*. El senyal situat a camp més baix s'atribueix a l'àtom de bor que conté el grup compensador de càrrega, ja que és l'únic que no es desdobra en l'espectre de ^{11}B RMN en els complexos **21a-f**. En els compostos **31a-b**, el senyal corresponent a aquest bor és fàcilment assignable perquè és l'únic que es presenta en forma de doblet a l'espectre de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN, com a conseqüència de l'acoblament amb el fòsfor que porta unit ($^1J(\text{B}, \text{P}) \approx 130$ Hz).

 ^1H RMN

La zona negativa de l'espectre mostra únicament un senyal situat al voltant de -11 ppm, el qual s'atribueix a la presència d'un hidrur en la molècula, previsiblement en forma d'enllaç Ru-H. Aquestes ressonàncies s'acoblen amb els àtoms de fòsfor presents en la molècula, de manera que es presenten en la forma d'un triplet pels complexos simètrics **21a-c** ($^2J(\text{P}, \text{H}) = 33\text{-}34$ Hz), com un triplet de doblets pels complexos simètrics amb fosfoni **31a-b** ($^2J(\text{P}, \text{H}) = 33$ Hz i $^3J(\text{P}, \text{H}) = 11\text{-}12$ Hz) i com un doblet de doblets pels complexos **21d-f** ($^2J(\text{P}, \text{H}) = 40$ Hz i $^2J(\text{P}, \text{H}) = 30$ Hz). Finalment, l'absència de qualsevol altre tipus de senyal en aquesta zona de l'espectre exclou tant l'existència d'interaccions B-H-Ru com d'enllaços B-H-B degudes al protó pontal, essent això compatible amb una complexació η^5 a través de la cara oberta.

És de destacar el fet que el complex final mostra la presència d'un hidrur tot i que el complex metàl·lic de partida és un clorur de ruteni. En la bibliografia apareixen descrits alguns sistemes que contenen un clorur de ruteni en què el clorur és convertit en hidrur o deuterur. Concretament, els sistemes CpRuL_2Cl i $\text{Cp}^*\text{RuL}_2\text{Cl}$, d'estructura similar a **21a-f** i **31a-b**, es poden transformar a CpRuL_2H i $\text{Cp}^*\text{RuL}_2\text{H}$ en metanol/metòxid a reflux (65 °C) durant 8 i 24 hores, respectivament, amb rendiments al voltant del 70 %. En el cas dels rutenacarborans **21a-f** i **31a-b** es proposa un camí de reacció que consistiria en la formació d'una primera espècie que encara mantindria el lligand clorur, la qual reaccionaria ràpidament a la temperatura de reacció (50 °C) per donar el corresponent complex que conté l'hidrur. Tanmateix, aquestes espècies intermèdies no s'han pogut aïllar presumiblement degut a que la reacció d'intercanvi clorur-hidrur tindria una cinètica molt ràpida.

^{31}P RMN

Els espectres de ^{31}P RMN mostren una distribució de senyals que concorda amb l'esperada segons els elements de simetria que presenta la molècula. Així, en els complexos simètrics **21a-c** i **31a-b**, s'observa un doblet degut a l'acoblament amb l'hidrur ($^2J(\text{P}, \text{H}) \approx 33$ Hz); mentre que en la resta es presenta com un doblet de doblets amb $^2J(\text{P}, \text{H})$ entre 30-40 Hz i $^2J(\text{P}_a, \text{P}_b)$ entre 25-30 Hz.

S'han enregistrat els espectres a baixa temperatura pels complexos simètrics (**21a-c** i **31a-b**) a fi d'estudiar la barrera rotacional del grup $\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2$ sobre la cara pentagonal del clúster. Els espectres dels complexos **21a-c** es mantenen invariants des de 25 °C fins a -95 °C, mentre que en els complexos **31a-b** es dona una transició del sistema d'espins A_2 a un AB amb una temperatura de coalescència de -60 °C. Les experiències a baixa temperatura mostren que la substitució del grup SR_2 pel grup PRPh_2 es genera un considerable augment de l'impediment estèric en l'entorn del metall.

Difracció de raigs X

Tot i la inestabilitat que mostren les dissolucions de **21a** a l'aire, s'ha aconseguit resoldre la seva estructura cristal·lina a partir dels monocristalls formats de la lenta evaporació d'una dissolució del complex en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexà}$ (1:1) sota nitrogen (Figura

3.5). Les dades mostren que la cel·la elemental consisteix en **21a** i una molècula de CH_2Cl_2 , tanmateix el dissolvent no es troba representat en la figura següent per a una major claredat.

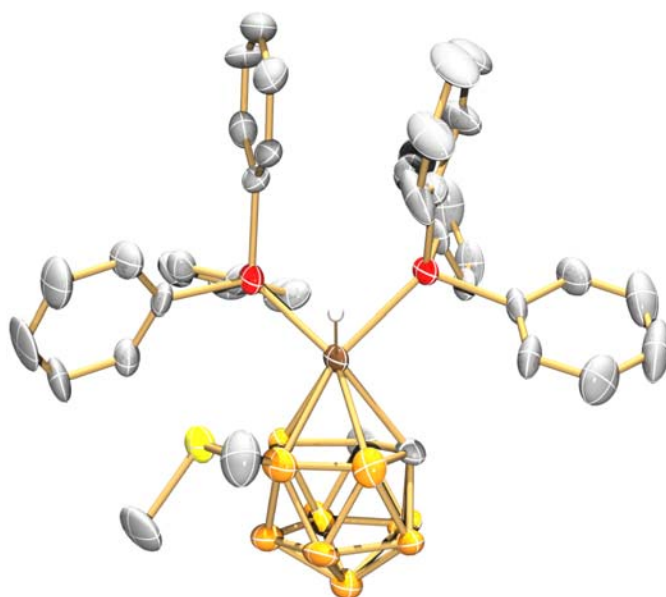


Figura 3.5 Estructura cristal·lina de **21a-CH₂Cl₂**

El complex **31a** també s'ha cristal·litzat en forma de monocristalls per la lenta evaporació d'una dissolució del complex i un excés de PPh_3 en CH_2Cl_2 /hexà (1:1) sota corrent de nitrogen (Figura 3.6).

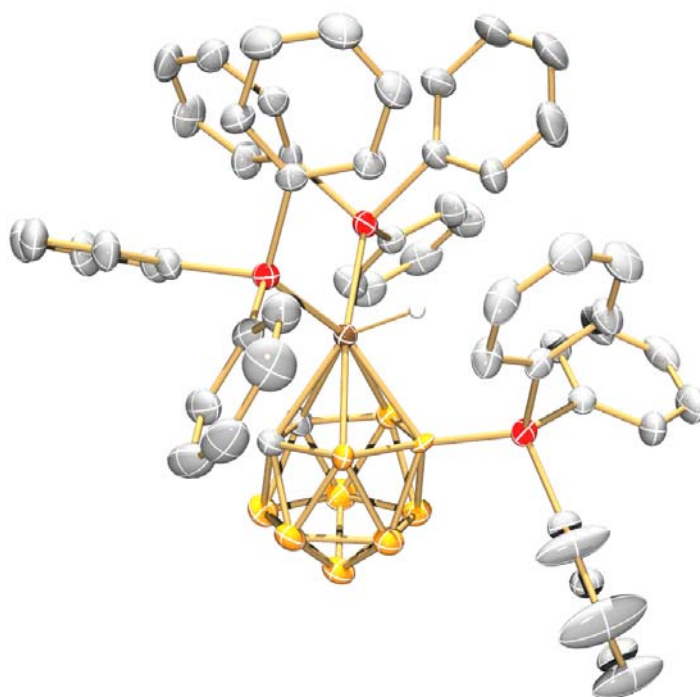
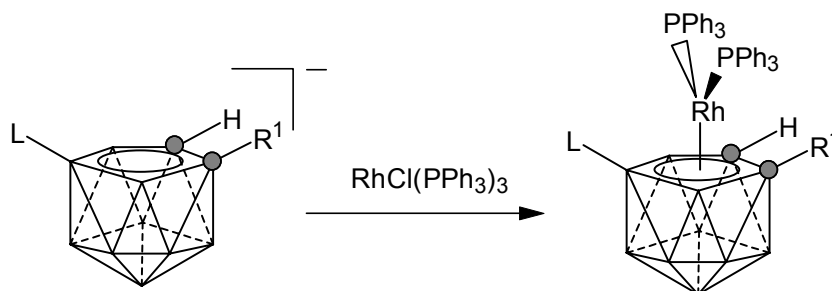


Figura 3.6 Estructura cristal·lina del complex **31a**

L'orientació relativa del grup "Ru(H)(PPh₃)₂" respecte al clúster en les estructures cristal·lines de **21a**·CH₂Cl₂ i de **31a** dóna una idea de l'impediment estèric que el substituent compensador de càrrega (SMe₂ i PPh₃, respectivament) produeix sobre el centre metàl·lic. En aquest sentit, l'angle que formen entre si les projeccions dels enllaços Ru-H i Ru-B(8) sobre la cara oberta és clarament superior en el complex **21a** que en el **31a** (57° vs. 17°); la conformació més afavorida en el complex **31a** és la que correspon a l'enllaç Ru-H dirigit cap a l'enllaç B(8)-P, situant els lligands PPh₃ el més allunyats possible entre si. En conclusió, les experiències de RMN a baixa temperatura i les dades cristal·logràfiques concorden amb el fet que l'impediment estèric que crea el grup PPh₃ és superior al del grup SMe₂, tant pel nombre (3 vs 2) com pel volum (Ph vs Me) dels substituents.

• Complexos de rodi

El mètode de síntesi per als complexos de rodi és molt similar a la utilitzada per la síntesi dels complexos de ruteni. La reacció dels carborans zwitteriònics **2a-f** i **3a** desprotonats utilitzant *t*-BuOK/EtOH, amb el complex metàl·lic [RhCl(PPh₃)₃] (1:1) durant 3 hores condueix a l'obtenció de [3,3-(PPh₃)₂-8-L-1-R¹-3,1,2-RhC₂B₈H₉] (**22a-f**) i [3-H-3,3-(PPh₃)₂-8-PPh₃-3,1,2-RuC₂B₈H₉] (**32a**) amb rendiments al voltant del 80 % (Esquema 3.6).



Esquema 3.6 Síntesi dels complexos **22a-f** i **32a**

¹¹B RMN

Els senyals dels espectres de ¹¹B{¹H} RMN estan compresos entre 2.0 i -24.0 ppm, zona en la qual apareixen generalment en els clústers de tipus *closo*. Com en el cas dels complexos de ruteni, el senyal de l'àtom de bor que conté el grup compensador de càrrega és fàcilment localitzable, ja que no es desdobra en l'espectre de ¹¹B RMN, i que correspon al situat a camp més baix.

^{31}P RMN

Els espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN pels compostos simètrics consisteixen en un doblet amb $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 192$ Hz en **22a-c** i $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 206$ Hz en **32a**. Mentre que els compostos asimètrics **22e-f**, mostren dos doblets de doblets amb $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P})$ entre 180-202 Hz i $^2\text{J}(\text{P}_a, \text{P}_b)$ d'aproximadament 45 Hz. Finalment, el complex asimètric **22d** presenta només un doblet, espectre que seria d'esperar en un compost simètric. Per trobar una explicació a aquest fenomen es van enregistrar els espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a baixa temperatura. L'espectre de ^{31}P RMN del complex **22d** a la temperatura de -90 °C consisteix en dos doblets de doblets, compatibles amb un sistema d'espins AA'M. Aquestes experiències són compatibles amb l'efecte de la rotació del grup $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2$ sobre la cara oberta del clúster, aparentant un sistema d'espins A_2M a temperatura ambient, quan la rotació és totalment lliure.

Difracció de raigs X

El complex **22a** s'ha cristal·litzat per la lenta evaporació del CH_2Cl_2 d'una dissolució de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ amb un excés de PPh_3 . La resolució de l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X mostra la inclusió d'una molècula de CH_2Cl_2 en la cel·la unitat, tot i que s'ha omès en la Figura 3.7.

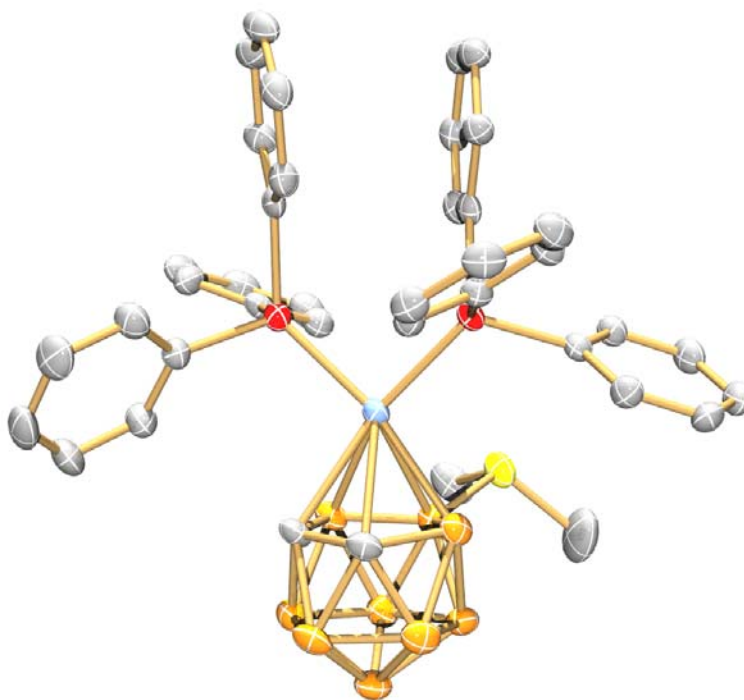


Figura 3.7 Estructura cristal·lina de **22a·CH₂Cl₂**

D'una manera similar a la síntesi dels compostos **22a-f**, la reacció del lligand **2a** amb el complex metàl·lic $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$ porta a l'obtenció del producte $[\text{3,3-cod-8-SMe}_2\text{-3,1,2-RhC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ (**23a**) amb un rendiment del 53 %.

Els seus espectres de ^1H , ^{11}B i ^{13}C RMN indiquen que **23a** presenta una simetria C_s . A més, les posicions dels senyals en l'espectre de ^{11}B RMN en el marge entre 3.2 a -25.0 ppm indiquen una estructura *closo* pel complex. La confirmació final de l'arquitectura del complex la dona la resolució de la seva estructura cristal·lina per difracció de raigs X d'un monocristall obtingut d'una dissolució en acetona/THF/MeOH/Heptà (Figura 3.8).

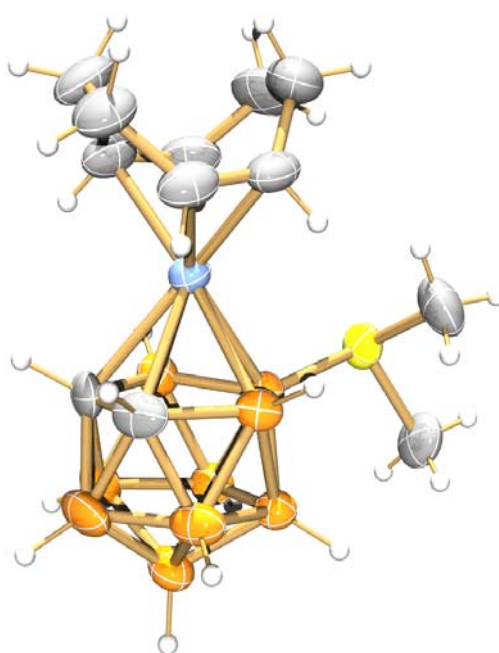


Figura 3.8 Estructura cristal·lina de **23a**

Els complexos de rodi **22a-d** presenten una reactivitat singular amb compostos policlorats. S'ha observat que les dissolucions de **22a-d** en CHCl_3 o CCl_4 evolucionen per donar els compostos **22A-D** amb rendiments quantitatius. Per la seva banda, les solucions del complex **23a** en dissolvents clorats són perfectament estables.

S'ha resolt l'estructura cristal·lina de **22A** a partir dels monocristalls obtinguts d'una dissolució de CHCl_3 (Figura 3.9). El complex cristal·litza acompanyat d'una molècula de dissolvent, tot i que s'ha exclòs de la figura. Les dades cristal·logràfiques revelen que es tracta d'un complex de Rh^{III} que ha incorporat dos àtoms de clor que presumiblement provenen del dissolvent.

