



**REGIOSELECTIVITAT EN L'ORTO-  
CARBORÀ: MONO- I MULTISUBSTITUCIÓ.  
CLÚSTERS DE BOR EN LÍQUIDS IÒNICS**

**TESI DOCTORAL**

**Alberto Vaca Puga**

**2007**



La Professora CLARA VIÑAS i TEIXIDOR, Professora d'Investigació del *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* a l'*Institut de Ciència de Materials de Barcelona*

### CERTIFICA

Que n'ALBERTO VACA PUGA, llicenciat en Ciències Químiques, ha realitzat sota la seva direcció el treball que porta per títol "***Regioselectivitat en l'orto-carborà: mono- i multisubstitució. Clústers de bor en líquids iònics***" que queda recollit en aquesta memòria per optar al títol de Doctor en Ciències Químiques.

I, perquè consti i tingui els efectes corresponents, signa aquest certificat a  
Bellaterra, a 22 de març de 2007

Professora CLARA VIÑAS i TEIXIDOR  
ICMAB (CSIC)

Aquest treball ha estat finançat per la *Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología*, CICYT, mitjançant els projectes MAT01-1575 i MAT04-01108, i per la *Generalitat de Catalunya*, pels projectes 2001/SGR/00337 i 2005/SGR/00709 i s'ha pogut realitzar gràcies a una beca de postgrau del *Programa Nacional de Formación de Profesorado Universitario*, concedida pel *Ministerio de Educación y Ciencia*, antic *Ministerio de Educación, Cultura y Deporte*.

## Agraïments

Desitjo expressar el meu sincer agraïment en primer lloc a la Professora Clara Viñas, per la direcció i correcció d'aquesta tesi doctoral, així com per la seva constant i incondicional ajuda, juntament amb el Professor Francesc Teixidor. Vull agrair-los la seva acollida al grup i el seu gran recolzament científic.

Al Professor Raikko Kivekäs (University of Helsinki) i al Professor Reijo Sillanpää (University of Jyväskylä) per la resolució de les estructures cristal·lines de derivats de l'*orto*-carborà presentades en aquest treball. Vull agrair el Dr. Josep M<sup>a</sup> Oliva per la seva col·laboració en la realització de càlculs teòrics.

Dono mil gràcies a en Jordi Cortés per la seva constant dedicació al laboratori i la seva disponibilitat i atenció en tot moment, fent la meva feina molt més fàcil i agradable. A l'Anna Fernández per la seva enorme ajuda i la realització dels espectres de RMN i de MALDI-TOF.

Agraeixo al Professor Jaume Casabó l'acceptació de la tutoria d'aquest treball en el Pla de Doctorat en Química de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Vull agrair al Professor Carles Miravittles, Director de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), per l'acolliment al centre i l'ofertament de les seves instal·lacions. Tanmateix, estic molt agraït a tot el personal de l'Institut, per que la seva feina diària ha resultat indispensable.

Agraeixo al Professor Kenneth R. Seddon (QUILL Research Centre, Queen's University Belfast) l'acollida que em brindà al seu grup de recerca durant cinc mesos en dues estades. Al Dr. M. Nieuwenhuyzen (Queen's University Belfast) agraeixo la resolució de les estructures cristal·lines de les sals d'imidazoli. Faig aquest agraïment extensiu a tot el personal científic, administratiu i tècnic de Queen's University per la seva atenció i col·laboració.

El meu més sincer agraïment al Professor Rainer Streubel (Universität Bonn) per la cordial acollida brindada al seu grup de recerca durant dues setmanes.

Agraeixo la feina del personal de la Universitat Autònoma de Barcelona, en especial els/les professionals del Servei d'Anàlisi Química per la realització dels espectres de masses i dels anàlisis elementals. En particular agraeixo a en "Siscu" la seva amabilitat i simpatia.

Un especial agraïment als companys i les companyes de laboratori i despatx. A la Dra. Rosario Núñez, pels seus encertats consells; a la Gemma, per tot el que he après de la

seva experiència; a la Laia, per la seva agradable camaraderia i atenció al llarg d'aquest temps; a l'Ariadna, la meva "alumna", per oferir-me un suport i una amistat incondicionals en tot moment; a l'Ana Virginia, per transmetre alegria per viure; a en Pau, un company dels que agrada tenir sempre al costat, en especial pel seu suport informàtic i tècnic; a l'Anna Laromaine i a l'Arántzazu, dues persones tan agradables com incansablement treballadores, pel seu valuós ajut; a en Pepe, per les "discussions" positives que hem mantingut i les seves atentes explicacions; a en Sasi, un bon al·lot i company, tant dintre com fora del laboratori; a l'Emilio, per la seva amistat i ajut; a la Mila, qui m'ha brindat la seva confiança i el seu temps per grates converses; a l'Aurélie, per la seva visió positiva de tot; a l'Óscar i a la Isabel, per la seva sàvia ajuda al principi d'aquesta tesi doctoral; als nous companys, la Patrícia i l'Albert; a en Sébastián, per la seva atenció i col·laboració; a la Iulia, en Vasile, la Dana i en Cristi, per ser tan tremendament cordials i agradables; a l'Olexander, un excel·lent i incomparable company; a en Fred, per la seva jovialitat; a l'Antonio, per la seva afabilitat i per ajudar-me a comprendre millor els estudis cristal·lins; a en Jorge Rojas, pels moments compartits i la seva hospitalitat a l'Havana; a tots els investigadors i les investigadores que han col·laborat amb el grup, en Jonathan, la Krengutza, en Ruaraidh, etc. Als companys i les companyes predoctorals de l'ICMAB, per les moltes bones estones passades, en especial a l'Emi, sempre atenta i disposada a escoltar, i a la gent del futbol "patxanga". La col·laboració desinteressada de tots i totes en els moments en què la necessitava ha sigut un pilar sobre el qual es recolza tot aquest treball.

Un molt sincer agraïment als companys de QUILL i de tot el departament de química de Queen's, Belfast, per rebre'm com un més des del primer dia, la qual cosa m'ha fet sentir allà com a casa. En especial agraeixo l'amistat i el gran ajut prestats per l'Angela, en David Milroy, la Ute, en Markus, en Gordon, la Natalia, en Martyn, en Paul, l'Andrew, en Kenny, la Sandra, en David Wassall, en John... i en especial en Peter, en Kris i en Kieran, als quals dec moltíssim, doncs gràcies a ells les meves estades a Belfast han estat senzillament inoblidables.

Agraeixo la grata acollida que em va ser brindada al departament de química inorgànica de la Universität Bonn per part dels companys, en especial a l'Aysel, per facilitar-me tant les coses i estar sempre disposada a ajudar, així com a la Janaina, en Gerd, en Holger, la Maren, la Susanne i en Stefan. La seva hospitalitat i simpatia va ser molt engrescadora.

Estic molt agraït als meus amics i les meves amigues, en especial als/les de l'entorn "musical": en Juan, en Joan, la Coi, en Xavi, en Julián, l'Eva, la Sandra, en Javier, en Raúl,

l'Àngelo, l'Ana, etc. sempre disposats a escoltar-me, comprendre'm i oferir-me una visió positiva de les dificultats. Vull agrair en especial a en Gabi, per la seva constant preocupació i la seva desinteressada amistat, així com per les seves valuosíssimes ensenyances sobre els processadors de textos. A les nenes del Vallès, la Marta i la Rosa, el meu més sincer agraïment pels ja molts anys de complicitat i proximitat.

Difícil d'expressar amb paraules és la meva gratitud a la meva família. Sense el recolzament de la meva mare, els meus avis, els meus oncles i la il·lusionant rialla del meu cosinet Martí, no hauria arribat on sóc. En ells he trobat les forces necessàries per tirar endavant en els bons i en els no tan bons moments... Gràcies! No vull deixar d'agrair a en Rafa, la Marga, en David, la Inés i en Marcos, la meva "segona família", pel seu suport.

Finalment, estic immensament agraït a la Sònia, imprescindible per mi, per la seva confiança, els seus ànims, la seva comprensió, el seu amor il·limitat. Gràcies a ella he pogut sobreposar-me fàcilment als moments difícils i amb ella he tingut la sort de gaudir dels moments dolços. Moltes gràcies!

## Organització del manuscrit

D'acord amb la normativa vigent i prèvia acceptació de la comissió de Doctorat de la Universitat Autònoma de Barcelona, aquesta Memòria es presenta com a recull de publicacions. No obstant, a més d'incloure les dues comunicacions publicades i presentades a la comissió de Doctorat del 14 de desembre de 2006, i amb l'interès de que la memòria sigui el més completa possible, han estat inclosos com a annex, treballs realitzats en el marc d'aquesta tesi doctoral preparats per ésser enviats. Els treballs inclosos en aquesta memòria són:

1. "Are Methyl Groups Electron-Donating or Electron-Withdrawing in Boron Clusters? Permethylation of *o*-Carborane." Francesc Teixidor, Gemma Barberà, Albert Vaca, Raikko Kivekäs, Reijo Sillanpää, Josep Oliva i Clara Viñas. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10158.

2. "A Solvent-Free Regioselective Iodination Route of *ortho*-Carboranes." Albert Vaca, Francesc Teixidor, Raikko Kivekäs, Reijo Sillanpää i Clara Viñas. *Dalton Trans.* **2006**, 4884.

### ANNEX. Articles pendents de publicació

3. "Synthesis "on Demand" of New *o*-Carborane Derivatives: from mono- to multisubstituted frameworks." Gemma Barberà, Francesc Teixidor, Clara Viñas, Albert Vaca, Reijo Sillanpää i Raikko Kivekäs. En preparació.

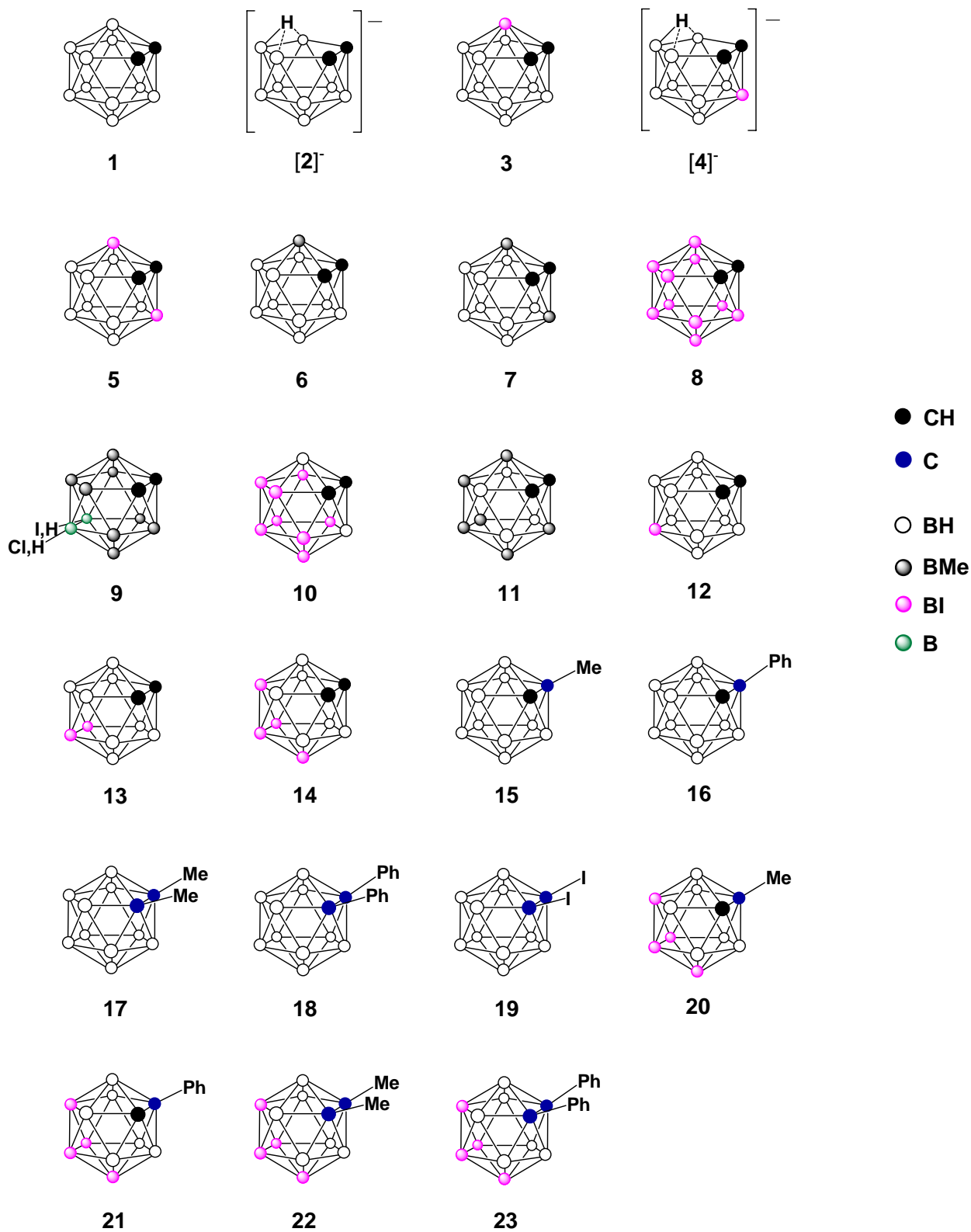
4. "Building Functionalized Unimolecular Nanoparticles and Dendrons." Albert Vaca, Francesc Teixidor, Reijo Sillanpää, Raikko Kivekäs i Clara Viñas. En preparació.

5. "Structural Studies of Iodo-*ortho*-Carboranes." Albert Vaca, Francesc Teixidor, Reijo Sillanpää, Raikko Kivekäs i Clara Viñas. En preparació.

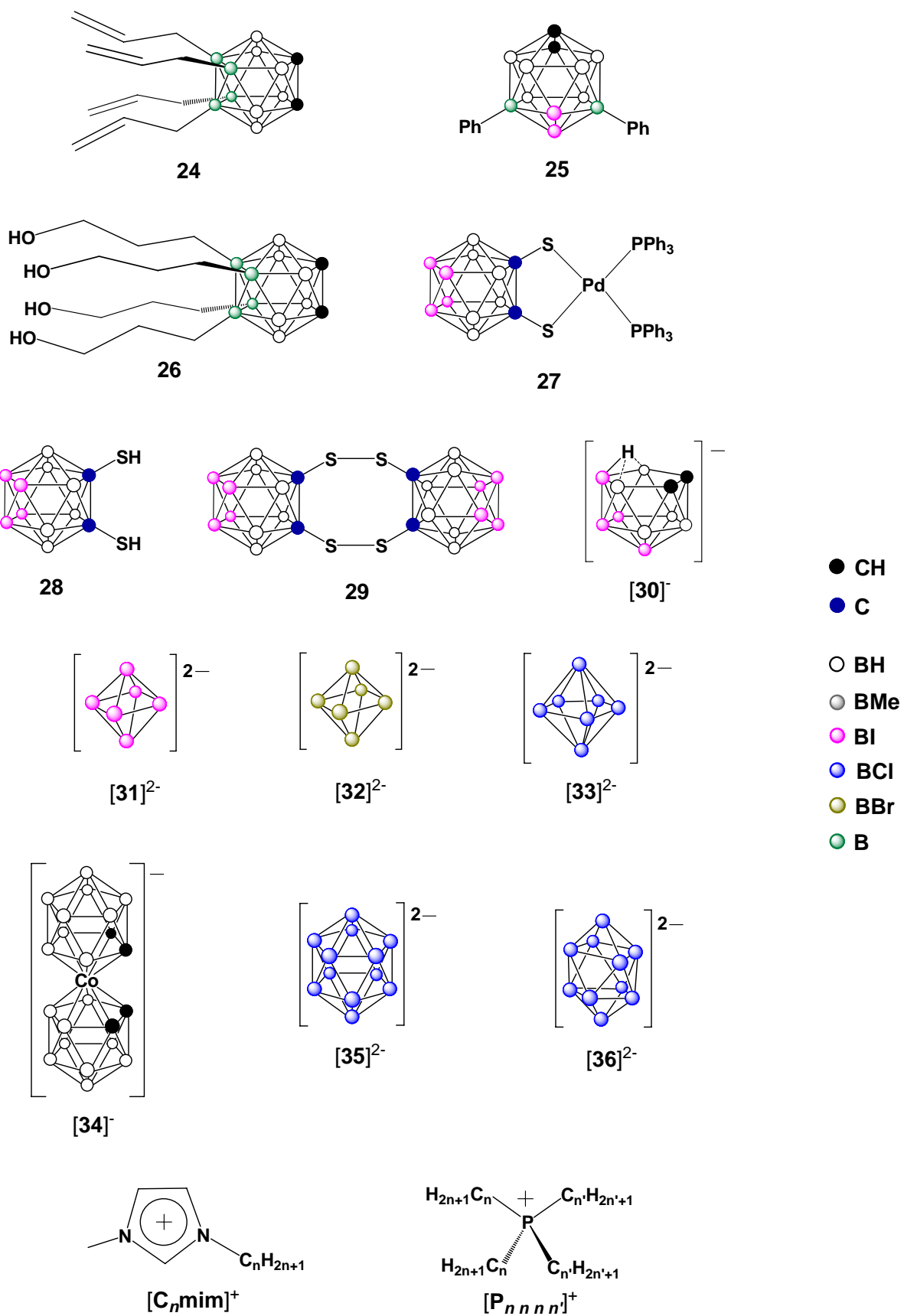
6. "Thermally Stable and Weakly Coordinating Ionic Liquids Containing Boron Cluster Anions." Albert Vaca, Francesc Teixidor, Clara Viñas, Mark Nieuwenhuyzen and Kenneth R. Seddon. En preparació.



# Figures



# Figures



## Abreujaments

$[P_{5556}]^+$	tri- <i>n</i> -pentil- <i>n</i> -hexilfosfoni
$[P_{66614}]^+$	tri- <i>n</i> -hexil- <i>n</i> -tetradecilfosfoni
acet-d <sub>6</sub>	acetona deuterada
aq.	aquós/a
[AcO] <sup>-</sup>	acetat
BNCT	Boron Neutron Capture Therapy
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -butil
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butil
<i>ca.</i>	aproximadament
$[C_n\text{mim}]^+$	1-alkuil-3-metilimidazoli
COSY	COrrrelation SpectroscopY
Cp	ciclopentadienil
Cp*	pentametilciclopentadienil
eq.	equivalent(s)
DFT	Density Functional Theory
dms <sub>o</sub> -d <sub>6</sub>	dimetilsulfòxid deuterat
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ESI	Electro-Spray Ionisation
Et	etil
<i>et. al.</i>	i col·laboradors
<i>exo</i>	exterior
ipso	immediat
IR	infraroig
M	molar (mols l <sup>-1</sup> )
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
Me	metil
MS	Mass Spectrometry
<sup><i>i</i></sup> Pr	<i>iso</i> -propil
Ph	fenil
<i>q</i>	càrrega
RMN	Ressonància Magnètica Nuclear

$S_A$	fase esmèctica A
solv.	solvatat
TGA	ThermoGravimetric Analysis
Tf	trifluorometilsulfonil
THF	tetrahidrofurà
TOF	Time Of Flight
UV	ultraviolat
$\Delta_{\text{fus}}G^T$	energia lliure de fusió a una temperatura $T$
$\Delta_{\text{fus}}H^T$	entalpia de fusió a una temperatura $T$
$\Delta_{\text{fus}}S^T$	entropia de fusió a una temperatura $T$
$\rho_c$	densitat de càrrega

# *Índex*

# Índex

<b>1</b>	<b>Introducció</b>	<b>1</b>
1.1	Antecedents històrics del bor i dels hidrurs de bor	1
1.2	Els clústers de bor. Borans i carborans	2
1.3	Substitució en els vèrtexs de bor	5
1.4	Interès dels <i>orto</i> -carborans <i>B</i> -iodats	8
1.5	Clústers de bor aniònics	9
1.6	Macromolècules de creixement en cascada: dendrímers i arborols	10
1.7	Líquids iònics	11
1.8	Objectius	14
1.9	Bibliografia	16
<b>2</b>	<b>Resultats i discussió</b>	<b>19</b>
2.1	Derivats <i>B</i> -substituïts de l' <i>orto</i> -carborà	19
2.1.1	Síntesi d' <i>orto</i> -carborans altament <i>B</i> -iodats i <i>B</i> -metilats	19
2.1.2	Iodació electrofílica sense dissolvent	34
2.1.3	Funcionalitzacions selectives a partir de 8,9,10,12- $I_4$ - <i>orto</i> - $C_2B_{10}H_8$	50
2.1.4	Bibliografia	62
2.2	<i>closo</i> -Borats dianiònics perhalogenats	65
2.2.1	Reactivitat	67
2.2.2	Caracterització	68
2.2.3	Bibliografia	71
2.3	Clústers de bor en líquids iònics	72
2.3.1	Aspectes sintètics	72
2.3.2	Propietats físiques	74
2.3.3	Caracterització	82
2.3.4	Estructures cristal·lines	92
2.3.5	Estabilitat electroquímica	94
2.3.6	Bibliografia	95
<b>3</b>	<b>Conclusions</b>	<b>97</b>
<b>4</b>	<b>Articles publicats</b>	<b>101</b>
<b>5</b>	<b>Annex (Articles pendents de publicació)</b>	<b>105</b>

# ***1. Introducció***

### 1.1 Antecedents històrics del bor i dels hidrurs de bor

El bor és un element únic i fascinant. És l'únic no-metall del Grup 13 de la taula periòdica i, comparteix amb els seus veïns, carboni i silici, la marcada tendència a formar compostos moleculars covalents. Però a diferència del C i del Si, té un electró de valència menys que el nombre d'orbitals de valència. La seva abundància és comparativament petita a l'univers (*ca.* 1 ppb) i a l'escorça terrestre (*ca.* 9 ppm), on es troba en forma de borats o borosilicats, principalment bòrax,  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . El nom d'aquest mineral, i per extensió, el de l'element bor, ve del mot persa *búrah*. Es coneix que el bòrax ja era emprat en la fabricació de vidre per les grans civilitzacions de l'antiguitat. L'any 1808 els químics francesos L. J. Thénard i J. L. Gay-Lussac, i independentment, l'anglès H. Davy van obtenir el bor elemental per reacció d'àcid bòric amb potassi.<sup>1</sup>

Els primers hidrurs de bor no van ser preparats fins el primer terç del segle XX pel químic alemany A. Stock,<sup>2</sup> motivat per la idea de que el bor, contigu al carboni a la taula periòdica, podria donar lloc a una sèrie anàloga de compostos. Gràcies a les seves investigacions es va descobrir la família dels hidrurs de bor, de fórmula general  $\text{B}_n\text{H}_m$ , com a compostos volàtils potencialment explosius, i es van desenvolupar les tècniques d'alt buit necessàries per la seva manipulació.<sup>1,3</sup> Les dècades posteriors van produir grans avenços en la síntesi d'hidrurs de bor, tot i que finançats en gran part per projectes d'investigació militar. Cap iniciativa, com la producció d'hidrurs de bor per ser emprats com a combustibles en aeronaus, o de tetrahidroborats d'urani volàtils per la fabricació d'armament nuclear, va prosperar, però van assentar les bases de mètodes de síntesi més efectius.<sup>1,3</sup>

La química dels borans va despertar també un enorme interès acadèmic. Les investigacions es van centrar en primer lloc en conèixer la reactivitat d'aquestes espècies. H. C. Brown i col·laboradors van estudiar durant dècades les reaccions de  $\text{B}_2\text{H}_6$  i de l'anió  $[\text{BH}_4]^-$ , descobrint el gran poder reductor de les unitats BH sobre compostos orgànics insaturats.<sup>4</sup> L'ús d'hidrurs de bor ha tingut importants repercussions en síntesi orgànica, sobretot en reducció de grups funcionals i addició a enllaços múltiples,<sup>5</sup> fent H. C. Brown mereixedor del Premi Nobel de Química l'any 1979.<sup>6</sup>

El coneixement de l'estructura electrònica dels borans avançava paral·lelament. L'existència del compost de bor i hidrogen més simple, no com  $\text{BH}_3$ , sinó com  $\text{B}_2\text{H}_6$ , suposava un problema per la teoria electrònica d'enllaç de Lewis. A la dècada dels quaranta,



## 1 Introducció

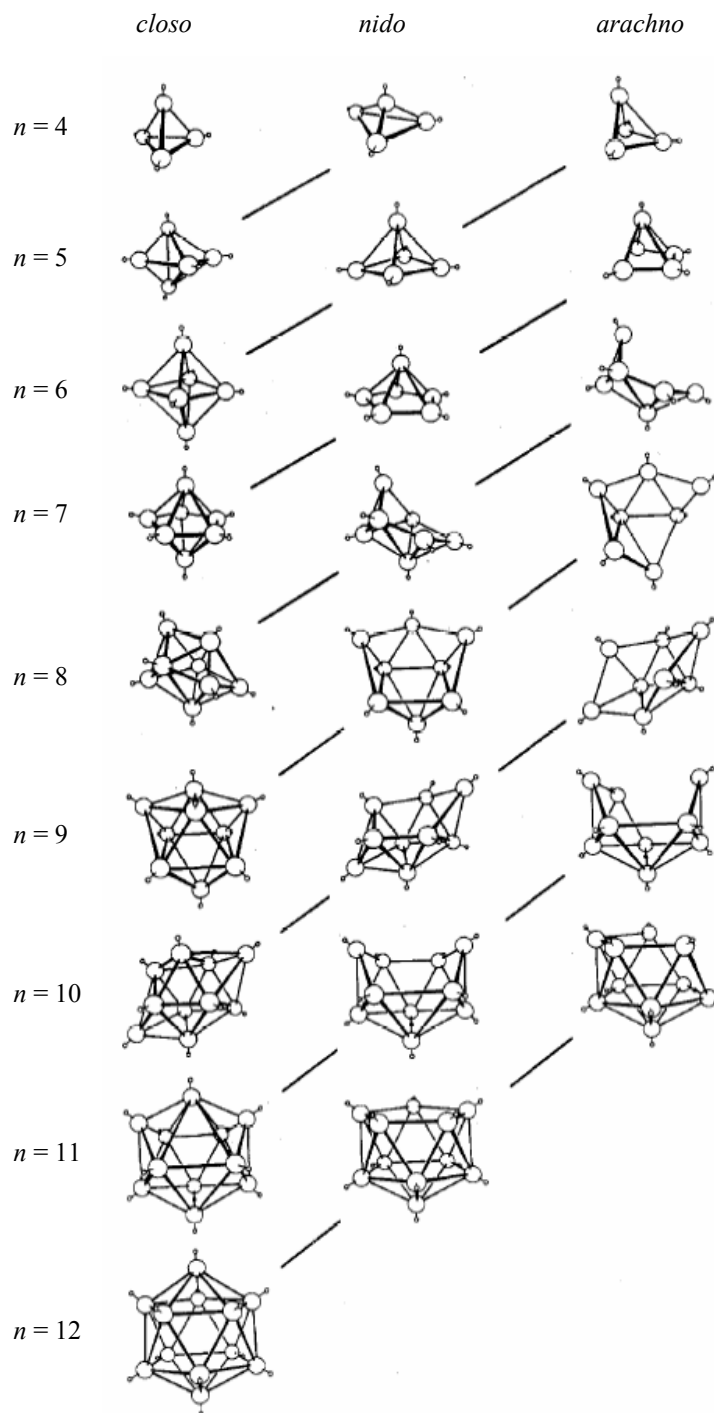
H. C. Longuet-Higgins va formular l'enllaç pont BHB de 3 centres – 2 electrons pel  $B_2H_6$ , sense deixar de satisfer ni els requeriments de Lewis ni la teoria d'enllaç d'orbitals moleculars.<sup>7</sup> Gràcies a l'avenç de les tècniques de difracció de raigs X de baixa temperatura, durant els anys següents es van resoldre les estructures cristal·lines de nombrosos borans. La forma polièdrica d'aquests compostos era insòlita i va donar lloc a una recerca important per dilucidar la seva estructura electrònica. Cal destacar especialment W. N. Lipscomb, qui gràcies als enllaços de 3 centres – 2 electrons i a estudis d'orbitals moleculars, va demostrar que és possible descriure aquests compostos polièdrics com a espècies amb orbitals plens.<sup>8</sup> Per tant, els borans deixaven de ser considerats deficients en electrons, podent descriure'ls mitjançant enllaços multicèntrics localitzats, amb múltiples formes ressonants, rebent en ocasions l'apel·latiu de *superaromàtics*.<sup>9</sup> Aquests avenços en la teoria d'enllaç van fer possible la concessió del Premi Nobel de Química a W. N. Lipscomb l'any 1976.<sup>10</sup>

### 1.2 Els clústers de bor. Borans i carborans

Els postulats de Lipscomb durant els anys cinquanta van clarificar l'estructura electrònica peculiar dels hidrurs de bor. Els enllaços a 3 centres – 2 electrons i els requeriments electrònics d'aquests permetien racionalitzar l'enllaç dels borans.<sup>11</sup> La dècada dels seixanta va ser testimoni de l'eclosió de la química sintètica de borans i carborans, la qual cosa va permetre Williams classificar-los en funció de la seva estructura i estequiometria en tres grups: *closo*-, *nido*- i *arachno*-.<sup>12</sup> Els primers són poliedres tancats de cares triangulars (deltaedres), mentre que els altres són fragments d'aquests amb un o més vèrtexs absents (Figura 1.1). Gairebé simultàniament Wade relaciona cada una d'aquestes estructures amb el nombre d'electrons que participen en els enllaços de l'esquelet del clúster, donant lloc als requeriments electrònics coneguts com *regles de Wade*:<sup>13</sup>

- (i) *closo*: poliedres totalment tancats, formats per  $n$  vèrtexs, que precisen  $2n + 2$  electrons per mantenir-se cohesionats;
- (ii) *nido*: estructures obertes on els àtoms ocupen  $n$  vèrtexs d'un poliedre tancat de  $n + 1$  vèrtexs, units per  $2n + 4$  electrons;
- (iii) *arachno*: estructures encara més obertes en què els àtoms ocupen  $n$  vèrtexs d'un poliedre tancat de  $n + 2$  vèrtexs, units per  $2n + 6$  electrons.

**Figura 1.1.** Relació estructural entre *closo*-, *nido*- i *arachno*- borans i heteroborans. Els hidrògens pont no es mostren per claredat. Les línies diagonals connecten espècies amb el mateix nombre d'electrons a l'esquelet del clúster; per eliminació del vèrtex més connectat d'una estructura *closo* s'obté una *nido*; l'estructura *arachno* és generada per l'eliminació del vèrtex més connectat de la cara oberta de la *nido*. Les files indiquen, d'esquerra a dreta, els canvis estructurals mantenint el nombre de vèrtexs i augmentant el nombre d'electrons de  $2n + 2$  a  $2n + 4$  i a  $2n + 6$ . (Reproduïda de referència 14).

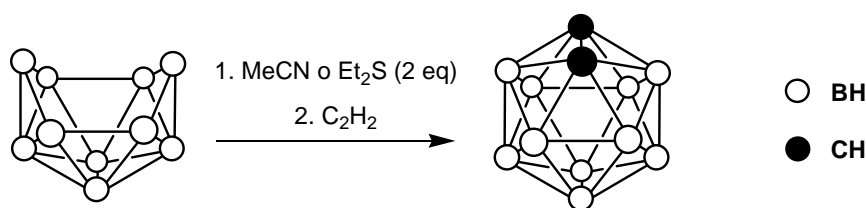


Poc després s'hi va afegir el grup dels *hypho*-borans, amb  $2n + 8$  electrons, els quals es formen seguint la progressió, per pèrdua d'un vèrtex de la cara oberta d'un clúster *arachno*.<sup>14</sup> Rudolph, Mingos i el propi Wade, van generalitzar aquestes regles a tots els clústers i anells formats per elements del bloc *p* i/o metalls de transició.<sup>15</sup> De forma general, Wade va proposar amb una equació, que el nombre d'electrons amb què contribueix al clúster un element del grup *p* és igual a  $(v + x - 2)$ , on *v* és el nombre d'electrons de valència i *x* el nombre d'electrons dels lligands (per H,  $x = 1$ , i per bases de Lewis,  $x = 2$ ).<sup>16</sup> A part

## 1 Introducció

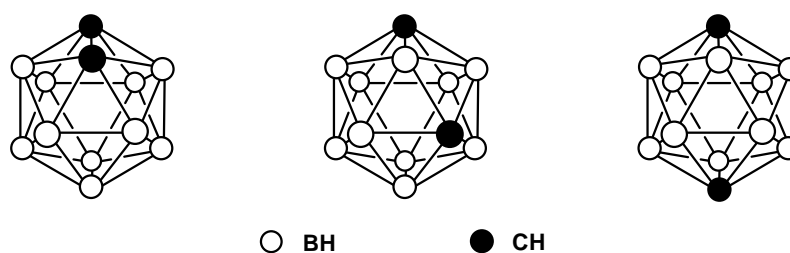
s'hi ha de sumar la càrrega global de la molècula. De tal manera, en funció del nombre d'heteroàtoms i de lligands, poden variar la càrrega global i el tipus d'estructura, com il·lustren els següents exemples: *closo*-borans i -heteroborans:  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ,  $[CB_9H_{10}]^-$ ,  $C_2B_8H_{10}$ ,  $B_{11}H_{11}S$ ; *nido*-borans i -heteroborans:  $B_6H_{10}$ ,  $[B_9H_{12}]^-$ ,  $[C_2B_9H_{12}]^-$ ,  $B_9H_{11}S$ ; *arachno*-borans i -heteroborans:  $B_5H_{11}$ ,  $[B_9H_{14}]^-$ ,  $C_2B_7H_{13}$ ,  $[B_9H_{12}S]^-$ .

Una de les reaccions més importants en la química dels borans és la reacció d'espècies *nido* amb derivats acetilènics en presència de bases de Lewis, que produeix la família dels carborans de fórmula general  $C_nB_mH_{n+m}$ .<sup>1, 3, 17</sup> Aquests clústers neutres tenen estructura *closo* amb dos àtoms de carboni contigus formant part de l'esquelet. Si es fa reaccionar decaborà, *nido*- $B_{10}H_{14}$ , amb dos equivalents d'una base de Lewis, i l'adducte format es tracta posteriorment amb acetilè, s'obté 1,2-*closo*- $C_2B_{10}H_{12}$ , també anomenat *orto*-carborà (Esquema 1.1).<sup>18</sup> Segons les *regles de Wade* mencionades abans, l'*orto*-carborà presenta una estructura *closo*, formada per  $2n + 2$  electrons en orbitals enllaçants.



**Esquema 1.1.** La reacció de *nido*- $B_{10}H_{14}$  amb bases de Lewis (L) produeix el compost *arachno*- $B_{10}H_{12} \cdot 2L$ , que reacciona fàcilment amb derivats acetilènics per donar lloc al clúster *closo* icosaèdric amb dos àtoms de carboni contigus. Si es fa servir acetilè, el producte és l'*orto*-carborà, 1,2-*closo*- $C_2B_{10}H_{12}$ .

Tant l'*orto*-carborà com altres clústers *closo* presenten una excel·lent resistència química i gran estabilitat tèrmica. L'*orto*-carborà és estable fins a temperatures tan altes com 460 °C, a partir de la qual pateix isomerització, transformant-se en 1,7-*closo*- $C_2B_{10}H_{12}$ , o *meta*-carborà.<sup>19</sup> Aquest últim isomeritza entre 600 i 700 °C a l'isòmer 1,12-*closo*- $C_2B_{10}H_{12}$ ,

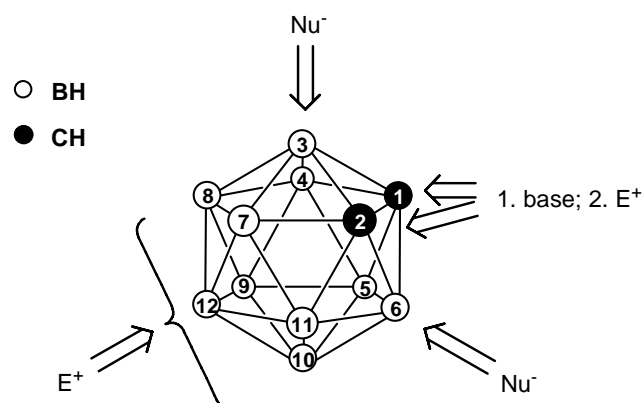


**Figura 1.2.** Representació dels tres isòmers de fórmula molecular  $C_2B_{10}H_{12}$ , d'esquerra a dreta: 1,2-*closo*- $C_2B_{10}H_{12}$  (*orto*-carborà), 1,7-*closo*- $C_2B_{10}H_{12}$  (*meta*-carborà) i 1,12-*closo*- $C_2B_{10}H_{12}$  (*para*-carborà).

o *para*-carborà.<sup>20</sup> El procés tèrmic d'isomerització condueix, doncs, a l'isòmer termodinàmicament més estable, aquell amb els àtoms de carboni més distants entre sí dintre del clúster (Figura 1.2).<sup>1</sup>

### 1.3 Substitució en els vèrtexs de bor

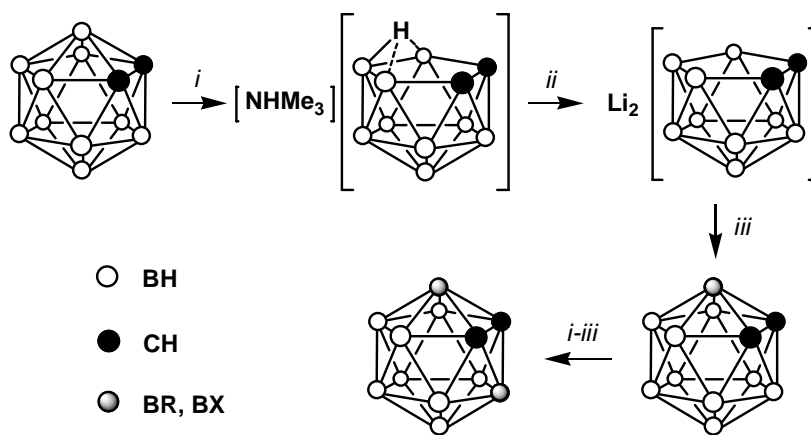
Tot i ser extremadament inert sota molt diverses condicions, l'*orto*-carborà es pot fer reaccionar donant lloc a una rica i extensa química de derivats *B*- i *C*-substituïts.<sup>17, 21, 22</sup> La diferent reactivitat dels vèrtexs de bor en l'*orto*-carborà ve marcada per la posició relativa d'aquests respecte els àtoms de carboni (Figura 1.3). Els bors que ocupen les posicions 3 i 6 són empobrits electrònicament respecte la resta, degut a que estan units simultàniament als dos carbonis. A conseqüència, mentre que els vuit vèrtexs BH restants reaccionen amb electròfils, aquests dos no solen fer-ho, ans al contrari, són susceptibles a l'atac de nucleòfils. Els àtoms d'hidrogen units als carbonis són més àcids que els units a bor, degut a la major electronegativitat del carboni (2.5) respecte el bor (2.0), segons l'escala de Pauling (de fet, la de l'hidrogen, 2.2, fa més lògic visualitzar els hidrògens units a bor com hidrurs que no pas com protons). El *n*-butil-liti (així com d'altres bases fortes) elimina aquests hidrògens units a carboni, donant compostos *C*-litiats molt nucleòfils, que intervenen en reaccions de substitució. Gràcies a aquest procediment han estat sintetitzats nombrosos derivats *C*-substituïts amb gran varietat de substituents, com grups orgànics, heteroàtoms o metalls.<sup>1, 21, 22</sup> Les reaccions sobre els àtoms de bor han estat molt menys explorades, tot i que resulten indispensables per obtenir derivats amb múltiples substituents sobre el clúster.



**Figura 1.3.** Tipus de reactivitat més representativa dels diferents vèrtexs de 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>. L'ordre de reactivitat dels vèrtexs BH davant d'electròfils decreix amb la seva densitat electrònica: B(9,12) > B(8,10) > B(4,5,7,11) >> B(3,6).

## 1 Introducció

L'acció controlada de nucleòfils sobre el clúster d'*orto*-carborà provoca l'eliminació d'un àtom de bor dels vèrtexs B(3,6), els més susceptibles a l'atac nucleofílic, donant lloc al clúster d'onze vèrtexs,  $[7,8\text{-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$  (Esquema 1.2), descobert als anys seixanta per Hawthorne i col·laboradors.<sup>23</sup> Aquest presenta una cara oberta pentagonal  $\text{C}_2\text{B}_3$  amb un hidrogen pont enllaçat als tres bors. La importància d'aquest procés, conegut com degradació parcial del clúster, rau en que el dianió  $[7,8\text{-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$  és un excel·lent lligand, que forma complexos metàl·lics tipus sandvitx anàlegs als derivats de ciclopentadienur.<sup>24</sup> A més, si es fa reaccionar aquest dianió amb borans de fórmula general  $\text{BX}_2\text{R}$  (X = halogen, R = halogen, alquil, aril, alcoxi), un vèrtex BR s'insereix sobre la cara oberta, tancant el clúster i regenerant l'estructura *closo* de 12 vèrtexs (Esquema 1.2).<sup>25-29</sup> Per aquest camí sintètic han estat preparats selectivament derivats 3-R-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ , on R poden ser grups orgànics<sup>27, 30</sup> o halògens.<sup>28, 29, 31</sup> En molts casos, la reacció de degradació parcial dels compostos substituïts a la posició 3 produeix el clúster *nido* per pèrdua d'un vèrtex BH, mantenint-se el substituent,<sup>25, 27</sup> la qual cosa permet obtenir els derivats 3,6-disubstituïts repetint la reacció d'inserció de vèrtex.<sup>27</sup> Recentment s'ha desenvolupat la síntesi de 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  en el nostre grup.<sup>32, 33</sup>

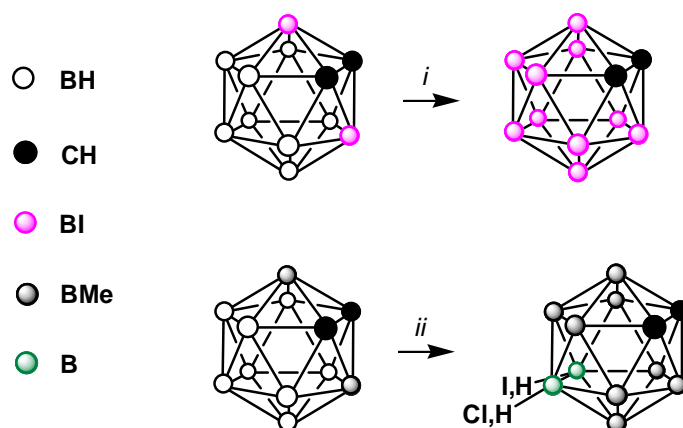


**Esquema 1.2.** Síntesi de derivats de l'*orto*-carborà substituïts a les posicions 3 i 6. *i*: (1) KOH, EtOH, reflux; (2)  $\text{NHMe}_3\text{Cl}_{(\text{aq})}$ . *ii*: *n*-BuLi,  $\text{Et}_2\text{O}$ , reflux ; *iii*:  $\text{BX}_3$  o  $\text{BX}_2\text{R}$ , hexà o toluè (X = halogen, R = alquil, aril, alcoxi, etc.). Abans d'aquest últim cas, cal evaporar l'èter, doncs reacciona violentament amb els haloborans.

Gràcies a la substitució electrofílica es poden preparar derivats *B*-substituïts de l'*orto*-carborà. L'ordre de reactivitat va dels vèrtexs més allunyats dels carbonis als més propers,  $\text{B}(9,12) > \text{B}(8,10) > \text{B}(4,5,7,11) \gg \text{B}(3,6)$ , seguint la decreixent densitat electrònica.<sup>34</sup> L'halogenació electrofílica es porta a terme, generalment, per tractament amb l'halogen elemental en presència d'àcids de Lewis, donant lloc a *orto*-carborans

regiosubstituïts. Aplicant condicions extremes han estat obtinguts els derivats per-*B*-fluorat,<sup>35</sup> i per-*B*-clorat<sup>36</sup> i una espècie tribromada.<sup>37</sup> El grau de iodació pot ser modulats en funció de les condicions de reacció. Els derivats 9-I,<sup>38</sup> 9,12-I<sub>2</sub>,<sup>28,39</sup> 8,9,12-I<sub>3</sub> i 8,9,10,12-I<sub>4</sub><sup>40</sup> i 4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>8</sub><sup>41</sup> de l'*orto*-carborà són preparats per reacció d'aquest amb I<sub>2</sub> o ICl i àcids de Lewis (AlCl<sub>3</sub> o TfOH). El clúster per-*B*-iodat no s'ha pogut obtenir en una sola reacció, però sí gràcies a la combinació seqüencial dels processos nucleofílics i electrofílics descrits en aquesta secció. El tractament de 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> amb ICl i TfOH durant cinc dies a reflux dóna lloc a 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>10</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub> (Esquema 1.3). Va ser durant el treball de tesi doctoral de G. Barberà que aquesta fita es va complir, juntament amb la síntesi del derivat nonaiodat.<sup>32,33,42</sup>

L'alquilació electrofílica, en canvi, ha estat molt poc estudiada.<sup>22</sup> La metilació de l'*orto*-carborà amb MeI i AlCl<sub>3</sub> en condicions exhaustives produeix la substitució de tots els vèrtexs BH excepte B(3,6),<sup>43</sup> resultat idèntic al de la iodació. En el nostre grup s'ha aplicat a la metilació un procediment anàleg a l'emprat per la total iodació dels vèrtexs de bor. La reacció de 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> amb MeI i AlCl<sub>3</sub> suposa la metilació de la resta de vèrtexs BH, però, desafortunadament, les posicions 9 i 12 pateixen desmetilació, i es transformen en vèrtexs BI, BCl o BH (Esquema 1.3).<sup>33,44</sup>



**Esquema 1.3.** Estratègia sintètica de per-*B*-iodació i per-*B*-metilació de l'*orto*-carborà; les posicions 3 i 6, no reactives sota les condicions electrofíliques es troben substituïdes als compostos de partida. *i*: ICl, TfOH, reflux, 5 dies. *ii*: MeI, AlCl<sub>3</sub>, reflux, 2 dies.

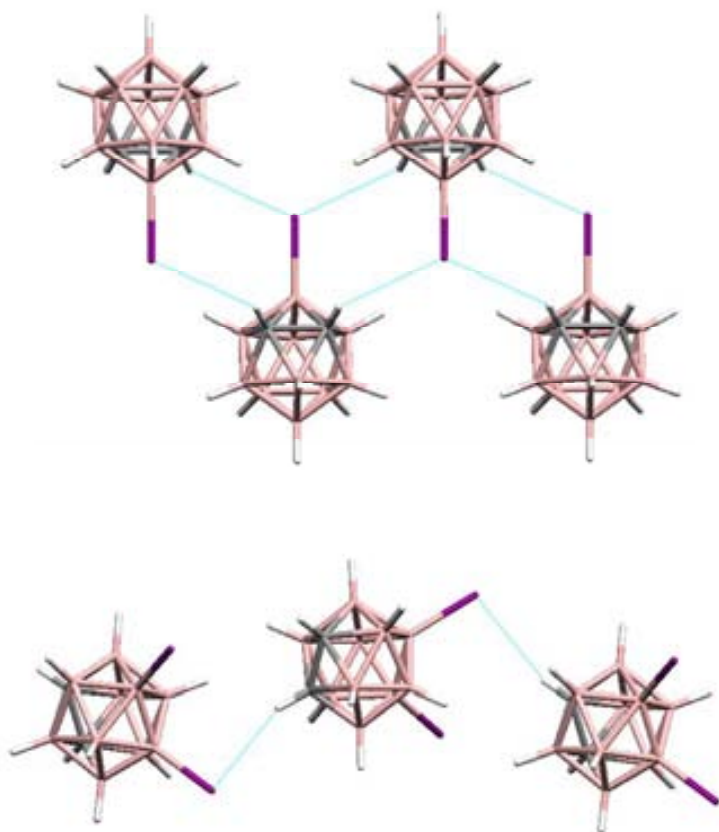
## 1.4 Interès dels *orto*-carborans *B*-iodats

Els *orto*-carborans amb vèrtexs BI tenen una crucial importància en la química derivativa d'aquests compostos. Zakharkin i col·laboradors van desenvolupar un mètode

## 1 Introducció

d'acoblament creuat que permetia bescanviar els iodess units a bor per grups orgànics, mitjançant el reactiu de Grignard adient, en presència de catalitzadors de Pd(II).<sup>45</sup> Posteriorment Hawthorne proposà una millora en el rendiment per l'addició de sals de Cu(I) en quantitats catalítiques.<sup>46</sup> Aquesta reacció ja és consolidada actualment com la via més versàtil d'obtenir, no només *orto*-carborans *B*-organo substituïts, sinó també derivats d'altres clústers de bor, la qual cosa permet incorporar-los a compostos orgànics molt variats.<sup>28, 47</sup>

Les molècules altament iodades han estat d'interès per aplicacions mèdiques, en especial en el camp de la radiodiagnosi, donada l'elevada opacitat dels àtoms de iode als raigs X de baixa energia.<sup>48</sup> Els agents de contrast de raigs X emprats en l'actualitat estan compostats per derivats benzènics amb fins a tres àtoms de iode i els seus dímers.<sup>49</sup> La recerca continua de cara a assolir agents de contrast de raigs X de nova generació, més opacs i/o més innocus. Espècies basades en metalls<sup>50</sup> i clústers de bor iodats<sup>41, 51</sup> s'han estat investigant recentment. Aquests últims presenten l'avantatge de que sobre ells es poden dur a terme múltiples substitucions. Cal recordar també que els enllaços B-I són més estables que els enllaços C-I<sup>52</sup> i que els clústers de bor iodats són particularment estables a la deshalogenació.<sup>41, 53, 54</sup> La síntesi d'*orto*-carborans amb un contingut en iode extremadament alt (fins a 90%),<sup>32, 41, 42</sup> molt superior al dels compostos orgànics comercials, pot facilitar la recerca d'agents de contrast de raigs X més potents.



**Figura 1.4.** Estructures cristal·lines de 3-I-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (dalt) i 9,12-I<sub>2</sub>-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (baix). Blanc = H, rosa = B, gris = C, porpra = I. Els enllaços d'hidrogen intermoleculars es troben representats com a línies de punts blaves.

Altres aplicacions dels *orto*-carborans iodats es troben en l'àrea de materials. La importància del clúster com a bloc per la construcció d'estructures supramoleculares<sup>55</sup> o en enginyeria cristal·lina<sup>56, 57</sup> ha quedat palesa en els darrers anys. El primer exemple d'apilament supramolecular amb vèrtexs B-I va ésser publicat recentment pel grup on s'ha elaborat aquesta tesi doctoral.<sup>58</sup> Es va demostrar que la presència de iodès units a bor afavoreix els enllaços d'hidrogen intramoleculares amb els vèrtexs CH, degut a l'increment en l'acidesa causat per la iodació.<sup>32, 33, 59</sup> Més tard, això va ésser corroborat per Batsanov i col·laboradors,<sup>39</sup> mentre que en el nostre grup de recerca s'ha demostrat molt recentment que aquests enllaços d'hidrogen també es donen en metal·lacarborans.<sup>57</sup> A la Figura 1.4 es reproduïxen les estructures cristal·lines de 3-I-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub><sup>58</sup> i 9,12-I<sub>2</sub>-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>,<sup>39</sup> on es mostren les interaccions d'hidrogen C<sub>clúster</sub>-H...I-B.

### 1.5 Clústers de bor aniónics

Durant la dècada dels vuitanta els compostos aniónics basats en clústers de bor comencen a rebre atenció com a candidats a anions feblement coordinants.<sup>60, 61</sup> Els exemples més estudiats són derivats del monocarborà [*closo*-CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup>, principalment halogenats. Aquests anions han donat excel·lents resultats en l'estabilització de cations complexos<sup>61-63</sup> i electròfils forts (cations benzeni, *tert*-butil o silil)<sup>62, 64</sup> i en la preparació de superàcids.<sup>62, 65</sup> La baixa densitat de càrrega d'aquests monoanions i la seva robustesa són causants de l'extremadament baixa nucleofilicitat. En general tots els clústers aniónics, en especial els d'estructura *closo* icosaèdrica, són relativament inerts i poc bàsics. Exemples, com el metal·lacarborà [3,3'-Co(1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, amb la càrrega encara més deslocalitzada que els anteriors, o derivats halogenats de *closo*-borats, [*closo*-B<sub>n</sub>X<sub>n</sub>]<sup>2-</sup>, que tot i la doble càrrega negativa són capaços d'estabilitzar nucleòfils potents, també són dels anions més feblement coordinants coneguts.<sup>66</sup>

Tot i els grans avantatges que ofereixen els clústers de bor aniónics, no només per estabilitzar espècies reactives, sinó per aplicacions en electroquímica, no són emprats en moltes ocasions per les dificultats sintètiques que presenten. Pel que fa als *closo*-borats, els més habitualment emprats són els derivats del clúster icosaèdric [*closo*-B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>.<sup>67</sup> Els anàlegs octaèdrics han estat comparativament poc estudiats, principalment per que els mètodes preparatius existents són molt poc eficients.<sup>68</sup> No va ser fins els anys vuitanta que se'n començà a preparar derivats. Preetz i col·laboradors estudiaren els processos



## 1 Introducció

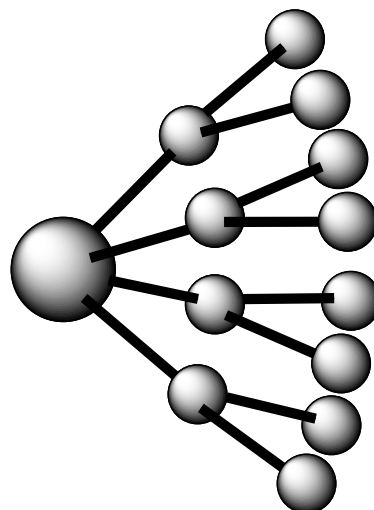
d'halogenació electrofílica, obtenint amb èxit [*closo*-B<sub>6</sub>X<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (X = Cl, Br, I), molt estables químicament.<sup>54</sup> La fluoració únicament produeix monosubstitució, donat que l'acidesa i el poder oxidant dels agents fluorants degraden l'hexaborat.

Recentment, resultats preliminars en el nostre grup van demostrar que és possible generar [*closo*-B<sub>6</sub>X<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (X = Br, I) en un sol pas de reacció i amb alt rendiment.<sup>33</sup> Aquest mètode de síntesi, que encara continua essent desenvolupat, pot suposar un gran avenç respecte els coneguts fins ara.

### 1.6 Macromolècules de creixement en cascada: dendrímers i arborols

Els dendrímers són una nova classe de macromolècules amb estructures tridimensionals regulars i altament ramificades. Són produïts a partir d'una seqüència iterativa de reaccions, en la qual cada iteració addicional produeix una generació superior. Els primers exemples de dendrímers foren sintetitzats per Vögtle *et. al.* a finals del setanta, quan van descriure una síntesi en cascada que permetia el creixement de manera controlada d'un polímer de poliamida ramificada.<sup>69</sup> Les primeres estructures dendrimèriques estudiades en profunditat foren els dendrímers de poli(amidoamina) de Tomalia<sup>70</sup> i els anomenats "arborols" de Newkome.<sup>71</sup> Des de llavors, el nombre de publicacions relacionades amb macromolècules dendrimèriques ha crescut considerablement.

El mot "dendrímer" (del grec: *dendron* = arbre i *meros* = part) descriu gràficament l'estructura d'aquestes espècies. Generalment, aquestes molècules són constituïdes per tres parts (Figura 1.5):<sup>72</sup> (1) nucli o *core*, al centre de l'estructura; (2) branques unides covalentment al nucli, que s'estenen en orientació radial; i (3) perifèria, ocupada pels grups funcionals que tenen més implicació en el comportament químic, la solubilitat o les propietats físiques del compost.



**Figura 1.5.** Esquema d'un dendrímer de tipus arborol on el nucli pot ésser funcionalitzat múltiples vegades.

Els nuclis emprats en la construcció d'estructures dendrimèriques poden ser molt variats. Poden estar compostats per un sol àtom (Si, C, N, P, etc.) o bé per una unitat covalent. Les possibilitats en aquest darrer cas són gairebé il·limitades. Així, poden servir com a nuclis anells benzènics o aromàtics més complexos, porfirines, adamantans, calixarens, o inclús ful·lerens.<sup>72</sup> Pot semblar que el nucli del dendrímer queda camuflat per les diferents generacions, influint poc en les característiques macroscòpiques, però no és el cas. Les possibles aplicacions del dendrímer poden dependre de les propietats químiques, redox, catalítiques, luminiscent, etc. del nucli.<sup>73</sup>

Tot i que han estat sintetitzades molècules dendrimèriques amb clústers de bor formant part de les branques,<sup>74</sup> o a la perifèria,<sup>75</sup> incloent els carbosilans amb unitats d'*orto*-carborà,<sup>76</sup> la consideració dels clústers de bor com a nuclis policovalents d'estructures dendrimèriques ha rebut menys atenció. La única aproximació a aquest tipus de química ha estat desenvolupada per Hawthorne i col·laboradors. Els seus estudis sintètics sobre el dianió  $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$  han fet possible la derivatització dels dotze grups hidroxils, donant lloc a molècules globulars monodisperses;<sup>77</sup> la introducció de dotze clústers de bor a la perifèria dona lloc a percentatges de bor molt elevats, característica essencial en BNCT.<sup>78</sup> Molt recentment en el nostre grup s'han preparat dendrons en els quals el nucli està format per unitats carboranilsilil.<sup>79</sup>

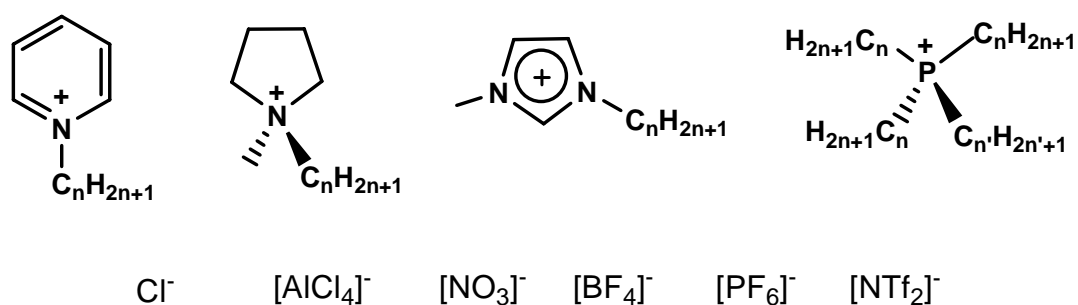
### 1.7 Líquids iònics

En els darrers anys els líquids iònics han sortit a l'escena de la química com a nous medis de reacció o electròlits, despertant un creixent interès any rere any. Generalment es defineix un *líquid iònic* com una sal que fon per sota de 100 °C.<sup>80</sup> Així es diferencia aquest terme del de *sal fosa*, que sol designar compostos iònics en estat líquid a temperatures elevades. Alguns líquids iònics es coneixen des de fa molts anys. Per exemple,  $[EtNH_3][NO_3]$ , amb un punt de fusió de 12 °C va ser preparat a començaments del segle XX. Posteriorment, Wilkes i col·laboradors portaren a terme investigacions sobre l'aplicació d'electròlits iònics a bateries.<sup>81</sup> Però l'àrea que faria esclatar l'ús, tant acadèmic com industrial, dels líquids iònics seria la síntesi orgànica i en especial la catàlisi.<sup>80, 82</sup>

La seva composició consisteix habitualment en un catió orgànic i un anió inorgànic poliatòmic. Els cations més emprats són alquilimidazolis, alquilpiridinis, alquilamonis o alquifosfonis, (Figura 1.6) mentre que el rang d'anions és més ampli. D'aquests últims, els

## 1 Introducció

que més sovint s'utilitzen són anions hidrofòbics feblement coordinants, com  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{NTf}_2]^-$ ,  $[\text{TfO}]^-$ , etc. Les combinacions possibles són innumbrables, de tal manera que, aquests materials líquids compostats totalment per ions, són considerats dissolvents de disseny.<sup>83</sup> L'elecció de catió i anió, per exemple, permet modular la miscibilitat del líquid amb altres líquids moleculars o iònics.<sup>84</sup> Això té avantatjoses repercussions en catalisi bifàsica, doncs en moltes ocasions el catalitzador queda dissolt en el líquid iònic, facilitant-ne la reutilització.<sup>80</sup> Són, doncs, medis líquids polars però poc coordinants, fet que influeix els rendiments, i fins i tot, el curs de certes reaccions que tenen lloc en ells.



**Figura 1.6.** Cations i anions habituals en la composició de líquids iònics. La fila superior mostra les estructures dels cations, d'esquerra a dreta: 1-alkilpiridinis, 1-alkil-1-metilpirrolidinis, 1-alkil-3-metilimidazolis i tetraalkilfosfonis quaternaris.

Una altra important propietat és la seva escassa o nul·la pressió de vapor. D'una banda no pateixen pèrdues per volatilització, solucionant un enorme problema dels compostos orgànics volàtils, la contaminació ambiental.<sup>83, 85</sup> D'altra banda, com que no s'evaporen en condicions normals, permeten recuperar sovint substàncies dissoltes per destil·lació simple o ser emprats en sistemes d'alt buit sense problemes.

Molts investigadors han tractat d'esbrinar la relació entre la composició dels líquids iònics i les seves propietats físiques. L'aprofundiment en el coneixement d'aquesta relació és essencial de cara a un disseny de futurs candidats coherent amb l'ús desitjat. Un dels punts més controvertits ha estat la predicció dels punts de fusió d'una determinada sal. La força dominant en un líquid iònic és l'atracció coulòmbica entre els ions, terme que ve donat per l'equació:

$$E_c = MZ^+Z^- / 4\pi\epsilon_0 r \quad (1)$$

on  $Z^+$  i  $Z^-$  són les càrregues dels ions i  $r$  la distància interiònica. L'energia reticular depèn, doncs, del producte de les càrregues netes, de la separació entre elles i de l'eficiència en

l'apilament, reflectida en el terme  $M$ , o constant de Madelung. Per tant, una sal de baix punt de fusió ha de tenir, idealment, ions de volum gran i de càrrega  $\pm 1$ , preferentment deslocalitzada. No obstant, això no sempre es compleix. En molts estudis sistemàtics de punts de fusió de líquids iònics, aquesta tendència no s'aproxima a la realitat. De la mateixa manera, la presència d'interaccions d'hidrogen intenses, de vegades no implica punts de fusió alts, com en el cas dels clorurs d'1-alkil-3-metilimidazolis, que són líquids per sota de 100 °C.<sup>86</sup> Segons recents investigacions, la presència de grups flexibles covalentment units a les parts carregades dels ions provoquen descensos importants en els punts de fusió.<sup>87</sup> La raó seria una disminució marcada de l'eficiència en l'apilament del parell iònic (terme  $M$  en l'equació 1). És per això que la pràctica totalitat dels líquids iònics estan formats per cations amb, al menys una cadena alquílica. La llibertat conformacional afegida per aquests substituents contribueix positivament en el terme entròpic de l'equació:

$$\Delta_{\text{fus}}G^T = \Delta_{\text{fus}}H^T - T\Delta_{\text{fus}}S^T \quad (2)$$

i si és prou alt, l'energia lliure de fusió serà negativa, fent l'estat líquid afavorit. Molt recentment ha estat desenvolupat un mètode termodinàmic que recolza aquesta suposició i permet avançar en la predicció de punts de fusió.<sup>88</sup>

Altres propietats físiques dels líquids iònics que han estat i estan sent estudiades recurrentment són viscositat, densitat, conductivitat iònica, polaritat, etc.<sup>80</sup> En general, els líquids iònics són més viscosos que els dissolvents moleculars comuns. Les causes principals d'aquest fet i la seva relació amb la composició no estan del tot clares, i per tant, la recerca continua encara per aconseguir rebaixar-hi la viscositat. Una característica molt important dels líquids iònics és que posseeixen conductivitats iòniques força elevades, comparables a les d'electròlits en solvents no aquosos, o fins i tot comparables a les de solucions aquoses.<sup>89</sup> De vegades, però, la presència d'agregats, parells iònics o ions amb gran pes molecular i poca mobilitat té com a conseqüència una conductivitat baixa.

Les aplicacions dels líquids iònics és immensa i s'estén avui dia ja per gairebé totes les àrees de la química, inclosa la ciència de materials. Els químics sintètics de líquids iònics sovint observen que les seves sals amb cadenes alquíliques llargues no tenen un únic punt de fusió, sinó que formen mesofases (o cristalls líquids) entre els estats sòlid i líquid.<sup>90</sup> Estudis de raigs X demostren que la separació de microfases és la causant de la presència de cristalls líquids, com a fase esmèctica A.<sup>91</sup> Els materials derivats poden presentar propietats anisotròpiques, com la conducció iònica en una direcció preferent.<sup>92</sup>

## 1 Introducció

La determinació de l'estructura dels líquids iònics, en termes de solvatació mútua dels ions també és un objectiu a assolir de cara a conèixer les propietats del líquid, principalment miscibilitat i reactivitat. L'eina més potent per proposar-ne models d'estructura és la difracció de neutrons. En sals d'imidazoli, ha estat provat que els anions menys coordinants estableixen contactes més permanents amb el pla de l'anell que amb els protons àcids, tendència contrària als anions més bàsics.<sup>93</sup> En tots els casos, però, sembla que els ions mantenen un cert ordre local, tot i que en un radi petit.

Durant la present dècada han estat preparades les primeres sals de baix punt de fusió on l'anió és un clúster de bor. L'any 2000, Reed i col·laboradors van publicar la síntesi i caracterització de sals d'imidazoli amb derivats de [*closo*-CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup>, amb punts de fusió tan baixos com 45 °C.<sup>87</sup> Dos anys més tard, l'equip de Wesemann va introduir els stannaborans, [*closo*-1-R-SnB<sub>11</sub>H<sub>11</sub>]<sup>-</sup>, en la composició de sals similars, amb punts de fusió comparables als anteriors.<sup>94</sup>

### 1.8 Objectius

L'elaboració d'una ruta sintètica d'*orto*-carborans altament *B*-iodats i *B*-metilats ha estat investigada durant els últims anys al nostre grup. Un dels objectius d'aquest treball de tesi doctoral ha estat l'estudi dels efectes electrònics dels grups metils sobre el clúster d'*orto*-carborà, i de si tenen relació amb la impossibilitat d'aïllar el derivat per-*B*-metilat.

La important família dels *orto*-carborans iodats té notable importància, degut a la facilitat de bescanviar els iodes per grups orgànics en reaccions d'acoblament B-C. Per tant, un segon objectiu va consistir, doncs, en estudiar procediments de síntesi més nets i més efectius de poliiodo-*orto*-carborans i les seves posteriors reaccions de derivatització per assolir macromolècules tipus dendró de 4, 6, 8 o 10 branques distribuïdes geomètricament de forma única, ja que el nucli està format per una unitat icosaèdrica d'*orto*-carborà.

El tercer objectiu va estar marcat per la necessitat de trobar rutes sintètiques més efectives de *closo*-borats, de fórmula [*closo*-B<sub>n</sub>X<sub>n</sub>]<sup>2-</sup>, que representen nanopartícules de bor funcionalitzades. Aquests i altres anions basats en clústers de bor formen un grup important dels anomenats anions feblement coordinants. Les seves aplicacions són prometedores, degut a les seves peculiars característiques. Animats per això ens varem proposar la consecució d'un últim objectiu: la síntesi de líquids iònics combinant diferents famílies de cations i de clústers de bor aniònics, la qual cosa ha de permetre l'estudi de les seves

propietats químiques i físiques. Un especial interès mereixen els factors que afecten els seus punts de fusió, així com la caracterització estructural dels nous materials, ja sigui en forma líquida, cristal·lina o de cristall líquid.

## 1.9 Bibliografia

- (1) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**.
- (2) A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, **1933**.
- (3) D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- (4) H. I. Schlesinger, H. C. Brown, H. R. Hoekstra, L. R. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 199; H. C. Brown, H. I. Schlesinger, A. B. J. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, 61, 673.
- (5) K. P. C. Vollhardt, *Organic Chemistry*, W. H. Freeman and Co., Nova York, **1987**.
- (6) H. C. Brown, *Science*, **1980**, 210, 485.
- (7) R. P. Bell, H. C. Longuet-Higgins, *Nature*, **1945**, 155, 328; H. C. Longuet-Higgins, *J. Chim. Phys.*, **1949**, 46, 268.
- (8) W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, Benjamin, Nova York, **1963**.
- (9) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **1962**, 36, 3489; Z. F. Chen, R. B. King, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 3613.
- (10) W. N. Lipscomb, *Science*, **1977**, 196, 1047.
- (11) W. H. Eberhardt, B. Crawford, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 989; R. E. Dickerson, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **1957**, 27, 212.
- (12) R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 210.
- (13) K. Wade, *Electron Deficient Compounds*, Thomas Nelson and Sons Ltd., Londres, **1971**; K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 792.
- (14) R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 9, 446.
- (15) R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1974; D. M. P. Mingos, *Nature.-Phys. Sci.*, **1972**, 236, 99.
- (16) K. Wade, *Chem. Br.*, **1975**, 11, 177.
- (17) R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, Nova York, **1970**.
- (18) T. L. Heying, J. W. Ager Jr., S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1089.
- (19) D. Grafstein, J. Dvorak, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1128.
- (20) S. Papetti, T. L. Heying, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 2295.
- (21) F. Teixidor, C. Viñas, *Carboranes and Metallocarboranes, a Science of Synthesis. Organometallics*, ed. D. E. Kaufmann, D. S. Matteson, Stuttgart, **2005**.
- (22) V. I. Bregadze, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 209.
- (23) R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1642; M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. M. Garrett, D. A. Owen, S. G. Schwerin, F. N. Tebbe, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 862.
- (24) M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, D. V. Howe, R. L. Pilling, A. D. Pitts, M. Reintjes, L. F. Warren, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 879.
- (25) G. Barberà, C. Viñas, F. Teixidor, A. J. Welch, G. M. Rosair, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 657, 217.
- (26) M. F. Hawthorne, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 4392.
- (27) M. F. Hawthorne, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 896.
- (28) J. Li, C. F. Logan, M. Jones, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4866.
- (29) J. Li, M. Jones, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4162.
- (30) W. L. Chen, J. J. Rockwell, C. B. Knobler, D. E. Harwell, M. F. Hawthorne, *Polyhedron*, **1999**, 18, 1725.
- (31) J. S. Roscoe, S. Kongpricha, S. Papetti, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 1561.

## 1 Introducció

- (32) F. Teixidor, G. Barberà, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3496.
- (33) G. Barberà, *Síntesi de nous borats i carborans halogenats. Estudi de la seva reactivitat*, Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, **2002**.
- (34) J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, G. D. Vickers, H. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 628.
- (35) S. Kongpricha, H. Schroeder, *Inorg. Chem.*, **1969**, *8*, 2449.
- (36) H. Schroeder, J. R. Reiner, T. L. Heying, R. P. Alexander, *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 1464; L. I. Zakharkin, N. A. Ogorodnikova, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *12*, 13.
- (37) J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **1966**, *5*, 1478.
- (38) J. S. Andrews, J. Zayas, M. Jones, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 3715; L. I. Zakharkin, V. A. Olshevskaya, T. Y. Poroshina, E. V. Balagurova, *Zh. Obshch. Khim.*, **1987**, *57*, 2012.
- (39) A. S. Batsanov, M. A. Fox, J. A. K. Howard, A. K. Hughes, A. L. Johnson, S. J. Martindale, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **2003**, *59*, O74.
- (40) L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, A. I. Klimova, *Izv. Akad. Nauk SSSR-Ser. Khim.*, **1966**, *11*, 1946.
- (41) R. R. Srivastava, D. K. Hamlin, D. S. Wilbur, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 9041.
- (42) G. Barberà, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1511.
- (43) A. Herzog, A. Maderna, G. N. Harakas, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem.-Eur. J.*, **1999**, *5*, 1212.
- (44) F. Teixidor, G. Barberà, A. Vaca, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Oliva, C. Viñas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10158.
- (45) L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, V. A. Olshevskaya, Z. S. Shaugumbekova, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *226*, 217.
- (46) Z. P. Zheng, W. Jiang, A. A. Zinn, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2095.
- (47) W. J. Marshall, R. J. Young, V. V. Grushin, *Organometallics*, **2001**, *20*, 523; T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 1544; C. Viñas, G. Barberà, J. M. Oliva, F. Teixidor, A. J. Welch, G. M. Rosair, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6555; I. Rojo, F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Chem.-Eur. J.*, **2003**, *9*, 4311.
- (48) C. T. Peng, *Radiopaques, a Burger's Medicinal Chemistry*, ed. M. E. Wolff, Nova York, **1981**.
- (49) W. Krause, P. W. Schneider, *Top. Curr. Chem.*, **2002**, *222*, 107.
- (50) S. B. Yu, A. D. Watson, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2353; J. F. Hainfeld, D. N. Slatkin, T. M. Focella, H. M. Smilowitz, *Br. J. Radiol.*, **2006**, *79*, 248.
- (51) J. L. Martín, S. Ulrich, J. M. Carretero, A. Martínez-Sanz, B. Florian, K. Werner, in 'New Iodized Compounds Useful as X-ray Contrast Agents, and Pharmaceutical Compositions Conatining Them', 1995.
- (52) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. D. R. Lide, CRC Press Boca Raton, Londres, **2003**.
- (53) W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 159.
- (54) W. Preetz, G. Peters, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1831.
- (55) R. J. Hardie, P. D. Godfrey, C. L. Raston, *Chem.-Eur. J.*, **1999**, *5*, 1828; P. C. Andrews, M. J. Hardie, C. L. Raston, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *189*, 169; T. J. Wedge, M. F. Hawthorne, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *240*, 111; M. F. Hawthorne, Z. P. Zheng, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 267; M. J. Hardie, C. L. Raston, *Chem. Commun.*, **1999**, 1153.
- (56) J. G. Planas, C. Viñas, F. Teixidor, A. Comas-Vives, G. Ujaque, A. Lledós, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 15976.
- (57) J. G. Planas, F. Teixidor, C. Viñas, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Chem.-Eur. J.*, **2007**, DOI: 10.1002/chem.200601297.
- (58) G. Barberà, C. Viñas, F. Teixidor, G. M. Rosair, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3647.
- (59) M. A. Fox, A. K. Hughes, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 457.

- (60) K. Shelly, D. C. Finster, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 5955; K. Shelly, C. A. Reed, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 3117.
- (61) S. H. Strauss, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 927.
- (62) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 133.
- (63) G. L. Moxham, T. M. Douglas, S. K. Brayshaw, G. Kociok-Köhn, J. P. Lowe, A. S. Weller, *Dalton Trans.*, **2006**, 5492.
- (64) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 325; T. Kato, E. Stoyanov, J. Geier, H. Grutzmacher, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12451; C. A. Reed, K. C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1796; T. Kato, C. A. Reed, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **2004**, *43*, 2908.
- (65) C. A. Reed, *Chem. Commun.*, **2005**, 1669; M. Juhasz, S. Hoffmann, E. Stoyanov, K. C. Kim, C. A. Reed, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **2004**, *43*, 5352.
- (66) S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4694; I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **2004**, *43*, 2066.
- (67) I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, S. Sjöberg, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2002**, *67*, 679.
- (68) J. L. Boone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 5036; R. M. Kabbani, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 1951.
- (69) E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis*, **1978**, 155.
- (70) D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Röeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.*, **1985**, *17*, 117.
- (71) G. R. Newkome, Z. Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 2003.
- (72) G. R. Newkome, *Advances in Dendritic Macromolecules*, JAI, Greenwich, **1996**; M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **1999**, *38*, 885.
- (73) A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 1665; S. K. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3819.
- (74) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, J. M. Keith, G. R. Baker, G. H. Escamilla, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **1994**, *33*, 666.
- (75) H. J. Yao, R. N. Grimes, M. Corsini, P. Zanello, *Organometallics*, **2003**, *22*, 4381; B. Qualmann, M. M. Kessels, H. J. Musiol, W. D. Sierralta, P. W. Jungblut, L. Moroder, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **1996**, *35*, 909; D. Armspach, M. Cattalini, E. C. Constable, C. E. Housecroft, D. Phillips, *Chem. Commun.*, **1996**, 1823; M. C. Parrott, E. B. Marchington, J. F. Valliant, A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12081.
- (76) R. Núñez, A. Gonzalez-Campo, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Organometallics*, **2005**, *24*, 6351; R. Núñez, A. González, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 231.
- (77) T. J. Li, S. S. Jalisatgi, M. J. Bayer, A. Maderna, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17832; A. Maderna, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **2001**, *40*, 1662.
- (78) L. Ma, J. Hamdi, F. Wong, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 278; J. Thomas, M. F. Hawthorne, *Chem. Commun.*, **2001**, 1884.
- (79) R. Núñez, A. González-Campo, A. Laromaine, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, C. Viñas, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 4549.
- (80) *Ionic Liquids in Synthesis*, ed. P. Wasserscheid, T. Welton, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2003**.
- (81) J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 1263.
- (82) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **2000**, *39*, 3773; T. Welton, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2071; K. R. Seddon, *Kinetics and Catalysis*, **1996**, *37*, 693.
- (83) R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science*, **2003**, *302*, 792.
- (84) A. Arce, M. J. Earle, S. P. Katdare, H. Rodriguez, K. R. Seddon, *Chem. Commun.*, **2006**, 2548.
- (85) K. R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1997**, *68*, 351; M. Avalos, R. Babiano, P. Cintas, J. L. Jiménez, J. C. Palacios, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **2006**, *45*, 3904.
- (86) A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, Y. M. Tan, T. Welton, J. A. Zora, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 3467.
- (87) A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7264.



## 1 Introducció

- (88) I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguénet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13427.
- (89) W. Xu, C. A. Angell, *Science*, **2003**, *302*, 422.
- (90) K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 4148.
- (91) A. E. Bradley, C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. Johnston, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 629.
- (92) T. Kato, *Science*, **2002**, *295*, 2414.
- (93) M. Deetlefs, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, A. A. H. Padua, O. Sheppard, A. K. Soper, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 12055; C. Hardacre, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, D. T. Bowron, A. K. Soper, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2003**, *15*, S159; C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Bowron, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*, 273.
- (94) B. Ronig, I. Pantenburg, L. Wesemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 319.

## ***2. Resultats i discussió***

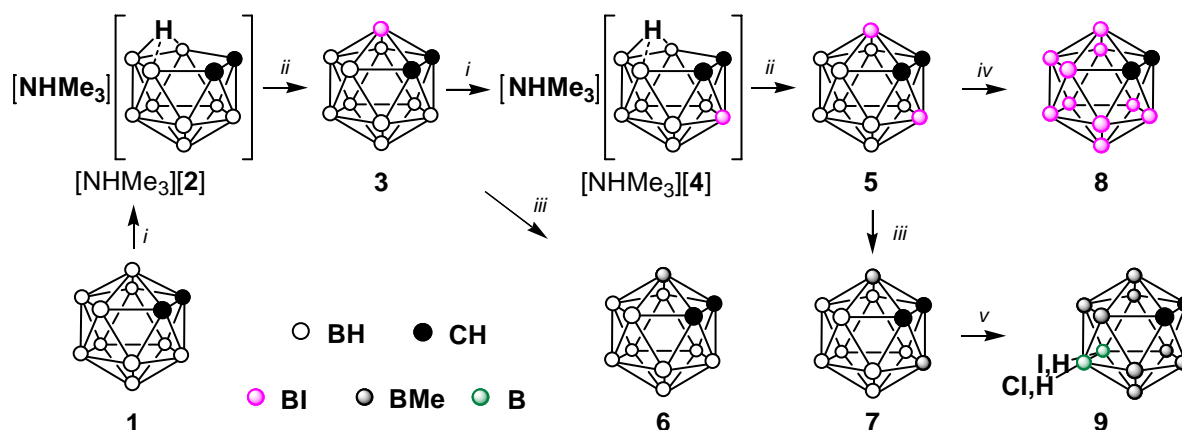
## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

## 2.1.1 Síntesi d'orto-carborans altament B-iodats i B-metilats

## 2.1.1.1 Estratègia de síntesi

Per la preparació de derivats de l'orto-carborà altament substituïts en els bors s'ha dissenyat una estratègia de síntesi, combinant reaccions nucleofíliques a les posicions 3 i 6 i electrofíliques a la resta (Esquema 2.1). En primer lloc s'ha iodat la posició B(3), contigua als dos carbonis, mitjançant una seqüència de dos reaccions. L'orto-carborà de partida, 1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (**1**) és sotmès a degradació parcial per atac nucleofílic amb etòxid en etanol, donant lloc a l'anió [7,8-nido-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup> (**[2]**) per pèrdua del vèrtex B(3).<sup>1</sup> S'ha aïllat la sal de trimetilamoni d'aquest, que per reacció amb una base forta com el *n*-BuLi permet obtenir la sal de liti de [7,8-nido-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>2-</sup>, conegut com dicarbollur.<sup>2</sup> És aquest un clúster amb una gran densitat de càrrega negativa sobre la seva cara pentagonal oberta C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, que esdevé molt nucleofílica. La reacció d'aquest dianió amb halurs de bor suposa la reconstrucció de la caixa icosaèdrica, reacció més coneguda com inserció de vèrtex de bor.<sup>3</sup> Si es fa reaccionar Li<sub>2</sub>[7,8-nido-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>] amb BI<sub>3</sub> en hexà s'obté 3-I-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (**3**).<sup>4</sup>

La introducció del segon iode al vèrtex B(6) del clúster és possible repetint aquests dos passos sintètics. S'ha confirmat que la degradació parcial de **3** ocorre regioselectivament. Dels dos bors units a ambdós carbonis, únicament és eliminat el vèrtex BH, restant inalterat l'enllaç B-I.<sup>5</sup> La inserció d'un segon vèrtex BI a [NHMe<sub>3</sub>][3-I-7,8-nido-



**Esquema 2.1.** Ruta sintètica per la síntesi de derivats B-iodats i B-metilats de l'orto-carborà. *i*: (1) KOH, EtOH, reflux; (2) NHMe<sub>3</sub>Cl<sub>(aq)</sub>. *ii*: (1) *n*-BuLi, Et<sub>2</sub>O; (2) BI<sub>3</sub>, hexà. *iii*: MeMgBr, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (4%), CuI (4%), THF, reflux. *iv*: ICl, TfOH, reflux. *v*: MeI, AlCl<sub>3</sub>, reflux.

