

El treball elaborat en aquesta tesi pot ser dividit en tres parts:

(1) Síntesi de derivats regioselectivament *B*-iodats i *B*-metilats de l'*orto*-carborà (1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>), tant mono- com multisubstituïts. L'*orto*-carborà per-*B*-iodat ha estat preparat gràcies a la combinació de processos nucleofílics i electrofílics. En canvi, l'anàleg per-*B*-metilat no s'ha pogut aïllar. Segons dades de RMN i càlculs teòrics, l'efecte electró-atrrient dels grups metil units a bor provoca un augment de la càrrega del clúster, que l'instabilitza. Com a complement a la síntesi en solució, s'ha desenvolupat un mètode de iodació sense dissolvent, net, ràpid i efectiu d'*orto*-carborans, que ha permès l'obtenció de nombrosos derivats regioselectivament substituïts. S'han emprat tècniques espectroscòpiques i de difracció de raigs-*X*, que demostren l'increment d'acidesa dels *orto*-carborans degut a *B*-iodació. A més, la reacció d'acoblament creuat de Kumada sobre 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> és un bon mètode per la generació de macromolècules tipus dendrímer, on el nucli està constituït per un clúster de carborà.

(2) S'ha desenvolupat un nou mètode per la preparació de *closo*-borats aniònics perhalogenats, [B<sub>n</sub>X<sub>n</sub>]<sup>2-</sup>. Els dianions [B<sub>6</sub>I<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [B<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> i [B<sub>7</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> han estat obtinguts a partir dels corresponents trihaloborans en un sol pas de reacció.

(3) La combinació de diferents clústers de bor aniònics i de cations imidazoli o fosfoni quaternaris ha donat lloc a nous líquids iònics. Els punts de fusió creixen en l'ordre: [Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> < [C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup> < [B<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> < [B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> < [B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>, tot i que l'efecte de la llargada de la cadena alquílica del catió n'és un factor més important, demostrant que la ineficiència en l'apilament és la principal causa de l'existència de sals amb baix punt de fusió. La presència de dianions perhalogenats en la composició de líquids iònics d'imidazoli dóna lloc a sals amb una gran resistència tèrmica. A més, si la cadena alquílica és prou llarga, les sals formen cristalls líquids entre els estats sòlid i líquid.

The research explored in this Thesis work can be divided into three parts:

(1) Synthetic routes to *B*-iodinated and *B*-methylated *ortho*-carboranes (1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>) both mono- and multisubstituted. A fully *B*-iodinated *ortho*-carborane has been reproduced by combination of nucleophilic and electrophilic reactions. The analogue methylation process didn't yield the per-*B*-methylated compound. Theoretical calculations and NMR data proved that the electron withdrawing of methyl groups when bonded to boron cause a positive charge increase in the cluster, destabilizing it. As a complement to the synthesis in solution, a fast, clean and efficient solvent-free iodination procedure of *ortho*-carboranes has been developed, allowing the preparation of a number of regioselectively substituted derivatives. Based on spectroscopic data and *X*-ray diffraction, the introduction of iodine atoms on boron vertices is reflected in an additive increase of the acidity of C<sub>cluster</sub>-H. Functionalization reactions on 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-*closo*-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> are accessible by the Kumada cross-coupling reaction, allowing the growth of multibranched structures, or arborols, where the core is an *ortho*-carborane framework.

(2) A new method for the preparation of perhalogenated *closo*-borate dianions [B<sub>*n*</sub>X<sub>*n*</sub>]<sup>2-</sup>, is being developed. The dianions [B<sub>6</sub>I<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [B<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> and [B<sub>7</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> can be obtained from the corresponding trihaloboranes in a one pot procedure.

(3) The combination of different boron cluster anions and imidazolium or quaternary phosphonium cations successfully led to new ionic liquids. Melting points increase in the order [Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> < [C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup> < [B<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> < [B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> < [B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>. Nevertheless, alkyl chain length dramatically influences the thermal behaviour, suggesting that packing inefficiency is the main cause of the existence of room temperature ionic liquids. The presence of divalent perhalogenated dianions in the composition of the imidazolium salts renders highly thermally stable compounds. Furthermore, if the alkyl chain bonded to the imidazolium ring is long enough, the resulting salts show liquid crystal phases between the solid and liquid states.