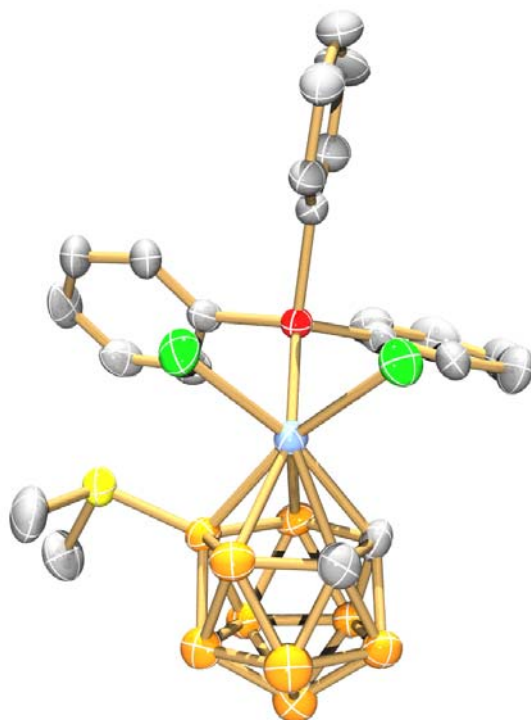
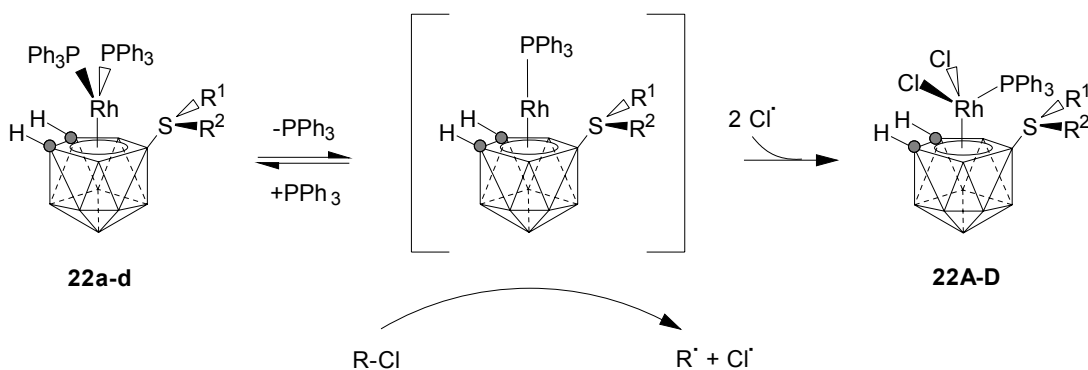


Figura 3.9 Estructura cristal·lina del complex **22A·CHCl₃**

L'evolució dels complexos **22a-d** en dissolvents clorats s'ha estudiat en profunditat prenent el complex **22a** com a model. S'ha seguit la transformació de **22a** a **22A** en CDCl₃ per ³¹P, ¹¹B, ¹H i ¹³C RMN; s'ha estudiat la velocitat de l'evolució de **22a** en diferents dissolvent clorats i l'efecte de la presència de PPh₃ lliure en el medi. Finalment, s'han trobat indicis d'un possible mecanisme radicalari, de manera que s'han analitzat dissolucions de **22a** en CHCl₃ en presència de captadors de radicals amb la tècnica de l'EPR. Els resultats han confirmat la participació d'intermedis radicalaris, d'entre els quals se n'ha identificat l'espècie [•]CHCl₂, provinent del trencament homolític del CHCl₃. Totes les dades aportades per les experiències descrites van permetre proposar el mecanisme presentat en l'Esquema 3.7 :



Esquema 3.7 Mecanisme proposat per l'evolució de **22a-d** en dissolvents halogenats

En aquest mecanisme, el primer pas consisteix en un equilibri de dissociació d'un lligand PPh_3 del complex de partida **22a-d** per donar un complex de 16 electrons. En aquest punt es dona el trencament homolític d'un enllaç C-Cl del dissolvent clorat, procés que és promogut pel rodacarbonà insaturat. Finalment, cada molècula de complex intermedi de Rh captura dos radicals Cl^\bullet prèviament formats, concomitant amb l'oxidació del centre metàl·lic de Rh^{I} a Rh^{III} . En base a aquest mecanisme proposat, el complex **23a** no reacciona amb els dissolvents clorats degut a la naturalesa quelatant del lligand cod.

La bibliografia mostra que els metal·locens de Rh^{I} amb estructura anàloga a la dels complexos **22a-d** s'han utilitzat com a activadors d'enllaços C-X (X=halogen) i C-H.¹⁵ Aquesta activació s'assoleix mitjançant la coneguda reacció d'addició oxidant del compost halogenat al metal·locè de Rh^{I} . S'ha realitzat una recerca bibliogràfica exhaustiva i no s'han trobat exemples de metal·locens de Rh^{I} que hagin mostrat un comportament similar al que es dona en el cas dels rodacarbonans **22a-d**. De fet, tal com s'esmenta en els punts 1.5.2 i 1.5.3 de la Introducció, aquest mecanisme radicalari en què es dona la transferència d'un àtom X d'un compost halogenat a un centre metàl·lic creant un radical alquílic (R^\bullet), és el procés en què es basen l'addició de Kharasch i la polimerització ATRP. Cal recordar, tanmateix, que en els cicles catalítics d'aquestes dues reaccions, el metall pateix una oxidació monoelectrònica en el procés de transferència, mentre que en els complexos **22a-d** l'oxidació és bielectrònica (de Rh^{I} a Rh^{III}). Aquest fet insinua que en l'aplicació dels complexos **22a-d** com a catalitzadors en l'addició Kharasch i polimerització ATRP d'olefines, es poden trobar un comportament i unes propietats interessants.

3.2.2 Complexos tipus sandvitx

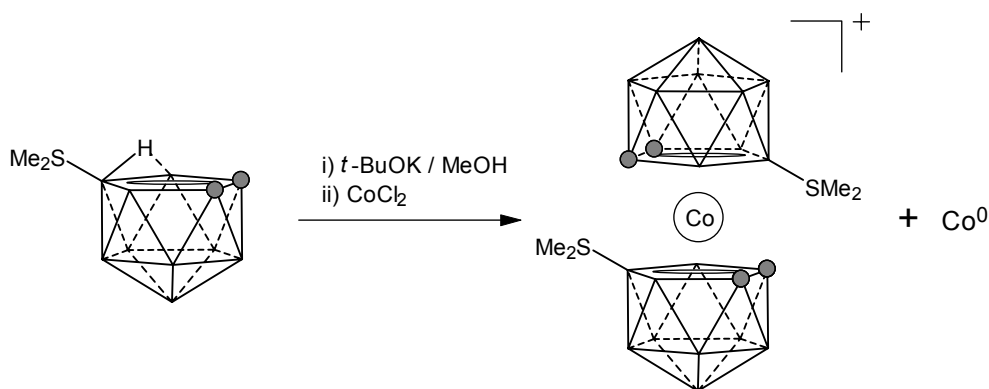
Una de les característiques que presenta el dianió dicarbollur similars a les del ciclopentadienur (Cp) és la capacitat de formar complexos metàl·lics de tipus sandvitx. De fet, el dianió dicarbollur presenta una gran quantitat de complexos d'aquesta mena, encara que dins de la química organometàl·lica no siguin tant coneguts com ho són els metal·locens.¹⁶ D'entre tots els metal·locarborans amb estructura sandvitx, se n'ha de destacar el $[(C_2B_9H_{11})_2Co]^-$, conegut com anió *cosa*, essent el més conegut i amplament estudiat.¹⁷

L'estudi dels complexos sandvitx gairebé no s'ha estès als derivats monoaniònics del dicarbollur. Únicament es troba descrita la síntesi i estudi de l'anàleg al ferrocè ($[(L-C_2B_9H_{10})_2Fe]$) i del catió ferrocini $[(L-C_2B_9H_{10})_2Fe]^+$;^{11a,b} així com la menció a la síntesi d'un complex de cobalt d'estructura $[(L-C_2B_9H_{10})_2Co]^+$, altament inestable.³

En aquest treball s'ha desenvolupat un mètode de síntesi dels complexos metàl·lics de tipus sandvitx amb carborans zwitteriònics monoaniònics, el qual es basa en la reacció del carborà **2a** en la seva forma desprotonada amb un complex del metall acompanyat d'anions clorurs desplaçables i de lligands adequats. Inicialment aquest estudi s'ha fet només amb el lligand **2a**, de manera que es pugui conèixer el comportament i les propietats d'aquests complexos, i més endavant s'extrapolà a la resta de lligands zwitteriònics.

La síntesi del complex tipus sandvitx amb cobalt es realitza a partir d'una solució metanòlica del carborà **2a** desprotonat amb *t*-BuOK, on s'hi addiciona el $CoCl_2$ anhidre. El compost sandvitx que s'obté és el $[3,3'-Co(8-SMe_2-1,2-C_2B_9H_{10})_2]^+$ (**24a**), que conté un àtom de Co^{III} com a centre metàl·lic, tot i que la font de metall utilitzada és el $CoCl_2$, un compost de Co^{II} . Aquest fet també succeeix en la síntesi de l'anió *cosa* ($[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$), en la qual es dona la desproporcionació del Co^{II} en el medi de reacció en Co^{III} i en Co metàl·lic, l'últim dels quals precipita en forma d'un pols negre fàcilment detectable (Esquema 3.8).^{16b}

El complex catiònic **24a** és parcialment soluble en aigua quan el contraió és el clorur, però precipita en presència d'anions voluminosos, com ara l'anió *cosa*, portant a l'obtenció de **24a**· $[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ amb un rendiment del 65 %.

Esquema 3.8 Síntesi de **24a** ^{11}B RMN / ^1H RMN

L'espectre de ^1H RMN de **24a**·[3,3'-Co(1,2- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$) $_2$] presenta dos senyals amples a 4.96 i 3.95 ppm, que s'atribueixen als $\text{C}_c\text{-H}$ de cadascun dels complexos sandvitx que formen el compost. La ressonància dels metils del grup SMe_2 apareix a 2.83 ppm en forma d'un singulet. Els senyals de l'espectre de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN de **24a**·[3,3'-Co(1,2- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$) $_2$] tenen una distribució 1:1:1:1:8:2:2:1:1, resultant del solapament dels espectres de cadascun dels ions. Tant el catió **24a** com l'anió *cosà* ([3,3'-Co(1,2- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$) $_2$] $^-$) són compostos de simetria C_s i amb una distribució de bandes en l'espectre $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN és 1:1:4:2:1.

Difracció de raigs X

El complex **24a**·[Cl], encara que no va ser aïllat i caracteritzat per mètodes espectroscòpics, s'ha cristal·litzat a partir d'una dissolució en EtOH i se n'ha resolt l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X. El complex cristal·litza amb una molècula d'EtOH, la qual s'ha eliminat de la Figura 3.10 per a més simplicitat.

L'estructura del complex **24a**·[Cl]·EtOH és molt semblant a les trobades en els derivats de l'anió cobalta-bis(dicarbollur), en les quals l'àtom de cobalt es troba aproximadament equidistant de tots els àtoms de les cares C_2B_3 de cadascun dels icosàedres. En aquest cas en concret, les distàncies Co-C ($2.052 \pm 0.002 \text{ \AA}$) són uns 0.05 Å més curtes que les Co-B ($2.107 \pm 0.022 \text{ \AA}$), indicant un lleuger allunyament de l'àtom de Co en direcció perpendicular a l'àtom de bor substituït (B(8)).

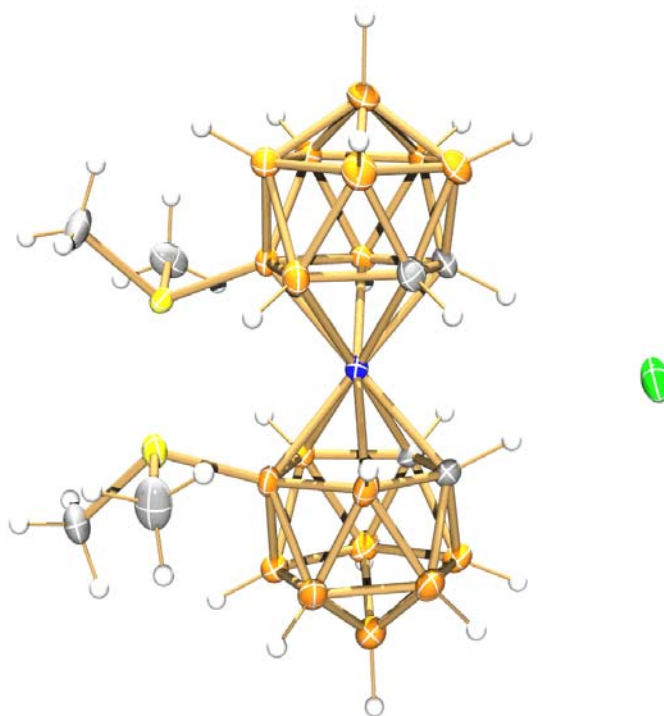


Figura 3.10 Estructura cristal·lina de **24a·[Cl]·EtOH**

En la bibliografia es troben molt pocs exemples de metal·lacarborans catiónics, però és un fet remarcable que tots ells presentin en comú la utilització de lligands amb grups compensadors de càrrega.^{3,10c,11a,18} El paper que la naturalesa d'aquests grups hi juga en l'estabilitat dels cations formats sembla important; per exemple, en la bibliografia hi ha descrita la síntesi del complex $[3,3'\text{-Co}\{4\text{-}(4\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\}_2]\text{[Cl]}$, amb un grup isonicotinat de metil com a compensador de càrrega, el qual es descompon en qualsevol intent d'aïllar-lo.³

La reducció del complex catiónic **24a** portaria a l'obtenció del corresponent complex de Co^{II} , $[3,3'\text{-Co}(8\text{-SMe}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**25a**), amb la mateixa estructura però amb una càrrega global neutra. Aquesta reducció s'aconsegueix amb un rendiment del 92 % per reacció d'una solució de **24a·[Cl]** en MeOH/H₂O amb una suspensió de Zn metàl·lic activat.

Experiències d'EPR en estat sòlid a 120 K confirmen que el complex **25a** obtingut és un complex paramagnètic, de manera que la seva caracterització per RMN és poc informativa. Es va resoldre la seva estructura cristal·lina a partir de monocristalls formats d'una dissolució en CH₂Cl₂/Hexà (Figura 3.11).

El complex **25a** manté l'estructura del seu precursor **24a**, però ara l'àtom de cobalt està més centrat entre les dues cares C_2B_3 , com ho demostren les distàncies entre l'àtom de cobalt i els àtoms de les cares obertes dels clústers entre 2.092 Å i 2.170 Å sense cap preferència particular.

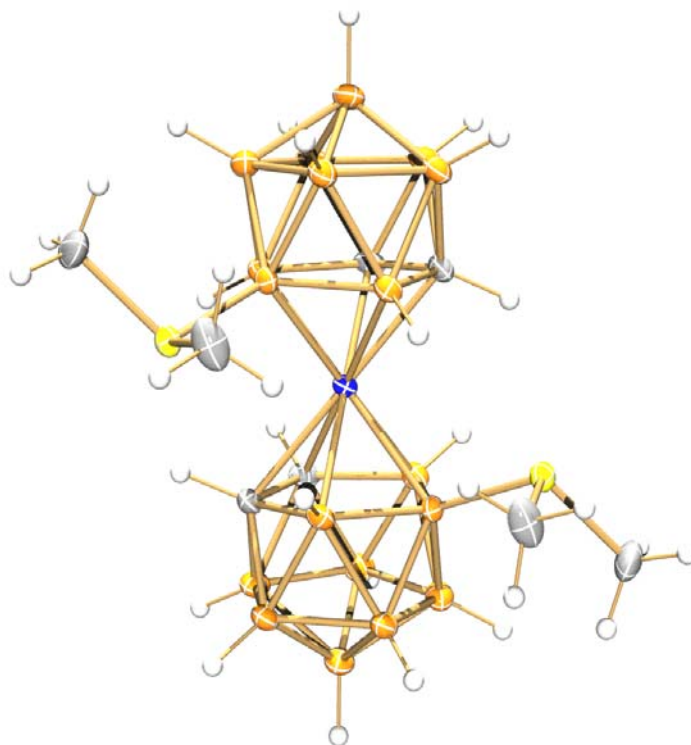


Figura 3.11 Estructura cristal·lina de **25a**

Una altra diferència significativa respecte al seu precursor de Co^{III} és la rotació relativa que han sofert els lligands, causant una major separació tant entre els dos grups SMe_2 com entre els àtoms de carboni dels clústers. Aquest efecte ja s'havia notat amb anterioritat en els complexos anàlegs derivats del dianió dicarbollur, en comparar l'estructura cristal·lina del complex *cosa*, $[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$, amb la de la corresponent forma reduïda, $[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$.¹⁹ En reduir el metall de Co^{III} a Co^{II} , s'havia observat una rotació relativa entre els dos lligands, passant de la conformació alternada en què els carbonis estan el més propers possible (conformació *cisoide*) a una altra conformació alternada en què els àtoms de carboni es troben el més allunyats possible (conformació *transoide*).¹⁹

Vista l'escassetat d'exemples de metal·lacarborans catiónics, s'ha contemplat la possibilitat d'utilitzar el catió **24a** com un element bàsic per a nous materials moleculars. Es coneixen un gran nombre de sals d'anions radicals com ara el 7,7,8,8-Tetracianoquinodimetà (TCNQ) o el 7,7,8,8-Tetracianoetilè (TCNE) que exhibeixen unes propietats físiques altament anisotròpiques, en particular un comportament metàl·lic quasi-monodimensional o unes propietats magnètiques.²⁰ El principi sobre el qual es recolzen aquestes noves propietats és la modulació de la interacció π entre els radicals orgànics. En aquest sentit, la geometria molecular del catió **24a** i l'existència en la seva estructura d'àtoms de sofre amb tendència a formar interaccions intermoleculars, el fan especialment interessant per a aquesta aplicació.