## 2.1 Derivats *B*-substituïts de l'*orto*-carborà

C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>] ([NHMe<sub>3</sub>][**4**]) s'ha dut a terme en les mateixes condicions descrites per la preparació de **3** donant lloc a 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (**5**).<sup>6-8</sup>

Els derivats de l'*orto*-carborà metilats a B(3) o B(3,6) s'han sintetitzat a partir dels anàlegs iodats. La reacció d'acoblament creuat entre iodocarborans i reactius de Grignard és un bon mètode per introduir grups orgànics a les posicions 9 i 12.<sup>9, 10</sup> Els compostos **3** i **5** han estat tractats amb MeMgBr en condicions d'acoblament de Kumada, es a dir, en presència de [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] i CuI en quantitats catalítiques, en THF a reflux. Els clústers metilats 3-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (**6**) i 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (**7**) s'han preparat amb èxit per aquest procediment (Esquema 2.1). Aquests quatre compostos, amb iodès o metils units als vèrtexs B(3,6), inactius en les corresponents substitucions electrofílques, han estat escollits com a materials de partida per aconseguir iodacions i metilacions exhaustives sobre els àtoms de bor de **1**. La síntesi dels derivats nonaiodat i nonametilat a partir dels *orto*-carborans substituïts al vèrtex B(3) s'ha publicat en un treball anterior del nostre grup.<sup>11</sup>

### 2.1.1.2 *orto*-Carborà per-*B*-iodat

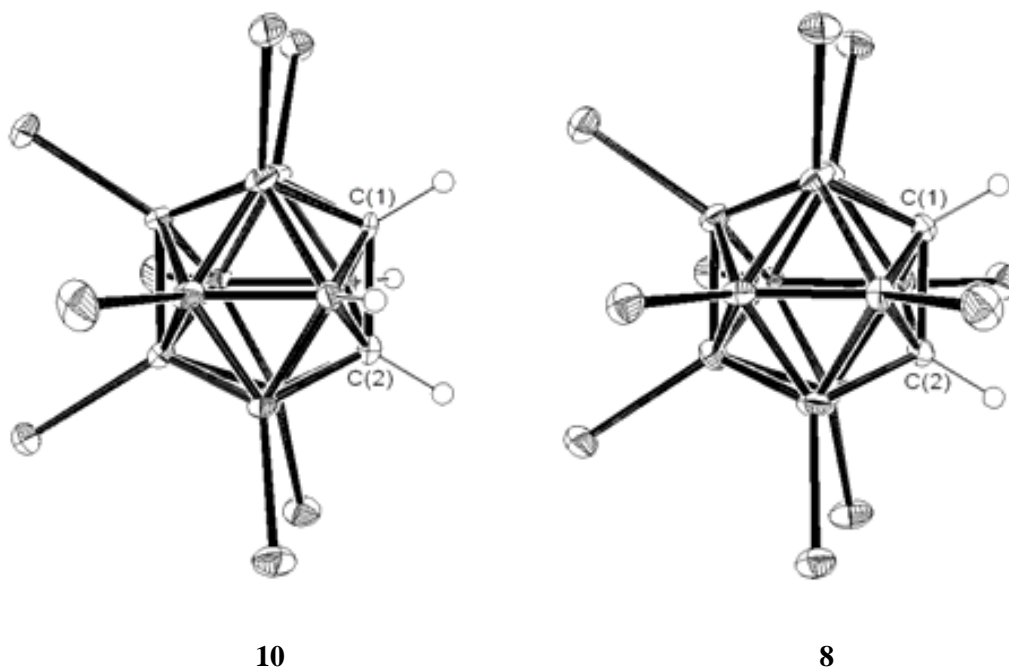
La iodació electrofílca de l'*orto*-carborà no substituït (**1**) ha estat reproduïda en aquest treball, per reacció en una barreja de ICl i TfOH a reflux durant 5 dies, per donar el compost octaiodat 4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>8</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>4</sub>, (**10**).<sup>12</sup> Partint de **5**, complementari a **1** en termes de *B*-iodació, s'assoleix la total iodació dels vèrtexs de bor de l'*orto*-carborà per donar el compost per-*B*-iodat 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>10</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub> (**8**) (Esquema 2.1).<sup>7</sup> Tot i la dificultat en la síntesi, aquest compost és estimulante de cara a la recerca d'agents de contrast més potents en radiodiagnosi. Els agents de contrast emprats en l'actualitat són derivats aromàtics amb alt contingut en iode, degut a l'opacitat d'aquest element als raigs X.<sup>13</sup> L'elevat percentatge de iode de **8** (> 90%), molt superior al de les molècules aromàtiques en ús, obre les portes a la preparació d'agents de contrast de raigs X iodats amb una opacitat superior. El compost **8** també pot ésser considerat com una nanopàrticula de bor i carboni funcionalitzada amb deu àtoms de iode.

L'extraordinària acidesa dels hidrògens units a carboni del clúster del compost **8** (2.9 < p*K*<sub>a</sub> < 4.7) és deguda a l'efecte atractor d'electrons dels deu iodès units *exo*-clúster, que estableix la càrrega negativa, fins el punt de que la seva base conjugada és estable en medi aquós.<sup>7</sup> Com a conseqüència de l'acidesa dels hidrògens units al carboni del clúster d'*orto*-carborans iodats, aquests estableixen amb facilitat enllaços d'hidrogen intermoleculars, com ha quedat demostrat per difracció de raigs X de monocristalls de **3**, en els quals l'apilament

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

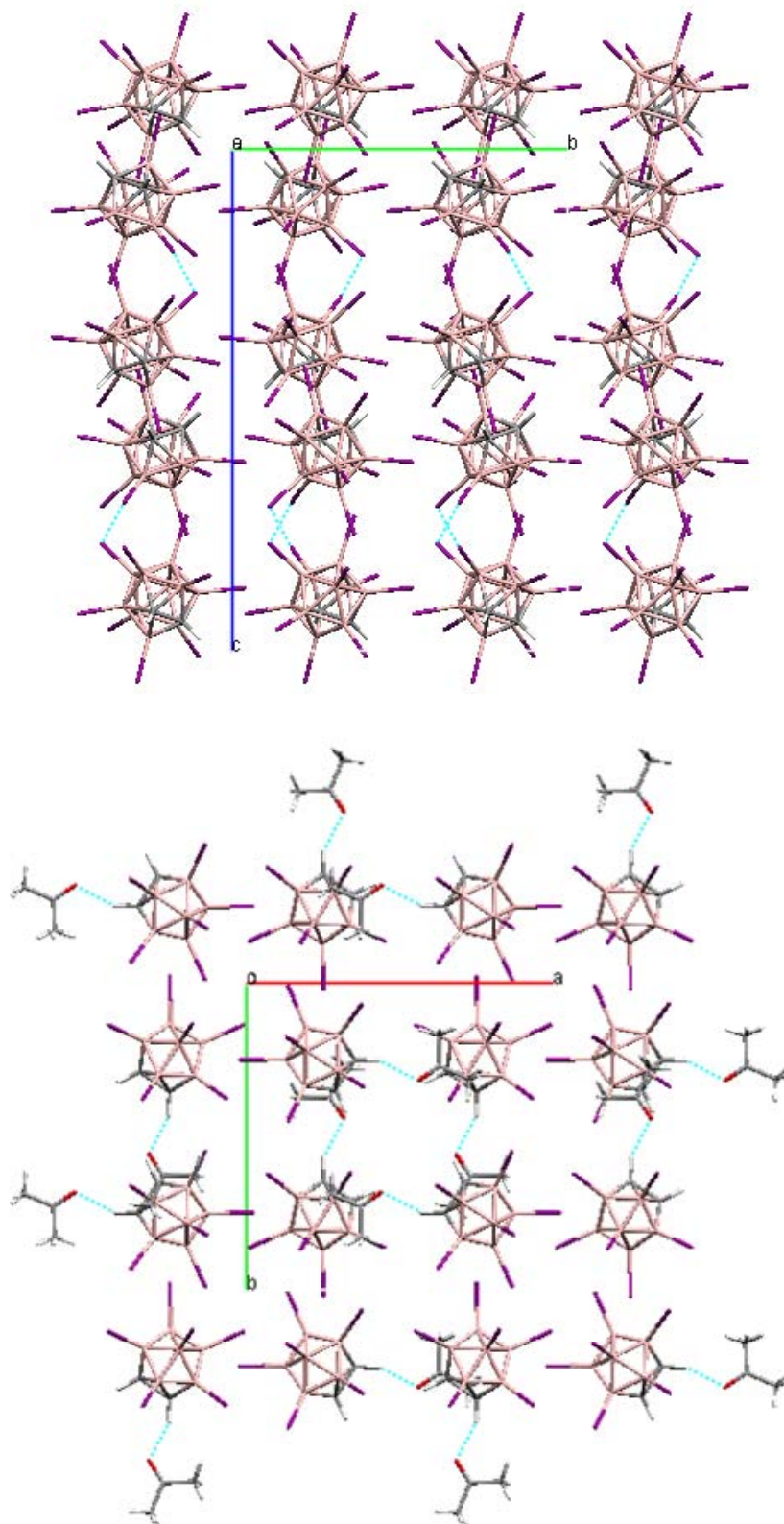
de la xarxa cristal·lina està dirigit formant-se cadenes connectades per interaccions periòdiques en *zig-zag*  $C_{\text{clúster}}\text{-H}\cdots\text{I-B}$ .<sup>14</sup>

Les estructures dels clústers octaio dat (**10**) i decaio dat (**8**) han estat resoltes en aquest treball per difracció de raigs X de monocristalls (Figura 2.1). A diferència de **10**, els monocristalls de **8** crescuts en solucions de dissolvents coordinants sempre inclouen molècules d'aquests dissolvents (acetona, dimetilsulfòxid o acetat d'etil), formant enllaços d'hidrogen entre l'àtom donador del solvent i l'hidrogen àcid del vèrtex  $C_{\text{clúster}}\text{-H}$ .<sup>6, 7</sup> Després de diferents experiments de cristal·lització, en aquest treball s'ha resolt l'estructura de  $\mathbf{8}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . Per aconseguir un monocristall únicament compost per **8**, ha estat necessari emprar un dissolvent poc coordinant, com el  $\text{CHCl}_3$ . La Figura 2.2 mostra l'apilament cristal·lí de **8** i  $\mathbf{8}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . És interessant el fet que en l'estructura cristal·lina de **8** les interaccions predominants en l'apilament de les molècules discretes són contactes curts I··I (3.737, 3.920 Å), i no enllaços d'hidrogen  $C_{\text{clúster}}\text{-H}\cdots\text{I-B}$ , com en d'altres *orto*-carborans iodats.<sup>14, 15</sup> Aquesta mancança d'enllaços d'hidrogen en l'estat sòlid sembla incongruent amb la major acidesa de  $C_{\text{clúster}}\text{-H}$  a mida que s'augmenta el nombre de iodess *exo*-clúster,<sup>7</sup> corroborada per IR i RMN presentades posteriorment a la Secció 2.1.1.4. Una possible explicació és que l'esfera externa formada pels deu àtoms de iode, molt



**Figura 2.1.** Representació ORTEP dels derivats altament iodats de l'*orto*-carborà, 4,5,7,8,9,10,11,12- $\text{I}_8\text{-1,2-closo-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_4$  (**10**) i 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12- $\text{I}_{10}\text{-1,2-closo-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_2$  (**10**). Les el·lipsoides estan dibuixades amb un 40% de probabilitat.

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà



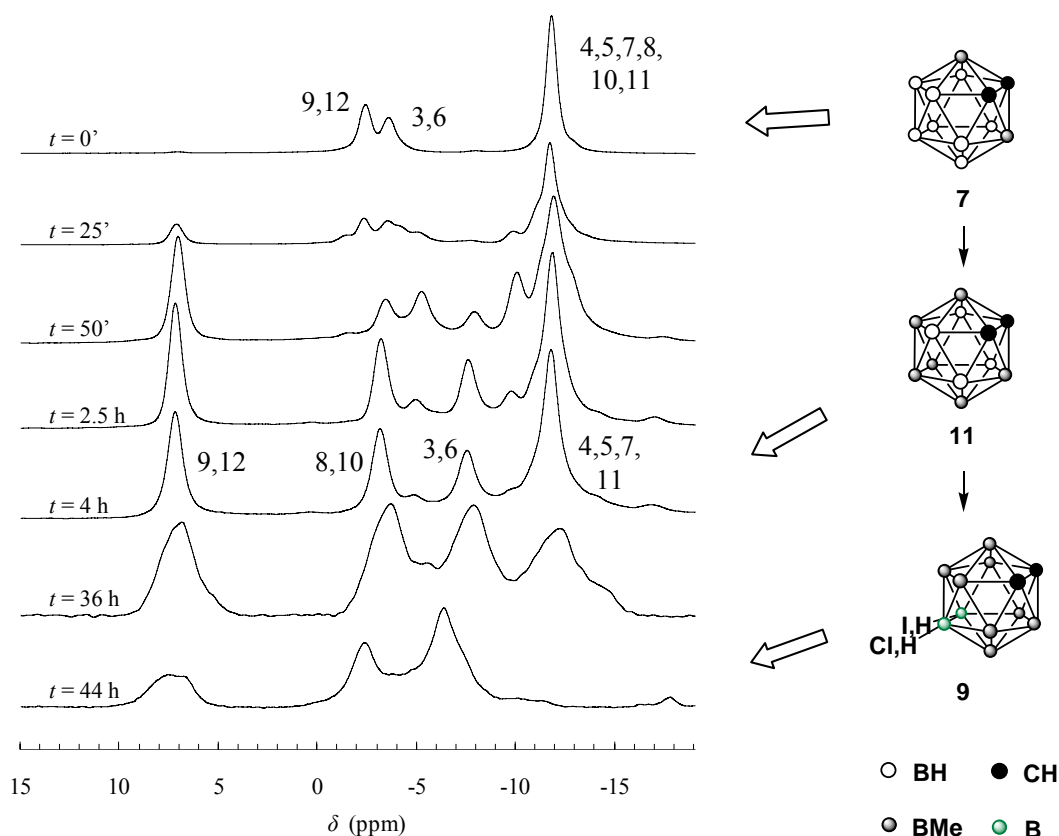
**Figura 2.2.** Representacions de l'apilament cristal·lí de **8** (dalt), així com de **8**·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (baix). Blanc = H, rosa = B, gris = C, porpra = I, vermell = O. Els contactes més curts que la suma dels radis de Van der Waals menys 0.1 Å es troben representats com a línies de punts blaves. Es pot apreciar que les interaccions més importants en el primer cas són I··I, mentre que en el darrer, les molècules d'acetona estableixen enllaços d'hidrogen del tipus C<sub>clúster</sub>-H··O, que dirigeixen l'apilament.

## 2.1 Derivats *B*-substituïts de l'orto-carborà

voluminosa, impedeix els contactes amb els dos àtoms d'hidrogen, que quedarien poc disponibles per establir-hi interaccions. A la Secció 2.1.2.4 es compararan aquestes dades amb les d'altres estructures cristal·lines d'*orto*-carborans amb diferents graus de *B*-iodació.

### 2.1.1.3 Metilació de l'*orto*-carborà. Efecte electró-atraient del grup metil

S'han aplicat les condicions de metilació que han permès l'obtenció d'*orto*-carborans amb vuit<sup>16</sup> i nou<sup>11</sup> metils units a bor al compost **7**, el qual té les posicions no reactives B(3,6) ja metilades (Figura 2.3). Malauradament, el tractament de **7** amb MeI i AlCl<sub>3</sub> a reflux durant dos dies no va produir el clúster per-*B*-metilat, sinó una barreja d'espècies, segons les dades de RMN. Monocristalls crescuts del material final van ser resolts per difracció de raigs X, identificant-se quatre compostos que havien co-cristal·litzat. La fórmula general d'aquesta solució sòlida és 9-I<sub>0.707</sub>H<sub>0.293</sub>-12-Cl<sub>0.566</sub>H<sub>0.434</sub>-3,4,5,6,7,8,10,11-Me<sub>8</sub>-1,2-*closo*-



**Figura 2.3.** Metilació de **7** amb MeI i AlCl<sub>3</sub> a reflux. Espectres de RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} de la barreja de reacció a diferents temps. Els números al costat dels senyals indiquen l'assignació dels vèrtexs de bor. El senyal de B(9,12) de **7** disminueix per acabar desapareixent als 50 minuts. A les quatre hores l'espectre mostra un patró 2:2:2:4, posteriorment assignat a **11**. A temps llargs s'observa el desplaçament a camp baix del senyal dels vèrtexs B(4,5,7,11)H degut a metilació i l'eixamplament de bandes, coherent amb la barreja final, **9**.

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

$C_2B_{10}H_2$  (**9**), resultat coherent amb les dades de ressonància (Figura 2.3).<sup>17</sup> Que les posicions 9 i 12, antípodes als dos carbonis del clúster no es trobessin metilades fou sorprenent, doncs és totalment assumit que els vèrtexs de bor són més reactius davant d'electròfils com més allunyats dels carbonis.<sup>18</sup>

Un acurat seguiment de la reacció per RMN de  $^{11}B$  i  $^{11}B\{^1H\}$  ha estat realitzat per tal de comprovar l'ordre de reactivitat. Tal i com calia esperar, s'ha demostrat que els vèrtexs BH més allunyats dels carbonis, B(9,12), són els primers a metilar-se (veure la seqüència d'espectres a la Figura 2.3). El senyal a -1.9 ppm, assignat a aquests vèrtexs a l'orto-carborà de partida (**7**),<sup>6</sup> comença a decreixer durant els primers moments de la reacció, mentre que un nou senyal va apareixent a 7.0 ppm. Aquesta banda no es desdobla a l'espectre de RMN de  $^{11}B$ , indicant metilació. Després de quatre hores de reacció s'observa que hi ha un nou producte majoritari a l'espectre de RMN de  $^{11}B\{^1H\}$  amb un patró 2:2:2:4, coherent amb una simetria  $C_{2v}$ . Únicament el senyal que integra quatre bors és desdoblada per acoblament amb hidrogen a l'espectre de RMN de  $^{11}B$ , cosa que indica que un clúster amb sis grups metils ha estat format selectivament. Experiments bidimensionals COSY  $^{11}B\{^1H\}$ - $^{11}B\{^1H\}$  del producte (veure Secció 2.1.1.4) van confirmar que es tractava de 3,6,8,9,10,12-Me<sub>6</sub>-1,2-closo- $C_2B_{10}H_6$  (**11**). Els quatre vèrtexs BH restants són força menys susceptibles a l'atac electrofílic i calen fins a dos dies de reacció per la seva metilació. L'orto-carborà per-B-metilat no s'ha pogut aïllar per aquest mètode, doncs tot sembla indicar que un cop format, els metils de les posicions 9 i 12 són ràpidament substituïts per iode, clor o hidrogen.

Sembla clar, a partir de càlculs teòrics,<sup>17</sup> que l'efecte electró-atraient dels grups metils a través dels enllaços B-C és acumulatiu, augmentant considerablement la deficiència d'electrons del clúster. La Taula 2.1 mostra les càrregues de Mulliken de l'orto-carborà (**1**) i d'alguns derivats metilats d'aquest, calculades amb la base B3LYP/6-31G\*. Aquestes dades confirmen l'augment de la càrrega positiva experimentada per l'àtom de bor concret en ésser metilat, al comparar-los amb l'orto-carborà de partida (**1**). És destacable que la càrrega total calculada del clúster es veu incrementada unes 0.18 unitats aproximadament per cada grup metil, augmentant paral·lelament a la incorporació d'aquests.

Els resultats experimentals d'aquesta reacció de metilació electrofílica, corroborats per la resolució de l'estructura cristal·lina del producte final,<sup>17</sup> indica que el clúster evoluciona alliberant-se d'aquest excés de càrrega positiva per substitució dels metils dels vèrtexs amb més càrrega negativa, B(9,12), per grups menys electró-atraients (H) o que poden compensar-ne l'efecte per retrodonació (Cl, I). Tot i que s'ha observat el trencament dels enllaços B-Me en derivats de l'anió [1-H-closo- $CB_{11}Me_{11}$ ],<sup>19</sup> mai s'havia observat



## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

**Taula 2.1.** Càrregues de Mulliken calculades amb B3LYP/6-31G\* de l'orto-carborà (1) i d'alguns derivats metilats d'aquest (7, 10 i 9(H,H)). L'últim representa el compost on tots els vèrtexs de bor es troben metilats, excepte B(9,12), units a hidrogen. Els resultats en negreta indiquen els bors metilats.

	1	7	10	9(H,H)
C(1)	-0.331	-0.354	-0.375	-0.401
C(2)	-0.331	-0.354	-0.378	-0.399
B(3)	0.017	<b>0.245</b>	-0.064	<b>0.149</b>
B(4)	0.002	-0.008	<b>0.210</b>	<b>0.234</b>
B(5)	0.002	-0.008	<b>0.212</b>	<b>0.214</b>
B(6)	0.017	<b>0.245</b>	-0.068	<b>0.151</b>
B(7)	0.002	-0.008	<b>0.210</b>	<b>0.218</b>
B(8)	-0.012	-0.006	<b>0.254</b>	<b>0.306</b>
B(9)	-0.061	-0.067	<b>0.146</b>	-0.127
B(10)	-0.012	-0.006	<b>0.259</b>	<b>0.312</b>
B(11)	0.002	-0.008	<b>0.221</b>	<b>0.216</b>
B(12)	-0.061	-0.067	<b>0.142</b>	-0.126
càrrega total del clúster	-0.766	-0.396	0.769	0.747

aquest tipus de reactivitat en un clúster neutre, com l'orto-carborà, ni s'havia tret l'anterior conclusió.

L'efecte inductiu donador d'electrons dels grups metil és assumit en moltes àrees de la química orgànica, com és la substitució electrofílica aromàtica, on actuen com a activants de l'anell. No obstant, la nostra recerca ha demostrat que l'efecte és el contrari quan es tracta d'enllaços B-Me, fet que no hauria d'ésser estrany, donada la substancial diferència d'electronegativitat entre bor (2.0) i carboni (2.5). Més evidències d'aquest fet, destacat pel nostre grup molt recentment,<sup>17</sup> es troben en les interaccions  $M \cdots H_3C$  ( $M = Ge, Sn, Pb, Zr, Ag$ ) trobades en diferents estructures cristal·lines publicades de sals dels anions [*closo*- $CB_{11}Me_{12}$ ]<sup>-</sup> i [*closo*- $CHB_{11}Me_{11}$ ]<sup>-</sup>,<sup>20</sup> on els autors no les havien observat.

La ressonància magnètica nuclear ha resultat útil en aquest treball per avaluar la polarització dels enllaços B-Me *exo*-clúster. A la secció següent s'estudien aquestes observacions amb més detall. Cal destacar que la substitució d'un hidrogen per un metil en un bor de l'orto-carborà suposa un important desplaçament de  $\delta(^{11}B)$  d'aquest nucli ( $> +10$  ppm), suggerint empobriment electrònic.

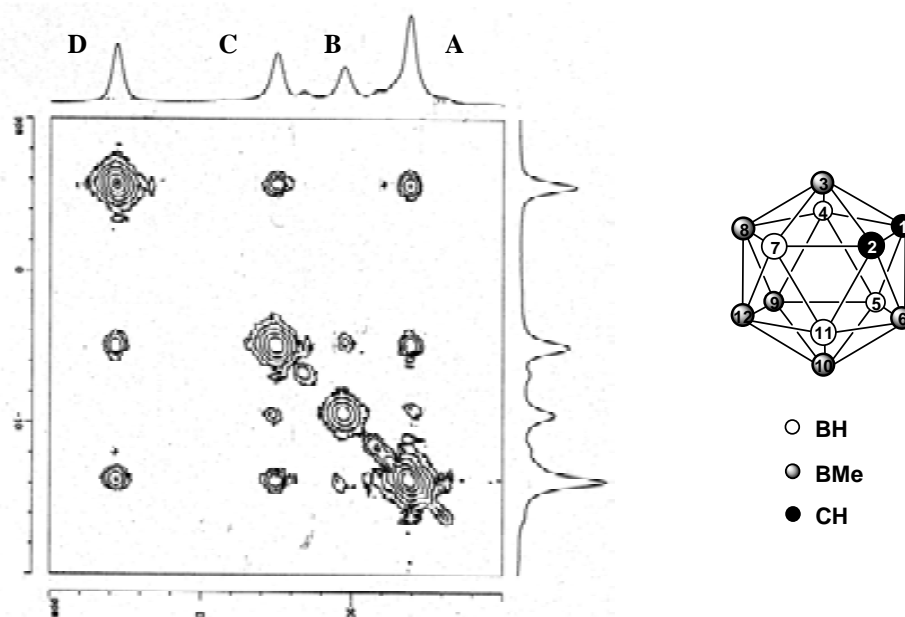
### 2.1.1.4 Caracterització

**Espectroscòpia de RMN de  $^{11}B$ .** L'eina més útil per la caracterització dels derivats B-substituïts de l'orto-carborà és la ressonància magnètica nuclear de  $^{11}B$ . La natura del

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

grup unit *exo*-clúster a bor provoca un marcat efecte en el desplaçament químic del nucli a què hi està directament enllaçat.<sup>21, 22</sup> Mentre que la substitució amb metil causa desplaçaments a camp baix d'uns +10 ppm sobre el senyal del bor *ipso* (el desapantalla) la substitució amb iode ho fa en el sentit contrari, uns -15 ppm (l'apantalla). Aquest fet permet seguir fàcilment les reaccions de substitució. La presència del grup metil té un efecte desapantallant degut a l'efecte  $\sigma$ -atractor d'electrons.<sup>17</sup> L'efecte apantallant del iode, en canvi, pot semblar incongruent amb el seu caràcter, també  $\sigma$ -atractor d'electrons, que pot ser contrarestat per la possibilitat de  $\pi$ -retrodonació cap a l'àtom de bor, així com per l'anisotropia magnètica de l'enllaç B-I.<sup>22-24</sup>

L'assignació dels diferents senyals en els espectres de RMN de  $^{11}\text{B}$  ha estat determinada a partir dels pics creuats en experiments bidimensionals COSY  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}-^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ . L'espectre bidimensional de l'*orto*-carborà hexametilat (**11**) es mostra com a exemple a la Figura 2.4. El patró mostrat és 2:2:2:4, coherent amb el grup de simetria puntual  $C_{2v}$ . El senyal que integra quatre bors (A), que es desdobra a l'espectre de RMN de  $^{11}\text{B}$ , indicant acoblament amb hidrogen, és automàticament assignat a les posicions equivalents 4, 5, 7 i 11, que estarien ocupades per vèrtexs B-H. La resta de senyals no mostren canvis en els espectres acoblats a protó (són singlets) i corresponen als sis vèrtexs B-Me, equivalents dos a dos. És el senyal B el que presenta menys interaccions i més febles. En treballs anteriors s'ha demostrat que els bors units als dos àtoms de carboni presenten



**Figura 2.4.** Espectre 2D COSY  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}-^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  de **11** i esquema de la numeració en l'esquelet d'*orto*-carborà. Assignació: A = B(4,5,7,11); B = B(3,6); C = B(8,10); D = B(9,12)

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

**Taula 2.2.** Desplaçament químic de  $^{11}\text{B}$  (ppm) d'*orto*-carborans B-iodats i B-metilats, en  $\text{CDCl}_3$ , referenciats a  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  extern. \* Dades enregistrades d'espectres en solució d'acetona- $d_6$ .  $\langle\delta\rangle$ : valor mig de l'espectre.

Compost	Substituents	B(3)	B(6)	B(4,7)	B(5,11)	B(8)	B(10)	B(9,12)	$\langle\delta\rangle$
<b>1</b>	-	-14.5		-13.4		-9.0		-2.1	-10.5
<b>3</b>	3-I-	-29.4	-12.5	-11.0	-12.5	-7.2	-11.0	-1.3	-11.0
<b>5</b>	3,6-I <sub>2</sub> -	-27.6		-10.0		-9.1		-0.3	-11.4
<b>10*</b>	4,5,7,8,9,10,11,12-I <sub>8</sub> -	-11.0		-20.0		-12.4		-3.6	-13.4
<b>8*</b>	3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I <sub>10</sub> -	-21.4		-16.9		-9.2		-4.3	-13.7
<b>6</b>	3-Me-	-4.0	-11.7	-12.9	-12.9	-11.7	-7.8	-1.8	-9.0
<b>7</b>	3,6-Me <sub>2</sub> -	-3.2		-11.6		-11.6		-1.9	-8.0
<b>11</b>	3,6,8,9,10,12-Me <sub>6</sub> -	-8.4		-12.8		-3.9		7.0	-6.2
	4,5,7,8,9,10,11,12-Me <sub>8</sub> - <sup>16</sup>	-15.3		-8.4		-1.1		6.3	-5.4

menys pics creuats i els pocs que s'observen tenen interaccions molt febles al COSY,<sup>25</sup> i és per això que assignem aquest senyal B a B(3,6). D'entre els senyals restants, C i D, és el segon el que interacciona amb B en l'espectre bidimensional, així que l'assignem a B(8,10), i el restant a B(9,12), donada l'absència de connectivitat B(3,6)-B(9,12).

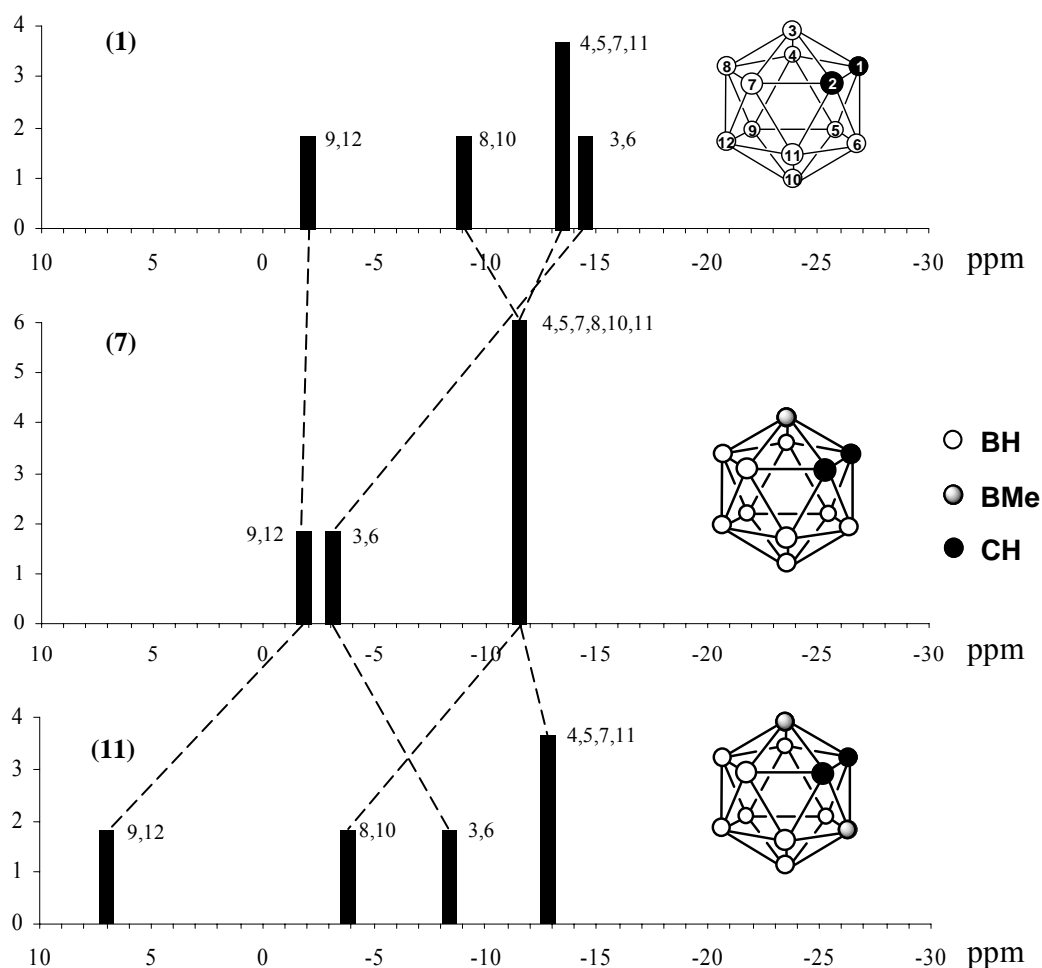
La Taula 2.2 mostra els valors de  $\delta(^{11}\text{B})$  (ppm) dels *orto*-carborans B-iodats i B-metilats presentats en aquesta secció. Les dades de 4,5,7,8,9,10,11,12-Me<sub>8</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>4</sub><sup>16</sup> s'han inclòs a efectes comparatius. Els àtoms de bor estan fortament apantallats per la presència d'un iode *exo*-clúster, degut a la  $\pi$ -retrodonació del I al B enllaçat a ell. No obstant, en els espectres dels derivats altament B-iodats s'aprecia un lleuger desplaçament global dels senyals ( $\langle\delta\rangle$ ) a camp alt. Així, mentre els senyals de l'*orto*-carborà (**1**) apareixen entre -2.1 i -14.5 ppm, els de l'espècie decaiodada (**8**) ho fan en una finestra propera, de -4.3 a -21.4 ppm (veure Taula 2.2). Això contrasta amb el clar increment de l'acidesa de C<sub>clúster</sub>-H en augmentar el grau de iodació. A la Secció 2.1.2.3 es compara aquesta tendència amb la d'altres *orto*-carborans iodats.

El desplaçament a camp baix provocat pels metils sobre el nucli de bor *ipso* queda patent a mida que augmenta el grau de substitució, i tot i que no es poden obviar els efectes sobre la resta de vèrtexs de bor del clúster, l'efecte desapantallant resulta acumulatiu. Aquesta observació és coherent amb el progressiu empobriment electrònic del clúster, que impossibilita la total metilació dels vèrtexs de bor, tal i com s'ha discutit en la secció anterior.<sup>17</sup> La Figura 2.5 mostra els desplaçaments derivats de l'increment del nombre de grups metils al clúster.

Per tal de demostrar la validesa d'aquest raonament pel conjunt de clústers de bor, s'ha dut a terme un treball exhaustiu de recerca bibliogràfica sobre desplaçaments químics

## 2.1 Derivats *B*-substituïts de l'orto-carborà

de  $^{11}\text{B}$  de derivats metilats. Les famílies de clústers de bor per les que s'han trobat més dades a la literatura són: (1) clústers *closo* icosaèdrics, tant neutres (*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ , amb els seus tres isòmers, *orto*-, *meta*- i *para*-), com monoaniònics ( $[\textit{closo}\text{-CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ ) i dianiònics ( $[\textit{closo}\text{-B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ); (2) borans i carborans *closo* i *nido* de menor mida molecular (de 6, 7 i 10 vèrtexs); i (3) metal·lacarborans, tant aniònics de dotze vèrtexs tipus sandvitx, com neutres de cinc i sis vèrtexs tipus sandvitx mixte. Els resultats són presentats a les Taules 2.3, 2.4 i 2.5, on es comparen les dades de desplaçament químic de  $^{11}\text{B}$  dels clústers no substituïts amb les dels derivats *B*-metilats. Independentment del tipus de clúster, destaca un clar desplaçament a camp baix del senyal corresponent al bor que pateix la metilació, tot i que les diferències són molt variables. Aquestes diferències són també presentades a les taules com a  $\Delta\delta$ .



**Figura 2.5.** Diagrama de barres dels desplaçaments químics de  $^{11}\text{B}$  de l'orto-carborà no substituït (1) i dels derivats 3,6-dimetilat (7) i 3,6,8,9,10,12-hexametilats (11) en solucions de  $\text{CDCl}_3$ , referits a  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  extern. En general, la substitució d'un hidrogen per un metil causa un desplaçament a camp baix sobre el senyal del bor *ipso* d'uns 10 ppm. No obstant, els nuclis de bor antípodes als que han patit metilació experimenten canvis a camp alt, tot i que en menor mida.

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

**Taula 2.3.** Efecte desapantallant sobre els bors i apantallant sobre els hidrògens i els carbonis dels metils en derivats de clústers *closo* icosaèdrics, a partir dels desplaçaments químics (ppm).  $\Delta\delta$  representa la diferència en el desplaçament químic de bor del/s vèrtex/s de bor metilats (ppm). \* Senyals no assignats.

Compost	$\delta(^{11}\text{B})$	Assignació	$\Delta\delta$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
<b>1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub></b> <sup>18</sup>	-2.1	B(9,12)			
	-8.9	B(8,10)			
	-13.4	B(4,5,7,11)			
	-14.5	B(3,6)			
3-Me-1,2-closo-C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>11</sub> 6	-4.0	B(3)	<b>+10.5</b>	0.65	-0.2
3,6-Me <sub>2</sub> -1,2-closo-C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> 6	-3.3	B(3,6)	<b>+11.2</b>	0.65	1.0
9,12-Me <sub>2</sub> -1,2-closo-C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> 10	8.26	B(9,12)	<b>+10.36</b>	0.15	
3,6,8,9,10,12-Me <sub>6</sub> -1,2-closo-C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>6</sub> 17	7.0	B(9,12)	<b>+9.1</b>	0.55, 0.13, -0.04	-2.3
	-3.8	B(8,10)	<b>+5.1</b>		
	-8.4	B(3,6)	<b>+6.1</b>		
4,5,7,8,9,10,11,12-Me <sub>8</sub> -1,2-closo-C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>4</sub> 16	6.3	B(9,12)	<b>+8.4</b>	0.14, 0.07, -0.25	-4.95
	-1.1	B(8,10)	<b>+7.8</b>		
	-8.4	B(4,5,7,11)	<b>+5.3</b>		
3,4,5,7,8,9,10,11,12-Me <sub>9</sub> -closo-1,2-C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>3</sub> 11	5.4	2 B-CH <sub>3</sub>		0.32, 0.23, 0.05, 0.01, -0.12, -0.23	-3.02
	-2.1	1 B-CH <sub>3</sub>	*		
	-4.2	1 B-CH <sub>3</sub>			
	-8.8	5 B-CH <sub>3</sub>			
<b>1,7-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub></b> <sup>26</sup>	-6.9	B(5,12)			
	-10.9	B(9,10)			
	-13.5	B(4,6,8,11)			
	-17.2	B(2,3)			
4,5,6,7,8,9,10,11-Me <sub>8</sub> -1,7-closo-C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>4</sub> 16	2.2	2 B-CH <sub>3</sub>	<b>+9.1</b>	0.18, -0.04, -0.13	-4.95
	-1.7	2 B-CH <sub>3</sub>	<b>+9.2</b>		
	-7.3	4 B-CH <sub>3</sub>	<b>+6.2</b>		
<b>1,12-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub></b> <sup>27</sup>	-15.8				
2,3,4,5,6,7,8,9,10,11-Me <sub>10</sub> -1,12-closo-C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>2</sub> 28	-3.7		<b>+12.1</b>	0.05	-3.7
<b>[1-Me-closo-CB<sub>11</sub>H<sub>11</sub>]</b> <sup>29</sup>	-11.09	B(12)			
	-12.83	B(2-11)			
<b>[closo-CB<sub>11</sub>Me<sub>12</sub>]</b> <sup>29</sup>	-0.60	B(12)	<b>+10.49</b>	-0.33, -0.40, -0.50	-3.0
	-8.67	B(7-11)	<b>+4.16</b>		
	-10.70	B(2-6)	<b>+2.13</b>		
<b>[1-H-closo-CB<sub>11</sub>H<sub>11</sub>]</b> <sup>30</sup>	-7.0	B(12)			
	-13.1	B(7-11)			
	-16.0	B(2-6)			
<b>[1-H-closo-CB<sub>11</sub>Me<sub>11</sub>]</b> <sup>31</sup>	4.2	B(12)	<b>+11.2</b>	-0.21, -0.44	-3.05
	-3.9	B(7-11)	<b>+9.2</b>		
	-7.4	B(2-6)	<b>+8.6</b>		
<b>[closo-B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]</b> <sup>2-32</sup>	-16.9				
<b>[closo-B<sub>12</sub>Me<sub>12</sub>]</b> <sup>2-33</sup>	-10.8		<b>+6.1</b>	-0.48	

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

**Taula 2.4.** Efecte desapantallant sobre els bors i apantallant sobre els hidrògens i els carbonis dels metils en derivats de borans d'entre 6 i 10 vèrtexs, a partir dels desplaçaments químics (ppm).  $\Delta\delta$  representa la diferència en el desplaçament químic de bor del/s vèrtex/s de bor metilat/s (ppm). \* Senyals no assignats.

Compost	$\delta(^{11}\text{B})$	Assignació	$\Delta\delta$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
<b>2,4-closo-C<sub>2</sub>B<sub>5</sub>H<sub>7</sub></b> <sup>34</sup>	-21.2	B(1,7)			
	4.0	B(5,6)			
	7.2	B(3)			
5-Me-2,4-closo-C <sub>2</sub> B <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	11.3	B(5)	<b>+7.3</b>		
5,6-Me <sub>2</sub> -2,4-closo-C <sub>2</sub> B <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	9.7	B(5,6)	<b>+5.7</b>		
1,5,6-Me <sub>3</sub> -2,4-closo-C <sub>2</sub> B <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	-10.5	B(1)	<b>+10.7</b>		
	9.6	B(5,6)	<b>+5.6</b>		
1,5,6,7-Me <sub>4</sub> -2,4-closo-C <sub>2</sub> B <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	-16.0	B(1,7)	<b>+5.2</b>		
	9.8	B(5,6)	<b>+5.8</b>		
1,3,5,6,7-Me <sub>5</sub> -2,4-closo-C <sub>2</sub> B <sub>5</sub> H <sub>2</sub>	-15.1	B(1,7)	<b>+6.1</b>		
	9.7	B(5,6)	<b>+5.7</b>		
	14.4	B(3)	<b>+7.2</b>		
<b>2,3-Et<sub>2</sub>-2,3-closo-C<sub>2</sub>B<sub>5</sub>H<sub>5</sub></b> <sup>35</sup>	-14.2	B(1,7)			
	2.5	B(5)			
	7.0	B(4,6)			
1-Me-2,3-Et <sub>2</sub> -2,3-closo-C <sub>2</sub> B <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	-5.2	B(1)	<b>+9.0</b>	-0.59	
<b>2-nido-CB<sub>5</sub>H<sub>9</sub></b> <sup>36</sup>	-51.8	B(1)			
	-4.7	B(4,5)			
	15.4	B(3,6)			
1-Me-2-nido-CB <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	-43.7	B(1)	<b>+8.1</b>		
3-Me-2-nido-CB <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	25.8	B(3)	<b>+10.4</b>		
1,3-Me <sub>2</sub> -2-nido-CB <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	-41.0	B(1)	<b>+10.8</b>		
	26.0	B(3)	<b>+10.6</b>		
<b>2-Me-2,3-nido-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>7</sub></b> <sup>37</sup>	-49.8	B(1)			
	-2.6	B(4)			
	-3.1	B(6)			
	0.1	B(5)			
	1,2-Me <sub>2</sub> -2,3-nido-C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	-41.2	B(1)	<b>+8.6</b>	-0.58
2,4-Me <sub>2</sub> -2,3-nido-C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	7.7	B(4)	<b>+10.3</b>	0.59	
2,5-Me <sub>2</sub> -2,3-nido-C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	13.0	B(5)	<b>+12.9</b>	0.60	
2,6-Me <sub>2</sub> -2,3-nido-C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	6.3	B(6)	<b>+9.4</b>	0.59	
<b>nido-B<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b> <sup>22</sup>	-36.9	B(2,4)			
	-0.35	B(5,7,8,10)			
	9.36	B(6,9)			
	11.22	B(1,3)			
6-Me-nido-B <sub>10</sub> H <sub>13</sub>	25.5	B(6)	<b>+16.1</b>		
<b>2,3-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,3-nido-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b> <sup>40</sup>	-50.05	B(1)			
	1.56, 1.85	*			
	2,3-(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -5-Me-2,3-nido-C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	13.94	B(5)	<b>~ +12</b>	0.67

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

**Taula 2.5.** Efecte desapantallant sobre els bors i apantallant sobre els hidrògens i els carbonis dels metils en derivats de metal·lacarborans, a partir dels desplaçaments químics (ppm).  $\Delta\delta$  = diferència en el desplaçament químic de bor del/s vèrtex/s de bor metilat/s (ppm). Tret del primer cas, el metall ocupa la posició 1.

Compost	$\delta(^{11}\text{B})$	Assignació	$\Delta\delta$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
$[\text{3,3}'\text{-Co(1,2-closo-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ <sup>41</sup>	6.5	B(8,8')			
	1.4	B(10,10')			
	-6.0	B(4,4',7,7', 9,9',12,12')			
	-17.2	B(5,5',11,11')			
	-22.7	B(6,6')			
$[\text{3,3}'\text{-Co(8-Me-1,2-closo-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ <sup>42</sup>	14.9	B(8,8')	<b>+8.4</b>	0.31	8.0
$[\text{3,3}'\text{-Co(8,9,12-Me}_3\text{-1,2-closo-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)_2]^-$ <sup>43</sup>	13.9	B(8,8')	<b>+7.4</b>	0.75, -0.11	3.5, 1.9
	+2.9	B(9,9',12,12')	<b>+8.9</b>		
$[\text{Co(Cp}^*)(2,3\text{-Et}_2\text{-2,3-closo-C}_2\text{B}_4\text{H}_4)]^{44}$	12.1	B(5)			
	4.28	B(4,6)			
	2.59	B(7)			
$[\text{Co(Cp}^*)(2,3\text{-Et}_2\text{-5-Me-2,3-closo-C}_2\text{B}_4\text{H}_3)]^{45}$	20.7	B(5)	<b>+8.6</b>	0.55	1.0
$[\text{Co(Cp}^*)(2,3\text{-Et}_2\text{-7-Me-2,3-closo-C}_2\text{B}_4\text{H}_3)]^{45}$	12.3	B(7)	<b>+9.7</b>	0.91	5.1
$[\text{Co(Cp}^*)(2,3\text{-Et}_2\text{-4,5,6,7-Me}_4\text{-2,3-closo-C}_2\text{B}_4)]^{45}$	8.2	B(4,6)	<b>+3.9</b>	0.85, 0.32, 0.28	5.8
$[\text{Co(Cp)}(2,3\text{-Et}_2\text{-2,3-closo-C}_2\text{B}_4\text{H}_4)]^{44}$	8.52	B(5,7)			
	2.55	B(4,6)			
$[\text{Co(Cp)}(2,3\text{-Et}_2\text{-5-Me-2,3-closo-C}_2\text{B}_4\text{H}_3)]^{46}$	22.1	B(5)	<b>+13.6</b>	0.67	
$[\text{TaMe}_2(\text{Cp})(2,3\text{-Et}_2\text{-2,3-closo-C}_2\text{B}_4\text{H}_4)]^{47}$	29.8	B(5)			
	22.1	B(4,6)			
	-0.7	B(7)			
$[\text{TaMe}_2(\text{Cp})(2,3\text{-Et}_2\text{-4,5,6-Me}_3\text{-2,3-closo-C}_2\text{B}_4\text{H})]^{48}$	40.4	B(5)	<b>+10.6</b>	0.56, 0.49	29.8
	28.7	B(4,6)	<b>+6.6</b>		
$[\text{Co(Cp}^*)(2,3\text{-Me}_2\text{-2,3-nido-C}_2\text{B}_3\text{H}_5)]^{49}$	10.5	B(5)			
	4.0	B(4,6)			
$[\text{Co(Cp}^*)(2,3\text{-Me}_2\text{-5-Me-2,3-nido-C}_2\text{B}_3\text{H}_4)]^{50}$	19.8	B(5)	<b>+9.3</b>	0.35	
$[\text{Co(Cp}^*)(2,3\text{-Me}_2\text{-4,5,6-Me}_3\text{-2,3-nido-C}_2\text{B}_3\text{H}_2)]^{50}$	11.6	B(5)	<b>+1.1</b>	0.40, 0.15	
	7.1	B(4,6)	<b>+3.1</b>		
$[\text{Fe(C}_6\text{Me}_6)(2,3\text{-Et}_2\text{-2,3-nido-C}_2\text{B}_3\text{H}_5)]^{51}$	5.19	B(5)			
	1.62	B(4,6)			
$[\text{Fe(C}_6\text{Me}_6)(2,3\text{-Et}_2\text{-5-Me-2,3-nido-C}_2\text{B}_3\text{H}_4)]^{51}$	16.51	B(5)	<b>+11.32</b>	0.34	
$[\text{Fe(C}_6\text{Me}_6)(2,3\text{-Et}_2\text{-4,5,6-Me}_3\text{-2,3-nido-C}_2\text{B}_3\text{H}_2)]^{51}$	9.07	B(5)	<b>+3.88</b>	1.02	
	3.67	B(4,6)	<b>+2.05</b>		
$[\text{Ru(MeC}_6\text{H}_4^i\text{Pr})(2,3\text{-Et}_2\text{-2,3-nido-C}_2\text{B}_3\text{H}_5)]^{51}$	0.48	B(5)			
	-3.08	B(4,6)			
$[\text{Ru(MeC}_6\text{H}_4^i\text{Pr})(2,3\text{-Et}_2\text{-5-Me-2,3-nido-C}_2\text{B}_3\text{H}_4)]^{51}$	14.40	B(5)	<b>+13.92</b>	0.32	
$[\text{Ru(MeC}_6\text{H}_4^i\text{Pr})(2,3\text{-Et}_2\text{-4,5,6-Me}_3\text{-2,3-nido-C}_2\text{B}_3\text{H}_2)]^{51}$	10.39	B(5)	<b>+9.91</b>	0.35, 0.28	
	4.35	B(4,6)	<b>+7.43</b>		

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

A partir d'aquestes dades de RMN de  $^{11}\text{B}$  es pot concloure que l'efecte del canvi d'un vèrtex BH per un BMe causa un fort desapantallament, principalment sobre el nucli que pateix la substitució. La gran diferència d'electronegativitat entre B (2.0) i C (2.5) suposa la polarització de l'enllaç B-C, sense possibilitat de  $\pi$ -retrodonació del C al B enllaçat, empobrint electrònicament l'àtom de bor. Els nostres càlculs teòrics sobre càrregues de Mulliken així ho corroboren pels nostres derivats metilats de l'orto-carborà. Sense dubte, però, aquest comportament és molt similar per tots els clústers de bor, donats els desplaçaments químics a camp baix dels nuclis de bor que són metilats (Taules 2.3, 2.4 i 2.5).

**Espectroscòpia de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ .** Els derivats B-iodats i B-metilats de l'orto-carborà també s'han caracteritzat per RMN de  $^{13}\text{C}$  i de  $^1\text{H}$ . Les ressonàncies d'aquests dos nuclis també són sensibles al tipus i al grau de substitució. En especial, els desplaçaments químics de  $\text{C}_{\text{clúster-H}}$  en els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  mostren importants variacions. El desplaçament dels hidrògens units als carbonis del clúster en l'espectre de RMN de  $^1\text{H}$  dona informació important respecte la seva acidesa: com més àtoms de iode s'uneixin als bors de l'orto-carborà, més es desplacen a camp baix els senyals corresponents a  $\text{C}_{\text{clúster-H}}$  i més àcids són els protons. A conseqüència, més fàcils seran les reaccions de substitució sobre els carbonis.

La B-substitució amb iodess fa que aquests protons ressonin a camp més baix, esdevenint més àcids (Taula 2.6). La tendència és additiva amb cada iode introduït. El

**Taula 2.6.** Desplaçaments químics de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  (ppm) en solució de  $\text{CDCl}_3$  i freqüències de vibració ( $\text{cm}^{-1}$ ) de  $\text{C}_{\text{clúster-H}}$  de derivats de l'orto-carborà B-iodats i B-metilats. \* Dades de RMN enregistrades d'espectres en solució d'acetona- $\text{d}_6$ .

Compost	Substituents	$\delta$ ( $^1\text{H}$ ) (ppm)		$\delta$ ( $^{13}\text{C}$ ) (ppm)		$\nu$ ( $\text{C}_{\text{clúster-H}}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )
		$\text{C}_{\text{clúster-H}}$	$\text{C}_{\text{metil-H}}$	$\text{C}_{\text{clúster-H}}$	$\text{CH}_3$	
<b>1</b>	-	3.56		55.1		3070
<b>3</b>	3-I-	3.85		60.3		3052
<b>5</b>	3,6-I <sub>2</sub> -	4.13		65.0		3049, 3038
<b>10*</b>	4,5,7,8,9,10,11,12-I <sub>8</sub> -	6.76		61.5		3042, 3001
<b>8*</b>	3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I <sub>10</sub> -	7.18		63.9		3008, 2980
<b>6</b>	3-Me-	3.43	0.65	58.1	-0.2	3063
<b>7</b>	3,6-Me <sub>2</sub> -	3.32	0.66	61.3	1.0	3057
<b>11</b>	3,6,8,9,10,12-Me <sub>6</sub> -	3.08	0.55, 0.13, -0.04	52.4	-2.3	3064
	4,5,7,8,9,10,11,12-Me <sub>8</sub> - <sup>16</sup>	3.09	0.14, 0.07, -0.25	50.5	-4.9	
<b>9</b>	9-H/I-12,H/Cl-	4.47 – 2.74	0.58 – -0.20	81,7 –	-2.9	
	3,4,5,6,7,8,10,11-Me <sub>8</sub> -			54.8		



## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

desplaçament químic del protó unit a carboni del clúster en acetona- $d_6$  és 4.52 ppm per **1** i 7.18 ppm per l'anàleg decaiodat (**8**), valors que es poden correlacionar amb la gran diferència d'acidesa entre ells. L'orto-carborà (**1**) és relativament àcid i pot ser desprotonat amb bases fortes (*n*-BuLi, *t*-BuOK, NaH, etc.). Té un  $pK_a$  proper a 23,<sup>52</sup> mentre que **8** és molt més àcid, amb un  $pK_a$  entre 2.9 i 4.7.<sup>7</sup> Els desplaçaments químics del  $C_{clúster}$  a l'espectre de RMN de  $^{13}C$  també es mouen a camp baix quan els vèrtexs de bor es troben iodats.

Quan s'enllacen grups metils als bors del clúster, els desplaçaments dels hidrògens units als carbonis del clúster es mouen a camp més alt en l'espectre de RMN de  $^1H$ . Es pot dir, doncs, que metilant-lo el clúster perd acidesa. Els desplaçaments de  $^{13}C$  ho fan en sentit oposat, a freqüències altes, en els derivats metilats a B(3) i B(3,6) (compostos **6** i **7**), indicant disminució de la densitat electrònica sobre els carbonis del clúster. No obstant, en els compostos hexa- i octametilats s'observa un apantallament del  $C_{clúster}$  un cop substituïdes les posicions antípodes. Cal remarcar que tant els àtoms d'hidrogen com els de carboni dels grups metils presenten ressonàncies a camp alt en els espectres de RMN de  $^1H$  i  $^{13}C$ , que suposa una elevada densitat electrònica sobre ells. Aquest fet confirma la rellevància de l'efecte  $\sigma$ -atractor d'electrons dels grups metil quan estan units a àtoms de bor en un compost polièdric i la creixent labilitat d'aquests enllaços B-C a mida que augmenta el grau de substitució d'aquest clúster (veure Secció 2.1.3).<sup>17</sup> Els senyals dels grups metil en els espectres de RMN de  $^{13}C$  són molt amples, de vegades difícilment detectables, degut a l'acoblament del  $^{13}C$  amb el nucli de bor, que en estat natural està format per  $^{11}B$  (80.4%,  $I = 3/2$ ) i  $^{10}B$  (19.6%,  $I = 3$ ), dos nuclis amb moment elèctric quadrupolar.<sup>24</sup>

Les Taules 2.3, 2.4 i 2.5 recullen els desplaçaments químics dels nuclis d'hidrogen i carboni dels grups metil en els espectres de RMN de  $^1H$  i  $^{13}C$  trobats a la literatura. Aquests valors confirmen la conclusió d'aquesta tesi sobre l'efecte electró-atraient del grup metil enllaçat a bor a l'orto-carborà i demostren que l'enllaç B-CH<sub>3</sub> està fortament polaritzat en tot tipus de clústers de bor.

**Espectroscòpia d'infraroig.** Aquesta tècnica també dona informació sobre l'acidesa del protó unit al carboni del clúster, doncs la força de l'enllaç hi està relacionada. La freqüència de vibració de l'enllaç  $C_{clúster}-H$  disminueix marcadament amb el creixent grau de B-iodació (Taula 2.6), fenomen coherent amb l'increment de l'acidesa. Tot i que l'efecte és més petit, la freqüència de vibració en els derivats B-metilats està també per sota de la de **1**.

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

### 2.1.2 Iodació electrofílica sense dissolvent

Les molècules altament iodades han estat d'interès per aplicacions mèdiques, en especial en el camp de la radiodiagnosi, donada l'elevada opacitat dels àtoms de iode als raigs X de baixa energia (veure Introducció).<sup>13</sup> Els clústers de bor permeten la introducció de múltiples iodès covalentment enllaçats als vèrtexs de bor, resultant en espècies amb continguts en iode superiors al 90%. A diferència dels derivats de clústers aniónics [*closo*-B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>]<sup>2-</sup> i [*closo*-CB<sub>n</sub>H<sub>n+1</sub>]<sup>-</sup>, els de dicarbaborans *closo*-C<sub>2</sub>B<sub>n</sub>H<sub>n+2</sub> presenten la peculiaritat de que són neutres i també han merescut l'atenció d'investigadors en radiologia recentment.<sup>12, 53</sup> D'altra banda, la possibilitat de bescanviar els iodès units a bor per grups orgànics, mitjançant reaccions d'acoblament creuat, permet la síntesi de nanopartícules funcionalitzades i arborols on el nucli sigui un clúster de carborà. No obstant, l'absència de rutes sintètiques de poliiodació netes i efectives encara és un problema a superar, ja que la iodació electrofílica de l'orto-carborà sempre ha comportat l'ús d'àcids forts com a catalitzadors (veure Introducció).<sup>4, 7, 11, 12, 15, 54</sup>

En aquest treball s'ha desenvolupat un mètode ràpid i net de iodació d'orto-carborans sense dissolvent i amb alta eficiència atòmica. S'ha explorat la reactivitat de **1**, i de derivats d'aquest, amb I<sub>2</sub> a altes temperatures en tubs segellats al buit i en absència d'àcids forts, amb la fita d'establir procediments de síntesi més pràctics i nets d'agents de contrast de raigs X amb possibilitats en diagnosi mèdica, de nanopartícules unimoleculares funcionalitzades i de nuclis d'arborols.<sup>55</sup>

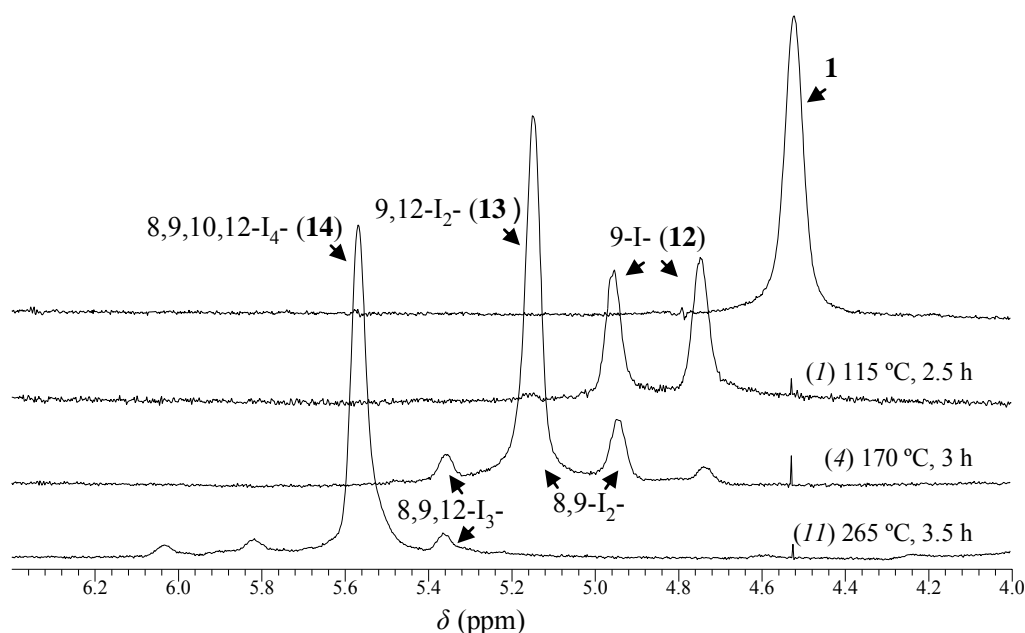
#### 2.1.2.1 Iodació verda de l'orto-carborà

Els derivats monoiodat 9-I-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (**12**), diiodat 9,12-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (**13**) i tetraiodat 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (**14**), són preparats amb bona selectivitat a temperatures elevades sense dissolvent i sense catalitzadors àcids afegits. Un tub de vidre Pyrex<sup>TM</sup> de paret gruixuda és carregat amb **1** i I<sub>2</sub> en proporció molar 1:10, evacuat al buit, posteriorment refredat en N<sub>2</sub> líquid i segellat amb l'ajut d'una torxa de propà/O<sub>2</sub>. La barreja s'introdueix en un forn i la temperatura és gradualment augmentada durant uns trenta minuts i mantinguda en condicions isotèrmiques durant el temps desitjat. Finalment, es deixa refredar el tub lentament fins a temperatura ambient. ATENCIÓ: La reacció genera un equivalent de iodur d'hidrogen gasós per cada equivalent de iode

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

incorporat al clúster. Per tant, cal tenir molta precaució en no sobrecarregar el tub de vidre, doncs a mida que la reacció avança, la sobrepressió pot fer-lo esclatar. Sota les nostres condicions experimentals, la preparació de **14**, en la qual es genera més HI (4 eq.), s'ha portat a terme de manera segura en tubs d'uns 15 mL de volum amb un màxim de 0.2 g (1.39 mmol) de **1**. Un increment en la quantitat de iode no sembla contribuir substancialment a la sobrepressió. A partir d'observació directa s'ha comprovat que la reacció ocorre en fase líquida. Possiblement les altes temperatures i pressions fan que els vapors de iode condensin, però de forma fluïda. Un cop acabada la reacció, s'obté un cru que a temperatura ambient és un sòlid fosc d'aspecte cristal·lí. En lloc d'un tractament reductor en medi aquós per eliminar el iode sobrant, hem optat per aprofitar-lo fent ús de la seva volatilitat. L'excés de iode és sublimat a pressió reduïda a 50 °C, operació que permet recuperar-lo gairebé en la seva totalitat (95%) i lliure d'impureses de bor, tal i com s'ha observat per RMN de  $^{11}\text{B}$ . Així doncs, aquest mètode representa un gran avenç en quant a minimització de residus.

El residu no sublimat, un sòlid marronós, s'analitza per diferents tècniques per tal de determinar el grau de substitució en cada cas, principalment espectroscòpia de RMN de  $^1\text{H}$  i



**Figura 2.6.** Ampliacions de la zona de ressonància de  $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$  d'espectres de RMN de  $^1\text{H}$  en solucions d'acetona- $\text{d}_6$  per l'orto-carborà de partida (**1**) i per diferents productes de reaccions d'aquest amb  $\text{I}_2$  (1:10). Els experiments de iodació són numerats en cursiva, d'acord amb la Taula 3.7. Els senyals majoritaris en cada espectre mostren que l'obtenció selectiva de **12**, **13** i **14** ha estat aconseguïda modulant les condicions de reacció. Els espectres també mostren la presència dels productes minoritaris 8,9-I<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> i 8,9,12-I<sub>3</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>. L'assignació dels senyals serà discutida a la Secció 2.1.2.3.

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

$^{11}\text{B}$  i espectrometria de masses ESI. Els espectres de RMN de protó són molt informatius en aquest sentit, doncs la substitució dels vèrtexs de bor amb iodes té un efecte additiu sobre l'acidesa dels hidrògens units als carbonis del clúster. Això es tradueix en desplaçaments també additius del seu senyal en solució d'acetona- $\text{d}_6$ , fet que ha permès determinar fàcilment la composició dels productes. La Figura 2.6 mostra ampliacions de la zona de ressonància de  $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$  en els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  de diferents productes de iodació.

A la Taula 2.7 es presenten els resultats de selectivitat i rendiment en funció de les condicions de reacció (experiments *I-13*). Pot apreciar-s'hi que la iodació, com en el cas de la metilació, segueix l'ordre ben conegut per *orto*-carborans, és a dir, és més ràpida com més allunyats dels carbonis del clúster estiguin els vèrtexs BH.<sup>18</sup> El primer vèrtex en patir iodació és B(9), o el seu equivalent B(12). La introducció d'un segon iode és força més lenta, la qual cosa permet l'aïllament del compost monoiodat (**12**) després de 2.5 hores a 115 °C amb un 97% de rendiment (experiment *I*). El producte cru té una puresa superior a 99%, doncs l'*orto*-carborà que no ha reaccionat és eliminat conjuntament amb el iode durant la sublimació. Posterior recristal·lització en hexà dona lloc al compost **12** com un sòlid cristal·lí. Aquest mètode resulta molt més convenient que els coneguts fins ara, descrits com reaccions amb  $\text{I}_2$  i  $\text{AlCl}_3$  en dissolvents clorats.<sup>54</sup> Al llarg d'aquesta tesi doctoral també s'ha sintetitzat aquest producte escalfant **1** amb 4 equivalents de *N*-iodosuccinimida a 150 °C durant 3 hores, però amb pitjor selectivitat, possiblement perquè en aquest cas la reacció sí

**Taula 2.7.** Composició (% en mols) dels productes crus de iodacions de l'*orto*-carborà en funció de la proporció de reactius (en mols), la temperatura i el temps de reacció. La relació molar dels diferents compostos iodats ha estat calculada a partir de la integració dels senyals de  $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$  en els espectres de RMN de  $^1\text{H}$ . \* El 3% restant era producte de partida, sublimat juntament amb el iode.

Exp.	$\text{I}/\text{I}_2$	$T$ (°C)	$t$ (h)	9-I- ( <b>12</b> )	8,9-I <sub>2</sub> -	9,12-I <sub>2</sub> - ( <b>13</b> )	8,9,12-I <sub>3</sub> -	8,9,10,12-I <sub>4</sub> - ( <b>14</b> )	$\text{I}_{n>4}$
<b>1</b>	<b>(1:10)</b>	<b>115</b>	<b>2.5</b>	<b>97*</b>					
2	(1:10)	120	2.5	95		5			
3	(1:10)	160	3.5	23	14	62	1		
4	(1:10)	170	3	4	16	77	3		
5	(1:8)	170	3.5	4	16	72	5		
<b>6</b>	<b>(1:10)</b>	<b>170</b>	<b>3.5</b>	1	13	<b>82</b>	4		
7	(1:10)	180	3.5		16	70	14		
8	(1:10)	195	4.5			57	43		
9	(1:2)	265	24		8	54	37	1	
10	(1:4)	265	24				18	74	8
<b>11</b>	<b>(1:10)</b>	<b>265</b>	<b>3.5</b>				3	<b>93</b>	4
12	(1:10)	290	2.5					83	17
13	(1:15)	300	110				2	21	77

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

que ocorre en estat sòlid.

S'ha demostrat que, mantenint la proporció de reactius constant, petits augments en la temperatura de reacció porten a composicions força diferents (Taula 2.7). Per tant, ha calgut un meticulós control de la temperatura de reacció per tal de potenciar la selectivitat en la síntesi. A partir de 160 °C (experiment 3), el producte majoritari és el **13**, tot i que no amb tan bona selectivitat com la de **12**. Les condicions optimitzades per l'obtenció del compost **13** són 3.5 hores a 170 °C (experiment 6), malgrat que sempre es troben quantitats significatives de 8,9-I<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (Figura 2.6), com passa en el cas de la síntesi en solució.<sup>15</sup> Per tant, és necessari sotmetre el cru a recristal·lització fraccionada en hexà/CHCl<sub>3</sub> (6:1) per tal d'obtenir 9,12-I<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (**13**) com un sòlid cristal·lí pur.

Augmentant la temperatura s'accelera la iodació sobre B(8,10), però no ha estat possible aconseguir un orto-carborà triodat amb bona selectivitat. En canvi, el derivat tetraiodat, 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (**12**), pot obtenir-se de forma molt selectiva després de 3.5 hores a 265 °C.<sup>55</sup> En un experiment sota aquestes condicions aquest compost forma part del cru de reacció amb percentatges superiors al 90% (experiment 11). La purificació del compost **12** és fàcilment assolible per recristal·lització en EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1). La iodació dels següents vèrtexs, que segons l'ordre de reactivitat són B(4,5,7,11), procedeix molt més lentament i, malauradament, les reaccions a temperatures més altes produeixen barreges d'orto-carborans iodats molt difícils de separar. Ni tan sols prolongant el temps de reacció a diversos dies es va aconseguir arribar al derivat octaiodat selectivament.

Totes les reaccions descrites en els paràgrafs precedents s'han realitzat amb iode en excés. A fi d'esgotar les possibilitats de minimització de reactius, s'ha estudiat la reactivitat d'una barreja 1/I<sub>2</sub> en relació molar 1:4. S'ha trobat que després de 24 hores de reacció a 265 °C (experiment 10) s'obté un cru compost per **14** (ca. 74%), 8,9,12-I<sub>3</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub> (ca. 18%) i productes més iodats (ca. 8%). Per tant, tot i que amb selectivitat menor, es pot generar el clúster tetraiodat sense emprar excés de iode elemental. També s'ha provat la reacció amb la relació molar 1:2 (experiment 9), obtenint-se **13** com a producte majoritari, però amb selectivitat moderada.

Cal remarcar que aquest procés de síntesi net, elegant i eficient, millora els mètodes establerts per **12**,<sup>54</sup> **13**<sup>4, 10, 15</sup> i **14**.<sup>53, 56</sup> Zakharkin *et. al.* van publicar la síntesi de **14** fa ja quatre dècades,<sup>56</sup> però amb molt baix rendiment, pobra selectivitat i amb la necessitat de l'ús de dissolvents clorats i de llargs tractaments per la seva purificació. Això ha impedit considerar-lo un candidat amb aplicació pràctica en diagnòsi mèdica tot i el seu elevat tant

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

per cent de iode en pes (78%). El descobriment en aquest treball d'un mètode competitiu de síntesi pot suposar un gran avenç pel disseny d'agents de contrast de raigs X basats en clústers de bor neutres iodats, així com de nuclis d'arborols funcionalitzats, aplicables a materials i medicina.

### 2.1.2.2 Efecte dels substituents en la reacció de iodació sense dissolvent

Per tal d'explorar la versatilitat del mètode, derivats B- i C-substituïts han estat sotmesos a reaccions de iodació anàlogues a les descrites per la síntesi del compost **14**. A partir dels diferents graus de iodació es pretén discernir els efectes electrònics dels substituents sobre el clúster i com afecten la reacció electrofílica. Els materials de partida emprats en aquest estudi són 1-Me-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (**15**), 1-Ph-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (**16**), 1,2-Me<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (**17**), 1,2-Ph<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (**18**), 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (**7**), 1,2-I<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (**19**), 3-I-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (**3**) i 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (**5**). La Taula 2.8 mostra la tendència del grau de iodació en funció de la natura i la posició dels substituents del carborà de partida.

La substitució sobre els carbonis del clúster amb grups orgànics, (metil o fenil), accelera la reacció electrofílica. Els compostos **15** – **18** donen lloc a considerables quantitats de derivats iodats amb  $n > 4$ , en especial el compost C,C'-dimetilat.

Això és coherent amb els nostres resultats teòrics i experimentals, que demostren que els grups metil units a carbonis del clúster causen un increment de la densitat electrònica sobre els vèrtexs BH més llunyans als carbonis.<sup>17, 57</sup> Més sorprenent és el comportament de **7**, metilat a B(3,6), doncs encara és més activat davant la reacció amb I<sub>2</sub>. Aquest fet

**Taula 2.8.** Grau de iodació de diferents orto-carborans substituïts en reaccions amb I<sub>2</sub> (1:10) en tubs segellats al buit, durant 3.5 h a 265 °C. Els valors mostren el nombre d'àtoms de iode incorporats al clúster pels productes crus ( $n$  en I<sub>n</sub>-R<sub>n</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12-n</sub>), determinats per RMN de <sup>1</sup>H i <sup>11</sup>B i espectrometria de masses ESI.

\* Els enllaços C-I es trenquen, formant-se vèrtexs C-H.

Compost	Substituents	n (producte majoritari)	n (productes minoritaris)
<b>15</b>	1-Me	4	5
<b>16</b>	1-Ph	4	5
<b>17</b>	1,2-Me <sub>2</sub> -	4	5, 6
<b>18</b>	1,2-Ph <sub>2</sub> -	4	5
<b>7</b>	3,6-Me <sub>2</sub> -	4, 5	6, 7
<b>19</b>	1,2-I <sub>2</sub> -*	4	5, 6
<b>3</b>	3-I-	2,3	4
<b>5</b>	3,6-I <sub>2</sub> -	2,3	4

## 2.1 Derivats *B*-substituïts de l'*orto*-carborà

contrasta marcadament amb l'empobriment electrònic dels clústers *B*-metilats, observat en fenòmens com la tendència dels desplaçaments químics de  $^{11}\text{B}$ , les càrregues de Mulliken calculades i la impossibilitat de metilar completament el clúster **7** (veure Secció 2.1.1.3).<sup>17</sup> Sembla, doncs, que els efectes electrònics de la substitució *B*-Me a l'*orto*-carborà són una complexa suma de diferents contribucions. La incongruència també s'ha observat pels desplaçaments químics dels protons units a carboni del clúster, que ressonen a camp més alt quan s'incrementa el grau de *B*-metilació (veure Secció 2.1.1.4), indicant menor acidesa, tot i la minvada càrrega total de l'esquelet del clúster.

Els derivats 8,9,10,12-tetraiodats dels *orto*-carborans substituïts amb grups metil o fenil als carbonis del clúster (**15** – **18**) han estat aïllats amb èxit, a partir de recristal·litzacions dels productes del cru de les corresponents reaccions, un cop sublimat el iode sobrant.<sup>55</sup> Tots ells són obtinguts com a sòlids groguencs cristal·lins. Degut a l'efecte electró-donador d'aquestes unitats orgàniques unides a  $\text{C}_{\text{clúster}}$ , els clústers són activats de cara a la iodació electrofílica. Així, els temps de reacció necessaris són més curts que per l'anàleg amb hidrògens sobre  $\text{C}_{\text{clúster}}$ . El compostos *C*-monosubstituïts, 1-Me-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (**20**) i 1-Ph-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (**21**) han estat obtinguts per recristal·litzacions en barreges EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2 i 5:2 en volum, respectivament), amb rendiments al voltant de 75%. Pel que fa als *C,C'*-disubstituïts, 1,2-Me<sub>2</sub>-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (**22**) i 1,2-Ph<sub>2</sub>-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (**23**), força més insolubles que els anteriors en dissolvents pròtics, possiblement per l'absència de  $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$  àcids aptes per formar enllaços d'hidrogen, han estat purificats per recristal·lització en AcOEt/*n*-hexà, 1:1 en volum, i obtinguts amb bons rendiments (75 – 80%).

La reacció sobre 1,2-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (**19**), iodat a ambdós àtoms de carboni, produeix **14** com a producte majoritari (Taula 2.8). Els iodats units a carbonis del clúster pateixen eliminació sota les condicions de reacció per donar lloc a vèrtexs CH, la qual cosa indica que l'enllaç  $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-I}$  és làbil en el clúster d'*orto*-carborà. Un possible mecanisme seria la reacció del compost 1,2,8,9,10,12-I<sub>6</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub> amb el iodur d'hidrogen que es desprèn en el procés electrofílic inicial que conduiria a alliberar I<sub>2</sub> i protonar el carboni del clúster. Si són els vèrtexs B(3) o B(3,6) els que estan iodats en el producte de partida, el clúster queda relativament desactivat vers la substitució electrofílica (Taula 2.8), possiblement per l'efecte electró-atraient de tipus  $\sigma$  esmentat anteriorment. La major acidesa a mida que més iodats són incorporats als vèrtexs de bor també té el seu origen en aquest fenomen (Secció 2.1.1.2).

## 2.1 Derivats *B*-substituïts de l'orto-carborà

### 2.1.2.3 Caracterització

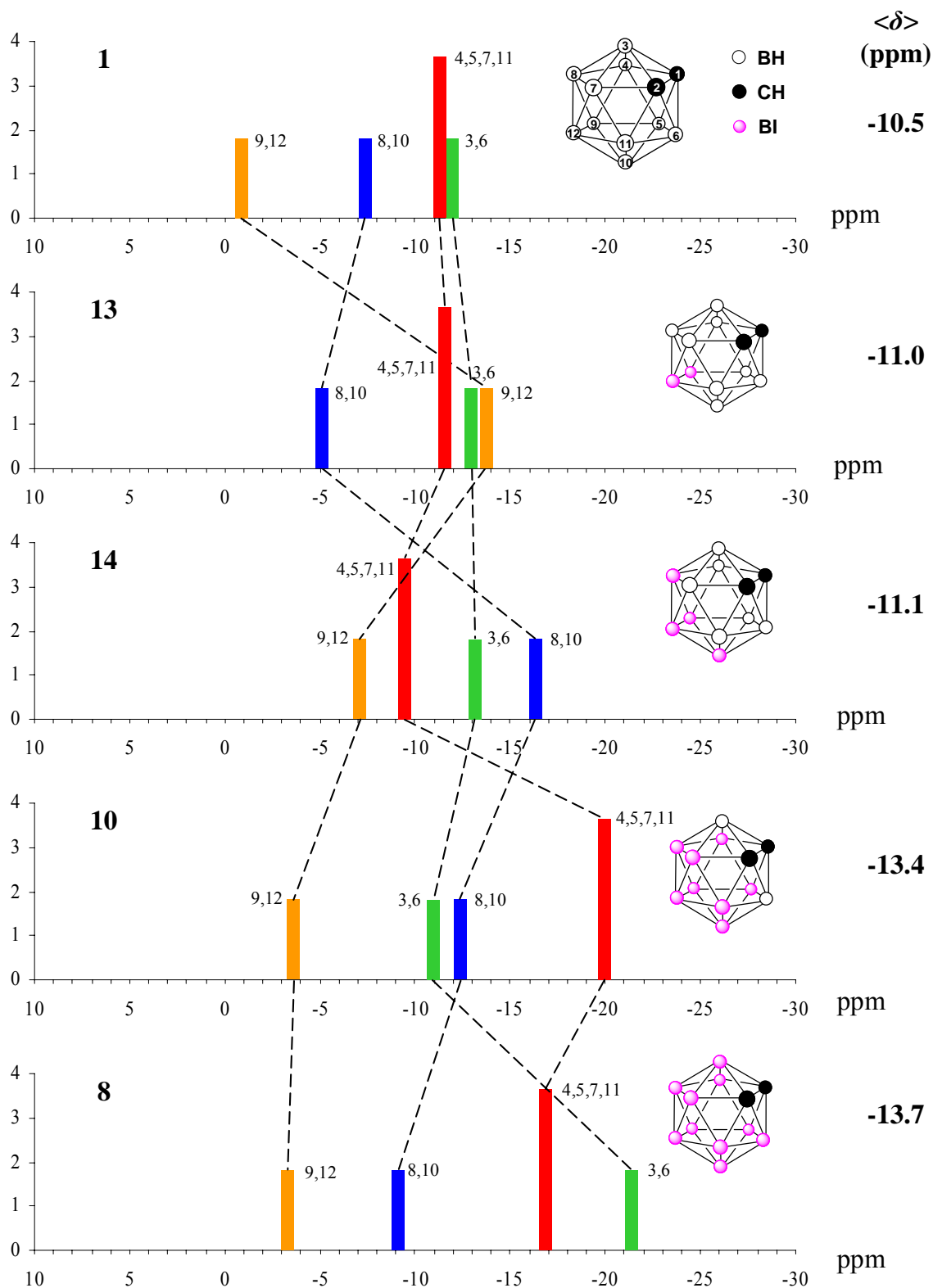
Tots els compostos iodats presentats han estat caracteritzats per anàlisi elemental i espectroscòpies de RMN multinuclear, IR i ESI-MS. La iodació dels bors de l'esquelet d'orto-carborà té un considerable efecte en els desplaçaments químics de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  i  $^{11}\text{B}$ . Gràcies a la síntesi en aquest treball de múltiples derivats amb diferents graus de substitució, s'han pogut interpretar els resultats en termes de la distribució electrònica del clúster en funció de la progressiva introducció d'àtoms de iode.

**Espectroscòpia de RMN de  $^{11}\text{B}$ .** La Figura 2.7 representa mitjançant un diagrama de barres els desplaçaments químics dels nuclis de bor de **1** i de diferents derivats *B*-iodats. L'assignació ha estat proposada a partir de mesures de RMN bidimensionals COSY  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}-^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ . Queda demostrat que la substitució d'un hidrogen unit *exo*-clúster a bor per un iode provoca un marcat apantallament sobre el nucli *ipso* (veure Secció 2.1.1.4), que es tradueix en els seus desplaçaments a camp alt (entre -10 i -15 ppm). En la successió d'espectres de la Figura 2.7 pot apreciar-se un segon efecte en importància, un desplaçament a camp baix dels bors veïns als que són substituïts, conegut com efecte veí,<sup>21</sup> que compensa parcialment l'anterior. Una possible explicació seria l'efecte  $\sigma$ -atractor d'electrons dels àtoms de iode, que també ha estat relacionat amb l'increment d'acidesa de  $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$ . Aquest desapantallament és força important (fins +7 ppm) sobre els nuclis de bor a dos enllaços (posició  $\alpha$ ), doncs la  $\pi$ -retrodonació  $\text{I}\rightarrow\text{B}$  a dos enllaços no és possible.<sup>22</sup> Es pot concloure que els àtoms de iode poden atraure i donar electrons per mecanismes  $\sigma$  i  $\pi$ , respectivament. Això, unit a l'anisotropia magnètica de l'enllaç B-I, explica que els bors a un enllaç del iode estiguin fortament apantallats per aquest, i que els que estan a dos enllaços, desapantallats. Aquesta hipòtesi no és pas incoherent amb l'elevada acidesa dels orto-carborans altament iodats, doncs la capacitat de deslocalització de càrrega sí té un caràcter additiu amb la progressiva substitució.

S'ha calculat el valor promig dels desplaçaments químics de  $^{11}\text{B}$ ,  $\langle\delta\rangle$ , de diferents orto-carborans iodats (Figura 2.7). Tot i que els efectes apantallants i desapantallants deguts a la *B*-iodació es compensen parcialment, en augmentar el nombre de iodats incorporats al clúster s'observa un progressiu desplaçament d'aquest valor promig a camp alt. Això indica que la substitució dels bors del clúster amb iodats causa un lleuger apantallament global sobre tots els nuclis de l'esquelet. Cal destacar que els patrons dels espectres de RMN de  $^{11}\text{B}$  dels derivats no substituït (**1**) i per-*B*-iodat (**8**) coincideixen en l'ordre de desplaçament químic dels diferents grups de nuclis de bor ( $\text{B}(9,12) > \text{B}(8,10) > \text{B}(4,5,7,11) > \text{B}(3,6)$ ).



## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà



**Figura 2.7.** Diagrama de barres dels desplaçaments químics de  $^{11}\text{B}$  de l'orto-carborà no substituït (**1**) i de derivats B-iodats: 9,12- $\text{I}_2$ -1,2-closo- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (**13**), 8,9,10,12- $\text{I}_4$ -1,2-closo- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$  (**14**), 4,5,7,8,9,10,11,12- $\text{I}_8$ -1,2-closo- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_4$  (**10**) i 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12- $\text{I}_{10}$ -1,2-closo- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_2$  (**8**) en solucions d'acetona- $\text{d}_6$ , referits a  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  extern. L'assignació ha estat realitzada a partir dels pics creuats en els espectres bidimensionals COSY  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}-^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ . A la dreta, en negreta, es dona el valor promig de l'espectre  $\langle \delta \rangle$ .