El complex **24a** sofreix una reducció reversible a **25a** a un E° de -0.35 V vs SCE (elèctrode saturat de calomelans) en acetonitril utilitzant Bu_4NPF_6 (0.1M) com electròlit. En conseqüència, el compost 7,7,8,8-Tetracianoquinodimetà (TCNQ), amb $E^\circ=+0.22$ V i $E^\circ=-0.33$ V, és una elecció adequada per formar una sal amb el complex **24a**.

La sal $\text{24a}\cdot[\text{TCNQ}]^{\bullet-}$ precipita en la forma d'un sòlid blau fosc per la combinació d'una solució del complex de Co^{II} **25a** en CH_2Cl_2 amb una altra de TCNQ en CH_2Cl_2 , amb un rendiment del 71 %. Es van aconseguir monocristalls adequats per la resolució de la seva estructura cristal·lina utilitzant CH_2Cl_2 com a dissolvent (Figura 3.12).

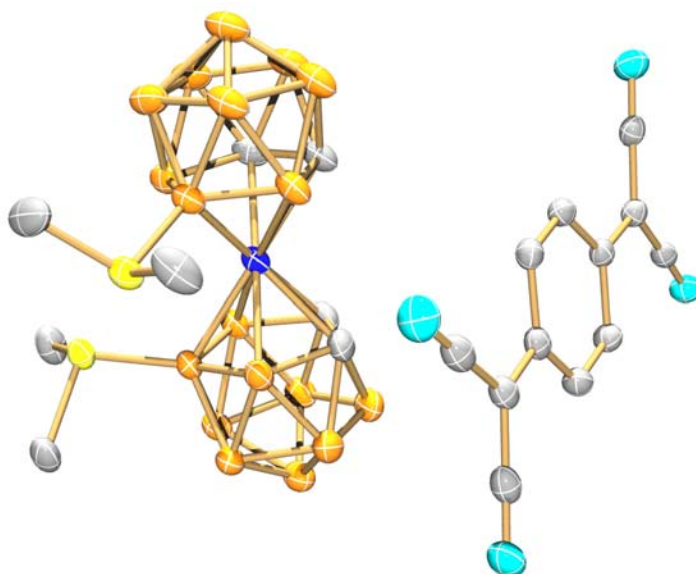


Figura 3.12 Estructura cristal·lina de $\text{24a}\cdot[\text{TCNQ}]^{\bullet-}$

Les distàncies intramoleculares de la molècula de TCNQ de la unitat molecular mostrada en la figura anterior ($d(\text{CN})= 1.148\text{-}1.156 \text{ \AA}$, $d(\text{C-CN})= 1.416\text{-}1.426 \text{ \AA}$, $d(\text{C-C}_{\text{ipso}})= 1.419\text{-}1.423 \text{ \AA}$), i la posició en l'espectre d'infraroig de la banda corresponent a la vibració $\nu(\text{CN})$ a 2176 cm^{-1} confirmen la naturalesa monoradicalària de l'espècie $\text{TCNQ}^{\bullet-}$.²¹

Cada fragment de TCNQ es troba unit a un catió per interaccions $\text{N}\cdots\text{S}$ curtes (distància $\text{N}(27)\cdots\text{S}(2a)$ de 3.151 \AA) (Figura 3.13). No s'observa cap tipus de pertorbació del grup CN que interacciona respecte del grup CN contigu, ni en la distància d'enllaç (distància $\text{C}(26)\text{-N}(27)$ de 1.148 \AA ; distància $\text{C}(24)\text{-N}(25)$ de 1.150 \AA) ni en l'angle d'enllaç (angle $\text{C}(23)\text{-C}(26)\text{-N}(27)$ de 179.3 ; angle $\text{C}(23)\text{-C}(24)\text{-N}(25)$ de 179.3). Això implica que les interaccions $\text{N}\cdots\text{S}$ són de naturalesa electrostàtica, amb una càrrega δ^- en el l'àtom de nitrogen del grup ciano i una δ^+ en el l'àtom de sofre del grup sulfoni.

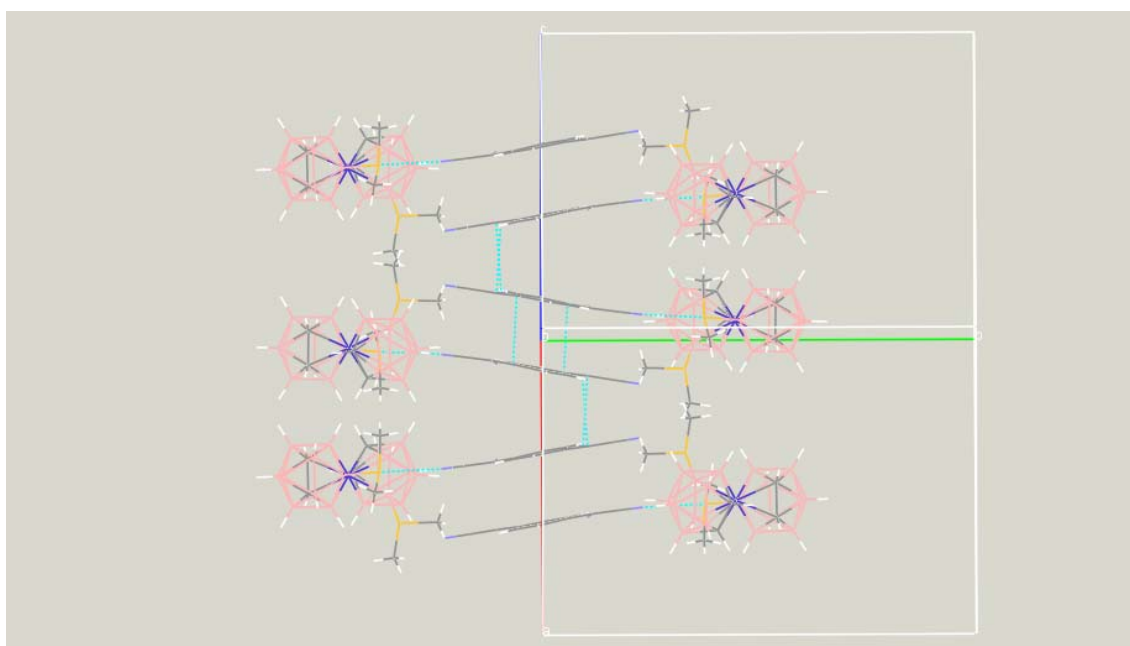


Figura 3.13 Diagrama d'empaquetament del compost $24a \cdot [\text{TCNQ}]^{\bullet-}$

La Figura 3.14 mostra la formació d'espècies $[(\text{TCNQ})_2]^{2-}$, a través d'un solapament anell-anell entre un radical $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ d'una unitat molecular amb un $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ d'una unitat molecular veïna. La distància interplanar entre les unitats TCNQ del dímer, entre 3.194 i 3.413 \AA , és comparable a l'observada amb les sals de $\text{TCNQ}^{\bullet-}$

amb metalls alcalins en les quals es dona aquest tipus de solapament (3.22-3.42 Å).^{20c} L'ordenament dels anions TCNQ^{•-} en el compost **24a**·[TCNQ]^{•-} és en forma de cadenes que s'estenen en la direcció de la diagonal de la cara formada pels eixos cristal·logràfics *a* i *b*. Les columnes es troben lleugerament inclinades entre si i presenten una distància mínima entre el carboni olefínic C(28) i el carboni del grup ciano C(31a) de 3.306 Å.

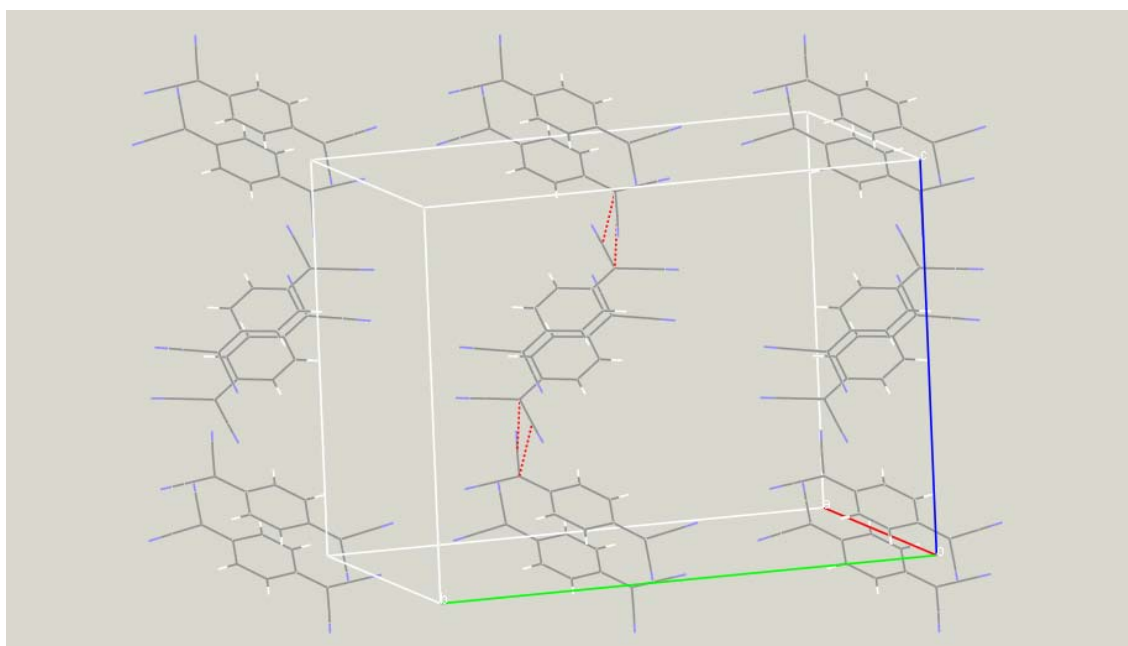


Figura 3.14 Empaquetament dels dímers de [TCNQ]^{•-} en el compost **24a**·[TCNQ]^{•-}

Les dades cristal·logràfiques del compost **24a**·[TCNQ]^{•-} semblen indicar que el metal·lacarborà catiònic **24a** presenta dos punts, els àtoms de sofre, amb una considerable densitat de càrrega positiva. Aquest fet serveix de punt de partida per prosseguir en la recerca de nous materials moleculars, en què es busca la formació d'ordenaments a nivell supramolecular. Amb aquesta finalitat s'ha precipitat el catió **24a** amb l'aníon [3,3'-Co(1-PPh₂-1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ amb un rendiment del 48 %. L'elecció d'aquest complex com a contraió rau en què posseeix punts d'alta densitat de càrrega negativa, els àtoms de fòsfor, amb els quals és possible que es donin interaccions de tipus electrostàtic. Es van obtenir monocristalls del compost **24a**·[3,3'-Co-(1-PPh₂-1,2-C₂B₉H₁₀)₂] a partir d'una dissolució en THF/Et₂O aptes per resoldre'n l'estructura per difracció de raigs X (Figura 3.15).

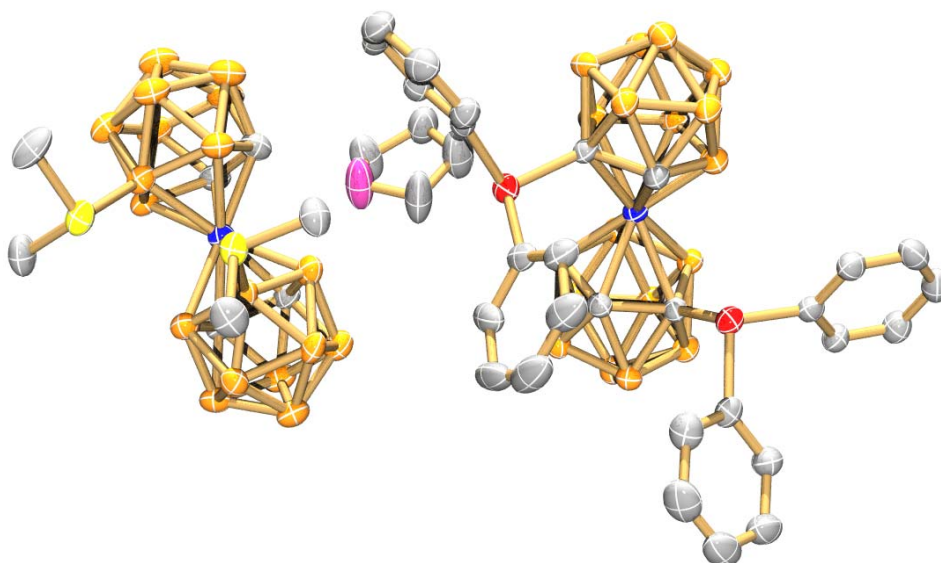
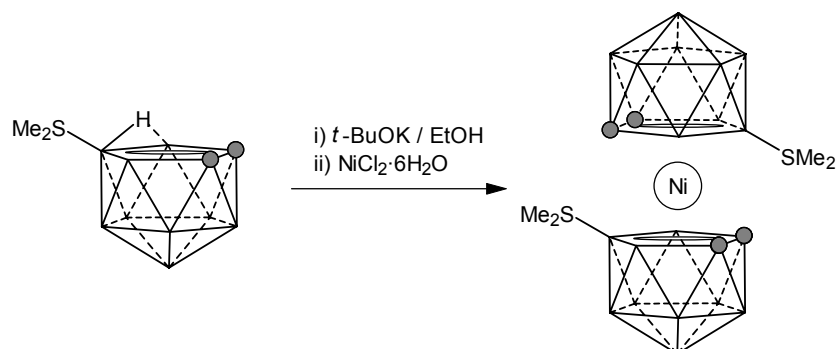


Figura 3.15 Estructura cristal·lina de **24a**·[3,3'-Co-(1-PPh₂-1,2-C₂B₉H₁₀)₂]·THF

La mínima distància que s'ha trobat S···P és de 5.882 Å, clarament superior a la suma dels radis de van der Waals (3.60 Å), així doncs no s'ha produït cap interacció entre grups rics i pobres en electrons. Encara més, les dades de l'estructura cristal·lina mostren que existeixen forats suficientment grans entre els cations i els anions com per encabir-hi una molècula de dissolvent (THF).

Un altre dels metalls amb propensió a formar compostos de tipus sandvitx és el níquel. El carborà zwitteriònic **2a** es desprotona amb *t*-BuOK/EtOH i es fa reaccionar amb NiCl₂·6H₂O. El complex que s'obté és [3,3'-Ni(8-SMe₂-1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (**26a**), el qual és neutre, amb un rendiment del 66 % (Esquema 3.9).



Esquema 3.9 Síntesi de **26a**

Els espectres de RMN de ^1H i ^{11}B presenten uns pics molts amples i una zona d'aparició de senyals anormalment gran. La similitud d'aquests espectres amb els del complex paramagnètic de Co^{II} (**25a**) indica que el complex **26a** és un compost paramagnètic. Tenint en compte que el centre metàl·lic és en la forma de Ni^{II} , es tracta d'un complex de 20 electrons. Per tant, tot i posseir un nombre parell d'electrons, el complex compta presumiblement amb dos electrons desaparellats. Aquesta configuració d'spin alt és la mateixa que es dona en els complexos anàlegs $[\text{3,3}'\text{-Ni}(\text{1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^{2-}$ i Cp_2Ni .^{16b,22}

Difracció de raigs X

Es va resoldre l'estructura cristal·lina de **26a** per difracció de raigs X d'un monocristall obtingut a partir d'una solució del complex en acetonitril (Figura 3.16).

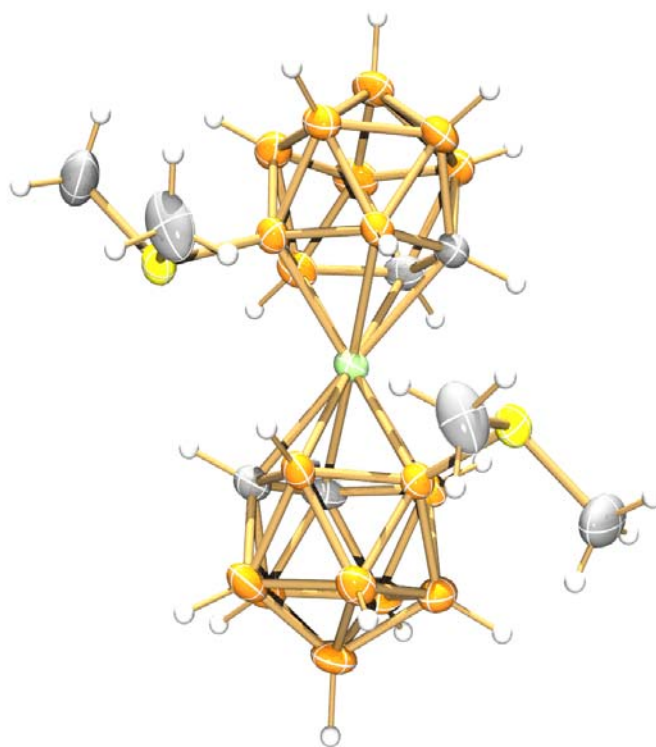


Figura 3.16 Estructura cristal·lina de **26a**

L'estructura de **26a**, com la complexos **24a** i **25a**, conté l'àtom de níquel aproximadament equidistant ($2.209 \pm 0.024 \text{ \AA}$) de tots els àtoms de les cares C_2B_3 de cadascun dels icosaèdres. En principi, aquesta sembla la configuració esperada per tota la família d'aquests complexos sandvitx; tanmateix s'ha observat que les estructures dels complexos sandvitx del dianió dicarbollur amb metalls rics en electrons (sistemes d^8-d^9 : $M = Cu^{II}, Cu^{III}, Ni^{II}, Au^{III}$ [difracció de raigs X]; proposada per Pd^{II} i Au^{II}) presenten una forta distorsió (Figura 3.17).^{16c,23} Es dona una dislocació dels lligands dicarbollur per donar un tipus d'estructura que s'ha anomenat “ π -al·lil”, en què l'esfera de coordinació primària del metall són sis bors, tres de cadascun dels lligands. En el cas concret del complex **26a**, tot i que el metall es troba aproximadament centrat, la citada distorsió es manifesta molt lleugerament, tal com ho mostren unes distàncies Ni-C ($2.230 \pm 0.003 \text{ \AA}$) uns 0.035 \AA més llargues que les Ni-B ($2.195 \pm 0.002 \text{ \AA}$).

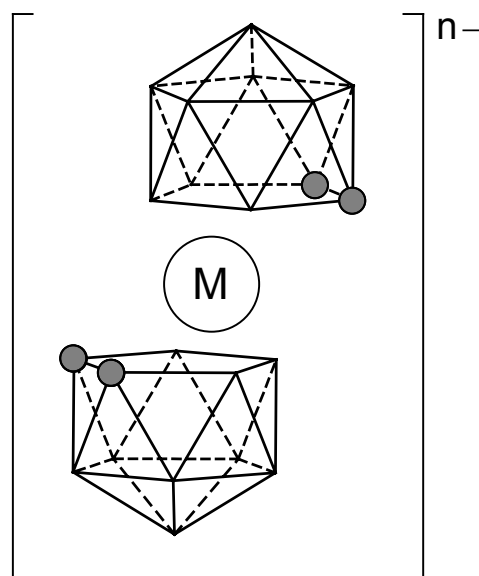
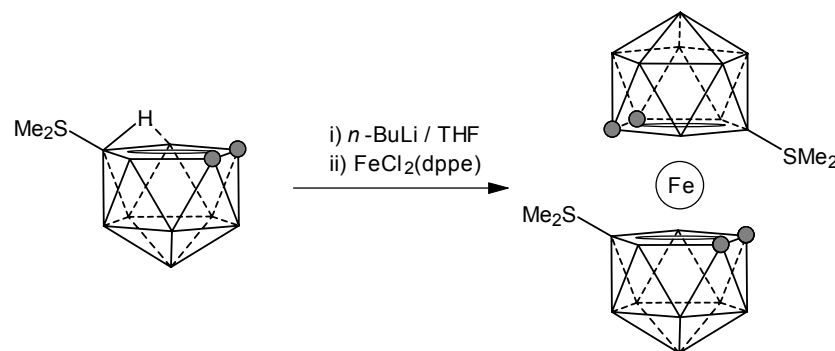


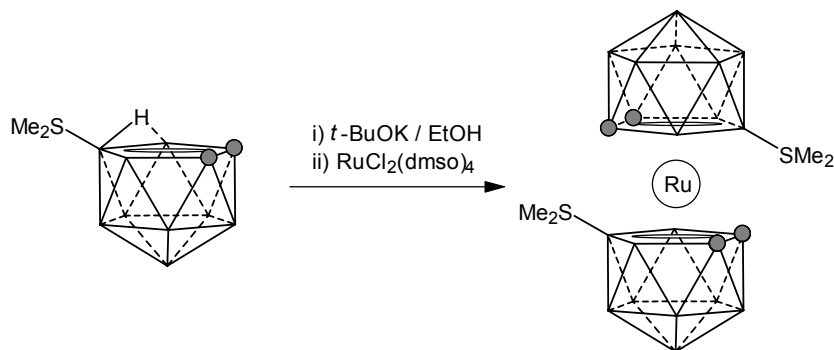
Figura 3.17 Esquema de l'estructura dels metal·labis-(dicarbollurs) del tipus “ π -al·lil”

La síntesi del corresponent complex sandvitx amb Fe, $[3,3'-Fe(8-SMe_2-1,2-C_2B_9H_{10})_2]$ (**27a**), ja es troba descrita en la literatura.²⁴ Tanmateix en aquest treball s'ha aplicat un nou mètode més senzill i amb el qual el rendiment es millora lleugerament del 47 % al 62 %. La síntesi del complex de Fe és la única de les presentades en què la desprotonació del carborà zwitteriònic no es realitza amb *t*-BuOK/ROH. Això és degut a què el complex metàl·lic de partida és el $FeCl_2(dppe)$, el qual és insoluble en alcohols, de manera que la reacció s'ha dut a terme en THF. En canviar de dissolvent, els millors rendiments els oferia la desprotonació de **2a** amb BuLi (Esquema 3.10).



Esquema 3.10 Síntesi de **27a**

L'últim dels complexos sandvitx sintetitzats conté el ruteni com a centre metàl·lic. En aquest cas es parteix del carborà zwitteriònic desprotonat amb *t*-BuOK en EtOH, el qual reacciona a reflux amb RuCl₂(dms_o)₄ per donar [3,3'-Ru(8-SMe₂-1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (**28a**) amb un rendiment del 70 % (Esquema 3.11).



Esquema 3.11 Síntesi de 28a

El compost **28a** és singular dins de la sèrie dels complexos sandvitx **24a-28a** perquè és el primer exemple d'un complex de tipus sandvitx amb ruteni dins de la química del dicarbollur. En general, en la química dels carborans el ruteni ha mostrat una major tendència a la formació de complexos semi-sandvitx o exo-clúster.

Difracció de raigs X

S'han obtingut monocristalls adequats per la resolució de l'estructura cristal·lina de **28a** a partir d'una dissolució del complex en acetona/CHCl₃ (Figura 3.18).

El complex **28a** conté dos molècules centrosimètriques i no-equivalents en la cel·la unitat, tot i que en la figura anterior només se'n presenta una d'elles. Les diferències entre ambdós conformèrmers són mínimes en les distàncies interatòmiques. L'element diferenciador és la rotació relativa dels lligands carboranílics, essent 81° en un cas i 89° en l'altre; per tant, l'estructura cristal·lina obtinguda consta de dos rotàmers.

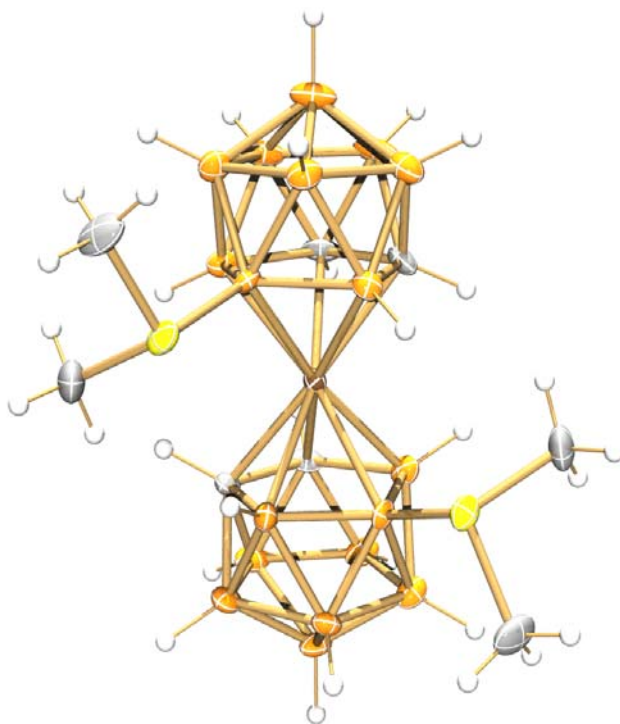


Figura 3.18 Estructura cristal·lina de **28a**

• Discussió de les estructures

Les dades cristal·logràfiques dels complexos de tipus sandvitx **24a-28a** mostren que en cadascun d'ells els lligands **2a** adopten en estat sòlid una orientació rotacional preferent i característica per a cada metall. Tanmateix, en solució això no ocorre, sinó que ambdós lligands es troben en contínua rotació, tal com ho indica la simetria dels espectres de ^1H i ^{11}B RMN. És clar doncs, que existeixen unes barreres rotacionals provocades per impediments estèrics o repulsió electrostàtica entre els substituents dels anells C_2B_3 coordinants, o bé per factors electrònics.

Si s'analitzen més en profunditat les possibles disposicions relatives dels lligands, a priori les conformacions eclipsades serien les més desfavorides pels complexos **24a-28a**. Les conformacions alternades es classifiquen en funció la desviació de la posició en què els dos àtoms de carboni d'una cara C_2B_3 estan eclipsats pels dos àtoms de carboni de l'altra cara C_2B_3 (angle α). La conformació en la que la rotació és de prop de 36° s'anomena *cisoide*, quan és prop de 108° s'anomena *gauche* i si és a prop de 180° s'anomena *transoide* (Figura 3.19).

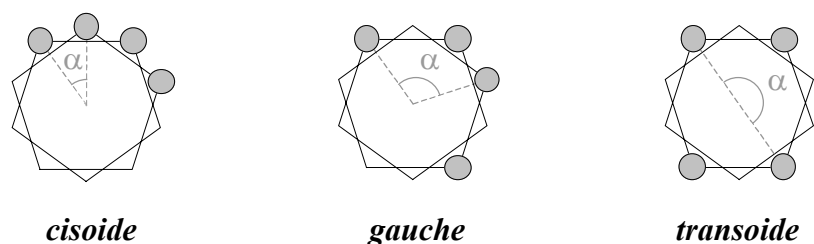
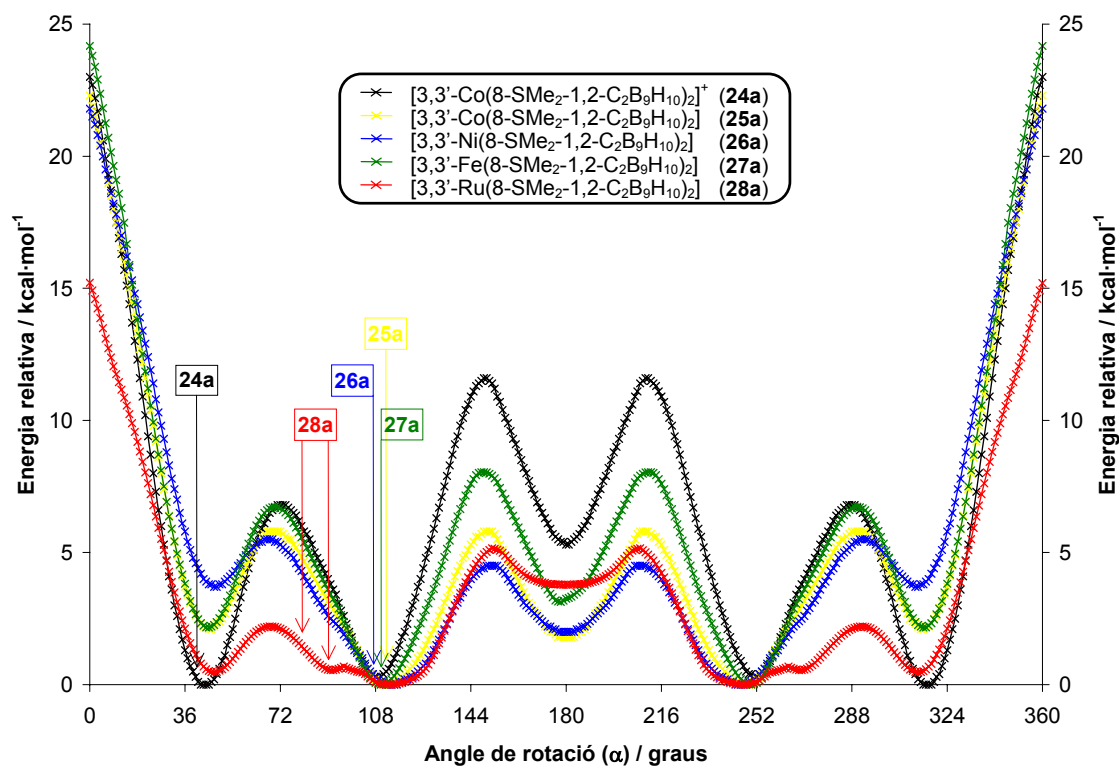


Figura 3.19 Possibles configuracions relatives dels lligands carborànics en els complexos de tipus sandvitx

Al Gràfic 3.2 es representen els perfils energètics de la rotació dels lligands en estructures models dels complexos **24a-28a** calculats utilitzant el mètode semiempíric ZINDO/1. En la construcció dels lligands en les estructures idealitzades s'ha aproximat el grup SMe_2 a un SH_2 , s'han utilitzat les distàncies $\text{B-B} = 1.78 \text{ \AA}$, $\text{B-C} = 1.70 \text{ \AA}$, $\text{C-C} = 1.60 \text{ \AA}$ i $\text{B-H} = \text{C-H} = 1.12 \text{ \AA}$; en incorporar el metall, les cares coordinants s'han col·locat paral·leles i centrades; el metall s'ha situat equidistant dels carbonis i del bor que porta el grup sulfoni, amb una distància mitjana a tots els àtoms coordinants corresponent a la de l'estructura cristal·lina.



Gràfic 3.2 Perfil energètic calculat pels models teòrics dels complexos **24a-28a**.

Les fletxes assenyalen les conformacions observades experimentalment.

Els càlculs efectuats en els models idealitzats de **24a-28a** han partit d'una posició inicial en què els carbonis es troben eclipsats entre si ($\alpha=0^\circ$), a partir de la qual s'han anat realitzant rotacions d'1°. Prèviament al càlcul de l'energia puntual de cadascuna de les conformacions, s'han optimitzat les posicions dels grups SH₂ per mecànica molecular.

S'observa una bona correlació entre els mínims mostrats pel perfil energètic calculat emprant les estructures idealitzades i les conformacions adoptades pels complexos en estat sòlid extretes de les dades cristal·logràfiques.

En general, les barreres energètiques corresponents a la rotació dels anells en complexos organometàl·lics de tipus sandvitx són baixes (1-2 kcal·mol⁻¹).²⁵ La incorporació de substituents en els anells hauria d'incrementar el seu valor; de fet, les mesures realitzades en ferrocens mono- i 1,1'-disubstituïts han indicat que les barreres rotacionals internes són d'entre 0.9 i 5.0 kcal·mol⁻¹.²⁶ Les barreres energètiques calculades dels complexos **24a-28a**, les quals es deriven del Gràfic 3.2 (Taula 3.2), es troben entre 5.2 i 11.5 kcal·mol⁻¹. Per tant, són clarament superiors a les dels complexos metal·locènics anàlegs molt probablement degut principalment a dues raons : a la menor separació entre els anells coordinants, però també a la diferent electronegativitat dels elements de l'anell que desestabilitza la disposició *transoide*.

<i>Complex</i>	<i>Barrera energètica (kcal·mol⁻¹)</i>	
	<i>cisoide</i> → <i>gauche</i>	<i>gauche</i> → <i>transoide</i>
[3,3'-Co(8-SMe ₂ -1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂] ⁺ (24a)	6.8	11.5
[3,3'-Co(8-SMe ₂ -1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂] (25a)	5.8	5.8
[3,3'-Ni(8-SMe ₂ -1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂] (26a)	5.5	4.5
[3,3'-Fe(8-SMe ₂ -1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂] (27a)	6.7	8.0
[3,3'-Ru(8-SMe ₂ -1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂] (28a)	2.2	5.2

Taula 3.2 Barreres energètiques calculades pels models teòrics dels complexos **24a-28a**

S'han enregistrat els espectres de ^1H RMN a baixa temperatura dels complexos **24a-28a**, a través dels quals s'han determinat experimentalment les barreres rotacionals. Els complexos de Co^{III} (**24a**) i de Fe^{II} (**27a**) són els únics en els quals s'ha observat coalescències de les ressonàncies dels $\text{C}_c\text{-H}$ en baixar la temperatura, fruit de la supressió d'una zona de rotació. El complex **24a** té la temperatura de coalescència a 253 K, amb una separació entre pics de 161 Hz, de manera que la seva barrera rotacional és de $11.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; mentre que el complex **27a** posseeix una barrera rotacional de $8.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, derivada d'una temperatura de coalescència de 183 K, i una separació entre pics de 200 Hz. Els valors observats experimentalment corroboren la validesa de les simplificacions del model teòric (Taula 3.2).