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

La progressiva introducció d'àtoms de iode sobre els vèrtexs de bor de l'orto-carborà té importants conseqüències en el comportament químic i espectroscòpic de  $C_{\text{clúster-H}}$ . En aquest treball s'han quantificat els canvis en els senyals corresponents dels espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i IR, comprovant-se que l'efecte és additiu (Taula 2.9). Com s'ha esmentat anteriorment, l'acidesa d'aquests hidrògens està fortament relacionada amb aquests canvis.

**Espectroscòpia de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ .** Del compost diiodat (**13**) al decaiodat (**8**), la posició dels senyals de RMN del protó unit a carboni del clúster experimenten desplaçaments uniformes a camp baix, *ca.* 0.25 ppm per àtom de iode incorporat. La situació és lleugerament diferent pels menys substituïts. La iodació d'un vèrtex antípoda a carboni de **1**, B(9), dona lloc a dos senyals diferenciats de  $C_{\text{clúster-H}}$ , donada la pèrdua del pla de simetria que els relacionava. Un d'ells ressona 0.44 i l'altre 0.23 ppm a camp més baix, en el clúster monoiodat (veure Taula 2.9). Això es pot explicar per un efecte addicional de tipus antípoda, que en aquest cas reforça el desapantallament del protó. La tendència es manté per la introducció d'un segon iode. Quan es ioda la segona posició antípoda a  $C_{\text{clúster-H}}$ , B(12), s'observen desplaçaments de 0.40 i 0.19 ppm a camp baix, molt propers als anteriors. A partir d'aquestes observacions, es pot concloure que la formació d'un enllaç B-I antípoda a  $C_{\text{clúster-H}}$ , o en qualsevol altra posició, causa desplaçaments de 0.40 – 0.45 o de 0.20 – 0.25 ppm a camp baix, respectivament, en els desplaçaments químics de  $^1\text{H}$  de  $C_{\text{clúster-H}}$ . Aquesta regla empírica ha permès identificar el compost 8,9- $\text{I}_2$ -1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  per RMN, com un isòmer que es forma en quantitats no menyspreables durant la síntesi del compost diiodat 9,12- $\text{I}_2$ -1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (**13**) (Figura 2.6).<sup>15</sup>

Aquestes tendències també es compleixen pels derivats tetraiodats dels clústers *C*-monosubstituïts, la qual cosa demostra que es pot predir el desplaçament químic del protó unit a carboni d'un iodo-*orto*-carborà amb aquesta senzilla regla additiva. També ha estat possible estudiar els desplaçaments químics dels productes de iodació de 3-I-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$  (**3**) i 3,6- $\text{I}_2$ -1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (**5**), demostrant que les desplaçaments causats per cada iode enllaçat al clúster són estretament propers als observats pels derivats de l'orto-carborà sense substituir (**1**) (Taula 2.9).

I què succeeix amb les ressonàncies del  $C_{\text{clúster}}$  als espectres de RMN de  $^{13}\text{C}$ ? Al igual que les de  $^1\text{H}$ , entre el compost diiodat (**13**) i el decaiodat (**8**), el desplaçament químic augmenta uniformement uns 1.2 ppm de mitja per àtom de iode incorporat (Taula 2.9). La regla tampoc es compleix quan el vèrtex que es ioda és l'antípoda al carboni. Així, els dos pics observats pel compost monoiodat (**12**) estan desplaçats -3.0 i +1.7 ppm. Entre aquest compost i el diiodat (**13**), les ressonàncies experimenten canvis de -3.4 i +1.3 ppm. El

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

desplaçament a camp baix sembla anàleg al desplaçament esmentat abans pel caràcter electró-atraient del iode. L'altre desplaçament, amb signe negatiu, pot ser causat per l'efecte antípoda, que provocaria un increment en la densitat electrònica de l'àtom de carboni en qüestió, al contrari del que li succeeix a l'hidrogen unit a ell. Aquest model de distribució electrònica és coherent amb el proposat per Heřmánek per explicar els desplaçaments de RMN en clústers de bor.<sup>21, 22, 27</sup>

**Espectroscòpia d'infraroig.** Una evidència concloent de que la força de l'enllaç C<sub>clúster</sub>-H decreix en augmentar la B-iodació a l'orto-carborà es troba en l'espectroscòpia d'infraroig, doncs la seva freqüència de vibració disminueix significativament en aquest

**Taula 2.9.** Desplaçaments químics de <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C (ppm) en solució d'acetona-d<sub>6</sub> i freqüències de vibració (cm<sup>-1</sup>) dels enllaços C<sub>clúster</sub>-H i B-H de derivats B-iodats de l'orto-carborà. \* en CDCl<sub>3</sub>.

Substituents ( <b>compost</b> )	$\delta$ (ppm)		$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
	C <sub>clúster</sub> -H	C <sup>13</sup> -H	$\nu$ (C <sub>clúster</sub> -H)	$\nu$ (B-H)
<b>1</b>	4.52	56.2	3070	2593
9-I- ( <b>12</b> )	4.96, 4.75	57.9, 53.2	3047	2584
8,9-I <sub>2</sub> -	5.15, 4.94			
9,12-I <sub>2</sub> - ( <b>13</b> )	5.15	54.5	3032	2621
8,9,12-I <sub>3</sub> -	5.36			
8,9,10,12-I <sub>4</sub> - ( <b>14</b> )	5.57	57.1	3024	2621
4,5,7,8,9,10,11,12-I <sub>8</sub> - ( <b>10</b> )	6.76	61.5	3042, 3001	2644
3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I <sub>10</sub> - ( <b>8</b> )	7.18	63.9	3008, 2980	-
<b>1-Me- (15)</b>	4.68	61.7, 61.1*	3062	2592
1-Me-8,9,10,12-I <sub>4</sub> - ( <b>20</b> )	5.73	73.0 - 63.5	3026	2633 - 2602
<b>1,2-Me<sub>2</sub>- (17)</b>	-		-	2587
1,2-Me <sub>2</sub> -8,9,10,12-I <sub>4</sub> - ( <b>22</b> )	-	76.3	-	2646 - 2608
<b>1-Ph- (16)</b>	5.20	77.9, 61.5	3085	2607, 2565
1-Ph-8,9,10,12-I <sub>4</sub> - ( <b>21</b> )	6.21	78.4 - 62.0	3026	2653, 2608
<b>1,2-Ph<sub>2</sub>- (18)</b>	-	85.8	-	2634 - 2584
1,2-Ph <sub>2</sub> -8,9,10,12-I <sub>4</sub> - ( <b>23</b> )	-	87.6	-	2662, 2608
<b>3-I- (3)</b>	4.90	59.7	3052	2658 - 2575
3,9,12-I <sub>3</sub> -	5.54			
3,8,9,12-I <sub>4</sub> -	5.74			
3,8,9,10,12-I <sub>5</sub> -	5.98			
<b>3,6-I<sub>2</sub>- (5)</b>	5.17	65.0	3049, 3038	2638 - 2554
3,6,9,12-I <sub>4</sub> -	5.76			
3,6,8,9,12-I <sub>5</sub> -	5.99			
3,6,8,9,10,12-I <sub>6</sub> -	6.22			

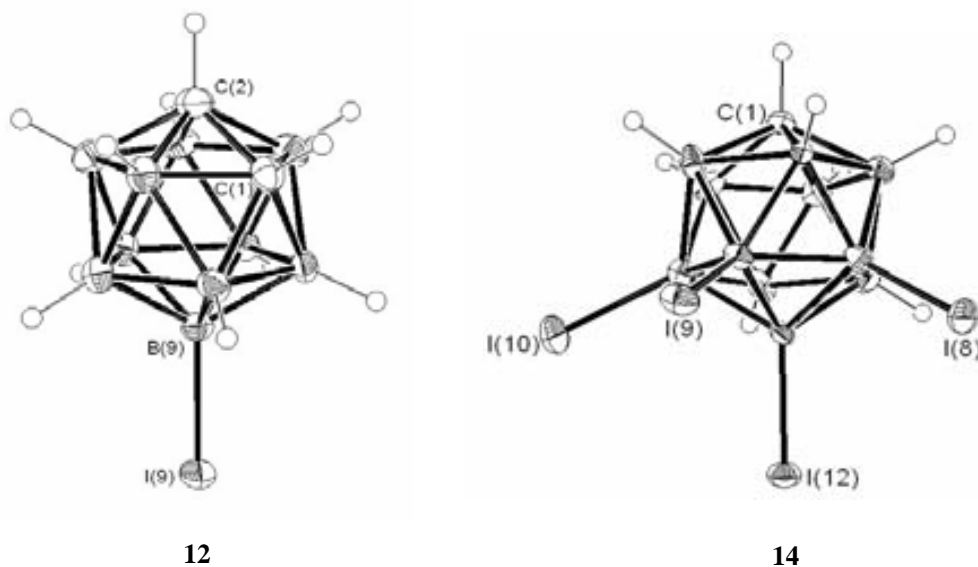
## 2.1 Derivats *B*-substituïts de l'*orto*-carborà

sentit. La tendència és comparable a les dades de RMN. No obstant, s'observen desdoblaments en les bandes, possiblement causats per interaccions H···I intermoleculars en estat sòlid. Han estat resoltes estructures cristal·lines de molts d'aquests compostos, presentades a la següent secció, que ajudaran a avaluar la magnitud de les forces d'apilament. La banda de tensió dels enllaços B-H també és molt diferent en funció de la substitució, però en sentit oposat a l'observat per C<sub>clúster</sub>-H, que indica un enfortiment de l'enllaç degut a la iodació.

La conclusió principal d'aquest estudi espectroscòpic és que a graus de iodació més elevats, l'hidrogen de C<sub>clúster</sub>-H és més àcid i més apte per establir interaccions d'hidrogen. Per tant, és possible modular aquestes variables, molt importants en química supramolecular, mitjançant iodacions selectives com les assolides en aquest treball. Gràcies als mètodes de síntesi investigats al nostre grup en els últims anys, és possible el disseny de derivats *B*-iodats de l'*orto*-carborà "a la carta".

### 2.1.2.4 Estructures cristal·lines

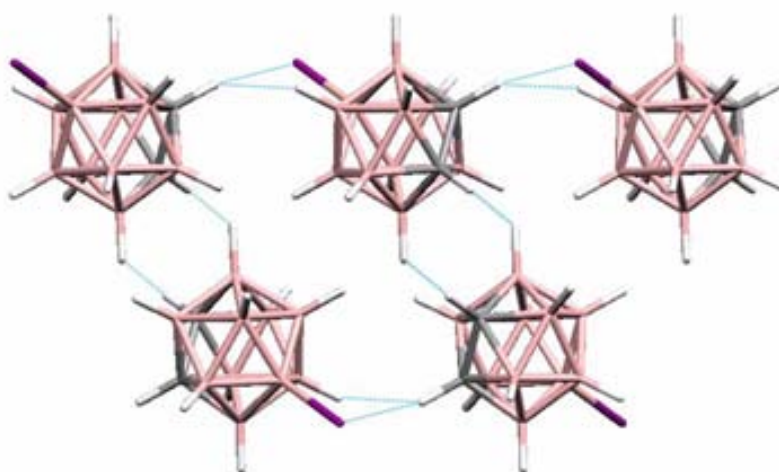
Ja havia predit Grimes<sup>58</sup> el gran potencial dels clústers de bor en química supramolecular i en enginyeria cristal·lina, en especial dels dicarba-*closo*-dodecaborans, C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, com confirmen recents estudis.<sup>14, 59-61</sup> Les enormes possibilitats de derivatització que ofereixen aquestes molècules permeten modular les interaccions intermoleculars, que en



**Figura 2.8.** Representació ORTEP de les estructures moleculars de 9-I-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (**12**) i 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (**14**). Les el·lipsoides estan dibuixades amb un 40% de probabilitat.

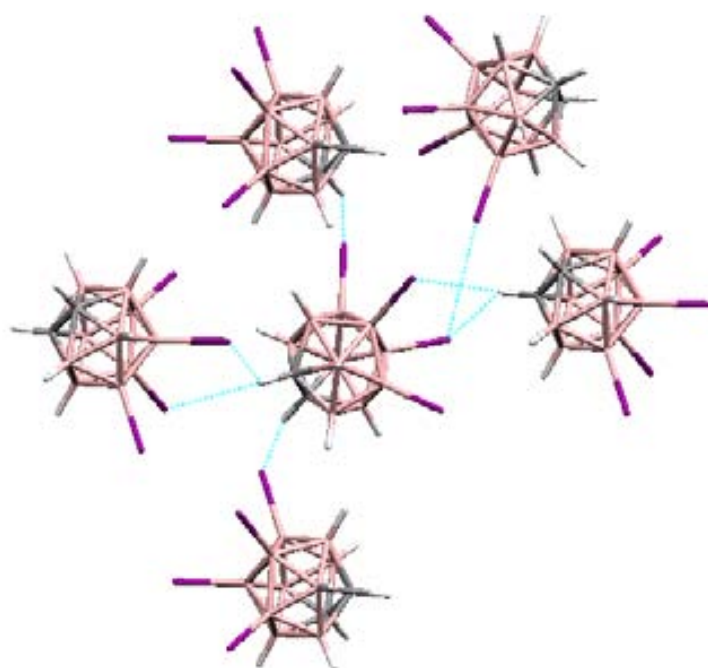
## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

derivats de l'orto-carborà (**1**) solen estar dominades per enllaços d'hidrogen involucrant els vèrtexs  $C_{\text{clúster}}-H$ . La iodació dels àtoms de bor del clúster dóna lloc a espècies capaces d'establir interaccions  $C_{\text{clúster}}-H \cdots I-B$ , que tenen gran importància en l'ordenació de les seves estructures cristal·lines.<sup>14, 15, 60, 61</sup> La polarització de l'enllaç B-I, donada la molt menor electronegativitat de l'àtom de bor, fa del iode un bon acceptor d'hidrogen. D'altra banda, la B-iodació provoca un increment de l'acidesa del protó unit a carboni (veure secció anterior). Aquests dos fenòmens són essencials en la gran eficàcia de les esmentades interaccions d'hidrogen que presenten els orto-carborans B-iodats. En el present treball s'ha aprofundit en aquesta investigació, resolent les estructures cristal·lines de múltiples derivats.



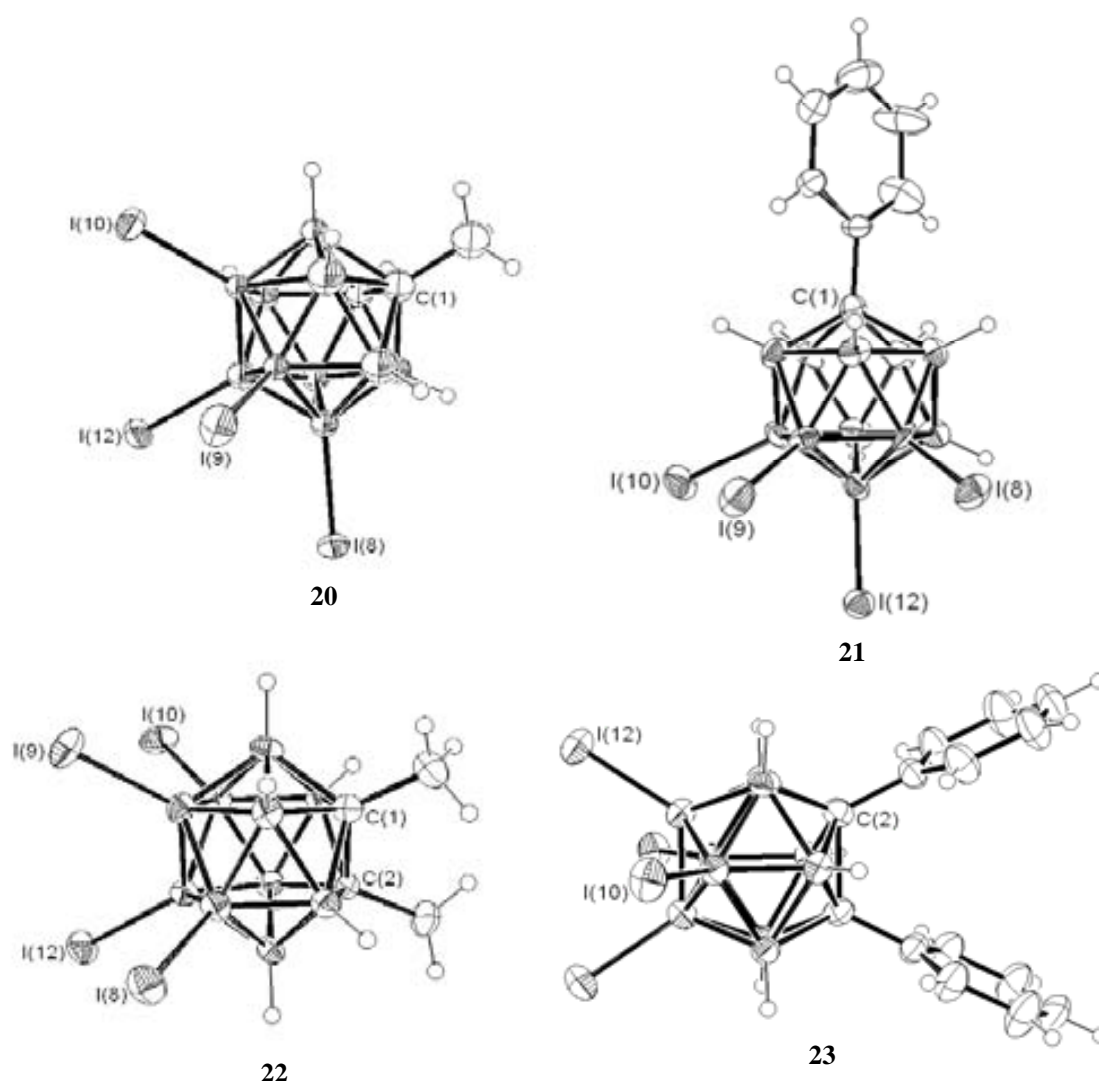
**Figura 2.9.** Apilament cristal·lí de 9-I-1,2-closo- $C_2B_{10}H_{11}$  (**12**) al llarg de l'eix  $c$ . Blanc = H, rosa = B, gris = C, porpra = I. Els contactes curts inferiors a la suma dels radis de Van der Waals menys 0.1 Å es troben representats com a línies de punts blaves.

**Figura 2.10.** Coordinació d'una molècula de 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo- $C_2B_{10}H_8$  (**14**) a la seva estructura cristal·lina. Blanc = H, rosa = B, gris = C, porpra = I. Els contactes curts inferiors a la suma dels radis de Van der Waals menys 0.1 Å es troben representats com a línies de punts blaves.



## 2.1 Derivats *B*-substituïts de l'orto-carborà

Estructures moleculars i cristal·lines dels *orto*-carborans altament *B*-iodats (**8**, **8**·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO i **10**) han estat presentades a la Secció 2.1.1.2. Gràcies a la iodació selectiva en absència de dissolvent, s'han pogut preparar derivats amb diferents graus de substitució. Monocristalls de **12** i **14** aptes per de difracció de raigs X han estat crescuts a partir de solucions en diclorometà/hexà (Figura 2.8). La posició dels quatre iodès al clúster en el compost **14**, sobre els vèrtexs més allunyats dels carbonis, és coherent amb l'ordre de substitució electrofílica de carborans i amb les dades espectroscòpiques, com les mesures de RMN COSY <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}. L'anàlisi en detall de les estructures cristal·lines permet determinar quines són les interaccions que dirigeixen l'apilament. S'han considerat els



**Figura 2.11.** Representació ORTEP de les estructures moleculars de 1-Me-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (**20**), 1-Ph-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (**21**), 1,2-Me<sub>2</sub>-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (**22**) i 1,2-Ph<sub>2</sub>-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (**23**). Les el·lipsoides estan dibuixades amb un 40% de probabilitat.

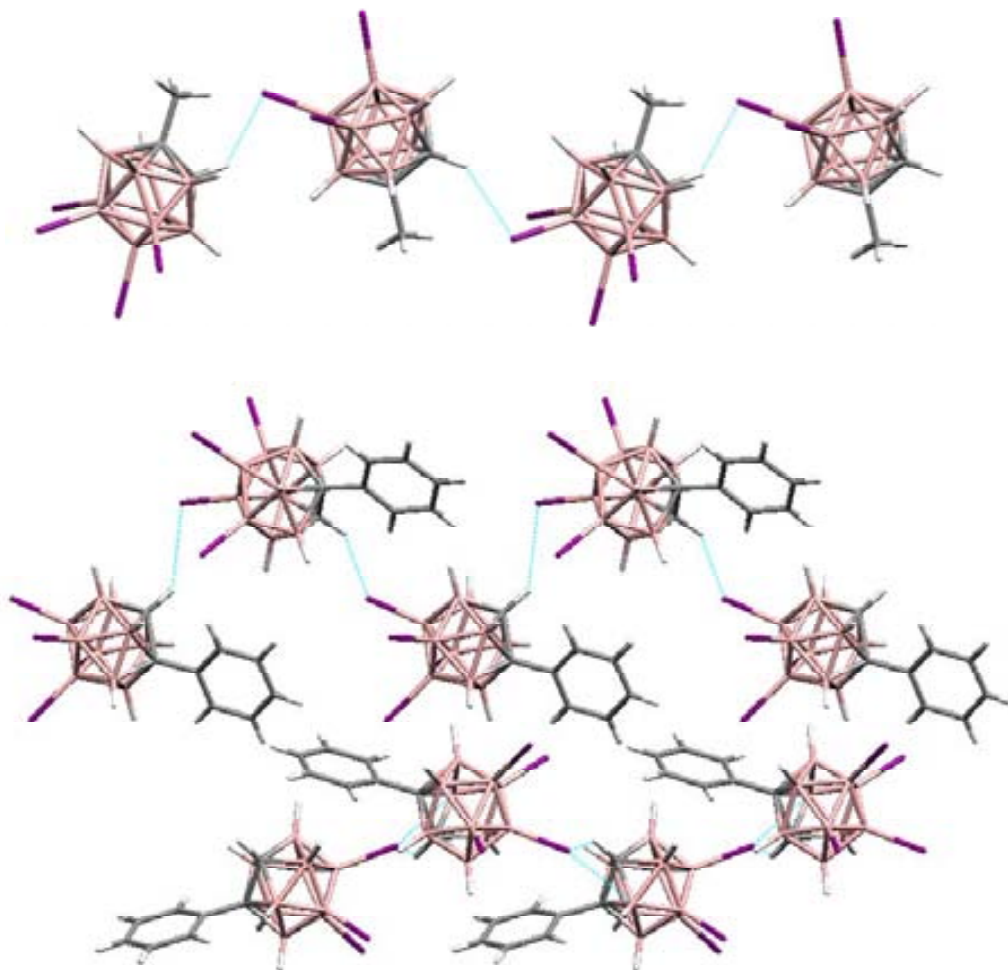
## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

contactes curts amb una distància menor a la suma dels radis de Van der Waals menys 0.1 Å. Al igual que passa pels compostos **3** i **13**,<sup>14, 15</sup> l'estructura dels quals ha estat resolta anteriorment, s'han trobat contactes curts  $C_{\text{clúster}}-H\cdots I-B$  intermoleculars. En el cas de **12**, on només hi ha una posició iodada, igual que en el compost **3**, aquestes es donen preferentment al llarg de l'eix cristal·logràfic *c* i les molècules formen cadenes que interaccionen amb les veïnes amb contactes molt curts entre vèrtexs BH i CH (Figura 2.9). Això suggereix que possiblement existeixi interacció dihidrogen, entre un hidrogen tipus hidrur (BH) i un de tipus àcid (CH). L'espècie tetraiodada (**14**) presenta moltes més interaccions en estat cristal·lí, degut a la major disponibilitat d'acceptors d'enllaç d'hidrogen, en aquest cas, àtoms de iode. Cada molècula estableix contactes curts (des de 2.970 Å) amb altres quatre, tots ells de tipus  $C_{\text{clúster}}-H\cdots I-B$ , emprant tots dos vèrtexs  $C_{\text{clúster}}-H$  i tres vèrtexs B-I. A més, també són destacables interaccions  $I\cdots I$  amb una cinquena molècula (Figura 2.10), amb distàncies a partir de 3.829 Å. A la Taula 2.10 es mostren les dades cristal·logràfiques més rellevants per aquestes investigacions.

Les estructures cristal·lines dels *orto*-carborans tetraiodats mono- i disubstituïts amb grups metil o fenil (**20–23**) també han estat resoltes amb èxit. Els monocristalls analitzats van créixer en solucions en diclorometà/hexà, excepte pel compost dimetilat, que va ser obtingut en acetona. La Figura 2.11 mostra les estructures moleculars d'aquestes espècies, les quals confirmen el patró de substitució esperat, amb les posicions 8, 9, 10 i 12 iodades. A les estructures cristal·lines de **20** i **21**, corresponents als compostos monosubstituïts que conserven un protó unit a carboni del clúster, també es donen enllaços d'hidrogen. No obstant, a diferència de l'anàleg no substituït en els carbonis (**14**), el número d'interaccions  $C_{\text{clúster}}-H\cdots I-B$  és molt menor, però igualment intenses (2.964, 2.967 Å). En l'estructura del compost monometilat (**20**) cada molècula interacciona com a molt amb altres dues mitjançant enllaços d'hidrogen, formant-se cadenes al llarg de l'eix cristal·logràfic *a* (Figura 2.12). Cal destacar que també s'han trobat contactes  $I\cdots I$  prou curts (Taula 2.10). L'estructura de **21** també presenta un alt grau d'ordenació, amb una disposició de les molècules en cadenes en *zig-zag* al llarg de l'eix cristal·logràfic *b*, dirigides per enllaços d'hidrogen. Cada molècula s'enllaça a les veïnes per interaccions periòdiques  $C_{\text{clúster}}-H\cdots I(12)-B(12)$  (Figura 2.12).

L'absència d'àtoms d'hidrogen àcids units als carbonis del clúster a **22** i **23** provoca grans diferències entre les seves estructures cristal·lines i les presentades fins ara. La presència de grups metils o fenils també té una gran influència en l'apilament de les molècules en els respectius cristalls. Els hidrògens dels metils de **22** no participen en cap

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

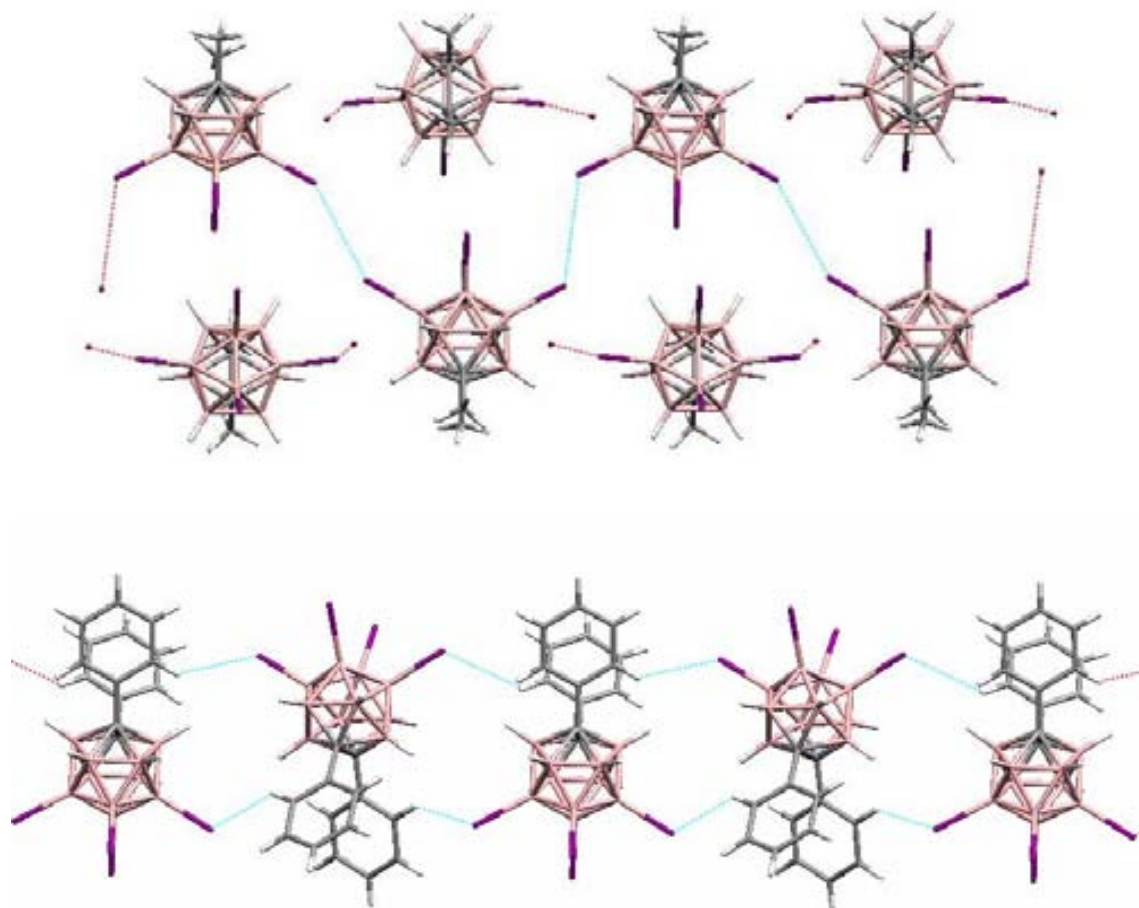


**Figura 2.12.** Perspectives dels apilaments cristal·lins de 1-Me-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (**20**), a dalt i de 1-Ph-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (**21**), a baix. Les interaccions I··I han estat omeses per claredat. Blanc = H, rosa = B, gris = C, porpra = I. Els contactes curts inferiors a la suma dels radis de Van der Waals menys 0.1 Å es troben representats com a línies de punts blaves.

interacció destacable, possiblement per la seva menor acidesa, i són contactes I··I els que dominen l'ordenació. Les molècules formen cadenes en *zig-zag* que no interaccionen entre elles de forma significativa. La Figura 2.13 mostra una perspectiva de l'estructura cristal·lina de **22**, on es pot apreciar l'elevat grau d'ordenació, tot i que les interaccions presents no són especialment fortes. En canvi, si sobre els dos carbonis del clúster s'hi troben enllaçats dos anells benzènics (**23**), les molècules es disposen alternades (Figura 2.13). Entre una molècula i cada una de les seves dues veïnes s'estableixen dos enllaços d'hidrogen, entre B(8)-I i B(10)-I i hidrògens de l'anell en posició  $\alpha$ , però d'anells diferents. Així, la posició relativa de les molècules discretes no és totalment antiparal·lela, sinó que pateixen una lleugera rotació segons els eixos  $C_2$ .



## 2.1 Derivats *B*-substituïts de l'orto-carborà



**Figura 2.13.** Vistes dels apilaments cristal·lins de 1,2-Me<sub>2</sub>-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (**22**), a dalt, i de 1,2-Ph<sub>2</sub>-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (**23**), a baix. Blanc = H, rosa = B, gris = C, porpra = I. Els contactes curts inferiors a la suma dels radis de Van der Waals menys 0.1 Å es troben representats com a línies de punts.

La Taula 3.10 mostra les dades cristal·logràfiques més destacades de tots els *orto*-carborans iodats preparats en aquest treball, l'estructura dels quals s'ha pogut resoldre. També s'inclouen les dades de **3**, **13** i **5**, extretes de la literatura.<sup>6, 14, 15</sup> Tot i que els canvis són petits, les distàncies d'enllaç B-I depenen del grau de substitució i de la posició dels iodis. L'enllaç B-I al compost monoiodat a la posició antípoda a un dels carbonis (**12**) és més llarg que al que ho està a una de les posicions contigües als dos vèrtexs C<sub>clúster</sub>-H, fet que podria ser degut a una major polarització en el primer cas. La distància B-I també disminueix quan augmenta el número de iodis. El compost per-*B*-iodat (**8**), amb els enllaços B-I més curts de tota la sèrie, no estableix contactes curts amb els hidrògens, tot i que són els més àcids. La seva estructura cristal·lina està dirigida per interaccions I··I, les més curtes de la sèrie (3.737 Å). L'impediment estèric causat per l'esfera externa d'àtoms de iode pot influir en l'absència d'enllaços d'hidrogen, doncs com s'ha descrit prèviament en estructures de **8** amb molècules de dissolvents bàsics (Secció 2.1.1.2 i referència 7), aquest compost pot

## 2.1 Derivats *B*-substituïts de l'*orto*-carborà

establir interaccions fortes d'hidrogen amb àtoms donadors. D'altres exemples d'interaccions I...I són trobats també en les xarxes cristal·lines de **14**, **20**, **21** i **22**.

**Taula 3.10.** Paràmetres geomètrics seleccionats de derivats *B*-iodats de l'*orto*-carborà. Els paràmetres que involucren H en el compost **23** indiquen interaccions amb àtoms d'hidrogen dels anells benzènics en posició  $\alpha$ . Àtoms d'hidrogen sense normalitzar.<sup>61, 62</sup>

Substituents ( <b>compost</b> )	<i>d</i> (Å)				angle (°)	
	B-I	C-C	I...I	H...I	C-H...I	B-I...H
9-I- ( <b>12</b> )	2.182	1.636		3.073	140.33	79.65
3-I- ( <b>3</b> ) <sup>14</sup>	2.168	1.624		3.215	133.5	114.6
9,12-I <sub>2</sub> - ( <b>13</b> ) <sup>15</sup>	2.173, 2.183	1.626		3.05-3.37	124-141	
3,6-I <sub>2</sub> - ( <b>5</b> ) <sup>6</sup>	2.146, 2.156	1.623				
8,9,10,12-I <sub>4</sub> - ( <b>14</b> )	2.139- 2.164	<b>1.599</b>	3.829	2.970- 3.051	127.80- 136.40	93.87- 120.85
4,5,7,8,9,10,11,12-I <sub>8</sub> - ( <b>10</b> )	2.137- 2.153	1.617	3.917	3.029, 3.104	133.39, 139.04	95.27, 139.40
3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I <sub>10</sub> - ( <b>8</b> )	<b>2.095- 2.152</b>	1.619	<b>3.737</b>	3.372, 3.412	130.01, 150.91	108.84, 108.98
1-Me-8,9,10,12-I <sub>4</sub> - ( <b>20</b> )	2.112- 2.195	1.631	3.780	<b>2.964- 3.025</b>	141.06- 144.31	92.66-96.27
1,2-Me <sub>2</sub> -8,9,10,12-I <sub>4</sub> - ( <b>22</b> )	2.149- 2.164	1.664	3.864, 3.943			
1-Ph-8,9,10,12-I <sub>4</sub> - ( <b>21</b> )	2.128- 2.172	1.657- 1.679	3.904	2.967- 3.008	127.82- 144.01	93.97- 112.22
1,2-Ph <sub>2</sub> -8,9,10,12-I <sub>4</sub> - ( <b>23</b> )	2.157- 2.160	1.743		3.135 (Ph-I)	139.43 (Ph-I)	115.17 (Ph-I)

### 2.1.3 Funcionalitzacions selectives a partir de 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-*orto*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>

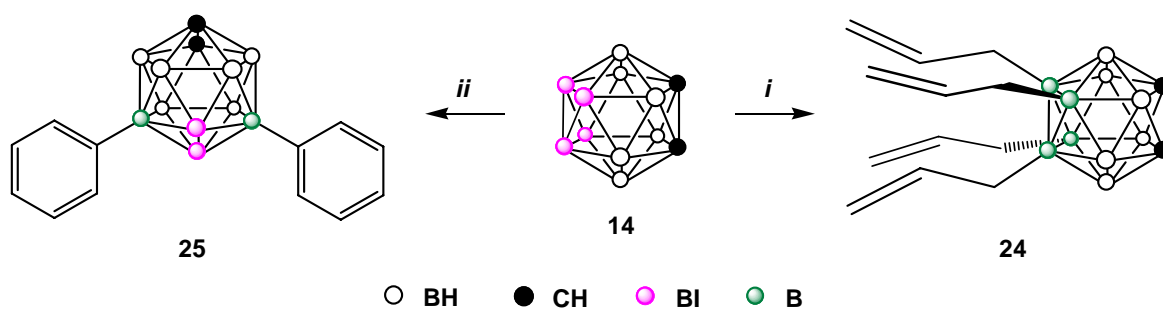
La derivatització de l'*orto*-carborà amb grups orgànics pot realitzar-se de dues maneres: a través dels carbonis o a través dels bors. Aquestes transformacions s'han dut a terme a través dels carbonis en la majoria d'ocasions, mitjançant desprotonació i posterior reacció amb electròfils.<sup>63</sup> No obstant, la funcionalització dels vèrtexs de bor, tot i que molt més complexa, també és possible a partir de iodocarborans, gràcies a la reacció d'acoblament creuat de Kumada. Aquest camí de síntesi ha permès l'obtenció de derivats mono- i disubstituïts als vèrtexs B(3), B(3,6), B(9) o B(9,12) de l'*orto*-carborà amb unitats

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

alquil, vinil, al·lil, aril o benzil,<sup>4, 6, 9, 10, 23</sup> i mono- i disubstituïts als vèrtexs B(8) i B(8,8') de l'anió cobaltabisdicarbollur amb grups alquil i aril,<sup>42, 64</sup> però mai s'ha arribat a un grau més alt de substitució. La preparació durant aquest treball de derivats tetraiodats de l'orto-carborà, gràcies a un mètode net i eficient, ha donat peu al creixement de molècules ramificades, unes nanopartícules de C<sub>2</sub>B<sub>10</sub> tetrafuncionalitzades de manera regioselectiva, que poden esdevenir els nuclis d'estructures dendrímèriques amb quatre substituents orgànics. Prenent 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (**14**) com a material de partida, han estat sintetitzats i caracteritzats estructuralment múltiples derivats amb diferents patrons de substitució.

### 2.1.3.1 Estructures dendrímèriques o arborols amb orto-carborà com a nucli

El nostre principal objectiu consistia en estudiar la reacció d'acoblament creuat de Kumada sobre **14**, emprant reactius de Grignard en presència de catalitzadors de Pd(II) i Cu(I) en THF a reflux, a fi de comprovar la possibilitat de formació d'enllaços B-C per substitució dels quatre àtoms de iode. Els magnesiens (clorurs d'al·lil-, fenil- i vinilmagnesi) van ésser escollits de manera que, sobre els seus extrems lliures, es poguessin realitzar reaccions de creixement per generar un dendrímer o arborol. El tractament de **14** amb clorur d'al·lilmagnesi en THF a reflux durant una nit dona lloc a la substitució dels quatre àtoms de iode per grups al·lil (Esquema 2.2). El producte cru, impurificat amb restes de catalitzadors, es dissol en la mínima quantitat d'hexà/CHCl<sub>3</sub> (5:1 en volum) i es filtra a través d'un llit de sílica. La solució es concentra a sequedat, quedant un líquid incolor, identificat per anàlisi elemental, espectroscòpies de RMN i IR i ESI-MS com 8,9,10,12-(CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-1,2-

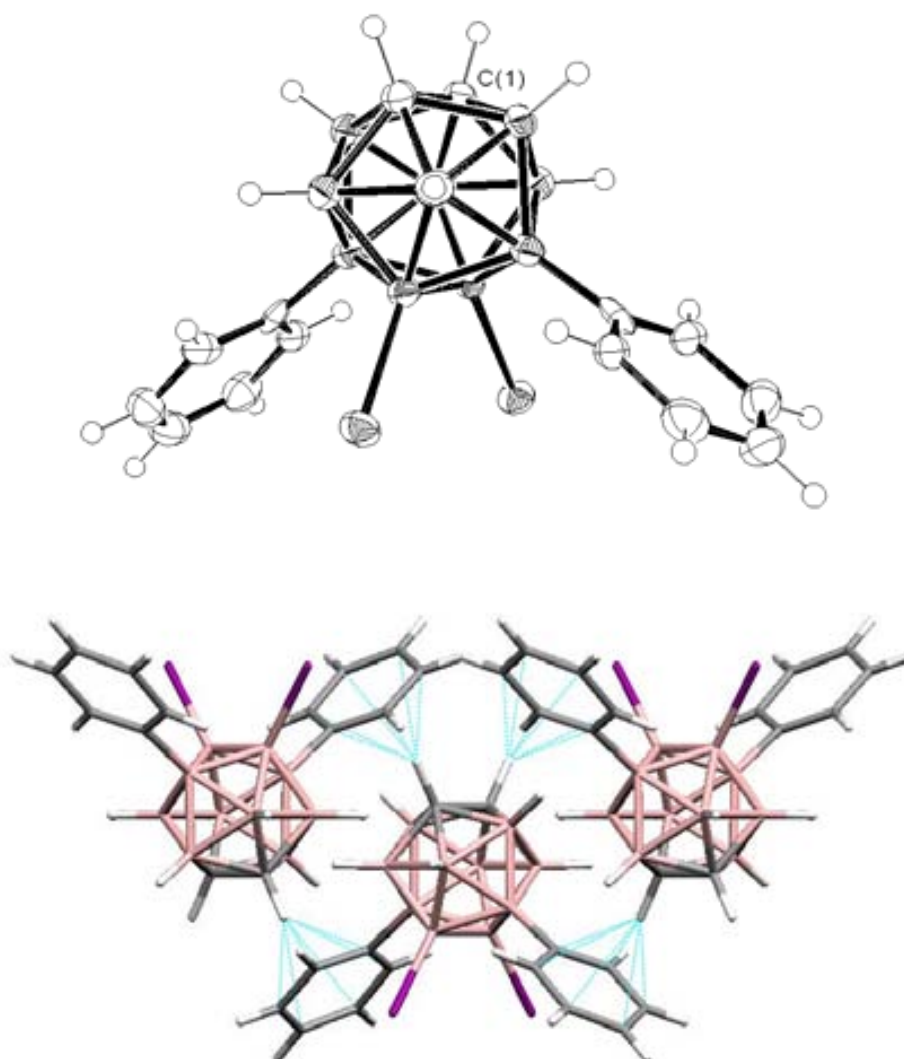


**Esquema 2.2.** Reaccions de derivatització de l'orto-carborà tetraiodat (**14**), per acoblament de Kumada amb clorur d'al·lil- (*i*) i fenilmagnesi (*ii*), en relació molar 1:7, en presència de *cis*-[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] i CuI (4%), en THF a reflux durant una nit. La posició dels substituents a **25** va ser determinada per resolució de la seva estructura cristal·lina.

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (**24**, 90%). En canvi, quan el reactiu de Grignard emprat és clorur de fenilmagnesi, només dos dels quatre àtoms de iode del clúster **14** són bescanviats per grups aril, d'acord amb les mesures de RMN de <sup>11</sup>B. Després d'una nit a reflux, un espectre de ressonància de <sup>11</sup>B de la barreja de reacció mostra quatre senyals majoritaris amb un patró 2:2:4:2, només el primer dels quals està clarament desplaçat a camp baix respecte el compost de partida, indicant canvi de I- per Ph- en dos dels bors (veure Figura 2.18).

L'espectrometria de masses va confirmar que es tractava d'un derivat amb dos iodis i dos fenils units al clúster, però malauradament, les mesures RMN COSY <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} no van permetre la inequívoca determinació de la posició de cada parell de



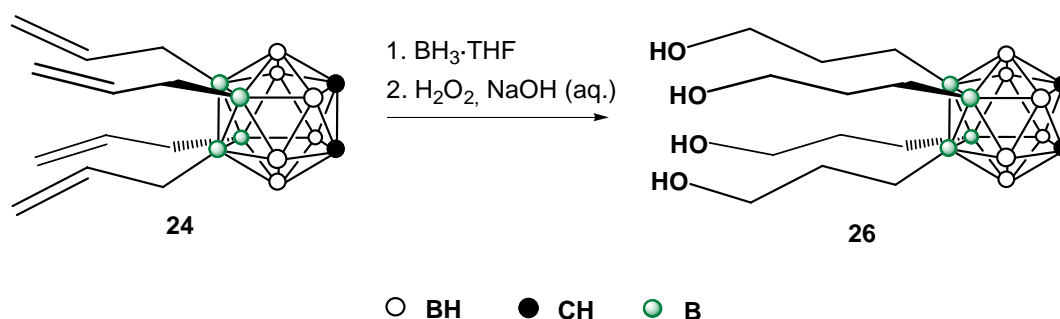
**Figura 2.14.** Dalt: representació ORTEP de l'estructura molecular de 8,10-Ph<sub>2</sub>-9,12-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (**25**), que demostra que els dos anells benzènics estan enllaçats a les dues posicions més allunyades entre si. Les el·lipsoides estan dibuixades amb un 40% de probabilitat. Baix: detall de les interaccions que presenta una molècula de **25** en la seva estructura cristal·lina. Blanc = H, rosa = B, gris = C, porpra = I. Els contactes curts inferiors a la suma dels radis de Van der Waals es troben representats com a línies de punts blaves.

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

substituents. No obstant, es van obtenir cristalls a partir d'una solució saturada en cloroform/acetona, aptes per difracció de raigs X. La resolució de l'estructura cristal·lina va permetre identificar la substància aïllada com 8,10-Ph<sub>2</sub>-9,12-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (**25**) (Esquema 2.2 i Figura 2.14). La raó de la substitució als vèrtexs B(8,10), i no als vèrtexs B(9,12), pot tenir origen en l'impediment estèric, doncs aquests dos vèrtexs, també rics en electrons, són els que estan més allunyats entre sí. L'estructura cristal·lina del compost **25** està dirigida molt clarament per interaccions d'hidrogen CH/ $\pi$  molt intenses (Figura 2.14), molt estudiades en química orgànica.<sup>65</sup> La coordinació dels grups benzènics es dona a través de tots els àtoms de carboni de l'anell, que per tant, es comporten com a donadors de tipus  $\eta^6$  envers els hidrògens units a C<sub>clúster</sub>. En aquest cas, doncs, no són els iodis els que actuen d'acceptors d'enllaç d'hidrogen, com en molts dels exemples d'*orto*-carborans B-iodats.

L'últim reactiu de Grignard emprat fou el clorur de vinilmagnesi. La reacció d'aquest amb **14** en condicions d'acoblament de Kumada, no obstant, és extremadament lenta sota les nostres condicions experimentals. Després de cinc dies a reflux, el cru de reacció va ser analitzat per RMN de <sup>1</sup>H, en solució de CDCl<sub>3</sub>. La zona de ressonància dels protons units a carboni del clúster mostra tres bandes principals a 4.25 (assignada a C<sub>clúster</sub>-H de **14**), 4.12 i 3.89 (possiblement corresponents a derivats mono- i disubstituïts). Malauradament, no ha estat possible aïllar aquests derivats amb grups vinil.

Sobre les funcions olefíniques terminals del compost **24** s'hi poden realitzar diferents reaccions amb la finalitat de funcionalitzar els extrems de les branques. Això ens permetria considerar el clúster d'*orto*-carborà com el nucli de creixement d'una nova família de dendrímers, consistents en un cap rígid amb quatre cadenes que s'estenen regioselectivament en les direccions més allunyades als carbonis del clúster. A més, els dos vèrtexs CH adjacents es mantenen intactes i disponibles per ésser funcionalitzats, ancorar-

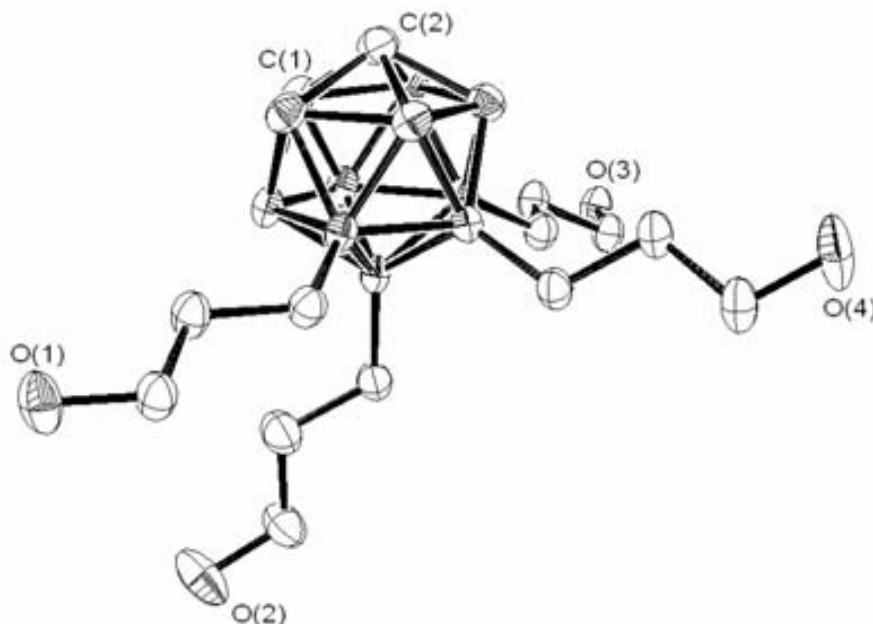


**Esquema 2.3.** Reacció d'hydroboració/oxidació de **24**, la qual ocorre regioespecíficament per un mecanisme d'addició *anti*-Markovnikov del borà i posterior oxidació per donar 8,9,10,12-(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (**26**).

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

los a superfícies o establir interaccions supramoleculares a través d'enllaços d'hidrogen. Com a primera aproximació pel desenvolupament d'aquests dendrímers, el compost **24** és sotmès a hidroboració amb  $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$  i posterior oxidació amb  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medi bàsic aquós. El producte resultant, obtingut com un sòlid blanc cristal·lí, va ésser caracteritzat per les tècniques habituals i identificat com 8,9,10,12-( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ )<sub>4</sub>-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$  (**26**, 86%). L'estructura cristal·lina va ser resolta a partir de monocristalls crescuts d'una solució en etanol/aigua, confirmant que els quatre grups hidroxil estan localitzats en les posicions terminals (Esquema 2.3 i Figura 2.15). Per tant, el procés global pot ser descrit com una addició regioespecífica *anti*-Markovnikov de molècules d'aigua sobre els quatre dobles enllaços. No han calgut, doncs, agents d'hidroboració més selectius, possiblement per impediment estèric causat pel clúster. La forma de la molècula, que recorda a la d'un pop, dona una bona idea de les macromolècules dendrimèriques o arborols que es poden fer créixer a partir d'ella. En el nostre grup s'està treballant per aconseguir-ho.

La presència de quatre grups hidroxil terminals en el compost **26** té importants implicacions en l'estructura cristal·lina, la qual està dominada per enllaços d'hidrogen que involucren tant els mateixos grups OH com els hidrògens de  $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$ . Aquestes interaccions es donen en les tres dimensions, gràcies a l'estructura molecular altament ramificada.



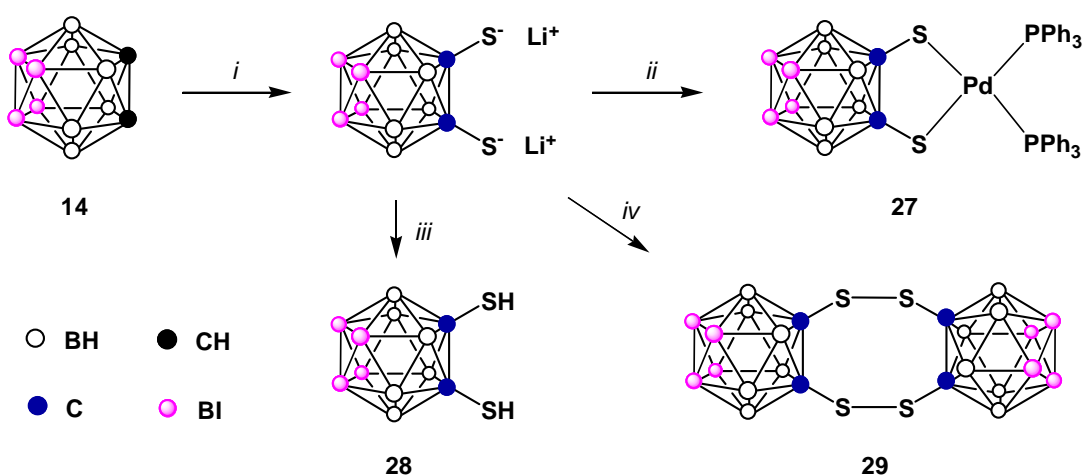
**Figura 2.15.** Representació ORTEP de l'estructura molecular de 8,9,10,12-( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ )<sub>4</sub>-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$  (**26**). Pot considerar-se com el punt de partida per generar un nou tipus d'arborols, amb el clúster com a cap o nucli rígid. Hi pengen quatre cadenes que poden ser posteriorment allargades o ramificades. Les el·lipsoides estan dibuixades amb un 40% de probabilitat. Els hidrògens han estat omesos per claredat.

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

### 2.1.3.2 Lligands C,C'-ditiolat

La relativa acidesa dels vèrtexs CH de l'orto-carborà permet desprotonar-los fàcilment amb base fortes. La reacció de **1** amb dos equivalents de *n*-BuLi produeix la sal C,C'-dilitiada, que amb una gran densitat de càrrega sobre els carbonis, té un fort caràcter nucleofílic. La posterior reacció amb electròfils permet la síntesi de nombrosos derivats, substituïts sobre els carbonis del clúster amb grups orgànics, heteroàtoms o metalls.<sup>63</sup> Si es fa servir sofre elemental com a electròfil s'obtenen *orto*-carborans C-tiolats,<sup>66</sup> els quals presenten destacades qualitats com a lligands, tant en compostos de coordinació com en nanopartícules metàl·liques.<sup>67</sup>

En aquest treball s'ha aplicat el mètode descrit a la literatura<sup>66</sup> pel compost tetraiodat (**14**), generant el corresponent C,C'-ditiolat com a sal de liti (Esquema 2.4), emprant THF com a dissolvent. Aquest compost no és aïllat, sinó que es fa reaccionar amb el complex de pal·ladi *cis*-[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], que es dissol completament després de 30 minuts de reacció. El dissolvent s'evapora a pressió reduïda, quedant un residu que es tracta amb H<sub>2</sub>O/Et<sub>2</sub>O. El sòlid groc que roman insoluble és separat per filtració i analitzat per anàlisi elemental, espectroscòpies de RMN, IR i ESI-MS, confirmant l'obtenció del compost de coordinació *cis*-[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -1,2-S<sub>2</sub>-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)] (**27**, 70%). L'espectre de RMN de <sup>31</sup>P mostra un únic senyal a 43.0 ppm, coherent amb l'estructura proposada. La B-iodació fa augmentar l'acidesa de C<sub>clúster</sub>-H en *orto*-carborans, i també en els corresponents C-tiols,<sup>68</sup> i per tant, les seves bases conjugades són menys bàsiques. No obstant, els dos lligands clorur



**Esquema 2.4.** Formació dels derivats C,C'-ditiolat de **14**. La sal de liti es fa reaccionar amb *cis*-[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], per donar **27**. El lligand coordina a través dels dos àtoms de sofre, formant un quelat. El corresponent ditiol és aïllat en medi àcid, mentre que la oxidació amb iode provoca dimerització a través d'un doble pont disulfur. *i*: (1) *n*-BuLi (2 eq.), THF; (2) S<sub>8</sub>; *ii*: *cis*-[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]; *iii*: HCl (aq.); *iv*: I<sub>2</sub>.



## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

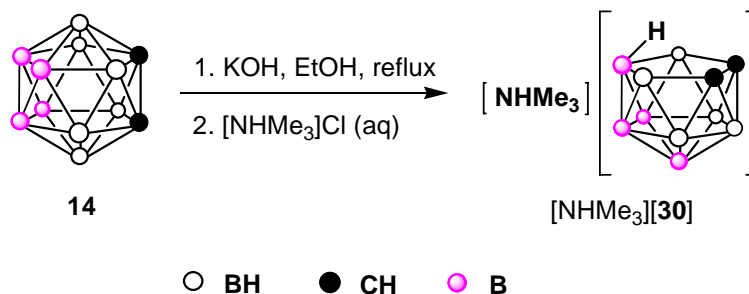
són desplaçats pel carborà ditiolat, que coordina formant un anell de cinc membres (Esquema 2.4). Per tant, la capacitat donadora que el lligand poliiodat perdria per l'efecte  $\sigma$ -electró-atraient dels iodès, queda àmpliament compensada per l'efecte quelat, demostrant les seves excel·lents propietats coordinants.

El corresponent ditiol, 1,2-(SH)<sub>2</sub>-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (**28**) és obtingut per tractament de Li<sub>2</sub>[1,2-S<sub>2</sub>-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub>] amb àcid clorhídric diluït, amb un rendiment del 87%. Tot i que el compost és estable sota les condicions normals de laboratori, s'ha observat certa tendència a l'oxidació durant el tractament àcid, per donar lloc a un compost dimèric amb dos clústers enllaçats mitjançant ponts disulfur. La preparació d'aquest compost, 1,1';2,2'- $\mu^2$ -(1,2-S<sub>2</sub>-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**29**), ha estat assolida amb èxit per reacció de la sal de liti del C,C'-ditiolat amb iode, a partir d'un mètode descrit per Teixidor *et. al.* l'any 1983.<sup>69</sup>

### 2.1.3.3 Generació de *nido*-carborans tetraiodats

La reacció de degradació parcial també ha estat estudiada per 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (**14**). El tractament d'aquest amb KOH en etanol a reflux durant 5 hores dóna lloc quantitativament a l'anió *nido* corresponent per pèrdua d'un vèrtex BH contigu als dos carbonis (Esquema 2.5). La sal de potassi resultant és sotmesa a metàtesi amb [NHMe<sub>3</sub>]Cl en medi aquós, a pH lleugerament àcid, per tal d'aïllar el nou clúster com a [NHMe<sub>3</sub>][1,5,6,10-I<sub>4</sub>-1,2-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub>] ([NHMe<sub>3</sub>][**30**]). La sal va ser obtinguda com un sòlid blanc insoluble i caracteritzada per anàlisi elemental, espectroscòpies de RMN, IR i ESI-MS.

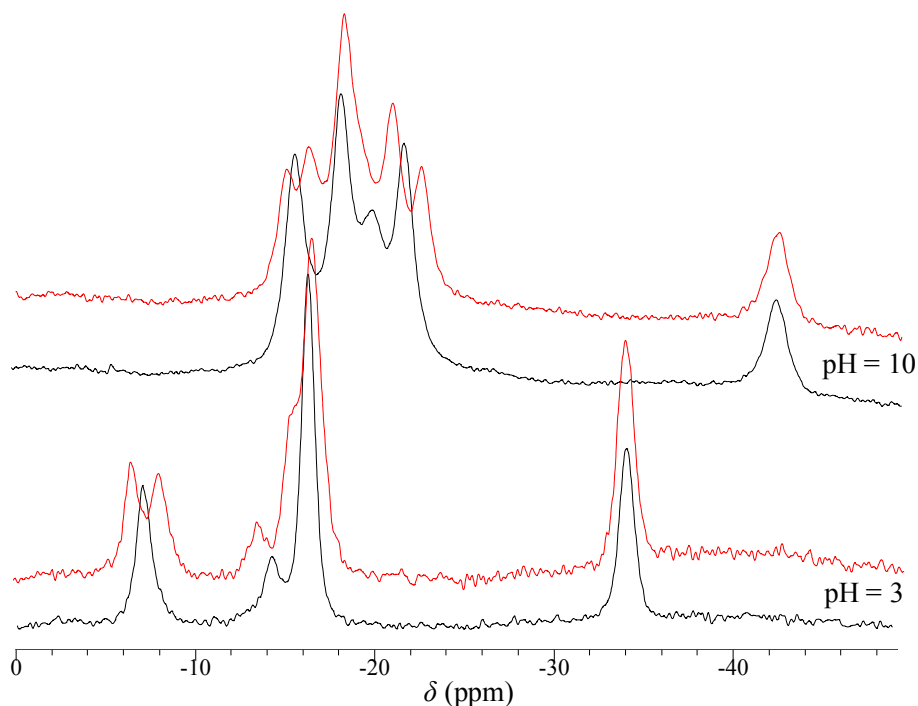
A partir de l'anió [**30**]<sup>-</sup> es poden generar lligands  $\eta^5$  poliiodats que coordinin a través



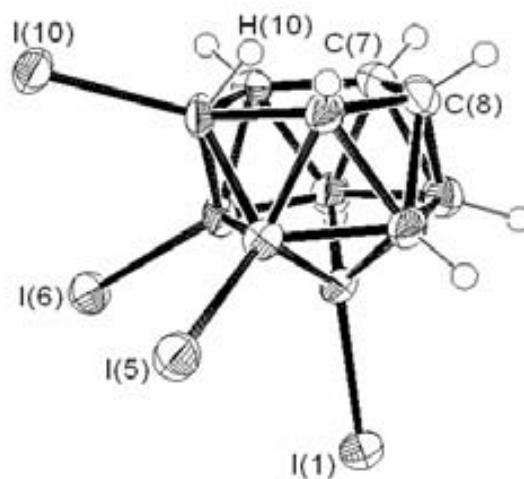
**Esquema 2.5.** Reacció de degradació parcial de **14**, per acció d'hidròxid potàssic en etanol durant 5 hores a reflux. Un cop acabada la reacció la barreja és concentrada a sequedat. El residu es dissol en aigua, la solució és acidificada i s'hi afegeix un equivalent de clorur de trimetilamoni, també en solució aquosa, precipitant immediatament un sòlid blanc, identificat com [NHMe<sub>3</sub>][1,5,6,10-I<sub>4</sub>-1,2-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub>] ([NHMe<sub>3</sub>][**30**]).



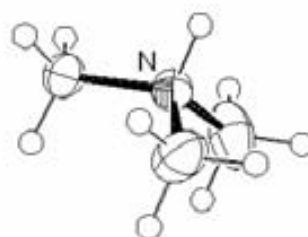
## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà



**Figura 2.16.** Espectres de RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (traços negres) i  $^{11}\text{B}$  (traços vermells) de  $[1,5,6,10\text{-I}_4\text{-7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]/[1,5,6,10\text{-I}_4\text{-7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_7]^{2-}$  en funció del pH en solució aquosa.  $\delta$  (ppm) i integració/assignació: (medi bàsic) -16.8, -19.1, -20.7, -22.7 (8 B) i -43.1 (1 B); (medi àcid) -7.0 (B(9,11)H), -14.5 (B(3)H), -16.4 (B(5,6)I + B(2,4)H) i -33.9 (B(1)I + B(10)I). En medi bàsic, un cop format el dianió, el senyal corresponent a B(1) es desplaça a camp alt, mentre que el corresponent a B(10) ho fa a camp baix (ca. -8 i +12 ppm, respectivament).



**Figura 2.17.** Representació ORTEP de l'estructura molecular de  $[\text{NHMe}_3][\mathbf{30}]$ . Paràmetres cristal·logràfics més destacats: B-I: 2.178 – 2.199 Å; C-C: 1.538 Å; H...I: 2.948, 3.107 Å; B-I...H: 97.37, 101.69 °; I...H...I: 86.35 °. Àtoms d'hidrogen sense normalitzar.<sup>61, 62</sup>



## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

de la seva cara oberta  $C_2B_3$ , per la qual cosa és important conèixer el comportament àcid/base d'aquests anions. Tot i que és possible predir el  $pK_a$  de *nido*-carborans gràcies a càlculs teòrics (DFT),<sup>70</sup> existeixen poques dades experimentals a la literatura. Per aquest motiu s'ha portat a terme un estudi per tal de determinar l'acidesa de l'hidrogen pont situat sobre la cara oberta de l'anió  $[1,5,6,10-I_4-7,8-nido-C_2B_9H_8]^-$ . Un mètode ràpid i senzill consisteix en enregistrar espectres de RMN de  $^{11}B$  de la seva sal de potassi, obtinguda per la reacció de degradació parcial amb KOH, en medi aquós a diferents valors de pH. S'han observat importants desplaçaments dels senyals en funció de l'acidesa (Figura 2.16). L'espectre a  $pH = 3$  coincideix amb el de l'espècie aïllada ( $[NHMe_3][\mathbf{30}]$ ) en solució d'acetona- $d_6$ , corresponent a una sal del monoanió. En canvi, a l'espectre a  $pH = 10$ , els senyals es desplacen a camp alt, amb un comportament molt similar a l'observat pels dianions  $[7,8-nido-C_2B_9H_{11}]^{2-}$ ,<sup>71</sup>  $[7,8-\mu-SCH_2CH_2S-7,8-nido-C_2B_9H_9]^{2-}$ ,<sup>72</sup> i  $[1,2,3,4,5,6,9,10,11-I_9-7,8-nido-C_2B_9H_2]^-$ .<sup>6</sup> En aquell cas es va demostrar que el senyal corresponent a l'àtom de bor que perd el protó, B(10), es desplaça clarament a camp baix, mentre que el de l'àtom de bor antípoda a la cara oberta, B(1), ho fa a camp alt. Per tal d'afinar més el valor del  $pK_a$ , es va barrejar el dianió amb diferents àcids en proporció equimolar en solució aquosa i se'n van enregistrar espectres de RMN de  $^{11}B$ . Mentre que les sals d'amoni no el protonen, l'àcid acètic ( $pK_a = 4.75$ ) sí que ho fa. L'àcid més fort que no protona el dianió  $[1,5,6,10-I_4-7,8-nido-C_2B_9H_7]^{2-}$  és el clorur d'hidroxihamoni ( $pK_a = 5.96$ ), així que el  $pK_a$  del monoanió es troba entre els de  $CH_3COOH$  i  $[NH_3OH]Cl$ , ( $pK_a \sim 5.5$ ). El valor calculat pel monoanió anàleg no iodat és 13.5.<sup>70</sup> Per tant, l'acidesa augmenta considerablement amb la iodació, en una situació similar a l'observada pels clústers *closo* (veure Secció 2.1.2.3). En un intent d'aïllar la sal del dianió, es va tractar la sal de potassi d'aquest en medi bàsic aquós amb  $NMe_3 \cdot HCl$ . Sorprenentment el clúster *nido* va precipitar en forma de monoanió, prenent un protó del medi, tal i com van demostrar les mesures de RMN.

A partir d'una solució de  $[NHMe_3][\mathbf{30}]$  en  $CHCl_3$  van créixer monocristalls aptes per difracció de raigs X. L'estructura cristal·lina confirma l'estequiometria 1:1 de la sal de trimetilamoni. La Figura 2.17 mostra l'estructura d'un parell catió/anió, en la qual s'aprecia que existeix enllaç d'hidrogen entre el protó àcid del catió amoni i els vèrtexs B(1)-I i B(6)-I, de tipus bifurcat, existint una interacció  $I \cdots H \cdots I$ . Altres interaccions menors s'estableixen entre hidrògens dels metils del catió i diferents vèrtexs B-H del clúster.

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

### 2.1.3.4 Caracterització

Com ja ha estat esmentat, tots els compostos preparats en aquesta secció han estat caracteritzats per ressonància magnètica multinuclear, espectroscòpia d'infraroig, espectrometria de masses i anàlisi elemental.

**Espectroscòpia de RMN de  $^1\text{H}$ .** L'espectroscòpia de RMN de  $^1\text{H}$  ha estat molt útil en la identificació dels fragments orgànics presents en cadascun dels compostos. Així, els espectres de **24** en  $\text{CDCl}_3$  mostren clarament les ressonàncies i els acoblaments típics de l'olefina terminal ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), els protons dels quals mostren un patró  $AMX$ ,<sup>24</sup> per duplicat, donat que existeixen dos tipus d'al·lils independents per simetria, els enllaçats a B(8,10) i els enllaçats a B(9,12). Els desplaçaments químics es troben entre 4.9 i 4.6 ppm per  $\text{CH}_2$  i entre 6.0 i 5.7 ppm per CH. Els hidrògens de  $\text{CH}_2\text{-B}$  ressonen a 1.67 i 1.50 ppm. Pel que fa al compost amb quatre grups  $\text{HO}(\text{CH}_2)_3-$  (**26**) els senyals dels metilens apareixen com dobles multiplets, cap a 3.3 ppm pels més propers als hidroxils terminals, 1.4 ppm pels intermedis i 0.4 ppm pels units a bor. Els últims mostren els desplaçaments típics a camp alt per hidrògens en posició  $\alpha$  respecte el bor, indicant enriquiment electrònic. Els protons dels anells benzènics de **25** i **27** ressonen a la zona aromàtica de l'espectre, entre 7.7 i 7.3 ppm i entre 7.6 i 7.2 ppm, respectivament. Pel que fa a l'anió *nido* de l'orto-carborà tetraiodat, a l'espectre de  $[\text{NHMe}_3][\mathbf{30}]$  en acetona- $d_6$  destaca el desplaçament químic de l'hidrogen àcid situat sobre la cara oberta del clúster, 0.09 ppm, gairebé 3 ppm a camp més baix que el de l'anàleg no iodat (**2**). Aquest fort desapantallament està amb tota seguretat relacionat amb l'empobriment electrònic causat pels iodess sobre el clúster. Per tant, com passa pels *closo*-dicarbadodecaborans (veure Secció 2.1.2.3), l'augment de l'acidesa en incrementar la B-iodació es reflecteix clarament en el desplaçament químic del protó en qüestió.

**Espectroscòpia de RMN de  $^{11}\text{B}$ .** El tipus de substituents enllaçats *exo*-clúster als àtoms de bor causa els esperats desplaçaments dels senyals en els espectres de RMN de  $^{11}\text{B}$ . Així, la presència d'un grup orgànic (al·lil, fenil o hidroxialquil) provoca desapantallaments marcats a camp baix sobre el nucli de bor *ipso*, mentre que sí és un iode el substituent, es fa palès un clar apantallament (Taula 2.11). Aquesta tendència coincideix perfectament amb l'observada per la resta de derivats presentats fins ara. El punt mig de l'espectre,  $\langle\delta\rangle$ , dona una visió molt aclaridora dels efectes electrònics causats per iodess o grups orgànics. La Figura 2.18 mostra un diagrama de barres de les bandes de RMN de  $^{11}\text{B}$  per una sèrie de compostos B-substituïts amb iodess o grups orgànics a les posicions més allunyades dels carbonis del clúster.

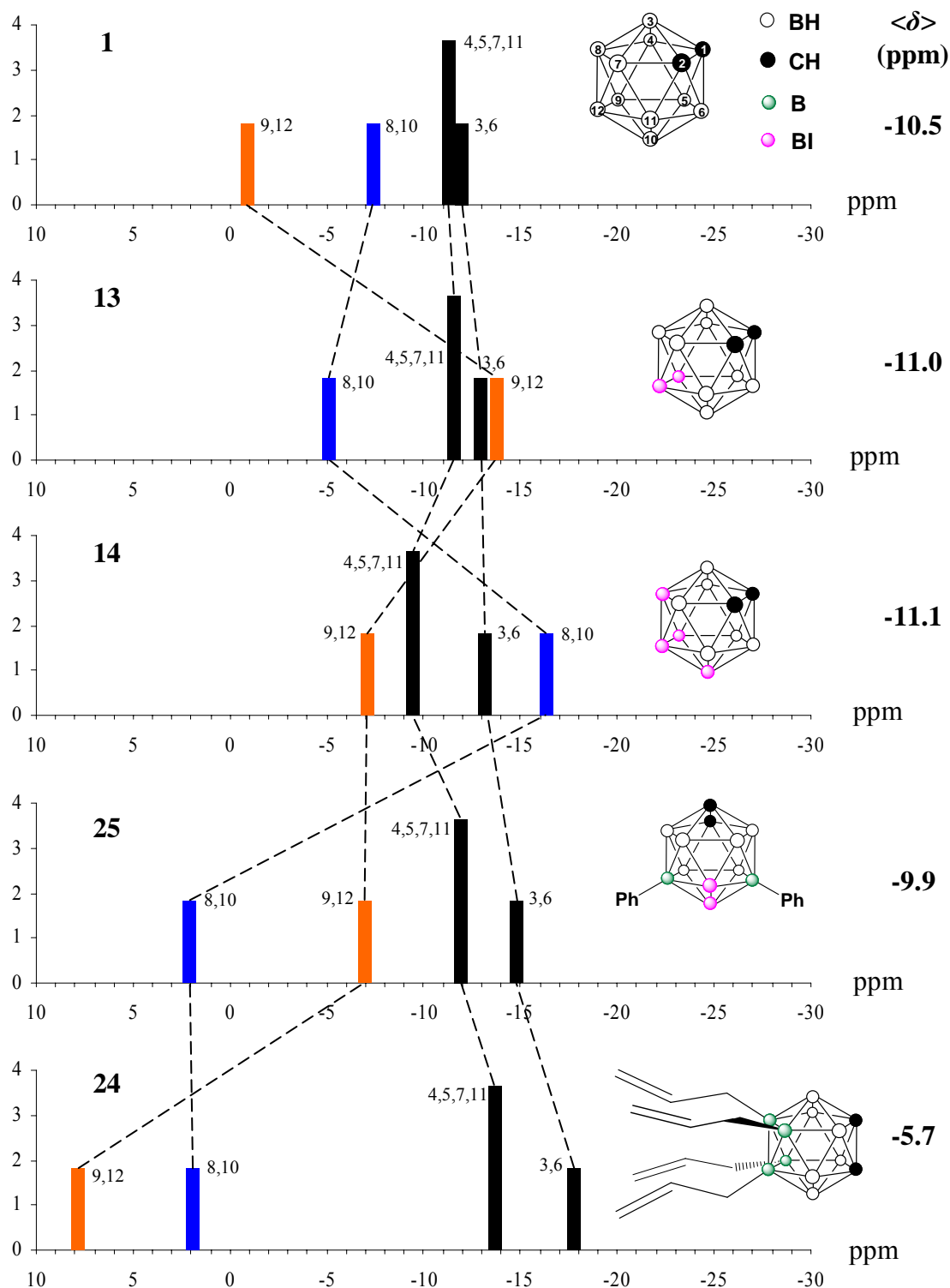
## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

**Espectroscòpia d'infraroig.** L'espectroscòpia vibracional ha permès identificar els diferents grups funcionals introduïts als compostos presentats en aquesta secció. Bandes característiques dels grups al·lil han estat assignades a l'espectre d'IR de **24**. La funció alcohol del compost **26** és clarament visible per una absorció molt intensa a  $3327\text{ cm}^{-1}$ . La gran amplada de banda, que s'estén per sota de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , indica la formació d'enllaços d'hidrogen en l'estat sòlid. Cal destacar la vibració de la tensió d'enllaç B-H, que presenta el seu màxim a freqüències significativament més baixes en els clústers *nido* basats en l'esquelet  $[\text{C}_2\text{B}_9]^-$  que en els *closo* basats en l'esquelet  $\text{C}_2\text{B}_{10}$ .<sup>73</sup> Els compostos *closo* derivats de **14** (**24** – **29**), mostren la banda de tensió B-H al voltant de  $2600\text{ cm}^{-1}$ , mentre que per l'anió *nido* tetraiodat (**[30]**<sup>-</sup>), aquesta es troba desplaçada a freqüències sensiblement més baixes, prop de  $2560\text{ cm}^{-1}$ . Una possible interpretació d'aquest fet seria la major densitat de càrrega negativa dels anions *nido*, que fa que els enllaços B-H estiguin més polaritzats, és a dir, els hidrògens tenen més caràcter hidrur. Per tant, aquests enllaços són més febles en compostos aniònics. Donat que els espectres han estat enregistrats en l'infraroig mitjà, no s'observen les tensions d'enllaç B-I, les quals s'esperen per sota dels  $400\text{ cm}^{-1}$ , a l'infraroig llunyà.

**Taula 2.11.** Desplaçament químic de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (ppm) de 1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  (**1**) i de derivats B-iodats i B-metilats, en solució de  $\text{CDCl}_3$ , referenciats a  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  extern. \* Dades enregistrades d'espectres en solució d'acetona- $\text{d}_6$ .

Compost	Substituents	B(3,6)	B(4,7,5,11)	B(8,10)	B(9,12)	$\langle\delta\rangle$
<b>1</b>	-	-14.5	-13.4	-9.0	-2.1	-10.5
<b>14</b>	8,9,10,12- $\text{I}_4$ -*	-13.2	-9.5	-16.3	-7.1	-11.1
<b>24</b>	8,9,10,12- $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_4$ -	-17.8	-13.7	1.9	7.8	-7.1
<b>25</b>	8,10- $\text{Ph}_2$ -9,12- $\text{I}_2$ -	-14.8	-11.9	2.1	-7.1	-9.9
<b>26</b>	8,9,10,12- $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4$ -	-16.7	-12.6	3.6	9.9	-5.7
<b>28</b>	1,2- $(\text{SH})_2$ -8,9,10,12- $\text{I}_4$ -	-4.2	-5.3	-17.4	-7.5	-7.9
<b>29</b>	1,1';2,2'- $\mu^2$ -(1,2- $\text{S}_2$ -8,9,10,12- $\text{I}_4$ -) <sub>2</sub>	-6.1	-6.1	-15.8	-6.1	-6.5

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà



**Figura 2.18.** Diagrama de barres dels desplaçaments químics de  $^{11}\text{B}$  de l'orto-carborà no substituït (**1**) i dels derivats 9,12- $\text{I}_2$ -1,2-closo- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (**13**), 8,9,10,12- $\text{I}_4$ -1,2-closo- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$  (**14**), 8,10- $\text{Ph}_2$ -9,12- $\text{I}_2$ -1,2-closo- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$  (**25**) i 8,9,10,12-( $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ) $_4$ -1,2-closo- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$  (**24**) en solucions d'acetona- $d_6$  (excepte **24** i **25**, en  $\text{CDCl}_3$ ) referits a  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  extern. L'assignació ha estat realitzada a partir dels pics creuats en els espectres bidimensionals COSY  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}-^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ .

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

### 2.1.4 Bibliografia

- (1) R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 1642; M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. M. Garrett, D. A. Owen, S. G. Schwerin, F. N. Tebbe, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 862.
- (2) M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 3987; M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 1818.
- (3) M. F. Hawthorne, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 4392; M. F. Hawthorne, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 896.
- (4) J. Li, C. F. Logan, M. Jones, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 4866.
- (5) G. Barberà, C. Viñas, F. Teixidor, A. J. Welch, G. M. Rosair, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *657*, 217.
- (6) G. Barberà, *Síntesi de nous borats i carborans halogenats. Estudi de la seva reactivitat*, Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, **2002**.
- (7) F. Teixidor, G. Barberà, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3496.
- (8) H. Yamazaki, K. Ohta, Y. Endo, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 3119.
- (9) L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, V. A. Olshevskaya, Z. S. Shaugumbekova, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *226*, 217.
- (10) Z. P. Zheng, W. Jiang, A. A. Zinn, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2095.
- (11) G. Barberà, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1511.
- (12) R. R. Srivastava, D. K. Hamlin, D. S. Wilbur, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 9041.
- (13) C. T. Peng, *Radiopaques, a Burger's Medicinal Chemistry*, ed. M. E. Wolff, Nova York, **1981**.
- (14) G. Barberà, C. Viñas, F. Teixidor, G. M. Rosair, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3647.
- (15) A. S. Batsanov, M. A. Fox, J. A. K. Howard, A. K. Hughes, A. L. Johnson, S. J. Martindale, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **2003**, *59*, O74.
- (16) A. Herzog, A. Maderna, G. N. Harakas, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem.-Eur. J.*, **1999**, *5*, 1212.
- (17) F. Teixidor, G. Barberà, A. Vaca, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Oliva, C. Viñas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10158.
- (18) J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, G. D. Vickers, H. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 628.
- (19) Z. Janousek, U. Lehmann, J. Castulik, I. Cisarova, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 4060; M. J. Ingleson, G. Kociok-Köhn, A. S. Weller, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 1571.
- (20) I. Zharov, T. C. Weng, A. M. Orendt, D. H. Barich, J. Penner-Hahn, D. M. Grant, Z. Havlas, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12033; A. J. Clarke, M. J. Ingleson, G. Kociok-Köhn, M. F. Mahon, N. J. Patmore, J. P. Rourke, G. D. Ruggiero, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1503; M. J. Ingleson, A. Clarke, M. F. Mahon, J. P. Rourke, A. S. Weller, *Chem. Commun.*, **2003**, 1930; M. J. Ingleson, M. F. Mahon, N. J. Patmore, G. D. Ruggiero, A. S. Weller, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **2002**, *41*, 3694; I. Zharov, B. T. King, Z. Havlas, A. Pardi, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10253.
- (21) F. Teixidor, C. Viñas, R. W. Rudolph, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 3339.
- (22) S. Heřmánek, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 325.
- (23) C. Viñas, G. Barberà, J. M. Oliva, F. Teixidor, A. J. Welch, G. M. Rosair, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6555.
- (24) R. K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pitman Books Limited, London, **1983**.
- (25) T. L. Venable, W. C. Hutton, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 29; R. Uhrhammer, Y. X. Su, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 4398.
- (26) A. R. Siedle, G. M. Bodner, A. R. Garber, D. C. Beer, L. J. Todd, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 2321.

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

- (27) S. Heřmánek, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 289, 20.
- (28) W. Jiang, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **1995**, 34, 1332.
- (29) B. T. King, Z. Janousek, B. Gruner, M. Trammell, B. C. Noll, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3313.
- (30) R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 785.
- (31) C. W. Tsang, Z. W. Xie, *Chem. Commun.*, **2000**, 1839.
- (32) E. L. Hoel, M. Talebinasab-Savari, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4356.
- (33) T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5601.
- (34) J. F. Ditter, E. B. Klusmann, R. E. Williams, T. Onak, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 1063.
- (35) J. S. Beck, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 295.
- (36) G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 2667.
- (37) M. A. Fox, R. Greatrex, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 614, 262.
- (38) M. A. Fox, R. Greatrex, A. Nikrahi, P. T. Brain, M. J. Picton, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, M. Bühl, L. Li, R. A. Beaudet, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 2166.
- (39) D. F. Gaines, A. N. Bridges, *Organometallics*, **1993**, 12, 2015.
- (40) J. A. Maguire, J. Q. Wang, C. Zheng, C. Li, N. S. Hosmane, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 334, 91.
- (41) Z. Janoušek, J. Plešek, S. Heřmánek, K. Baše, L. J. Todd, W. F. Wright, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1981**, 46, 2818.
- (42) I. Rojo, F. Teixidor, R. Kivekas, R. Sillanpää, C. Vinas, *Organometallics*, **2003**, 22, 4642.
- (43) M. D. Mortimer, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5750.
- (44) J. H. Davis, E. Sinn, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 4776.
- (45) H. J. Yao, R. N. Grimes, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 680, 51.
- (46) H. J. Yao, R. N. Grimes, *Organometallics*, **2003**, 22, 4539.
- (47) K. E. Stockman, K. L. Houseknecht, E. A. Boring, M. Sabat, M. G. Finn, R. N. Grimes, *Organometallics*, **1995**, 14, 3014.
- (48) K. E. Stockman, E. A. Boring, M. Sabat, M. G. Finn, R. N. Grimes, *Organometallics*, **2000**, 19, 2200.
- (49) D. C. Finster, E. Sinn, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 1399.
- (50) M. A. Benvenuto, M. Sabat, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 3904.
- (51) J. H. Davis, M. D. Attwood, R. N. Grimes, *Organometallics*, **1990**, 9, 1171.
- (52) K. Hermansson, M. Wójcik, S. Sjöberg, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 6039.
- (53) J. L. Martín, S. Ulrich, J. M. Carretero, A. Martínez-Sanz, B. Florian, K. Werner, in 'New Iodized Compounds Useful as X-ray Contrast Agents, and Pharmaceutical Compositions Conatining Them', 1995.
- (54) J. S. Andrews, J. Zayas, M. Jones, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 3715.
- (55) A. Vaca, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, C. Viñas, *Dalton Trans.*, **2006**, 4884.
- (56) L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, A. I. Klimova, *Izv. Akad. Nauk SSSR-Ser. Khim.*, **1966**, 11, 1946.
- (57) J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 1483.
- (58) R. N. Grimes, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **1993**, 32, 1289.
- (59) J. G. Planas, C. Viñas, F. Teixidor, A. Comas-Vives, G. Ujaque, A. Lledós, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15976; G. Harakas, T. Vu, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6405; P. C. Andrews, M. J. Hardie, C. L. Raston, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 189, 169; M. J. Hardie, C. L. Raston, *Chem. Commun.*, **1999**, 1153; P. C. Andrews, C. L. Raston, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 600, 174; M. G. Davidson, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, A. Mackinnon, K. Wade, *Chem. Commun.*, **1996**, 2285; H. Lee, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Commun.*, **2000**, 2485; J. Fanfrlík, M. Lepšík, D. Horinek, Z. Havlas, P. Hobza, *Chemphyschem*, **2006**, 7, 1100; R. J. Blanch, M. Williams, G. D. Fallon, M. G. Gardiner, R. Kaddour, C. L. Raston, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **1997**, 36, 504; R. J. Hardie, P. D. Godfrey, C. L. Raston, *Chem.-Eur. J.*, **1999**, 5, 1828.
- (60) M. A. Fox, A. K. Hughes, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 457.

## 2.1 Derivats B-substituïts de l'orto-carborà

- (61) J. G. Planas, F. Teixidor, C. Viñas, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Chem.-Eur. J.*, **2007**, DOI: 10.1002/chem.200601297.
- (62) T. Steiner, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **2002**, 41, 48.
- (63) F. Teixidor, C. Viñas, *Carboranes and Metallocarboranes, a Science of Synthesis. Organometallics*, ed. D. E. Kaufmann, D. S. Matteson, Stuttgart, **2005**; R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, Nova York, **1970**; V. I. Bregadze, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 209.
- (64) I. Rojo, F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Chem.-Eur. J.*, **2003**, 9, 4311.
- (65) Y. Umezawa, S. Tsuboyama, H. Takahashi, J. Uzawa, M. Nishio, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 10047; M. Nishio, *Crystengcomm*, **2004**, 6, 130.
- (66) H. D. Smith, C. O. Obenland, S. Papetti, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 1013.
- (67) T. Baše, Z. Bastl, Z. Plzák, T. Grygar, J. Plešek, M. J. Carr, V. Malina, J. Šubrt, J. Boháček, E. Večerníková, O. Kříž, *Langmuir*, **2005**, 21, 7776; M. M. Artigas, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. D. Villacampa, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 561, 1; C. Viñas, M. R. Cirera, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 530, 89.
- (68) J. Plešek, S. Heřmánek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1981**, 46, 687.
- (69) F. Teixidor, R. W. Rudolph, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 241, 301.
- (70) P. Farràs, F. Teixidor, V. Branchadell, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 7947.
- (71) M. A. Fox, A. K. Hughes, A. L. Johnson, M. A. J. Paterson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2009.
- (72) G. Barberà, C. Viñas, F. Teixidor, G. M. Rosair, A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663, 221.
- (73) L. A. Leites, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 279.

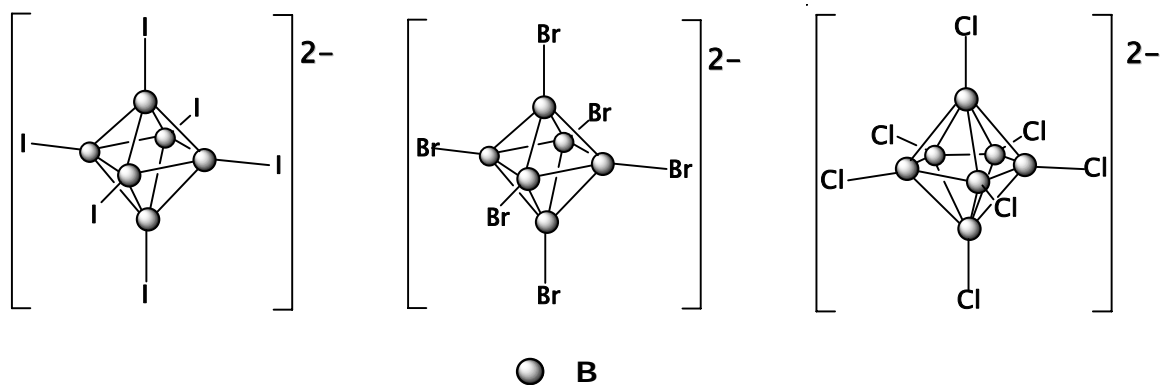


2.2 *closo-Borats dianiònics perhalogenats*

Els *closo*-borats perhalogenats,  $[closo-B_nX_n]^{2-}$  ( $X = Cl, Br, I$ ), són dianions d'escàs poder coordinant, poc nucleòfils, inerts davant gran quantitat de reactius i molt resistents tèrmicament.<sup>1</sup> D'altra banda, a partir d'ells poden ser sintetitzades nanopartícules unimoleculares funcionalitzades, on el nucli central sigui el clúster de bor. Aquestes propietats deriven de la seva alta simetria, baixa densitat de càrrega i absència de moment dipolar. El millor mètode de síntesi descrit fins el moment consisteix en l'halogenació electrofílica dels hidro-*closo*-borats, precursors de fórmula general  $[closo-B_nH_n]^{2-}$ , amb l'halogen elemental en cada cas.<sup>1,2</sup>

Els anys 1959 i 1960, respectivament, van ésser aïllades per primera vegada sals dels dianions excepcionalment estables  $[closo-B_{10}H_{10}]^{2-}$ <sup>3</sup> i  $[closo-B_{12}H_{12}]^{2-}$ .<sup>4</sup> La seva química derivativa es va desenvolupar àmpliament poc després del seu descobriment. Knoth *et. al.*, per exemple, van preparar-ne múltiples derivats halogenats.<sup>2</sup> Recentment, Hawthorne *et. al.* han aconseguit hidroxil·lar els dotze vèrtexs del clúster icosaèdric, per donar lloc a  $[closo-B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ . La derivatització dels grups OH possibilita la generació d'una nova família de macromolècules anomenades closòmers, assimilables a dendrímers on el nucli és un clúster de bor.<sup>5</sup> Especial interès mereixen aquells que contenen dotze altres clústers de bor a la perifèria,<sup>6</sup> molècules globulars amb un percentatge de bor molt elevat, requisit essencial si se'n vol fer ús en BNCT.

El dianió octaèdric  $[closo-B_6H_6]^{2-}$  va ser obtingut per primera vegada per Boone l'any 1964 amb rendiments d'entre el 5 i el 10 %, emprant el perillós diborà, d'entre una barreja amb altres anions on predominava el de 12 vèrtexs.<sup>7</sup> Degut a la poca solvència de la



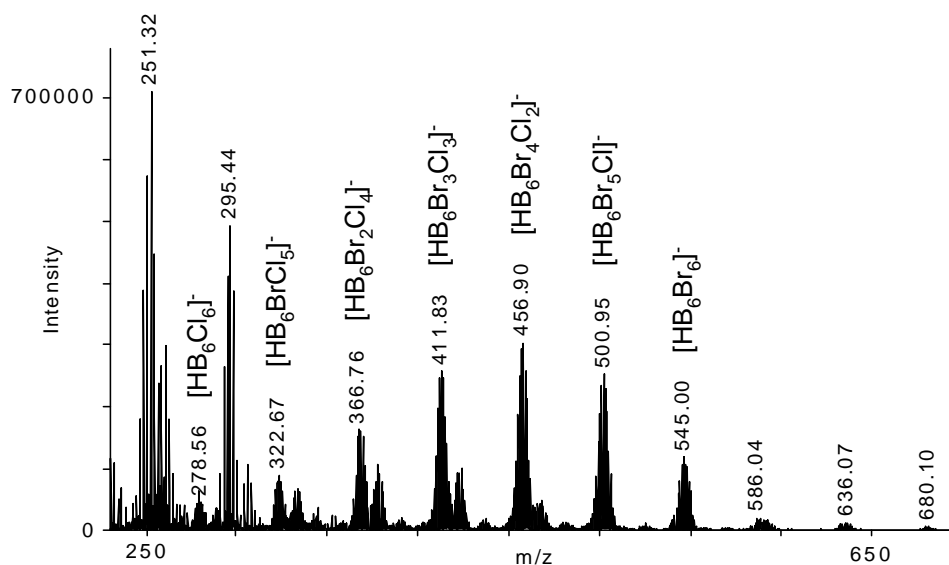
**Figura 2.19.** Estructures proposades pels *closo*-borats dianiònics perhalogenats obtinguts en aquest treball, de fórmula general  $[closo-B_nX_n]^{2-}$ .

## 2.2 *closo-Borats dianiònics perhalogenats*

seva síntesi, el dianió  $[closo-B_6H_6]^{2-}$  restà ignorat. No va ser fins 20 anys després quan Preetz i Fritze van preparar-ne els primers derivats, els clústers perhalogenats  $[closo-B_6X_6]^{2-}$  ( $X = Cl, Br, I$ ), tractant l'hidroborat de partida amb l'halogen corresponent en medi bàsic aquós.<sup>8</sup> Tot i que l'any 1996 Kabbani va millorar la síntesi del dianió  $[closo-B_6H_6]^{2-}$ , evitant el diborà i augmentant el rendiment fins el 25 %, <sup>9</sup> en els últims anys no s'han estudiat prou les possibilitats dels derivats perhalogenats d'aquest dianió octaèdric,  $[closo-B_6X_6]^{2-}$ .

Amb l'objectiu de solucionar aquest buit, en el nostre grup s'està desenvolupant un nou i eficient mètode de síntesi, en un sol pas, que porta a certs *closo*-borats totalment halogenats, a partir de productes comercials i fàcilment disponibles, com són els trihalurs de bor. Fins el moment s'han obtingut amb bons rendiments  $[closo-B_6Br_6]^{2-}$  (**[31]**<sup>2-</sup>) i  $[closo-B_6I_6]^{2-}$  (**[32]**<sup>2-</sup>) a partir de  $BBr_3$  i  $BI_3$ , respectivament,<sup>10</sup> i  $[closo-B_7Cl_7]^{2-}$  (**[33]**<sup>2-</sup>) a partir de  $BCl_3$  (Figura 2.19).

Tanmateix, a partir d'un sistema  $BCl_3/BBr_3$  en relació equimolar, la sèrie completa de dianions de fórmula  $[closo-B_6Br_nCl_{(6-n)}]^{2-}$ , amb  $n = 0 - 6$ , ha estat generada, tal i com evidencia l'espectre de MALDI-TOF-MS mostrat a la Figura 2.20.



**Figura 2.20.** Espectre de MALDI-TOF que presenta les masses moleculars  $[M + H]^-$  de la sèrie d'anions  $[closo-B_6Br_nCl_{(6-n)}]^{2-}$ , amb  $n = 0 - 6$ .

Paral·lelament, s'està explorant la síntesi de clústers aniònics substituïts amb grups orgànics, força interessants per la possibilitat de ramificar la molècula, podent convertir-se així en una família de compostos a tenir en compte pel creixement de dendrímers i altres aplicacions, com en química supramolecular o en BNCT. Aplicant el mateix mètode que l'emprat per  $BX_3$  a diclorofenilborà,  $BPhCl_2$ , s'ha obtingut el conegut monoborat  $[BPh_4]^-$ ,

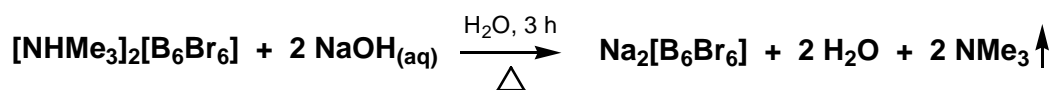
## 2.2 *closo*-Borats dianiònics perhalogenats

però també s'han detectat per espectrometria de masses MALDI-TOF espècies polièdriques formades per vèrtexs B-Ph, com ara els anions [*closo*-B<sub>6</sub>Ph<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> i [*closo*-B<sub>8</sub>Ph<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>, presents com a productes minoritaris, mai obtinguts amb anterioritat. Aquesta troballa és estimulante a fi de cercar una bona via sintètica que condueixi a estructures amb nucli inorgànic i superfície orgànica, clústers aniònics a la perifèria dels quals es puguin introduir grups funcionals, obrint un ampli ventall de possibilitats de síntesi.

### 2.2.1 Reactivitat

Els clústers aniònics presentats s'han aïllat en general precipitant-los amb diferents cations, obtenint-se [NMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[**31**], [NMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[**32**], [NHMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[**32**] i [N(*n*-Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[**33**]. L'extraordinària inèrcia química d'aquestes sals davant de nucleòfils, bases i àcids concentrats, ja referida a la bibliografia,<sup>1</sup> s'ha pogut comprovar per les nostres: tant [NMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[**31**] com [NMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[**32**] es van recuperar quantitativament després d'haver estat refluïts en THF, amb bromur de metilmagnesi i en presència de [*cis*-PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] i CuI, –el mateix mètode sintètic amb que s'han substituït iodures per metils sobre els carborans presentats en aquest treball–. No hi ha reacció entre [NMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[**31**] i fluorur de tetrabutilamoni en tetrahidrofurà a reflux, però sí en diglima a reflux (162 °C), donant [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> com únic producte després de 4 h, tal i com va quedar demostrat per MALDI-TOF-MS i per <sup>11</sup>B RMN, amb un singlet molt prim a -0.8 ppm. La resistència de [NMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[**31**] als àcids és excepcional, doncs roman intacte inclús després de ser tractat amb HCl concentrat a 90°C durant una setmana.

La solubilitat d'aquestes sals d'alquilamoni és molt baixa en els dissolvents convencionals, excepte en acetonitril, dimetilformamida i dimetilsulfòxid. Per tal motiu s'ha de pensar en canviar els cations per d'altres, com els alcalins, que confereixin una major solubilitat als clústers en altres solvents polars, com aigua o alcohols. El compost bromat, [**32**]<sup>2-</sup>, s'ha aïllat amb trimetilamoni com a contracció, el qual pot ser bescanviat per sodi per reacció amb NaOH aquós, tal i com mostra l'Esquema 2.6. Després de tres hores agitant a 90 °C, la solució és concentrada a sequedat, obtenint-se Na<sub>2</sub>[**32**] com un sòlid blanc molt



**Esquema 2.6.** Reacció àcid/base de metàtesi que permet l'obtenció de la sal de sodi de [**32**]<sup>2-</sup>, espècie molt soluble en aigua.

## 2.2 *closo*-Borats dianiònics perhalogenats

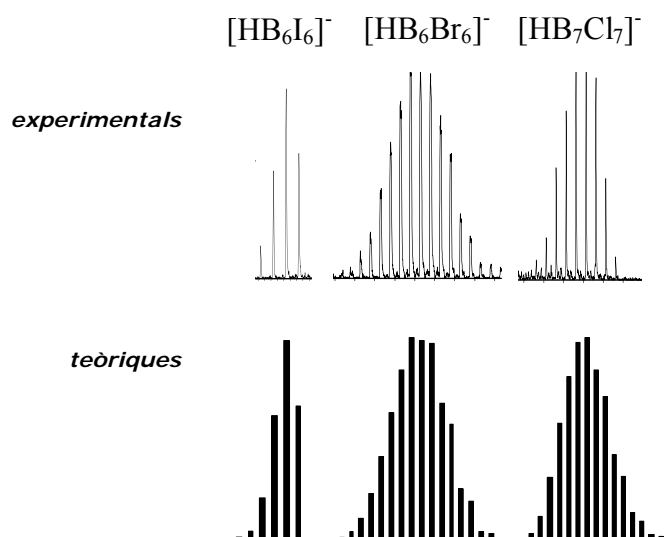
higroscòpic (84%). Aquest ha estat el producte de partida escollit per la síntesi de líquids iònics combinant el dianió octaèdric perbromat,  $[32]^{2-}$ , amb cations alquilimidazolis i fosfonis quaternaris asimètrics. Els detalls de la síntesi, la caracterització i l'estudi de propietats físiques d'aquestes sals són donats a la Secció 2.3.

### 2.2.2 Caracterització

Els *closo*-borats dianiònics obtinguts han estat caracteritzats per espectroscòpies d'infraroig i de ressonància magnètica nuclear de  $^{11}\text{B}$ , espectrometria de masses MALDI-TOF i anàlisi elemental.

#### 2.2.2.1 Espectrometria de masses

L'eina més resolutiva per la caracterització dels clústers aniònics sintetitzats ha estat l'espectrometria de masses MALDI-TOF, tot i que en molts dels casos no ha sigut necessària la utilització de matriu. En els espectres de MALDI-TOF, les espècies dianiòniques estudiades es troben en forma protonada, de manera que es detecten com a monoanions,  $[\text{HB}_n\text{X}_n]^-$ . A la Figura 2.21 són comparades les distribucions isotòpiques obtingudes experimentalment amb les teòriques. Pot apreciar-s'hi l'alt grau de concordança.



**Figura 2.21.** A dalt, detall dels pics moleculars de  $[\text{HB}_n\text{X}_n]^-$ , obtinguts en els espectres de MALDI-TOF de les sals dels dianions corresponents. A baix, distribucions isotòpiques simulades teòricament.

## 2.2 closa-Borats dianiònics perhalogenats

### 2.2.2.2 Espectroscòpia d'infraroig

L'anió  $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$  pot servir com a model genèric dels sistemes doblement octaèdrics, i per aquest motiu la seva espectroscòpia vibracional s'ha estudiat repetidament.<sup>1, 11</sup> L'estudi dels espectres d'infraroig de  $[\text{NMe}_4]_2[\mathbf{31}]$  i  $[\text{NHMe}_3]_2[\mathbf{32}]$  s'ha fet prenent com a referència aquests estudis previs. Per espècies  $[\text{B}_6\text{X}_6]^{2-}$ , amb grup de simetria puntual  $O_h$ , els modes normals de vibració són els que mostra l'Equació (1):

$$\Gamma_v = 2 A_{1g} + 2 E_g + T_{1g} + 3 T_{1u} + 2 T_{2g} + 2 T_{2u} \quad (1)$$

Els modes actius a l'infraroig són els que generen una variació del moment dipolar de la molècula; en aquest cas únicament són els de simetria  $T_{1u}$ . Els de simetria  $A_{1g}$ ,  $E_g$  i  $T_{2g}$  són actius en espectroscòpia Raman, mentre que la resta, els de  $T_{1g}$  i  $T_{2u}$ , són inactius.<sup>12</sup>

Malauradament, els espectres d'infraroig donen poca informació sobre les vibracions dels clústers aniònics. En primer lloc, l'elevat grau de simetria dels octaèdrics fa inactius en l'absorció d'infraroig molts dels modes normals de vibració de la molècula, i en segon lloc, les vibracions de tensió d'enllaç B-X, (X = Cl, Br i I) són poc energètiques i apareixen a la zona d'infraroig llunyà. No obstant, per comparació amb dades de la literatura,<sup>1, 8, 13</sup> s'ha pogut identificar l'absorció deguda a un mode normal de vibració  $\nu(T_{1u})$ , que implica tensions antiparal·leles de dos enllaços B-X antípodes, amb bandes intenses a  $1054 \text{ cm}^{-1}$  per  $[\mathbf{31}]^{2-}$  i a  $1083 \text{ cm}^{-1}$  per  $[\mathbf{32}]^{2-}$ . Les altres vibracions actives a l'IR apareixen a freqüències molt baixes, al voltant o per sota de  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

Pel que fa al compost  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]_2[\mathbf{33}]$ , la sal del dianió clorat de set vèrtex, l'espectre d'IR presenta més bandes al rang  $1400\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$  que no pas els anteriors. Comparant amb l'espectre de  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]\text{Cl}$ , per tal d'identificar les absorcions degudes al catió, s'han identificat dues bandes intenses, a  $1361$  i  $1108 \text{ cm}^{-1}$ , assignades a l'anió. A falta d'estudis teòrics similars als referits anteriorment pels clústers octaèdrics, res es pot afirmar sobre quines vibracions les provoquen, tot i que, per analogia, és probable que deformacions de la caixa  $B_7$  en siguin les causants.

### 2.2.2.3 Espectroscòpia de RMN de $^{11}\text{B}$

Els espectres han estat enregistrats en solució de  $\text{dms}\text{-d}_6$ ; els desplaçaments químics han estat referenciats a  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  extern (Taula 2.12). La ressonància magnètica de  $^{11}\text{B}$  dels

## 2.2 *closo*-Borats dianiònics perhalogenats

compostos octaèdrics,  $[\text{NMe}_4]_2[\mathbf{31}]$  i  $[\text{NHMe}_3]_2[\mathbf{32}]$ , és força senzilla degut a la seva elevada simetria, donant singlets únics relativament amples. En quant a  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]_2[\mathbf{33}]$ , es preveu que l'anió de set vèrtex presenti una estructura *closo* en forma de bipiràmide pentagonal i, per tant, s'hauria d'esperar a l'espectre de RMN de  $^{11}\text{B}$  la ressonància diferenciada dels dos àtoms axials respecte els cinc equatorials. No obstant, únicament s'observa un senyal molt ample centrat a -17.0 ppm. S'han enregistrat espectres a baixa temperatura en els quals el senyal s'eixampla fins el límit de detecció, però no es desdobla en dos pics diferenciats. En el futur caldrà, doncs, treballar per confirmar que l'estructura de l'anió  $[\text{B}_7\text{Cl}_7]^{2-}$  realment és la de bipiràmide pentagonal, grup puntual de simetria  $D_{5h}$ , postulada en aquest treball.

Els desplaçaments químics dels compostos dianiònics preparats en aquest treball no presenten grans variacions entre si, ni tampoc respecte l'homòleg hidrogenat  $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ , o al clorat,  $[\text{B}_6\text{Cl}_6]^{2-}$ : totes les ressonàncies d'aquests compostos es troben entre -13.2 i -24.2 ppm (veure Taula 2.12). El valor més allunyat de la resta correspon al de l'anió  $[\text{B}_6\text{I}_6]^{2-}$ . Això pot ser degut a l'efecte  $\pi$ -donador dels parells no enllaçants de l'halogen cap a l'orbital  $2p_z$  vacant del bor,<sup>14</sup> així com a l'anisotropia magnètica de l'enllaç B-I.<sup>15</sup> Ambdós fenòmens causen un apantallament de l'àtom de bor, contribuint al desplaçament a camp alt.

**Taula 2.12.** Desplaçaments químics de RMN de  $^{11}\text{B}$  dels *closo*-borats perhalogenats obtinguts en aquest treball i d'altres. \* Referència 1.

Compost	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)
$[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{B}_6\text{H}_6]^*$	-13.2
$[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{B}_6\text{Cl}_6]^*$	-17.4
$[\text{NHMe}_3]_2[\mathbf{32}]$	-18.3
$[\text{NMe}_4]_2[\mathbf{31}]$	-24.3
$[\text{N}(n\text{-Bu})_4]_2[\mathbf{33}]$	-17.0

## 2.2 *closo-Borats dianiònics perhalogenats*

### 2.2.3 Bibliografia

- (1) W. Preetz, G. Peters, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1831.
- (2) W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 159.
- (3) M. F. Hawthorne, A. R. Pitochelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 5519.
- (4) A. R. Pitochelli, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 3228.
- (5) T. J. Li, S. S. Jalisatgi, M. J. Bayer, A. Maderna, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17832; A. Maderna, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **2001**, 40, 1662.
- (6) L. Ma, J. Hamdi, F. Wong, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 278; J. Thomas, M. F. Hawthorne, *Chem. Commun.*, **2001**, 1884.
- (7) J. L. Boone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 5036.
- (8) W. Preetz, J. Fritze, *Z. Naturforsch. B*, **1984**, 39, 1472.
- (9) R. M. Kabbani, *Polyhedron*, **1996**, 15, 1951.
- (10) G. Barberà, *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, **2002**.
- (11) P. Brint, B. Sangchakr, P. W. Fowler, V. J. Weldon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 2253.
- (12) L. A. Leites, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 279.
- (13) J. Fritze, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B*, **1987**, 42, 293; J. Thesing, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B*, **1990**, 45, 641.
- (14) C. Viñas, G. Barberà, J. M. Oliva, F. Teixidor, A. J. Welch, G. M. Rosair, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6555.
- (15) S. Heřmánek, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 325.

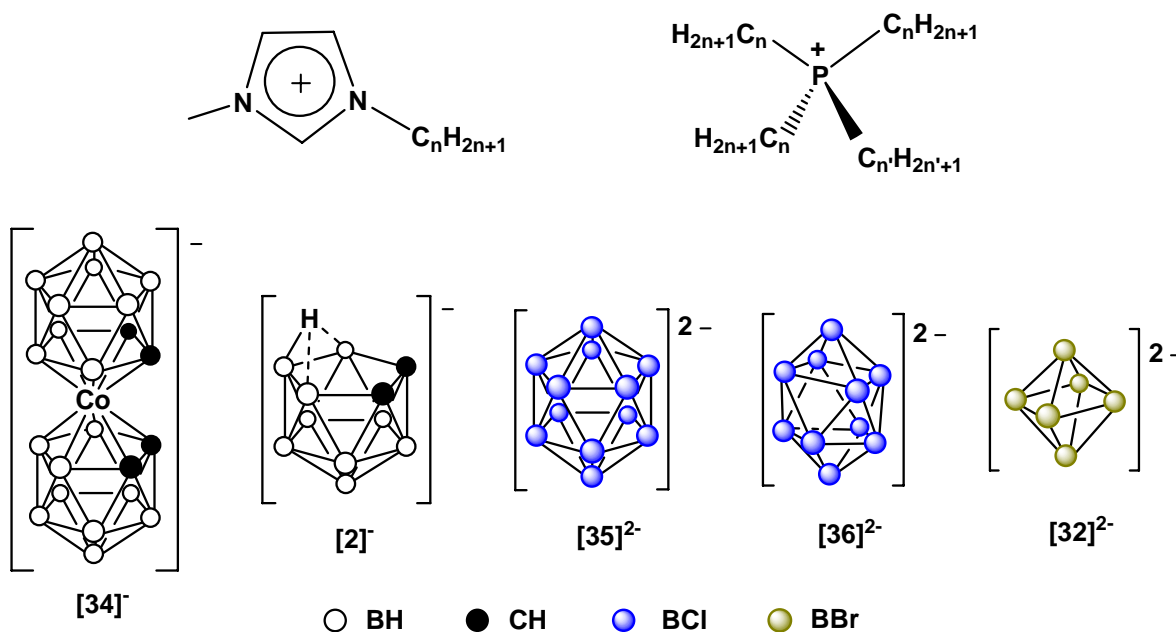
## 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

### 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

#### 2.3.1 Aspectes sintètics

Durant la present tesi doctoral s'ha estudiat la incorporació de clústers de bor aniónics a sals de baix punt de fusió. S'han preparat sals amb cations habituals en líquids iònics. Els cations escollits han estat 1-alkuil-3-metilimidazolis i fosfonis quaternaris asimètrics ( $[\text{PR}_3\text{R}']^+$ ), els quals s'han combinat amb tres tipus d'anions basats en clústers de bor, el *nido*-carborà  $[\mathbf{2}]^-$ , el cobaltabisdicarbollur  $[\mathbf{34}]^-$  i diferents *closo*-borats perhalogenats, de fórmula general  $[\text{B}_n\text{X}_n]^{2-}$ , tal i com es mostra a la Figura 2.22.

Les sals han estat preparades per reaccions convencionals de metàtesi. Les sals de partida de clústers de bor aniónics emprades són les següents:  $\text{Cs}[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-closo-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  ( $\text{Cs}[\mathbf{34}]^-$ ),  $[\text{NHMe}_3][7,8\text{-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  ( $[\text{NHMe}_3][\mathbf{2}]^-$ ),  $[\text{NH}_4]_2[\text{closo-B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  ( $[\text{NH}_4]_2[\mathbf{35}]^{2-}$ ),  $[\text{NH}_4]_2[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]$  ( $[\text{NH}_4]_2[\mathbf{36}]^{2-}$ ) i  $\text{Na}_2[\text{closo-B}_6\text{Br}_6]$  ( $\text{Na}_2[\mathbf{32}]^{2-}$ ). Tenint en compte les diferents solubilitats d'aquestes sals, així com dels clorurs d'imidazoli i de fosfoni de partida ( $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Cl}$ , amb  $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$  i  $18$ , i  $[\text{P}_{n\ n\ n\ n'}]\text{Cl}$ ) (veure Figura 2.22) s'han escollit els dissolvents adequats en cada cas.  $[\text{NHMe}_3][\mathbf{2}]^1$  i els clorurs d'imidazoli<sup>2,3</sup> i de fosfoni<sup>4</sup> han estat sintetitzats per procediments de la literatura.



**Figura 2.22.** Cations i anions emprats en aquest treball per la síntesi de sals amb baix punt de fusió. A dalt, estructures dels cations 1-alkuil-3-metilimidazolis  $[\text{C}_n\text{mim}]^+$  i fosfonis quaternaris asimètrics  $[\text{P}_{n\ n\ n\ n'}]^+$ . A baix, estructures dels clústers de bor aniónics  $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-closo-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  ( $[\mathbf{34}]^-$ ),  $[7,8\text{-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  ( $[\mathbf{2}]^-$ ),  $[\text{closo-B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  ( $[\mathbf{35}]^{2-}$ ),  $[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$  ( $[\mathbf{36}]^{2-}$ ) i  $[\text{closo-B}_6\text{Br}_6]^{2-}$  ( $[\mathbf{32}]^{2-}$ ).



## 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

### 2.3.1.1 Sals d'1-alkil-3-metilimidazoli

Les sals del cobaltabisdicarbollur han estat obtingudes amb rendiments excel·lents per reaccions de metàtesi en una barreja de diclorometà/acetona, 6:1 en volum, a partir de Cs[**34**] i  $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ . Aquestes condicions són també molt eficients per la preparació de sals d'imidazoli de derivats de l'anió [*closo*-CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup>.<sup>5</sup> El clorur de cesi format és separat fàcilment per filtració i la solució concentrada a sequedat a pressió reduïda, obtenint-se les corresponents sals,  $[C_n\text{mim}][\mathbf{34}]$ , amb rendiments superiors a 99%. Per  $n = 2, 16$  i  $18$  es van obtenir sòlids cristal·lins de color taronja, mentre que per  $n = 4, 6, 8, 10, 12$  i  $14$  els materials són, sorprenentment, líquids transparents viscosos amb tonalitat vermella fosca. Totes elles són substàncies poc higroscòpiques i poden ser manipulades en condicions normals de laboratori. Són solubles en alcohols, acetona, èters i diclorometà i insolubles en hexà, mentre que la solubilitat en cloroform decreix per les sals amb cadena alquíllica més curta,  $n = 2, 4$  i  $6$ .

Pel que fa a les sals de l'anió *nido* de l'*orto*-carborà, es van barrejar  $[\text{NHMe}_3][\mathbf{2}]$  i  $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$  en solució de metanol/aigua, 5:4 en volum. Les sals d'imidazoli i *nido*-carborà precipiten en aquestes condicions, però no de manera quantitativa en tots els casos. En especial, en els casos en què la cadena alquíllica és més curta, la solubilitat del producte és massa alta i és necessari concentrar la barreja a la meitat del volum inicial abans de filtrar. La puresa del producte final no es va veure afectada per aquest fet. Els rendiments se situen entre 65 i 90%. La raó d'utilitzar la sal de trimetilamoni del *nido*-carborà és la facilitat en la seva purificació i manipulació. No obstant, es preferible un procediment de metàtesi en solució aquosa a partir de la sal d'un metall alcalí. Així doncs, si la reacció es fa a continuació de la degradació parcial del clúster 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, on es genera la sal de potassi,  $\text{K}[\mathbf{2}]$ ,<sup>1</sup> els rendiments pugen fins el 97% i no cal el pas de l'aïllament de la sal de trimetilamoni. Els compostos obtinguts són sòlids blancs cristal·lins, poc higroscòpics i presenten solubilitats molt similars a les de les sals del cobaltabisdicarbollur comentades en el paràgraf anterior.

Els *closo*-borats divalents perhalogenats, disponibles en formes solubles en aigua,  $[\text{NH}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ ,  $[\text{NH}_4]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$  i  $\text{Na}_2[\text{B}_6\text{Br}_6]$ , es van tractar en solució aquosa amb els corresponents clorurs d'imidazoli. Així es van obtenir les sals desitjades corresponents,  $[C_n\text{mim}]_2[\mathbf{35}]$ ,  $[C_n\text{mim}]_2[\mathbf{36}]$  i  $[C_n\text{mim}]_2[\mathbf{32}]$  amb rendiments al voltant de 90% com a sòlids blancs, també poc higroscòpics. La seva solubilitat és més limitada que la dels compostos derivats dels anions monovalents abans esmentats; són solubles en acetonitril i acetona, molt

## 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

poc solubles en alcohols i les sals amb  $n = 16$  i  $18$ , moderadament solubles en cloroform i diclorometà.

### 2.3.1.2 Sals de fosfonis quaternaris

Els fosfonis quaternaris de fórmula general  $[P(n-C_nH_{2n+1})_3(n-C_{n'}H_{2n'+1})]^+$  (abreujats en endavant com  $[P_{5556}]^+$  per  $n = 5$ ,  $n' = 6$  i  $[P_{66614}]^+$  per  $n = 6$ ,  $n' = 14$ ) s'han combinat amb dos dianions perhalogenats,  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  i  $[B_6Br_6]^{2-}$  (**[36]**<sup>2-</sup> i **[32]**<sup>2-</sup>, respectivament). Aquests anions s'han utilitzat en formes solubles en aigua, com a sals d'amoni i sodi, respectivament. No obstant, es va afegir metanol per millorar la solubilitat dels clorurs de fosfoni de partida. En aquestes condicions, els productes s'han obtingut com a materials insolubles amb rendiments superiors a 80%.  $[P_{5556}]_2$ **[36]** s'ha obtingut com un sòlid blanc,  $[P_{66614}]_2$ **[36]** com un material d'aspecte cerós i  $[P_{66614}]_2$ **[32]** com un líquid incolor viscos. Presenten bona solubilitat en acetona, diclorometà i cloroform.

### 2.3.2 Propietats físiques

Les temperatures de transició de fase i les entalpies dels processos són presentades a la Taula 2.13, així com algunes temperatures de descomposició.

#### 2.3.2.1 Punts de fusió i mesomorfisme

Les temperatures de transició entre les diferents fases han estat determinades per DSC i microscòpia òptica. En molts casos les mostres presenten una única transició, entre els estats sòlid i líquid. No obstant, certes sals formen mesofases termotròpiques, com cristalls líquids o estats vitris, que mostren certa fluïdesa quan se'ls hi aplica deformació. Les temperatures de transició sòlid – mesofase i els punts de fusió s'han determinat a partir del segon cicle d'escalfament de les corbes de DSC, mentre que les temperatures de transició líquid – mesofase i de cristal·lització s'han determinat a partir del segon cicle de refredament (Taula 2.13). Totes les mostres sense excepció van presentar una marcada tendència al subrefredament i algunes ni tan sols van cristal·litzar durant el primer cicle de refredament. En aquests casos, es van deixar solidificar unes hores abans del segon cicle. Les observacions per microscòpia òptica confirmaren aquestes dades amb precisió de  $\pm 1$  °C.

## 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

**Taula 2.13.** Dades tèrmiques de DSC, microscòpia òptica i TGA. Temperatures de transició sòlid – mesofase ( $T_m$ ) i punts de fusió ( $T_f$ ) enregistrades durant el segon cicle d'escalfament de les corbes de DSC i comprovades per microscòpia òptica amb control de temperatura. Temperatures de transició líquid – mesofase ( $T_m'$ ) i de cristal·lització ( $T_c$ ) enregistrades durant el segon cicle de refredament de les corbes de DSC. Entalpies de cada procés ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) calculades a partir de l'àrea dels pics dels termogrames de DSC. Temperatures de descomposició ( $T_d$ ) fixades en l'inici de la pèrdua de pes sota atmosfera de nitrogen per TGA. Totes les temperatures són donades en °C.

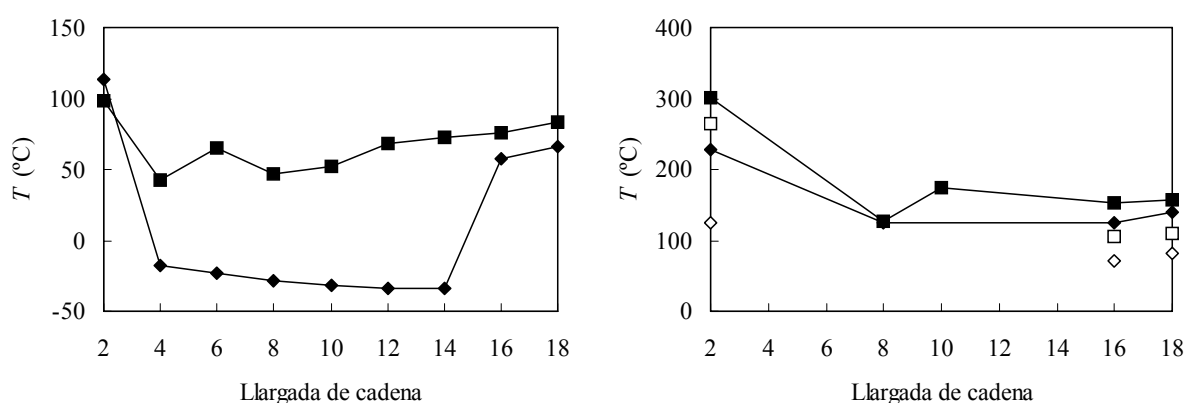
	escalfament		refredament		$T_d$
	$T_m$ ( $\Delta H$ )	$T_f$ ( $\Delta H$ )	$T_m'$ ( $\Delta H$ )	$T_c$ ( $\Delta H$ )	
[C <sub>2</sub> mim][34]	-	113 (22.1)	-	- <sup>a</sup>	-
[C <sub>4</sub> mim][34]	-	-18 (0.60)	-	- <sup>a,b</sup>	340
[C <sub>6</sub> mim][34]	-	-23 (0.49)	-	- <sup>a,b</sup>	-
[C <sub>8</sub> mim][34]	-	-28 (0.78)	-	- <sup>a,b</sup>	-
[C <sub>10</sub> mim][34]	-	-32 (0.49)	-	- <sup>a,b</sup>	-
[C <sub>12</sub> mim][34]	-	-34 (0.69)	-	- <sup>a,b</sup>	-
[C <sub>14</sub> mim][34]	-	-34 (0.72)	-	- <sup>a,b</sup>	-
[C <sub>16</sub> mim][34]	-	58 (16.7)	-	- <sup>a</sup>	-
[C <sub>18</sub> mim][34]	-	66 (53.4)	-	- <sup>a</sup>	-
[C <sub>2</sub> mim][2]	-	98 (10.1)	-	79 (-12,2)	-
[C <sub>4</sub> mim][2]	-	43 (17.4)	-	- <sup>a</sup>	280
[C <sub>6</sub> mim][2]	-	65 (17.3)	-	- <sup>a</sup>	-
[C <sub>8</sub> mim][2]	-	47 (13.7)	-	- <sup>a</sup>	-
[C <sub>10</sub> mim][2]	-	52 (13.5)	-	- <sup>a</sup>	-
[C <sub>12</sub> mim][2]	-	68 (24.1)	-	29 (-26.4)	-
[C <sub>14</sub> mim][2]	-	73 (28.4)	-	27 (-34.9)	-
[C <sub>16</sub> mim][2]	-	76 (28.8)	-	42 (-37.0)	-
[C <sub>18</sub> mim][2]	-	83 (42.4)	-	63 (-47.4)	-
[C <sub>2</sub> mim] <sub>2</sub> [35]	265 (20.8) <sup>c</sup>	304 (7.9)	277 (-6.8) <sup>c</sup>	221 (-26.4)	480
[C <sub>8</sub> mim] <sub>2</sub> [35]	-	127 (11.1)	-	107 (-10.2)	-
[C <sub>10</sub> mim] <sub>2</sub> [35]	-	174 (17.4)	-	129 (-19.6)	-
[C <sub>16</sub> mim] <sub>2</sub> [35]	106 (21.2)	152 (2.2)	135 <sup>d</sup>	90 (-17.7)	-
[C <sub>18</sub> mim] <sub>2</sub> [35]	110 (15.6)	157 (2.0)	152 <sup>d</sup>	100 (-16.9)	-
[C <sub>2</sub> mim] <sub>2</sub> [36]	124 (13.7) <sup>c</sup>	229 (6.0)	218 (-6.2) <sup>c</sup>	78 (-10.0)	440
[C <sub>8</sub> mim] <sub>2</sub> [36]	-	126 (5.5)	-	92 (-1,2)	-
[C <sub>16</sub> mim] <sub>2</sub> [36]	71 (43.0)	125 (0.9)	121 (-0.8)	- <sup>a</sup>	-
[C <sub>18</sub> mim] <sub>2</sub> [36]	81 (48.1)	139 (0.8)	131 (-0.7)	- <sup>a</sup>	380
[C <sub>16</sub> mim] <sub>2</sub> [32]	59 (27.0)	82 <sup>d</sup>	-	- <sup>a</sup>	-
[P <sub>5 5 5 6</sub> ] <sub>2</sub> [36]	-	239 (13.0)	-	211 (12.9)	-
[P <sub>6 6 6 14</sub> ] <sub>2</sub> [36]	-	53 (9.4)	-	- <sup>a</sup>	-
[P <sub>6 6 6 14</sub> ] <sub>2</sub> [32]	-	-74 (1.6)	-	- <sup>a,b</sup>	-

<sup>a</sup> La mostra no va cristal·litzar durant el cicle de refredament. <sup>b</sup> S'aprecia un canvi en el pendent de la corba de DSC de refredament a temperatures molt properes a les de fusió, indicatiu de vitrificació. <sup>c</sup> Aquestes mostres formen una fase vítria entre sòlid i líquid, en lloc d'un cristall líquid. <sup>d</sup> Entalpies massa petites per ser mesurades amb precisió.

## 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

Deponent del seu comportament tèrmic, les sals d'imidazoli preparades es poden dividir en dos grups. Aquelles amb un catió monovalent, [34]<sup>+</sup> i [2], fonen a temperatures força baixes, al voltant o per sota de 100 °C. No es va observar formació de mesofases termotròpiques per aquestes substàncies. Menció especial mereixen les sals [C<sub>n</sub>mim][34] amb  $n = 4, 6, 8, 10, 12$  i  $14$ , que són líquides a temperatura ambient. En canvi, les sals d'imidazoli amb anions divalents perhalogenats, [35]<sup>2-</sup>, [36]<sup>2-</sup> i [32]<sup>2-</sup> tenen punts de fusió lleugerament més elevats, i en els casos amb cadenes alquíliques més llargues, formen cristalls líquids possiblement degut a la separació de microfases.

La tendència en els punts de fusió de [C<sub>n</sub>mim][Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] ([C<sub>n</sub>mim][34]) mostra canvis dràstics en funció de la longitud de la cadena alquílica del catió imidazoli. Per la cadena més curta,  $n = 2$ , el producte és un sòlid cristal·lí de color taronja que fon a 113 °C, però sorprenentment, per la següent,  $n = 4$ , s'obté un líquid viscos de color vermell a temperatura ambient. El seu punt de fusió és -18 °C (Taula 2.13 i Gràfic 2.1). Els punts de fusió al llarg de la sèrie es mantenen per sota de 0 °C per  $n = 6, 8, 10, 12$  i  $14$ , amb petites diferències, arribant a -34 °C de mínim pels dos últims casos. Un substancial augment d'uns 100 °C s'observa per [C<sub>n</sub>mim][34] amb  $n = 16$  i  $18$ , obtinguts com a sòlids cristal·lins de color taronja. Com que els efectes electrostàtics i les interaccions locals catió – anió no haurien de diferir significativament al llarg de la sèrie, cal atribuir les grans diferències en els punts de fusió a la diferent eficiència d'apilament entre ions. El canvi del grup etil pel grup butil, el qual en ser més llarg afegeix flexibilitat conformacional i impediment espacial, dificulta en gran mesura la cristal·lització. Aquesta tendència es manté fins les sals



**Gràfic 2.1.** Punts de fusió (símbols plens) i altres temperatures de transició (símbols buits) per les sals d'imidazoli. El gràfic de l'esquerra mostra les dades per [C<sub>n</sub>mim][7,8-nido-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>] (quadrats) i [C<sub>n</sub>mim][3,3'-Co(1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] (rombes). El gràfic de la dreta mostra les dades per [C<sub>n</sub>mim]<sub>2</sub>[closo-B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] (quadrats) i [C<sub>n</sub>mim]<sub>2</sub>[closo-B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] (rombes). En aquests gràfic els símbols buits representen transicions sòlid – cristall líquid per  $n = 16$  i  $18$  i sòlid – estat vitri per  $n = 2$ .

## 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

amb  $n = 16$  i  $18$ , on les forces de Van der Waals entre les cadenes alquíliques més llargues poden fer incrementar l'energia reticular, i amb ella, els punts de fusió. Aquestes conclusions estan d'acord amb el treball de Larsen i col·laboradors sobre sals formades per cations imidazolis i carborans aniónics del tipus [*closo*-CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup>,<sup>5</sup> i és ja fermament acceptat que l'asimetria del catió per la introducció de grups no carregats interfereix negativament en les interaccions coulòmbiques, donant lloc als baixos punts de fusió que fan possible l'existència de líquids iònics.<sup>6</sup> Per  $n = 4, 6, 8, 10, 12$  i  $14$  els punts de fusió són els més baixos trobats per sals d'imidazoli amb clústers de bor aniónics, amb una diferència de fins a  $-100$  °C comparats amb sals anàlogues amb derivats de [*1-closo*-CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup>,<sup>5</sup> [*1-R-closo*-SnB<sub>11</sub>H<sub>11</sub>]<sup>-</sup>.<sup>7</sup> Aquest descens tan marcat dels punts de fusió està amb tota seguretat relacionat amb el major nombre d'àtoms de l'anió [34]<sup>-</sup>, que suposa que la càrrega estigui més deslocalitzada. Per aquest fenomen, aquest anió cobaltabisdicarbollur va ésser emprat com a dopant de membranes de polímers orgànics conductors.<sup>8</sup> Aquest anió va donar als materials finals la més alta resistència a la sobreoxidació, excel·lent reversibilitat de càrrega i descàrrega i estabilitat a cicles d'oxidació-reducció successius. Aquesta millora de les propietats d'aquests materials es va atribuir a la seva baixa densitat de càrrega de l'anió ( $\rho_c = q / N_p$ , on  $N_p$  és el nombre d'àtoms).<sup>9</sup> A més, la seva forma cilíndrica pot fer minvar l'eficiència de l'apilament amb el catió. Les entalpies de fusió, calculades a partir de l'àrea dels pics endotèrmics de les corbes de DSC, també són prou diferents en funció de la cadena alquílica. Pels sòlids cristal·lins,  $n = 2, 16$  i  $18$ , són relativament altes ( $> 15$  kJ mol<sup>-1</sup>), comparables als valors publicats per sals d'1-alkil-3-metilimidazolis i 1-alkilpiridinis,<sup>10-12</sup> indicant un significatiu canvi estructural durant la fusió. En canvi, les entalpies de fusió de les sals líquides a temperatura ambient,  $n = 4, 6, 8, 10, 12$  i  $14$ , són extremadament petites ( $< 0.8$  kJ mol<sup>-1</sup>), la qual cosa suggereix que són incapaces de cristal·litzar a baixa temperatura. Més aviat passen a un estat vitri, com s'aprecia en les corbes de DSC de refredament, que pateixen un canvi de pendent a temperatures properes a les de fusió.

Les sals [C<sub>*n*</sub>mim][C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>] ([C<sub>*n*</sub>mim][2]) són sòlids cristal·lins a temperatura ambient, però els seus punts de fusió són tots inferiors a 100 °C. La llargada de la cadena alquílica també hi juga un paper important, però no tan dramàticament com per l'anió cobaltabisdicarbollur descrit en el paràgraf anterior. Els punts de fusió estan en el rang 43 – 98 °C (Taula 2.13 i Gràfic 2.1), valors comparables amb els de sals amb anions derivats de [*1-closo*-CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup>,<sup>5</sup> [*1-R-closo*-SnB<sub>11</sub>H<sub>11</sub>]<sup>-</sup>.<sup>7</sup> Com en el cas de l'anió [34]<sup>-</sup>, la diferència més gran va de  $n = 2$  a  $n = 4$ . Les entalpies, totes elles superiors a 10 kJ mol<sup>-1</sup>, en general creixen

### 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

amb la llargada de la cadena. Tal i com s'ha comprovat per microscòpia òptica amb control de temperatura, aquestes transicions corresponen al pas de sòlid cristal·lí a líquid isotròpic.

Les sals d'imidazoli amb *closo*-borats divalents perclorats,  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$  (**[35]**<sup>2-</sup>) i  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  (**[36]**<sup>2-</sup>), fonen a temperatures substancialment superiors a les dels anions monovalents mencionats abans, mentre que la diferència no és tan marcada per l'anió octaèdric perbromat,  $[B_6Br_6]^{2-}$  (**[32]**<sup>2-</sup>) (Taula 2.13). En conseqüència, sembla que ni la major simetria, ni les majors interaccions electrostàtiques degudes a l'efecte de la doble càrrega negativa d'aquests dianions són factors determinants en els punts de fusió. D'altra banda,  $[C_n\text{mim}]_2$ **[35]**,  $[C_n\text{mim}]_2$ **[36]** i  $[C_n\text{mim}]_2$ **[32]** amb  $n = 16$  i  $18$ , presenten una mesofase termotròpica abans de la fusió. La presència de cristalls líquids es va observar per microscòpia òptica i DSC, tant per escalfament des del sòlid com per refredament des del líquid isotròpic (Taula 2.13). Si la mostra és refredada entre dos platines de microscopi de vidre des de l'estat líquid, es veu una textura amb punts cònics focals quan la llum passa a través de dos polaritzadors creuats (Figura 2.23). Aquest fet és força general per compostos d'imidazoli amb al menys una cadena alquílica no ramificada, i s'ha relacionat amb l'existència d'una fase esmèctica A ( $S_A$ ).<sup>12, 13</sup> Les sals  $[C_2\text{mim}]_2$ **[35]** i  $[C_2\text{mim}]_2$ **[36]** no formen cristalls líquids, però sí que s'observa una transició de fase abans de la fusió, probablement deguda al pas a un estat vitri, doncs les imatges de microscòpia òptica polaritzada que s'obtenen són fosques, sense cap indicatiu d'ordenació.

Per estudiar l'efecte del canvi de catió en el comportament tèrmic de les sals de clústers de bor aniònics, s'han escollit dos tetraalquilfosfonis asimètrics,  $[P_{5\ 5\ 5\ 6}]^+$  i



**Figura 2.23.** Textura cònica focal de la mesofase de  $[C_{16}\text{mim}]_2$ **[36]** sota polaritzadors creuats a  $85\text{ }^\circ\text{C}$ , indicativa de la presència d'una fase esmèctica A ( $S_A$ ).

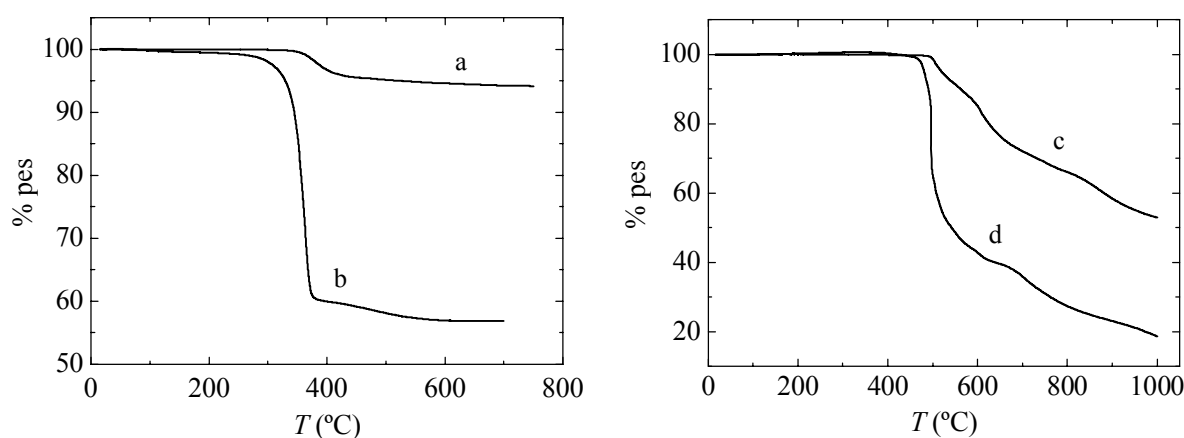
## 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

$[P_{66614}]^+$ . S'han sintetitzat tres exemples amb els següents punts de fusió: 239 °C per  $[P_{5556}]_2$ [36], 53 °C per  $[P_{66614}]_2$ [36] i -74 °C per  $[P_{66614}]_2$ [32]. La disparitat entre resultats revela la importància de l'asimetria del catió, tal i com passa per sals de tetraalquilamonis.<sup>14</sup> El catió  $[P_{66614}]^+$ , amb una cadena alquíllica força més llarga que les altres tres, provoca un apreciable descens en les temperatures de fusió, molt més baixes que les sals anàlogues amb cations imidazoli. No obstant, el catió  $[P_{5556}]^+$ , amb una forma quasi globular, podria facilitar l'apilament en el cristall i així incrementar l'energia reticular, comparat amb l'anterior. L'elevat punt de fusió de  $[P_{5556}]_2$ [36] suggereix aquest raonament. Aquestes dades demostren la importància de l'elecció d'anió i catió pel disseny de líquids iònics.

Resulta evident que el factor amb més pes per fer baixar els punts de fusió de líquids iònics és la desestabilització de les forces d'apilament, per presència de grups voluminosos no carregats i amb llibertat conformacional, covalentment units a les parts carregades dels ions. Molt recentment s'ha desenvolupat un model termodinàmic que combina resultats teòrics i experimentals per predir els punts de fusió d'un compost iònic.<sup>15</sup> Aquest treball demostra que ions amb gran mida i llibertat conformacional fan minvar l'entalpia reticular i augmentar l'entropia, afavorint l'estat líquid.

### 2.3.2.2 Estabilitat tèrmica

S'han enregistrat corbes d'anàlisi termogravimètrica (TGA) d'algunes mostres seleccionades sota atmosfera de nitrogen. A la Taula 2.13 es recullen les temperatures de descomposició, les quals s'han fixat en l'inici de la pèrdua de pes. La resistència tèrmica



**Gràfic 2.2.** Corbes de TGA sota atmosfera de nitrogen de  $[C_4mim][34]$  (a),  $[C_4mim][2]$  (b),  $[C_2mim]_2[35]$  (c) i  $[C_2mim]_2[36]$  (d).

### 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

dels compostos iònics amb catió imidazoli i clúster de bor aniònic sembla dependre en major mesura de l'anió. Aquells amb anió monovalent,  $[C_n\text{mim}][\mathbf{34}]$  i  $[C_n\text{mim}][\mathbf{2}]$  descomponen a temperatures sensiblement inferiors als que tenen anió divalent perhalogenat,  $[C_n\text{mim}]_2[\mathbf{35}]$  i  $[C_n\text{mim}]_2[\mathbf{36}]$  (Gràfic 2.2).

La temperatura de descomposició més baixa trobada ha estat la de  $[C_4\text{mim}][\mathbf{2}]$ , que comença a perdre pes marcadament cap a 280 °C. La mostra havia perdut un 43% del seu pes (117 g mol<sup>-1</sup>) a 600 °C, mantenint-se estable a temperatures superiors. La sal  $[C_4\text{mim}][\mathbf{34}]$  mostra més resistència tèrmica; la seva descomposició comença a 340 °C, però només arriba a perdre un 5.8% (27 g mol<sup>-1</sup>) del seu pes a 700 °C. La corba de TGA d'aquesta última en atmosfera d'aire mostra una temperatura d'inici de la descomposició de 320 °C, molt propera a l'enregistrada en atmosfera de nitrogen, amb una pèrdua de pes de 4.5% (21 g mol<sup>-1</sup>). En canvi, a partir de 500 °C es dona un important augment de pes, amb tota seguretat relacionat amb processos d'oxidació.

En quant a les sals amb els dianions perhalogenats, s'han analitzat tres mostres.  $[C_{18}\text{mim}]_2[\mathbf{36}]$  comença a descompondre a partir de 380 °C, amb una màxima pèrdua de pes de 64% (726 g mol<sup>-1</sup>) a 750 °C, mentre que  $[C_2\text{mim}]_2[\mathbf{36}]$  ho fa a partir de 440 °C i el seu pes disminueix en un 83% (596 g mol<sup>-1</sup>) fins a 1000 °C (Gràfic 2.2). La màxima temperatura de descomposició observada correspon a  $[C_2\text{mim}]_2[\mathbf{35}]$ , que manté el pes constant fins els 480 °C, per iniciar un descens suau fins una pèrdua de 45% (428 g mol<sup>-1</sup>) a 1000 °C. En atmosfera d'aire aquestes mostres descomponen a temperatures de l'ordre d'un centenar de graus inferiors.

A partir de les nostres dades de TGA, les temperatures de descomposició de sals de  $[C_n\text{mim}]^+$  varien en funció de l'anió en l'ordre  $[\text{CF}_3\text{COO}]^- < \text{Cl}^- \sim \text{I}^- < [7,8\text{-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^- < [\text{PF}_6]^- \sim [3,3'\text{-Co}(1,2\text{-closo-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^- < [\text{BF}_4]^- < [\text{TfO}]^- \sim [\text{Tf}_2\text{N}]^- \sim [\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-} < [\text{closo-B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ .<sup>6, 10, 16, 17</sup> El mecanisme de descomposició de sals de *N*-alquilimidazolis ha estat identificat com una reacció de substitució S<sub>N</sub>2 dels anions sobre els *N*-substituents alquílics.<sup>6</sup> És per això que les sals amb anions menys nucleofílics són més estables tèrmicament, doncs llavors el límit superior de temperatura ve donat per processos de piròlisi del catió orgànic. El dianió icosaèdric  $[\mathbf{35}]^{2-}$ , sense moment dipolar permanent i molt poc nucleòfil, confereix a les seves sals una gran estabilitat tèrmica ( $\text{Cs}_2[\mathbf{35}]$  és estable fins a 700 °C).<sup>18</sup> Aquesta propietat ha estat aprofitada en aquest treball per tal d'obtenir líquids iònics amb un ampli rang de temperatura i una excel·lent resistència tèrmica.



## 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

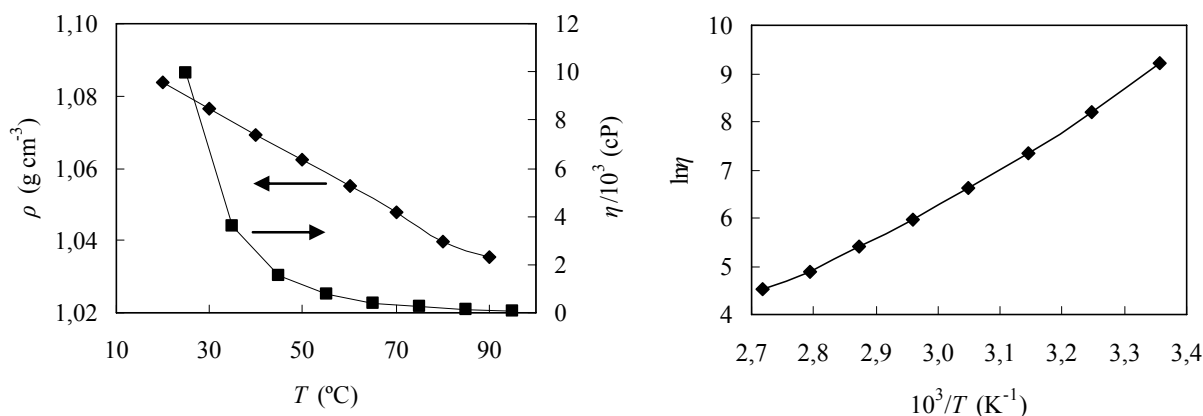
### 2.3.2.3 Densitat i viscositat

En aquest treball s'han obtingut sis sals d'imidazoli líquides a temperatura ambient:  $[C_n\text{mim}][\mathbf{34}]$  amb  $n = 4, 6, 8, 10, 12$  i  $14$ . S'han portat a terme mesures de densitat i viscositat a diferents temperatures d'una d'elles,  $[C_{12}\text{mim}][\mathbf{34}]$ , com a exemple. Els valors de densitat, mesurats en un densímetre oscil·lant, decreixen linealment entre  $20$  i  $90$  °C en el rang  $1.085 - 1.035$  g cm<sup>-3</sup> (Gràfic 2.3, esquerra). Aquest comportament és habitual en líquids iònics.<sup>4, 19</sup>

Els valors de viscositat s'han determinat en un viscosímetre de con i placa, mesurats a partir de la resistència del con a girar en el líquid. A temperatures altes, al voltant de  $100$  °C, aquesta sal –i per extensió, tots els líquids iònics obtinguts amb cations imidazoli i  $[\mathbf{34}]^-$ – presenta un aspecte força fluid. El valor mínim de viscositat per  $[C_{12}\text{mim}][\mathbf{34}]$  correspon a  $91.3$  cP, enregistrat a  $95$  °C. A temperatures més baixes, s'observa un enorme augment de la viscositat, fins a un valor màxim de  $9950$  cP, enregistrat a  $25$  °C (Gràfic 2.3, esquerra). De fet, aquests líquids iònics són materials molt espessos a temperatura ambient.

La representació de la viscositat segons l'equació d'Arrhenius (Gràfic 2.3, dreta) no mostra una línia recta com caldria esperar. S'aprecia un lleuger corbament, que ha estat associat anteriorment a la formació d'agregats i a la contracció del líquid a temperatures properes al punt de fusió.<sup>16, 20</sup> Ha resultat més satisfactori ajustar els valors de viscositat segons l'equació de Vogel-Tamman-Fulcher:<sup>19, 21</sup>

$$\eta = \eta_0 \exp[B/(T-T_0)] \quad (1)$$



**Gràfic 2.3.** Esquerra: dependència de densitat i viscositat de  $[C_{12}\text{mim}][\mathbf{34}]$  respecte la temperatura. Dreta: representació d'Arrhenius de la viscositat; la tendència no és completament lineal, les dades s'ajusten millor a l'equació de Vogel-Tamman-Fulcher.

## 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

amb  $\eta_0 = 6.46 \cdot 10^{-2}$  cP,  $B = 1.28 \cdot 10^3$  K i  $T_0 = 191$  K ( $R^2 = 0.999$ ).

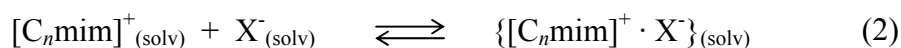
La viscositat d'un líquid iònic pot dependre de molts factors, com són intensitat de les forces electrostàtiques, interaccions d'hidrogen o forces de Van der Waals, pes molecular dels ions, geometries de catió i anió, etc.<sup>6, 16, 19, 22</sup> Per tant, i com passa pels punts de fusió, no és trivial predir la viscositat d'un líquid iònic a partir de la seva composició. En aquest cas, els elevats valors de viscositat obtinguts no poden ser racionalitzats per la força de les interaccions entre anió i catió, doncs el cobaltabisdicarbollur [34]<sup>-</sup> és un anió amb la càrrega extremadament deslocalitzada. A més, és un anió molt poc bàsic i no es preveuen interaccions d'hidrogen intenses. Les forces de Van der Waals entre les cadenes alquílques del catió poden contribuir a l'elevada viscositat, però no justifiquen uns valors tan alts. Possiblement la gran mida de l'anió i el seu elevat pes siguin un factor determinant.

### 2.3.3 Caracterització

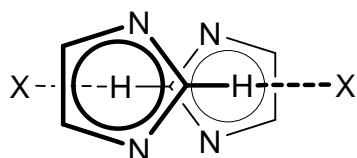
#### 2.3.3.1 Ressonància magnètica nuclear

S'ha portat a terme un extensiu estudi de ressonància magnètica nuclear de les sals d'imidazolis i clústers de bor aniònics, tant per mostres en solució com sense dissolvent. Han estat enregistrats múltiples espectres de RMN de <sup>1</sup>H de les sals d'imidazoli amb els diferents anions emprats, en diferents dissolvents i a diferents concentracions, així com d'alguns líquids iònics purs. Els desplaçaments químics de protó pateixen canvis significatius en funció de cada un d'aquests paràmetres, la qual cosa fa de l'espectroscòpia de RMN una eina molt útil per esbrinar com es disposen anions i cations en cada cas, és a dir, l'estructura de les solucions i dels líquids iònics purs.

Principalment hi ha dos fenòmens que s'han relacionat amb aquests canvis en els desplaçaments químics: l'enllaç d'hidrogen i l'apilament  $\pi$ .<sup>16</sup> És ben sabut que la formació d'un enllaç d'hidrogen provoca un desplaçament de la ressonància de protó a camp baix.<sup>23</sup> En l'anell d'imidazoli el protó més àcid és el H(2), seguit dels H(4) i H(5), la ressonància dels quals en un determinat dissolvent depèn fortament de la capacitat acceptora d'hidrogen (basicitat) de l'anió.<sup>3, 16</sup> A priori, l'efecte hauria de ser més marcat a concentracions altes per la formació de parells iònics, ja que l'equilibri



## 2.3 Clústers de bor en líquids iònics



**Figura 2.24.** Apilament  $\pi$  proposat per parells iònics de sals de  $[C_2mim]^+$  en solució. Els contactes es donen a través dels carbonis dels anells.

tendirà a desplaçar-se a la dreta. No obstant, en certes sals d'imidazoli, s'observa l'efecte contrari, un desplaçament a camp alt a mida que augmenta la concentració. En aquests casos, en solució no existirien ions solvatats sinó parells iònics que a altes concentracions s'apilen com solen fer-ho els sistemes aromàtics. En el model proposat els cations imidazoli s'apilen alternativament amunt i avall (Figura 2.24). Els àtoms d'hidrogen al voltant de cada anell se situen a sobre i a sota dels anells veïns, penetrant en els cons apantallants que es creen degut al corrent d'anell, i per tant, ressonen a freqüències més baixes als espectres de RMN de  $^1H$ .<sup>3, 16</sup>

Per les nostres sals, tots els desplaçaments químics dels protons àcids del catió imidazoli es troben a la zona aromàtica de l'espectre. No s'observa cap desplaçament destacable a camp baix que indiqui la presència d'interaccions d'hidrogen intenses, com calia esperar per anions feblement coordinants com són els clústers de bor aniònics. Degut a això, els desplaçaments químics dels protons de l'anell depenen marcadament de la naturalesa del dissolvent.<sup>24</sup> Si aquest és prou bàsic pot competir amb l'anió formant enllaços d'hidrogen, donant lloc a una solvatació més efectiva dels ions.

L'hidrogen més àcid del catió és el que es troba unit a C(2), a la posició de l'anell contigua als dos nitrògens. Els seus desplaçaments químics es troben entre 8.92 i 9.10 ppm en solucions d'acetona- $d_6$  i entre 8.45 i 8.85 en solucions de  $CDCl_3$ . Els valors en acetona- $d_6$  es troben, doncs, notablement per sobre dels valors en  $CDCl_3$ . L'equilibri indicat a l'equació (2) estaria més desplaçat cap a la formació del parell iònic en  $CDCl_3$ , mentre que en acetona- $d_6$  la solvatació d'ions separats seria més efectiva. Els altres àtoms d'hidrogen de l'anell, H(4) i H(5), són menys àcids i, per tant, els seus desplaçaments químics són menors. Les seves ressonàncies també depenen del dissolvent, trobant-se entre 7.66 i 7.82 ppm en solucions d'acetona- $d_6$  i entre 7.21 i 7.32 en solucions de  $CDCl_3$ . En quant als hidrògens alquílics, experimenten petits canvis, tot i que són apreciables pels que estan en posició  $\alpha$  respecte l'anell d'imidazoli  $-NCH_2$  i  $NCH_3-$ . Pel que fa als anions, els hidrògens units als carbonis del clúster també ressonen a freqüències diferents en funció del dissolvent. El protó unit a carboni de  $[34]^-$  és relativament àcid i en acetona- $d_6$  ressona uns 0.15 ppm a camp més baix que en  $CDCl_3$ , indicant un enllaç d'hidrogen més fort en el primer cas. L'efecte és

## 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

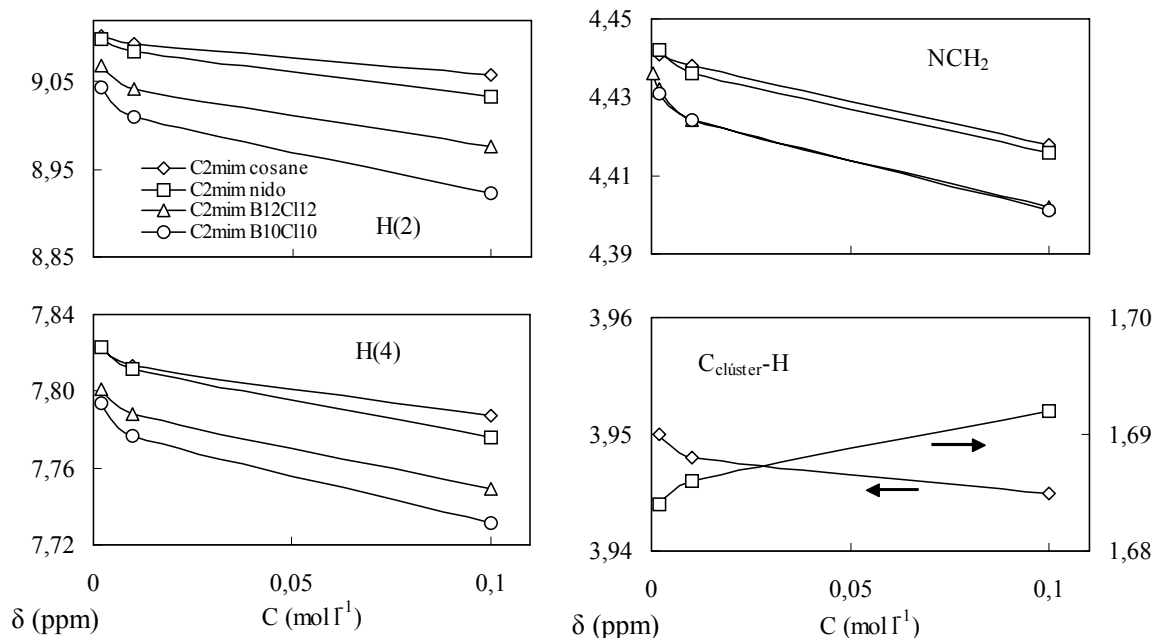
**Taula 2.14.** Desplaçaments químics de  $^1\text{H}$  (ppm) de sals de  $[\text{C}_2\text{mim}]^+$  en solucions d'acetona- $\text{d}_6$  a diferents concentracions i desplaçaments deguts a l'augment de concentració (ppm).

$[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$ (C2mim nido)								
C (mol $\Gamma^{-1}$ )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> terminal	C <sub>clúster</sub> -H	B-H-B
0.002	9.099	7.823	7.750	4.442	4.097	1.586	1.684	-2.870
0.01	9.085	7.812	7.742	4.436	4.094	1.584	1.686	-2.879
0.1	9.033	7.776	7.708	4.416	4.071	1.579	1.692	-2.895
$\Delta\delta$	-0.066	-0.047	-0.042	-0.026	-0.026	-0.007	0.008	-0.025

$[\text{C}_2\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ (C2mim cosane)							
C (mol $\Gamma^{-1}$ )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> terminal	C <sub>clúster</sub> -H
0.002	9.102	7.823	7.752	4.441	4.096	1.588	3.950
0.01	9.093	7.813	7.744	4.438	4.093	1.587	3.948
0.1	9.058	7.787	7.717	4.418	4.074	1.581	3.945
$\Delta\delta$	-0.044	-0.036	-0.035	-0.023	-0.022	-0.007	-0.005

$[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ (C2mim B12Cl12)						
C (mol $\Gamma^{-1}$ )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> terminal
0.0004	9.085	7.813	7.743	4.436	4.092	1.583
0.002	9.069	7.801	7.735	4.432	4.085	1.582
0.01	9.041	7.788	7.719	4.424	4.079	1.582
0.1	8.976	7.749	7.681	4.402	4.063	1.577
$\Delta\delta$	-0.093	-0.052	-0.054	-0.030	-0.022	-0.005

$[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (C2mim B10Cl10)						
C (mol $\Gamma^{-1}$ )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> terminal
0.002	9.043	7.794	7.723	4.431	4.082	1.578
0.01	9.010	7.777	7.708	4.424	4.076	1.577
0.1	8.922	7.731	7.662	4.401	4.058	1.569
$\Delta\delta$	-0.121	-0.063	-0.061	-0.030	-0.024	-0.009



**Gràfic 2.4.** Representació de desplaçaments químics d'alguns protons de les sals de  $[\text{C}_n\text{mim}]^+$  respecte la concentració en acetona- $\text{d}_6$ .

## 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

**Taula 2.15.** Desplaçaments químics de  $^1\text{H}$  (ppm) de  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  i  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  en solucions de  $\text{CDCl}_3$  a diferents concentracions i desplaçaments deguts a l'augment de concentració (ppm).

$[\text{C}_4\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$ (C4mim nido)								
C (mol $\Gamma^{-1}$ )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> terminal	C <sub>clúster</sub> -H	B-H-B
0.0003	8.854	7.207	7.207	4.225	4.009	0.998	2.007	-2.743
0.003	8.796	7.233	7.227	4.218	4.002	0.995	1.992	-2.747
0.015	8.726	7.264	7.264	4.213	3.995	0.992	1.974	-2.753
0.03	8.681	7.286	7.286	4.205	3.985	0.981	1.954	-2.770
$\Delta\delta$	-0.128	0.057	0.057	-0.012	-0.014	-0.006	-0.033	-0.027

$[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$ (C14mim nido)								
C (mol $\Gamma^{-1}$ )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> terminal	C <sub>clúster</sub> -H	B-H-B
0.002	8.823	7.214	7.214	4.205	4.000	0.879	1.991	-2.730
0.01	8.748	7.242	7.242	4.198	3.991	0.876	1.967	-2.760
0.1	8.643	7.321	7.298	4.188	3.976	0.867	1.924	-2.790
$\Delta\delta$	-0.180	0.107	0.084	-0.017	-0.024	-0.012	-0.067	-0.060

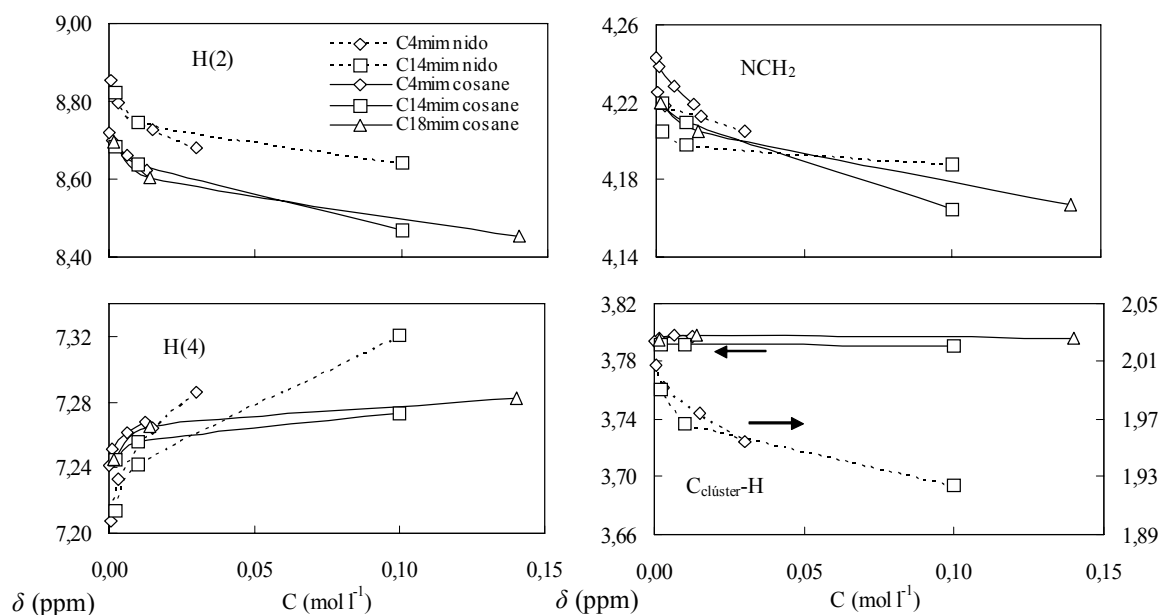
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ (C4mim cosane)								
C (mol $\Gamma^{-1}$ )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> terminal	C <sub>clúster</sub> -H	
0.000126	8.720	7.241	7.241	4.243	4.029	1.001	3.794	
0.00126	8.699	7.251	7.251	4.238	4.026	0.999	3.796	
0.0063	8.662	7.261	7.261	4.228	4.018	0.997	3.798	
0.0126	8.624	7.268	7.268	4.219	4.009	0.994	3.797	
$\Delta\delta$	-0.058	0.020	0.020	-0.015	-0.011	-0.004	0.004	

$[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ (C14mim cosane)								
C (mol $\Gamma^{-1}$ )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> terminal	C <sub>clúster</sub> -H	
0.002	8.684	7.245	7.245	4.220	4.021	0.879	3.792	
0.01	8.637	7.256	7.256	4.210	4.012	0.881	3.792	
0.1	8.469	7.273	7.273	4.165	3.965	0.866	3.791	
$\Delta\delta$	-0.215	0.028	0.028	-0.055	-0.056	-0.013	-0.001	

$[\text{C}_{18}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ (C18mim cosane)								
C (mol $\Gamma^{-1}$ )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> terminal	C <sub>clúster</sub> -H	
0.0014	8.697	7.245	7.240	4.220	4.022	0.877	3.795	
0.014	8.605	7.265	7.259	4.205	4.009	0.881	3.798	
0.14	8.452	7.282	7.282	4.167	3.969	0.871	3.796	
$\Delta\delta$	-0.245	0.037	0.042	-0.053	-0.053	-0.006	0.001	



**Gràfic 2.5.** Representació de desplaçaments químics d'alguns protons de  $[\text{C}_n\text{mim}][\mathbf{34}]$  i  $[\text{C}_n\text{mim}][\mathbf{2}]$  respecte la concentració en  $\text{CDCl}_3$ .

### 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

oposat pels hidrògens de la cara oberta  $C_2B_3$  de l'anió **[2]**<sup>-</sup>. Els desplaçaments químics de l'hidrogen pont B-H-B i de  $C_{\text{clúster}}\text{-H}$  es troben aproximadament 0.15 i 0.3 ppm a camp més baix respectivament, quan es canvia d'acetona- $d_6$  a  $CDCl_3$ .

La variació d'aquests desplaçaments químics amb la concentració, tant en acetona- $d_6$  com en  $CDCl_3$ , també ha estat molt informativa. En acetona- $d_6$  s'han enregistrat espectres per les sals  $[C_2\text{mim}]_nX$ , on  $[X]^{n-} = [\mathbf{34}]^-$ , **[2]**<sup>-</sup>, **[35]**<sup>2-</sup> i **[36]**<sup>2-</sup> (Taula 2.14 i Gràfic 2.4). A primer cop d'ull destaca que totes les ressonàncies dels hidrògens del catió experimenten desplaçaments a freqüència baixa en augmentar la concentració. Independentment de l'anió, l'efecte decreix segons l'ordre:  $H(2) > H(4) \approx H(5) > NCH_2 \approx NCH_3 > NCH_2CH_3$ . Una possible explicació és que els parells iònics formats s'apilarien segons el model proposat a la Figura 2.24. L'apilament es dona preferentment per les posicions C(2), però hi ha un cert desordre orientacional, de manera que totes les posicions s'hi veuen afectades. Aquest comportament és similar al de  $[C_2\text{mim}][NTf_2]$ .<sup>16</sup>

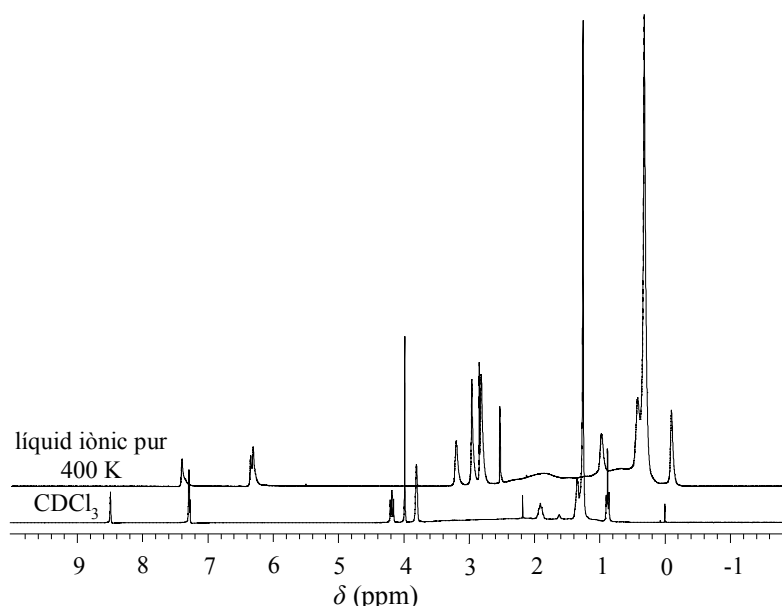
La menor solvatació a concentracions altes podria afeblir els enllaços d'hidrogen, la qual cosa reforçaria aquest efecte apantallant. Les ressonàncies dels àtoms d'hidrogen dels clústers també depenen de la concentració. A  $[C_2\text{mim}][\mathbf{34}]$ , l'efecte sobre  $C_{\text{clúster}}\text{-H}$  és el mateix que sobre els protons del catió, però amb petits canvis. Els desplaçaments de B-H-B a  $[C_2\text{mim}][\mathbf{2}]$  —el protó coordinat als bors de la cara oberta— també decreixen amb l'increment de concentració, però el comportament observat per  $C_{\text{clúster}}\text{-H}$  és l'oposat, tot i que en molta menor mida.