• Estudis electroquímics

De manera general es pot dir que l'estat d'oxidació en el que es troben els metalls en els complexos presentats en aquest treball són més baixos que els dels complexos equivalents en els que el lligand és el dianió dicarbollur.^{16b,27} Així, es pot preveure que el lligand **2a** tingui una tendència a l'estabilització d'estats d'oxidació més baixos que el dianió dicarbollur. Precisament aquest tipus de complexos són un punt de partida fiable per comparar les propietats electròniques del lligand $[10\text{-SMe}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ (**2a**), amb les de lligands similars, com ara el dianió dicarbollur i l'anió ciclopentadienur.

L'estudi de les propietats electroquímiques dels complexos sandvitx **25a-28a** és un dels mètodes més adients per assolir una aproximació quantitativa a les propietats electròniques del lligand **2a**. Amb aquest fi es van realitzar voltamperometries cícliques del complexos en el rang de potencials entre -2.0 V i $+2.0 \text{ V}$ vs. SCE (Taula 3.3).

Val a dir que tots els processos electroquímics observats pels complexos **25a-28a** són reversibles, i totes les espècies generades durant els experiments electroquímics són estables en les condicions utilitzades.

Complex	$E_{1/2} (V)^a$			Ref.
	M^{IV}/M^{III}	M^{III}/M^{II}	M^{II}/M^I	
[3,3'-Co(8-SMe ₂ -1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂] (25a)		-0.35	-1.23	
[3,3'-Co(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂] ⁻	1.57	-1.46	-2.24	[16b], [28]
[Cp ₂ Co]	3.15 ^b	-0.90 ^c	-1.91 ^c	[29]
[3,3'-Ni(8-SMe ₂ -1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂] (26a)	1.29	0.38	-1.06	
[3,3'-Ni(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]	0.25	-0.59	-2.10	[16b], [28]
[Cp ₂ Ni]	0.81 ^c	0.01 ^c	-1.85 ^c	[29]
[3,3'-Fe(8-SMe ₂ -1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂] (27a)		0.54		
[3,3'-Fe(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂] ⁻		-0.42		[16b]
[Cp ₂ Fe]		0.42 ^c		[29]
[3,3'-Ru(8-SMe ₂ -1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂] (28a)		1.04		
[Cp ₂ Ru]		0.88 ^d		[30]

^a Mostra : 1 mM de complex en Bu₄NPF₆ (0.1M) en acetonitril; $\nu=50$ mVs⁻¹. Els valors es referencien enfront SCE aquós. ^b En SO₂. ^c En THF. ^d NBu₄B(C₆F₅)₄ (0.1 M) en THF.

Taula 3.3 Dades de les voltamperometries cícliques dels complexos sandvitx **25a-28a**

Les dades es van analitzar aplicant la relació lineal ja descrita per altres complexos sandvitx entre el potencial estàndard (E°_j) de cadascuna de les reaccions redox que s'observen i el potencials de ionització de llur metall (IP_j) :

$$E^{\circ}_j \text{ (V vs SCE)} \approx a_i + 0.11 \cdot IP_j$$

Equació 3.1

on a_i és una constant que és característica de cada lligand (-4.16 per Cp⁻ i -4.10 per [C₂B₉H₁₁]²⁻), i $j=1,2,\dots$ correspon a cadascun dels processos.³¹ El valor de la constant a_i és molt útil ja que dóna una idea aproximada de les propietats electròniques del lligand. En aquest sentit, tenint en compte aquest model els valors d' a_i pel Cp⁻ i el [C₂B₉H₁₁]²⁻ reflecteixen unes propietats electròniques pel lligand dicarbollur molt similars a les de l'anió ciclopentadienur.

En representar dels valors de la Taula 3.3 enfront als respectius potencials de ionització es pot ajustar una recta de pendent 0.11 pel lligand **2a**, mostrant el mateix comportament que el dianió dicarbollur i l'anió ciclopentadienur.³¹ El valor que es dedueix per a_i segons l'Equació 3.1 és de -3.12. Aquest correspon a un efecte inductiu de +1 V respecte al Cp⁻ i al [C₂B₉H₁₁]²⁻, en el qual el signe positiu és consistent amb l'estabilització d'estats d'oxidació més baixos del metall en els tots els complexos presentats en aquest treball.

3.3 Estudis de catàlisi

Recentment s'han publicat en la bibliografia interessants resultats en l'ús de diversos complexos de ruteni com a catalitzadors en reaccions de ciclopropanació d'olefines, addicions de Kharasch i polimerització ATRP d'olefines.³² D'entre tots els estudiats, en destaquen la família dels complexos d'estructura $[\text{RuCl}(\text{Cp}^\#)(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{Cp}^\# = \text{Cp}$ (**41**), Cp^* (**42**), Indenil (**43**)), els quals han demostrat ser eficients en totes elles (Figura 3.20).³³

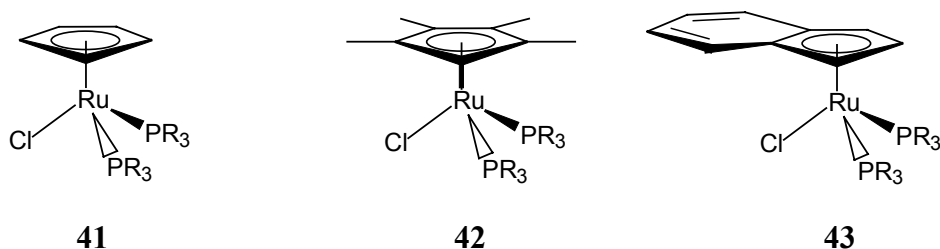
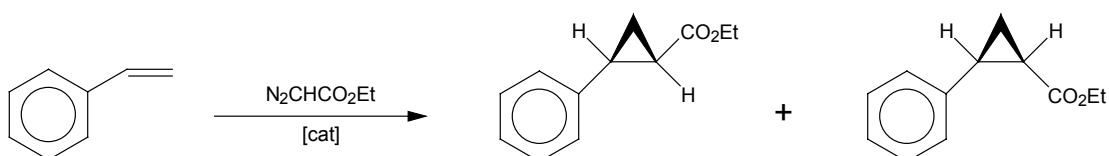


Figura 3.20 Estructura dels complexos 41-43

El següent objectiu a assolir és promoure la catàlisi en olefines desactivades de forma eficient. A més a més, els factors que governen l'activitat catalítica i els mecanismes pels quals els catalitzadors de ruteni participen en aquestes reaccions són encara desconeguts. Les recerques adreçades a aquestes temes han seguit la metodologia de variar l'esfera de coordinació del centre metàl·lic, a fi de determinar com afecten a l'activitat del catalitzador les propietats electròniques i estèriques dels lligands.

3.3.1 Ciclopropanació

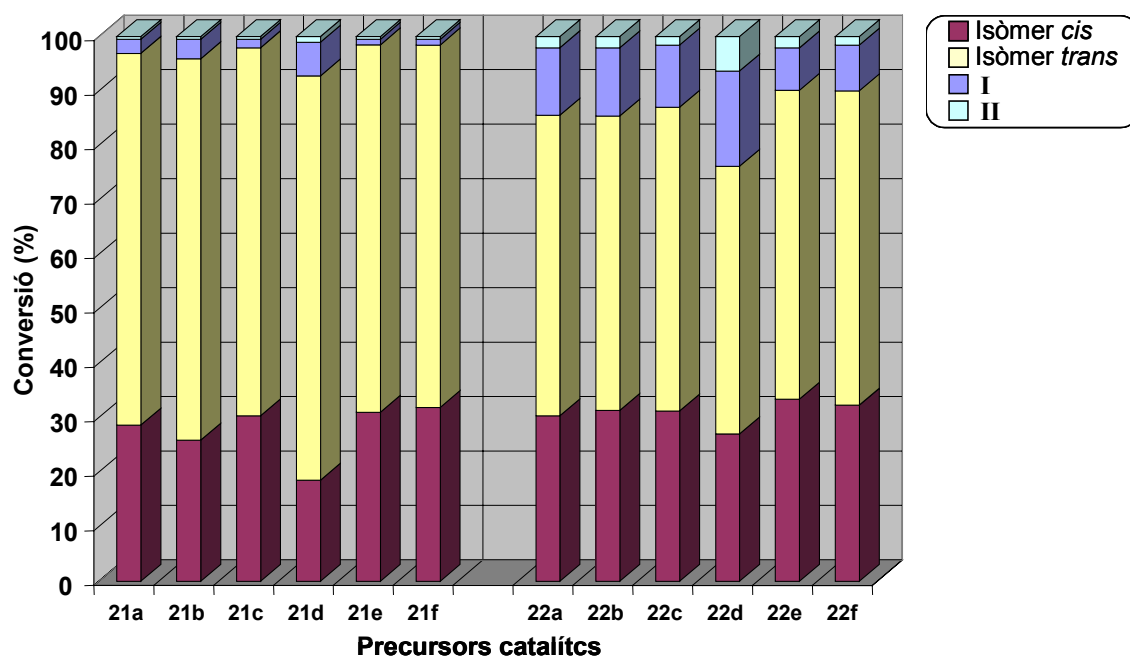
Les condicions de reacció utilitzades per estudiar les propietats catalítiques dels complexos de ruteni **21a-f** i de rodi **22a-f** consisteixen en l'addició lenta d'1 mL d'una solució 1 M de diazoacetat d'etil (EtDA, precursor carbènic) en estirè sobre 1 mL d'una solució del complex metàl·lic en estirè (diazo/catalitzador=200) a T=80 °C (Esquema 3.12). Els productes de la reacció es quantifiquen per cromatografia de gasos.



Esquema 3.12 Reacció de ciclopropanació d'estirè amb diazoacetat d'etil

En el Gràfic 3.3 es pot apreciar que l'activitat de tots els catalitzadors és molt alta, amb una conversió molt propera al 100 %. Les primeres diferències apareixen en el rendiment del ciclopropà (mescla de *cis* i *trans*), essent entre 90-96 % pels complexos **21a-f** i entre 72-87 % pels complexos **22a-f**. Tots els precursors catalítics produeixen més isòmer *trans* que *cis*, i per tant diríem que l'estereoselectivitat de tots els complexos és *trans*.

La relació *cis/trans* depèn, però, del metall, així pels rodacarborans se situa al voltant de 0.57, per sobre del 0.44 dels rutenacarborans. És de destacar el valor de 0.25 que presenta per aquesta relació el catalitzador **21d**, essent l'únic dels complexos de ruteni que conté un grup sulfoni asimètric (SEtPh) en el B(10). Aquest fet suggereix que pot ser la diferència de grandària del substituent fenil envers de l'etil la causant que hi hagi algun tipus de direccionament, ja sigui de l'olefina o del carbè.



Gràfic 3.3 Distribució de productes en la catàlisi de la ciclopropanació d'estirè amb EtDA a 80 °C

A més a més, en el gràfic anterior també s'observa la formació dels productes d'homologació I i II (Figura 3.21), que resulten de la inserció formal del carbè en els diferents enllaços C_{sp²}-H de l'olefina. La quantitat que se n'obté és minsa en la catàlisi per rutenacarborans, però ja significativa quan s'usa rodacarborans.

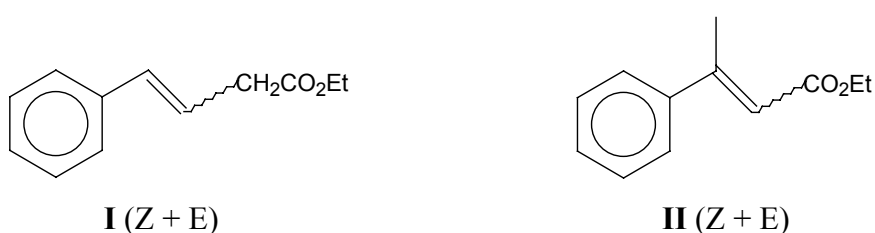


Figura 3.21 Subproductes de la catàlisi de la ciclopropanació d'estirè amb EtDA

La formació majoritària dels 4-fenilbut-3-enoats I respecte dels 3-metilcinamats II indica que la “inserció” del carbè està afavorida en l'enllaç C-H terminal per la possible importància de factors estèrics en el curs de la reacció.

Les dades del Gràfic 3.3 mostren que l'eficiència dels catalitzadors basats en ruteni és superior a la dels basats en rodi. Això no obstant l'activitat dels complexos de rodi no és gens menyspreable, doncs malgrat que en la introducció es menciona que els millors catalitzadors per la ciclopropanació són els basats en Rh^{II} , no és corrent trobar catalitzadors de Rh^I que siguin actius.³⁴

Com a part de les recerques per esbrinar els factors que governen l'activitat catalítica en els complexos del tipus $[RuX(Cp^{\#})(PR_3)]$, es va investigar la influència del lligand $Cp^{\#}$ en l'activitat del catalitzador en experiències a la temperatura de 40 °C. El catalitzador **41** ($Cp^{\#}=Cp$, $X=Cl$) té una activitat similar a la dels rutenacarborans, però mostra una estereoselectivitat inversa. Per l'altra banda, els complexos **42** ($Cp^{\#}=Cp^*$, $X=Cl$) i **43** ($Cp^{\#}=Indenil$, $X=Cl$) tenen una activitat inferior, que a més va acompanyada d'una major quantitat dels compostos d'homologació **I** i **II**.

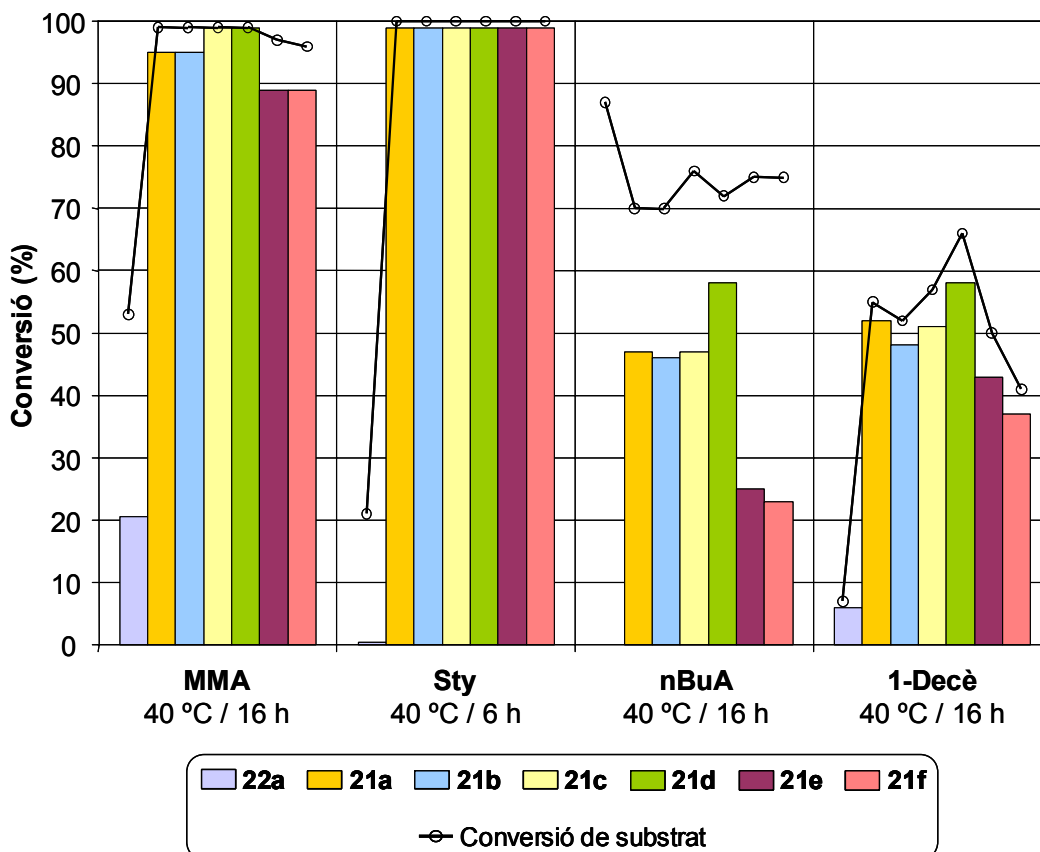
Continuant amb els estudis catalítics pels complexos del tipus $[RuX(Cp^{\#})(PR_3)]$, es va examinar l'efecte de les propietats estèriques i electròniques de l'olefina sobre l'activitat del catalitzador pels millors catalitzadors (**21a** i **41**). En general, l'activitat i l'estereoselectivitat es mantenen aproximadament invariables en els tots els derivats estirènics estudiats; tanmateix, ambdós catalitzadors actuen poc sobre les olefines desactivades (1-octè i ciclooctè).