En solució de  $CDCl_3$  s'han analitzat mostres de  $[C_n\text{mim}][\mathbf{34}]$  i  $[C_n\text{mim}][\mathbf{2}]$  en funció de la concentració. Malauradament, la baixa solubilitat de  $[C_n\text{mim}]_2[\mathbf{35}]$ ,  $[C_n\text{mim}]_2[\mathbf{36}]$  i  $[C_n\text{mim}]_2[\mathbf{32}]$  en aquest dissolvent ha impedit ampliar aquestes investigacions a tota la sèrie d'anions. No obstant, existeix una clara diferència pel que fa a les ressonàncies dels hidrògens del catió, doncs H(4) i H(5) experimenten desplaçaments oposats als observats en acetona- $d_6$ , és a dir, a camp baix, en augmentar la concentració (Taula 2.15 i Gràfic 2.5). En quant a la resta de protons de  $[C_n\text{mim}]^+$ , mostren desplaçaments a camp alt, com en acetona- $d_6$ , però molt més grans per H(2). Una situació similar és la que es va descriure per  $[C_2\text{mim}]X$  ( $X = \text{halur}$ ) en  $CD_2Cl_2$ , que va ser interpretada com un apilament  $\pi$  de parells iònics a través de les posicions C(2) de l'anell (Figura 2.24).<sup>3</sup> En aquest model, H(4) i H(5) restarien fora dels cons apantallants dels anells veïns i es veurien afectats només per l'enfortiment dels enllaços d'hidrogen, que explicaria els desplaçaments químics a camp baix a altes concentracions.<sup>3, 16</sup> No s'aprecien canvis destacables pel que fa a les ressonàncies de  $C_{\text{clúster}}\text{-H}$  a  $[C_n\text{mim}][\mathbf{34}]$ . En canvi, els desplaçaments químics de  $C_{\text{clúster}}\text{-H}$  i

### 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

B-H-B a  $[C_2mim][2]$  es mouen a camp alt en augmentar la concentració. Això pot indicar proximitat entre la cara oberta de l'anió *nido* i el pla molecular de l'anell d'imidazoli.

Com a complement a les mesures en solució, els espectres de RMN dels líquids iònics purs poden ajudar a determinar l'estructura que anions i cations adopten en la fase líquida. S'han enregistrat espectres de  $^1H$  de  $[C_{14}mim][34]$  i  $[C_{12}mim][2]$  de mostres sense dissolvent entre 300 i 400 K. Els desplaçaments químics no presenten variacions significatives en funció de la temperatura. Les dades han estat preses dels espectres a 400 K, doncs els senyals a temperatures més baixes pateixen eixamplaments, possiblement degut a la major viscositat. Les mostres es van introduir en un tub capil·lar, immers en un dissolvent deuterat, utilitzat com a referència externa.

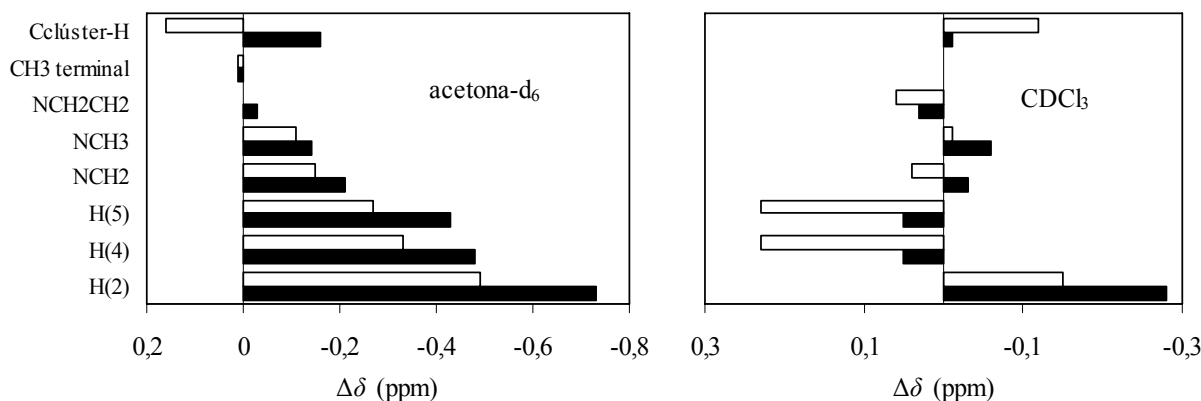


**Figura 2.25.** Comparació dels espectres de RMN de  $^1H$  de  $[C_{14}mim][34]$  en  $CDCl_3$  i sense dissolvent. Tot l'espectre del líquid pur està aproximadament 1 ppm desplaçat a camp alt, tot i que cada protó es desplaça de forma diferent. El desplaçament global pot ser degut a una superior susceptibilitat magnètica del líquid iònic, que provocaria un apantallament a tota la mostra.

Si aquests espectres se superposen als obtinguts en solució, es pot veure clarament un considerable desplaçament de tots els senyals a camp alt (veure l'exemple de la Figura 2.25). Un possible origen d'aquest fenomen és la diferent susceptibilitat magnètica dels líquids: els camps magnètics efectius que els nuclis senten al dissolvent de referència i a la mostra no són iguals, donant lloc al desplaçament global observat. En casos com aquest, amb referència externa, no és possible corregir aquest fet.<sup>23</sup> S'ha pres com a aproximació que els hidrògens dels metils terminals tenen el mateix desplaçament químic tant en els

### 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

líquids purs com en solució  $10^{-2}$  M en  $\text{CDCl}_3$ , doncs els efectes de solvatació sobre aquests nuclis poden ser menyspreables.



**Gràfic 2.6.** Variacions dels desplaçaments químics de  $^1\text{H}$  de  $[\text{C}_{14}\text{mim}][\mathbf{34}]$  (barres negres) i  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\mathbf{2}]$  (barres blanques) mesurats com a líquids purs en relació a solucions  $10^{-2}$  M en acetona- $d_6$  i  $\text{CDCl}_3$ .  $\Delta\delta = \delta(\text{líquid iònic pur}) - \delta(\text{solució})$ , donats en ppm. En absència de referència interna, s'ha aproximat  $\Delta\delta$  dels metis terminals del catió, en el cas  $\delta(\text{líquid iònic pur}) - \delta(\text{solució } 10^{-2} \text{ M en } \text{CDCl}_3)$  a 0.00 ppm.

El Gràfic 2.6 mostra les variacions dels desplaçaments químics,  $\Delta\delta$  ( $\Delta\delta = \delta(\text{líquid iònic pur}) - \delta(\text{solució } 10^{-2} \text{ M})$ ) en ppm, per alguns àtoms d'hidrogen de  $[\text{C}_{14}\text{mim}][\mathbf{34}]$  i  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\mathbf{2}]$ , tant per solucions d'acetona- $d_6$  com de  $\text{CDCl}_3$ . Si es comparen aquests resultats amb els de la dependència en funció de la concentració, es fa palès un clar paral·lelisme. Els desplaçaments químics dels líquids iònics purs respecte les solucions  $10^{-2}$  M en acetona- $d_6$  (Gràfic 2.6, esquerra) són clarament a camp alt per tots els àtoms d'hidrogen, excepte per  $\text{C}_{\text{clúster-H}}$  de l'aníó *nido* [2]. Aquesta tendència té correlació amb les corbes de desplaçaments químics en funció de la concentració (veure Gràfic 2.4). Per tant, el model estructural proposat abans pot ser extrapolat a la situació límit d'absència de dissolvent. Els grans desplaçaments a camp alt en els líquids purs poden respondre a que els enllaços d'hidrogen són més intensos en solució d'acetona, i/o a l'apantallament causat per un apilament  $\pi$  més íntim –amb la única excepció de  $\text{C}_{\text{clúster-H}}$  a l'aníó [2].

Si es comparen les ressonàncies dels líquids purs amb les dissolucions  $10^{-2}$  M en  $\text{CDCl}_3$  (Gràfic 2.6, dreta), la correlació també es dona amb les mesures en funció de la concentració (veure Gràfic 2.5). Els desplaçaments químics de H(2) es mouen a camp alt, mentre que els de H(4) i H(5) es mouen a camp baix, resultats que concorden amb el model proposat abans, en què els parells iònics s'apilen per les posicions C(2) dels anells aromàtics (veure Figura 2.24). En el líquid pur, cations i anions també formarien agregats mitjançant apilament  $\pi$ , però amb contactes més curts, com calia esperar. H(2) restaria preferentment



### 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

dintre dels cons apantallants dels anells veïns, mentre que H(4) i H(5) se situarien fora i únicament sentirien l'efecte de les interaccions d'hidrogen, mostrant així els desplaçaments a camp baix observats. La influència sobre els protons alquílics és molt petita, suggerint l'absència d'interaccions destacables. La notòria correlació líquid – solució s'estén als hidrògens dels anions. Per  $C_{\text{clúster-H}}$  i B-H-B a  $[C_{12}\text{mim}][\mathbf{2}]$ , els desplaçaments a camp alt experimentats en augmentar la concentració en  $\text{CDCl}_3$  també poden ser extrapolats als trobats en els líquids iònics sense dissolvent. Això pot ser explicat per l'existència de contactes curts entre la cara oberta de l'anió *nido* i el pla de l'anell d'imidazoli en l'estructura líquida de  $[C_n\text{mim}][\mathbf{2}]$ . Totes aquestes dades suggereixen que entre solucions concentrades i els líquids iònics purs no existeixen grans canvis estructurals i que hi ha un elevat nivell d'ordenació local en els líquids purs.

L'efecte de l'anió en la variació dels desplaçaments és més evident quan es comparen les solucions en  $\text{CDCl}_3$  i els líquids iònics purs, doncs és un dissolvent amb poca tendència a formar enllaços d'hidrogen i és d'esperar que interfereixi menys en les interaccions catió – anió. Mentre que per  $[C_{14}\text{mim}][\mathbf{34}]$  només s'observen desplaçaments destacables a camp alt per H(2), els protons H(4) i H(5) de  $[C_{12}\text{mim}][\mathbf{2}]$  experimenten desplaçaments a camp baix al líquid sense dissolvent. L'anió  $[\mathbf{2}]^-$  és més bàsic que  $[\mathbf{34}]^-$ , i per tant, un millor acceptor en enllaços d'hidrogen, provocant els desplaçaments a camp baix de H(4) i H(5). Això, unit al desplaçament a camp alt de  $C_{\text{clúster-H}}$ , indica que a  $[C_{12}\text{mim}][\mathbf{2}]$  existirien interaccions més fortes que a  $[C_{14}\text{mim}][\mathbf{34}]$ , tant enllaços d'hidrogen com contactes catió – anió a través del pla de l'anell aromàtic. Això pot suposar un augment de l'energia reticular en el primer cas, cosa que pot relacionar-se amb la gran diferència en els punts de fusió d'ambdues sals ( $\sim 100$  °C).

En resum, l'estructura del líquid iònic depèn fortament dels anions presents, en funció de la seva basicitat.  $[7,8\text{-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$  ( $[\mathbf{2}]^-$ ) és més bàsic i pot establir interaccions tant amb el sistema  $\pi$  com amb els protons àcids del catió. Els enllaços d'hidrogen serien més febles a  $[C_n\text{mim}][\mathbf{34}]$ , degut a la menor densitat de càrrega d'aquest anió. La relació estructura – basicitat de l'anió coincideix amb els estudis de difracció de neutrons de sals d'1,3-dimetilimidazoli,<sup>25</sup> que demostren que si decreix la densitat electrònica de l'anió, aquest mostra més tendència a associar-se amb el sistema  $\pi$  que amb els protons àcids. A més, per les nostres sals, és d'esperar que l'ordre local es mantingui en gran mida en fondre, com s'ha trobat per altres líquids iònics.<sup>25, 26</sup> Dels nostres estudis de RMN se'n dedueix que aquest ordre local és parcialment retingut entre els agregats formats en solucions concentrades i els líquids purs.

## 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

### 2.3.3.2 Espectroscòpia d'infraroig

La presència d'interaccions d'hidrogen, tot i que molt febles, entre els àtoms d'hidrogen àcids de l'anell d'imidazoli i els clústers de bor aniònics, ha quedat demostrada gràcies a les dades de RMN presentades a la secció anterior. L'espectroscòpia vibracional permet quantificar la força dels enllaços d'hidrogen, a partir de les freqüències de tensió dels enllaços C-H aromàtics. Com més alta sigui la freqüència, més fort és l'enllaç C-H i, per

**Taula 2.16.** Absorcions en els espectres d'infraroig per sobre de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , corresponents a les tensions d'enllaç C-H ( $\text{cm}^{-1}$ ). Mostres preparades com a pastilles de KBr. i, intensa; m, mitja; f, feble.

	$\nu\text{C(4)-H}$ $\nu\text{C(5)-H}$		$\nu\text{C(2)-H}$		$\nu\text{C}_{\text{cluster-H}}$
[C <sub>2</sub> mim][ <b>34</b> ]	3157 (m)		3096 (m)		3034 (m)
[C <sub>4</sub> mim][ <b>34</b> ]	3159 (i)	3148 (i)	3115 (m)	3099 (m)	3038 (m)
[C <sub>6</sub> mim][ <b>34</b> ]	3159 (m)	3150 (m)	3115 (m)	3099 (f)	3040 (m)
[C <sub>8</sub> mim][ <b>34</b> ]	3159 (f)	3148 (m)	3114 (m)	3099 (f)	3040 (m)
[C <sub>10</sub> mim][ <b>34</b> ]	3159 (f)	3146 (i)	3115 (m)	3099 (f)	3040 (m)
[C <sub>12</sub> mim][ <b>34</b> ]	3159 (f)	3148 (m)	3117 (m)	3097 (m)	3040 (m)
[C <sub>14</sub> mim][ <b>34</b> ]	3159 (m)	3148 (m)	3117 (m)	3097 (f)	3040 (m)
[C <sub>16</sub> mim][ <b>34</b> ]	3165 (m)	3148 (f)	3107 (m)		3036 (m)
[C <sub>18</sub> mim][ <b>34</b> ]	3163 (m)	3146 (m)	3107 (m)		3036 (m)
[C <sub>2</sub> mim][ <b>2</b> ]	3162 (m)	3148 (m)	3119 (m)		3032 (f)
[C <sub>4</sub> mim][ <b>2</b> ]	3157 (m)	3146 (f)	3115 (m)		3032 (f)
[C <sub>6</sub> mim][ <b>2</b> ]	3160 (m)	3146 (f)	3119 (m)		3032 (f)
[C <sub>8</sub> mim][ <b>2</b> ]	3159 (m)	3146 (f)	3119 (m)		3028 (f)
[C <sub>10</sub> mim][ <b>2</b> ]	3159 (m)	3148 (f)	3121 (m)		3028 (f)
[C <sub>12</sub> mim][ <b>2</b> ]	3159 (m)	3148 (f)	3121 (m)		3028 (f)
[C <sub>14</sub> mim][ <b>2</b> ]	3159 (m)	3148 (f)	3121 (m)		3025 (f)
[C <sub>16</sub> mim][ <b>2</b> ]	3159 (m)	3148 (f)	3121 (m)		3028 (f)
[C <sub>18</sub> mim][ <b>2</b> ]	3159 (m)	3148 (f)	3121 (m)		3028 (f)
[C <sub>2</sub> mim] <sub>2</sub> [ <b>36</b> ]	3165 (m)	3151 (i)	3119 (m)	3103 (f)	-
[C <sub>16</sub> mim] <sub>2</sub> [ <b>36</b> ]	3159 (m)		3119 (m)		-
[C <sub>18</sub> mim] <sub>2</sub> [ <b>36</b> ]	3157 (m)		3119 (m)		-
[C <sub>2</sub> mim] <sub>2</sub> [ <b>35</b> ]	3165 (i)	3150 (m)	3117 (m)		-
[C <sub>8</sub> mim] <sub>2</sub> [ <b>35</b> ]	3157 (i)		3117 (m)		-
[C <sub>10</sub> mim] <sub>2</sub> [ <b>35</b> ]	3159 (m)		3115 (m)		-
[C <sub>16</sub> mim] <sub>2</sub> [ <b>35</b> ]	3155 (m)		3119 (m)		-
[C <sub>18</sub> mim] <sub>2</sub> [ <b>35</b> ]	3165 (m)		3119 (f)		-

## 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

tant, més febles seran els enllaços d'hidrogen. La Taula 2.16 mostra les freqüències de vibració per sobre de  $3000\text{ cm}^{-1}$  de les nostres sals, enregistrades en pastilles de KBr. També van ésser enregistrats espectres dels compostos líquids a temperatura ambient [ $C_n\text{mim}$ ][**34**] ( $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$  i  $14$ ) en forma de pel·lícules sobre discs de NaCl, sense apreciar-se variacions destacables en la posició de les bandes.

Les bandes d'absorció de més alta freqüència trobades en els espectres d'absorció d'infraroig de les sals d'imidazoli presentades són assignades a les tensions C(4)-H i C(5)-H. Sovint es distingeixen dues bandes diferenciades, que apareixen entre  $3165$  i  $3146\text{ cm}^{-1}$  per totes les sals, valors comparables als publicats per sals d'imidazoli amb els anions [*closo*- $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$ ]<sup>5</sup>, [*1-R-closo*- $\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}$ ]<sup>7</sup> i superiors als dels corresponents halurs ( $3137 - 3133\text{ cm}^{-1}$ , que indiquen enllaços d'hidrogen més intensos).<sup>27</sup> El petit rang de freqüències suggereix que les interaccions C-H amb els diferents anions varien de manera molt minsa.

A continuació, s'observen les bandes corresponents a les tensions C(2)-H de l'anell d'imidazoli. El carboni de la posició 2, unit a ambdós nitrògens, és el menys ric en electrons. Per tant, l'hidrogen unit a ell és més àcid i més susceptible a establir interaccions C-H...X. El rang de freqüències és  $3121 - 3096\text{ cm}^{-1}$ . Aquests valor indiquen la feblesa de les esmentades interaccions, doncs en els corresponents halurs les bandes són desplaçades considerablement a freqüències baixes.<sup>27</sup>

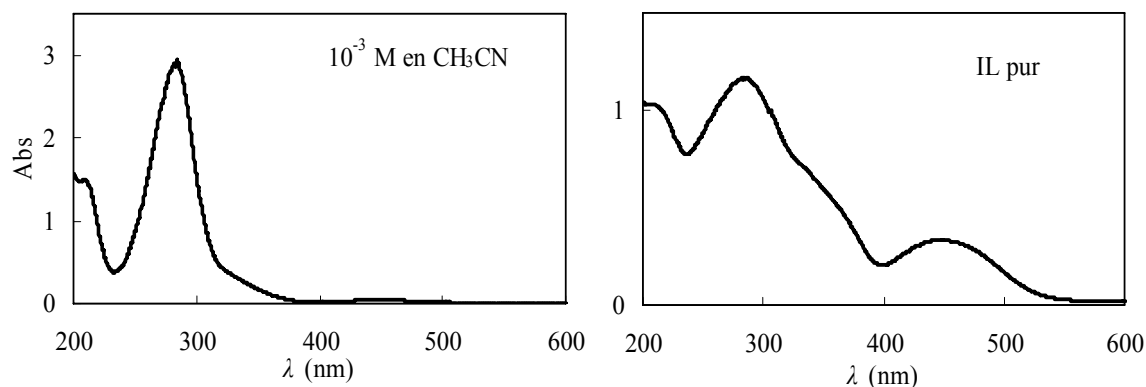
Els espectres de les sals amb els anions [**2**]<sup>-</sup> i [**34**]<sup>-</sup> també mostren les corresponents bandes d'absorció relacionades amb les tensions d'enllaç C-H. Per l'anió *nido* [**2**]<sup>-</sup> aquesta vibració queda reflectida en bandes de baixa intensitat entre  $3032$  i  $3025\text{ cm}^{-1}$ , mentre que pel cobaltabisdicarbollur [**34**]<sup>-</sup> les absorcions són més intenses i lleugerament més energètiques ( $3040 - 3034\text{ cm}^{-1}$ ). D'altra banda, les tensions d'enllaç B-H per aquests anions es mostren com a bandes intenses en el rang  $2600 - 2500\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.3.3 Espectroscòpia electrònica

S'han enregistrat espectres d'absorció UV-visible de [ $C_{12}\text{mim}$ ][**34**], tant en solució com en forma de líquid pur, entre  $200$  i  $600\text{ nm}$ . A la Taula 2.17 es mostren els màxims d'absorció i els coeficients d'extinció molar per solucions  $10^{-3}\text{ M}$  en acetonitril i en diclorometà, així com del líquid sense dissolvent. La concentració molar del líquid pur ha estat calculada a partir de la dada de densitat a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Als espectres es poden distingir tres bandes principals, amb petites variacions en la seva posició (Gràfic 2.7). Al voltant de  $210\text{ nm}$  s'observa una espalla, coincident amb el valor conegut d'absorció del catió imidazoli.<sup>28</sup>

### 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

La banda més intensa es troba prop de 287 nm i, per últim, a la regió visible hi ha un màxim menys intens cap a 447 nm. Aquestes dues darreres absorpcions són degudes a transicions electròniques de l'anió [34]<sup>29, 30</sup>. També s'intueix una espatlla per sobre de 300 nm, atribuïda també al cobaltabisdicarbollur.<sup>29</sup> No obstant, s'ha de tenir en compte que els líquids iònics basats en cations imidazoli amb petites traces d'impureses, sovint mostren una cua d'absorció, inclús estenent-se per sobre de 400 nm.<sup>31</sup> A l'espectre de la mostra sense dissolvent no s'aprecien canvis significatius en la posició dels màxims en relació a les mostres en solució, però sí en els coeficients d'extinció molar, que són molt menors. Per la banda de 287 nm,  $\epsilon$  decreix de  $\sim 30000$  a  $\sim 600$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, mentre que per la banda de 447 nm, ho fa de 400 – 500 a 176 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.



**Gràfic 2.7.** Espectres d'absorció UV-visible de [C<sub>12</sub>mim][34] en solució d'acetoni-tril i del líquid pur.

**Taula 2.17.** Màxims d'absorció i coeficients d'extinció molar de [C<sub>12</sub>mim][34] en diferent dissolvents (10<sup>-3</sup> M, cubetes de quars d'1 mm de camí òptic) i sense dissolvent (cubetes de quars de 10 μm de camí òptic).

	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
diclorometà	289	31133
	446	512
acetoni-tril	285	29370
	448	410
líquid iònic pur	286	621
	447	176

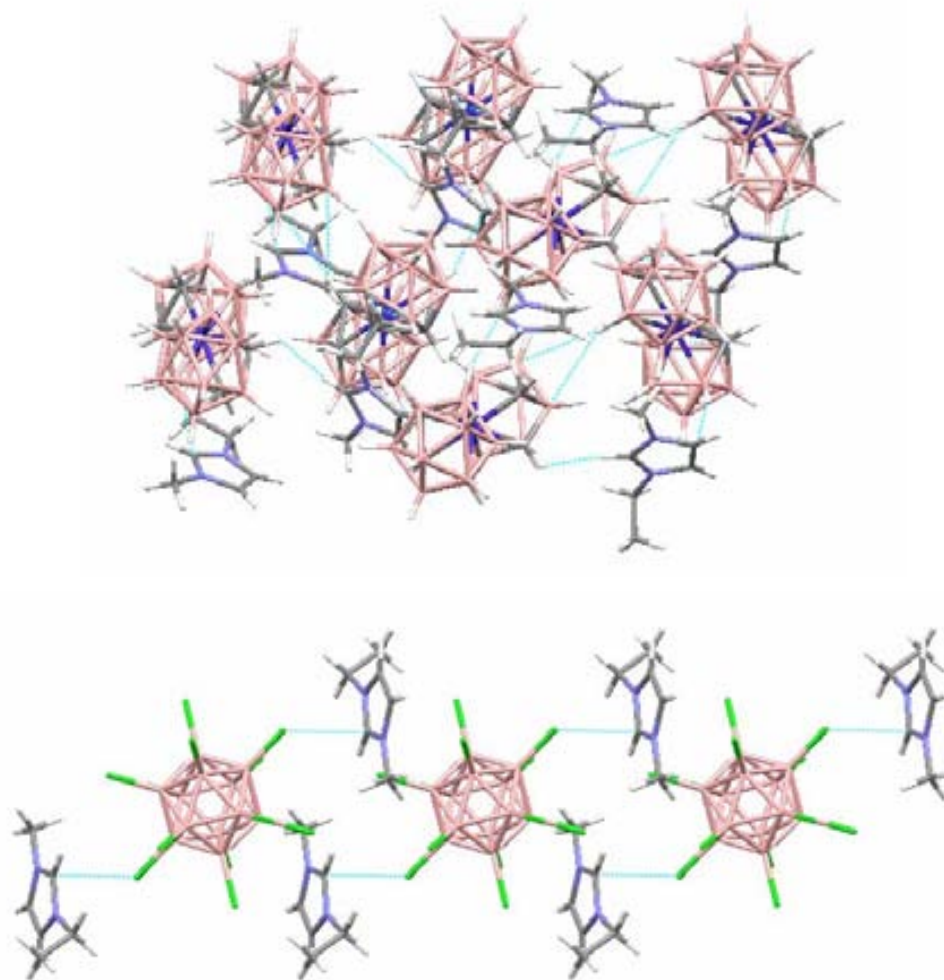
#### 2.3.4 Estructures cristal·lines

En aquest treball han estat resoltes les estructures cristal·lines de quatre sals d'imidazoli: [C<sub>2</sub>mim][34], [C<sub>2</sub>mim]<sub>2</sub>[35], [C<sub>14</sub>mim][2] i [C<sub>18</sub>mim][34]. Per l'estudi de les interaccions fortes s'han considerat únicament els contactes més curts que la suma dels radis de Van der Waals menys 0.2 Å.

### 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

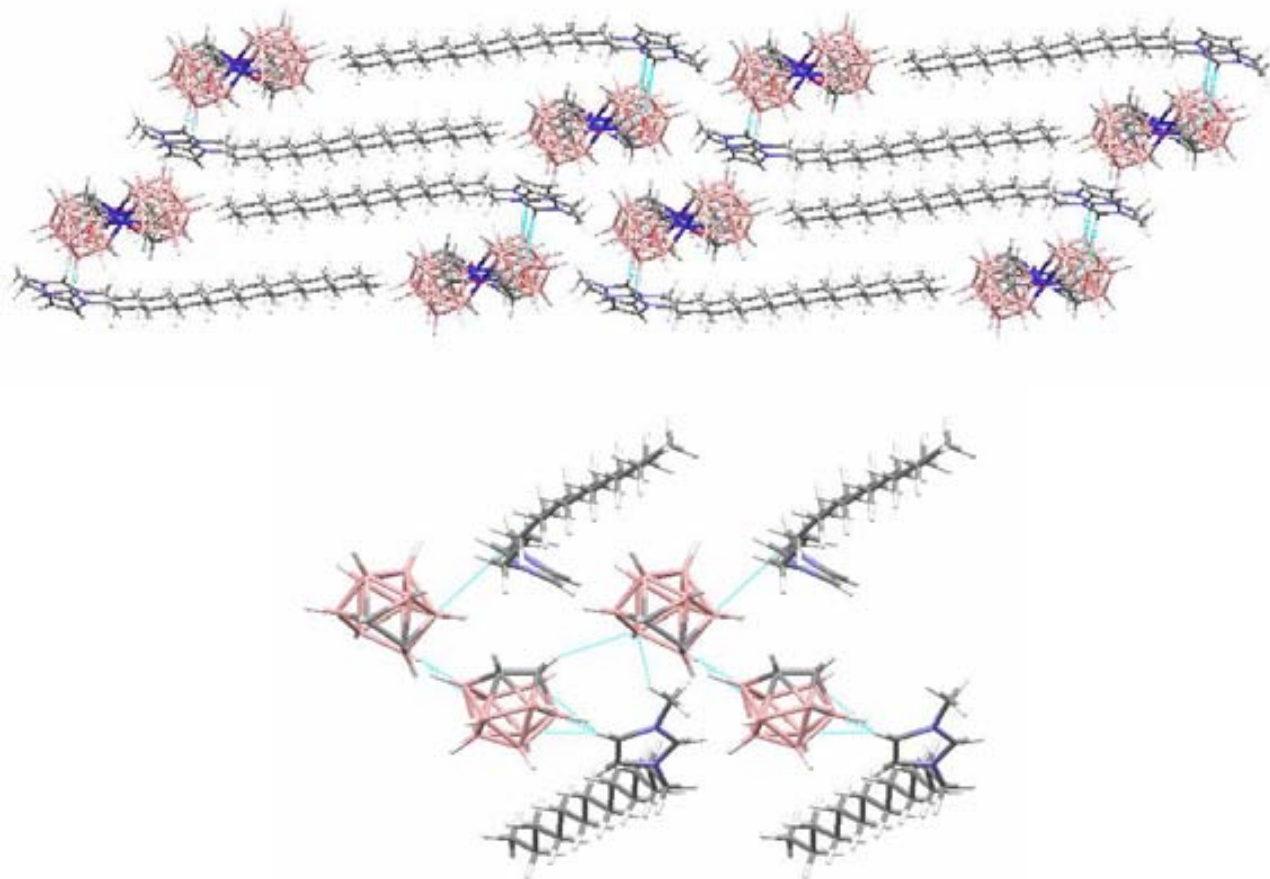
A la Figura 2.26 es mostren dues perspectives de l'apilament present en els monocristalls de les sals d'1-etil-3-metilimidazoli. A l'estructura cristal·lina de  $[\text{C}_2\text{mim}][\mathbf{34}]$  cada catió és coordinat per un màxim de tres anions, mentre que cada anió interacciona amb un anió i un o dos cations. La sal amb el clúster dianiònic perhalogenat mostra una periodicitat molt marcada, on les unitats de  $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\mathbf{35}]$  es van repetint al llarg de l'eix cristal·logràfic  $c$ . S'observen interaccions fortes entre àtoms de clor i àtoms C(2) dels anells d'imidazoli.

Les sals amb cations de cadena alquíllica més llarga cristal·litzen en forma de bicapes (Figura 2.27). En el cas de  $[\text{C}_{18}\text{mim}][\mathbf{34}]$  els anions interaccionen entre sí (al llarg de l'eix cristal·logràfic  $a$ ) i amb els anells carregats positivament dels cations, mentre que els restes alquíllics s'apilen de forma alternada. Aquest tipus d'ordenació en capes també es dona en la xarxa cristal·lina de  $[\text{C}_{14}\text{mim}][\mathbf{2}]$ . Com calia esperar, donada la superior densitat de càrrega



**Figura 2.26.** Representacions de l'apilament cristal·lí de  $[\text{C}_2\text{mim}][\mathbf{34}]$  (dalt) i de  $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\mathbf{35}]$  (baix). Blanc = H, rosa = B, gris = C, blau clar = N, blau intens = Co, verd = Cl. Els contactes més curts que la suma dels radis de Van der Waals menys  $0.2 \text{ \AA}$  es troben representats com a línies de punts blaves.

## 2.3 Clústers de bor en líquids iònics



**Figura 2.27.** Representacions de l'apilament cristal·lí de  $[C_{18}mim][34]$  (dalt) i de  $[C_{14}mim][2]$ . (baix). Blanc = H, rosa = B, gris = C, balu clar = N, blau intens = Co. Els contactes més curts que la suma dels radis de Van der Waals menys  $0.2 \text{ \AA}$  es troben representats com a línies de punts blaves.

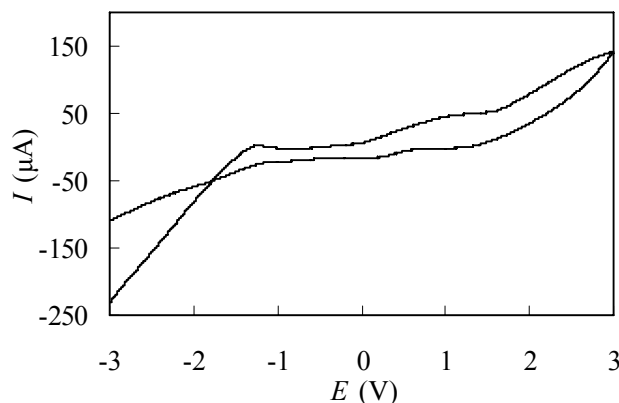
de l'anió *nido* [2]<sup>-</sup> respecte el cobaltabisdicarbollur [34]<sup>+</sup>, el nombre d'interaccions anió-anió i catió-anió destacables és molt major en el primer cas.

### 2.3.5 Estabilitat electroquímica

L'activitat redox del líquid iònic a temperatura ambient  $[C_{12}mim][34]$  ha estat investigada per voltamperometria cíclica, fent servir una mostra desoxigenada a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Els potencials s'han enregistrat en un fil de plata com a elèctrode de referència. Els elèctrodes de treball i auxiliar han estat construïts amb fils de platí. Tot i tenir un complex metàl·lic en la seva composició, la mostra presenta una finestra electroquímica força àmplia ( $\sim 3.1 \text{ V}$ , Gràfic 2.8). Aquest resultat és comparable amb les dades trobades a la literatura,<sup>29, 30</sup> tot i que els potencials no poden ser comparats, pels diferents elèctrodes de referència emprats. La oxidació comença per sobre de  $1.3 \text{ V}$  i és atribuïble al parell redox reversible

## 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

Co(III)/Co(IV). L'inici de la reducció es dona prop de -1.8 V, i molt probablement està relacionat amb el parell redox, també reversible, Co(II)/Co(III). En absència d'anions susceptibles d'ésser reduïts, la reducció d'altres sals d'imidazoli sol involucrar el catió.<sup>16, 20</sup>



**Gràfic 2.8.** Voltamperograma cíclic de [C<sub>12</sub>mim][34]. Els potencials s'han mesurat a 80 °C en un fil de plata com a elèctrode de referència. S'han emprat fils de platí com a elèctrodes de treball i auxiliar. La velocitat d'escombrat ha estat fixada en 100 mV s<sup>-1</sup>.

Per tant, les sals d'imidazoli amb l'anió [34]<sup>-</sup> tenen una finestra electroquímica més estreta que la d'alguns dels líquids iònics més estudiats.<sup>6</sup> No obstant, cal remarcar que la resistència d'aquest anió a la reducció és bastant elevada. Rojo *et. al.* van associar aquest fenomen a la presència dels lligands derivats de clústers de bor en complexos tipus sandvitx, que provoca un enriquiment electrònic del centre metàl·lic.<sup>29</sup>

### 2.3.6 Bibliografia

- (1) R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 1642; M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. M. Garrett, D. A. Owen, S. G. Schwerin, F. N. Tebbe, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 862.
- (2) M. Deetlefs, K. R. Seddon, *Green Chem.*, **2003**, *5*, 181; J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 1263; P. J. Dyson, M. C. Grossel, N. Srinivasan, T. Vine, T. Welton, D. J. Williams, A. J. P. White, T. Zigras, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3465.
- (3) A. G. Avent, P. A. Chaloner, M. P. Day, K. R. Seddon, T. Welton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3405.
- (4) C. J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A. J. Robertson, Y. H. Zhou, *Green Chem.*, **2003**, *5*, 143.
- (5) A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7264.
- (6) *Ionic Liquids in Synthesis*, ed. P. Wasserscheid, T. Welton, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2003**.
- (7) B. Ronig, I. Pantenburg, L. Wesemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 319.
- (8) C. Masalles, S. Borros, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1199; V. David, C. Viñas, F. Teixidor, *Polymer*, **2006**, *47*, 4694.
- (9) C. Masalles, J. Llop, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 826.

### 2.3 Clústers de bor en líquids iònics

- (10) J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2133.
- (11) C. J. Bowlas, D. W. Bruce, K. R. Seddon, *Chem. Commun.*, **1996**, 1625; C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 2627.
- (12) A. E. Bradley, C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. Johnston, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 629.
- (13) K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 4148.
- (14) J. E. Gordon, G. N. SubbaRao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 7445.
- (15) I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguene, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13427.
- (16) P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1168.
- (17) J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.*, **2001**, *3*, 156; H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta*, **2000**, *357*, 97.
- (18) W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 159.
- (19) A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 4603.
- (20) A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte, J. L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, *146*, 1687.
- (21) K. R. Harris, M. Kanakubo, L. A. Woolf, *J. Chem. Eng. Data*, **2006**, *51*, 1161; H. Shirota, E. W. Castner, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 21576; C. A. Angell, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 2627.
- (22) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **2000**, *39*, 3773.
- (23) R. K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pitman Books Limited, London, **1983**.
- (24) A. D. Headley, S. Kotti, J. Nam, K. Y. Li, *J. Phys. Org. Chem.*, **2005**, *18*, 1018; A. D. Headley, N. M. Jackson, *J. Phys. Org. Chem.*, **2002**, *15*, 52.
- (25) C. Hardacre, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, D. T. Bowron, A. K. Soper, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2003**, *15*, S159; M. Deetlefs, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, A. A. H. Padua, O. Sheppard, A. K. Soper, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 12055.
- (26) C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Bowron, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*, 273.
- (27) A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, Y. M. Tan, T. Welton, J. A. Zora, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 3467.
- (28) L. Ropel, L. S. Belveze, S. Aki, M. A. Stadtherr, J. F. Brennecke, *Green Chem.*, **2005**, *7*, 83.
- (29) I. Rojo, F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Chem.-Eur. J.*, **2003**, *9*, 4311.
- (30) M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, D. V. Howe, R. L. Pilling, A. D. Pitts, M. Reintjes, L. F. Warren, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 879.
- (31) A. Paul, P. K. Mandal, A. Samanta, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 9148; A. Paul, P. K. Mandal, A. Samanta, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *402*, 375; P. Nockemann, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *415*, 131.



### ***3. Conclusions***

### 3 Conclusions

- In this work, the quest for a synthetic strategy leading to the preparation of highly *B*-iodinated and *B*-methylated *ortho*-carborane (**1**) derivatives, previously started in our group, has been developed and completed. The sequential combination of nucleophilic and electrophilic processes has been stated as a good method for the total iodination of boron vertices. The hydrogen atoms bonded to C<sub>cluster</sub> in the per-*B*-iodinated derivative (**8**) exhibit strong acidity, and attempts to grow single crystals of this compound usually provide structures which include solvent molecules, participating in H-bonding with C<sub>cluster</sub>-H. Nevertheless, single crystals uniquely composed by **8** could be obtained from chloroform solutions.

- A parallel synthetic route was used in order to obtain the per-*B*-methylated compound. Unfortunately, this compound could not be isolated, since both, hydrogen and halogen demethylation processes readily take place once it is formed, as supported by <sup>11</sup>B NMR reaction monitoring. Spectral data and theoretical calculations suggest that *B*-bonded methyl groups are strongly electron withdrawing. A literature research has proven that this effect is general for all boron clusters. If the number of methyl groups attached to the boron vertices is increased, an additive built-up of the cluster only total charge is observed, which explains the lability of B-CH<sub>3</sub> bonds in these species.

- A new, solvent-free, fast, high yield and regioselective method for the electrophilic iodination of boron vertices in *ortho*-carboranes has been successfully developed. The regioselective introduction of one, two or four iodine atoms on the positions furthest removed from the cluster carbon atoms can be achieved by reaction of *ortho*-carborane and iodine in sealed tubes at high temperatures (compounds **12** – **14**). The unreacted elemental iodine is easily removed from the product by sublimation under reduced pressure. Therefore, this new method clearly improves the ones known so far in terms of waste minimization. The versatility of the method allowed the preparation of several 8,9,10,12-tetraiodinated derivatives several iodine- or organo-substituted *ortho*-carboranes (compounds **20** – **23**).

- Spectroscopic studies of all the iodinated derivatives of **1** reveal some aspects of the electronic effects originated by the B-I bonds in *ortho*-carboranes. <sup>1</sup>H NMR measurements show an additive downfield shift of C<sub>cluster</sub>-H, increasing 0.2 – 0.25 ppm with each *B*-iodine substitution. This observation clearly tracks the increase in acidity of these hydrogen atoms caused by iodination. Nevertheless, boron nuclei are shielded when bonded to iodine, based on <sup>11</sup>B NMR, which suggests that  $\pi$ -back donation could be inducing an increment in the electron density of boron. This effect is local, since only the *ipso* boron atom is clearly affected.

### 3 Conclusions

- A number of crystal structures of *B*-iodinated *ortho*-carborane derivatives have been obtained. It has been shown that the acidity of  $C_{\text{cluster}}\text{-H}$  of these species plays a key role in their crystal packings. The driving interactions in the crystal lattice are mainly  $C_{\text{cluster}}\text{-H}\cdots\text{I-B}$  type, because of two phenomena: (1) the polarization of B-I bonds, which enables iodine atoms to become good H-bond acceptors and (2) the mentioned strong acidity of  $C_{\text{cluster}}\text{-H}$ . In addition, highly iodinated derivatives tend to establish  $\text{I}\cdots\text{I}$  type contacts. The extreme case is that of **8**, with ten *exo*-cluster iodine atoms. Despite being the most acidic counterpart, the predominant interactions in its crystal lattice are not  $\text{H}\cdots\text{I}$ , but  $\text{I}\cdots\text{I}$  type, due to the bulkiness of the outer sphere of iodine atoms.

- The *ortho*-carborane cluster can be the core of multibranched dendrimeric molecules or arborols. A first approach to the synthesis of these unimolecular nanoparticles has been done by Kumada cross-coupling reaction of 8,9,10,12- $\text{I}_4\text{-}closo\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$  (**14**) with Grignard reagents. Using allylmagnesium chloride as the source of organic moieties, 8,9,10,12- $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_4\text{-}closo\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$  (**24**) was produced. Subsequent hydroboration/oxidation yields the corresponding compound with four terminal OH groups (**26**), ready for further functionalizations. These molecules keep their  $C_{\text{cluster}}\text{-H}$  vertices intact and able to introduce different substituents, participate in supramolecular assemblies *via* H-bonding or to link the cluster to surfaces.

- Reaction of **14** with phenylmagnesium chloride under Kumada conditions produces 8,10- $\text{Ph}_2\text{-}9,12\text{-I}_2\text{-}closo\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$  (**25**). The acidic  $C_{\text{cluster}}\text{-H}$  vertices are involved in strong  $\text{CH}/\pi$  intermolecular interactions in the crystal structure of **25**.

- The basic degradation process of **14** afforded the expected tetraiodinated *nido* anion  $[\text{1,5,6,10-I}_4\text{-}nido\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^-$  (**[30]**<sup>-</sup>). The acidity of the B-H-B bridging hydrogen of this anion, located over the  $\text{C}_2\text{B}_3$  open face, has been estimated by means of NMR experiments ( $\text{pK}_a$  near 5.5). It is noticeable that, as for the *closo* species, *B*-iodine substitution is responsible for the high acidity of the related *nido* anions.

- A new method for the synthesis of perhalogenated *closo*-borate dianions ( $[\text{closo-B}_n\text{X}_n]^{2-}$ ) is currently being developed. So far, three anions (**[31 – 33]**<sup>2-</sup>) have been prepared from trihaloboranes in one pot procedures.

- A systematic synthetic work has been done to provide a complete family of new ionic liquids, composed by 1-alkyl-3-methylimidazolium and tetraalkylphosphonium cations and different examples of anionic boron clusters. The latter include the cobaltabisdicarbollide anion **[34]**<sup>-</sup>, the *nido*-carborane anion **[2]**<sup>-</sup> and perhalogenated *closo*-borate dianions (**[32]**<sup>2-</sup>, **[35]**<sup>2-</sup> and **[36]**<sup>2-</sup>).

### 3 Conclusions

- Special mention must be given to some salts which are liquid at room temperature (melting points as low as -34 °C). These are  $[C_n\text{mim}][\mathbf{34}]$  with  $n = 4, 6, 8, 10, 12$  and  $14$ . The chain length dependence of melting points confirms the notion that packing inefficiency is the most important factor affecting the existence of room temperature ionic liquids. Since boron cluster anions are weakly coordinating, no especially strong interactions can influence the lattice energies. Melting points increase following the order of anions:  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^- < [\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^- < [\text{B}_6\text{Br}_6]^{2-} < [\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-} < [\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ .

-  $[C_n\text{mim}]_2[\mathbf{X}]$  ( $[\mathbf{X}]^{2-} = [\mathbf{32}]^{2-}, [\mathbf{35}]^{2-}$  and  $[\mathbf{36}]^{2-}$ ,  $n = 16$  and  $18$ ) show the formation of thermotropic mesophases between the solid and isotropic liquid states. These have been identified by optical microscopy as smectic A ( $S_A$ ) liquid crystalline phases. Microphase segregation, as for other known imidazolium salts, could be directing the formation of such mesophases.

- The choice of an asymmetric phosphonium cation as the counterion substantially lowers the melting points. For example,  $[\text{P}_{66614}][\mathbf{32}]$  is liquid over -74 °C.

- The icosahedral chlorinated dianion  $[\mathbf{35}]^{2-}$  provides the best thermal stabilities to imidazolium salts.

- NMR measurements of the reported imidazolium salts in different solvents and at different concentrations helped to propose the structure of ion pairs in solution. As a complement, some samples were analysed as neat ionic liquids, using an external reference. Evidence has been found for C(imidazolium)-H...X interactions, although being weak, and for  $\pi/\pi$  stacking. These results suggest that the cobaltabisdicarbollide anion ( $[\mathbf{34}]^-$ ) establishes much weaker interactions than the *nido*-carborane anion ( $[\mathbf{2}]^-$ ), consistent with the assumption that the former is more charge-dispersed and, thus, less basic. Then, this could explain that lattice energies are smaller and that melting points are noticeably lower in the former case.

## ***4. Articles publicats***

***(Comissió de Doctorat del 14 de  
desembre de 2006)***

## Are Methyl Groups Electron-Donating or Electron-Withdrawing in Boron Clusters? Permethylation of *o*-Carborane

Francesc Teixidor,<sup>†</sup> Gemma Barberà,<sup>†</sup> Albert Vaca,<sup>†,||</sup> Raikko Kivekäs,<sup>‡</sup> Reijo Sillanpää,<sup>§</sup> Josep Oliva,<sup>⊥</sup> and Clara Viñas<sup>\*,†</sup>

*Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus U.A.B., E-08193 Bellaterra, Spain, Department of Chemistry, P.O. Box 55, University of Helsinki, FIN-00014 Helsinki, Finland, Department of Chemistry, University of Jyväskylä, FIN-40351 Jyväskylä, Finland, and Instituto de Química-Física Rocasolano (CSIC), Serrano 119, E-28006 Madrid, Spain*

Received May 6, 2005; E-mail: clara@icmab.es

The concept that methyl groups attached to carbon atoms, heteroatoms, or  $\pi$ -electron systems are electron donors (+I) is widely accepted in organic chemistry. This idea is also assumed in boron cluster chemistry, most probably as a consequence of the many common reactions in both areas.<sup>1</sup> However, we show in this paper through partial methylation on *o*-carborane (**1**, see Figure 1), supported by theoretical calculations, that the methyl groups, contrary to the common belief, are electron-withdrawing (−I) in boron clusters. This result should not be strange, however, taking into account the difference in electronegativity between C (2.5) and B (2.0). In the past decade, much effort has been dedicated to the alkylation or peralkylation of *closo*-borates, the monocarborane anion, and the dicarbaboranes.<sup>2,3</sup> Good success has been obtained with anionic clusters, but much less with the dicarbaboranes.<sup>1</sup>

This parallels the rates of cluster halogenation, which decrease in the order  $[B_{12}H_{12}]^{2-} > [CB_{11}H_{12}]^{-} > C_2B_{10}H_{12}$ .<sup>4</sup> The halogenation rate decreases with a diminishing cluster charge. Zakharkin et al.<sup>5a</sup> and Plešek et al.<sup>5b</sup> independently had interpreted the sequential partial alkylation in **1** as a process that follows the decreasing electron density of the boron atoms. In **1** this sequence correlates with the distance to the cluster carbon atoms. The farthest from the carbon boron atoms and the richest in electron density are B(8,9,10,12); the closest are B(3,6), which are poorer in electron density. Therefore, positions B(8,9,10,12)<sup>6</sup> should be the first to be attacked by electrophiles.<sup>7</sup>

Hawthorne et al. have achieved maximum methylation starting from *o*-carborane (**1**) to get 4,5,7,8,9,10,11,12-Me<sub>8</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>4</sub> (**2**).<sup>3g</sup> Methylation at B(3,6) was not observed. Following the halogenation trend indicated before, if methyl groups were +I, electrophilic attack would be enhanced as electronic charge on the cluster was building up and B(3,6) would be methylated. The non-methylation of B(3,6) led us to believe that Me groups in boron clusters were not electron-donating. We have examined Mulliken charges on boron methyl-substituted *o*-carborane clusters at the B3LYP/6-31G\* level of theory<sup>8</sup> on **1**,<sup>9</sup> 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (**3**), and 3-Me-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (**4**). No noticeable changes are found when comparing the HOMO, HOMO−1, and HOMO−2 molecular orbitals of **1**, **3**, and **4**. A distinguishing value between **1**, **3**, and **4** concerns cluster-only total charge (CTC).<sup>10</sup> This becomes more positive for higher numbers of Me groups on boron atoms, each Me group increasing the CTC by approximately 0.18 unit.<sup>11</sup> Considering that the CTC for **1** is −0.766, for **2** it would be near +0.67 if the process was cumulative. Indeed this is the case, as this value compares well with +0.769 for **2**, as displayed in Table 1. The situation would be reversed if the Me group had been +I.



Figure 1. Vertex numbering in 1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, *o*-carborane (**1**).

Table 1. Calculated Mulliken Charges with B3LYP/6-31G\* on Some Methylated *o*-Carborane Derivatives

B3LYP/6-31G*	1	2	3	5(H,H)
C1	−0.331	−0.375	−0.354	−0.401
C2	−0.331	−0.378	−0.354	−0.399
B3	0.017	−0.064	<b>0.245</b>	<b>0.149</b>
B4	0.002	<b>0.210</b>	−0.008	<b>0.234</b>
B5	0.002	<b>0.212</b>	−0.008	<b>0.214</b>
B6	0.017	−0.068	<b>0.245</b>	<b>0.151</b>
B7	0.002	<b>0.210</b>	−0.008	<b>0.218</b>
B8	−0.012	<b>0.254</b>	−0.006	<b>0.306</b>
B9	−0.061	<b>0.146</b>	−0.067	−0.127
B10	−0.012	<b>0.259</b>	−0.006	<b>0.312</b>
B11	0.002	<b>0.221</b>	−0.008	<b>0.216</b>
B12	−0.061	<b>0.142</b>	−0.067	−0.126
cluster-only total charge (CTC)	<b>−0.766</b>	<b>0.769</b>	<b>−0.396</b>	<b>0.747</b>

Methyl groups on boron are −I in electron-deficient boron cages. This interpretation explains “anomalies” in boron cluster chemistry as had been suggested in the stabilization of tetra-decker metal-lacarboranes.<sup>12</sup> In agreement with the −I character of B−Me is the <sup>11</sup>B NMR of methyl-substituted boron clusters. If methyl groups were +I, an upfield resonance shift would be expected on the alkyl-substituted boron atom with regard to the parent unsubstituted cluster. But this is not the case. With no exception, chemical shifts for B−C in clusters are shifted to lower field,<sup>3a,c,e,g,i</sup> as happens for B−F, B−Cl, and B−Br.<sup>13</sup> The same explanation is valid for the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR of methyl-substituted boron clusters. For Me (−I) groups connected to boron, the proton and carbon resonances should become more shielded and should be found at higher field.<sup>3d,g,h</sup> Indeed this is the case, and B−CH<sub>3</sub> resonances at −2.9 ppm are observed, for instance, in **2**.<sup>3g</sup>

Further evidence is found in the intermolecular Sn⋯H<sub>3</sub>C, M⋯H<sub>3</sub>C (M = Ge, Sn, Pb), Zr⋯H<sub>3</sub>C, and Ag⋯H<sub>3</sub>C interactions observed in [*n*-Bu<sub>3</sub>Sn][CB<sub>11</sub>Me<sub>12</sub>],<sup>14a</sup> [Me<sub>3</sub>M][CB<sub>11</sub>Me<sub>12</sub>] (M = Ge, Sn, Pb),<sup>14b</sup> [ZrCp<sub>2</sub>Me][CB<sub>11</sub>HMe<sub>11</sub>],<sup>14c</sup> and [Ag(HCB<sub>11</sub>Me<sub>11</sub>)-(PPh<sub>3</sub>)]<sup>14d</sup> that can be explained on the basis of the Me electron enrichment in B−Me.

From the cumulative and large CTC value for **2**, it may appear that boron permethylation in **1** is severely hampered due to the −I effect of Me. We have also shown that CTC values are comparable for different isomers. To prove the relevance of cumulative CTC in the permethylation process, we decided to use **3**<sup>15</sup> as starting material, as it is complementary to **2** in terms of Me substituents.

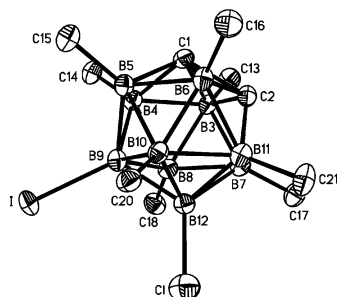
<sup>†</sup> Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC).

<sup>‡</sup> University of Helsinki.

<sup>§</sup> University of Jyväskylä.

<sup>⊥</sup> Instituto de Química-Física Rocasolano (CSIC).

<sup>||</sup> A. Vaca is enrolled in the UAB PhD program.



**Figure 2.** Perspective view of 9-X-12-Y-3,4,5,6,7,8,10,11-(CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub> (X, Y = I, Cl) with 30% ellipsoids. H atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å): C(1)–C(2) 1.632(4), B(9)–I 2.159(4), B(12)–Cl 1.816(4), B–C<sub>Me</sub> 1.561(5)–1.649(5).

The methylation procedure on **3** is similar to that for **2**.<sup>3g</sup> Treatment of **3** with MeI/AlCl<sub>3</sub> at reflux for 2 days produces **5**, whose <sup>11</sup>B NMR spectrum indicates a mixture of species. The <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR spectrum was practically identical, suggesting that all or most of the BH's had been substituted. The <sup>1</sup>H NMR spectrum confirmed this observation. The carborane C–H region between 2.6 and 4.6 ppm was very informative. Resonances due to C–H (in ppm with relative areas in parentheses) were observed at 4.47 (2.97), 3.16 (1), 2.99 (1), 3.04 (5), 2.94 (5), 2.77 (2.65), and 2.74 (2.65). This indicates that four dominant species, one of them being symmetrical, are formed in this reaction. The most abundant compound displays its cluster C–H's at 3.04 and 2.94 ppm, the second in importance at 2.77 and 2.74 ppm, the third at 4.47 ppm (this being most probably symmetrical), and the least abundant at 3.16 and 2.99 ppm. The abundances would be approximately 49%, 26%, 15%, and 10%.

Suitable colorless crystals were obtained from hexane. The crystal structure of **5**<sup>16</sup> indicates that octa boron methyl substitution of the C<sub>2</sub>B<sub>10</sub> icosahedron at positions 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, and 11 has taken place. As for **2**, there are only eight Me groups on the cluster. The remaining positions, B(9) and B(12), are each partially occupied by halogen and hydrogen atoms. Site occupation parameters (SOP) for I and H, connected to B(9), are 0.707(3) and 0.293(3), respectively, while the position at B(12) is partially occupied by Cl (SOP = 0.566(5)) and H(12) (SOP = 0.434(5)). The crystal's components are concordant with the average composition of the solid studied by NMR. It is made of four compounds corresponding to 9-X-12-Y-3,4,5,6,7,8,10,11-Me<sub>8</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub>, named **5**(I,Cl), **5**(I,H), **5**(H,H), and **5**(H,Cl) depending on the nature of X and Y, and with an overall formula 9-I<sub>0.707</sub>H<sub>0.293</sub>-12-Cl<sub>0.566</sub>H<sub>0.434</sub>-3,4,5,6,7,8,10,11-Me<sub>8</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub> (**5**).<sup>17</sup> X-ray structural analysis has permitted us to identify the species in solution; in order of abundance they are **5**(I,Cl) > **5**(I,H) > **5**(H,H) > **5**(H,Cl) (Figure 2).

The existence of three species with H in the 9,12 positions, **5**(I,H), **5**(H,H), and **5**(H,Cl), while all other B positions are methyl substituted could induce one to reason that positions 9 and 12 are not the first to suffer electrophilic attack in **3**. To discard this possibility, a careful time monitoring of the methylation reaction by <sup>11</sup>B NMR has permitted us to find a synthetic procedure for 3,6,8,9,10,12-Me<sub>6</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub> in 68% yield. This experiment proves that B(9) and B(12) are among the first four boron positions to be methylated. There is no evidence indicating at which stage of the methylation process the attack by other nucleophiles to the B(9)–Me and B(12)–Me groups takes place, but what seems clear from this work is that the cluster evolves to remove the high load of positive charge by incorporating groups that either are less electron-withdrawing or that, by back-donation, can refill the cluster of electron density. Substitution of antipodal to cluster carbon B–Me group by nucleophiles had been observed earlier in methyl derivatives of [CB<sub>11</sub>Me<sub>12</sub>]<sup>–</sup>.<sup>18</sup>

The main conclusion of this work is that methyl groups are electron-withdrawing when bonded to boron in boron clusters. For the particular case of neutral carboranes, methyl substitution produces a build-up of positive charge that prevents permethylation. Most probably this conclusion can be extended to any substituent generating B–C bonds.

**Acknowledgment.** This work was supported by CICYT (Project MAT01-1575), Generalitat de Catalunya (2001/SGR/00337).

**Supporting Information Available:** Table of Mulliken charges on related boron methylated *o*-carborane derivatives; computational chemistry and theoretical methods; tables showing examples of methyl deshielding effect on boron in <sup>11</sup>B NMR for *o*-, *m*-, and *p*-dicarboranes; monoanionic and dianionic species; crystallographic data; and experimental preparation of **5** (PDF, CIF). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## References

- (1) Grimes, R. N. In *Carboranes*; Academic Press: New York, 1970.
- (2) (a) Li, J.; Logan, C. M.; Jones, M., Jr. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4866. (b) Tsang, C.-W.; Yang, Q.; Sze, E. T.-P.; Mak, T. C. W.; Chan, D. T. W.; Xie, Z. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3582. (c) Grüner, B.; Janousek, Z.; King, B. T.; Woodford, J. N.; Wang, C. H.; Vsetecka, V.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3122. (d) Mortimer, M. D.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5750. (e) Zheng, Z.; Jiang, W.; Zinn, A. A.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2095. (f) Jiang, W.; Knobler, C. B.; Curtis, C. E.; Mortimer, M. D.; Hawthorne, M. F. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3491. (g) Peymann, T.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1544. (h) Stasko, D.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148.
- (3) (a) King, B. T.; Janousek, Z.; Grüner, B.; Trammel, M.; Noll, B. C.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3313. (b) Peymann, T.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *Chem. Commun.* **1999**, 2039. (c) King, B. T.; Noll, B. C.; McKinley, A. J.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10902. (d) Tsang, C.-W.; Xie, Z. *Chem. Commun.* **2000**, 1839. (e) Peymann, T.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5601. (f) Grushin, V. V.; Bregadze, V. I.; Kalinin, V. N. *J. Organomet. Chem. Lib.* **1988**, *20*, 1. (g) Herzog, A.; Mader, A.; Harakas, G. N.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1212. (h) Jiang, W.; Knobler, C. B.; Mortimer, M. D.; Hawthorne, M. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1332. (i) See Supporting Information for details.
- (4) Jelínek, T.; Plešek, J.; Mareš, F.; Heřmánek, S.; Štíbr, B. *Polyhedron* **1987**, *6*, 1981.
- (5) (a) Zakharkin, L. I.; Pisareva, I. V.; Bikineev, R. Kh. *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1977**, *26*, 641. (b) Plešek, J.; Plzák, Z.; Stuchlík, J.; Heřmánek, S. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 1748.
- (6) Atoms cluster numbering can be inferred from Figure 1.
- (7) (a) Zheng, Z.; Knobler, C. B.; Mortimer, M. D.; Kong, G.; Hawthorne, M. F. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1235. (b) Zakharkin, L. I.; Kalinin, V. N. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1966**, *3*, 575. (c) Zakharkin, L. I.; Ol'Shevskaya, V. A.; Poroshin, T. Yu.; Balgurova, E. V. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1987**, *57*, 2012. (d) Andrews, J. S.; Zayas, J.; Jones, M., Jr. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3715.
- (8) *Gaussian 98*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- (9) (a) Calculations on **1** have been done at the HF 3-21G\* level by Hermansson, K.; Wojcik, M.; Sjöberg, S. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6039.
- (10) The cluster-only total charge is obtained summing all calculated individual cluster atoms Mulliken charges. The substituents are not computed.
- (11) The Me effect on the cluster carbon was studied by calculating 1,2-Me<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. The Me group also increases the positive charge on the C, but the effect is much smaller, +0.1 in C–Me vs +0.5 in B–Me.
- (12) Piepgrass, K. W.; Meng, X.; Hölscher, M.; Sabat, M.; Grimes, R. N. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5202.
- (13) Viñas, C.; Barberà, G.; Oliva, J. M.; Teixidor, F.; Welch, A. J.; Rosair, G. M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6555.
- (14) (a) Zharov, I.; King, B. T.; Havlas, Z.; Pardi, A.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10253. (b) Zharov, I.; Weng, T.-Ch.; Orendt, A. M.; Barich, D. H.; Penner-Hahn, J.; Grant, D. M.; Havlas, Z.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12033. (c) Ingleson, M. J.; Clarke, A.; Mahon, M. F.; Rourke, J. P.; Weller, A. S. *Chem. Commun.* **2003**, 1930. (d) Clarke, A. J.; Ingleson, M. J.; Kociok-Köhne, G.; Mahon, M. F.; Patmore, N. J.; Rourke, J. P.; Ruggiero, G. D.; Weller, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1503.
- (15) Barberà, G. Doctoral Thesis, UAB, 2002 (<http://www.tdx.cesca.es/TDX-0424103-221027/>).
- (16) Crystal data: C<sub>10</sub>H<sub>26.727</sub>B<sub>10</sub>Cl<sub>0.566</sub>I<sub>0.707</sub>, monoclinic, space group *Cc*, *a* = 9.3921(2), *b* = 15.6274(3), and *c* = 13.4697(3) Å, β = 100.9470(10)°, *U* = 1941.03(7) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>c</sub>* = 1.249 g cm<sup>–3</sup>, μ(Mo Kα) = 1.246 mm<sup>–1</sup>, *T* = 173 K, *F*(000) = 735; 3173 unique reflections were collected by ω/2θ (2θ<sub>max</sub> = 50°). The structure was solved by direct methods and refined on *F<sup>2</sup>* by the SHELX-97 program to *R*1 = 0.0277 (*wR*2 = 0.0661) with a goodness-of-fit of 1.061. The structure was refined as a racemic mixture.
- (17) These partially substituted derivatives of **1** tend to be isostructural, forming solid solutions.
- (18) Janousek, Z.; Lehmann, U.; Castulík, J.; Cisarova, I.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4060.

JA052981R

# A solvent-free regioselective iodination route of *ortho*-carboranes†

Albert Vaca,<sup>‡a</sup> Francesc Teixidor,<sup>a</sup> Raikko Kivekäs,<sup>b</sup> Reijo Sillanpää<sup>c</sup> and Clara Viñas<sup>\*a</sup>

Received 29th August 2006, Accepted 6th September 2006

First published as an Advance Article on the web 15th September 2006

DOI: 10.1039/b612465h

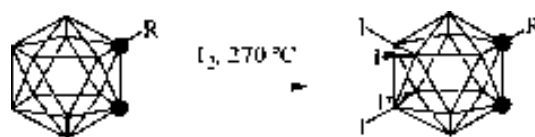
Tetraiodo-*ortho*-carborane based X-ray contrast agents can be readily prepared in a high yield, fast, clean, regioselective fashion by a solvent-free reaction of *ortho*-carboranes with iodine in sealed tubes.

Highly iodinated molecules have been of interest in materials science and medical applications<sup>1</sup> including the potential use of iodinated *ortho*-carboranes as next-generation radiopaque contrast agents for X-ray diagnostic imaging.<sup>2</sup> These compounds have a much greater proportion of iodine in the structures compared to the iodinated organic compounds currently used in X-ray contrast agents. However, clean and effective syntheses are still the critical issue for the consideration of highly iodinated *ortho*-carboranes as realistic candidates for X-ray contrast agents.<sup>3</sup>

*ortho*-Carborane, 1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, and its derivatives, can be iodinated under electrophilic conditions using Lewis or Brønsted acid catalysts. Three methods have been developed for the transformation of B–H vertices to B–I ones: (i) elemental iodine in the presence of aluminium trichloride,<sup>4</sup> or a mixture of acetic, nitric and sulfuric acids to yield diiodinated compounds,<sup>5</sup> (ii) iodine monochloride and triflic acid to transform eight B–I vertices<sup>3a</sup> and recently, (iii) a sequential combination of nucleophilic and electrophilic reactions to generate the highest boron iodinated *ortho*-carboranes: 3,4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>9</sub>-*closo*-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>3</sub> and 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>10</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub>.<sup>6</sup> Their extremely high iodine content (around 90%) makes these compounds of particular interest, but complications in the established syntheses of these compounds still presents problems.

The development of atom efficient, environmentally friendly transformations which generate minimal waste is essential in order to support sustainability of chemical synthesis through the 21st century.<sup>7,8</sup> Solvent-free synthesis is one approach which has shown value in organic and organometallic synthesis<sup>9</sup> for the selective preparation of high value materials, and as an effective means of waste minimization.

This work establishes new competitive syntheses of polyiodinated *ortho*-carboranes under solvent-free conditions. We have explored the reactivity of *ortho*-carboranes with I<sub>2</sub> under solvent-free conditions in the absence of strong acids at high temperature in sealed tubes (Scheme 1). The goal being to develop cleaner, more



**Scheme 1** General tetraiodination of 1-R-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> by reaction with iodine in sealed tubes. For R = H, *t* = 4 h. For R = Me or Ph, *t* = 3.5 h.

practical pathways to neutral molecular inorganic X-ray contrast agents.

Regioselectively tetraiodinated *ortho*-carborane 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (**1**) was easily obtained in a solvent-less reaction just by heating 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> with four equivalents of I<sub>2</sub> at 270 ± 2 °C for 24 h in a sealed tube. After the reaction is complete, the Pyrex<sup>TM</sup> tube was opened and gaseous HI removed by evaporation leaving the crude product as a solid which contained *ca.* 25% of 8,9,12-I<sub>3</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub> and 75% of **1**, based on <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR spectroscopy. Longer reaction times did not improve substantially this result. Increasing the iodine ratio led to greater reactivity and selectivity; heating 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> with ten equivalents of I<sub>2</sub> at 270 ± 2 °C for 4 h in a sealed tube produced a solid containing 2% of 8,9,12-I<sub>3</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>, *ca.* 93% of **1**, and 4% of higher iodinated *ortho*-carboranes. Almost all of the excess iodine (95%) could be recovered from the mixture by sublimation under reduced pressure avoiding the need for quenching with sodium metabisulfite and allowing further reuse of reagents. The remaining solid was recrystallized from 1 : 1 ethanol/water to give pure **1** in a high yield. The <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR shows a pattern 2 : 2 : 4 : 2 in which the resonances at higher and lower field do not split in the <sup>11</sup>B-NMR confirming that the four iodine atoms are exocenter on four adjacent boron atoms. The <sup>1</sup>H NMR spectrum of **1** reveals a singlet at 5.57 ppm assigned to the two C-bonded H atoms. This signal is shifted to a higher frequency by *ca.* 1 ppm relative to that in 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, suggesting greater protonic character for these H atoms in the tetraiodo species. To confirm the structure of **1**, colourless crystals were grown by the slow evaporation of a hexane/dichloromethane solution and a single-crystal X-ray diffraction analysis<sup>10</sup> (Fig. 1) was undertaken.

The synthesis of **1** had previously been reported as a low yield product by using chlorinated solvents and long workup procedures.<sup>6b,11</sup> Therefore the preparation and isolation of **1** described here is a much more convenient and efficient route.

To explore the versatility of the method, C-alkyl- and C-aryl-substituted *ortho*-carboranes were iodinated under similar conditions. Slightly shorter reaction times were needed for the same degree of substitution compared to **1**. Heating 1-R-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (R = Me, Ph) with I<sub>2</sub> at 270 ± 2 °C for 3.5 h gave the corresponding 1-R-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (R = Me, **2**; Ph, **3**) derivatives selectively in high yields (>75%). These were

<sup>a</sup>I.C.M.A.B. (C.S.I.C.), Campus U.A.B., 08193, Bellaterra, Spain. E-mail: clara@icmab.es; Fax: +34 3580 5729; Tel: +34 3580 1853

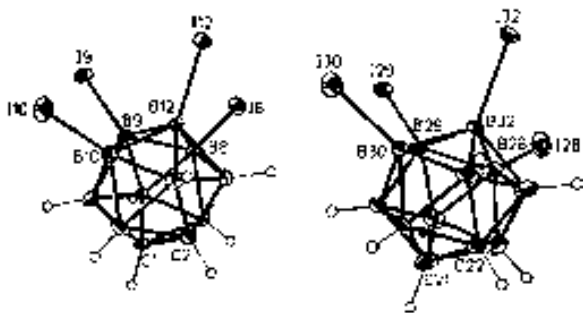
<sup>b</sup>Department of Chemistry, P.O. Box 55, University of Helsinki, FIN-00014, Helsinki, Finland

<sup>c</sup>Department of Chemistry, University of Jyväskylä, FIN-40351, Jyväskylä, Finland

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthesis and characterization of **1**–**5**. See DOI: 10.1039/b612465h

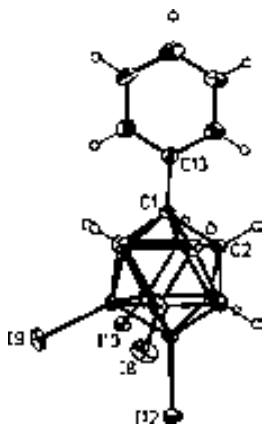
‡ Albert Vaca is enrolled in the PhD program of the UAB, Spain.





**Fig. 1** Perspective view of the asymmetric unit of **1** with 30% ellipsoids. Selected bond lengths (Å): C(1)–C(2) 1.599(10), C(21)–C(22) 1.611(12), B–I 2.139(10)–2.164(8).

identified by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy and, for **3**, by X-ray analysis (Fig. 2) from crystals obtained by recrystallization from hexane/dichloromethane.<sup>12</sup> It is noteworthy that in the iodination of 1-Ph-1,2-closo- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ , only B–H vertices from the cluster have been activated, and in no case has C–I substitution in the aromatic ring been observed.



**Fig. 2** Perspective view of **3** with 30% ellipsoids. Selected bond lengths (Å): C(1)–C(2) 1.659(9), C(1)–C(13) 1.501(9), B–I 2.147(7)–2.155(7).

The C-disubstituted counterparts, 1,2- $\text{R}_2$ -1,2-closo- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (R = Me, Ph) were iodinated in an analogous way and the crude products obtained were analysed by ESI-MS. 1,2-Ph<sub>2</sub>-1,2-closo- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  underwent tetraiodination selectively after 3.5 h, whereas 1,2-Me<sub>2</sub>-1,2-closo- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  was more susceptible to electrophilic substitution and only 2.5 h were required for completion of the reaction. This is consistent with both theoretical<sup>13</sup> and experimental results<sup>14</sup> reported by Lipscomb and co-workers which showed that the electron donating effect of methyl groups bonded to the C<sub>cluster</sub> atoms causes a uniform increase in electron density on the B atoms while having little, or no effect on the sequence of substitution.

Having proven that this solvent-free approach to the iodination of *ortho*-carboranes is feasible and appears to be fairly generic for the synthesis of tetraiodinated products, we set out to study whether the degree of substitution could be further tuned by controlling the reaction temperature. Increasing the temperature, and even the reaction time to several days, did not produce

satisfactory results in terms of selectivity. In each system investigated, mixtures of highly iodinated *ortho*-carboranes were always generated. Nevertheless, when the temperature was reduced to  $170 \pm 2^\circ\text{C}$ , after 4 h, a reagent mixture of 1,2-closo- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  and  $\text{I}_2$  in 1 : 10 ratio produced a crude product containing 9,12- $\text{I}_2$ -1,2-closo- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (ca. 85%), 8,9- $\text{I}_2$ -1,2-closo- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (ca. 13%) and 8,9,12- $\text{I}_3$ -1,2-closo- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$  (ca. 2%), based on  $^1\text{H}$  and  $^{11}\text{B}$  NMR spectroscopy.

As a conclusion, our targeted synthesis and processing of tetraiodinated *ortho*-carboranes with a solvent-free, high yield, fast, clean and regioselective method has been achieved. Additionally, the procedure does not require any further solvent-based workup and an excess of iodine is recovered and re-utilized. Work is now underway to study the reported iodinated compounds as X-ray contrast agents on methyl methacrylate polymerization for bone cements and as building blocks for supramolecular chemistry.

## Notes and references

- P. J. Ell and S. Gambhir, in *Nuclear Medicine in Clinical Diagnosis and Treatment*, 3rd edn, Churchill Livingstone, Oxford, UK, 2004.
- (a) S.-B. Yu and A. D. Watson, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2353.
- (a) R. R. Srivastava, D. K. Hamlin and D. S. Wilbur, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 9041; (b) *PCT Int. Appl.*, WO9526353, 1995; *Eur. Pat. Appl.*, EP0700918, 1996.
- J. Li, C. F. Logan and M. Jones, Jr., *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 4866.
- A. S. Batsanov, M. A. Fox, J. A. K. Howard, A. K. Hughes, A. L. Johnson and S. J. Martindale, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 2003, **C59**, o74.
- (a) G. Barberà, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 1511; (b) G. Barberà, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3496.
- (a) R. Noyori, *Chem. Commun.*, 2005, 1807; (b) M. Avalos, R. Babiano, P. Cintas, J. L. Jiménez and J. C. Palacios, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 3904; (c) M. Jansen and J. C. Schön, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 3406.
- R. D. Rogers and K. R. Seddon, *Science*, 2003, **302**, 792.
- (a) G. Kaupp, *Top. Curr. Chem.*, 2005, **254**, 95; (b) K. Tanaka and F. Toda, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1025; (c) G. W. V. Cave, C. L. Raston and J. L. Scott, *Chem. Commun.*, 2001, 2159; (d) G. Rothenberg, A. P. Downie, C. L. Raston and J. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8701; (e) V. P. Balema, J. W. Wiench, M. Pruski and V. K. Pecharsky, *Chem. Commun.*, 2002, 1606; (f) V. P. Balema, J. W. Wiench, M. Pruski and V. K. Pecharsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 6244.
- Crystal data. **1**:  $\text{C}_2\text{H}_8\text{B}_{10}\text{I}_4$ ,  $M = 647.78$ , monoclinic, space group  $P2_1/c$  (no. 14),  $a = 15.0422(5)$ ,  $b = 14.8814(5)$ ,  $c = 14.3581(5)$  Å,  $\beta = 110.378(2)^\circ$ ,  $U = 3012.90(18)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_c = 2.856$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 8.235$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 173$  K,  $F(000) = 2256$ . 18481 reflections measured, 6563 unique ( $R_{\text{int}} = 0.0581$ ).  $R1(F_o) = 0.0417$  [ $wR2(F_o^2) = 0.0855$ ] with a goodness-of-fit of 1.049. CCDC reference number 611426. For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b612465h.
- L. I. Zakharkin, V. I. Stanko and A. I. Klimova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1966, **11**, 1946.
- Crystal data. **3**:  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{B}_{10}\text{I}_4$ ,  $M = 723.88$ , monoclinic, space group  $P2_1/n$  (no. 14),  $a = 10.0569(4)$ ,  $b = 15.2555(5)$ ,  $c = 13.0206(5)$  Å,  $\beta = 99.686(2)^\circ$ ,  $U = 1969.18(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_c = 2.442$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 6.314$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 173$  K,  $F(000) = 1288$ . 11228 reflections measured, 4181 unique ( $R_{\text{int}} = 0.0432$ ).  $R1(F_o) = 0.0390$  [ $wR2(F_o^2) = 0.0744$ ] with a goodness-of-fit of 1.053. CCDC reference number 611427. For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b612465h.
- (a) M. D. Newton, F. P. Boer and W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 2353; (b) F. P. Boer, J. A. Potenza and W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 1301.
- J. A. Potenza and W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 1483.

# ***Annex***

***Articles pendants de publicació***

# Synthesis “on demand” of new *ortho*-carborane derivatives: from mono- to polysubstituted frameworks

Gemma Barberà,<sup>a</sup> Francesc Teixidor,<sup>a</sup> Clara Viñas,<sup>a\*</sup> Albert Vaca,<sup>a</sup> Reijo Sillanpää<sup>b</sup> and Raikko Kivekäs<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC) Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain. e-Mail clara@icmab.es

<sup>b</sup> Department of Chemistry, University of Jyväskylä, 40351 Jyväskylä, Finland

<sup>c</sup> Department of Chemistry, University of Helsinki, 00014 Helsinki, Finland

## Abstract

The use of nucleophilic and electrophilic processes have allowed the synthesis of a number of C- and B-iodinated derivatives of *o*-carborane. Not only conventional solution reactions have been studied, also solvent free conditions have provided successful results. The regioselectivity and degree of iodination can be tuned by a careful control of the reaction conditions. Moreover, Pd-catalysed cross coupling reactions proved to be highly efficient in order to exchange iodine atoms with organic groups. In solution, B(3)/B(6)-diiodination of C-unsubstituted *o*-carborane has been achieved by the combination of the boron-degradation and the boron-insertion reactions. Due to the possibility of straightforward Pd-catalysed conversion of B-I bond to B-C bond with Grignard reagents, such as MeMgBr and biPhMgBr (biPh = 4-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), both, symmetrical 3,6-R<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (R = Me, biPh) and asymmetrical 3-I-6-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> could be obtained. Electrophilic halogenation of 3-I-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> and 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> leads nona- and deca-B-iodinated carboranes, respectively. As a complement, a highly efficient, clean and fast solvent free procedure has been developed to selectively produce 9-iodinated, 9,12-diiodinated and 8,9,10,12-tetraiodinated derivatives of C-unsubstituted-, C-methylated- and C-arylated- starting *o*-carboranes. Furthermore the electrophilic methylation of 3-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> and 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> yielded nona- and hexa- B-substituted carboranes, respectively. The degradation process of some of the prepared species has also been studied. Thus, we have been able to prepare several B-substituted derivatives of the [7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup> anion.

## Introduction

Since the utility of carborane units is dependent upon their functionalization,<sup>[1]</sup> the introduction of functional groups at the boron atoms of the icosahedral carborane cage becomes an important target of synthetic strategies. Whereas the substitution of the carbon hydrogen in carborane clusters is easy, since the C-H vertices may be deprotonated with strong bases, the chemistry of boron-substituted carboranes is less developed than that of the carbon-substituted analogues because of the higher difficulty of introducing functional groups at the boron atoms of the carborane cage.

The electrophilic monoiodination at the 9 position<sup>[2],[3]</sup> and diiodination at the 9 and 12 vertices<sup>[2],[4]</sup> of the *o*-carborane cage by treatment with I<sub>2</sub> in the presence of AlCl<sub>3</sub>, followed by the reaction with the appropriate Grignard reagents led the obtention of alkyl and aryl substituted carboranes.<sup>[4],[5]</sup> A highly iodinated *o*-carborane, 4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>8</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>4</sub>, was later obtained by reaction with ICl and triflic acid.<sup>[6]</sup> The recent development of a fast, solvent-free synthetic procedure has allowed the preparation of 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> derivatives by direct reaction of *o*-carborane and iodine in sealed tubes.<sup>[7]</sup> Not only iodinated carboranes are the derivatives obtained by electrophilic substitution, B-methylated carboranes<sup>[8],[9]</sup> are also part of this group.

Alternatively, another way to B-functionalize the *o*-carborane, concretely on the 9 position, is activating a B-I bond by converting a B-carboranyl iodide to the corresponding carboranyl-(phenyl)iodonium salt, which undergoes highly selective nucleophilic substitution at the boron atom under mild conditions.<sup>[10]</sup>

However, using the procedures named above, it is possible to derivatize all *o*-carborane cluster positions except B(3)/B(6) because these boron atoms, adjacent to both cluster carbons, do not appear to be susceptible to electrophilic substitution. This joins to the fact that the selective synthesis of B-substituted derivatives proved to be rather difficult,<sup>[11]</sup> and enhances the interest in the substitution of carborane at positions 3 and 6. Although studies of a metal-induced selective B(3)/B(6)-disubstitution of *ortho*-carborane-1,2-dithiolate have been done,<sup>[12]</sup> the disubstitution of C-unsubstituted 1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> needs to resort to the combination of the boron-degradation and the boron-insertion reactions.

Since 1965, when Hawthorne first introduced the boron insertion reaction,<sup>[13]</sup> several examples of B-substituted carboranes at the 3 vertex have been published.<sup>[4],[14]</sup>

Even, a 3,6-Ph<sub>2</sub>-*o*-carborane was obtained by reaction of [3-Ph-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> with BCl<sub>2</sub>Ph.<sup>[13b]</sup> However, this method depends on the availability of dichloroborane derivatives and also on the difficulty to obtain 3,6-disubstituted carboranes with groups that are retained under basic degradation conditions.

The synthesis of 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> has been recently achieved starting from 3-I-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>. Since the deboronation of this monoiodinated compound with KOH/EtOH under reflux, and subsequent precipitation with [HNMe<sub>3</sub>]Cl led to the formation of [HNMe<sub>3</sub>][3-I-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>] in good yield, another B-I insertion was possible by reacting [3-I-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> with BI<sub>3</sub>, obtaining 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. Electrophilic iodination of these 3-iodo and 3,6-diiodo species led to nona- and deca-B-iodinated *o*-carboranes, respectively.<sup>[23]</sup><sup>[24]</sup>

Furthermore, 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> has an elevated versatility in order to easily obtain B-derivatives substituted at

the less reactive boron atoms towards an electrophilic attack. In this work, the reaction of this species with different Grignard reagents have allowed the production of a new series of *o*-carborane derivatives. Due to the possibility of easy Pd-catalysed conversion of B-I to B-C with Grignard reagents, both, symmetrical 3,6-R<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (R = Me, biPh) and asymmetrical 3-I-6-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> have been obtained. The degradation process of these compounds, as well as that of the polyiodinated species, was also studied.

## Results and Discussion

### 1. Synthetic Studies

Calculated Mulliken charges on 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> by geometry optimizations at B3LYP/6-31G\* level of theory,<sup>[15]</sup> have shown that the farthest to the carbon boron atoms, and the richest in electron density, are B(8,9,10,12); the closest are B(3,6) which are the poorer. B(3,6) are the most positive vertexes (0,017), followed by B(4,5,7,11) (0,002), B(8,10) (-0,012) and finally B(9,12) (-0,061). Figure 1 shows vertex numbering in *o*-carborane. Therefore positions B(8,9,10,12) should be the first to be attacked by electrophiles.<sup>[2], [3], [9]</sup>

As each vertex posses different electron density, each vertex has different reactivity. This is why it is important to have boron regioselective “synthesis on demand” methods to selectively achieve the different B-substituted *o*-carborane derivatives in a high yield. These are the objectives of this research. Table 1 and Scheme 1 show the synthesized B-mono- and B-polysubstituted *o*-carborane derivatives.

#### Boron iodinated *closo*-*o*-carborane derivatives:

##### a) Electrophilic iodination in solution.

While perfluorination<sup>[16]</sup> and perchlorination<sup>[17]</sup> of dicarboranes has been obtained, perbromination and periodination of *o*-carborane has never been achieved. Although reference to tetrasubstitution at 8,9,10,12 positions had been made on *o*-carboranes,<sup>[18]</sup> well defined synthetic procedures existed only for 9,12-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>[2]</sup> A major progress was achieved upon the synthesis of 4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>8</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>4</sub>.<sup>[6]</sup>

That B(3) is the atom most susceptible to nucleophilic attack in 1-R-2-R'-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> compounds was demonstrated long ago by Hawthorne and co-workers.<sup>[19]</sup> Removal of B(3) leads to the [7-R-8-R'-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>]<sup>-</sup> anion, which displays a rich derivative chemistry. The low electron density at B(3), that facilitates its removal, is also what, in most cases, prevents the formation of B(3)-X bonds by normal electrophilic substitution, a process that readily takes place first at B(9) and B(12), followed by B(8) and B(10).<sup>[7], [20]</sup> Thus, there exists the need to have recourse to the insertion of a B-I vertex to obtain iodinated derivatives at the B(3) and/or its equivalent B(6) position. Degradation of *o*-carborane and further insertion of a B-I vertex lead to the monoiodinated 3-I-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>.<sup>[4], [21]</sup> Further degradation drives to the 3-I-7,8-*nido*-undecaborate(-1) anion, the bridging hydrogen atom on the open face of which can be removed by basic attack following the described method. After deprotonation with a strong base, the 3-I-7,8-*nido*-undecaborate(-2) species formed readily reacts with BI<sub>3</sub> to complete a C<sub>2</sub>B<sub>10</sub> *closo* cage, in which a new B-I vertex

has been inserted, affording the 3,6-diiodo- derivative in a 88% yield.<sup>[24], [25]</sup> See Scheme 1.

Following a reported procedure on electrophilic iodination reactions,<sup>[6], [22]</sup> 3-I-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> was mixed with iodine monochloride in 1:30 ratio in the presence of triflic acid. The mixture was then heated at 90°C for 3 days, and after working up 3,4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>9</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>3</sub> was obtained in 94% yield.<sup>[23]</sup>

Following the same procedure as before, 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> was mixed with iodine monochloride in 1:44 ratio in the presence of triflic acid. The mixture was then heated at 90°C for 5 days, and after working up 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>10</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub> was obtained in a 73% yield.<sup>[24], [25a]</sup>

##### b) Solvent free electrophilic iodination.

As described in a previous communication, regioselectively tetraiodination on *o*-carboranes is effectively achieved by reaction of 1-R-2-R'-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (R, R' = H, Me, Ph) and elemental iodine in excess into sealed tubes (Scheme 2).<sup>[7]</sup>

In this paper, an extension of this fast, efficient and solvent free procedure is described. We have tested the reaction of *ortho*-carborane and iodine in sealed tubes under varied experimental conditions (reagents ratio, temperature and reaction time). The results, as molar fraction (%) of the different iodinated compounds, are shown in Table 2.

In all cases, after the reaction is complete, the Pyrex tube is carefully opened and gaseous HI removed by evaporation leaving the crude product as a solid which is analysed by ESI-MS and <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR. The latter technique allows the determination of the molar ratio of the different iodinated compounds from the integration of the C<sub>cluster</sub>-H peaks. Almost all of the excess iodine (95%) could be recovered from the mixture by sublimation under reduced pressure avoiding the need to quenching with NaHSO<sub>3</sub> and allowing further reuse of reagents.

From the results in Table 2, it can be observed that this method is regioselective for the synthesis of 9-I-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, 9,12-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> and 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, depending on the experimental conditions. The best results were obtained using a 1:10 *ortho*-carborane/I<sub>2</sub> ratio. As expected, the first boron vertices to be iodinated are those furthest removed from the cluster carbon atoms. Thus, B(9) monoiodination can be achieved with high selectivity (97%) after 2.5 h at 115±2 °C. (Entry 1). The crude product was >99% pure in 9-I-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, since the remaining starting *ortho*-carborane is removed in the iodine sublimation step. Further purity can be achieved by recrystallization in hexane.

Small increments in temperature, keeping the reagents ratio constant, lead to important changes in the outcome of the reaction. Above 160±2 °C the major product is 9,12-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (Entry 3). The optimized conditions for the preparation of this compound are 170 °C and 3.5 h (Entry 6). Nevertheless, significant amounts of 8,9-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> are found in the composition of the crude product. Therefore, recrystallization in hexane/chloroform (6:1 by volume) is needed for the isolation of pure 9,12-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>.

After 3.5 h at 270±2 °C, the crude solid contained 2% of 8,9,12-I<sub>3</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>, ca. 93% of 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, and 4% of higher iodinated *ortho*-carboranes, based on <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR spectroscopy. As previously reported,<sup>[7]</sup> this is

the first efficient synthetic procedure for the preparation of 8,9,10,12-*I*<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>. Longer reaction times did not improve substantially this result. Although being less regioselective, this species could also be produced by reaction of 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> with the stoichiometric amount of elemental iodine (four equivalents) at 270±2 °C for 4 h. The crude product contained *ca.* 25% of 8,9,12-*I*<sub>3</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub> and 75% of 8,9,10,12-*I*<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>. The crude solids were recrystallized from 1:1 ethanol/water to give pure 8,9,10,12-*I*<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> in a high yield.

To explore the versatility of the method, mono- and di- C-alkyl- and C-aryl- substituted *ortho*-carboranes were iodinated under similar conditions. Slightly shorter reaction times were needed for the same degree of substitution compared to the parent *o*-carborane. Heating 1-*R*-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (R= Me, Ph) with I<sub>2</sub> at 270±2 °C for 3.5 h gave the corresponding 1-*R*-8,9,10,12-*I*<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (R = Me, Ph) derivatives selectively in high yields (>75%).

The C-disubstituted counterparts, 1,2-*R*<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (R = Me, Ph) were iodinated in an analogous way and the crude products obtained were analysed by ESI-MS. 1,2-*Ph*<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> underwent tetraiodination selectively after 3.5 h, whereas 1,2-*Me*<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> was more susceptible to electrophilic substitution and only 2.5 h were required for completion of the reaction. This is consistent with both theoretical<sup>[26]</sup> and experimental results<sup>[27]</sup> reported by Lipscomb and co-workers which showed that the electron donating effect of methyl groups bonded to the C<sub>cluster</sub> atoms causes a uniform increase in electron density on the B atoms while having little, or no effect on the sequence of substitution.

The synthesis of penta- and hexaiodinated derivatives, taking 3-*I*-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> and 3,6-*I*<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> as starting materials has also been achieved.

All boron iodinated *o*-carborane derivatives were obtained in good yields and were initially characterised by microanalysis and IR. <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H- NMR and MS for the compounds are fully consistent with the proposed formulae.

### c) Boron alkylated and arylated *o*-carborane derivatives: Alkyl and aryl-de-halogenation reactions at B(3) and B(6).

In extending the chemistry of 3-*R*-6-*R'*-*o*-carborane derivatives, aryl and alkyl-dehalogenation reactions were performed on 3,6-*I*<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, using either an alkyl (methyl) or an aryl (biphenyl) substituent.

The reaction consists of the B-C cross coupling Kumada reaction on 3,6-*I*<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> in the presence of [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and CuI, using the appropriate aryl or alkylmagnesium bromide reagent as a source of the organic group, in THF solution under reflux (Scheme 3). Using 3,6-*I*<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>/Grignard reagent in 1:10 ratio, new 3,6-*R*<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (R = methyl, biphenyl) species were obtained in high yields (97, 96% respectively).

Referring to asymmetric carborane derivatization, 3-*I*-6-*Me*-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> could be obtained following two synthetic procedures. The first one, based on the reaction of 3,6-*I*<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> with methylmagnesium bromide in a ratio 1:5, produces the asymmetric compound in a low yield (16%). The second one, which afforded a higher yield (81%), consisted of the combination of deboronation on 3-*Me*-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>,

and subsequent B-*I* insertion through the reaction of [3-*Me*-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> with BI<sub>3</sub> (Scheme 4).

Following a reported procedure on methylation reaction,<sup>[8],[28]</sup> 3-*Me*-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> reacted with methyl iodide in the presence of aluminium trichloride under reflux for 2 days. After working up, 3,4,5,7,8,9,10,11,12-*Me*<sub>9</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>3</sub> was obtained in 98% yield (Scheme 5).

Treatment of 3,6-*Me*<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> with MeI/AlCl<sub>3</sub> at reflux for 2 days<sup>[29]</sup> produces 9-*I*<sub>0.707</sub>H<sub>0.293</sub>-12-*Cl*<sub>0.566</sub>H<sub>0.434</sub>-3,4,5,6,7,8,10,11-*Me*<sub>8</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub>, whose <sup>11</sup>B-NMR spectrum indicates a mixture of species. The <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR spectrum was practically identical suggesting that all or most of the BH's had been substituted. The <sup>1</sup>H-NMR spectrum confirmed this observation. The carborane C-H region between 2.6 and 4.6 ppm was very informative. Resonances due to C-H (in ppm with relative areas in parentheses) were observed at 4.47 (2.97); 3.16 (1); 2.99 (1); 3.04 (5); 2.94 (5), 2.77 (2.65) and 2.74 (2.65). This indicates that four dominant species, one of them being symmetrical, are formed in this reaction. The most abundant compound displays its cluster C-H's at 3.04 and 2.94 ppm, the second in importance at 2.77 and 2.74 ppm, the third at 4.47 ppm, this being most probably symmetrical, and the less abundant at 3.16 ppm and 2.99 ppm. The abundances would be 49%, 26%, 15% and 10% approximately. Suitable colourless crystals were obtained from hexane that indicated that octaboron methyl substitution of the C<sub>2</sub>B<sub>10</sub> icosahedron at positions 3,4,5,6,7,8,10 and 11 had taken place. The remaining positions at B(9) and B(12) are partially occupied by halogen and hydrogen atoms. As for 4,5,7,8,9,10,11,12-*Me*<sub>8</sub>-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>4</sub><sup>[8]</sup> there are only eight Me groups on the cluster. It may appear that boron permethylation in 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> is severely hampered due to the -*I* effect of Me.

The existence of three species with H in the 9,12 positions, (I,H), (H,H) and (H,Cl) while all other B positions are methyl substituted could induce to reason that positions 9,12 are not the first to suffer electrophilic attack in 3,6-*Me*<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. To discard this possibility a careful monitoring of the methylation reaction by <sup>11</sup>B-NMR has allowed to find a synthetic procedure for 3,6,8,9,10,12-*Me*<sub>6</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub> in 68% yield. Reducing the reaction time to 4 h, 3,6,8,9,10,12-*Me*<sub>6</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub> could be produced with high selectivity. This experiment proves that B(9) and B(12) are among the first four boron positions to be methylated. There is no evidence at which stage of the methylation process the attack by other nucleophiles to the B(9)-Me and B(12)-Me groups takes place, but what seems clear is that the cluster evolves to remove the high load of positive charge by incorporating groups that either are less electron-withdrawing or that by back-donation can refill the cluster of electron density. Substitution of antipodal to cluster carbon B-Me group by nucleophiles had been observed in methyl derivatives of [*closo*-CB<sub>11</sub>Me<sub>12</sub>]<sup>-</sup>.<sup>[30]</sup>

### d) Study of the deboronation process of B-iodinated and B-methylated derivatives: Synthesis of B-iodinated and B-methylated *nido*-*o*-carborane derivatives

All these boron substituted carboranes were reacted with KOH/EtOH. Under these conditions, the low electron density at B(3) facilitates its removal, whereas in the case of 3,6-*Me*<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, the presence of methyl groups in B(3) and B(6) prevents its deboronation. The same happens for 3,6-(*biPh*)<sub>2</sub>-1,2-

*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. Moreover, 3,4,5,7,8,9,10,11,12-Me<sub>9</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>3</sub> remained also unreacted under the typical degradation conditions, even though B(6) is still bonded to a hydrogen atom. However, the deboronation of the 3,6-diodinated compound with KOH/EtOH under reflux conditions, and subsequent precipitation with [HNMe<sub>3</sub>]Cl led to the formation of [HNMe<sub>3</sub>][3-I-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>].<sup>[31]</sup>

The reaction of 3,4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>9</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>3</sub> with KOH/EtOH following the conventional procedure provided, according to MALDI-TOF-MS combined with <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR, a mixture of the fully B-iodinated [1,2,3,4,5,6,9,10,11-I<sub>9</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> and [1,2,4,5,6,9,10,11-I<sub>8</sub>-*nido*-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> dianions in approximately a 50:50 mixture (Scheme 6). Unlike the non-crowded 3-I-*o*-carborane, no selectivity between B-H or B-I vertices is observed in the B-naioiodinated 3,4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>9</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>3</sub> cluster. The MALDI-TOF-MS analysis of the solid products displayed only two envelopes of peaks. These were attributed to the related protonated monoanions, one centered at 1266.8 m/z, that corresponds to [1,2,3,4,5,6,9,10,11-I<sub>9</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>3</sub>], and a second one at 1140.5 m/z, for [1,2,4,5,6,9,10,11-I<sub>8</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>4</sub>].<sup>[32]</sup> Nevertheless, the absence of resonances upfield in the <sup>1</sup>H NMR spectrum suggested that dianions are obtained as a result of deboronation of 3,4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>9</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>3</sub>, as the band of the bridging proton of the open face is missing. The resolution of the crystal structure of [HNMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[1,2,4,5,6,9,10,11-I<sub>8</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>3</sub>] supported that this can be considered the first dicarboride anion stable in a protic solvent like water.<sup>[33]</sup>

No attempt was made to separate [1,2,3,4,5,6,9,10,11-I<sub>9</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> and [1,2,4,5,6,9,10,11-I<sub>8</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> from the reaction mixture because more suitable synthetic procedures are foreseen that do not require separation of these two dianions. A convenient procedure is shown starting from 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>10</sub>-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub>, and 4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>8</sub>-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>4</sub> respectively. In the reaction on the per-B-iodinated compound, 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>10</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub>, which has both B(3) and B(6) atoms bonded to iodine, the nucleophilic attack takes place on one of these vertices, producing [1,2,3,4,5,6,9,10,11-I<sub>9</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> in 86% yield (Scheme 7). In this case the MALDI-TOF-MS spectrum shows only one envelope of peaks centered at 1266.8 m/z that corresponds to [1,2,3,4,5,6,9,10,11-I<sub>9</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>3</sub>].<sup>[32]</sup> If HCl(g) is bubbled through a solution of [HNMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[1,2,3,4,5,6,9,10,11-I<sub>9</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>2</sub>] in acetone, this dicarboride is protonated and a monoanionic [HNMe<sub>3</sub>][1,2,3,4,5,6,9,10,11-I<sub>9</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>3</sub>] is obtained. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR spectra show significant changes between the acidic monoanion [1,2,3,4,5,6,9,10,11-I<sub>9</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>3</sub>] and the basic dianion [1,2,3,4,5,6,9,10,11-I<sub>9</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (Figure 2). Assuming that the cage atoms do not rearrange, the <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR spectra for both salts from 7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub> would have the expected 2:2:2:1:1:1 ratio with the highest frequency peak assigned to the boron antipodal to the naked vertex (*i.e.*, the open face) in the *nido*-carborane. Therefore the low frequency resonances are assigned to the boron atom B(1) with respect to the *nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub> cage numbering, and their chemical shift strongly reflects the electronic changes at the open face of the *nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub> cage.<sup>[34]</sup> In the same way, the deboronation reaction of 4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>8</sub>-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>4</sub> produces pure [1,2,4,5,6,9,10,11-I<sub>8</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> in 86% yield.

Then, deboronation studies confirm that a B(3)/B(6)-I vertices on *o*-carborane can be easily removed under basic conditions. This is in contrast to the case of having B(3)/B(6)-alkyl or B(3)/B(6)-aryl vertices, where there is no reaction, not even in a crowded species, such as 3,4,5,7,8,9,10,11,12-Me<sub>9</sub>-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>3</sub>.

All boron substituted *o*-carborane derivatives were obtained in good yields and characterised by microanalysis and IR, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H- NMR and MALDI-TOF-MS.

## 2. Molecular and Crystal Structures of 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> and 3-I-6-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>

As an adjunct to our theoretical and synthetic work we have studied the species 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> and 3-I-6-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> in crystalline state. Their molecular structures are presented in Figures 3, 4, and 5, respectively. Selected bond lengths and angles for the compounds are listed in Tables 3, 4 and 5, and crystallographic data are summarized in Table 6.

The structures of 3,6-I<sub>2</sub>-*closo*-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, 3,6-Me<sub>2</sub>-*closo*-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> and 3-I-6-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> are formed of well-separated molecules without any strong intermolecular interactions. Only some weak interactions can be found in the three compounds like I···I contact of 3.5918(13) Å in 3,6-I<sub>2</sub>-*closo*-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> and a BH···I contact, with the H···I and B···I distances of 3.03 and 4.150(3) Å, in 3-I-6-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>.

The molecule of 3,6-I<sub>2</sub>-*closo*-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> has approximate C<sub>2v</sub> symmetry but crystallographic symmetry of the compound is C<sub>1</sub>. 3,6-Me<sub>2</sub>-*closo*-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> assumes crystallographic two-fold symmetry with the axis going through the midpoints of the bonds C1-C1<sup>a</sup> and B9-B9<sup>a</sup> (<sup>a</sup> refers equivalent position -x, y, -z+3/2). However, approximate symmetry of the latter molecule is C<sub>2v</sub>. 3-I-6-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> assumes mirror symmetry with the symmetry plane containing the atoms I3, B3, B6, C6, B8 and B10. Therefore, the symmetry element is bisecting the C1-C1<sup>b</sup> and B9-B9<sup>b</sup> bonds (<sup>b</sup> refers equivalent position -x, y, z).

In these three compounds the C<sub>cluster</sub>-C<sub>cluster</sub> distances vary in the range 1.613(5) – 1.625(4) Å. These values agree well with the corresponding values observed for the 1,2-unsubstituted *o*-carborane derivatives.<sup>[35]</sup> It is well known that C<sub>cluster</sub>-C<sub>cluster</sub> distances can be modified by substituting the cluster carbons. Thus the shortest distances are found for *o*-carborane derivatives carrying H atoms at both cluster carbons, like the present compounds, but much longer distances have been found for the derivatives bearing aryl groups, phosphorus or sulfur substituents at the cluster carbons.<sup>[36]</sup>

## 3. NMR Spectral Considerations

### <sup>11</sup>B NMR

The sensitivity of the electron distribution in carboranes to the presence of substituents has long been apparent.<sup>[37]</sup> For *closo* icosahedral carborane derivatives of 1-R-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, we showed that the chemical shifts of the cluster boron atoms in the <sup>11</sup>B NMR spectra vary with R.<sup>[38]</sup> Heřmánek and coworkers proposed that the electron density at the boron atom opposite to the point of attachment of the substituent, the “antipodal atom”, increases with the rising electron donation of the substituent.<sup>[39]</sup>

It was previously demonstrated that the presence of an iodine on B(3) in *o*-carborane changes considerably the aspect of the

$^{11}\text{B}$  NMR spectrum. The resonance of the boron atom at the *ipso* position to the iodine, B(3), is specially affected, being largely shifted upfield.<sup>[14a]</sup> The  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> clearly differs from that of 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. The former presents a 2:2:4:2 pattern in the range -0.1/-27.6 ppm, whereas the latter presents the pattern 2:2:6 in the range -2.0/-11.8 ppm. Neither the resonance at -27.6 ppm for the compound 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> nor the one at -3.3 ppm for the compound 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> split into doublets in the  $^{11}\text{B}$  NMR spectra, indicating that these resonances correspond to B-I and B-Me vertices, respectively. If the  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> and 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> are compared to that of *o*-carborane, we note that B(3) and B(6) resonances are shifted 13 ppm upfield from *o*-carborane due the dihalosubstitution and 11 ppm downfield due the dialkylsubstitution. Figure 6 shows how the  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra resonances attributable to the different boron nuclei in 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> and 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> vary in chemical shift.

Figure 7 shows the influence of the successive B-methylation in the chemical shifts of  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum. It is clear that the downfield shift due to methylation is larger for the *ipso* nuclei, but the overall effect is accumulative. The averaged chemical shift,  $\langle\delta\rangle$ , moves downfield as B-methylation increases, thus indicating deshielding of the cluster, and a built-up of cluster-only total charge.

Figure 8 shows the influence of the successive B-iodinations in the chemical shifts of  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum. As for the case of methylation, the effect is much larger for the boron atoms which are substituted. The  $\langle\delta\rangle$  values are also shown, confirming that they move upfield when the number of B-bonded iodine atoms increases.

#### $^1\text{H}$ -NMR

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of C<sub>cluster</sub>-H can also be affected by the presence of substituents at B(3) and B(6). Table 7 shows the chemical shifts of 3-substituted and 3,6-disubstituted *o*-carborane derivatives in the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra run in CDCl<sub>3</sub> solutions. If we compare the  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of C<sub>cluster</sub>-H in 3-R-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> and the parent 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, we observe that the resonance moves approximately 0.28 and 0.18 ppm downfield for R = I and biphenyl, respectively, whereas it is shifted 0.12 ppm upfield for R = Me. The same value and trend are observed comparing 3,6-R<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> with 3-R-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>. In this paper we show how both the  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR chemical shifts of the C<sub>cluster</sub>-H vertices depend on the substituent at the nearest vertices, B(3) and B(6) positions, and that the effect is additive.

We performed *ab initio* calculations at the B3LYP/6-31G\* level of theory on 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, 3-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> and 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> and the calculated Mulliken charges<sup>[40]</sup> on hydrogen atoms bonded to C<sub>cluster</sub> gave values of +0.228, +0.222 and +0.216 (in  $1e^-$ ) respectively. These values show an excellent parallel with their  $^1\text{H}$ -NMR chemical shifts that moves from 3.55 ppm for 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> to 3.43 and 3.31 ppm for 3-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> and 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> respectively from CDCl<sub>3</sub> solutions. It seems that the acidity of C-H in the carborane cluster can be tuned by the nature of the substituents on boron vertices. It can be concluded

that the acidity of the hydrogen atom increases with the number of B-bonded iodine atoms.

The C<sub>cluster</sub>-H bond is polarized by iodination at the B vertexes, fact that is corroborated by the C<sub>cluster</sub>-H resonances shift in the  $^1\text{H}$ -NMR. A continuous C<sub>cluster</sub>-H downfield chemical shift is observed parallel to the increasing number of iodine atoms in the  $^1\text{H}$  NMR spectra run from acetone-d<sub>6</sub> solutions: 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (4.52 ppm), 3-I-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (4.93 ppm), 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (5.16 ppm), 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (5.57 ppm), 3,6,9,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (5.76 ppm), 3,8,9,10,12-I<sub>5</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (5.98 ppm), 3,6,8,9,10,12-I<sub>6</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (6.22 ppm), 4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>8</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>4</sub> (6.76 ppm), 4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>9</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>3</sub> (6.98 ppm) and 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>10</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub> (7.18 ppm). These data confirm the increasing acidity and that the effect is additive (See Table 8).

In fact, the C<sub>cluster</sub>-H chemical shift for the per-B-iodinated *o*-carborane in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum, in acetone-d<sub>6</sub>, is 2.66 ppm downfield from that of the parent *o*-carborane. The C-H of 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> is slightly acid, pK<sub>a</sub> = 22, but requires strong bases to be removed.<sup>[41]</sup> The acidic character of these C<sub>cluster</sub>-H in 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>10</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub> has been proved by the synthesis of the first water stable salt of an *o*-carborane derivative, [N(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>I<sub>10</sub>H], obtained by reaction of 1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub>I<sub>10</sub> with a base and subsequent precipitation with [N(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl.<sup>[24]</sup> Attempts of growing single crystals of this salt from an acetone solution led to the protonation of the anion and the formation of 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>10</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COHCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>, as described.

#### 4. IR Considerations

The BH stretching band of 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub> derivatives is a very intense broad band near 2600 cm<sup>-1</sup>. This broad band is often split into several well-resolved peaks. This splitting can sometimes be used to draw a conclusion about non-equivalent BH bonds, thus treating the IR bands as NMR signals. The natural abundance of  $^{10}\text{B}$  and  $^{11}\text{B}$  isotopes must lead to the broadening of the vibrational bands in the IR spectra of 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub> derivatives, corresponding to the motions in which boron atoms participate. The rigidity of the polyhedron in 1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranes is the reason for the absence of low-frequency modes in IR spectra.

The stretching and bending CH modes on 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> derivatives are very useful. If the two C<sub>cluster</sub>-H bonds in a 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborane derivative become non-equivalent, two stretching bands,  $\nu(\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H})$ , with different frequencies and intensities may be expected in the spectrum. In the solid state, the  $\nu(\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H})$  frequencies are extremely sensitive to the molecular structure as well as to intra- and intermolecular interactions. If the C<sub>cluster</sub>-H stretching frequency is measurably lower than 3070 cm<sup>-1</sup>, that in the unsubstituted parent cluster, then it is fully consistent with the existence of H-bonding in the solid state, presumably of the C<sub>cluster</sub>-H...X type. So, IR spectroscopy can bring information on the ability of carboranes to serve as CH proton donors in hydrogen bonding. Table 8 displays the influence of the successive B-iodination in the  $\nu(\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H})$  stretching frequencies of IR spectrum and Figure 9 the IR spectra of 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> and 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>10</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub> in the region where the stretching bands of C<sub>cluster</sub>-H and B-H appear.

## 5. Theoretical calculations

Empirical valence rules<sup>[42]</sup> and the rule of topological charge stabilization have been successfully engaged to order the energies or stabilities of the deltahedral carboranes  $C_2B_{n-2}H_n$  ( $n = 5-12$ ). The empirical valence rules are that carbons prefer to occupy sites of lowest coordination in the polyhedral structure and to be as far apart as possible. The topological charge stabilization rule is based on the fact that electron count and molecular topology determine the distribution of electrons in the molecule.

Electrophilic iodination of 3,6-*I*<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> yields the per-B-iodinated compound,<sup>[24]</sup> however electrophilic methylation of 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> yielded 9-*I*<sub>0.707</sub>H<sub>0.293</sub>-12-Cl<sub>0.566</sub>H<sub>0.434</sub>-3,4,5,6,7,8,10,11-Me<sub>8</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub>, a mixture of four octa-methylated carboranes in which the B(9) and B(12) atoms, the most susceptible to electrophilic substitution are not methylated.<sup>[29]</sup> This supported our first hypothesis that the role of Me groups in boron clusters may not be electron-donating. To aid the synthetic studies, we performed calculated Mulliken charges with B3LYP/6-31G\* on some methylated *o*-carborane derivatives.<sup>[29]</sup> Table 9 shows computed Mulliken charges (in |e|) on the optimized geometries of several B-C methylated *o*-carborane derivatives. No noticeable changes are found when comparing the HOMO, HOMO-1 and HOMO-2 molecular orbitals of 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, 3-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. A distinguishing value between the 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, 3-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> concerns cluster-only total charge (CTC).<sup>[43]</sup> This was increasing parallel to the increasing number of Me groups on boron atoms with each Me group approximately increasing the cluster charge in +0.18 units.<sup>[44]</sup> We have also shown that CTC values are comparable for different isomers (-0.396 and -0.386 for 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> and 9,12-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> respectively. If the original charge on 1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> was -0.766, addition of 8 Me groups would alter the cluster's charge to approximately +1.488 if the process was cumulative and the cluster-only total charge would be +0.722 (computed B3LYP/6-31G\* on compound 4,5,7,8,9,10,11,12-Me<sub>8</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>4</sub> it is +0.769). The situation was the opposite to the one expected if the Me group had been electron donating, +*I*. Methyl groups on boron are -*I* in electron-deficient boron cages. This interpretation explains "anomalies" in boron cluster chemistry as it had been suggested in the stabilization of tetra-decker metallacarboranes.<sup>[45]</sup> In agreement with the -*I* character of B-Me is the <sup>11</sup>B-NMR of methyl substituted boron clusters. If methyl groups were +*I* an upfield resonance shift would be expected on the alkyl substituted boron atom with regard to the parent non-substituted cluster. But this is not the case. With no exception chemical shifts for B-C in clusters are shifted to lower field,<sup>[4], [8], [46]</sup> as happens for B-F, B-Cl, or B-Br.<sup>[44a]</sup> The same explanation is valid for the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR of methyl substituted boron clusters. For Me (-*I*) groups connected to boron, the proton and carbon resonances should become more shielded and they should be found at higher field.<sup>[8], [28], [47]</sup> Indeed this is the case, and B-Me resonances at -2.9 ppm are observed.<sup>[8]</sup> Further evidence is found in the intermolecular Sn...H<sub>3</sub>C, M...H<sub>3</sub>C (M=Ge, Sn, Pb), Zr...H<sub>3</sub>C and Ag...H<sub>3</sub>C interactions observed in [*n*-Bu<sub>3</sub>Sn][*closo*-CB<sub>11</sub>Me<sub>12</sub>],<sup>[48]</sup> [Me<sub>3</sub>M][*closo*-CB<sub>11</sub>Me<sub>12</sub>] (M=Ge, Sn, Pb)<sup>[49]</sup> [ZrCp<sub>2</sub>Me][*closo*-CB<sub>11</sub>HMe<sub>11</sub>]<sup>[50]</sup> and

[Ag(*closo*-CHB<sub>11</sub>Me<sub>11</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>[51]</sup> that can be explained with the Me electron enrichment in B-Me.

In order to address that the -*I* effect of a methyl group on boron is not specific only for *o*-carborane cluster and it can be generalized to other boron cages, we have carried out a search in the literature what makes possible to draw chemical conclusions. The search has been done on icosahedral carboranes such as neutral *closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub> (*ortho*-, *meta*-, *para*- isomers), anionic [CB<sub>11</sub>]<sup>-</sup> and on small carboranes, such as *closo*-C<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, *nido*-[CB<sub>5</sub>] and *nido*-[C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>] as well as on sandwich metallacarboranes, such as [3,3'-Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>)<sub>2</sub>] and mixed metallacarboranes. (See supporting information).

The resonance of the boron atom at the *ipso* position to the methyl group in the <sup>11</sup>B NMR is specially affected, being largely shifted downfield in all the compounds. In addition, the methyl groups resonance in the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR are upfield shifted.

## Conclusions.

The combination of nucleophilic and electrophilic reactions, and the choice of the proper experimental conditions allows the synthesis "on demand" of several *o*-carborane derivatives with different patterns of substitution. A number of iodination products, from mono- to per-B-substituted, are now accessible. The synthetic importance of B-iodo-*o*-carboranes is the possibility of exchanging iodine with organic moieties using the Kumada cross-coupling reaction, opening new possibilities of constructing macromolecules. The study of the boron-degradation reaction on several B-substituted *o*-carborane derivatives showed that the ease of boron vertex removal follows the order: B-H > B-I >> B-alkyl, B-aryl.

The acidity of the hydrogen atoms bonded to C<sub>cluster</sub> is strongly dependent upon the degree and type of B-substitution. The incorporation of iodine atoms to the boron vertices of the *o*-carborane framework causes a uniform increase in acidity, based on spectroscopic data. Methyl groups attached to boron are electron-withdrawing towards boron clusters. This has been proven on B-methyl-*o*-carboranes from NMR measurements and theoretical calculations of Mulliken charges, which show a cumulative built-up of the cluster-only total charge.

## Experimental Section

**General Procedures.** Elemental analyses were performed using a Carlo Erba EA1108 microanalyser. IR spectra were recorded from KBr pellets on a Shimadzu FTIR-8300 spectrophotometer. <sup>1</sup>H and <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR (300.13 MHz), <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.47 MHz) and <sup>11</sup>B and <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (96.29 MHz) spectra were recorded with a Bruker ARX 300 instrument equipped with the appropriate decoupling accessories. Chemical shift values for <sup>11</sup>B NMR spectra were referenced to external BF<sub>3</sub>←OEt<sub>2</sub> and those for <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectra were referenced to SiMe<sub>4</sub>. Chemical shifts are reported in units of parts per million downfield from reference, and all coupling constants in Hz. MS spectra for ionic species were recorded using a Bruker Biflex MALDI-TOF mass spectrometer and using a FIA-ES/MS (Shimadzu AD VP/ API 150) instrument for neutral species.

Unless otherwise noted, all manipulations were carried out under a nitrogen atmosphere using standard vacuum line



techniques. Diethyl ether and THF were distilled from sodium benzophenone prior to use. Hexane was dried over molecular sieves and deoxygenated before use. A 1.6 M solution of *n*-butyllithium in hexanes, iodine monochloride, aluminium trichloride, triflic acid, 4-biphenylmagnesium bromide, methylmagnesium bromide, methyl iodide from Aldrich; and  $\text{BI}_3$  from Alfa were used as purchased. 1-Me-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$  and 1-Ph-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$  from Katchem Ltd. (Prague) were used as purchased. 3-I-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ ,<sup>[4]</sup> 3-antracenyl-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ ,<sup>[14a]</sup> 3-biphenyl-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ <sup>[14a]</sup> and  $[\text{HNMe}_3][3\text{-I-}7,8\text{-}n\text{-ido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ ,<sup>[31]</sup> 1,2-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ <sup>[52]</sup> and 1,2-Ph<sub>2</sub>-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ <sup>[53]</sup> were synthesized according to the literature or by slight variations of the procedures therein.

#### a) Electrophilic iodination in solution.

##### Synthesis of 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$

To a solution of  $[\text{HNMe}_3][3\text{-I-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$  (1.3 g, 4 mmol) in anhydrous diethyl ether (20 mL) at 0 °C, was added dropwise with stirring *n*-butyllithium (5 mL, 8 mmol). Once the addition was completed, the reaction mixture was stirred at room temperature for an additional 2 h and then heated to reflux for 4h. After evaporation of the solvent, anhydrous hexane (20 mL) was added to the remaining solid. A solution of  $\text{BI}_3$  (2.35 g, 6 mmol) in 20 mL of hexane was then added dropwise with stirring at 0 °C. Stirring was continued for 5 h at room temperature once the addition was completed. The excess boron triiodide was decomposed by careful addition of 10 mL of water. The organic layer was separated from the mixture and the aqueous layer extracted with hexane (3 x 10 mL). The combined organic phase was dried over  $\text{MgSO}_4$ , and the solvent removed at the water pump. The crude product was crystallized from hexane obtaining 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ . Yield: 1.4 g (88 %). Crystals suitable for an X-ray diffraction experiment were grown by slow evaporation of a concentrated hexane solution. Elemental analysis calcd. (%) for:  $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}\text{I}_2$  (396.02): C, 6.07; H, 2.55. Found: C, 6.52; H, 2.47. FTIR (KBr),  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3049, 3038 ( $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$ ), 2598, 2582, 2552 (B-H). <sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.10 (br s, 2H;  $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$ ), 3.50-1.50 (br m, 8H; B-H). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR:  $\delta$  = 4.10 (br s, 2H;  $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$ ), 3.04 (br s, 2H; B-H), 2.64 (br s, 4H; B-H), 2.54 (br s, 2H; B-H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR:  $\delta$  = 65.0 ( $\text{C}_{\text{cluster}}$ ). <sup>11</sup>B NMR:  $\delta$  = -0.1 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 153, 2B; (B9, B12), -8.6 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 155, 2B; B8, B10), -9.6 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 111, 4B; B4, B7, B5, B11), -27.6 (s, 2B; B3, B6).

##### Synthesis of 3,4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>9</sub>-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_3$ .

To 3-I-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$  (1.0 g, 3.7 mmol) were added under nitrogen flow first (10.0 g, 66.5 mmol) of triflic acid and then ICl (6 mL). The mixture was heated at 90 °C during three days and then allowed to cool down to room temperature. Cold water (10 mL) and then aqueous  $\text{NaHSO}_3$  were added to the mixture. The precipitate was filtered and was immediately dissolved in 125 mL of hot AcOEt and Zn was added until the solution became colourless. The colourless solution was filtered and then the solvent evaporated at the water pump. The solid obtained was recrystallized from AcOEt. Yield 4.45g (94%). Elemental analysis calcd. (%) for  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{I}_9\text{H}_3$  (1277.30): C, 1.89; H, 0.24. Found: C, 1.97; H, 0.20. FTIR (KBr),  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3013, 2981 ( $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$ ), 2650 (B-H). <sup>1</sup>H NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta$  = 6.98 (br s;  $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$ , B-H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR:  $\delta$  = 72.5 (s;  $\text{C}_{\text{cluster}}$ ). <sup>11</sup>B NMR:  $\delta$  = -4.2 (s, 2B), -9.7 (s, 1B), -11.1 (1B, B6), -12.6 (s, 1B), -17.2

(s, 2B), -20.3 (s, 2B), -22.1 (s, 1B). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR spectrum of the crystals compound- $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  was run in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ,  $\delta$  = 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 3.8 Hz, 2H;  $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$ ), 6.98 (br s, 1H; B-H), 4.06 (q, <sup>2</sup>J(H, H) = 7.1 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.54 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 1.2 (t, <sup>2</sup>J(H, H) = 7.1 Hz, 3H; CH<sub>3</sub>). MS-El:  $m/z$  = 1277.0 (M), 1152.0 (M-I).

##### Synthesis of 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>10</sub>-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_2$ .

To 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (1.0 g, 2.5 mmol) were added under nitrogen flow first 10 g (66.5 mmol) of triflic acid and then 6 mL of ICl. The mixture was stirred at 90 °C during five days and then allowed to cool down to room temperature. Cold water (10 mL) and then an aqueous  $\text{NaHSO}_3$  were added to the mixture. The precipitate was filtered and immediately dissolved in 125 mL of hot EtOAc and a chromatography column was done using EtAc as eluent obtaining 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>10</sub>-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_2$  (2.55, 73%). Elemental analysis calcd. (%) for  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{I}_{10}\text{H}_2$  (1403.19): C, 1.71; H, 0.14. Found: C, 1.69; H, 0.12. FTIR (KBr),  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3008, 2980 ( $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$ ). <sup>1</sup>H NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta$  = 7.37 (s, 2H;  $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$ ). <sup>11</sup>B NMR:  $\delta$  = -4.3 (s, 2B), -9.2 (s, 2B), -16.9 (s, 4B), -21.4 (s, 2B). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR:  $\delta$  = 63.9 (s,  $\text{C}_{\text{cluster}}$ ).

##### Synthesis of 1,2-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$

To a stirring solution of 1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  (98 mg, 0.68 mmol) in diethyl ether (10 mL) cooled to 0 °C in an ice-water bath was added, dropwise, a solution of butyllithium in hexane (0.89 mL, 1.6 M, 1.43 mmol) under nitrogen atmosphere. The suspension was stirred at room temperature for 0.5 h, then cooled again to 0 °C, at which point I<sub>2</sub> (365.8 mg, 1.44 mmol) was added in a single portion. The resulting solution was stirred at 0 °C for 30 minutes and at room temperature for further 30 minutes, then extracted with 5% aqueous  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (10 mL) and washed with water (2 x 5 mL). The organic phase was dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and evaporated *in vacuo* to give a pale yellow solid. The crude product was purified by silica gel flash chromatography at -10 °C under argon atmosphere, using diethyl ether as the eluting solvent to yield 1,2-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (188 mg, 70%). Elemental analysis calcd. (%) for  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{I}_2\text{H}_{10}$ : C, 6.07; H, 2.55. Found: C, 6.29; H, 2.55. FTIR (KBr),  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2596 (s, B-H), 2574 (s, B-H). <sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.6-2.2 (6 H, br m, BH). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.99 (6 H, br s), 2.72 (2 H, br s), 2.24 (2 H, br s). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.8 (s). <sup>11</sup>B NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -1.5 (2 B, d, overlapped), -3.4 (2 B, d overlapped), -5.6 (6 B, d overlapped). ESI MS: 394.8 (M - H<sup>+</sup>, 100%).

#### b) Solvent free electrophilic iodination.

##### Synthesis of 9-I-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$

A thick-walled Pyrex tube charged with 1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  (0.279 g, 1.93 mmol) and iodine (4.911 g, 19.3 mmol) was put under vacuum, cooled down with liquid nitrogen and sealed. The tube was then placed in a furnace and the temperature gradually raised to 115 °C during 30 minutes, maintained for 2.5 h and allowed to drop slowly to room temperature. Excess of both iodine and 1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  were effectively separated by sublimation from the reaction mixture at 50 °C under reduced pressure, yielding practically pure (<1% of I<sub>2</sub>-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$  based on <sup>1</sup>H NMR) 9-I-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$  (0.505 g, 97%). Elemental analysis calcd. (%) for  $\text{C}_2\text{H}_{11}\text{B}_{10}\text{I}$ : C, 8.89; H, 4.10. Found: C, 9.06; H, 3.92. FTIR (KBr),  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3047 (s,  $\text{C}_c\text{-H}$ ), 2584 (vs, B-H). ESI MS:  $m/z$  268.9 (M - H<sup>+</sup>, 100%). <sup>1</sup>H NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta$  = 4.96 (1 H, br s, CH), 4.75 (1 H, br s, CH) and

3.8 – 1.2 (9 H, m BH).  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 4.96$  (1 H, br s, CH), 4.75 (1 H, br s, CH), 2.82, 2.65, 2.52, 2.40 and 2.16 (9 H, br s, BH).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = -1.1$  (1 B, d,  $^1J(\text{B,H}) = 151$ ), -7.2 (2 B, d,  $^1J(\text{B,H}) = 153$ ), -12.0, -12.7 and -13.6 (7 B, m) and -16.4 (1 B, s, B(9I)).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 57.9$  and 53.2 ( $\text{C}_{\text{cluster-H}}$ ).

#### Synthesis of 9,12-I<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>

A thick-walled Pyrex tube charged with 1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (0.253 g, 1.75 mmol) and iodine (4.451 g, 17.5 mmol) was put under vacuum, cooled down with liquid nitrogen and sealed. The tube was then placed in a furnace and the temperature gradually raised to 170 °C during 30 minutes, maintained for 3.5 h and allowed to drop slowly to room temperature. Excess iodine was effectively separated by sublimation from the reaction mixture at 50 °C under reduced pressure. The residual solid was composed of 9-I-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (2%), 8,9-I<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (13%), 9,12-I<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (82%) and 8,9,12-I<sub>3</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub> (3%) based on  $^1\text{H}$  NMR. 9,12-I<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> could be obtained pure by fractional recrystallization of the crude product from hexane/CHCl<sub>3</sub> 6:1 by volume. FTIR (KBr),  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3032 (s, C<sub>c</sub>-H), 2615 and 2584 (s, B-H).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 5.15$  (2 H, br s, CH) and 3.8 - 1.5 (8 H, m, BH).  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 5.15$  (2 H, br s, CH), 2.73, 2.65 and 2.95 (8 H, br s, BH).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = -5.1$  (2 B, d,  $^1J(\text{B,H}) = 156$ , B(8,10)), -11.6 (4 B, d, B(4,5,7,11)), -13.0 (2 B, d, B(3,6)) and -13.8 (2 B, s, B(9,12)).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 54.5$  ( $\text{C}_{\text{cluster-H}}$ ).

#### Synthesis of 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>.

**Method A.** A thick-walled Pyrex tube charged with 1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (98 mg, 0.68 mmol) and iodine (704 mg, 2.77 mmol) was put under vacuum, cooled down with liquid nitrogen and sealed. The tube was then placed in a furnace and the temperature gradually raised to 270 °C, maintained for 24 h and allowed to drop slowly to room temperature. The mixture was then dissolved in ethanol (4 mL), excess iodine quenched by addition of 10% aqueous sodium metabisulphite (4 mL) and the resulting yellow suspension refluxed until complete dissolution of the solid. The white crystals formed upon cooling to room temperature were collected by filtration and washed with 1:1 ethanol/water mixture to give 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>. A second crop of crystals, identified equally as pure 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> based on  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, could be obtained by slow crystallization from the filtrate. (269 mg, 61%).

**Method B.** A thick-walled Pyrex tube charged with 1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (0.2 g, 1.39 mmol) and iodine (3.522 g, 13.9 mmol) was put under vacuum, cooled down with liquid nitrogen and sealed. The tube was then placed in a furnace and the temperature gradually raised to 270 °C during 15 minutes, maintained for 4 h and allowed to drop slowly to room temperature. Excess iodine was effectively separated by sublimation from the reaction mixture at 50 °C under reduced pressure. The resulting solid was recrystallized from 1:1 ethanol/water mixture to yield 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>. A second crop of crystals, identified equally as pure 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> based on  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, could be obtained by slow crystallization from the filtrate. (0.680 g, 76%). Elemental analysis calcd. (%) for C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>B<sub>10</sub>I<sub>4</sub>: C, 3.71; H, 1.24. Found: C, 3.82; H, 1.05. FTIR (KBr),  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3024 (s, C<sub>c</sub>-H), 2621 (s, B-H).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 5.57$  (2 H, br s,

CH).  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 3.02$  (4 H, br s, BH), 3.38 (2 H, br s, BH) and 5.57 (2 H, br s, CH).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = -16.3$  (2 B, s, B(8,10)), -13.2 (2 B, d,  $^1J(\text{B,H}) = 188$ , B(3,6)), -9.5 (4 B, d,  $^1J(\text{B,H}) = 177$ , B(4,5,7,11)) and -7.1 (2 B, s, B(9,12)).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 57.1$  ( $\text{C}_{\text{cluster-H}}$ ). MALDI-TOF MS:  $m/z = 647$  ( $\text{M} - \text{H}^+$ , 14%), 637 (7), 521 (12) and 127 ( $\Gamma$ , 100).

#### Synthesis of 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1-Me-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.

The compound was prepared as white crystalline solid by the **method B** in 75% yield. The resulting solid was recrystallized from 3:2 ethanol/water mixture to yield pure 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1-Me-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub>. Elemental analysis calcd. (%) for C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>B<sub>10</sub>I<sub>4</sub>: C, 5.44; H, 1.52. Found: C, 5.73; H, 1.49. FTIR (KBr),  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3026 (s,  $\text{C}_{\text{cluster-H}}$ ), 2922 (w, CH<sub>3</sub>), 2853 (w, CH<sub>3</sub>), 2633 (s, BH), 2613 (w, BH) and 2602 (w, BH).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 2.22$  (3 H, s, CH<sub>3</sub>) and 5.73 (1 H, br s,  $\text{C}_{\text{cluster-H}}$ ).  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 2.22$  (3 H, s, CH<sub>3</sub>), 3.05 (2 H, br s, BH), 3.12 (2 H, br s, BH), 3.40 (2 H, br s, BH) and 5.73 (1 H, br s,  $\text{C}_{\text{cluster-H}}$ ).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = -16.2$  (2 B, s, BI), -8.9 [broad shoulder at -9.7] (5 B, br m, 4 x BH and 1 x BI) and -6.5 (3 B, br m, 2 x BH and 1 x BI).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 24.8$  (CH<sub>3</sub>), 63.5 ( $\text{C}_{\text{cluster-H}}$ ) and 73.0 ( $\text{C}_{\text{cluster-CH}_3}$ ). MALDI-TOF MS:  $m/z = 661$  ( $\text{M} - \text{H}^+$ , 81%) and 127 ( $\Gamma$ , 100).

#### Synthesis of 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1-Ph-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.

The compound was prepared as white crystalline solid by the **method B** in 76% yield. The resulting solid was recrystallized from 5:2 ethanol/water mixture to yield pure 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1-Ph-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub>. Elemental analysis calcd. (%) for C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>B<sub>10</sub>I<sub>4</sub>: C, 13.27; H, 1.67. Found: C, 13.42; H, 1.58. FTIR (KBr),  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3055 (w, aromatic CH), 3036 (w, aromatic CH), 3026 (s,  $\text{C}_{\text{cluster-H}}$ ), 2653 (w, BH), 2635 (w, BH) and 2608 (s, BH).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 6.21$  (1 H, br s,  $\text{C}_{\text{cluster-H}}$ ), 7.50 (2 H, br t, aromatic *meta*-CH), 7.59 (1 H, t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ , aromatic *para*-CH) and 7.75 (2 H, d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ , aromatic *ortho*-CH).  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 3.17$  (2 H, br s, BH), 3.41 (2 H, br s, BH), 3.63 (2 H, br s, BH), 6.21 (1 H, br s,  $\text{C}_{\text{cluster-H}}$ ), 7.50 (2 H, br t, aromatic *meta*-CH), 7.59 (1 H, t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ , aromatic *para*-CH) and 7.75 (2 H, d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ , aromatic *ortho*-CH).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = -15.8$  (2 B, s, BI), -6.8 [large broad shoulders at -8.7 and -9.7] (8 B, br m).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 62.0$  ( $\text{C}_{\text{cluster-H}}$ ), 78.4 ( $\text{C}_{\text{cluster-Ph}}$ ), 128.6, 130.3, 131.5 and 132.0 (Ph). MALDI-TOF MS:  $m/z = 723$  ( $\text{M} - \text{H}^+$ , 29%) and 586 ( $[\text{M} - \text{BI}]^+$ , 100).

#### Synthesis of 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-Me<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.

The compound was prepared as white crystalline solid by the **method B** in 80% yield. The resulting solid was recrystallized from 1:1 ethylacetate/hexane mixture to yield pure 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-Me<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub>. Elemental analysis calcd. (%) for C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>B<sub>10</sub>I<sub>4</sub>: C, 7.11; H, 1.79. Found: C, 7.15; H, 1.44. FTIR (KBr),  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2962 (w, CH<sub>3</sub>), 2931 (w, CH<sub>3</sub>), 2646 (w, BH) and 2608 (s, BH).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 2.24$  (6 H, s, CH<sub>3</sub>).  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 2.24 (6 H, s, CH<sub>3</sub>), 3.17 (4 H, br s, BH), 3.25 (2 H, br s, BH).  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = -17.1$  (2 B, s, BI), -8.5 (2 B, s, BI), -5.7 [broad shoulder at -6.7] (6 B, br m, BH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 22.7$  (CH<sub>3</sub>), 76.3 ( $\text{C}_{\text{cluster-Me}}$ ). ESI MS:  $m/z = 698.8$  ( $\text{M} + \text{Na}^+$ , 100%).

#### Synthesis of 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-Ph<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.

The compound was prepared as white crystalline solid by the **method B** in 77% yield. The resulting solid was recrystallized

from 1:1 ethylacetate/hexane mixture to yield pure 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-Ph<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub>. Elemental analysis calcd. (%) for C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>B<sub>10</sub>I<sub>4</sub>: C, 21.02; H, 2.02. Found: C, 20.94; H, 1.67 FTIR (KBr),  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3101 (w, aromatic CH), 3055 (w, aromatic CH), 2662 (w, BH) and 2608 (s, BH). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.34 (2 H, br t, aromatic *meta*-CH), 7.46 (1 H, t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4, aromatic *para*-CH) and 7.71 (2 H, d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7, aromatic *ortho*-CH). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.41 (4 H, br s, BH), 4.38 (2 H, br s, BH), 7.34 (2 H, br t, aromatic *meta*-CH), 7.46 (1 H, t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4, aromatic *para*-CH) and 7.71 (2 H, d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7, aromatic *ortho*-CH). <sup>11</sup>B NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = -17.2 (2 B, s, BI), -9.5 (2 B, d, <sup>1</sup>J(B,H) = 185, BH), -5.8 (6 B, br m, 4 x BH and 2 x BI). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 87.6 (C<sub>cluster</sub>-Ph), 130.1, 131.9 and 132.8 (Ph). ESI MS:  $m/z$  = 822.8 (M + Na<sup>+</sup>, 100%).

#### Synthesis of 3,8,9,10,12-I<sub>5</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.

A thick-walled Pyrex tube charged with 3-I-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (0.060 g, 0.22 mmol) and iodine (0.558 g, 2.20 mmol) was put under vacuum, cooled down with liquid nitrogen and sealed. The tube was then placed in a furnace and the temperature gradually raised to 270 °C during 15 minutes, maintained for 6 h and allowed to drop slowly to room temperature. Excess iodine was effectively separated by sublimation from the reaction mixture at 50 °C under reduced pressure. The resulting solid was recrystallized from 1:1 ethanol/water mixture to yield 3,8,9,10,12-I<sub>5</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (0.135 g, 79%). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.98 (2 H, br s, CH). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.13, 3.25 and 3.54 (5 H, br, BH) and 5.98 (2 H, br s, CH). <sup>11</sup>B NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = -25.7 (1 B, s, B(3)), -15.3 (2 B, s), -8.9, (5 B, m) and -2.0 (2 B, d, <sup>1</sup>J(B,H) = 161). MALDI-TOF MS:  $m/z$  = 773 (M - H<sup>+</sup>).

#### Synthesis of 3,6,8,9,10,12-I<sub>6</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.

A thick-walled Pyrex tube charged with 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (0.080 g, 0.20 mmol) and iodine (0.508 g, 2.00 mmol) was put under vacuum, cooled down with liquid nitrogen and sealed. The tube was then placed in a furnace and the temperature gradually raised to 270 °C during 15 minutes, maintained for 6 h and allowed to drop slowly to room temperature. Excess iodine was effectively separated by sublimation from the reaction mixture at 50 °C under reduced pressure. The resulting solid was recrystallized from 1:1 ethanol/water mixture to yield 3,6,8,9,10,12-I<sub>6</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (0.138 g, 76%). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.22 (2 H, br s, CH). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.25 (4 H, br s, BH) and 6.22 (2 H, br s, CH). <sup>11</sup>B NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = -23.7 (2 B, s, B(3,6)), -12.0 (2 B, s), -8.7 (2 B, s) and -3.4 (4 B, d, <sup>1</sup>J(B,H) = 188, B(4,5,7,11)). MALDI-TOF MS:  $m/z$  = 899 (M - H<sup>+</sup>).

#### c) Boron alkylated and arylated *closo-o*-carborane derivatives: Alkyl and Aryl-de-halogenation reactions at B(3) and B(6).

##### Synthesis of 3-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>.

To a stirring solution of 3-I-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (0.5 g, 1.85 mmol) in THF (20 mL) at 0 °C, was added, dropwise, a solution of methylmagnesium bromide (3.1 mL, 3 M, 9.3 mmol). After stirring at room temperature for 30 minutes *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (52.0 mg, 4% equiv.) and CuI (14.1 mg, 4% equiv.) were added in a single portion, following which the reaction was heated to reflux overnight. The solvent was removed and 20 mL of diethyl ether were added to the residue. The excess of Grignard reagent

was destroyed by slow addition of dilute HCl. The organic layer was separated from the mixture, and the aqueous layer was extracted with diethyl ether (3 x 10 mL). The combined organic phase was washed with water and dried over MgSO<sub>4</sub>. The final compound was purified by flash silica gel chromatography using hexane as the eluting solvent to give 3-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>. Yield: 285 mg (97%). Elemental analysis calcd. (%) C<sub>3</sub>B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (158.25): C, 22.77; H, 8.92. Found: C, 22.38; H, 8.48. FTIR (KBr),  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3063 (C<sub>cluster</sub>-H), 2957, 2924, 2855 (C<sub>alkyl</sub>-H), 2629, 2598, 2575 (B-H). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.43 (br s, 2H; C<sub>cluster</sub>-H), 3.0-1.0 (br m, 8H; B-H), 0.65 (s, 3H; CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR:  $\delta$  = 3.43 (br s, 2H; C<sub>cluster</sub>-H), 2.26 (br s, B-H), 2.15 (br s, B-H), 0.65 (s, 3H; CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR:  $\delta$  = 58.1 (s; C<sub>cluster</sub>), -0.2 (br q, CH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B NMR:  $\delta$  = -1.8 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 148, 2B), -4.0 (s, 1B), -7.8 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 150, 1B), -11.7 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 126, 2B), -12.9 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 150, 4B).

##### Synthesis of 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>.

In an analogous manner, 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (0.50 g, 1.26 mmol) in THF (20 mL) at 0 °C, was added, dropwise, a solution of methylmagnesium bromide (4.2 mL, 3M, 12.6 mmol). After stirring at room temperature for 30 minutes *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (35.4 mg, 4% equiv.) and CuI (9.6 mg, 4% equiv.) were added in a single portion, following which the reaction was heated to reflux overnight. The solvent was removed and 20 mL of diethylether were added to the residue. The excess of Grignard reagent was destroyed by slow addition of dilute HCl. The organic layer was separated from the mixture, and the aqueous layer was extracted with diethyl ether (3 x 10 mL). The combined organic phase was washed with water and dried over MgSO<sub>4</sub>. The final compound was purified by flash silica gel chromatography using dichloromethane/hexane (3:7) as the eluting solvent to give 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. Yield 210 mg (97%). Crystals suitable for an X-ray diffraction experiment were grown by slow evaporation from a concentrated hexane solution. Elemental analysis calcd. (%) for C<sub>4</sub>H<sub>16</sub>B<sub>10</sub> (172.28): C, 27.89; H, 9.36. Found: C, 27.58; H, 9.30. FTIR (KBr),  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3057 (C<sub>cluster</sub>-H), 2961, 2918 (C<sub>alk</sub>-H) 2586, 2571, 2557 (B-H). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.31 (br s, 2H; C<sub>cluster</sub>-H), 3.00-1.50 (br m, 8H; B-H), 0.65 (s, 6H; CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR:  $\delta$  = 3.31 (br s, 2H; C<sub>cluster</sub>-H), 2.26 (br s, 2H; B-H), 2.13 (br s, 4H; B-H), 2.07 (br s, 2H; B-H), 0.65 (s, 6H; CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR:  $\delta$  = 61.3 (s; C<sub>cluster</sub>), 1.0 (br, CH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B NMR:  $\delta$  = -2.0 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 150, 2B; B(9,12)), -3.3 (s, 2B; B(3,6)), -11.8 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 159, 6B; B(4,5,7,8,10,11)). ESI-MS:  $m/z$  = 171.1 (M<sup>-</sup>).

##### Synthesis of 3-I-6-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>

**Method A.** In an analogous manner, 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (0.50 g, 1.26 mmol) in THF (20 mL) at 0 °C, was added, dropwise, a solution of methylmagnesium bromide (2.1 mL, 3 M, 6.3 mmol). After stirring at room temperature for 30 minutes *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (17.7 mg, 4% equiv.) and CuI (4.8 mg, 4% equiv.) were added in a single portion, following which the reaction was heated at reflux for 5 h. The solvent was removed and 20 mL of diethyl ether were added to the residue. The excess of Grignard reagent was destroyed by slow addition of dilute HCl. The organic layer was separated from the mixture, and the aqueous layer was extracted with diethyl ether (3 x 10 mL). The combined organic phase was washed with water and dried over MgSO<sub>4</sub>. The final compound was purified by flash silica gel chromatography using dichloromethane/hexane (3:5) as

the eluting solvent to give 3-I-6-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. Yield 57.3 mg (16%).

**Method B.** To the stirring solution of [HNMe<sub>3</sub>][3-CH<sub>3</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>] (3.5 g, 16.9 mmol) in anhydrous diethyl ether (40 mL) at 0 °C, was added dropwise *n*-butyllithium (21.1 mL, 1.6 M, 33.8 mmol). Once the addition was completed the reaction mixture was stirred at room temperature for an additional 2 h and then heated to reflux for 4 h. After evaporation of the solvent, anhydrous hexane (40 mL) was added to the remaining solid. A solution of BI<sub>3</sub> (9.9 g, 25.35 mmol) in 40 mL of hexane was then added dropwise with stirring at 0 °C. Stirring was continued for 5 h at room temperature once the addition was completed. The excess boron triiodide was carefully decomposed by addition of 10 mL of water. The organic layer was separated from the mixture and the aqueous layer extracted with hexane (3 x 10 mL). The combined organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub>, and the solvent removed at the rotary evaporator. The crude product was recrystallized from hexane to obtain 3-I-6-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. Yield 3.9 g (81%). Crystals suitable for an X-ray diffraction experiment were grown by slow evaporation from a concentrated dichloromethane solution. Elemental analysis calcd. (%) for C<sub>3</sub>H<sub>13</sub>B<sub>10</sub>I (284.15): C, 12.68; H, 4.61. Found: C, 12.58; H, 4.60. FTIR (KBr),  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3032 (C<sub>cluster</sub>-H), 2964, 2930 (C<sub>alkyl</sub>-H), 2594, 2586 (B-H). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.73 (s, 2H; C<sub>cluster</sub>-H), 3.00-1.00 (br m, 8H; B-H), 0.70 (s, 3H; CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR:  $\delta$  = 3.73 (s, 2H; C<sub>cluster</sub>-H), 2.70 (s, 1H; B-H), 2.50 (s, 2H; B-H), 2.35 (s, 2H; B-H), 2.24 (s, 2H; B-H), 2.12 (s, 1H; B-H), 0.70 (s, 3H; CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR:  $\delta$  = 62.5 (s, C<sub>cluster</sub>), 33.8 (s, CH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B NMR:  $\delta$  = -1.7 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 162, 2B), -3.0 (s, 1B; B(6)), -11.4 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 155, 6B), -28.8 (s, 1B, B(3)).

#### Synthesis of 3,6-(biPh)<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>

To a stirring solution of 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (396 mg, 1 mmol) in THF (10 mL) at 0 °C, was added, dropwise, a solution of 4-biphenylmagnesium bromide (5 mL, 2 M, 10 mmol) in the same solvent. After stirring at room temperature for 30 min, *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (28 mg, 4% equiv.) and CuI (7.6 mg, 4% equiv.) were added in a single portion, following which the reaction was heated to reflux for 4 days. The solvent was removed and 20 mL of diethyl ether were added to the residue. The excess of Grignard reagent was destroyed by slow addition of dilute HCl. The organic layer was separated from the mixture, and the aqueous layer was extracted with diethyl ether (3 x 10 mL). The combined organic phase was washed with water and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed and the residue was extracted with hexane. The final compound was purified by flash silica gel chromatography using dichloromethane/hexane (4:1) as the eluting solvent to give 3,6-(biPh)<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. Yield 0.43 g (96%). Elemental analysis calcd. (%) for C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub> (448.62): C, 69.60; H, 6.29. Found: C, 69.90; H, 6.30. FTIR (KBr),  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3076, 3049, 3044 (C<sub>aryl</sub>-H), (C<sub>cluster</sub>-H), 2584, 2547 (B-H). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.73-7.30 (m, 18H; H<sub>aryl</sub>), 3.92 (br s, 2H; C<sub>cluster</sub>-H), 3.00-1.50 (br m, 8H; B-H). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR:  $\delta$  = 7.73-7.30 (m, 18H, H<sub>aryl</sub>), 3.92 (br s, 2H, C<sub>cluster</sub>-H), 2.62 (br s, B-H), 2.47 (br s, B-H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR:  $\delta$  = 143.4, 142.0, 141.2, 134.3, 130.3, 129.4, 128.4, 127.8 (C<sub>aryl</sub>), 59.8 (s, C<sub>cluster</sub>). <sup>11</sup>B NMR:  $\delta$  = -2.0 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 150, 2B), -4.7 (s, 2B), -12.6 (d, 6B).

#### d) Boron methylated *closo-o*-carborane derivatives by electrophilic reaction in solution.

##### Synthesis of 3,4,5,7,8,9,10,11,12-Me<sub>9</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>3</sub>

To a mixture of 3-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (700 mg, 4.4 mmol) and AlCl<sub>3</sub> (1.17 g, 8.8 mmol), MeI (6.4 mL) was added. The mixture was refluxed for 2 days and at the end the unreacted MeI was distilled off. The residue was hydrolyzed and extracted with pentane. The combined organic phases were treated with Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and dried over MgSO<sub>4</sub>. The final compound was purified by flash silica gel chromatography using pentane as the eluting solvent to give 3,4,5,7,8,9,10,11,12-Me<sub>9</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>3</sub>. 1.17 g (98%). Elemental analysis calcd. (%) for C<sub>11</sub>B<sub>10</sub>H<sub>30</sub> (270.47): C, 48.85; H, 11.18. Found: C, 48.98; H, 11.25. FTIR (KBr),  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3056 (C<sub>cluster</sub>-H), 2945, 2904, 2833 (C<sub>alkyl</sub>-H), 2590 (B-H). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.32 (br s, 3H; CH<sub>3</sub>), 0.13 (br s, 6H; CH<sub>3</sub>), 0.05 (br s, 6H; CH<sub>3</sub>), 0.01 (br s, 3H; CH<sub>3</sub>), -0.12 (br s, 3H; CH<sub>3</sub>), -0.23 (br s, 6H; CH<sub>3</sub>), 2.89 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 43 Hz, 2H; C<sub>cluster</sub>-H), 1.86 (br s, 1H; B-H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR:  $\delta$  = 54.2 (s, C<sub>cluster</sub>), -3.0 (br, CH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B NMR:  $\delta$  = 5.4 (s, 2B), -2.1 (s, 1B), -4.2 (s, 1B), -8.8 (s, 5B), -17.2 (d, <sup>1</sup>J(B, H) = 161 Hz, 1B). MS-EI: *m/z* = 270.05 (M), 255.05 (M-Me).

##### Synthesis of 3,6,8,9,10,12-Me<sub>6</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub>

A mixture of 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (111 mg, 64 mmol), MeI (2.5 ml, 5.7 g, 40 mmol) and AlCl<sub>3</sub> (195 mg, 1.46 mmol) was refluxed for 4 hours. The excess MeI was then removed and water added to the residue. The aqueous layer was extracted with pentane and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was added to the organic phase to remove I<sub>2</sub>. The yellow compound was purified by flash silica gel chromatography using pentane as eluent affording 100 mg of 3,6,8,9,10,12-Me<sub>6</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub>. Yield: 68%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.08 (br s, 2H, C<sub>c</sub>-H), 3.00-0.50 (q 1:1:1:1, <sup>1</sup>J(B,H) = 155, 4B, B-H), 0.55 (s, 6H, B-CH<sub>3</sub>); 0.13 (s, 6H, B-CH<sub>3</sub>); -0.04 (s, 6H, B-CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.08 (br s, 2H, C<sub>c</sub>-H), 1.78 (br s, 4B, B-H), 0.55 (s, 6H, B-CH<sub>3</sub>); 0.13 (s, 6H, B-CH<sub>3</sub>); -0.04 (s, 6H, B-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 52.4 (br s, C<sub>c</sub>-H); -2.3 (m, B-CH<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.00 (s, 2B, B(9,12)), -3.90 (s, 2B, B(8,10)), -8.40 (s, 2B, B(3,6)), -12.80 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 154, 4B, B(4,5,7,11)). EI-MS (*m/z*) = 227.2 (M-1, 100 %).

##### Synthesis of 9-I<sub>0.707</sub>H<sub>0.293</sub>-12-Cl<sub>0.566</sub>H<sub>0.434</sub>-3,4,5,6,7,8,10,11-Me<sub>8</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub>

A mixture of 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (500 mg, 2.9 mmol), MeI (4.2 ml, 9.6 g, 67.2 mmol) and AlCl<sub>3</sub> (780 mg, 5.8 mmol) was refluxed for 2 days. The excess MeI was then removed and water added to the residue. The aqueous layer was extracted with pentane and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was added to the organic phase to remove I<sub>2</sub>. The compound was purified by flash silica gel chromatography using pentane as eluent affording 0.75 g of 9-I<sub>0.707</sub>H<sub>0.293</sub>-12-Cl<sub>0.566</sub>H<sub>0.434</sub>-3,4,5,6,7,8,10,11-Me<sub>8</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.47, 3.16, 2.99, 3.04, 2.94, 2.77, 2.74 (2H, C-H<sub>total</sub>), 0.58, 0.38, 0.36, 0.31, 0.24, 0.18, 0.12, 0.11, 0.09, 0.05, -0.01, -0.08, -0.12, -0.14, -0.20 (s, 24H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 81.7, 81.3, 80.9, 58.6, 56.4, 54.8 (br s, C<sub>c</sub>-H); -2.9 (m, B-CH<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.17, 5.58 (2B), -4.05, -5.01, -8.16 (8B).

**e) Study of the deboronation process of B iodinated and B-methylated derivatives:**

**Synthesis of [HNMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[1,2,3,4,5,6,9,10,11-I<sub>9</sub>-7,8-nido-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>2</sub>]**

To a solution of KOH (100 mg, 1.78 mmol) in degassed EtOH (50 mL) 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>9</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub> (500 mg, 0.35 mmol) was added. The solution was refluxed for 3 h. Then it was cooled to room temperature, the solvent was eliminated and the solid was dissolved in 20 mL of water. The solution was neutralized with HCl 1 M. Afterwards, a [HNMe<sub>3</sub>]Cl water solution was added dropwise to precipitate the compound. The white solid was rinsed with water and diethyl ether obtaining [HNMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[1,2,3,4,5,6,9,10,11-I<sub>9</sub>-7,8-nido-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>2</sub>] (415 mg, yield 86 %). Elemental analysis calcd. (%) for C<sub>8</sub>B<sub>9</sub>I<sub>9</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (1385.72): C, 6.93; H, 1.60. Found: C, 6.89; H, 1.65. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): δ = 3.18 (s, [HN(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]), <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: δ = 45.4 (s, [HN(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]), 40.4 (m, C<sub>cluster</sub>). <sup>11</sup>B NMR: δ = -15.9 (s, 2B), -19.3 (s, 3B), -24.9 (s, 2B), -26.7 (s, 1B), -38.9 (s, 1B). MALDI-TOF-MS: *m/z* = 1266.8 (M+1), 1139.9 (M-I+1), 1013.9 (M-2I+1).

**Synthesis of [HNMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[1,2,3,4,5,6,9,10,11-I<sub>9</sub>-7,8-nido-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>2</sub>] and [HNMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[1,2,4,5,6,9,10,11-I<sub>8</sub>-7,8-nido-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>2</sub>].**

3,4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>9</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>3</sub> (500 mg, 0.39 mmol) was added to a solution of KOH (110 mg, 1.95 mmol) in degassed EtOH (50 mL). The solution was refluxed for 3 h. Then, it was cooled to room temperature, the solvent was eliminated and the solid residue was dissolved in 20 mL of water. The solution was neutralized with HCl 1 M. Afterwards, [HNMe<sub>3</sub>]Cl in water was added dropwise to the solution to precipitate the compound. The white solid was rinsed with water and diethyl ether obtaining a (1:1) mixture of [HNMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[1,2,3,4,5,6,9,10,11-I<sub>9</sub>-7,8-nido-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>2</sub>] and [HNMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[1,2,4,5,6,9,10,11-I<sub>8</sub>-7,8-nido-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>2</sub>]. After recrystallization with acetone [HNMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[1,2,4,5,6,9,10,11-I<sub>8</sub>-7,8-nido-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>2</sub>], was isolated. <sup>1</sup>H NMR: CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, δ = 3.22 (s, 9H; [HNMe<sub>3</sub>]), 1.95 (br s, 2H, C<sub>cluster</sub>-H). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR: CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, δ = 3.22 (s, 9H; [HNMe<sub>3</sub>]), 3.00 (br t, J(H,H) = 6.4, 1H, B(3)-H), 1.95 (d, J(H,H) = 6.4, 2H, C<sub>cluster</sub>-H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: δ = 45.4 (s, [HNMe<sub>3</sub>]), 41.3 (m, C<sub>cluster</sub>). <sup>11</sup>B NMR: δ = -16.1 (s, 2B), -19.1 (s, 4B), -27.0 (s, 2B), -41.0 (s, 1B). MALDI-TOF-MS: *m/z* = 1140.7 (M+1), 1013.7 (M-I+1).

**Synthesis of [HNMe<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[1,2,4,5,6,9,10,11-I<sub>8</sub>-7,8-nido-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>3</sub>]**

4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>8</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>4</sub> (449 mg, 0.39 mmol) was added to a solution of KOH (110 mg, 1.95 mmol) in degassed EtOH (50 mL). The solution was refluxed for 5 h. Then, it was cooled to room temperature, the solvent was eliminated and the solid residue was dissolved in 20 mL of water. The solution was neutralized with HCl 1M. Afterwards, [HNMe<sub>3</sub>]Cl in water was added dropwise to the solution to precipitate the compound. <sup>1</sup>H NMR: CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, δ = 3.22 (s, 9H; [HN(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]), 1.95 (br s, 2H, C<sub>cluster</sub>-H). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR: CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, δ = 3.22 (s, 9H; [HN(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]), 3.00 (br t, J(H,H) = 6.4, 1H, B(3)-H), 1.95 (d, J(H,H) = 6.4, 2H, C<sub>cluster</sub>-H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: δ = 45.4 (s, [HN(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]), 41.3 (m, C<sub>cluster</sub>). <sup>11</sup>B NMR: δ = -16.1 (s, 2B), -19.1 (s, 4B), -27.0 (s, 2B), -41.0 (s, 1B). MALDI-TOF-MS: *m/z* = 1140.7 (M+1), 1013.7 (M-I+1).

**Synthesis of [HNMe<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[3-I-7,8-nido-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>].**

3,6-I<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (154 mg, 0.39 mmol) was added to a solution of KOH (110 mg, 1.95 mmol) in degassed EtOH (50 mL). The solution was refluxed for 3 h. Then, it was cooled to

room temperature, the solvent was eliminated and the solid residue was dissolved in 20 mL of water. The solution was neutralized with HCl 1M. Afterwards, [HNMe<sub>3</sub>]Cl in water was added dropwise to the solution to precipitate the compound. <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR: CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, δ = 3.22 (s, 9H, [HNMe<sub>3</sub>]), 3.00-0.00 (br m, 8H, B-H<sub>terminal</sub>), 1.95 (br s, 2H, C<sub>cluster</sub>-H), -2.67 (br m, 1H, B-H<sub>bridge</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, δ = 48.0 (C<sub>cluster</sub>), 45.2 (s, HNMe<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B NMR: CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, δ = -9.3 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 139, 2B, B(9,11)), -15.5 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 136, 2B, B(5,6)), -19.8 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 153, 2B, B(2,4)), -28.8 (s, 1B, B(3)), -34.1 (dd, <sup>1</sup>J(B,H<sub>terminal</sub>) = 138, <sup>1</sup>J(B,H<sub>bridge</sub>) = 55, 1B, B(10)), -35.8 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 154, 1B, B(1)). MALDI-TOF-MS: *m/z* = 260.39 (M+1), 127.05 (M-I+1).

**Synthesis of [HNMe<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[3-Me-7,8-nido-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]**

To a solution of KOH (0.89 g, 15.79 mmol) in degassed EtOH (50 mL) 3-Me-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (500 mg, 3.16 mmol) was added. The solution was refluxed for 3 h. After cooling down to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure and the solid residue was dissolved in 20 mL of water. The solution was neutralized with HCl 1 M. Afterwards, aqueous [HNMe<sub>3</sub>]Cl was added dropwise to the solution to precipitate the compound. The white solid was rinsed with water and diethyl ether obtaining [HNMe<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[3-Me-7,8-nido-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]. Yield: 550 mg (84 %). Elemental analysis calcd. (%) C<sub>6</sub>H<sub>24</sub>B<sub>9</sub>N (207.56): C, 34.72; H, 11.65; N, 6.74. Found: C, 34.69; H, 11.56; N, 5.62. FTIR (KBr), ν [cm<sup>-1</sup>] = 2908, 2856 (C<sub>alkyl</sub>, H), 2513 (B-H). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): δ = 3.21 (s, 9H; [HNMe<sub>3</sub>]), 2.08 (br s, 2H; C<sub>cluster</sub>-H), 2.09 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), -2.71 (1H; B-H-B). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: δ = 47.5 (m; C<sub>cluster</sub>), 45.1 (s; [HNMe<sub>3</sub>]), 25.24 (s; CH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B NMR: δ = -10.0 (s, 1B), -10.0 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 138, 2B), -15.6 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 130, 2B), -20.3 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 147, 2B), -35.6 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 149, 2B).

**X-ray structure determinations of 3,6-I<sub>2</sub>-closo-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, 3,6-Me<sub>2</sub>-closo-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> and 3-I-6-Me-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>**

Single-crystal data collection for 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> was performed at ambient temperature on a Rigaku AFC5S diffractometer, and data collections for 3,6-Me<sub>2</sub>-closo-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> and 3-I-6-Me-closo-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> were performed with Enraf Nonius FR590 diffractometer at -100°C using monochromatized Mo K $\alpha$  radiation.

The structures were solved by direct methods and refined on *F*<sup>2</sup> by the SHELXL97 program.<sup>[54]</sup>

For 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> and 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters, and hydrogen atoms were treated as riding atoms using the SHELX97 default parameters. 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> crystallizes in non-centrosymmetric space group and absolute configuration of the compound was determined by refinement of Flack's *x* parameter.

For 3-I-6-Me-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters, and hydrogen atoms were treated as riding atoms using the SHELX97 default parameters. The methyl group is disordered showing rotational disorder with each hydrogen atom occupying two positions. 3-I-6-Me-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> crystallizes in non-centrosymmetric space group and absolute configuration of the compound was assigned by refinement of Flack's *x* parameter.

CCDC 641600-641602 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

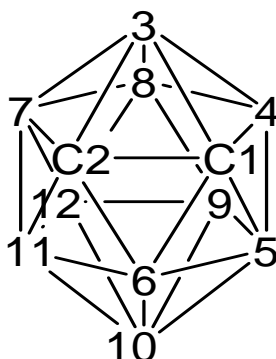
## References

- [1] a) S. C. Mehta, D. R. Lu, *Pharm. Res.* **1996**, *13*, 344; b) R. F. Barth, A. H. Soloway, R. M. Brugger, *Cancer Invest.* **1996**, *14*, 534; c) R. N. Grimes, *J. Chem. Educ.*, **2004**, *81*, 658; d) J. Plešek, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 269
- [2] L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1966**, *3*, 575.
- [3] a) L. I. Zakharkin, V. A. Ol'shevskaya, T. Y. Poroshin, E. V. Balgurova, *Zh. Obshch. Khim.* **1987**, *57*, 2012; b) J. S. Andrews, J. Zayas, M. Jones Jr., *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3715.
- [4] J. Li, C. F. Logan, M. Jones, Jr., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4866.
- [5] a) L. I. Zakharkin, V. N. Kalinlin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.* **1968**, *3*, 685; b) V. A. Brattsev, V. I. Stanko, *Zh. Obshch. Khim.* **1970**, *40*, 1664; c) L. I. Zakharkin, V. N. Kalinlin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.* **1970**, *40*, 2653; d) L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, V. A. Ol'shevskaya, Zh. S. Shaugumbekova, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *226*, 217.
- [6] R. R. Srivastava, D. K. Hamlin, D. S. Wilbur, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9041.
- [7] A. Vaca, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, C. Viñas, *Dalton Trans.*, **2006**, 4884.
- [8] A. Herzog, A. Maderna, G. N. Harakas, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1212.
- [9] Z. Zheng, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, G. Kong, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1235.
- [10] V. V. Grushin, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 529.
- [11] V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 209.
- [12] M. Herberhold, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 24.
- [13] a) M. F. Hawthorne, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4392; b) M. F. Hawthorne, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 896.
- [14] a) C. Viñas, G. Barberà, J. M. Oliva, F. Teixidor, A. J. Welch, G. M. Rosair, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6555; b) J. S. Roscoe, S. Kongpricha, S. Papetti, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1561. c) J. Li, M. Jones Jr., *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4162; d) W. Chen, J. J. Rockwell, C. B. Knobler, D. E. Harwell, M. F. Hawthorne, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 1725; e) L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, V. V. Gedymin, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 371.
- [15] *Gaussian 98* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998).
- [16] Kongpricha, S.; Schroeder, H. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2449.
- [17] (a) Sieckhaus, J. F.; Semenuk, N. S.; Knowles, T. A.; Schroeder, H. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2452. (b) Schroeder, H.; Heying, T. L.; Reiner, J. R. *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1092.
- [18] (a) Zakharkin, L. I.; Kalinin, V. N. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1969**, *3*, 607. (b) Zakharkin, L. I.; Kalinin, V. N. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1967**, *37*, 2460. (c) Stanko, V. I.; Brattsev, V. A.; Vostrikova, T. N.; Danilova, G. N. *Zh. Obshch. Khim.* **1968**, *38*, 1300.
- [19] a) R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1642; b) P. M. Garret, F. N. Tebbe, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5016; c) M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. M. Garret, D. A. Owen, S. G. Schwerin, F. N. Tebbe, P. M. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 862.
- [20] L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, A. I. Klimova, *Izv. Akad. Nauk SSSR-Ser. Khim.*, **1966**, *11*, 1946.
- [21] G. Barberà, C. Viñas, F. Teixidor, G. M. Rosair, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3647.
- [22] J. Barluenga, J. M. González, M. A. García-Martín, P. J. Campos, G. Asensio, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 10158.
- [23] G. Barberà, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1511.
- [24] F. Teixidor, G. Barberà, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3496.
- [25] G. Barberà, *Doctoral Thesis*, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, **2002**; b) H. Yamazaki, K. Ohta, Y. Endo, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 3119.
- [26] (a) M. D. Newton, F. P. Boer, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 2353. (b) F. P. Boer, J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **1966**, *5*, 1301.
- [27] J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **1966**, *5*, 1483.
- [28] W. Jiang, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1332.
- [29] F. Teixidor, G. Barberà, A. Vaca, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10158.
- [30] Z. Janousek, U. Lehmann, J. Castulik, I. Císarova, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4060.
- [31] G. Barberà, C. Viñas, F. Teixidor, A. J. Welch, G. M. Rosair, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *657*, 217.
- [32] The tendency we have observed in running MALDI-TOF spectra of dianionic carboranes is that they always get the right cation, usually a proton, to produce a monoanionic species.
- [33] F. Teixidor, G. Barberà, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Dalton Trans.* accepted.
- [34] a) G. Barberà, C. Viñas, F. Teixidor, G. M. Rosair, A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 221. b) M. A. Fox, A. K. Hughes, A. L. Johnson, M. A. J. Paterson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2009.
- [35] a) C. Novák, C. Šubrtová, A. Líněk, J. Hašek, *Acta Cryst.* **1983**, *C39*, 1393; b) C. Šubrtová, A. Líněk, J. Hašek, *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 858.
- [36] R. Kivekäs, M. A. Flores, C. Viñas, R. Sillanpää, *Acta Cryst.* **2002**, *C58*, in press and references cited therein.
- [37] R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, **1970**.
- [38] F. Teixidor, C. Viñas, R. W. Rudolph, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3339.
- [39] a) S. Heřmánek, V. Gregor, B. Štíbr, J. Plešek, Z. Janousek, V. A. Antonovich, *Collect. Czech. Commun.* **1976**, *41*, 1492; b) V. I. Stanko, T. A. Babushkina, T. P. Klimova, Y. U. Golt'yapin, A. I. Klimova, A. M. Vasilev, A. M. Alymov, V. V. Khrapov, *Zh. Obshch. Khim.* **1976**, *46*, 1071; c) S. Heřmánek, J. Plešek, B. Štíbr, V. Grigor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 561; d) S. Heřmánek, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 325.
- [40] Hyperchem Release 7 for Windows (Hypercube Inc.).
- [41] (a) L. I. Zakharkin, N. A. Ogorodnikova, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 13. (b) L. A. Leites, N. A. Ogorodnikova, L. I. Zakharkin, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *15*, 287
- [42] a) R. E. Williams, F. J. Gerhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3513; b) R. E. Williams, *Progress in Boron Chemistry*, Eds. R. J. Brotherton, H. Steinberg, Pergamon, Oxford, **1970**, Vol. 2, p.37.
- [43] The cluster total charge is obtained summing up all calculated individual cluster atoms Mulliken charges.
- [44] The Me effect on the cluster carbon was studied calculating 1,2-Me<sub>2</sub>-1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. The Me group also increases the positive charge on the C, but the effect is much smaller, +0.1 in C-Me vs. +0.5 in B-Me.
- [45] K. W. Piepgrass, X. Meng, M. Hölscher, M. Sabat, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5202

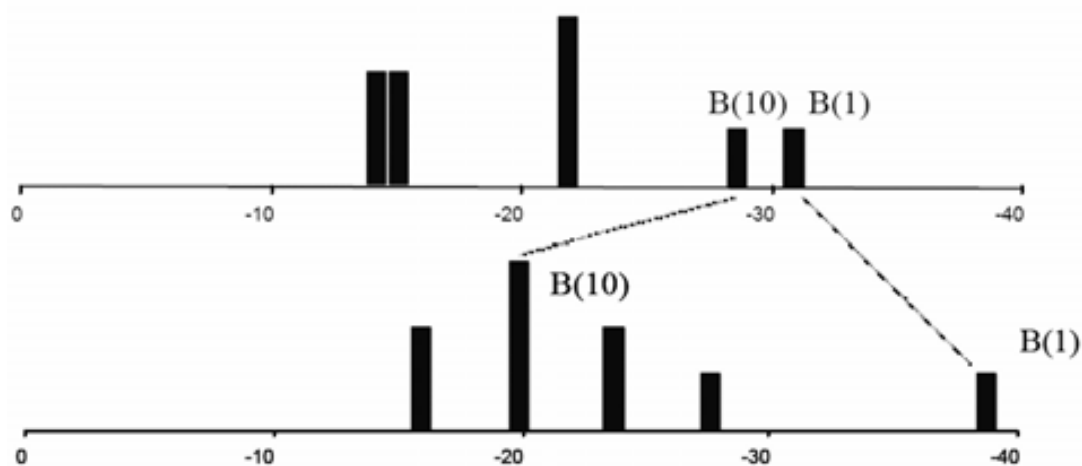
- 
- [46] (a) B. T. King, B. C. Noll, A. J. McKinley, J. Michl *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 10902. (b) T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5601.
- [47] C. -W. Tsang, Z. Xie, *Chem. Commun.*, **2000**, 1839
- [48] I. Zharov, B. T. King, Z. Havlas, A. Pardi, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10253.
- [49] I. Zharov, T.-Ch. Weng, A. M. Orendt, D. H. Barich, J. Penner-Hahn, D. M. Grant, Z. Havlas, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* 12033.
- [50] M. J. Ingleson, A. Clarke, M. F. Mahon, J. P. Rourke, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2003**, 1930.
- [51] A. J. Clarke, M. J. Ingleson, G. Kociok-Köhn, M. F. Mahon, N. J. Patmore, J. P. Rourke, G. D. Ruggiero, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1503.
- [52] T. L. Heying, J. W. Ager Jr., S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 1089.
- [53] M. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N. Schwartz, M. S. Cohen *Inorg. Chem.*, **1963**, *2*, 1111.
- [54] G. M. Sheldrick SHELX97. University of Göttingen, Germany, **1997**.