Com a conseqüència dels resultats aportats en aquest treball i tenint en compte les dades bibliogràfiques referents a la ciclopropanació d'olefines, el mecanisme que es proposa per la catàlisi promoguda per aquests compostos consisteix en la dissociació d'una fosfina, formació de l'intermedi carbènic $[RuX(=CHCO_2Et)(Cp^{\#})(PPh_3)]$ i desplaçament per part de l'olefina d'un altre lligand PPh_3 . L'últim intermedi catalític està en equilibri amb un metal·laciclobutà de Ru^{IV} , el reordenament del qual portaria tant a la formació dels ciclopropans desitjats com de **I** i **II** (Esquema 3.13).³⁵

3.3.2 Addició de Kharasch

Les experiències per examinar les propietats catalítiques en la reacció d'addició de Kharasch dels complexos semi-sandvitx de ruteni i rodi van consistir en l'addició de CCl_4 a un grup representatiu d'olefines: metacrilat de metil (MMA), estirè (Sty), acrilat de *n*-butil (nBuA) i 1-decè. Les dues primeres estan empobrides electrònicament, i es consideren activades enfront a aquesta reacció. El nBuA també es considera una olefina activada, però, a més, és un substrat fàcilment polimeritzable a través de l'ATRP, de manera que la seva utilització permet veure si s'aconsegueix un correcte control entre ambdues reaccions competitives. Finalment, l'1-decè és una olefina no activada enfront l'ATRA, que permetrà portar al màxim les possibilitats dels catalitzadors.

Els assaigs es van realitzar amb els rutenacarborans **21a-f**, i amb el complex **22a** com a representant de la resta dels rodacarborans, amb una relació substrat/catalitzador de 300. L'anàlisi de les mescles de reacció es realitza per cromatografia de gasos.



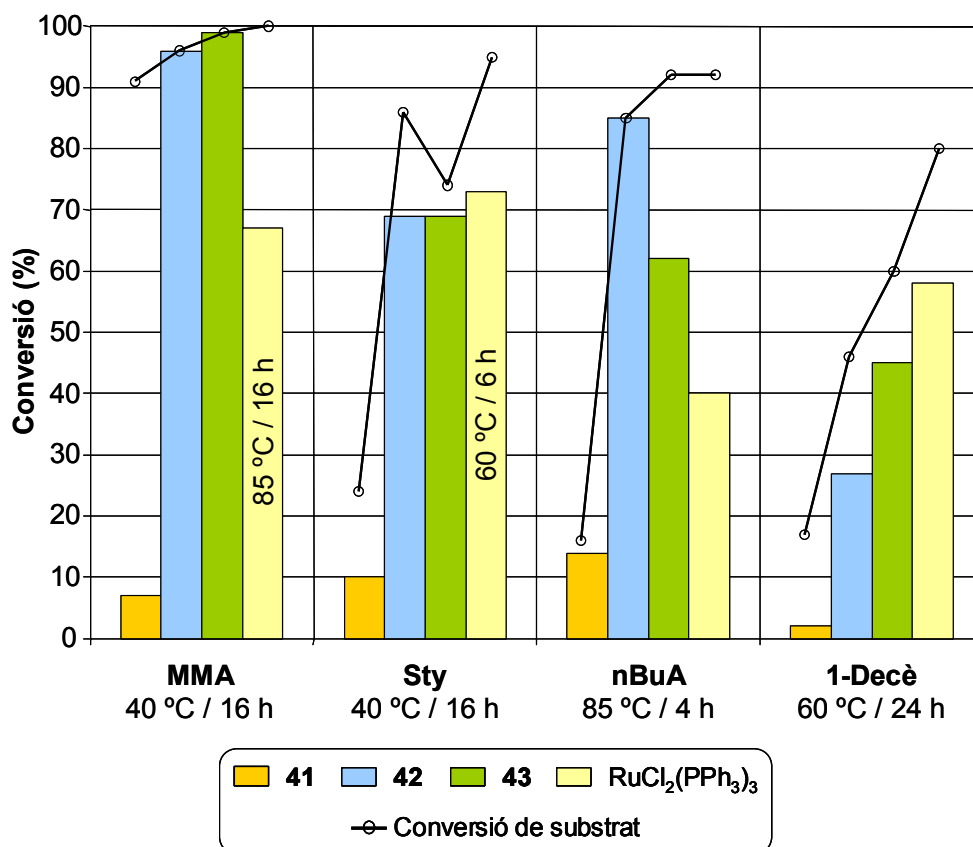
Gràfic 3.4 Activitats i selectivitats presentades en la catàlisi amb els complexos **22a** i **21a-f** de l'addició de CCl_4 a varies olefines representatives.

Les experiències representades en el Gràfic 3.4 mostren que els rodacarborans no són uns bons precursors catalítics per aquesta reacció. Així, per exemple, en el cas en de l'addició a MMA, el complex **22a** mostra una conversió de l'olefina del 53 %, del qual un 21 % correspon a l'adducte desitjat mentre que el 32 % restant són una mescla d'oligòmers i de polímer. De fet, els rodacarborans manifesten una marcada tendència a l'oligomerització i la polimerització dels substrats activats. En contrast, els complexos de ruteni **21a-f** presenten unes excel·lents activitats i selectivitats per l'addició de CCl₄ a totes les olefines, i només formen oligòmers i polímers en el cas del nBuA.

A més a més, és de destacar que la temperatura a la que s'han realitzat les experiències és força baixa. Gairebé no es troben exemples en la bibliografia d'altres catalitzadors de ruteni que aconseguixin catalitzar l'addició de Kharasch a temperatures inferiors als 60 °C amb rendiments acceptables. De fet, per sota d'aquesta temperatura, els complexos **42** i **43** són els únics compostos que es basen en ruteni que catalitzen l'addició de CCl₄ a olefines activades.^{33b,37}

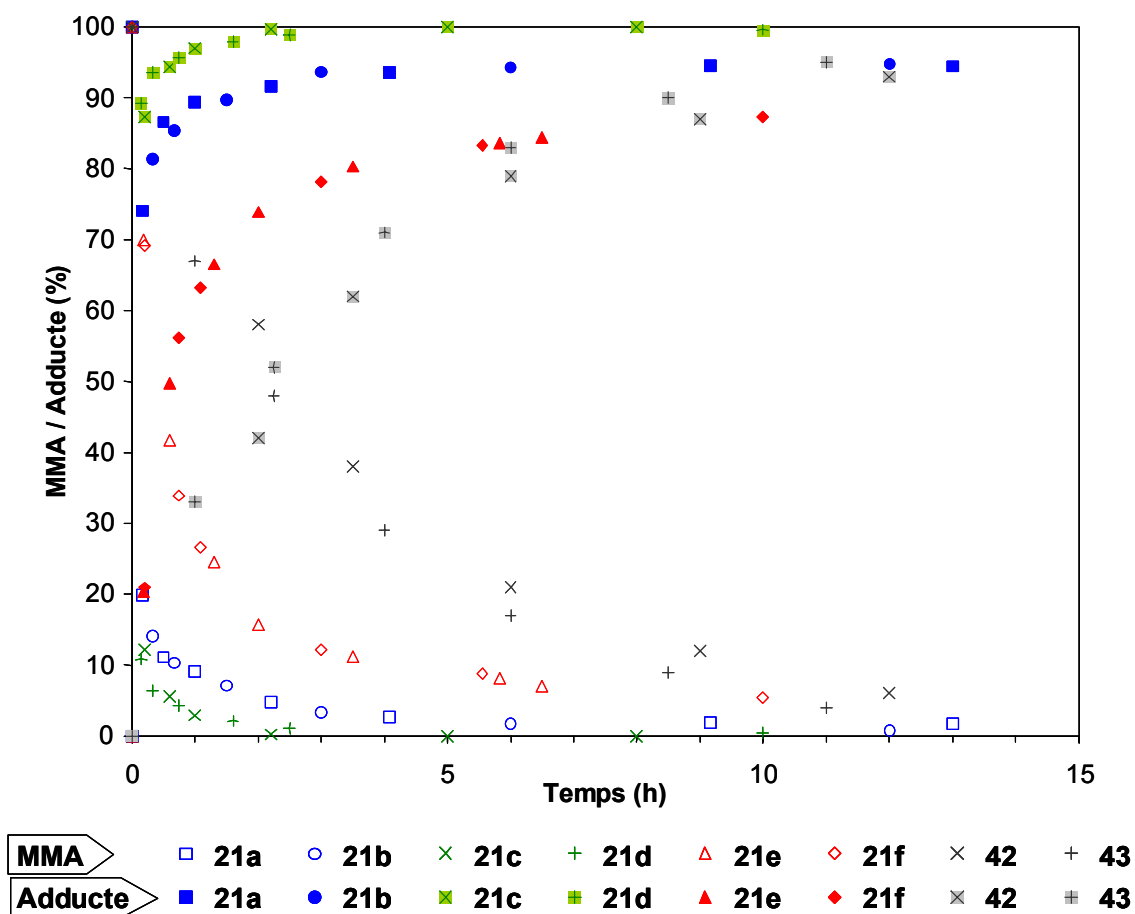
Al Gràfic 3.5 s'han representat les propietats catalítiques d'alguns complexos de ruteni en les condicions de reacció més suaus que s'han trobat, a fi de poder disposar d'una visió més general.^{33b}

En comparar-los amb les dades del Gràfic 3.4, no s'observen diferències molt importants en les activitats quan el substrat és MMA. En el cas de l'estirè, les activitats dels rutenacarborans són clarament superiors; i amb nBuA i 1-decè, en el pitjor dels casos les activitats són iguals, tot i la diferència en la temperatura i el temps de reacció. Amb totes aquestes dades, és clar que els complexos **21a-f** han passat a ser els millors catalitzadors basats en ruteni per l'addició de Kharasch de CCl₄ a olefines.



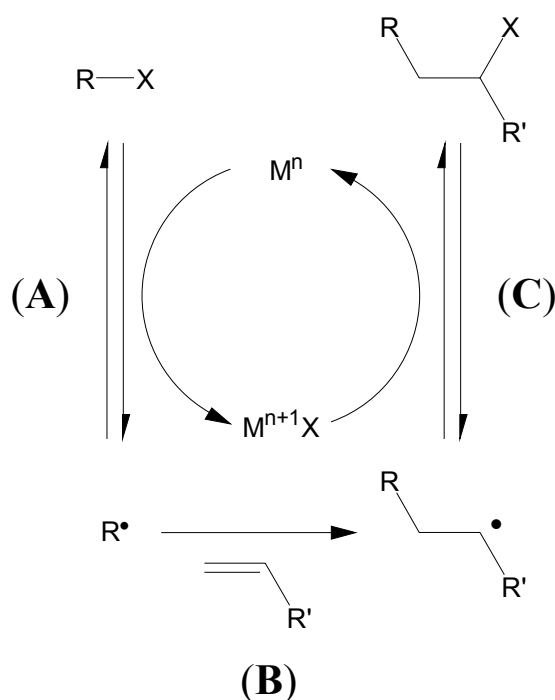
Gràfic 3.5 *Activitats i selectivitats presentades en la catàlisi amb 41-43 i RuCl₂(PPh₃)₃ de l'addició de CCl₄ a diverses olefines representatives.*

Considerant només les dades del Gràfic 3.4, no és possible fer una classificació dels complexos **21a-f** en funció de la seva activitat, ja que tots presenten uns valors molt semblants. El seguiment de les cinètiques de les reaccions catalítiques permet detectar les diferències d'activitats amb més facilitat. Amb aquest fi, per a cadascuna de les reaccions, s'enregistren la quantitat de substrat que resta per reaccionar i la quantitat d'adducte (producte de l'addició) que s'ha format al llarg del temps de reacció (Gràfic 3.6). Aquesta representació revela diferències en les velocitats de reacció entre els vuit catalitzadors; de fet, els complexos es poden agrupar en parells que presenten velocitats molt semblants (**21a-b**, **21c-d**, **21e-f**, **42-43**). A més, l'ordre dels catalitzadors que en resulta en funció de la velocitat de reacció és **42-43**<**21e-f**<**21a-b**<**21c-d**. La raó d'aquesta ordenació s'ha de buscar en el mecanisme de la reacció de catàlisi, que en principi és molt probable que sigui molt semblant al proposat pels complexos **41-43**.



Gràfic 3.6 (MMA i adducte) vs. temps per l'addició de Kharasch de CCl_4 a MMA a $40\text{ }^\circ\text{C}$ catalitzada pels complexos **21a-f**, **42** i **43**

El mecanisme proposat en la literatura per la catàlisi de l'addició de Kharasch utilitzant els complexos de ruteni **41-43** considera que en primer lloc es forma l'espècie catalíticament activa de 16 electrons per l'eliminació d'un dels lligands PPh_3 dels complexos inicials. Arribats a aquest punt, el mecanisme proposat pel cicle catalític (Esquema 3.14) consisteix en tres etapes. En la primera d'elles, es dona una transferència d'un àtom X del compost halogenat al metall donant una espècie que formalment es pot considerar de Ru^{III} [Equilibri (A)]. L'altra porció del compost halogenat (R^\bullet) restaria sota la influència del centre metàl·lic, de manera que la reacció se sol descriure com una "reacció radical en l'esfera de coordinació". A continuació es donaria la transferència de l'espècie R^\bullet a l'olefina, formant un nou radical alquílic [reacció (B)], i finalment, per tancar el cicle catalític, té lloc la cessió de l'halogen a aquesta espècie per donar l'adducte corresponent [equilibri (C)] i recuperar l'espècie de Ru^{II} .^{33b}



Esquema 3.14 Mecanisme proposat per la catàlisi de l'addició Kharasch de R-X a una olefina

Un dels equilibris claus del mecanisme és el corresponent a la transferència de l'àtom X entre el compost halogenat i el metall, el qual està estretament relacionat amb el potencial redox del parell $Ru^{II} \rightleftharpoons Ru^{III}$ del complex. Els valors dels E° de tots els complexos mesurats amb la tècnica de la voltamperometria cíclica es troben recollits en la taula següent :

Complex	E° (mV) ^a	ΔE (mV)
21a	-266	76
21b	-266	82
21c	-287	98
21d	-266	80
21e	-366	80
21f	-368	88
41	+133	86
42	-83	94
43	-10	94

^a Mostra : 1 mM de complex en Bu_4NPF_6 (0.1M) en CH_2Cl_2 ; $v=50 \text{ mVs}^{-1}$.
Els valors es presenten prenent com a referència interna $Cp_2Fe^{0/+} = 0 \text{ V}$.

Taula 3.4 Dades de les voltamperometries cícliques dels complexos de ruteni

L'ordre dels potencials redox dels complexos, de més positiu a més negatiu, és **41<42<43<21a-d<21e-f**. En comparar la classificació obtinguda en funció de l'activitat catalítica (Gràfic 3.6) amb la del potencial redox, s'observa que hi ha una zona de potencials (al voltant de -266 mV, pels catalitzadors **21a-d**) on l'activitat és màxima. En desplaçar-se cap a potencials més negatius (complexos **21e-f**), les activitats disminueixen; de la mateixa manera, els complexos amb potencials més positius que el valor central (**41-43**) també presenten una disminució en l'activitat.