## Figures

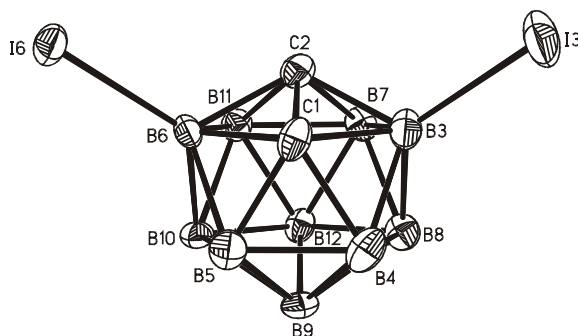
**Figure 1.** Vertex numbering in 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, *o*-carborane.



**Figure 2.** Representation of <sup>11</sup>B NMR spectra of [NHMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[1,2,3,4,5,6,9,10,11-*I*<sub>9</sub>-*nido*-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>2</sub>] in acetone-d<sub>6</sub> solution before (down) and after bubbling gaseous HCl (up). The dianion is protonated to the monoanion. Upon acidification, the resonance of B(10), the site of protonation, is shifted *ca.* -8 ppm upfield, whereas that of B(1), the vertex antipodal to the open face, is shifted *ca.* +8 ppm downfield.

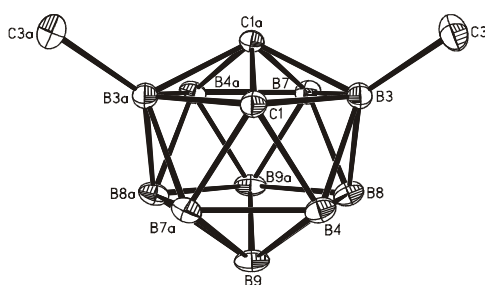


**Figure 3.** Molecular structure of 3,6-*I*<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. Hydrogen atoms are omitted.

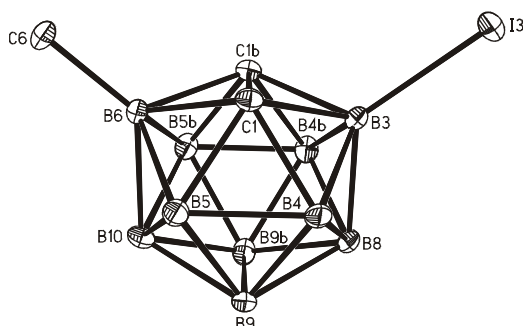




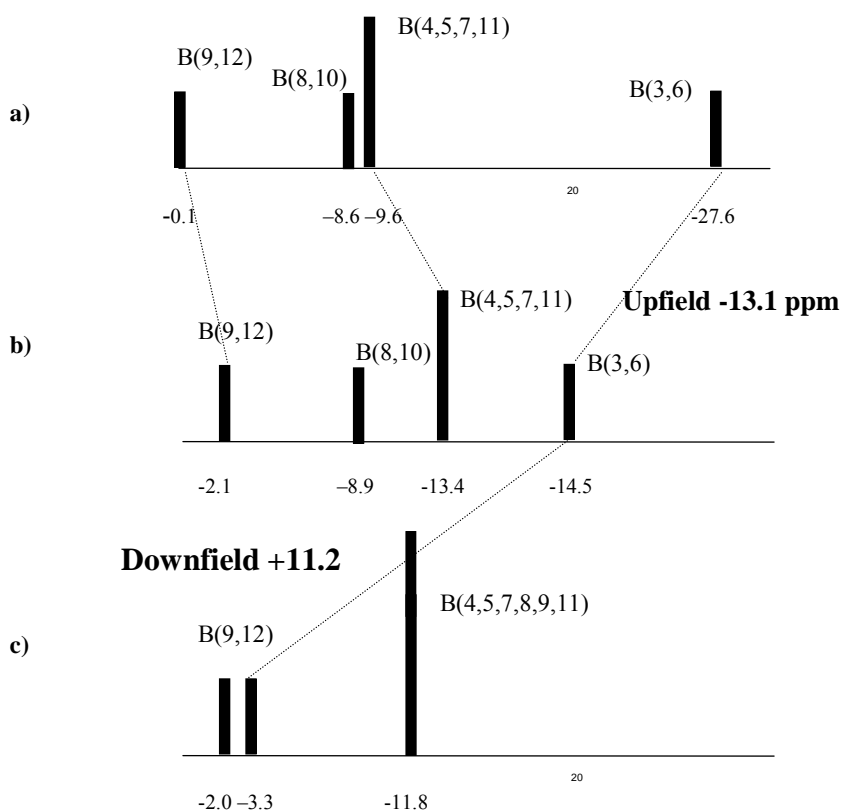
**Figure 4.** Molecular structure of 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. Hydrogen atoms are omitted. Small letter “a” refers equivalent position  $-x, y, -z+3/2$ .



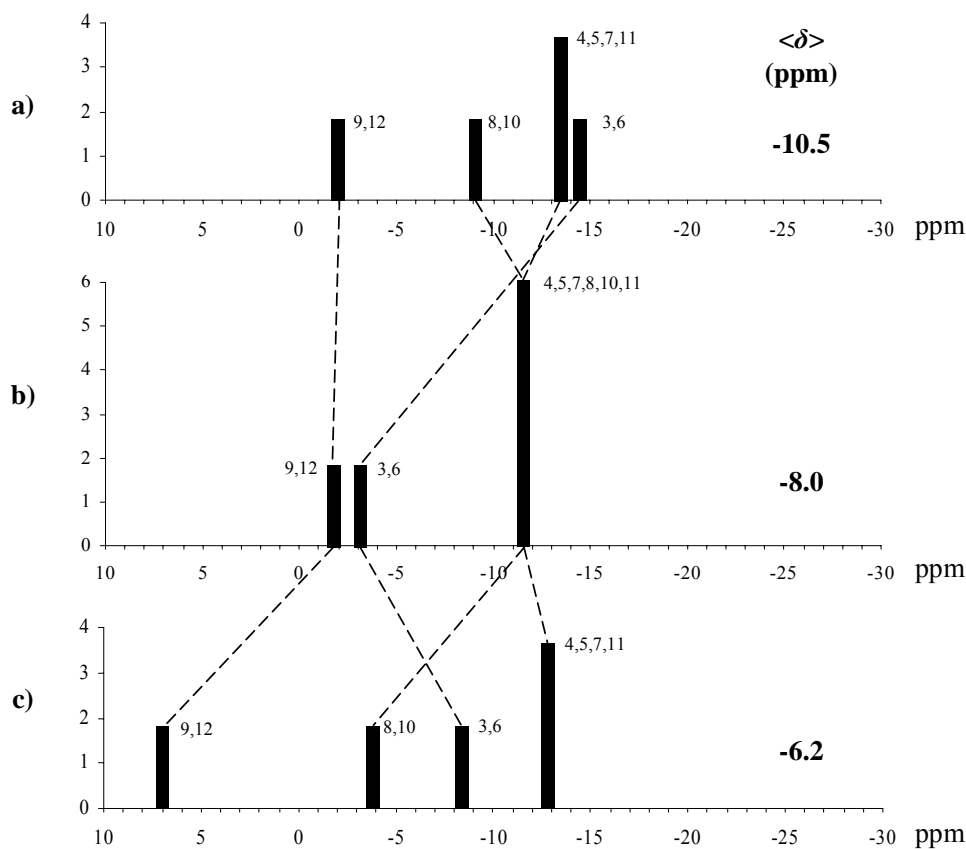
**Figure 5.** Molecular structure of 3-I-6-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. Hydrogen atoms are omitted. Small letter “b” refers equivalent position  $-x, y, z$ .



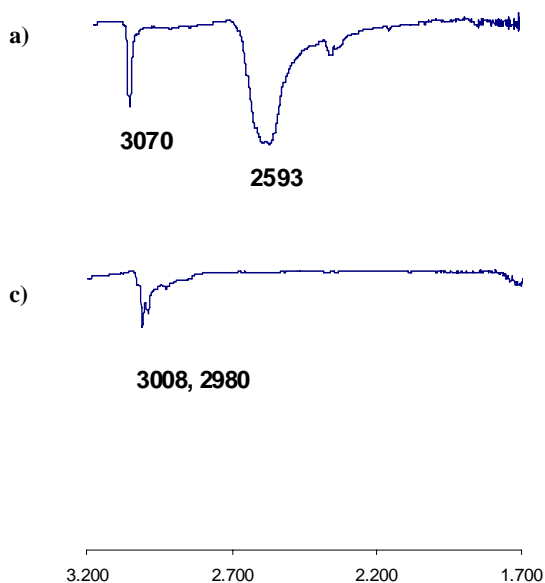
**Figure 6.** Raw <sup>11</sup>B NMR spectra with the pick assignments for the compounds: 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (a), 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (b) and 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (c).



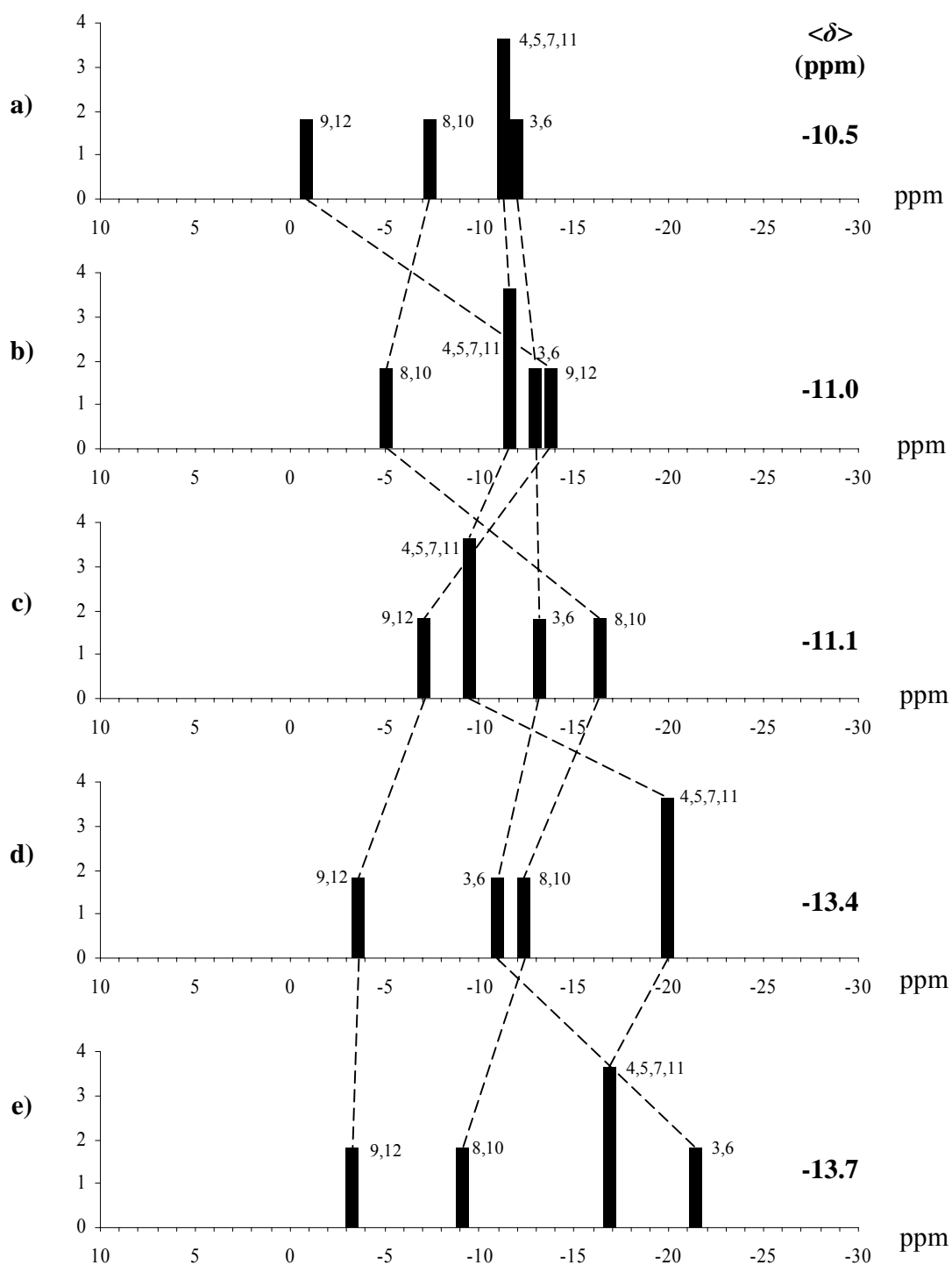
**Figure 7.** IR spectra for compounds 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (a) and 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>10</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub> (b).



**Figure 9.** Raw <sup>11</sup>B NMR spectra with the peak assignments for unsubstituted *ortho*-carborane (a) and the 3,6-dimethyl- (b) and 3,6,8,9,10,12-hexamethyl- (c) derivatives, from samples in CDCl<sub>3</sub> solutions. Substitution of hydrogen with methyl causes significant deshielding on boron atoms attached to the substituent. The mean chemical shift value (<math>\langle \delta \rangle</math>) also moves to lower field as B-methylation increases.

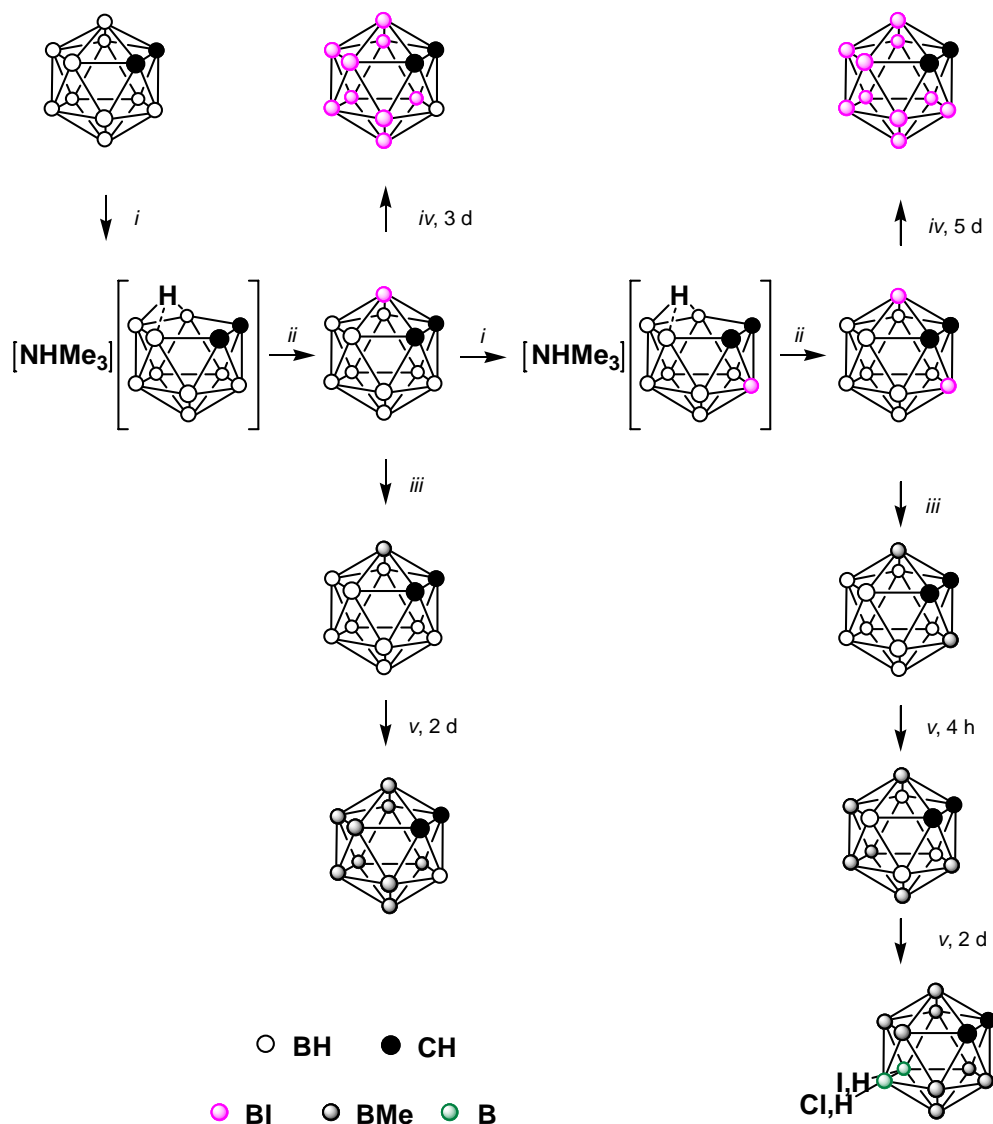


**Figure 8.-** Raw  $^{11}\text{B}$  NMR spectra with the peak assignments for unsubstituted *ortho*-carborane and some iodinated derivatives: 9,12-diiodo-, 8,9,10,12-tetraiodo-, 4,5,7,8,9,10,11,12-octaiodo- and 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-decaiodo-, from samples in  $\text{CDCl}_3$  solutions. Substitution of hydrogen with iodine causes significant shielding on boron atoms attached to the substituent. The mean chemical shift value ( $\langle\delta\rangle$ ) also moves upfield as B-iodination increases.

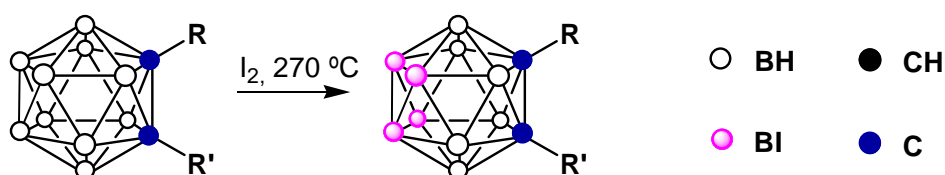


## Schemes

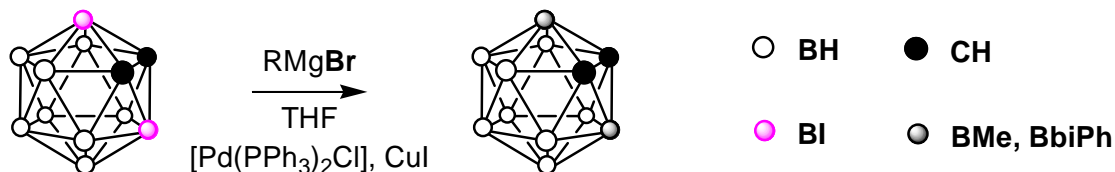
**Scheme 1.-** Synthetic route for the preparation of B-iodinated and B-methylated *ortho*-carborane derivatives. *i*: (1) KOH, EtOH, reflux; (2)  $\text{NHMe}_3\text{Cl}_{(\text{aq})}$ . *ii*: (1) *n*-BuLi,  $\text{Et}_2\text{O}$ ; (2)  $\text{BI}_3$ , hexane. *iii*: MeMgBr,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  (4%), CuI (4%), THF, reflux. *iv*: ICl, TfOH, reflux. *v*: MeI,  $\text{AlCl}_3$ , reflux.



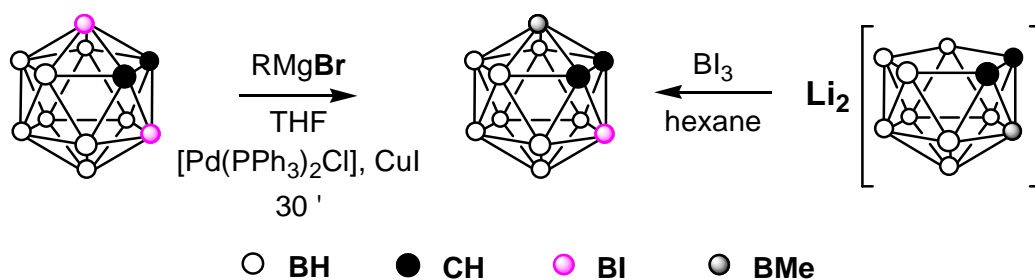
**Scheme 2.-** General tetraiodination of 1-R-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$  by reaction with iodine in sealed tubes. For R = H,  $t = 4$  h. For R = Me or Ph,  $t = 3.5$  h.



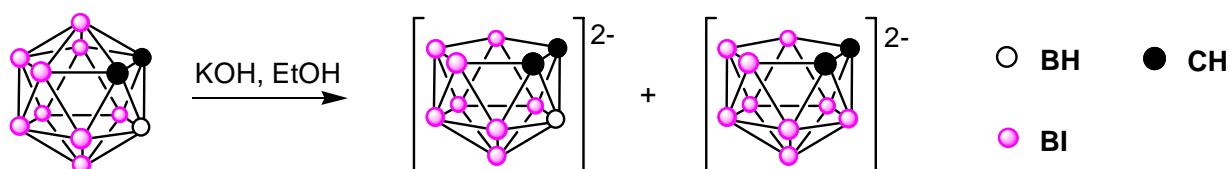
**Scheme 3.** B-C bond formation of symmetric 3,6-R<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> derivatives via a cross coupling reaction.



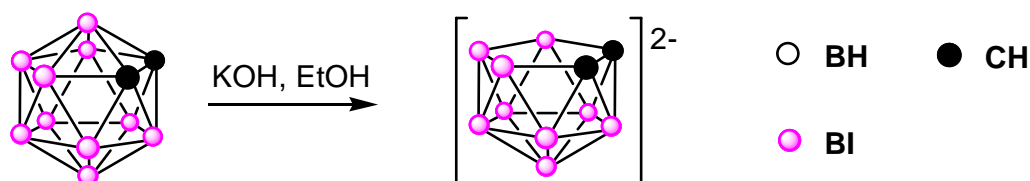
**Scheme 4.** Syntheses of asymmetric 3-I-6-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> via a cross coupling reaction (A) and via a B-I boron insertion reaction on the [3-Me-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> anion (B).



**Scheme 5.** Deboronation of 3,4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>9</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>3</sub>. A mixture of octa- and nonaiodo- (1:1 ratio) *nido* anion derivatives was obtained. They occur as the deprotonated basic forms in aqueous neutral solution.



**Scheme 6.** Deboronation of 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>10</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub>. One B-I vertex from 3 or 6 positions is readily removed. The salt [NHMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[1,2,3,4,5,6,9,10,11-I<sub>9</sub>-*nido*-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>2</sub>] is precipitated by treatment with [NHMe<sub>3</sub>]Cl in aqueous neutral solution



## Tables

**Table 1.** Iodinated *ortho*-carboranes available from solution and solvent-free reactions.

<b>Using a solution media reaction</b>	
	Monosubstitution: 9-I- <i>o</i> -carborane
	Disubstitution: 9,12-I <sub>2</sub> - <i>o</i> -carborane
	Monosubstitution: 3-I- <i>o</i> -carborane
	Disubstitution: 3,6-I <sub>2</sub> - <i>o</i> -carborane
	Octasubstitution: 4,5,7,8,9,10,11,12-I <sub>8</sub> - <i>o</i> -carborane
	Nonasubstitution: 3,4,5,7,8,9,10,11,12-I <sub>9</sub> - <i>o</i> -carborane
	Decasubstitution: 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I <sub>10</sub> - <i>o</i> -carborane
<b>Using solvent-free reaction</b>	
	Monosubstitution: 9-I- <i>o</i> -carborane
	Disubstitution: 9,12-I <sub>2</sub> - <i>o</i> -carborane
	Tetrasubstitution: 8,9,10,12-I <sub>4</sub> - <i>o</i> -carborane
	Pentasubstitution: 3,8,9,10,12-I <sub>5</sub> - <i>o</i> -carborane
	Hexasubstitution: 3,6,8,9,10,12-I <sub>6</sub> - <i>o</i> -carborane

**Table 2.** Composition (%) of iodination crude products of *ortho*-carborane as a function of I<sub>2</sub> molar ratio (1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>/I<sub>2</sub>), temperature and reaction time. The molar ratio of the iodinated products has been calculated based on the integration of the peaks of C<sub>cluster</sub>-H from <sup>1</sup>H NMR spectra. \* Remaining 3% was starting material, removed by sublimation.

<i>Exp.</i>	I <sub>2</sub> ratio	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)	9-I-	8,9-I <sub>2</sub> -	9,12-I <sub>2</sub> -	8,9,12-I <sub>3</sub> -	8,9,10,12-I <sub>4</sub> -	I <sub>n &gt; 4</sub> -
<b>1</b>	<b>(1:10)</b>	<b>115</b>	<b>2.5</b>	<b>97*</b>					
2	(1:10)	120	2.5	95		5			
3	(1:10)	160	3.5	23	14	62	1		
4	(1:10)	170	3	4	16	77	3		
5	(1:8)	170	3.5	4	16	72	5		
<b>6</b>	<b>(1:10)</b>	<b>170</b>	<b>3.5</b>	1	13	<b>82</b>	4		
7	(1:10)	180	3.5		16	70	14		
8	(1:10)	195	4.5			57	43		
9	(1:2)	270	24		8	54	37	1	
10	(1:4)	270	24				18	74	8
<b>11</b>	<b>(1:10)</b>	<b>270</b>	<b>3.5</b>				3	<b>93</b>	4
12	(1:10)	290	2.5					83	17
13	(1:15)	300	110				2	21	77

**Table 3.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>.

---

I3-B3	2.156(11)
I6-B6	2.146(9)
C1-C2	1.623(13)
C1-B3	1.723(14)
C1-B6	1.711(12)
C2-B3	1.700(14)
C2-B6	1.727(13)
C1-B3-I3	120.1(7)
C2-B3-I3	119.4(7)
I3-B3-B8	128.8(7)
C1-B6-I6	119.8(6)
C2-B6-I6	119.9(6)
I6-B6-B10	129.5(6)

**Table 4.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>.

---

C1-C1 <sup>a</sup>	1.613(5)
C1-B3	1.738(4)
C1-B3 <sup>a</sup>	1.742(4)
C3-B3	1.572(4)
C3-B3-C1	119.4(2)
C3-B3-C1 <sup>a</sup>	119.8(2)
C3-B3-B8	132.1(2)

<sup>a</sup> Equivalent position  $-x, y, -z+3/2$ .

**Table 5.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for 3-I-6-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>.

I3-B3	2.132(3)
C1-C1 <sup>b</sup>	1.625(4)
C1-B3	1.718(4)
C1-B6	1.736(4)
C6-B6	1.571(5)
C1-B3-I3	121.5(2)
C1 <sup>b</sup> -B3-I3	121.5(2)
I3-B3-B8	127.7(3)
C1-B6-C6	120.8(2)
C1 <sup>b</sup> -B6-C6	120.8(2)
C6-B6-B10	130.9(3)

<sup>b</sup> Equivalent position  $-x, y, z$ .**Table 6.** Crystallographic Data and Structural Refinement Details for Compounds 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (**1**), 3,6-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (**2**) and 3-I-6-Me-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (**3**)

compound	( <b>1</b> )	( <b>2</b> )	( <b>3</b> )
empirical formula	C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> B <sub>10</sub> I <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>16</sub> B <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>13</sub> B <sub>10</sub> I
formula weight	396.00	172.27	284.13
crystal system	orthorhombic	monoclinic	orthorhombic
space group	<i>P</i> 212121	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> <i>m</i> <i>n</i> 21
<i>a</i> (Å)	9.0602(4)	14.8528(7)	7.2615(2)
<i>b</i> (Å)	17.4247(17)	6.8281(3)	9.6534(3)
<i>c</i> (Å)	7.7457(16)	11.5332(6)	8.0861(2)
$\beta$ (deg)	90	114.220(5)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1222.8(3)	1066.70(9)	566.82(3)
<i>Z</i>	4	4	2
<i>T</i> (°C)	21	-100	-100
$\lambda$ (Å)	0.71069	0.71073	0.71073
$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	2.151	1.073	1.665
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	50.88	0.46	27.66
goodness-of-fit	1.071	1.044	1.076
<i>R</i> <sup>a</sup> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0332	0.0965	0.0278
<i>R</i> <i>w</i> <sup>b</sup> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0847	0.2576	0.0560

<sup>a</sup> $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

<sup>b</sup> $Rw = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$



**Table 7.**  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - NMR chemical shifts (in ppm) of  $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$  vertices for several 3-R-6-R'-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  derivatives related to the parent *o*-carborane. Spectra were run in  $\text{CDCl}_3$  solutions.

Compound	$\delta$ $^1\text{H}$ NMR of $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$	$\Delta\delta$	$\delta$ $^{13}\text{C}$ NMR of $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$ (ppm)	$\Delta\delta$
1,2- <i>closo</i> - $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$	3.55		55.1	
3-Me-1,2- <i>closo</i> - $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$	3.43		58.1	
		upfield 0.12		downfield 3.0
3,6-Me <sub>2</sub> -1,2- <i>closo</i> - $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	3.31		61.3	
		upfield 0.12		downfield 3.2
3-I-1,2- <i>closo</i> - $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$	3.84		60.3	
		downfield 0.29		downfield 5.2
3,6-I <sub>2</sub> -1,2- <i>closo</i> - $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	4.10		65.0	
		downfield 0.26		downfield 4.7
3-I-6-Me-1,2- <i>closo</i> - $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	3.73		62.5	
		downfield 0.18		downfield 7.4
3-biPh-1,2- <i>closo</i> - $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$	3.73		57.4	
		downfield 0.18		downfield 2.3
3,6-(biPh) <sub>2</sub> -1,2- <i>closo</i> - $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	3.92		59.8	
		downfield 0.19		downfield 2.4

**Table 8.**  $\delta(\text{Cc-H})$  in acetone- $\text{d}_6$  (ppm) and stretching frequencies.

<i>o</i> -carborane and its derivatives	$\delta(\text{Cc-H})$ (ppm)	$\nu(\text{Cc-H})$ in KBr (cm <sup>-1</sup> )
<i>o</i> -carborane	4.52	3070
9-I- <i>o</i> -carborane	4.96, 4.75	3047
3-I- <i>o</i> -carborane	4.93	3052
9,12-I <sub>2</sub> - <i>o</i> -carborane	5.16	3032
3,6-I <sub>2</sub> - <i>o</i> -carborane	5.41	3049/3038
8,9,10,12-I <sub>4</sub> - <i>o</i> -carborane	5.57	3024
3,6,9,12-I <sub>4</sub> - <i>o</i> -carborane	5.76	
3,8,9,10,12-I <sub>5</sub> - <i>o</i> -carborane	5.98	
3,6,8,9,10,12-I <sub>6</sub> - <i>o</i> -carborane	6.22	
4,5,7,8,9,10,11,12-I <sub>8</sub> - <i>o</i> -carborane	6.76	3033/2995
4,5,6,7,8,9,10,11,12-I <sub>9</sub> - <i>o</i> -carborane	6.98	3012/2989
3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I <sub>10</sub> - <i>o</i> -carborane	7.37	3008/2980

**Table 9.** Calculated Mulliken charges by geometry optimizations at the Hartree-Fork 3-21G level on several B-C methylated *o*-carborane derivatives .

HF/3-21G	<i>o</i> -carborane	1,2-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - <i>o</i> -carborane	3-CH <sub>3</sub> - <i>o</i> - carborane	3,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - <i>o</i> - carborane	3,6,8,10- (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> - <i>o</i> - carborane	3,4,5,6,7,8,10,11- (CH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> - <i>o</i> -carborane	4,5,7,8,9,10,11,12- (CH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> - <i>o</i> -carborane
C1	-0,919	-0,809	-0,942	-1,005	-0,980	-1,060	-1,005
C2	-0,919	-0,804	-0,942	-1,005	-0,980	-1,063	-1,000
B3	0,266	0,294	<b>0,834</b>	<b>0,775</b>	<b>0,861</b>	<b>0,865</b>	0,242
B4	0,096	0,110	0,088	0,113	0,079	<b>0,675</b>	<b>0,652</b>
B5	0,096	0,112	0,095	0,113	0,082	<b>0,657</b>	<b>0,679</b>
B6	0,266	0,296	0,263	<b>0,775</b>	<b>0,861</b>	<b>0,858</b>	0,234
B7	0,096	0,110	0,088	0,113	0,082	<b>0,632</b>	<b>0,653</b>
B8	-0,008	-0,016	-0,007	0,018	<b>0,517</b>	<b>0,536</b>	<b>0,511</b>
B9	0,013	0,014	0,009	0,011	0,012	0,005	<b>0,621</b>
B10	-0,008	-0,021	-0,009	0,018	<b>0,517</b>	<b>0,540</b>	<b>0,509</b>
B11	0,096	0,102	0,095	0,113	0,079	<b>0,655</b>	<b>0,646</b>
B12	0,013	0,010	0,009	0,011	0,012	0,009	<b>0,632</b>
Cluster total charge	<b>-0,912</b>	<b>-0,602</b>	<b>-0,419</b>	<b>0,050</b>	<b>1,142</b>	<b>3,309</b>	<b>3,374</b>

# Building functionalized unimolecular nanoparticles and dendrons

Albert Vaca,<sup>a</sup> Francesc Teixidor,<sup>a</sup> Reijo Sillanpää,<sup>b</sup> Raikko Kivekäs<sup>c</sup> and Clara Viñas<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC) Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain. e-Mail clara@icmab.es

<sup>b</sup> Department of Chemistry, University of Jyväskylä, 40351 Jyväskylä, Finland

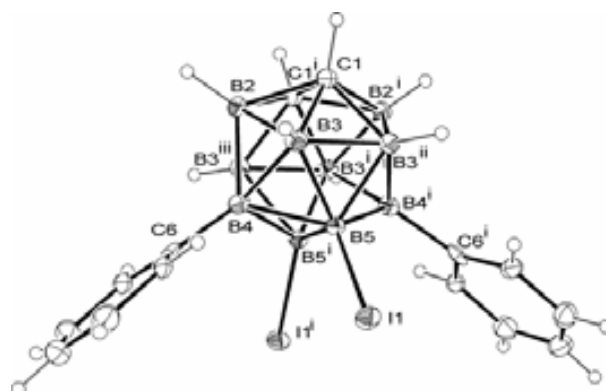
<sup>c</sup> Department of Chemistry, University of Helsinki, 00014 Helsinki, Finland

Carboranes are molecules with unique structural features, which make them of great interest as building blocks in macromolecular and supramolecular chemistry. Moreover, despite showing remarkable chemical inertness, they can be functionalized by different straightforward reactions. Thus, a number of dendrimers,<sup>1</sup> macrocycles,<sup>2</sup> self-assembled monolayers<sup>3</sup> and supramolecular assemblies,<sup>4, 5</sup> with special mention for host-guest adducts<sup>6</sup> incorporating *ortho*-carboranes have been prepared and structurally characterized.

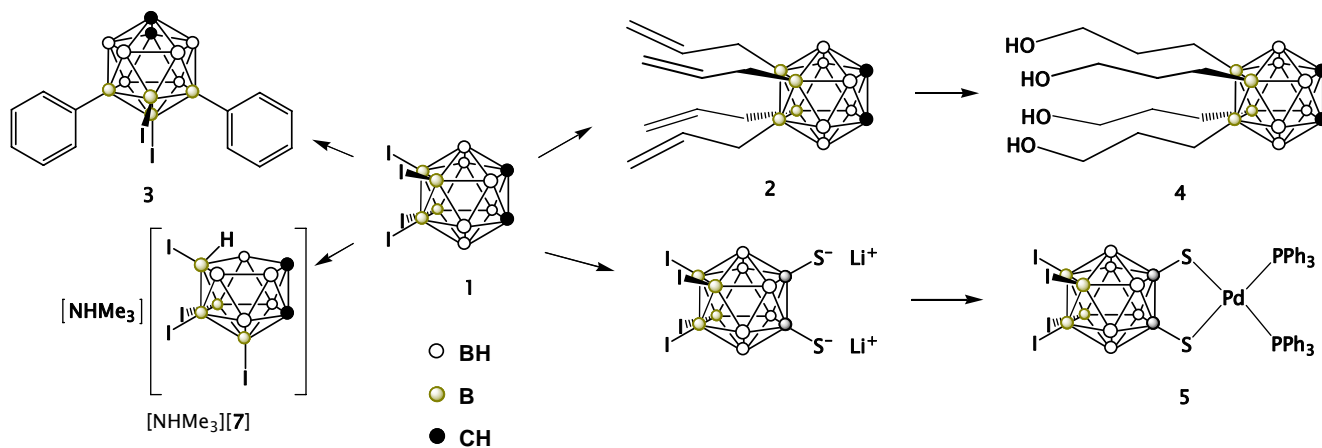
Two main types of derivatization reactions on the *ortho*-carborane cluster have been repeatedly used.<sup>7</sup> In most of the occasions these transformations were carried out through the carbon atoms, by deprotonation using a strong base and further reaction with electrophiles. Nevertheless, the boron atoms, especially those furthest removed from both carbon atoms, are electron-rich and prone to electrophilic attack, a process analogous to that widely known for aromatic systems. A useful and general method for the functionalization of *ortho*-carboranes through their boron atoms is electrophilic iodination followed by the Kumada cross-coupling reaction, which allows the introduction of organic moieties.<sup>8</sup> This has led to mono- and disubstituted compounds, starting from 9-*I*-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>, 9,12-*I*<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, 3-*I*-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> and 3,6-*I*<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, but, as we are aware, never to a higher degree of substitution. The recently reported synthesis of 8,9,10,12-*I*<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (**1**) by means of an efficient, solvent-free procedure<sup>9</sup> opens up new possibilities for the construction of large molecules such as branched oligomers or dendrimers, in case that the four iodine atoms could be exchanged.

In the present study, the boron tetraiodinated *ortho*-carborane, **1**, has been chosen as the platform to prepare multiple derivatives with different patterns of substitution. It

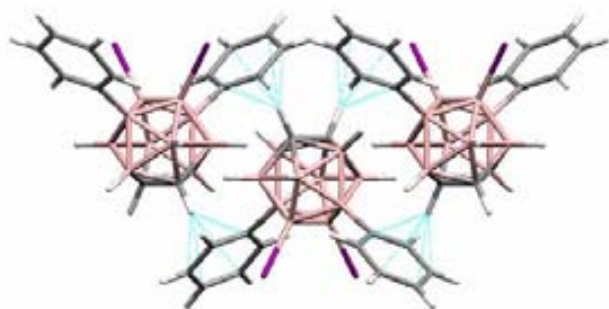
was our main interest to study the cross-coupling reaction on **1**, –with Grignard reagents in the presence of Pd(II) and Cu(I) catalysts–, in order to elucidate if the four iodine atoms attached to boron could be replaced. The Grignard reagents used, allylmagnesium and phenylmagnesium chlorides, were chosen so that further derivatizations could be performed on their “free” ends. Reaction with allylmagnesium chloride proceeded completely after several hours to give 8,9,10,12-(CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (**2**) in high yields (see Scheme 1). In contrast, when **1** was reacted with phenylmagnesium chloride, two iodine atoms were readily exchanged, but the coupling of a third phenyl ring into the cage was extremely slow, as observed by <sup>11</sup>B NMR monitoring. The diiodo-diphenyl- mixed substituted *ortho*-carborane could be isolated and characterised. Crystals suitable for X-ray diffraction



**Figure 1.** Ortep drawing of **3** having crystallographic *mm* symmetry. Thermal displacement parameters are drawn at 30% level. Selected bond distances: C1-C1' = 1.638(15), I1-B5 = 2.181(8), B4-C6 = 1.647(12) Å. Symmetry operations: *i* = 1/2-*x*, 1/2-*y*, *z*; *ii* = 1/2-*y*, 1/2-*x*, *z*; *iii* = *y*, *x*, *z*.



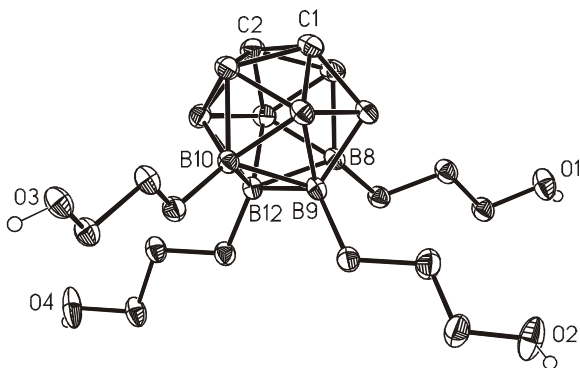
**Scheme 1.** Derivatization reactions on **1**.



**Figure 2.** Crystal packing of **3**, showing the periodical  $C_{\text{cluster}}\text{-H}/\pi$  interactions. White = H, pink = B, grey = C, purple = I. Contacts shorter than the sum of Van der Waals radii minus 0.1 Å are plotted as dashed blue lines.

were grown from a chloroform/acetone solution. Resolution of the crystal structure proved that the obtained compound was 8,10-Ph<sub>2</sub>-9,12-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (**3**) (Figure 1). The reason for substitution at B(8) and B(10) could be a steric one, as these B-I vertices are the most furthest removed from each other in **1**. An interesting packing is observed in the crystal lattice of **3**, driven by strong  $C_{\text{cluster}}\text{-H}/\pi$  interactions, established between  $C_{\text{cluster}}\text{-H}$  vertices and the centers of benzene ring planes (Figure 2).

The terminal olefinic groups in **2** are free to perform further reactions on them, enabling the *ortho*-carborane cluster to become the core for the design of a new type of dendrimers, having a rigid head and four branches appending from it. Furthermore, the two adjacent C-H vertices in the core cage remain intact and ready to be functionalized. As a first approach to the development of these dendrimers, a hydroboration/oxidation reaction has been carried out to transform the four terminal double bonds to terminal hydroxyl groups. BH<sub>3</sub>·THF was used as the hydroborating agent, resulting in a specific anti-Markovnikov process. No hindered hydroboranes were thus needed. The resulting compound, 8,9,10,12-(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (**4**) was obtained as a crystalline solid in good yields (see Scheme 1). The crystal structure was determined by X-ray diffraction from samples grown by slow evaporation from an ethanol/water solution (Figure 3). The octopus-like shape of this molecule gives an idea of the dendrimers which could be constructed from it. Work is underway to attain higher generations from it.

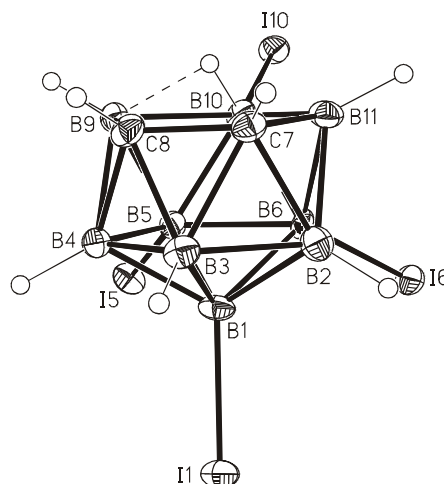


**Figure 3.** Ortep drawing of **4**. Thermal displacement parameters are drawn at 30% level. Hydrogen atoms, except the hydroxyl hydrogens are omitted. Selected bond distances: C1-C2 = 1.631(4), B-C(CH<sub>2</sub>) = 1.583(4) – 1.593(4) Å.

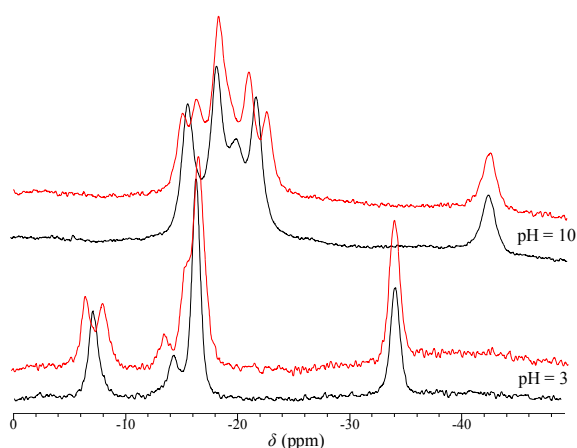
It should be noted that the relative acidity of the C-H vertices in these clusters is useful in supramolecular chemistry, as weak H-bonding is possible and has been observed in several cases.<sup>5</sup> In addition, a range of organic moieties, heteroatoms and metal centres can be bonded to the carbon atoms in straightforward pathways, *i. e.* deprotonation followed by treatment with the proper electrophile. It is our purpose to study the C-thiolate formation on these systems, as good coordination abilities are known for them, both to metal centres and nanoparticles. A method from the literature has been adapted to generate the di-C-thiolate salt of **1** (see Scheme 1). Subsequent reaction with *cis*-[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] efficiently yielded the expected chelate coordination compound *cis*-[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -1,2-S<sub>2</sub>-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)] (**5**). It is known that iodine substitution on the cluster boron atoms makes electron density decrease on the carbon atoms, making hydrogen atoms more acidic.<sup>10</sup> So, sulfur atoms in the dithiolate salt of **1** are expected to be less basic, but their coordination ability is not completely lost. They can still bind to metals, as proven by the isolation of **5**. Nevertheless, when isolating the corresponding dithiol by acidification of the dithiolate to give 1,2-(SH)<sub>2</sub>-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (**6**), a certain tendency to oxidation was observed, possibly due to the above mentioned decrease in the electron density of the sulfur atoms. Following a reported procedure,<sup>11</sup> the oxidation reaction was forced by use of iodine under basic conditions, giving the corresponding dimer where the carborane units are linked through disulfide bridges.

The partial degradation reaction has also been studied. Treatment of **1** with ethanolic potassium hydroxide yielded the corresponding tetraiodo *nido* cluster, able to generate  $\eta^5$ -ligands for sandwich type coordination compounds. It was isolated for characterisation as the trimethylammonium salt of the protonated monoanion, [NHMe<sub>3</sub>][1,5,6,10-I<sub>4</sub>-7,8-*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub>] ([NHMe<sub>3</sub>][**7**]). Crystals suitable for X-ray diffraction were grown from a chloroform solution (Figure 4).

Unless it is possible to calculate *nido*-carborane *pK<sub>a</sub>* values from DFT methods,<sup>12</sup> there exists little experimental data in the literature. We undertook a study in order to determine the acidity of the anion [**7**]. A straightforward way was recording <sup>11</sup>B NMR spectra of its potassium salt in aqueous solution, as a



**Figure 4.** Ortep drawing of the anion of [NHMe<sub>3</sub>][**7**]. Thermal displacement parameters are drawn at 30% level. Selected bond distances: C7-C8 = 1.538(9), I-B = 2.179(7) – 2.199(6) Å.



**Figure 5.**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (black lines) and  $^{11}\text{B}$  (white lines) NMR spectra of the acid/base pair  $[1,5,6,10\text{-I}_4\text{-7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]/[1,5,6,10\text{-I}_4\text{-7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_7]^{2-}$  in water. The highest field peak in the spectra at  $\text{pH} = 3$  (-33.9 ppm) is assigned to the overlapped signals of B(1) and B(10). At  $\text{pH} = 10$ , the peak of B(1) is shifted to higher field, whereas that of B(10) is shifted to low field (ca. -8.0 and +12.0 ppm, respectively).

function of  $\text{pH}$ . Significant shifts were observed from acidic to basic solutions. Figure 5 shows a comparison of two spectra recorded at  $\text{pH} = 3$  and 10. The former is identical to that of compound [7], indicating that the monoanion is present. The basic form shows a quite different pattern. Upon deprotonation, the resonance due to B(10) is shifted to low field, whereas that of B(1) is clearly shifted upfield, in the same way as for the cases of  $[7,8\text{-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$ ,<sup>13</sup>  $[7,8\text{-}\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S-7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ <sup>14</sup> and  $[1,2,3,4,5,6,9,10,11\text{-I}_9\text{-7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_2]^{2-}$ .<sup>15</sup> A more accurate value could be determined by reacting the dianion with different acids in aqueous solution. The strongest acid which is unable to protonate  $[1,5,6,10\text{-I}_4\text{-7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_7]^{2-}$  is  $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ . In addition, acetic acid readily protonates it. Thus,  $\text{pK}_a$  of [7] must lie near 5.5, which means that iodine substitution on *nido*-carboranes enhances their acidity, as the calculated value for the parent  $[7,8\text{-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  is 13.5.<sup>12</sup>

## References

- (1) R. Núñez, A. Gonzalez-Campo, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Organometallics*, **2005**, *24*, 6351; R. Núñez, A. González, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 231; D. Armspach, M. Cattalini, E. C. Constable, C. E. Housecroft, D. Phillips, *Chem. Commun.*, **1996**, 1823; M. C. Parrott, E. B. Marchington, J. F. Valliant, A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12081.
- (2) I. T. Chizhevsky, S. E. Johnson, C. B. Knobler, F. A. Gomez, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6981; M. A. Fox, J. A. K. Howard, J. A. H. MacBride, A. Mackinnon, K. Wade, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *680*, 155; M. J. Bayer, A. Herzog, M. Diaz, G. A. Harakas, H. Lee, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 2732; C. Viñas, M. R. Cirera, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Llibre, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *568*, 149; W. Jiang, I. T. Chizhevsky, M. D. Mortimer, W. L. Chen, C. B. Knobler, S. E. Johnson, F. A. Gomez, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 5417; F. Teixidor, J. Casabó, C. Viñas, E. Sánchez, L. Escriche, R. Kivekäs, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3053; F. Teixidor, C. Viñas, J. Rius, C. Miravittles, J. Casabó, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 149.
- (3) T. Baše, Z. Bastl, Z. Plzák, T. Grygar, J. Plešek, M. J. Carr, V. Malina, J. Šubrt, J. Boháček, E. Večerníková, O. Kříž, *Langmuir*, **2005**, *21*, 7776; G. B. Khomutov, E. S. Soldatov, S. P. Gubin, S. A. Yakovenko, A. S. Trifonov, A. Y. Obydenov, V. V. Khanin, *Thin Solid Films*, **1998**, *329*, 550.
- (4) R. N. Grimes, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **1993**, *32*, 1289; P. C. Andrews, C. L. Raston, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *600*, 174; R. J. Hardie, P. D. Godfrey, C. L. Raston, *Chem.-Eur. J.*, **1999**, *5*, 1828; M. J. Hardie, C. L. Raston, *Chem. Commun.*, **1999**, 1153; R. J. Blanch, M. Williams, G. D. Fallon, M. G. Gardiner, R. Kaddour, C. L. Raston, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **1997**, *36*, 504.
- (5) M. A. Fox, A. K. Hughes, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 457; P. C. Andrews, M. J. Hardie, C. L. Raston, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *189*, 169; G. Barberà, C. Viñas, F. Teixidor, G. M. Rosair, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3647.
- (6) T. J. Wedge, M. F. Hawthorne, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *240*, 111; M. F. Hawthorne, Z. P. Zheng, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 267.
- (7) F. Teixidor, C. Viñas, *Carboranes and Metallacarboranes in Science of Synthesis. Organometallics*, ed. D. E. Kaufmann, D. S. Matteson, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**; I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, S. Sjöberg, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2002**, *67*, 679.
- (8) C. Viñas, G. Barberà, J. M. Oliva, F. Teixidor, A. J. Welch, G. M. Rosair, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6555; L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, V. A. Olshevskaya, Z. S. Shaugumbekova, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *226*, 217; J. Li, C. F. Logan, M. Jones, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 4866; Z. P. Zheng, W. Jiang, A. A. Zinn, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2095.
- (9) A. Vaca, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, C. Viñas, *Dalton Trans.*, **2006**, 4884.
- (10) F. Teixidor, G. Barberà, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3496.
- (11) F. Teixidor, R. W. Rudolph, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *241*, 301.
- (12) P. Farràs, F. Teixidor, V. Branchadell, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 7947.
- (13) M. A. Fox, A. K. Hughes, A. L. Johnson, M. A. J. Paterson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2009.
- (14) G. Barberà, C. Viñas, F. Teixidor, G. M. Rosair, A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *663*, 221.
- (15) F. Teixidor, G. Barberà, R. Kivekäs, R. Sillanpää, C. Viñas, *Dalton Trans.*, **2007**, DOI: 10.1039/b701787a.

## Supporting Information

### Synthesis

**8,9,10,12-tetraallyl-1,2-dicarba-closo-dodecaborane (2).** To a stirring solution of 8,9,10,12-tetraiodo-1,2-dicarba-closo-dodecaborane (1.00 g, 1.54 mmol) in THF (25 mL) cooled to 0 °C in an ice-water bath was added, dropwise, a solution of allylmagnesium chloride in THF (5 mL, 2 M, 10 mmol). After stirring at room temperature for 30 minutes, [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (43.6 mg, 4% equiv.) and CuI (12.2 mg, 4% equiv.) were added in a single portion, following which the reaction was heated to reflux overnight. The solvent was removed and 25 mL of diethyl ether were added to the residue. The excess of Grignard reagent was destroyed by slow addition of dilute HCl. The organic layer was separated from the mixture, and the aqueous layer was extracted with diethyl ether (3 x 10 mL). The combined organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure. The crude product was dissolved in hexane/chloroform mixture (5:1 by volume, *ca.* 5 mL) and passed through a bed of silica. The solvent was removed *in vacuo* to give 8,9,10,12-tetraallyl-1,2-dicarba-closo-dodecaborane as a yellowish oil (420 mg, 90 %). Elemental analysis calcd. (%) C<sub>14</sub>B<sub>10</sub>H<sub>28</sub>: C, 55.22; H, 9.27. Found: C, 54.76; H, 9.26. FTIR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3069 (w, C<sub>cluster</sub>-H and =CH<sub>2</sub> st.), 2995, 2970, 2910, 2885 (w, =CH- and -CH<sub>2</sub>- st.), 2592 (s, B-H st.), 1634 (vs, C=C st.), 997, 899 (vs, =CH<sub>2</sub>  $\delta$ oop). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.93 (2 H, m, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 5.77 (2 H, m, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 4.9-4.6 (8 H, m, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 3.37 (2 H, br s, C<sub>cluster</sub>H), 3.1 – 1.0 (6 H, br m, BH), 1.67 (4 H, br s, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 1.50 (4 H, br s, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.93 (2 H, m, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 5.77 (2 H, m, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 4.9-4.6 (8 H, m, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 3.37 (2 H, br s, C<sub>cluster</sub>H), 2.08 (2 H, br s, B(3,6)H), 1.95 (4 H, br s, B(4,5,7,11)H), 1.67 (4 H, d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.1, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 1.50 (4 H, d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.5, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 139.9, 139.3 (s, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 112.3 (s, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 46.5 (s, C<sub>cluster</sub>), 20.7 (br m, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>). <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.8 (2 B, s, B(9,12)), 1.9 (2 B, s, B(8,10)), -13.7 (4 B, d, <sup>1</sup>J(B,H) = 160, B(4,5,7,11)), -17.8 (2 B, d, <sup>1</sup>J(B,H) = 174, B(3,6)). ESI MS: *m/z* = 302.2 (M - H<sup>+</sup>, 100%).

**8,10-diphenyl-9,12-diiodo-1,2-dicarba-closo-dodecaborane (3).** To a stirring solution of 8,9,10,12-tetraiodo-1,2-dicarba-closo-dodecaborane (150 mg, 0.23 mmol) in THF (4 mL) cooled to 0 °C in an ice-water bath was added, dropwise, a solution of phenylmagnesium chloride in THF (0.81 mL, 2 M, 1.62 mmol). After stirring at room temperature for 30 minutes, [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6.5 mg, 4% equiv.) and CuI (1.8 mg, 4% equiv.) were added in a single portion, following which the reaction was heated to reflux overnight. The solvent was removed and 5 mL of diethyl ether were added to the residue. The excess of Grignard reagent was destroyed by slow addition of dilute HCl. The organic layer was separated from the mixture, and the aqueous layer was extracted with diethyl ether (3 x 5 mL). The combined organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash silica gel chromatography, using chloroform as the eluting solvent, to give 8,10-diphenyl-9,12-diiodo-1,2-dicarba-closo-dodecaborane (103 mg, 81%) Elemental analysis

calcd. (%) C<sub>14</sub>B<sub>10</sub>H<sub>18</sub>I<sub>2</sub>: C, 30.67; H, 3.31. Found: C, 30.13; H, 2.93. FTIR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3047 (s, C<sub>cluster</sub>-H st.), 2600 (s, B-H st.). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.70 (4 H, m, C<sub>phenyl</sub>H), 7.32 (6 H, m, C<sub>phenyl</sub>H), 5.38 (2 H, br s, C<sub>cluster</sub>H), 4.0 – 1.6 (6 H, br m, BH). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.70 (4 H, m, C<sub>phenyl</sub>H), 7.32 (6 H, m, C<sub>phenyl</sub>H), 5.38 (2 H, br s, C<sub>cluster</sub>H), 3.04 (4 H, br s, B(4,5,7,11)H), 2.60 (2 H, br s, B(3,6)H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 135.4, 128.9, 128.1 (C<sub>phenyl</sub>), 53.3 (C<sub>cluster</sub>). <sup>11</sup>B NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.1 (2 B, s, B(8,10)-Ph), -7.1 (2 B, s, B(9,12)-I), -11.9 (4 B, d, <sup>1</sup>J(B,H) = 169, B(4,5,7,11)), -14.8 (2 B, br, B(3,6)). ESI MS: *m/z* = 549.0 (M - H<sup>+</sup>, 100%).

**8,9,10,12-tetra(3-hydroxypropyl)-1,2-dicarba-closo-dodecaborane (4).** To a stirring solution of 8,9,10,12-tetraallyl-1,2-dicarba-closo-dodecaborane (61 mg, 0.20 mmol) in THF (2 mL) at 0 °C, was added, dropwise, a solution of BH<sub>3</sub>·THF in THF (0.8 mL, 1 M, 0.80 mmol). The resulting suspension was stirred at 0 °C for 30 minutes and at room temperature for further 30 minutes. Then, the reaction mixture was cooled again to 0 °C in an ice-water bath and water (1 mL) was slowly added. When gas evolution had stopped, an aqueous NaOH solution (0.28 mL, 3 M, 0.84 mmol) and subsequently, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in water (0.09 mL, 35%, 1.04 mmol), were added. Stirring was maintained at room temperature for 1.5 h, after which two liquid phases were observed. The upper organic layer was separated from the mixture, and the aqueous layer was washed with THF (3 x 2 mL). The combined organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed *in vacuo* to give 8,9,10,12-tetra(3-hydroxypropyl)-1,2-dicarba-closo-dodecaborane (65 mg, 86%). Elemental analysis calcd. (%) C<sub>14</sub>B<sub>10</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>: C, 44.66; H, 9.64. Found: C, 44.47; H, 9.32. FTIR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3327 (vs, O-H st.), 3065, 3034 (w, C<sub>cluster</sub>-H st.), 2930, 2887 (s, C<sub>alkyl</sub>-H st.), 2613, 2578 (s, B-H st.), 1057, 1005 (s, C-O st.). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.51 (2 H, br s, C<sub>cluster</sub>H), 4.34 (2 H, m, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.27 (2 H, m, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.36 (4 H, m, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.26 (4 H, m, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.4 – 0.8 (6 H, br m, BH), 1.50 (4 H, m, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.30 (4 H, m, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.53 (4 H, m, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.32 (4 H, m, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR (CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.51 (2 H, br s, C<sub>cluster</sub>H), 4.34 (4 H, m, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.27 (2 H, m, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.36 (4 H, m, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.26 (4 H, m, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.95 (2 H, br s, B(3,6)H), 1.78 (4 H, br s, B(4,5,7,11)H), 1.50 (4 H, m, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.30 (4 H, m, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.53 (4 H, m, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.32 (4 H, m, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 63.6, 63.4 (s, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 47.2 (s, C<sub>cluster</sub>), 33.1, 31.9 (s, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 9.7 (br s, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). <sup>11</sup>B NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.9 (2 B, s, B(9,12)), 3.6 (2 B, s, B(8,10)), -12.6 (4 B, d, <sup>1</sup>J(B,H) = 151, B(4,5,7,11)), -16.7 (2 B, d, <sup>1</sup>J(B,H) = 166, B(3,6)). ESI MS: *m/z* = 376.2 (M<sup>+</sup>, 100%).

**cis-( $\mu$ -2-1,2-Dithiolato-8,9,10,12-tetraiodo-1,2-dicarba-closo-dodecaborane)dichloropalladium (5).** A solution of the 1,2-dithiolate salt of 8,9,10,12-tetraiodo-1,2-dicarba-closo-dodecaborane (200 mg, 0.31 mmol) was prepared as described above. The resulting solution was stirred at room temperature

for 0.5 h and then transferred via a syringe onto solid *cis*-[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (217 mg, 0.31 mmol). After stirring for 0.5 h, the solvent was removed under reduced pressure. Diethyl ether (10 mL) and water (10 mL) were added and the mixture thoroughly shaken. The yellow solid that remained insoluble was collected by filtration, washed with water and diethyl ether and dried *in vacuo* to give *cis*-( $\mu_2$ -1,2-dithiolato-8,9,10,12-tetraiodo-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborane)dichloropalladium (292 mg, 70%). Elemental analysis calcd. (%) C<sub>38</sub>B<sub>10</sub>H<sub>36</sub>I<sub>4</sub>P<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub>: C, 34.04; H, 2.71. Found: C, 34.19; H, 2.46. FTIR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3055 (w, C<sub>phenyl</sub>-H st.), 2608 (w, B-H st.), 1435, 1095, 694, 517 (s, PPh<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.55 – 7.25 (30 H, m, Ph), 5.0 – 2.5 (6 H, br m, BH). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.55-7.25 (30 H, m, Ph), 4.20 (2 H, br s, B(3,6)H), 3.18 (4 H, br s, B(4,5,7,11)H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 139.7, 136.8, 133.7 (C<sub>phenyl</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 43.0. <sup>11</sup>B NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = -4.0 (6 B, br, B(3,4,5,6,7,11)H), -13.0 (2 B, s, BI), -14.6 (2 B, s, BI). ESI MS:  $m/z$  = 1362.6 (M + Na<sup>+</sup>, 75%), 1100.6 (M – PPh<sub>3</sub> + Na<sup>+</sup>, 100%) .

#### 1,2-dithiol-8,9,10,12-tetraiodo-1,2-dicarba-*closo*-

**dodecaborane (6).** To a stirring solution of 8,9,10,12-tetraiodo-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborane (200 mg, 0.31 mmol) in THF (5 mL) cooled to 0 °C in an ice-water bath was added, dropwise, a solution of butyllithium in hexanes (0.41 mL, 1.6 M, 0.65 mmol). The suspension of the 1,2-dilithio derivative was stirred at room temperature for 0.5 h, then cooled again to 0 °C, at which point S<sub>8</sub> (21.6 mg, 0.084 mmol) was slowly added. The resulting solution of the thus formed 1,2-dithiolate salt was stirred at room temperature for 0.5 h. Volatiles were removed under reduced pressure, and 5 mL of diethyl ether were added. A solution of HCl (2 mL, 0.5 M, 1 mmol) was slowly added with stirring. The mixture was thoroughly shaken, and the two layers separated. The aqueous layer was extracted with diethyl ether (3 x 5 mL). The combined organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and evaporated *in vacuo* to yield 1,2-dithiol-8,9,10,12-tetraiodo-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborane (191 mg, 87%). FTIR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2623 (s, S-H st.), 2513 (s, B-H st.). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.93 (2 H, br s, SH), 4.6 – 2.2 (6 H, br m, BH). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.93 (2 H, br s, SH), 3.45 (4 H, br s, B(4,5,7,11)H), 3.12 (2 H, br s, B(3,6)H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 58.1 (s, C<sub>cluster</sub>). <sup>11</sup>B NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = -4.2, broad shoulder at -5.3 (6 B, br m, B(3,4,5,6,7,11)), -7.5 (2 B, s), -17.4 (2 B, s). ESI MS:  $m/z$  = 710.6 (M - H<sup>+</sup>, 100%).

#### Trimethylammonium 1,5,6,10-tetraiodo-7,8-dicarba-*nido*-

**dodecaborate ([NHMe<sub>3</sub>][7]).** To a solution of KOH (120 mg, 2.14 mmol) in degassed EtOH (4 mL) was added 8,9,10,12-tetraiodo-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborane (300 mg, 0.463 mmol). The solution was refluxed for 5 h. After cooling to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure and the solid residue was dissolved in 10 mL of water. The solution was neutralized with 1 M HCl. Afterwards, an aqueous solution of [HNMe<sub>3</sub>]Cl was added dropwise until no more precipitate was formed. The white solid was filtered and rinsed with water obtaining trimethylammonium 1,5,6,10-tetraiodo-7,8-dicarba-*nido*-dodecaborate (258 mg, 80%). Elemental analysis calcd. (%) C<sub>5</sub>B<sub>9</sub>H<sub>18</sub>I<sub>4</sub>N: C, 8.61; H, 2.60; N, 2.01. Found: C, 8.94; H, 2.55; N, 2.07. FTIR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3121

(s, cation N-H st.), 2567 (s, B-H st.). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.5 – 1.5 (5 H, br s, BH<sub>terminal</sub>), 3.15 (9 H, s, CH<sub>3</sub>NH), 2.50 (2 H, br s, C<sub>cluster</sub>H), 0.4 – -0.6 (1 H, br s, BH<sub>bridge</sub>). <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B} NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.15 (9 H, s, CH<sub>3</sub>NH), 2.83 (3 H, br s, BH<sub>terminal</sub>), 2.50 (2 H, br s, C<sub>cluster</sub>H), 2.18 (2 H, s, BH<sub>terminal</sub>), -0.09 (1 H, br s, BH<sub>bridge</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 54.1 (s, CH<sub>3</sub>NH). <sup>11</sup>B NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = -7.0 (2 B, d, <sup>1</sup>J(B,H) = 148, B(9,11)H), -14.5 (1 B, d, <sup>1</sup>J(B,H) = 174, B(3)H), -16.4 (4 B, m, B(5,6)I + B(2,4)H), -33.9 (2 B, s, B(1,10)I). MALDI-TOF MS: 636.9 ([C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub>I<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 100%), 126.9 (I, 81%).



# Structural studies of iodo-*ortho*-carboranes

Albert Vaca,<sup>a</sup> Francesc Teixidor,<sup>a</sup> Reijo Sillanpää,<sup>b</sup> Raikko Kivekäs<sup>c</sup> and Clara Viñas<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC) Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain. e-Mail clara@icmab.es

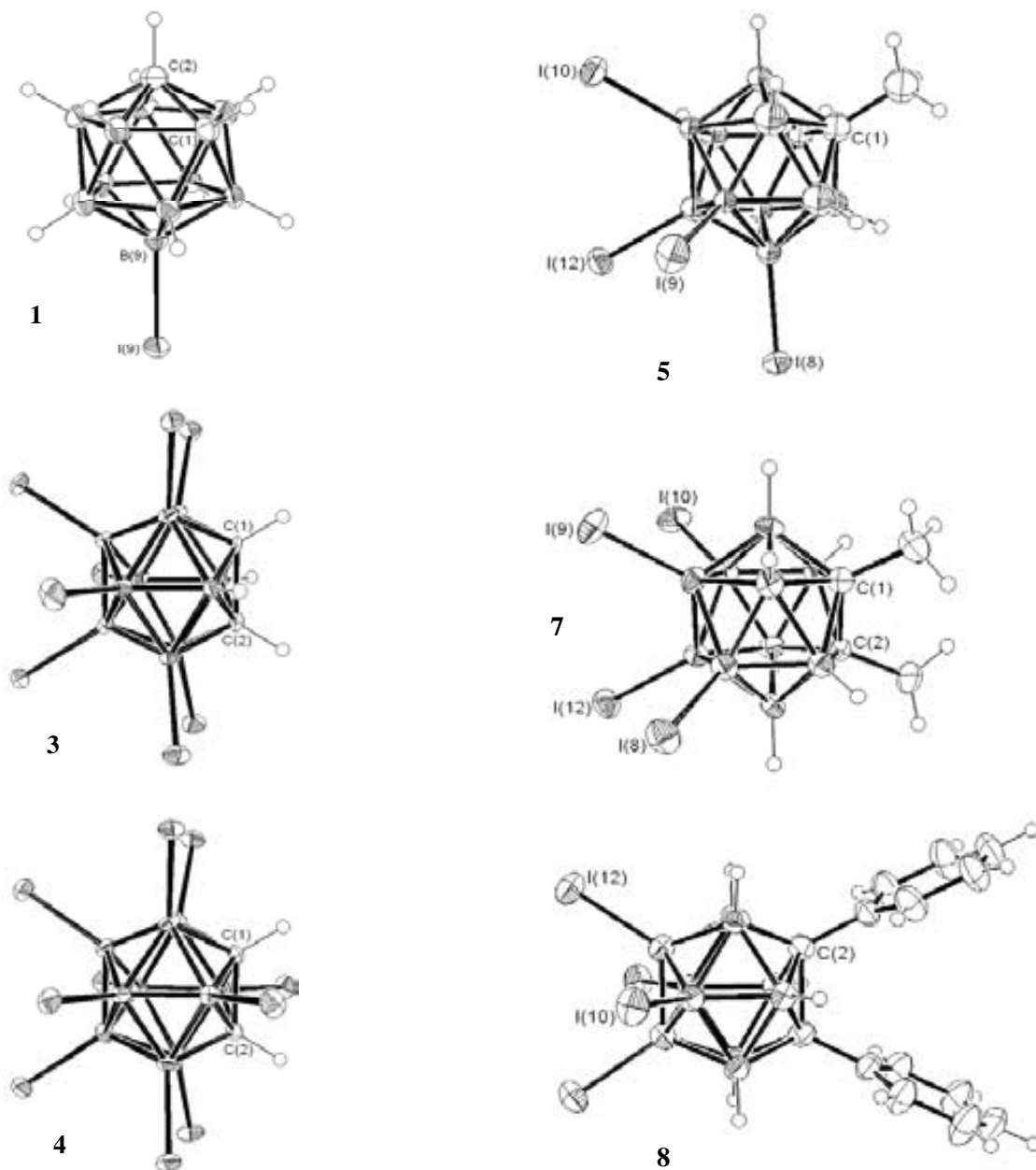
<sup>b</sup> Department of Chemistry, University of Jyväskylä, 40351 Jyväskylä, Finland

<sup>c</sup> Department of Chemistry, University of Helsinki, 00014 Helsinki, Finland

## Introduction

The great potential of boron clusters, especially of *ortho*-carboranes, in supramolecular chemistry,<sup>1-3</sup> including the relevant areas of molecular recognition in host-guest chemistry, and crystal engineering<sup>3, 4</sup> has been recently reported.

Furthermore, the versatility of the *ortho*-carborane framework to be functionalized allows the rational design of a number of derivatives. The availability of such a large family of compounds is essential to tune their intermolecular interactions, which are usually dominated by hydrogen bonding involving the C<sub>cluster</sub>-H vertices.



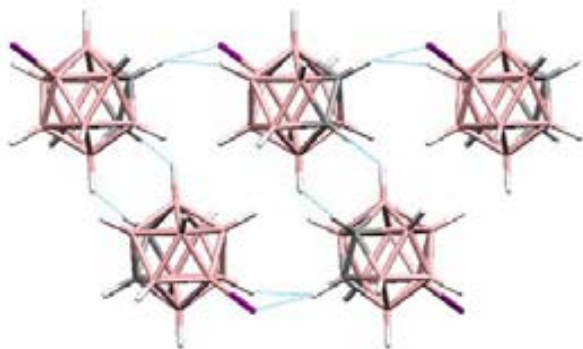
**Figure 1.** Molecular structures of C-unsubstituted B-iodine derivatives of 1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>.

**Figure 2.** Molecular structures of C-substituted B-iodine derivatives of 1,2-closo-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>.

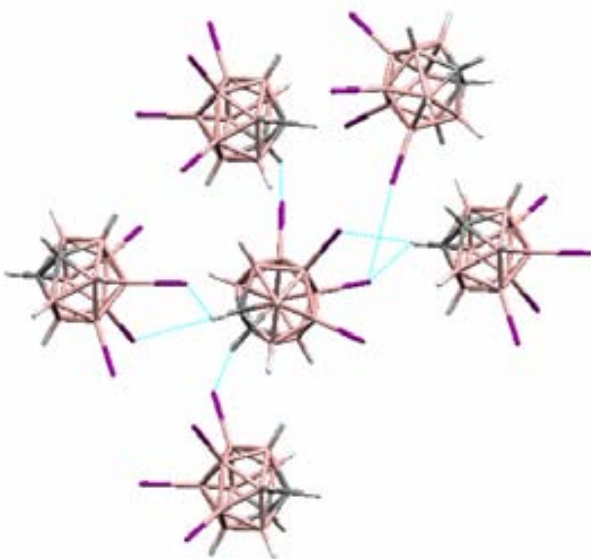


Iodination of boron atoms in the 1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub> icosaedral structure produces species which are able to establish C<sub>cluster</sub>-H...I-B type interactions in their crystal structures.<sup>2,5,6</sup> There are no examples of the analogous H-bonding in organic chemistry, *i. e.* C-I...H-C, because C-I bonds are almost non-polar.<sup>2</sup> The polarization of B-I bonds in *ortho*-carboranes, due to the lower electronegativity of boron compared to iodine, makes the latter a good H-bond acceptor. In addition, *B*-iodination causes a significant increase in the acidity of the hydrogen atoms bonded to the cluster carbon atoms.<sup>7</sup> These two phenomena account for the high efficiency of the above mentioned interactions.

The use of electrophilic halogenation conditions under strong acidic catalysis affords 9-I,<sup>8</sup> 9,12-I<sub>2</sub>,<sup>6,9</sup> 8,9,12-I<sub>3</sub>- and 8,9,10,12-I<sub>4</sub>,<sup>10</sup> and 4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>8</sub>- *ortho*-carborane derivatives,<sup>11</sup> depending on the experimental conditions. Iodination on the two remaining boron vertices, B(3) and B(6) may be achieved by a combination of partial degradation and boron insertion reactions.<sup>7,9,12</sup> Our synthetic research has provided strategies to attain the most highly iodinated *ortho*-carboranes, 3,4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>9</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>3</sub> and 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>10</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub>, by reaction of the



**Figure 3.** Packing interactions in the crystal lattice of **1**. Double chains are formed parallel to *c* axis. White = H, pink = B, grey = C, purple = I). Contacts shorter than the sum of Van der Waals radii are plotted as dashed blue lines.



**Figure 4.** Coordination of one molecule of **2** in its crystal lattice. White = H, pink = B, grey = C, purple = I). Contacts shorter than the sum of Van der Waals radii are plotted as dashed blue lines.

3- and 3,6- substituted counterparts with ICl and TfOH.<sup>7,13</sup> Very recently, a new solvent-free procedure has allowed the fast, effective and environmentally friendly production of di- and tetraiodinated derivatives of *ortho*-carboranes.<sup>14</sup>

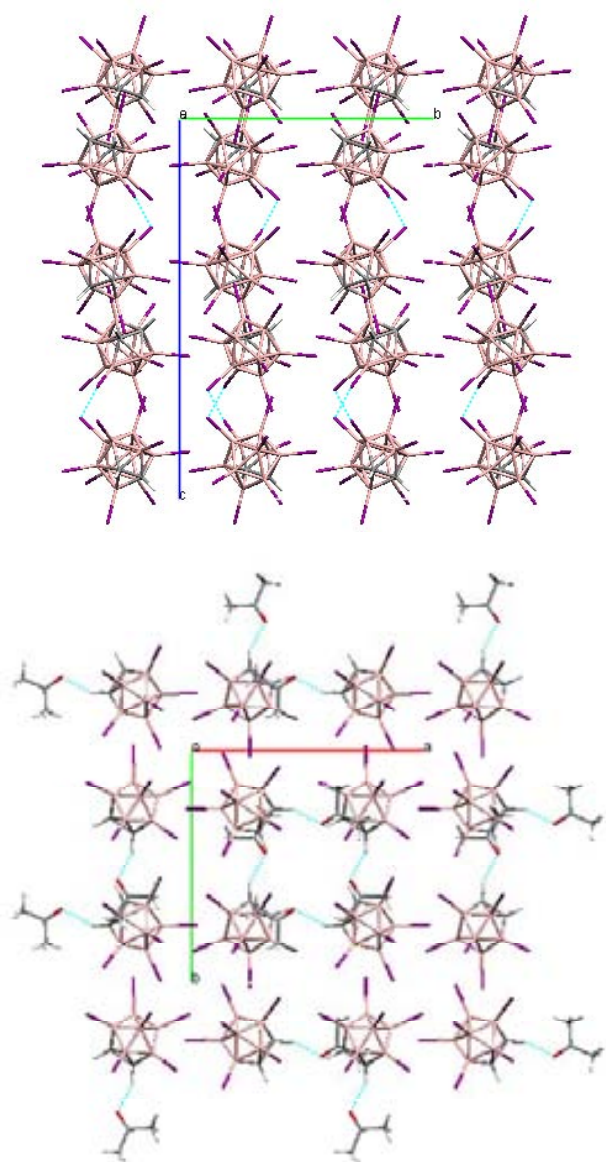
Only a few crystal structures of iodinated *ortho*-carboranes have been reported. These are: 3-I-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>,<sup>5</sup> 9,12-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>,<sup>6</sup> 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>,<sup>15</sup> 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>,<sup>14</sup> 1-Ph-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub>,<sup>14</sup> 3,4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>9</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>3</sub>·AcOEt,<sup>13</sup> and 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>10</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub>·1.35DMSO·0.65acetone.<sup>7</sup> In this work a number of other crystal structures of iodo-*ortho*-carboranes have been determined, in order to study in detail the effect of iodine substitution in hydrogen bonding and the acidity of C<sub>cluster</sub>-H vertices.

## Results and discussion

The crystal structures of several *B*-iodo *ortho*-carboranes have been determined by single crystal X-ray diffraction, and the interactions present in their crystal lattices thoroughly investigated. The studied species include both *C*-unsubstituted derivatives (9-I-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (**1**), 8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (**2**), 4,5,7,8,9,10,11,12-I<sub>8</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>4</sub> (**3**) and 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-I<sub>10</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>2</sub> (**4**)) and *C*-substituted derivatives (1-Me-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (**5**), 1-Ph-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (**6**), 1,2-Me<sub>2</sub>-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (**7**) and 1,2-Ph<sub>2</sub>-8,9,10,12-I<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (**8**)). Figures 1 and 2 show the molecular structures for some of these compounds. Selected geometrical parameters are listed in Table 1.

The crystal structures of 3-I-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub><sup>5</sup> and 9,12-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>6</sup> are mainly driven by C<sub>cluster</sub>-H...I-B interactions. The same happens in the structure of **1**. In this case, the intermolecular C<sub>cluster</sub>-H...I-B contacts link molecules together into double chains parallel to the crystallographic *c* axis. A perspective of the packing in the crystal structure of **1** is shown in Figure 3. In the case of the crystal structure of the tetraiodinated species (**2**), the number of intermolecular interactions is increased, since the cluster bears a greater number of iodine atoms as hydrogen bond acceptors (Figure 4). Each molecule is linked to other four molecules by C<sub>cluster</sub>-H...I-B contacts, involving both C<sub>cluster</sub>-H vertices and three of the B-I vertices. Furthermore, noticeable I...I interactions are observed (distances from 3.829 Å).