3.3.3 Polimerització ATRP d'olefines

Els complexos de rodi (**22a-f** i **32a**), i els de ruteni (**21a-f** i **31a-b**), es van provar com a catalitzadors en la polimerització de tres olefines models a diferents temperatures: metacrilat de metil (MMA) i acrilat de *n*-butil (nBuA) a 85 °C, i estirè (Sty) a 110 °C. Com a iniciadors de la reacció s'empraren els compostos 2-bromo-2-metilpropionat d'etil, 2-bromopropionat d'etil i (1-bromoetil)benzè, respectivament, perquè presenten una estructura molt semblant a les espècies latents presents en la formació de cadascun dels polímers. Els valors del pes molecular mig (M_n) i de la polidispersitat (M_w/M_n) dels polímers obtinguts per la polimerització ATRP catalitzada pels complexos **21a-f** i **22a-f** estan recollits en la Taula 2 de l'annex (pàg. 160) mentre que les dades referents als complexos **31a-b** i **32a** són :

<i>Complex</i>	<i>Rendiment (%)</i>	M_n	M_w/M_n
Metacrilat de metil			
31a	99	26300	1.65
31b	97	18100	1.50
32a	41	16300	2.1
Acrilat de <i>n</i> -butil			
31a	99	42000	1.78
31b	99	51000	2.4
32a	67	34700	3.2
Estirè			
31a	33	21000	1.42
31b	54	29500	1.40
32a	15	5800	1.58

Taula 3.5 *Catàlisi de l'ATRP de MMA, nBuA i Sty pels complexos 31a-b i 32a*

Tots els rodacarborans provats són actius com a catalitzadors per l'ATRP. De fet, els complexos **22a-f** i **32a** són uns dels pocs casos de complexos de rodi que catalitzen aquesta reacció. Les activitats són altes en el cas de la polimerització de MMA i nBuA, i moderades en la d'estirè. Malauradament, la polimerització no és controlada en cap dels casos, tal com ho indica per una banda un M_n inferior al valor

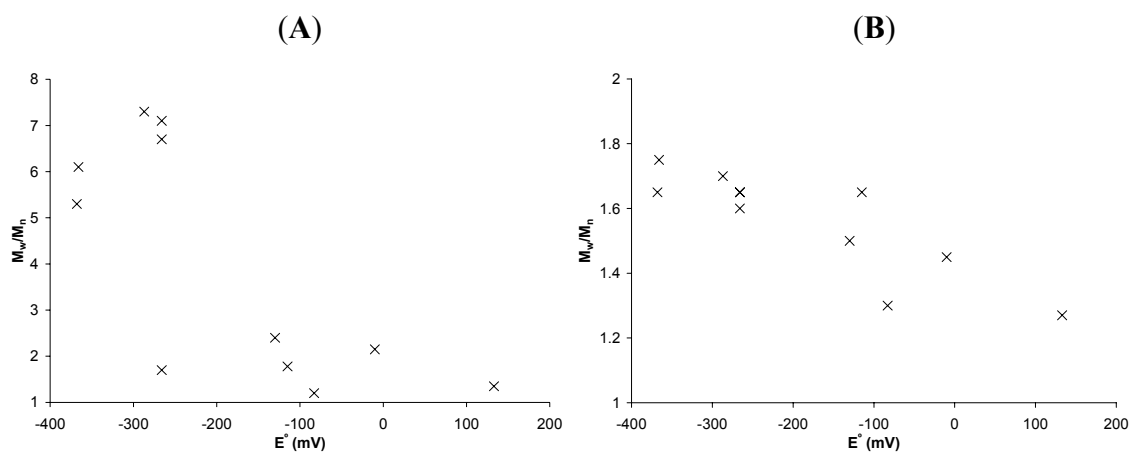
teòric ($(M_n)_{\text{teòr.}} \approx 40000$ a rendiment 100%), i per l'altra, una polidispersitat al voltant d'1.9 pel MMA i superior a 2 pel nBuA i l'estirè. En alguns casos, especialment en el nBuA, les anàlisis per GPC han mostrat distribucions bimodals (veure Figura 2 de l'annex [pàg. 161]) possiblement degut a què es donen diferents punts d'iniciació de noves cadenes. Experiències realitzades a diferents temperatures han mostrat que en baixar la temperatura la banda de pesos moleculars més baixos desapareix, obtenint-se polímers de pesos moleculars molt alts que indiquen una baixa eficiència de l'etapa d'iniciació.

Els rutenacarborans tenen, en general, un comportament semblant al dels rodacarborans : es mostren més actius en la polimerització de MMA i nBuA que en la d'estirè, i s'observa una falta de control sobre la reacció, encara que no tant acusada. També tenen un comportament paral·lel respecte de la influència de la temperatura sobre M_n i M_w/M_n . En un anàlisi més a fons de les dades es pot advertir que els compostos **31a-b** catalitzen en tots els casos la polimerització de forma més controlada que en la resta de complexos, amb un M_n més proper al teòric i una polidispersitat més baixa (fins a 1.4 en el cas de l'estirè). En comparació, els catalitzadors de ruteni de referència, **41-43** (veure Taula 1 de l'annex [pàg. 158]), mostren unes activitats menors quan s'utilitza MMA i nBuA, però un millor control de la reacció en termes de M_n i de polidispersitat del polímers obtinguts.

En l'apartat anterior, s'ha trobat una relació entre l'eficiència dels complexos de ruteni en la catàlisi de l'addició de Kharasch i el seu potencial redox; tenint en compte l'estreta relació entre ambdues reaccions, també s'ha investigat una possible relació d'aquest tipus en la catàlisi de la polimerització ATRP. S'han mesurat els potencials redox pels complexos **31a-b** en les mateixes condicions que les de la Taula 3.4, resultant $E^\circ(\mathbf{31a}) = -115 \text{ mV}$ i $E^\circ(\mathbf{31b}) = -130 \text{ mV}$.

Amb aquestes noves dades i els valors de E° pels complexos **21a-f** (Taula 3.4), es pot trobar una correlació entre l'eficiència del catalitzador i el valor de E° . Tanmateix aquesta dependència no és tant evident com en el cas de l'ATRA, és a dir, no es troba un catalitzador òptim per a tots els monòmers utilitzats, sinó que cadascun té el seu propi catalitzador de màxima eficiència. Això no obstant, en termes generals es pot relacionar els valors de E° de -260 mV i -360 mV (catalitzadors **21a-f**) amb una major

activitat, però una polimerització descontrolada i una eficiència d'iniciació massa alta (cada molècula d'iniciador genera més d'una cadena de polímer). En moure's el valor de E° cap a potencials més positius (**31a-b**, **41-43**) les activitats disminueixen, però les polimeritzacions són més controlades i l'eficiència d'iniciació és adequada (Gràfic 3.7).

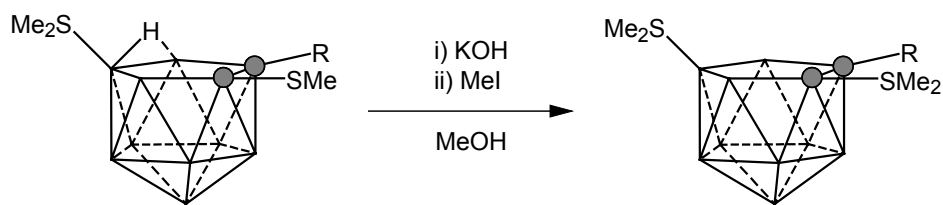


Gràfic 3.7 Polidispersitat de la polimerització ATRP de (A) *nBuA* i (B) *MMA* vs. E° del catalitzador

3.4 Síntesi i complexació de lligands zwitteriònics neutres

Fins al moment, el màxim nombre de grups compensadors de càrrega incorporats en el clúster de *nido*-carborà ha estat d'un, a fi de donar els coneguts carborans monoaniònics.^{1,2,3} Els productes així obtinguts han estat estudiats sempre com a anàlegs del lligand ciclopentadienur. En el supòsit que s'incorporés un segon grup, tota la càrrega de la caixa quedaria compensada i s'obtidrien carborans compensats neutres. D'aquests últims no n'hi ha cap exemple a la bibliografia.

Els carborans zwitteriònics neutres 7,10-(SMe₂)₂-7,8-C₂B₉H₉ (**5a**) i 7,10-(SMe₂)-8-Me-7,8-C₂B₉H₈ (**5b**) s'obtenen per desprotonació de **2g** i **2h** amb un excés de KOH en metanol, i posterior reacció de l'anió format amb MeI, amb uns rendiments del 81 % i 64 %, respectivament (Esquema 3.15).



Esquema 3.15 Síntesi de **5a** i **5b**

És remarcable que la combinació KOH/MeOH és suficient per aconseguir la desprotonació dels compostos **2g-h**. Cal recordar que la desprotonació dels *nido*-carborans, a excepció dels de tipus 7-R¹-8-R²-10-L-7,8-C₂B₉H₉, s'aconsegueix només amb bases fortes, com ara NaH ó BuLi.

¹¹B RMN / ¹H RMN

L'aspecte més remarcable de l'espectre ¹H{¹¹B} RMN dels compostos **5a-b** és que no s'aprecia cap senyal a la zona negativa de l'espectre, que indica que efectivament el protó pontal ha estat eliminat de les espècies de partida. Finalment, en comparació amb els espectres dels seus respectius precursors **2g-h**, es localitza un senyal més en la zona al voltant de 3 ppm com a conseqüència de la metilació del grup tioéter.

D'una alta banda, l'espectre de ^{11}B -RMN mostra senyals en un marge molt més ample respecte als seus precursors **2g-h**, entre -11.5 i -44.7 ppm. Els espectres recorden molt el de la Figura 3.4b, en què es mostrava la desprotonació del carborà zwitteriònic **2a**. La presència de la cara oberta lliure, que és la causa de l'ampliació del marge d'aparició dels senyals, fa que els compostos **5a-b** i el compost **2a** desprotonat s'assemblin. Com ja s'havia assenyalat en la Figura 3.4b, es troba un desplaçament d'aproximadament 10 ppm en el bor oposat a la cara oberta per l'efecte antípodes de les càrregues negatives.

Difracció de raigs X

El compost **5a** va cristal·litzar d'una dissolució saturada en acetona i es va resoldre la seva estructura cristal·lina per difracció de raigs X (Figura 3.22).

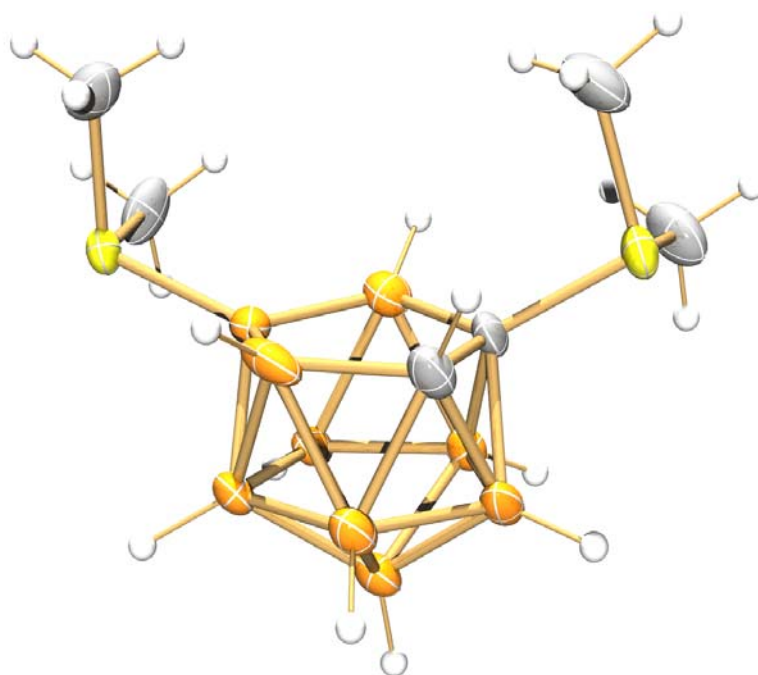


Figura 3.22 Estructura cristal·lina de **5a**

La figura anterior corrobora que en els compostos **5a-b** hi ha dos grups $[\text{SMe}_2]^+$ que actuen com a compensadors de càrrega i pel contrari hi manca el protó pontal. De fet, aquesta és la segona vegada en què s'aconsegueix sintetitzar i aïllar un derivat de l'*o*-carborà amb la cara oberta lliure.¹³ És de destacar que en tots els carborans zwitteriònics presentats en aquest treball, els quals mantenen el protó pontal en la seva

estructura, les distàncies d'enllaç entre els àtoms de la cara oberta són similars a les de l'espècie no compensada $[7,8-C_2B_9H_{12}]^-$; és molt probable que l'estructura del compost **5a** presenti, doncs, unes distàncies comparables a les de l'espècie $[7,8-C_2B_9H_{12}]^-$ desprotonada, o sia, el dianió dicarbollur. S'observa que les variacions més destacables es troben en l'entorn de la posició vacant on s'hi encabiria el protó pontal, amb unes distàncies B9-B10 de 1.675 Å i B10-B11 de 1.726 Å, que suposa una reducció d'aproximadament 0.1 Å.

La reacció presentada en l'Esquema 3.15 s'ha optimitzat per la síntesi dels carborans zwitteriònics **5a-b**. Tanmateix, s'ha observat que únicament en la síntesi de **5a**, en funció de les condicions de reacció s'obtenen quantitats variables d'un altre compost **5c**, amb uns rendiments per aquesta reacció secundària de fins el 40 %. Més concretament, quant més temps es troba l'excés de base en contacte amb el carborà de partida **2g**, més afavorida està la reacció de formació del nou carborà **5c**. Els seus espectres de 1H i ^{11}B RMN són molt similars als de **5a-b**, de manera l'arquitectura del clúster ha de ser molt semblant. Es van obtenir monocristalls adequats per la resolució de la seva estructura cristal·lina a partir d'una solució de **5c** en acetona/ CH_2Cl_2 /hexà (Figura 3.23).

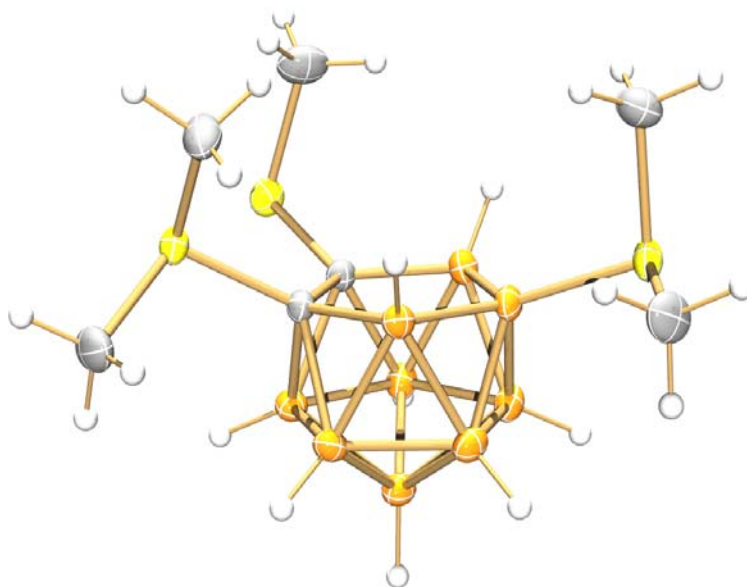


Figura 3.23 Estructura cristal·lina de **5c**

Les dades cristal·logràfiques confirmen que es tracta d'un carborà zwitteriònic neutre, de fórmula 7,10-(SMe₂)₂-8-SMe-7,8-C₂B₉H₈ (**5b**), i que el clúster conté 2 grups SMe₂, en el B(10) i el C_c, i un grup SMe en l'altre C_c. Des del punta de vista sintètic, es podria considerar que per la seva formació s'ha produït una transferència formal d'un grup SMe₂ del B(10) d'un clúster de partida **2g** al C_c d'un altre. Així doncs, l'obtenció del carborà **5c** en la síntesi de **5a** és sorprenent i inusual, i deixa entreveure que la química dels nous carborans zwitteriònics neutres presenta algunes particularitats molt interessants.

L'estructura dels compostos **5a-c** amb la cara oberta lliure porta a pensar que, en principi, puguin ser susceptibles d'acomodar un protó pontal. Tanmateix, el producte que en resultaria seria catiònic, fet poc corrent en la química dels carborans. La protonació de **5a** s'assoleix afegint HCl_(c) a una suspensió en aigua, de manera que s'aconsegueix la dissolució del precipitat per formació d'un producte formulat com [7,10-(SMe₂)₂-7,8-C₂B₉H₁₀]⁺Cl⁻ (**6a**·[Cl]). El compost **6a** s'aïlla mitjançant precipitació de la solució aquosa amb anions voluminosos. Així s'obtenen portant **6a**·[PF₆], **6a**·[7,8-C₂B₉H₁₂], i **6a**·[3,3'-Co-(1,2-C₂B₉H₁₁)₂], amb rendiments del 63 %, 100 % i 100 %, respectivament.

¹¹B RMN / ¹H RMN

La reincorporació del protó pontal en la formació de **6a** queda palesa en l'espectre de ¹H{¹¹B} RMN en forma d'un pic ample a -0.56 ppm. La posició trobada pel protó pontal és la més positiva d'entre tots els compostos *nido* aquí descrits, així que també és el més àcid de tots.

La protonació de **5a** també queda reflectida en l'espectre de ¹¹B RMN en dos aspectes. En primer lloc, en una contracció del marge on apareixen els senyals en què la nova zona és entre -9.3 i -35.1 ppm, essent la típica dels clústers *nido* amb protó pontal. En segon lloc, en l'acoblament de ¹J(B, H) ≈ 35 Hz que presenta el senyal situat a -23.0 ppm, el qual s'assigna al B(10).

Difracció de raigs X

Es van fer créixer monocristalls adequats per resoldre l'estructura cristal·lina de **6a**·[7,8-C₂B₉H₁₂] a partir d'una solució en AcOEt/Et₂O (Figura 3.24).

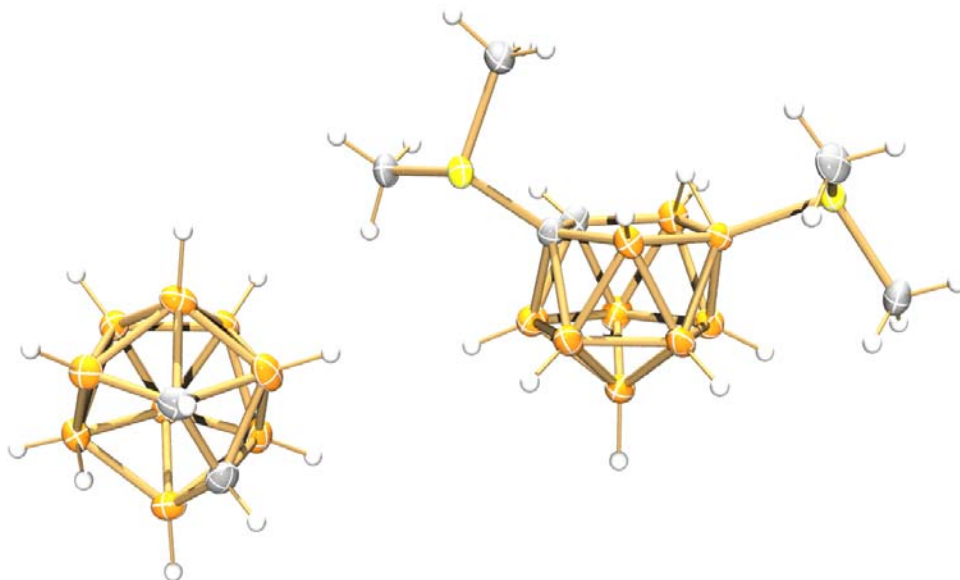


Figura 3.24 Estructura cristal·lina de **6a**·[7,8-C₂B₉H₁₂]

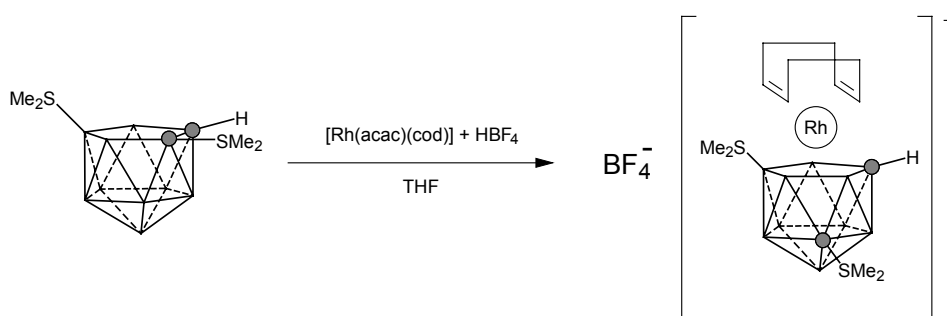
La presència del protó pontal en l'estructura del catió **6a** provoca un efecte marcadament localitzat en els tres bors de la cara oberta. En comparació amb la corresponent espècie lliure del protó pontal **5a**, es produeix un allargament de 0.11 Å de les distàncies B9-B10 i B10-B11; mentre que la variació màxima observada en la resta de distàncies d'enllaç entre els àtoms de la cara oberta és de 0.015 Å d'encongiment de l'enllaç C-C. De fet, les distàncies d'enllaç entre els àtoms de la cara oberta són excepcionalment similars a les de l'anió [7,8-C₂B₉H₁₂]⁻, amb una diferència màxima de 0.018 Å en les distàncies B9-B10 i B10-B11.

• Complex de rodi

Els carborans monoaniònics, amb una cara oberta lliure i una càrrega negativa, s'han considerat com uns lligands alternatius al ciclopentadienur. De la mateixa manera, els compostos **5a-b**, amb una cara oberta lliure i la càrrega global neutra, es poden veure com a anàlegs dels arens neutres. Els carborans zwitteriònics neutres, a diferència dels arens, tenen una forta distribució de càrregues en la zona coordinant. Tenint en compte aquesta característica, les propietats coordinants poden ser diferents i interessants.

D'altra banda, des del punt de vista de la química del bor, el principi d'isolobalitat estableix que el grup $[B\leftarrow SMe_2]$ és equivalent a un $[C]$ i el grup $[C\leftarrow SMe_2]$ a un $[N]$ o $[P]$.³⁸ Així doncs, els compostos **5a-b** es poden considerar com uns triheteroborans neutres, dels quals se'n pot trobar multitud d'exemples en bibliografia, però sobre els quals no se n'ha descrit encara cap complex.³⁹

La reacció del lligand **5a** amb el fragment metàl·lic $[Rh(cod)]^+$, format per reacció de $[Rh(acac)(cod)]$ i HBf_4 , a reflux en THF va portar a l'obtenció del complex $[2,2-cod-8,11-(SMe_2)_2-2,1,8-RhC_2B_9H_9]^+[BF_4]^-$ (**51a**) amb un rendiment del 90 % (Esquema 3.16).



Esquema 3.16 Síntesi del complex **51a**

¹¹B RMN

Un cop el lligand **5a** s'ha complexat es passa d'un espectre inicial de ¹¹B RMN amb alguns senyals fins a -44.7 ppm, a l'espectre del compost **51a**, en què totes les bandes estan compreses entre -0.2 i -23.2 ppm. Aquest canvi denota inequívocament la transformació d'una estructura inicial d'un clúster d'estructura oberta (*nido*) a una estructura *closo*, consistent en la incorporació del fragment metàl·lic sobre la cara oberta.

Difracció de raigs X

El complex **51a** va cristal·litzar-se per lenta evaporació d'una dissolució d'acetona/heptà. Els monocristalls que s'obtingueren foren adequats per resoldre'n l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X (Figura 3.25).

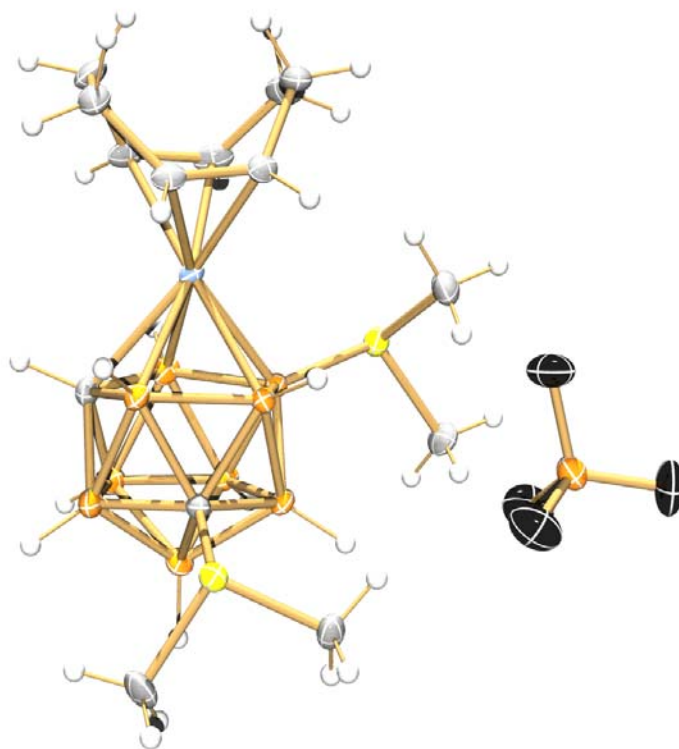


Figura 3.25 Estructura cristal·lina de **51a**

Les dades cristal·logràfiques mostren que en el procés de complexació hi ha hagut una isomerització del clúster, en què el carboni que porta unit el grup sulfoni s'ha desplaçat fora de la cara coordinant. A fi de determinar la influència de la temperatura en el procés d'isomerització es va repetir la reacció a $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$; en aquestes condicions també s'obté el complex **51a** com a únic producte de la reacció, de manera que es va descartar la temperatura com a causa del reordenament.

Un cop descartada la temperatura com a causant de la isomerització, s'ha considerat que l'efecte podria ser electrònic. És possible que la presència de tres grups que es poden considerar isolobals amb heteroàtoms sigui la causant de la isomerització. Al nostre entendre, un requisit indispensable per a què es doni la coordinació és la presència d'un màxim de dos heteroàtoms a la cara oberta del clúster. Totes aquestes consideracions justificarien també els problemes que s'han esmentat a la introducció referents als intents d'utilitzar els anions tricarbollurs, amb tres heteroàtoms a la cara oberta, com a lligands per coordinar metalls.

3.5 Bibliografia

- ¹ D.C. Young, D.V. Howe, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 859.
- ² J. Plešek, T. Jelinek, F. Mares, S. Hermanek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1993**, 58, 1534.
- ³ H.C. Kang, S.S. Lee, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 2024.
- ⁴ R.E. King III, S.B. Miller, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 3548.
- ⁵ L.I. Zakharkin, V.A. Ol'shevskaya, G.G. Zhigareva, V.A. Antonovich, P.V. Petrovskii, A.I. Yanovskii, A.V. Polyakov, Y.T. Struchkov, *Metalloorg. Khimiya*, **1989**, 2, 1274.
- ⁶ J. Plešek, Z. Janousek, S. Hermanek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1978**, 43, 2862
- ⁷ J. Cowie, E.J.M. Hamilton, J.C.V. Laurie, A.J. Welch, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 394, 1.
- ⁸ a) F.N. Tebbe, P.M. Garret, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90(4), 869; b) G.M. Rosair, A.J. Welch, A.S. Weller, S.K. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 536, 299; c) S. Dunn, R.M. Garrioch, G.M. Rosair, L. Smith, A.J. Welch, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1999**, 64, 1013.
- ⁹ a) E.H.S. Wong, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 2863; b) R.G. Teller, J.J. Wilczynski, M.F. Hawthorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 472; c) T.B. Marder, R.T. Baker, J.A. Long, J.A. Doi, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2988; d) H.C. Kang, Y. Do, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6530; e) H.C. Kang, Y. Do, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 1716.
- ¹⁰ a) E.J.M. Hamilton, A.J. Welch, *Acta Cryst.*, **1990**, C46, 1228; b) E.J.M. Hamilton, A.J. Welch, *Polyhedron*, **1991**, 10, 471; c) N.L. Douek, A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1917; d) S. Dunn, G.M. Rosair, A.S. Weller, A.J. Welch, *Chem. Commun.*, **1998**, 1065; e) G.M. Rosair, A.J. Welch, A.S. Weller, *Organometallics*, **1998**, 17, 3227; f) A.S.F. Boyd, G.M. Rosair, F.B.H. Tiarks, A.S. Weller, S.K. Zahn, A.J. Welch, *Polyhedron*, **1998**, 17(16), 2627.
- ¹¹ a) Y.-K. Yan, D.M.P. Mingos, T.E. Müller, M. Williams, J. Kurmoo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 1735; b) Y.-K. Yan, D.M.P. Mingos, T.E. Müller, M. Williams, J. Kurmoo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 2509; c) A.R. Kudinov, V.I. Meshcheryakov, P.V. Petrovskii, M.I. Rybinskaya, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.*, **1999**, 177 [*Russ. Chem. Bull.*, **1999**, 48, 176 (Engl. Transl.)]; d) A.R. Kudinov, P.V. Petrovskii, V.I. Meshcheryakov, M.I. Rybinskaya, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.*, **1999**, 1368 [*Russ. Chem. Bull.*, **1999**, 48, 1356 (Engl. Transl.)]; e) A.R. Kudinov, V.I. Meshcheryakov, P.V. Petrovskii, M.I. Rybinskaya, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.*, **1999**, 1817 [*Russ. Chem. Bull.*, **1999**, 48, 1794 (Engl. Transl.)]; f) A.R. Kudinov, D.S. Perekalin, P.V. Petrovskii, K.A. Lyssenko, G.V. Grintsev-Knyazev, Z.A. Starikova, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 657, 115.
- ¹² C. Viñas, J. Pedrajas, J. Bertrán, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2482.
- ¹³ G. Barberà, Tesi doctoral, **2002**.
- ¹⁴ a) T. Kondo, S.Y. Uenoyama, K.I. Fujita, T.A. Mitsudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 482; b) W. Kaminsky, A. Laban, *Appl. Catal., A*, **2001**, 221(1-2), 47; c) H.-S. Tung, G. Brubaker Jr., *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 216(1), 129.
- ¹⁵ a) C.P. Schaller, P.T. Wolczanski, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 131; b) F. Alonso, I.P. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 4009.
- ¹⁶ a) I. B. Sivaev, V.I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 614-615, 27; b) 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; c) L.F. Warren Jr., M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90(18), 4823.
- ¹⁷ I. B. Sivaev, V.I. Bregadze, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1999**, 64, 783.
- ¹⁸ a) M.F. Hawthorne, L.F. Warren Jr., K.P. Callahan, N.F. Travers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 2407; b) C.J. Jones, J.N. Francis, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 7633.
- ¹⁹ R.M. Chamberlin, B.L. Scott, M.M. Melo, K.D. Abney, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 809.
- ²⁰ a) H.R. Zeller, *Adv. Solid State Phys.*, **1973**, 13, 31; b) A.F. Garito, A.J. Heeger, *Acc. Chem. Res.*, **1974**, 7, 232; c) H. Endres en *Extended Linear Chain Compounds*, J.S. Miller, Plenum Press, New York, **1983**, Vol. 3, 263; d) M.A. Girtu, C.M. Wynn, C.R. Kmety, A.Y. Mishurov, J. Zhang, J.S. Miller, A.J. Epstein, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **1999**, 334, 539.
- ²¹ Maria Teresa Azcondo, Tesi Doctoral, 1996.
- ²² G. Wilkinson, P.L. Pauson, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76(7), 1970.
- ²³ a) R.M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89(22), 5599; b) R.M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90(18), 4828.
- ²⁴ J. Plešek, B. Stibr, P.A. Cooke, J.D. Kennedy, T.D. McGrath, M. Thornton-Pett, *Acta Cryst.*, **1998**, C54, 36.

- ²⁵ a) A. Haaland, J.E. Nilsson, *Chem. Comm.*, **1968**, 88; b) C.H. holm, J.A. Ibers, *J. Chem. Phys.*, **1969**, 30, 885.
- ²⁶ L.N. Mulay, A. Attalla, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 702.
- ²⁷ B.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.
- ²⁸ W.E. Geiger, D.E. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, **1974**, 50, 31.
- ²⁹ A.J. Bard, E. Garcia, S. Kukhareenko, V.V. Strelets, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 3528.
- ³⁰ B.R. Ramachandran, S.M. Trupia, W.E. Geiger, P.J. Carrol, L.G. Sneddon, *Organometallics*, **2002**, 21, 5078.
- ³¹ a) V.V. Strelets, S.V. Kukhareenko, *Nouv. J. Chim.*, **1985**, 8, 785; b) V.V. Strelets, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 114, 1.
- ³² a) H. Matsumoto, T. Nakano, Y. Nagai, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 14, 5147; b) A. Demonceau, A.F. Noels, E. Saive, A.J. Hubert, *J. Mol. Catal. A*, **1992**, 76, 123; c) W.C. Lo, C.M. Che, K.F. Cheng, T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1997**, 1205; d) W.C. Lo, C.M. Che, K.F. Cheng, T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1997**, 2249; e) F. Simal, A. Demonceau, A.F. Noels, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 538; f) B. Saha, T. Uchida, T. Katsuki, *Synlett.*, **2001**, 114; g) Z. Zheng, X. Yao, C. Li, H. Chen, X. Hu, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 2847.
- ³³ a) H. Takahashi, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **1999**, 32, 3820; b) F. Simal, L. Wlodarczak, A. Demonceau, A.F. Noels, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 2689; c) Y. Watanabe, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **2001**, 34, 4370; d) O. Tutusaus, S. Delfosse, A. Demonceau, R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 983.
- ³⁴ M.P. Doyle, Q.L. Zhou, C. Charnsangavej, M.A. Longoria, M.A. McKervey, C. Fernández García, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 4129.
- ³⁵ a) A.F. Noels, A. Demonceau, *J. Phys. Org. Chem.*, **1998**, 11, 602; b) F. Simal, A. Demonceau, A.F. Noels, D.R.T. Knowles, S. O'Leary, R.M. Maitlis, O.V. Gusev, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 558, 163; c) W. Baratta, W.A. Herrmann, R.M. Kratzer, P. Rigo, *Organometallics*, **2000**, 19, 3664.
- ³⁶ a) H. Werner, U. Möhring, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 475, 277; b) H. Werner, M. Bosch, E.M. Schneider, C. Hahn, F. Kukla, M. Manger, B. Windmüller, B. Weberndörfer, M. Laubender, *J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1*, **1998**, 3549.
- ³⁷ F. Simal, L. Wlodarczak, A. Demonceau, A.F. Noels, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 6071.
- ³⁸ a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 1; b) R.E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 67; c) R.N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press New York, **1970**.
- ³⁹ a) A.R. Siedle, L.J. Todd, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 914; b) V.A. Brattsev, S.P. Knyazeb, G.N. Danilova, V.I. Stanko, *J. Gen. Che. USSR*, **1975**, 1364; c) K. Base, B. Stibr, *Chem. Ind.*, **1977**, 919; d) A.M. Shedlow, L.G. Sneddon, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5269; e) A.M. Barriola, T.P. Hanusa, L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 2801.