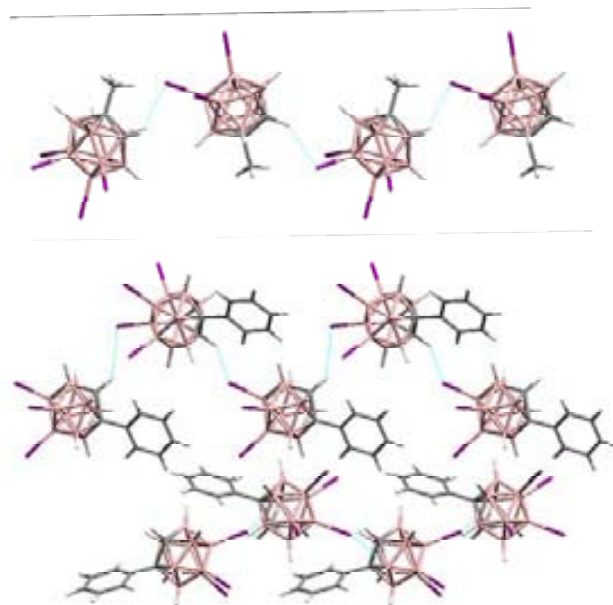
In the reported crystal structures of highly iodinated *ortho*-carboranes (I<sub>9</sub>- and I<sub>10</sub>- derivatives)<sup>7,13,15</sup> solvent molecules were found in the crystal lattices (acetone, DMSO or AcOEt) H-bonding to C<sub>cluster</sub>-H. Iodinated cluster and solvent units are linked forming acid-base adducts, which pack to crystallise. This is assumed to be a consequence of the increased acidity of C<sub>cluster</sub>-H as more iodine atoms are *B*-bonded to the cluster. Our crystallization experiments have then focused on obtaining single crystals of **3** and **4** free of basic solvent molecules. Single crystals uniquely composed by **3** were successfully grown even from a basic solvent, such as acetone. In contrast, **4**, the fully *B*-iodinated derivative, always includes solvent molecules in its crystal lattice. Crystals of **4**·acetone, as determined by single crystal X-ray diffraction, were grown from a chloroform/acetone solution. Despite the low solubility of **4** in chloroform, it has been possible to grow single crystals from diluted solutions,



**Figure 5.** Crystal packing in **4** (up) and **4**-acetone (down). In the former, the closest interactions are I...I type. In the latter, oxygen atoms of acetone molecules establish H-bonds with C<sub>cluster</sub>-H vertices in the *ortho*-carborane. White = H, pink = B, grey = C, purple = I). Contacts shorter than the sum of Van der Waals radii are plotted as dashed blue lines.

which are uniquely composed by **4**. Figure 5 shows views of the crystal packing of **4**-acetone and **4**. It is noticeable that in the structure of **4** the closest contacts are intermolecular I...I interactions (3.737, 3.920 Å, see Table 1), rather than H-bonding. The absence of C<sub>cluster</sub>-H...I-B intermolecular interactions was not expected, because of the strong acidity of **4**. A possible explanation to this fact is that the outer sphere of iodine atoms around the cluster framework, being extremely bulky, prevents the contacts with the hydrogen atoms. These would remain scarcely accessible for to the iodine atoms to interact with them.

Figure 2 shows the molecular structures of previously unreported iodinated *C*-mono- and *C,C'*-disubstituted *ortho*-carboranes (1-*R*-2-*R'*-8,9,10,12-*I*<sub>4</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>6</sub>, *R*, *R'* = H, Me, Ph). The species under study can be divided in two groups: **5** and **6**, which keep one proton attached to a cluster



**Figure 6.** Views of the crystal packing of **5** (top) and **6** (bottom). I...I interactions omitted for clarity. White = H, pink = B, grey = C, purple = I). Contacts shorter than the sum of Van der Waals radii are plotted as dashed blue lines.

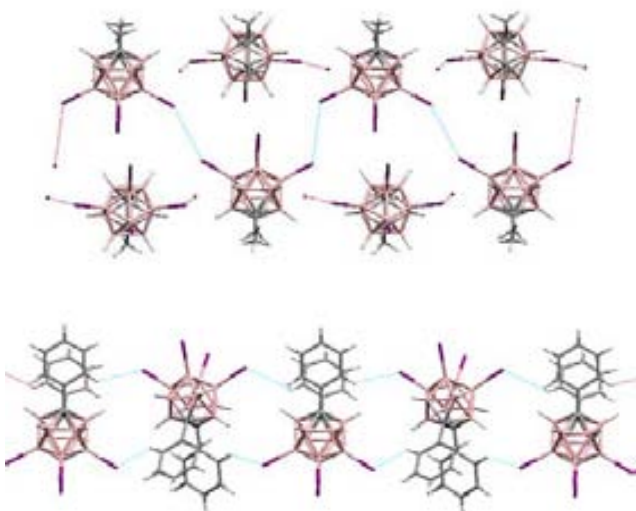
carbon atom, and **7** and **8**, which don't keep any C<sub>cluster</sub>-H. In the first two, due to the presence of acidic hydrogen atoms, the crystal structures are driven by C<sub>cluster</sub>-H...I-B intermolecular interactions (Figure 6). Nevertheless, the number of contacts per molecule is much smaller than in the *C*-unsubstituted counterpart (**2**). In the crystal structure of the monomethylated *ortho*-carborane (**5**) each molecule participates *via* H...I bonding with other two the most, forming chains which run parallel to the crystallographic *a* axis. It must be noted that pretty short I...I contacts have been also found. This kind of interaction occurs frequently in the crystal structures of *B*-iodinated species, as proven in this work. The structure of **6** also shows a high degree of ordering, with *zig-zag* oriented chains parallel to the crystallographic *b* axis directed by H-bonding. Each molecule is linked to its neighbours through periodic C<sub>cluster</sub>-H...I(12)-B(12).

Significant differences are observed between the crystal structures of **7** and **8**, compared to all the described above. The absence of acidic C<sub>cluster</sub>-H protons is responsible for this phenomenon. Nevertheless, the phenyl ring protons in the *C,C'*-diphenyl compound (**8**) are acidic enough to interact with iodine atoms. On the other hand, the crystal lattice of the *C,C'*-dimethyl- analogue does not show any short C-H...I-B contact, due to the lack of acidity of the CH<sub>3</sub> hydrogen atoms. Molecules of **7** are packed by I...I interactions into *zig-zag* chains, showing no significant interactions between them. A view of its crystal structure is depicted in Figure 7 (top). A high degree of ordering can be observed, despite the involved interactions are not especially strong. In contrast, molecules of **8** lay in anti-parallel orientation (see Figure 7, bottom). Two hydrogen bonds are established between each molecule and both of its neighbours, involving B(8)-I and B(10)-I and phenyl hydrogens in *α* position, but from different rings. Therefore, the relative position of discrete molecules is slightly twisted around their C<sub>2</sub> axis.

**Table 1.** Selected geometrical parameters and spectroscopic data of *B*-iodinated *ortho*-carboranes. Parameters involving H in compound **8** refer to interactions with phenyl ring hydrogen atoms in  $\alpha$  position. All NMR data recorded from acetone- $d_6$  solutions.

	<i>d</i> (Å)				angle (°)		$\delta$ ( $^1\text{H}$ ) (ppm)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
	B-I	C-C	I...I	H...I	C-H...I	B-I...H	$\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$	$\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$
<b>1</b>	2.182	1.636		3.073	140.33	79.65	4.96, 4.75	3047
3-I-1,2- <i>closo</i> - $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ <sup>5</sup>	2.168	1.624		3.215	133.5	114.6	4.90	3052
9,12-I <sub>2</sub> -1,2- <i>closo</i> - $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ <sup>6</sup>	2.173, 2.183	1.626		3.05-3.37	124-141		5.15	3032
3,6-I <sub>2</sub> -1,2- <i>closo</i> - $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ <sup>15</sup>	2.146, 2.156	1.623					5.17	3049, 3038
<b>2</b>	2.139- 2.164	1.599	3.829	2.970- 3.051	127.80- 136.40	93.87- 120.85	5.57	3024
<b>3</b>	2.137- 2.153	1.617	3.917	3.029, 3.104	133.39, 139.04	95.27, 139.40	6.76	3042, 3001
<b>4</b>	2.095- 2.152	1.619	3.737	3.372, 3.412	130.01, 150.91	108.84, 108.98	7.18	3008, 2980
<b>5</b>	2.112- 2.195	1.631	3.780	2.964- 3.025	141.06- 144.31	92.66- 96.27	5.73	3026
<b>6</b>	2.149- 2.164	1.664	3.864, 3.943				6.21	3026
<b>7</b>	2.128- 2.172	1.657- 1.679	3.904	2.967- 3.008	127.82- 144.01	93.97- 112.22		
<b>8</b>	2.157- 2.160	1.743		3.135 (Ph-I)	139.43 (Ph-I)	115.17 (Ph-I)		

Selected geometrical parameters and spectroscopic data for all the iodo-*ortho*-carboranes studied in this work are listed in Table 1. Data from the literature for other derivatives (3-I-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ , 9,12-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  and 3,6-I<sub>2</sub>-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ) are also included. In spite of the small changes observed, B-I bond distances are dependent upon the degree of iodination and the position of the iodine atoms in the cluster



**Figure 7.** Views of the crystal packing of **7** (top) and **8** (bottom). White = H, pink = B, grey = C, purple = I). Contacts shorter than the sum of Van der Waals radii are plotted as dashed blue lines.

framework. Comparing 3- and 9-monoiodo-*ortho*-carboranes, B-I is longer in the latter, which could be explained by a larger polarization. Increasing the number of iodine substituents, B-I distances are shortened. C-C bond lengths of C-unsubstituted derivatives are all shorter than that of *ortho*-carborane (1.64 Å),<sup>16</sup> being the shortest for **2** (1.599 Å). Derivatives with methyl or phenyl groups bonded to  $\text{C}_{\text{cluster}}$  show C-C distances comparable to or larger than that of *ortho*-carborane. Significantly short I...I contacts are present in almost all of the crystal structures of highly iodinated *ortho*-carboranes, being the shortest (3.737 Å) found in the per-*B*-iodinated derivative (**4**).

The strong acidity of *B*-iodinated *ortho*-carboranes has been experimentally confirmed.  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts and IR stretching frequencies of  $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$  clearly track the additive increase in acidity caused by *B*-iodine substitution (see Table 1). This is reflected in the same way in the intermolecular H...I distances, but only for the derivatives with one to four iodine atoms, being the shortest H-bond (2.970 Å) found in the crystal structure of **2**. The octaiodinated *ortho*-carborane (**3**) still show some close hydrogen interaction, but not the fully *B*-iodinated counterpart (H...I distances from 3.372 Å). This result was somewhat unexpected, as this is the most acidic species in the series. As described above, the iodine outer sphere might be a hurdle in the formation of intermolecular H-bonding in the crystal lattice of **4**, since several examples of crystal structures containing basic solvent molecules have been reported,<sup>7, 13, 15</sup> with stoichiometries such as **4**·solvent or **4**·(solvent)<sub>2</sub>, indicating the ability of  $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$  vertices to participate in H-bonds.

## Conclusions

*ortho*-Carborane derivatives bearing four iodine atoms on the boron vertices furthest removed from the cluster carbon atoms (positions 8, 9, 10 and 12) are the ones which show the shortest intermolecular H···I contacts in their crystal structures. Although being more acidic, in the structures of more highly iodinated counterparts these H···I distances are elongated, probably due to the repulsions between the bulky outer spheres of iodine atoms.

The shortest C-C bond lengths are found for the tetraiodinated species (**2**). Compared to plain *ortho*-carborane, C-C distances are always shortened in *B*-iodine derivatives. Only in the species where C<sub>cluster</sub> are substituted by methyl or phenyl groups, these distances are comparable or longer than that of *ortho*-carborane.

B-I distance is longer in **1** (monoiodinated at the 9 position, antipodal to C<sub>cluster</sub>) than it is in 3-I-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (monoiodinated at the 3 position, contiguous to both C<sub>cluster</sub>), which could be explained by a larger polarization in the former case. Moreover, increasing the number of iodine substituents, B-I distances are shortened.

## Experimental

Compounds **1**,<sup>17</sup> **2**, **5**, **6**, **7** and **8**,<sup>14</sup> **3**<sup>11</sup> and **4**<sup>7</sup> have been prepared as previously described. Single crystals of **1**, **2**, **5**, **6** and **8** suitable for single crystal X-ray diffraction were grown from dichloromethane/acetone solutions. Good samples were also obtained for **3** and **7** from acetone solutions. The per-*B*-iodinated compound (**4**) crystallised from a chloroform solution, whereas the adduct **4**·acetone was found from single crystals grown from a chloroform/acetone solution.

## References

- (1) R. N. Grimes, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **1993**, 32, 1289; P. C. Andrews, M. J. Hardie, C. L. Raston, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 189, 169; R. J. Hardie, P. D. Godfrey, C. L. Raston, *Chem.-Eur. J.*, **1999**, 5, 1828; M. J. Hardie, C. L. Raston, *Chem. Commun.*, **1999**, 1153; T. J. Wedge, M. F. Hawthorne, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 240, 111; M. F. Hawthorne, Z. P. Zheng, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 267; R. J. Blanch, M. Williams, G. D. Fallon, M. G. Gardiner, R. Kaddour, C. L. Raston, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **1997**, 36, 504; P. C. Andrews, C. L. Raston, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 600, 174.
- (2) M. A. Fox, A. K. Hughes, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 457.
- (3) J. Fanfrlík, M. Lepšík, D. Horinek, Z. Havlas, P. Hobza, *Chemphyschem*, **2006**, 7, 1100.
- (4) J. G. Planas, C. Viñas, F. Teixidor, A. Comas-Vives, G. Ujaque, A. Lledós, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15976; J. G. Planas, F. Teixidor, C. Viñas, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Chem.-Eur. J.*, **2007**, DOI: 10.1002/chem.200601297.
- (5) G. Barberà, C. Viñas, F. Teixidor, G. M. Rosair, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3647.
- (6) A. S. Batsanov, M. A. Fox, J. A. K. Howard, A. K. Hughes, A. L. Johnson, S. J. Martindale, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **2003**, 59, O74.
- (7) F. Teixidor, G. Barberà, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 3496.
- (8) J. S. Andrews, J. Zayas, M. Jones, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 3715; L. I. Zakharkin, V. A. Olshevskaya, T. Y. Poroshina, E. V. Balagurova, *Zh. Obshch. Khim.*, **1987**, 57, 2012.
- (9) J. Li, C. F. Logan, M. Jones, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4866.
- (10) L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, A. I. Klimova, *Izv. Akad. Nauk SSSR-Ser. Khim.*, **1966**, 11, 1946.
- (11) R. R. Srivastava, D. K. Hamlin, D. S. Wilbur, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 9041.
- (12) H. Yamazaki, K. Ohta, Y. Endo, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 3119.
- (13) G. Barberà, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1511.
- (14) A. Vaca, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, C. Viñas, *Dalton Trans.*, **2006**, 4884.
- (15) G. Barberà, *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, **2002**.
- (16) M. G. Davidson, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, A. Mackinnon, K. Wade, *Chem. Commun.*, **1996**, 2285.
- (17) G. Barberà, F. Teixidor, C. Viñas, A. Vaca, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *unpublished results*.



# Thermally stable and weakly coordinating ionic liquids containing boron cluster anions.

Albert Vaca, Francesc Teixidor, Clara Viñas, Mark Nieuwenhuyzen, Kenneth R. Seddon

The combination of different boron cluster anions and some of the cations typically found in the composition of ionic liquids has been possible by straightforward metathesis reactions, producing low melting point salts. The imidazolium cations have been systematically studied,  $[C_n\text{mim}]$ ,  $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$  and  $18$ . Melting points increase in the order  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^- < [\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^- < [\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-} < [\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ . 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 salts  $[C_n\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  ( $n = 4, 6, 8, 10, 12$  and  $14$ ) presented strikingly low melting points (from  $-34^\circ\text{C}$ ).  $[C_n\text{mim}]_2[X]$  ( $[X]^{2-} = [\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$  and  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ ,  $n = 16$  and  $8$ ) show liquid crystal phases between the solid and liquid states. Phosphonium salts of  $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$  have also been prepared. Choosing the appropriate cation, their melting points are substantially lower than those of the imidazolium analogues.

Physical properties, such as thermal stability, density or viscosity have been measured for some selected samples. The presence of the perhalogenated dianion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  in the composition of the imidazolium salts renders highly thermally stable compounds. For example,  $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  starts to decompose over  $480^\circ\text{C}$  under nitrogen atmosphere in dynamic TGA analysis. The structural characterisation has been thoroughly studied. A number of  $^1\text{H}$  NMR spectra have been recorded both from solutions and from neat liquids, showing some trends related to the cation – anion interactions in both cases.

## Introduction

In the last decades thousands of ionic liquids have been prepared and used mainly as solvents or electrolytes.<sup>1</sup> Furthermore, their interest in other areas of chemistry is continuously increasing.

Room temperature ionic liquids are composed entirely by ions, being their compositions frequently based on an organic cation and a polyatomic inorganic anion. The most widely used cations are imidazolium, pyridinium, ammonium or phosphonium derivatives bearing at least one alkyl chain. The range of anions found in ionic liquids is large, including the important family of weakly coordinating hydrophobic species, such as  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{NTf}_2]^-$  or  $[\text{TfO}]^-$  ( $\text{Tf} = \text{trifluoromethanesulfonate}$ ).<sup>2, 3</sup> The number of possible cation-anion combinations is huge, thus allowing the design of tailor made ionic liquids for the desired task.

Anionic boron cluster are a peculiar class of inorganic anions which exhibit delocalized charge, extraordinarily weak nucleophilicity and relative chemical inertness.<sup>4-6</sup> Derivatives of the monocarborane  $[\text{closo-CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$  anion have provided excellent results in the stabilisation of complex cations,<sup>4, 5, 7</sup> strong electrophiles<sup>4, 8</sup> and superacids.<sup>4, 9</sup> Despite their stability, boron cluster anions can be functionalized to obtain several derivatives with different kinds and degrees of substitution.

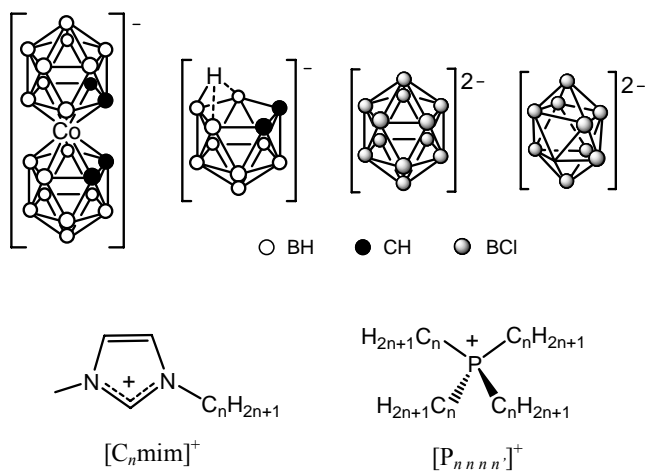
During the current decade, the first ionic liquids where the anion is a boron cluster have been prepared. Larsen *et al.* reported the synthesis and characterisation of imidazolium salts with  $[\text{closo-CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$  derivatives, whose melting points were as low as  $45^\circ\text{C}$ .<sup>10</sup> Some years later, Wesemann *et al.* introduced stannaboranes ( $[\text{1-R-closo-SnB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ) in the composition of similar salts, which also show melting points just above room temperature.<sup>11</sup>

In this study we have systematically combined either imidazolium or phosphonium cations with four boron cluster anions, *i. e.* the cobaltabisdicarbollide  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ , the *nido*  $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$  anion, and two perhalogenated *closo*-borate dianions:  $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$  and  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  (see Scheme 1). In addition to the

investigations on phase transition temperatures and phase diagrams, other important properties, such as decomposition temperatures, density or viscosity have been explored for these substances. Abundant spectroscopic data have also been recorded, suggesting some trends in the structure of cations and anions in solutions and in the neat liquids.

## Experimental

All metathesis reactions were carried out in standard laboratory conditions. Nevertheless,  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ ,  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$  and  $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$  were stored and weighed inside a Kewaunee Scientific Corp. inert atmosphere ( $\text{N}_2$ ) glovebox ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O} < 1$  ppm). Elemental analyses were performed using a Carlo Erba EA1108 microanalyser. IR spectra were recorded from KBr pellets on a Shimadzu FTIR-8300 spectrophotometer.  $^1\text{H}$  NMR (300.13 MHz) and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.47 MHz) spectra were recorded on a Bruker ARX 300 instrument. Chemical shift values for  $^{11}\text{B}$  NMR spectra were referenced to external



**Scheme 1.** Boron cluster anions and 1-alkyl-3-methylimidazolium and tetraalkylphosphonium cations combined in this study.

BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> and those for <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR spectra to SiMe<sub>4</sub>. The melting points and other transition temperatures for solid samples were determined by differential scanning calorimetry (DSC), at 10 °C min<sup>-1</sup> heating/cooling rate on 5 – 10 mg samples on a Perkin Elmer Pyris 7 DSC instrument and heated-stage polarising optical microscopy using an Olympus BX50 microscope equipped with a Linkam TH600 hot stage and TP92 temperature controller. The liquid samples' data were recorded on a Perkin Elmer Pyris 1 DSC instrument equipped with dinitrogen cryostatic cooling, at 10 °C min<sup>-1</sup> heating/cooling rate. Quoted values were taken from the first peak of the second heating cycle in the DSC traces. Thermogravimetric analyses (TGA) were performed for 5 – 10 mg samples in platinum pans, using a Perkin Elmer Pyris 1 thermogravimetric analyzer under nitrogen atmosphere, at 5 °C min<sup>-1</sup> heating rate. Density values were determined using an Anton Paar 4500 oscillating densimeter. Viscosity measurements have been made on a Brookfield DV II+ cone and plate viscosity meter. Electronic spectra were recorded on a Shimadzu Pharma Specc UV-1700 UV-Visible spectrophotometer.

<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B and <sup>13</sup>C NMR data, dominant IR bands observed above 3000 cm<sup>-1</sup>, absorption maxima in UV spectra and CHN microanalyses are presented in Supporting Information. Melting, other transition temperatures and decomposition temperatures (where determined) are also given in Supporting Information.

[C<sub>n</sub>mim]Cl<sup>12, 13</sup>, [P(*n*-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>3</sub>(*n*-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)]Cl ([P<sub>*n n n n*</sub>]Cl)<sup>14</sup> and [NHMe<sub>3</sub>][C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]<sup>15</sup> were synthesized as previously reported. 1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, Cs[Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>], [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] and [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] were purchased from Katchem Ltd. and used as received. A representative procedure for the synthesis of a borate – imidazolium salt is described for each starting boron cluster anion, and for the two borate – phosphonium salts prepared.

#### [C<sub>n</sub>mim][Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]

[C<sub>2</sub>mim]Cl (133 mg, 0.907 mmol) was dissolved in dichloromethane/propanone mixture (6:1 by volume, 10 cm<sup>3</sup>) and added to the stirred solution of Cs[Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] (414 mg, 0.907 mmol) in the same solvents mixture (20 cm<sup>3</sup>). A white precipitate appeared immediately. After 4 h of stirring, the solid was removed by filtration through Celite and the solvent was evaporated to dryness under reduced pressure. The resulting orange solid was dried *in vacuo* at 100 °C, yielding [C<sub>2</sub>mim][Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] (394.1 mg, 100%). Yields for [C<sub>n</sub>mim][Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] with *n* = 4-18 in the 99-100 % range. For [C<sub>n</sub>mim][Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] with *n* = 4-14 the resulting products were deep red viscous liquids, and for *n* = 2, 16 and 18 orange solids.

Orange crystals suitable for single-crystal X-ray crystallography were grown for [C<sub>2</sub>mim][Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] and [C<sub>18</sub>mim][Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] from chloroform solutions, both by slow evaporation at 5 °C.

#### [C<sub>n</sub>mim][C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]

**Method A.** [C<sub>2</sub>mim]Cl (128 mg, 0.873 mmol) was dissolved in water/methanol mixture (4:5 by volume, 10 cm<sup>3</sup>) and added to the stirred solution of [NHMe<sub>3</sub>][C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>] (169 mg, 0.873 mmol) in the same solvents mixture (20 cm<sup>3</sup>). After 4 h of stirring, the solution was concentrated to half of its volume in a rotary evaporator. The white precipitate formed was filtered under

reduced pressure, washed with water (3 x 5 cm<sup>3</sup>) and dried *in vacuo* at 100 °C, yielding [C<sub>2</sub>mim][C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>] (138 mg, 65%). For [C<sub>n</sub>mim][C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>] with *n* = 4-18, the solution became cloudy immediately during the addition. The longer the alkyl chain, the higher the yields, up to 90 %.

**Method B.** KOH 85% (967 mg, 14.6 mmol) was dissolved in degassed ethanol (12.5 cm<sup>3</sup>), 1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (500 mg, 3.47 mmol) was added and the solution heated under reflux under dinitrogen for 3 h. Afterwards, volatiles were removed *in vacuo* and the residue was dissolved in water (20 cm<sup>3</sup>). A solution of [C<sub>n</sub>mim]Cl (610 mg, 3.49 mmol) in water (10 cm<sup>3</sup>) was added and the white precipitate thus formed collected by filtration, rinsed with water (3 x 5 cm<sup>3</sup>) and dried *in vacuo* to give [C<sub>n</sub>mim][C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>] (917 mg, 97%).

Crystals suitable for single-crystal X-ray crystallography were grown for [C<sub>14</sub>mim][C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>] from ethanol/chloroform solution by slow evaporation at 5 °C.

#### [C<sub>n</sub>mim]<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>]

[C<sub>2</sub>mim]Cl (130 mg, 0.887 mmol) was dissolved in water (10 cm<sup>3</sup>) and added to the stirred solution of [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] (221 mg, 0.443 mmol) in water (20 cm<sup>3</sup>). The solution immediately became cloudy. After 4 h of stirring, the white solid was filtered under reduced pressure, washed with water (3 x 5 cm<sup>3</sup>) and dried *in vacuo* at 100 °C, yielding [C<sub>2</sub>mim]<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] as a white solid (281 mg, 93%).

Crystals suitable for single-crystal X-ray crystallography were grown for [C<sub>2</sub>mim]<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] from ethanenitrile solution by slow evaporation at 5 °C.

#### [C<sub>n</sub>mim]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]

[C<sub>2</sub>mim]Cl (127 mg, 0.866 mmol) was dissolved in water (10 cm<sup>3</sup>) and added to the stirred solution of [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] (256 mg, 0.433 mmol) in water (20 cm<sup>3</sup>). The solution immediately became cloudy. After 4 h of stirring, the white solid was filtered under reduced pressure, washed with water (3 x 5 cm<sup>3</sup>) and dried *in vacuo* at 100 °C, yielding [C<sub>2</sub>mim]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] as a white solid (318 mg, 95%).

Crystals suitable for single-crystal X-ray crystallography were grown for [C<sub>2</sub>mim]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] from ethanenitrile solution by slow evaporation at 5 °C.

#### [P<sub>*n n n n*</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>]

[P<sub>6 6 6 14</sub>]Cl (444 mg, 0.855 mmol) was dissolved in methanol/water mixture (3:1 by volume, 10 cm<sup>3</sup>) and added to the stirred solution of [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] (213 mg, 0.427 mmol) in the same solvents mixture (20 cm<sup>3</sup>). The solution immediately became cloudy. After 4 h of stirring, the white waxy solid was allowed to settle down, washed with hot methanol/water mixture (3:1 by volume, 3 x 5 cm<sup>3</sup>) and dried *in vacuo* at 100 °C, yielding [P<sub>6 6 6 14</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] (490 mg, 80%). [P<sub>5 5 5 6</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] was prepared in methanol/water mixture 1:2 by volume.

## Results and discussion

### Synthesis

The salts were prepared by conventional metathesis reactions.<sup>1</sup> Scheme 1 shows the structures of the anions and cations involved. The four starting boron cluster anion salts used

were Cs[Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>], [NHMe<sub>3</sub>][C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>], [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] and [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>]. Attending to their different solubilities and those of the imidazolium or phosphonium chlorides, convenient solvents were chosen for each case.

1-Alkyl-3-methylimidazolium salts of the cobaltabisdicarbollide [Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> could be obtained in excellent yields by reaction of Cs[Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] and [C<sub>n</sub>mim]Cl in dichloromethane/propanone (6:1 by volume). Larsen *et. al.* previously reported these conditions to be very efficient for the preparation of imidazolium monocarborane low melting salts (monocarborane = [*closo*-CB<sub>11</sub>]<sup>-</sup> derivative).<sup>10</sup> The solid CsCl formed was removed by a simple filtration. After removal of volatiles under reduced pressure, [C<sub>n</sub>mim][Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] were obtained, as orange crystalline solids for *n* = 2, 16 and 18 but, surprisingly, as dark red viscous transparent liquids for the rest of the cases, *i. e.* for *n* = 4, 6, 8, 10, 12 and 14.

For the *nido* anion [C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup>, where trimethylammonium was the counteranion, 5:4 methanol/water mixture was used as the solvent. The imidazolium *nido*-carborane salt precipitated from the mixture, but not quantitatively in all cases. Specially the shortest alkyl chain imidazolium salts were observed to be too soluble, and concentration under reduced pressure was needed prior to filtration, without observing a decrease in purity. Yields were good to high, the longest *n* in [C<sub>n</sub>mim]<sup>+</sup> being the higher. The trimethylammonium salt was used because of the ease of its purification and handling, but a procedure in aqueous solution starting from an alkali metal salt of the *nido*-carborane certainly proves advantageous. So, if the metathesis reaction is carried out right after the partial degradation of 1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>,<sup>15</sup> where the potassium salt K[C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>] is produced, yields increase to 96% and the step of the trimethylammonium salt isolation is avoided.

The divalent perchlorinated *closo*-borates were available in water-soluble forms: [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] and [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>]. Thus, simple reaction in aqueous solution with the corresponding imidazolium chlorides yielded the desired salts as insoluble white solids. The phosphonium perchloro-*closo*-borate salts, [P<sub>6,6,6,6</sub>][B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>] and [P<sub>5,5,5,5</sub>][B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>], were generated as insoluble solids from methanol/water mixtures. Methanol was added because of the low solubility of the starting phosphonium chloride in water.

The prepared salts were dried *in vacuo* at 100 °C. Nevertheless, they are not specially hygroscopic and, for most purposes, can be handled and stored in air.

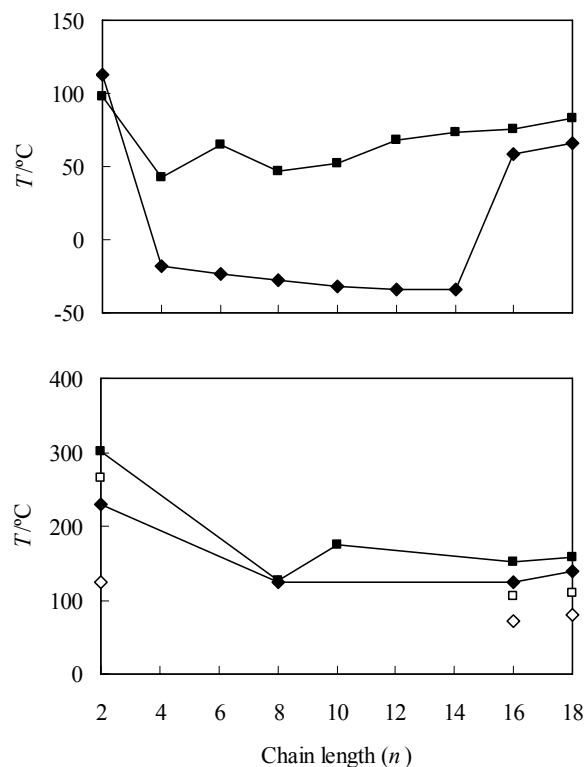
### Trends in melting points

The phase transition temperatures and related enthalpy for the prepared imidazolium or phosphonium boron cluster anion salts are presented in Supporting Information. Most of the samples showed only one transition, from the solid state to the isotropic liquid, but some form thermotropic mesophases between both phases. The solid – mesophase transition temperatures and melting points are given from the second heating cycle in the DSC measurements; the liquid – mesophase transition temperatures and freezing points are given from the second cooling cycle. All the samples without exception showed some tendency to supercool. Some of them didn't crystallise after the first cooling cycle, so they were allowed to solidify at room

temperature for several hours, and then run again. Heated stage optical microscopy confirmed the melting points and mesophase formation temperatures (as appropriate). The observed transition temperatures measured on heating were, in all cases, within ±1 °C of those given by the DSC analyses.

From these results, the prepared imidazolium salts can be divided in two distinguishable groups, depending on their thermal behaviour. Those in which the anion is a monovalent one, [Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> and [C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup>, were found to melt at pretty low temperatures, around or below 100 °C, and didn't form thermotropic mesophases. Special mention must be given to [C<sub>n</sub>mim][Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] with *n* = 4, 6, 8, 10, 12 and 14 – as will be discussed below – which are liquids at room temperature. In contrast, imidazolium salts with divalent perchlorinated borate dianions, [B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> and [B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>2-</sup>, showed higher melting points but thermotropic mesophases were observed for those with longer alkyl chains, possibly due to microphase segregation.

Investigations on imidazolium monocarborane salts showed that packing inefficiency is the major cause in lowering melting points.<sup>10</sup> This clearly agrees with the trends observed for the cobaltabisdicarbollide salts presented here. On varying the chain length in the 1-alkyl-3-methylimidazolium cation, [C<sub>n</sub>mim][Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] melting points experience drastic

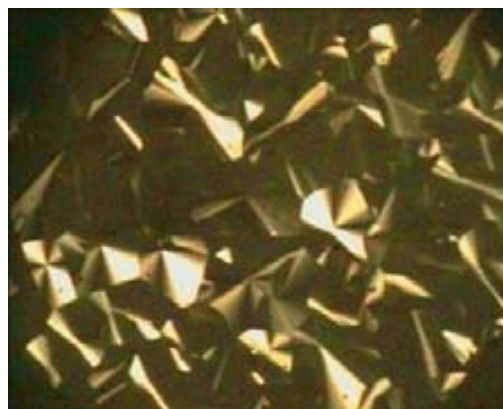


**Figure 1.** Melting points (closed symbols) and other transition temperatures (open symbols) for [C<sub>n</sub>mim]<sup>+</sup> salts. The upper graph shows the data for [C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup> (squares) and [Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (diamonds). The lower graph shows the data for [B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> (squares) and [B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> (diamonds). In the latter, open symbols indicate solid – glassy state transition for *n* = 2 and solid – mesophase transition for *n* = 16 and 18.

changes. The salt with the shortest alkyl chain,  $n = 2$ , is a crystalline solid which melts at 113 °C, but surprisingly, the next one, with  $n = 4$ , is a viscous liquid at room temperature. Its melting point, determined by DSC, is -18 °C (see Figure 1). Melting points remain below 0 °C for  $n = 6, 8, 10, 12$  and 14, but with only slight differences, reaching -34 °C as the lowest for the last two. A large increase, almost + 100 °C, is observed for the members with  $n = 16$  and 18, obtained as crystalline solids at room temperature. As electrostatic effects and local interactions shouldn't vary significantly through the series, these huge differences must be due to the packing inefficiency, as widely accepted for ionic liquids.<sup>1</sup> The exchange of the ethyl group for longer and more flexible alkyl chains ( $n = 4, 6, 8, 10, 12$  and 14) results in a decrease in melting points. The trend is broken for  $n = 16$  and 18, where enhanced Van der Waals interactions could be increasing the lattice energies. Nevertheless,  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  with  $n = 4, 6, 8, 10, 12$  and 14 melt at temperatures around 100 °C lower than the analogues with  $[\text{closo-CB}_{11}\text{H}_{12}]$  derivatives,<sup>10</sup>  $[\text{1-R-closo-SnB}_{11}\text{H}_{11}]$ <sup>11</sup> and  $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$  (see below). The reason for this marked decrease could be related to the larger anion size, which implies a more disperse charge, and the packing inefficiency aided by its cylindrical shape. This cobaltabisdicarbollide anion has been used as doping agent in conducting organic polymers, providing high overoxidation resistance, charge reversibility and stability to oxidation-reduction cycles.<sup>16</sup> The improvement in the properties of these materials has been ascribed to the low charge density of the anion.<sup>17</sup> Enthalpy changes on melting transitions, measured from DSC traces, also show large differences. For the crystalline solids,  $n = 2, 16$  and 18, they are relatively large ( $> 15 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), similar to those published for 1-alkyl-3-methylimidazolium and 1-alkylpyridinium salts<sup>2, 18</sup> indicative of a significant structural change in melting. In contrast, the melting enthalpy for the room temperature liquid salts,  $n = 2, 6, 8, 10, 12$  and 14, is extremely small ( $< 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), which suggest that these salts are unable to crystallise at low temperatures; they rather form a glass phase, as observed on the DSC cooling curves, which experience a change in their slopes at temperatures close to the melting ones.

The salts of the *nido* anion  $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$  are crystalline solids at room temperature, but all their melting points are below 100 °C. The chain length of the imidazolium cation also plays an important role on the thermal behaviour of these substances, but not as dramatically as for the cobaltabisdicarbollide anion discussed above. The melting points are in the range 43 – 98 °C (see Figure 1). The largest difference is that from  $n = 2$  to  $n = 4$ , as for  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ . Enthalpy changes are still significant ( $> 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), in general increasing with the alkyl chain length. This is in agreement with a transition from a crystalline phase to the liquid state, as was also observed by hot stage optical microscopy.

The imidazolium salts with divalent perchlorinated *closo*-borate anions,  $[\text{C}_n\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  and  $[\text{C}_n\text{mim}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$  melt at temperatures substantially higher than the ones with monovalent anions described above. Both the higher symmetry in the anion and the enhanced electrostatic forces could increase the lattice energy. Moreover, liquid crystalline mesomorphism is observed for  $n = 16$  and 18 before melting (see Figure 1). The presence of the liquid crystalline phase was observed on both cooling from the isotropic liquid and heating from the crystalline solid. When



**Figure 2.** The focal conic texture of the mesophase of  $[\text{C}_{16}\text{mim}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$  under crossed polarisers at 85 °C.

these samples are cooled from the isotropic liquid between two glass microscope slides, a focal conic texture is observed under crossed polarisers (Figure 2). This feature is quite general for imidazolium salts with at least one long unbranched alkyl chain, and has been related to the presence of a smectic A ( $S_A$ ) phase.<sup>19</sup>  $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  and  $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$  don't form any liquid crystalline phase but a glassy state before melting, as suggested by optical microscopy.

Quaternary phosphonium salts of  $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$  were prepared to check how the change of cation affects the thermal behaviour. The melting point of  $[\text{P}_{66614}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$  was 53 °C, whereas that of  $[\text{P}_{5556}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$  was 239 °C, determined by DSC and heated stage optical microscopy. As for tetraalkylammonium salts,<sup>20</sup> asymmetry of the cation is of great relevance in melting points. The quasi-globular shape of  $[\text{P}_{5556}]^+$  can make packing of cations and anions more favoured, increasing the lattice energy. Thus, the generation of ionic liquids is still possible with bulky perhalogenated *closo*-borate anions, but a careful choice of the cation is essential.

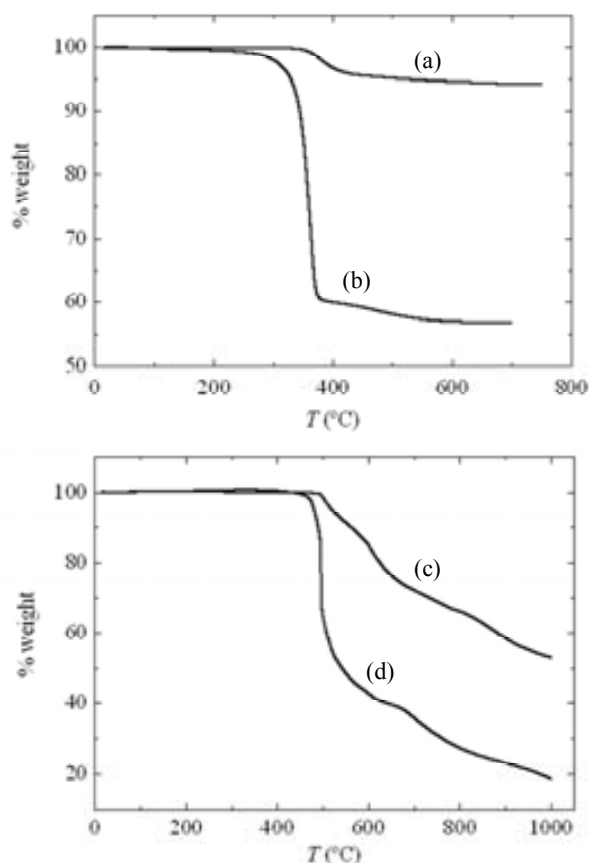
From these results it is obvious that destabilisation of the packing forces, by presence of bulky uncharged moieties with conformational freedom, attached to the charged parts of the ions, is the major reason for low melting points. It has recently been suggested by a thermodynamic model, that these factors can influence both lowering lattice enthalpy and increasing melting entropy.<sup>21</sup>

### Thermal stability of imidazolium salts

Thermogravimetric analysis curves for representative samples under dinitrogen atmosphere are shown in Figure 3. Decomposition temperatures, taken from the onset of weight loss, are listed in Supporting Information. It should be noted that these are dynamic data; static decomposition temperatures may be considerably lower. Thermal stability appears to be strongly dependent on the anion, increasing for the chlorinated dianions.

Weight loss is observed above 280 °C for  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$ . The sample had lost 43% weight ( $117 \text{ g mol}^{-1}$ ) up to 600 °C.  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  is more thermally stable, showing a small weight loss of only 5.8% ( $27 \text{ g mol}^{-1}$ ) between 340 and 700 °C. Two samples were analysed for the decachloro dianion.  $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$  and  $[\text{C}_{18}\text{mim}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$  started to decompose at *ca.* 440 and *ca.* 380 °C, respectively. The highest





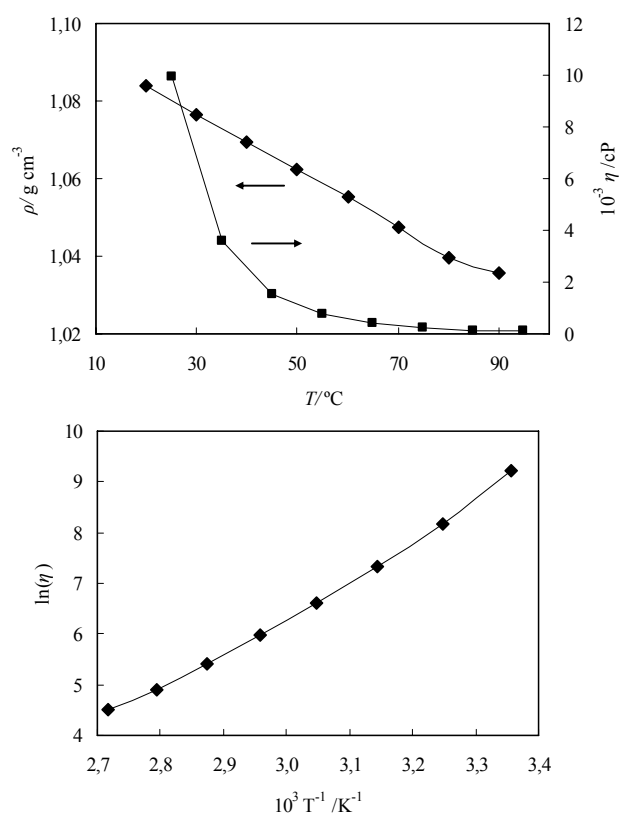
**Figure 3.** TGA curves for  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  (a),  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  (b),  $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (c) and  $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$  (d) under dinitrogen atmosphere.

decomposition temperature found was that of  $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ , which remained stable up to 480 °C. These salts with chlorinated dianions show a progressive weight decrease through the whole temperature scan (up to 1000 °C).

Comparing with data from literature, decomposition temperatures for alkylimidazolium salts follow the order  $\text{Cl}^- < \Gamma^- < [\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^- < [\text{PF}_6]^- < [\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^- < [\text{BF}_4]^- < [(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^- \sim [\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-} < [\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ .<sup>2, 3, 22</sup> Decomposition mechanism for *N*-alkylimidazolium likely occurs *via*  $\text{S}_{\text{N}}2$  attack by the anion. Therefore, anions of low nucleophilicity produce more thermally stable salts. It appears that the tendency to react is greater for the *nido* anion  $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$  than for the cobaltabisdicarbollide  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ , but much less for  $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$  and  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ . The salts obtained in this study with  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  have the highest recorded decomposition temperature for alkylimidazolium compounds. The extremely high thermal stability of  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (> 700 °C) was investigated in 1964 by Knoth *et al.*<sup>23</sup> *B*-Chlorine substitution can play a protective shell role.

### Density and viscosity

The ionic liquids obtained in this work,  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  with  $n = 4, 6, 8, 10, 12$  and  $14$ , were obtained as red viscous liquids. In order to have an insight in their physical properties, density and viscosity measurements were recorded at different temperatures for one representative example,  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  (Figure 4).



**Figure 4.** Density and viscosity plots for  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  Upper graph: dependence on temperature. Lower graph: Arrhenius plots for viscosity are not linear; they rather fit the Vogel-Tamman-Fulcher equation.

For increasing temperatures from 20 to 90 °C, the density of  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  decreases linearly in a short range, from 1.085 to 1.035  $\text{g cm}^{-3}$ . This behaviour is usual for ionic liquids.<sup>14, 24</sup>

There exists a drastic dependence of viscosity upon temperature for the liquid salts  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  with  $n = 4, 6, 8, 10, 12$  and  $14$ . The viscosity of  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  at 25 °C is extremely high (9950 cP), but decreases markedly with temperature increase (Figure 4), being two orders of magnitude lower at 95 °C (91.3 cP). Arrhenius plots of the viscosity don't follow a straight line, but slightly curved. The values fit the Vogel-Tamman-Fulcher equation.<sup>25</sup>

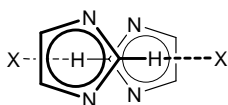
$$\eta = \eta_0 \exp[B/(T-T_0)] \quad (1)$$

where  $\eta_0 = 6.46 \cdot 10^{-2}$  cP,  $B = 1.28 \cdot 10^3$  K and  $T_0 = 191$  K ( $R^2 = 0.999$ ). The viscosity of an ionic liquid can vary with electrostatic forces, molecular weight of the ions, hydrogen bonding, Van der Waals interactions or geometry of cation and anion.<sup>1, 3, 24, 26</sup> Thus, it is not trivial to predict viscosities of ionic liquids from their composition. As the cobaltabisdicarbollide anion is largely charge-dispersed,<sup>17</sup> and consequently, weakly coordinating, the high viscosity of  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  cannot be explained by coulombic interactions or hydrogen bonding strength. Van der Waals forces between alkyl chains may contribute to this behaviour, but much probably, the large size and molecular weight of the anion are closely related to the high viscosity.

## NMR measurements

An extensive study on  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance of the imidazolium – boron cluster anion salts has been undertaken, both for all samples in solutions and as neat liquids in some representative cases (for further detail in these data see Supporting Information).  $^1\text{H}$  NMR measurements have been taken for salts with the four anions studied, in different solvents and at different concentrations (Figures 5 and 6).  $^1\text{H}$  chemical shifts show changes as a function of all these parameters, which allows proposing models for the structure that cations and anions adopt both in solutions and as neat ionic liquids.

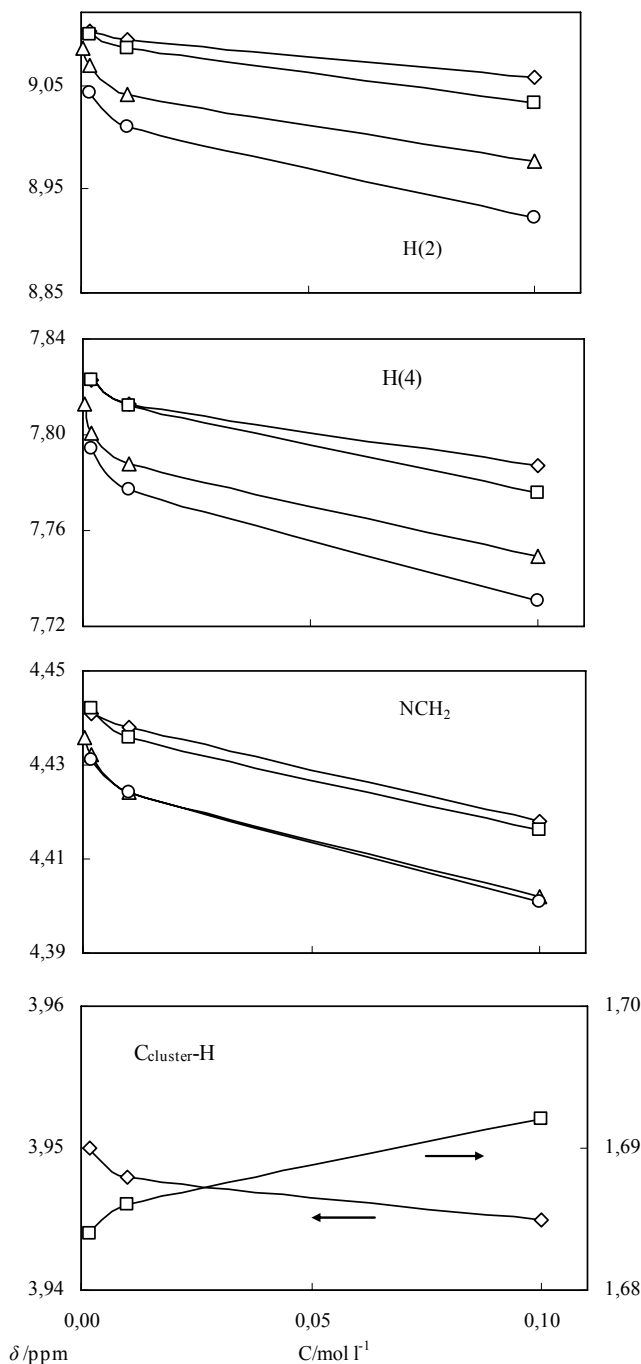
Two main phenomena have been supposed to affect these shifts: hydrogen bonding and  $\pi$ -stacking.<sup>3</sup> It is assumed that hydrogen bonding causes a low field chemical shift of the proton.<sup>27</sup> The most acidic hydrogen atoms in the imidazolium cations are H(2), followed by H(4) and H(5), *i. e.* the ring protons. At identical concentrations in the same solvent, their chemical shifts increase with anion basicity.<sup>3, 13</sup> Although low field shift should be larger for higher concentrations, because of ion pairing, the effect is the opposite for some imidazolium salts. This is explained by a model in which the ion pairs stack in solution as quasi-molecules, with the rings parallel and staggered. The hydrogen atoms around the imidazolium rings enter the shielding cones above and below the neighbouring rings, resulting in a high field shifting of their NMR signal.<sup>3, 13</sup>



**Scheme 2.** Proposed model for the stacking of ion pairs of  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{X}$  salts in solution.

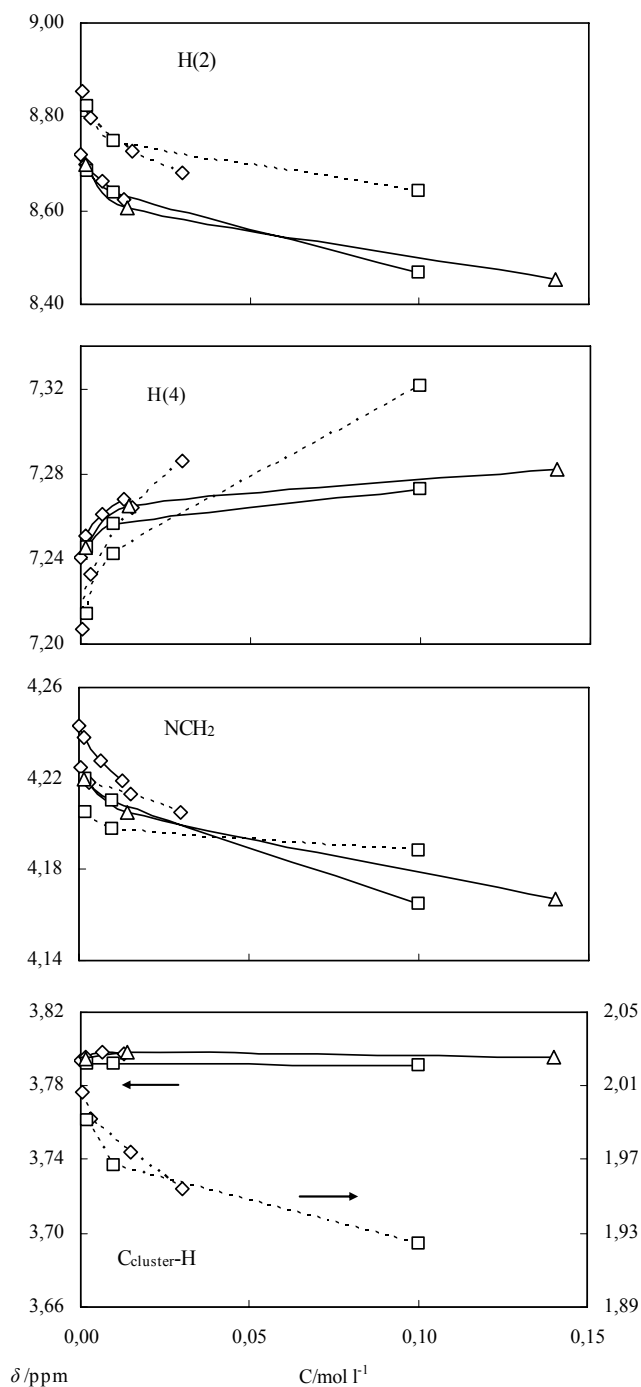
As for other imidazolium salts with weakly coordinating anions,<sup>28</sup>  $^1\text{H}$  chemical shifts of these compounds at identical concentrations are solvent dependent. As expected, the most acidic hydrogen atoms, *i. e.* H(2), H(4) and H(5), experience the larger shifts, being 0.25 – 0.5 ppm higher in propanone- $d_6$  than in  $\text{CDCl}_3$ . This is consistent with a more effective solvation of ions in the former solvent, because of its greater basicity. Smaller shifts are observed for the alkyl protons, but still noticeable for those in the  $\alpha$  position from the ring. Also in the hydrogen containing anions,  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  and  $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$ , resonances are different depending on the solvent.  $\text{C}_{\text{cluster-H}}$  in the cobaltabisdicarbollide anion, which is somewhat acidic, shows NMR shifts *ca.* 0.15 ppm larger in propanone- $d_6$  than in  $\text{CDCl}_3$ , possibly indicating stronger hydrogen bonding in the former case. Protons in the  $\text{C}_2\text{B}_3$  open face of the *nido* anion  $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$  follow the opposite trend. For bridging hydrogens (B-H-B) and  $\text{C}_{\text{cluster-H}}$  (see Scheme 1), NMR resonances are shifted *ca.* 0.15 and *ca.* 0.3 ppm downfield respectively, when changing from propanone- $d_6$  to  $\text{CDCl}_3$ , which can not be explained by different hydrogen bonding ability.

Variation of these results with concentration was very informative.  $^1\text{H}$  chemical shifts of  $[\text{C}_2\text{mim}]^+$  salts with the four boron cluster anions used in this work have been measured in propanone- $d_6$  (Figure 5). At first sight one can observe that imidazolium protons experience high field shifts with increasing concentrations. Regardless of the anion, the effect decreases in



**Figure 5.**  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of  $[\text{C}_2\text{mim}]^+$  salts with the anions  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  (diamonds),  $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$  (squares),  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  (triangles) and  $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$  (circles) as a function of the concentration, in propanone- $d_6$ .

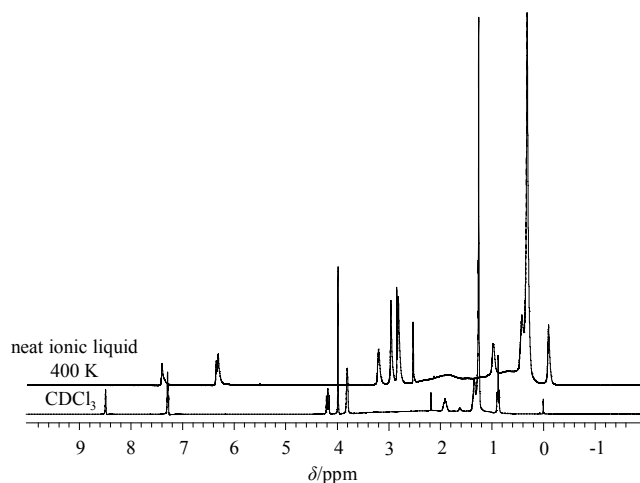
the series  $\text{H}(2) > \text{H}(4) \approx \text{H}(5) > \text{NCH}_2 \approx \text{NCH}_3 > \text{NCH}_2\text{CH}_3$ . One possible explanation is that all hydrogen nuclei in the cation penetrate the shielding cone of the neighbouring rings as ion pairs are being formed, so not in the ordered way described in Scheme 2. This structure has been previously proposed for  $[\text{C}_2\text{mim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ .<sup>3</sup> Nevertheless, the lack of solvation at high concentrations could be weakening hydrogen bonding and would have an influence in the same direction. Resonances of cluster hydrogen atoms are also concentration dependent. In  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ ,  $\text{C}_{\text{cluster-H}}$  show the same trend as



**Figure 6.**  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  (diamonds,  $\cdots$ ),  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  (squares,  $\cdots$ ),  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  (diamonds,  $-$ ),  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  (squares,  $-$ ) and  $[\text{C}_{18}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  (triangles,  $-$ ) as a function of the concentration, in  $\text{CDCl}_3$ .

imidazolium protons, but with small shifts. The shifts of B-H-B in  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$ , the proton coordinated to the boron vertices of the open face, also decrease with increasing concentration. But the opposite behaviour is observed for  $\text{C}_{\text{cluster-H}}$ , although to a much lesser extent.

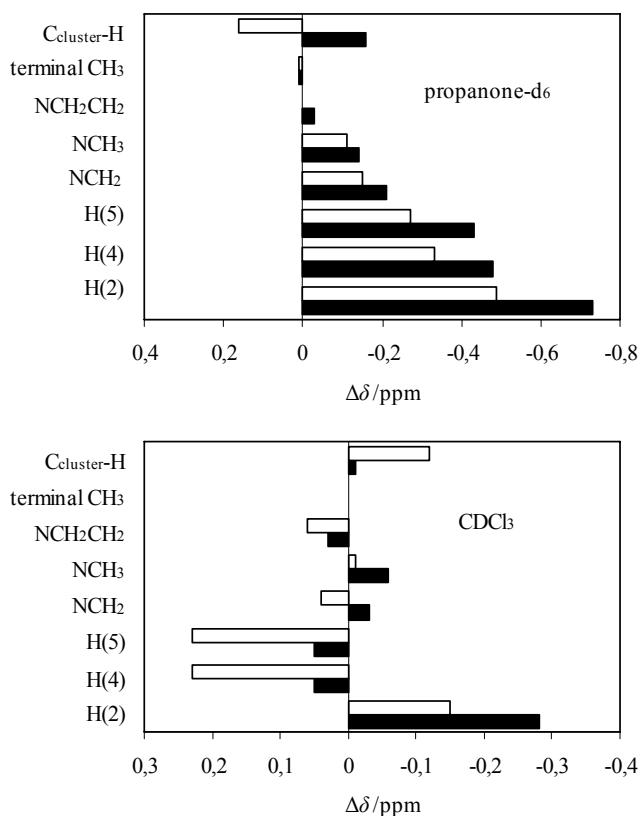
Samples of  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  and  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  in  $\text{CDCl}_3$  solutions were also analysed as a function of the concentration. Unfortunately, low solubility of  $[\text{C}_n\text{mim}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$  and  $[\text{C}_n\text{mim}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$  in this solvent



**Figure 7.** Comparison of  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  in  $\text{CDCl}_3$  solution and as a neat liquid. The whole spectrum of the solventless sample appears roughly 1 ppm shifted to low frequency, although different protons experience different shifts. The overall shielding could be derived from larger mass magnetic susceptibility of the ionic liquid.

precluded these investigations to be extended to the whole anion range. Even though, a significant difference is clearly seen for the imidazolium cation, as only H(4) and H(5) experience an opposite shift to the one observed in propanone- $d_6$ , *i. e.* to low field, as concentration is increased (Figure 6). As for the other protons in  $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ , they still show upfield shifts as in  $\text{CDCl}_3$ , but comparatively much larger for H(2). A parallel situation is the one reported for  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{halide}$ ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , and was interpreted as an ordered  $\pi$ -stacking of ion pairs through the C(2) atoms of the imidazolium ring (see Scheme 2).<sup>13</sup> In this structure, H(4) and H(5) lie outside the shielding cones of the neighbouring rings and remain only influenced by hydrogen bonding strengthening, thus showing low field shifts at high concentrations.<sup>3,13</sup> No significant changes have been observed in the resonances of  $\text{C}_{\text{cluster-H}}$  in  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ . In contrast, the chemical shifts of  $\text{C}_{\text{cluster-H}}$  and B-H-B of  $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  move to high field with increasing concentration, indicating that close contacts are probably being established between the open face of the *nido* anion and molecular plane of the imidazolium ring.

As a complement to the NMR investigations in solution, measurement of  $^1\text{H}$  chemical shifts of the neat ionic liquids can help to determine the structure that cations and anions adopt in the liquid phase. In this work,  $^1\text{H}$  NMR spectra have been recorded for  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  and  $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  between 300 and 400 K. No significant changes were observed in the chemical shifts upon heating. Data have been taken from the spectra at 400 K, as signals were sharper, probably due to the decreased viscosity. The samples were put inside a capillary tube immersed in deuterated solvent, used as the external reference. If the obtained spectra are overlaid with the ones in solution, it can be clearly seen that all the resonances of the sample are largely upfield shifted (see an example in Figure 7). A possible origin of this phenomenon is the different magnetic susceptibilities of the liquids, which cause different shielding.<sup>27</sup> Therefore, the effective magnetic field that the nuclei feel in the reference solvent or in the sample are not equal, leading to an



**Figure 8.**  $^1\text{H}$  NMR shifts of  $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  (black bars) and  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  (white bars) as neat liquids relative to  $10^{-2}$  M solutions in propanone- $d_6$  and in  $\text{CDCl}_3$ .  $\Delta\delta = \delta(\text{neat IL}) - \delta(\text{solution})$ , given in ppm.  $\Delta\delta$  of terminal  $\text{CH}_3$  of the cation, as  $\delta(\text{neat IL}) - \delta(\text{CDCl}_3 \text{ solution})$  has been approximated to 0 ppm.

overall shift. When having an external reference, no further correction can be made to this shift. We have taken the approximation that terminal methyl groups in the cation alkyl chain have the same chemical shift in the pure liquid as in  $10^{-2}$  M  $\text{CDCl}_3$  solution, since effects of solution on these are expected to be of little importance.

Figure 8 shows  $\Delta\delta$  ( $\Delta\delta = \delta(\text{neat IL}) - \delta(10^{-2}$  M solution)) in ppm, for some of the hydrogen atoms of  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  and  $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ , both in propanone- $d_6$  and  $\text{CDCl}_3$  solutions. Comparing these results with the concentration dependence, an accurate parallelism can be observed. The shifts of the neat ionic liquids relative to the propanone- $d_6$  solution (Figure 8, up) are clearly upfield for all hydrogen atoms, except for  $\text{C}_{\text{cluster-H}}$  of the *nido* anion  $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$ . This trend exactly correlates with the chemical shift traces as a function of the concentration (see Figure 5). Thus, the model proposed above could be extended to the limiting case of zero solvent. Large upfield  $^1\text{H}$  shifts from propanone- $d_6$  solution to the neat liquid samples (Figure 8, up), can stem from both a decrease in hydrogen bonding and/or shielding due to closer  $\pi$ -stacking, – with the exception of  $\text{C}_{\text{cluster-H}}$  in  $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$ .

In the case of comparing the neat liquid resonances with  $\text{CDCl}_3$  solutions (Figure 8, down), the correlation can also be done with the concentration dependent measurements (see Figure 6). Chemical shifts of H(2) move upfield, whereas those of H(4) and H(5) move downfield. This is in agreement with the

model proposed above, in which ion pairs would stack through position 2 of the imidazolium rings. In the pure liquid, cations and anions would still form aggregates via  $\pi$ -stacking, but even more tightly bound than in solution, as expected. H(2) would more probably lie inside the shielding cone of the neighbouring rings, whereas H(4) and H(5) would point outside and H-bond to the anion, as suggested by the low field shifts. The influence on the alkyl hydrogen atoms is very little, indicating slight structural changes involving them. The strikingly good liquid – solution correlation extends to the cluster hydrogen atoms. Special mention must be given to  $\text{C}_{\text{cluster-H}}$  and B-H-B in the open face of  $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$ . The high field shifts that they show for increasing concentration in  $\text{CDCl}_3$  can also be extrapolated to the ones found for the neat liquid samples. Thus, short contacts between the plane of the imidazolium ring and the open face of the anion can be present in the liquid structure of  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$ . All these data suggest that  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  and  $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  don't undergo large structural changes from concentrated solutions to the pure liquid.

The influence of the anion is clearly seen when comparing  $\text{CDCl}_3$  solutions to the pure liquid. H(4) and H(5) in  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  experience important low field shifts, whereas small changes are observed for  $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ . This can be explained by  $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  being more basic than  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ , and therefore, more prone to become a H-bond acceptor. Then, closer interactions would be present in  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  than in  $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ , both hydrogen bonding and cation – cation  $\pi$ -stacking, plus significant cation – anion contacts thorough the ring plane. This can lead to an increase in lattice energy in the former case, which would in turn explain the large difference in melting points between  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  and  $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  ( $\sim 100$  °C, see Trends in melting points above).

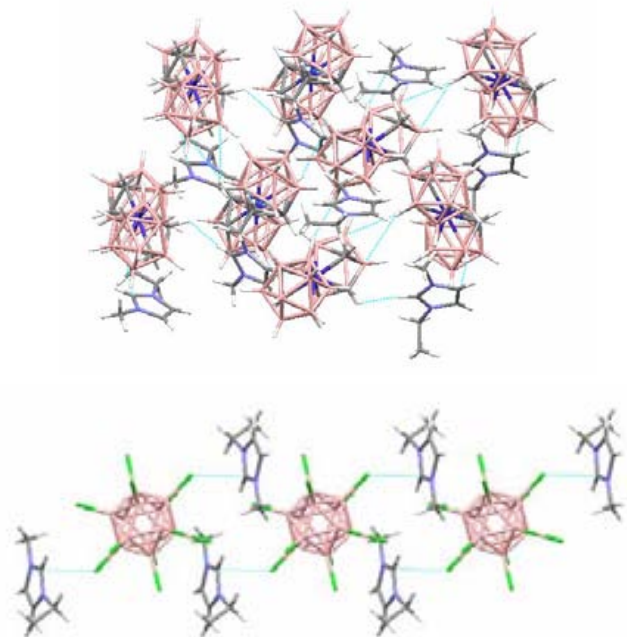
To summarize, structure of the liquid is dependent on the anions, attending to their basicity. The more basic  $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  can establish contacts with both the  $\pi$  system and the acidic protons of the imidazolium rings, whereas hydrogen bonding would be much weaker in  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ , because of the highly delocalized charge of the anion. Only evidence of  $\pi$  stacking is found for the cobaltabisdicarbollide salts, from the upfield shifts of H(2) in the neat liquid. This structure – anion basicity relationship is in agreement with the reported neutron diffraction studies on 1,3-dimethylimidazolium salts.<sup>29</sup> Therein, association of the anion with the  $\pi$  system is progressively preferred over hydrogen bonding with a decrease in the anion charge density. Furthermore, a high degree of order is expected to be retained for these ionic liquids when melted, as for other ionic liquids.<sup>29, 30</sup> Short range order appears to remain from the ion pairs aggregates present in concentrated solutions to the pure liquid for our imidazolium – boron cluster anion salts.

### X-ray structures

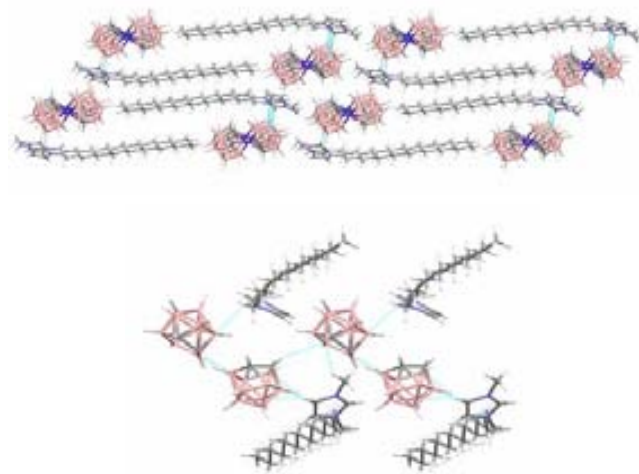
Four crystal structures have been determined in this work:  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ ,  $[\text{C}_{18}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ ,  $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  and  $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . In the study of their crystal lattice interactions, distances shorter than the sum of Van der Waals radii minus 0.2 Å were considered.

Perspectives of the crystal packing in 1-ethyl-3-methylimidazolium cation containing salts are depicted in Figure 9. In the crystal structure of  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  each cation is coordinated by a maximum of three anions, whereas each anion interacts with one neighbouring anion and one or two cations. In the crystal structure of the salt with the chlorinated dianion,  $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  units formed by  $\text{C}(2)\cdots\text{Cl}-\text{B}$  interactions are packed into chains, parallel to the crystallographic  $c$  axis.

Longer alkyl chains in the imidazolium cation are responsible for microphase segregated bilayered crystal structures (Figure 10). In the case of  $[\text{C}_{18}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  anions interact with



**Figure 9.** Crystal packing of  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  (top) and  $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (bottom). White = H, pink = B, grey = C, light blue = N, bright blue = Co, green = Cl. Contacts shorter than the sum of Van der Waals radii are depicted as dotted blue lines.

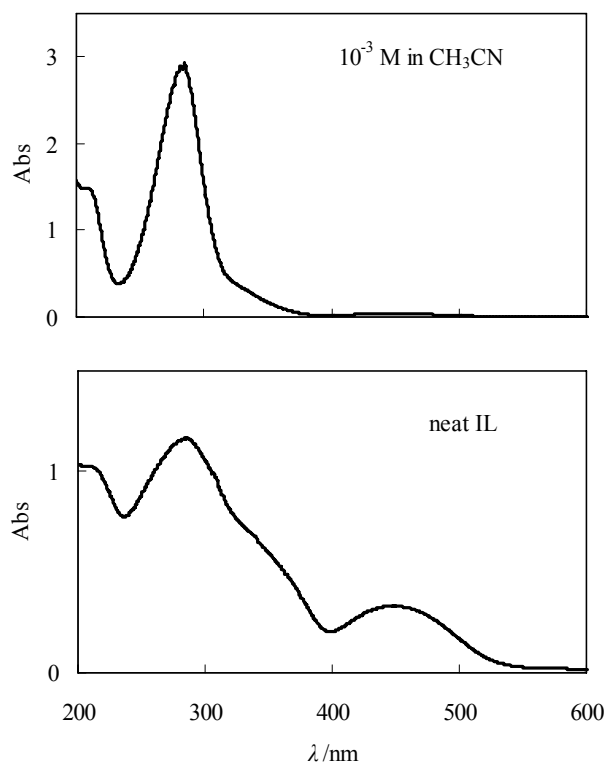


**Figure 10.** Crystal packing of  $[\text{C}_{18}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  (top) and  $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  (bottom). White = H, pink = B, grey = C, light blue = N, bright blue = Co, green = Cl. Contacts shorter than the sum of Van der Waals radii are depicted as dotted blue lines.

each other along the crystallographic  $a$  axis and with the imidazolium rings of the cations, whereas alkyl chains stack with antiparallel orientation. The number of noticeable interactions, both cation-anion and anion-anion, is much larger in the crystal structure of  $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$ .

### Electronic spectroscopy

Absorption spectra of  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  have been recorded both in solution and from the pure ionic liquid between 200 and 600 nm. Absorption maxima and extinction coefficients are listed in Supporting Information for  $10^{-3}$  M ethanenitrile and dichloromethane solutions and for the neat liquid. Molar concentration of the pure liquid was calculated from the density value at 20 °C. Three maxima can be distinguished, with small variation between samples (Figure 11). A shoulder is observed around 210 nm, consistent with the known absorption of the imidazolium cation.<sup>31</sup> The most intense bands are found near 287 nm and finally, a weak one in the visible region is observed around 447 nm, these two due to electronic transitions in the cobaltabisdicarbollide anion.<sup>32, 33</sup> A shoulder is observed over 300 nm, which has previously been attributed to the  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  anion.<sup>32</sup> Nevertheless, it should be noted that imidazolium based ionic liquids with traces of impurities often show a tail of absorbance, extending beyond 400 nm.<sup>34</sup> Although absorption maxima of the pure liquid don't show significant changes compared to the ones in solutions, extinction coefficients are clearly diminished in the solventless liquid. For the 287 band,  $\epsilon$  is decreased from  $\sim 30000$  to  $\sim 600$   $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , whereas for the 447 nm band,  $\epsilon$  is decreased from 400 – 500 to 176  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .



**Figure 11.** UV-Visible absorption spectra of  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  in ethanenitrile solution (1 mm path length cuvettes) and from the pure liquid (10  $\mu\text{m}$  path length cuvettes).

## References

- (1) *Ionic Liquids in Synthesis*, ed. P. Wasserscheid, T. Welton, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2003**.
- (2) J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2133.
- (3) P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168.
- (4) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 133.
- (5) S. H. Strauss, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 927.
- (6) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **2004**, 43, 2066.
- (7) G. L. Moxham, T. M. Douglas, S. K. Brayshaw, G. Kociok-Köhn, J. P. Lowe, A. S. Weller, *Dalton Trans.*, **2006**, 5492.
- (8) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 325; C. A. Reed, K. C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1796; T. Kato, C. A. Reed, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **2004**, 43, 2908; T. Kato, E. Stoyanov, J. Geier, H. Grutzmacher, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12451; D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 1148.
- (9) M. Juhasz, S. Hoffmann, E. Stoyanov, K. C. Kim, C. A. Reed, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **2004**, 43, 5352; C. A. Reed, *Chem. Commun.*, **2005**, 1669.
- (10) A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7264.
- (11) B. Ronig, I. Pantenburg, L. Wesemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 319.
- (12) J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 1263; M. Deetlefs, K. R. Seddon, *Green Chemistry*, **2003**, 5, 181; P. J. Dyson, M. C. Gossel, N. Srinivasan, T. Vine, T. Welton, D. J. Williams, A. J. P. White, T. Zigras, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3465.
- (13) A. G. Avent, P. A. Chaloner, M. P. Day, K. R. Seddon, T. Welton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3405.
- (14) C. J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A. J. Robertson, Y. H. Zhou, *Green Chemistry*, **2003**, 5, 143.
- (15) R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1642; M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. M. Garrett, D. A. Owen, S. G. Schwerin, F. N. Tebbe, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 862.
- (16) C. Masalles, S. Borros, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1199; V. David, C. Viñas, F. Teixidor, *Polymer*, **2006**, 47, 4694.
- (17) C. Masalles, J. Llop, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 826.
- (18) A. E. Bradley, C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. Johnston, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 629; C. J. Bowlas, D. W. Bruce, K. R. Seddon, *Chem. Commun.*, **1996**, 1625; C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2627.
- (19) K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 4148.
- (20) J. E. Gordon, G. N. SubbaRao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 7445.
- (21) I. Krossing, J. M. Slattey, C. Daguene, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 13427.
- (22) J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chemistry*, **2001**, 3, 156; H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta*, **2000**, 357, 97.
- (23) W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muettterties, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 159.
- (24) A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 4603.
- (25) K. R. Harris, M. Kanakubo, L. A. Woolf, *J. Chem. Eng. Data*, **2006**, 51, 1161; H. Shirota, E. W. Castner, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 21576; C. A. Angell, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 2627.
- (26) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **2000**, 39, 3773.
- (27) R. K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pitman Books Limited, London, **1983**.
- (28) A. D. Headley, S. Kottli, J. Nam, K. Y. Li, *J. Phys. Org. Chem.*, **2005**, 18, 1018; A. D. Headley, N. M. Jackson, *J. Phys. Org. Chem.*, **2002**, 15, 52.
- (29) M. Deetlefs, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, A. A. H. Padua, O. Sheppard, A. K. Soper, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 12055; C. Hardacre, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, D. T. Bowron, A. K. Soper, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2003**, 15, S159.
- (30) C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Bowron, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118, 273.
- (31) L. Ropel, L. S. Belveze, S. Aki, M. A. Stadtherr, J. F. Brennecke, *Green Chemistry*, **2005**, 7, 83.
- (32) I. Rojo, F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Chem.-Eur. J.*, **2003**, 9, 4311.
- (33) M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, D. V. Howe, R. L. Pilling, A. D. Pitts, M. Reintjes, L. F. Warren, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 879.
- (34) A. Paul, P. K. Mandal, A. Samanta, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 9148; A. Paul, P. K. Mandal, A. Samanta, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 402, 375; P. Nockemann, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 415, 131.

## Supporting Information

**Table 1.**  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts (ppm) of the reported salts in  $10^{-2}$  M solutions in  $\text{CDCl}_3$  ( $10^{-3}$  M for  $[\text{C}_n\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  and  $[\text{C}_n\text{mim}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ ;  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$  with  $n = 2, 8$  and  $10$  were insoluble).

	C(2)-H	C(4)-H	C(5)-H	N-CH <sub>2</sub> -	N-CH <sub>3</sub>	N-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub> -	N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-1</sub> - CH <sub>3</sub>	C <sub>cluster</sub> -H	
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$	8.65 (s)	7.27 (m)	7.27 (m)	4.32 (q) $J = 7.5$ Hz	4.02 (s)	-	-	1.63 (t) $J = 7.5$ Hz	3.80 (br s)	
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$	8.65 (s)	7.27 (m)	7.27 (m)	4.22 (q) $J = 7.5$ Hz	4.01 (s)	1.91 (m)	1.42 (m)	1.00 (t) $J = 7.3$ Hz	3.80 (br s)	
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$	8.65 (s)	7.27 (m)	7.27 (m)	4.21 (t) $J = 7.5$ Hz	4.01 (s)	1.91 (m)	1.34 (m)	0.90 (t) $J = 6.6$ Hz	3.80 (br s)	
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$	8.64 (s)	7.27 (m)	7.27 (m)	4.21 (t) $J = 7.5$ Hz	4.01 (s)	1.90 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) $J = 6.6$ Hz	3.80 (br s)	
$[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$	8.64 (s)	7.26 (m)	7.26 (m)	4.21 (t) $J = 7.5$ Hz	4.01 (s)	1.91 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) $J = 6.6$ Hz	3.80 (br s)	
$[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$	8.64 (s)	7.27 (m)	7.27 (m)	4.21 (t) $J = 7.5$ Hz	4.01 (s)	1.91 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) $J = 6.6$ Hz	3.80 (br s)	
$[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$	8.64 (s)	7.27 (m)	7.27 (m)	4.21 (t) $J = 7.5$ Hz	4.01 (s)	1.90 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) $J = 6.6$ Hz	3.80 (br s)	
$[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$	8.62 (s)	7.26 (m)	7.26 (m)	4.21 (t) $J = 7.5$ Hz	4.01 (s)	1.91 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) $J = 6.6$ Hz	3.80 (br s)	
$[\text{C}_{18}\text{mim}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$	8.62 (s)	7.27 (m)	7.26 (m)	4.21 (t) $J = 7.5$ Hz	4.01 (s)	1.91 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) $J = 6.6$ Hz	3.80 (br s)	
	C(2)-H	C(4)-H	C(5)-H	N-CH <sub>2</sub> -	N-CH <sub>3</sub>	N-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub> -	N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-1</sub> - CH <sub>3</sub>	C <sub>cluster</sub> -H	B-H-B
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$	8.76 (s)	7.26 (m)	7.26 (m)	4.30 (q) $J = 7.5$ Hz	4.00 (s)	-	-	1.61 (t) $J = 7.5$ Hz	1.97 (br s)	-2.71 (br)
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$	8.75 (s)	7.26 (m)	7.26 (m)	4.21 (t) $J = 7.5$ Hz	3.99 (s)	1.91 (m)	1.40 (m)	0.98 (t) $J = 7.4$ Hz	1.98 (br s)	
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$	8.74 (s)	7.25 (m)	7.25 (m)	4.20 (t) $J = 7.5$ Hz	3.99 (s)	1.91 (m)	1.33 (m)	0.89 (t) $J = 6.4$ Hz	1.97 (br s)	
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$	8.75 (s)	7.25 (m)	7.25 (m)	4.21 (t) $J = 7.5$ Hz	3.99 (s)	1.92 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) $J = 6.4$ Hz	1.98 (br s)	
$[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$	8.75 (s)	7.25 (m)	7.25 (m)	4.21 (t) $J = 7.4$ Hz	3.99 (s)	1.92 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) $J = 6.4$ Hz	1.97 (br s)	
$[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$	8.74 (s)	7.24 (m)	7.24 (m)	4.20 (t) $J = 7.5$ Hz	3.99 (s)	1.91 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) $J = 6.4$ Hz	1.97 (br s)	
$[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$	8.75 (s)	7.24 (m)	7.24 (m)	4.20 (t) $J = 7.5$ Hz	3.99 (s)	1.91 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) $J = 6.4$ Hz	1.97 (br s)	-2.76 (br)
$[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$	8.75 (s)	7.25 (m)	7.25 (m)	4.20 (t) $J = 7.5$ Hz	3.99 (s)	1.92 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) $J = 6.6$ Hz	1.97 (br s)	
$[\text{C}_{18}\text{mim}][\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$	8.75 (s)	7.24 (m)	7.24 (m)	4.20 (t) $J = 7.5$ Hz	3.99 (s)	1.92 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) $J = 6.6$ Hz	1.97 (br s)	-2.73 (br)
	C(2)-H	C(4)-H	C(5)-H	N-CH <sub>2</sub> -	N-CH <sub>3</sub>	N-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub> -	N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-1</sub> - CH <sub>3</sub>		
$[\text{C}_{16}\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	8.75 (s)	7.36 (m)	7.31 (m)	4.19 (t) $J = 7.5$ Hz	4.01 (s)	1.90 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) $J = 6.6$ Hz		
$[\text{C}_{18}\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	8.76 (s)	7.37 (m)	7.31 (m)	4.20 (t) $J = 7.5$ Hz	4.03 (s)	1.90 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) $J = 6.6$ Hz		
$[\text{C}_{16}\text{mim}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$	8.71 (s)	7.33 (m)	7.29 (m)	4.20 (t) $J = 7.5$ Hz	3.95 (s)	1.87 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) $J = 6.6$ Hz		
$[\text{C}_{18}\text{mim}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$	8.69 (s)	7.33 (m)	7.29 (m)	4.20 (t) $J = 7.5$ Hz	3.96 (s)	1.86 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) $J = 6.6$ Hz		
	P-CH <sub>2</sub>	P-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	P-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub> -	P-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-1</sub> - CH <sub>3</sub>						
$[\text{P}_{66612}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$	2.18 (m)	1.51 (br)	1.4-1.2 (br)	0.89 (m)						

**Table 2.** <sup>1</sup>H NMR chemical shifts (ppm) of the reported salts in 10<sup>-2</sup> M solutions in propanone-*d*<sub>6</sub>.

	C(2)-H	C(4)-H	C(5)-H	N-CH <sub>2</sub> -	N-CH <sub>3</sub>	N-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub> -	N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-1</sub> - CH <sub>3</sub>	C <sub>cluster</sub> -H	
[C <sub>2</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	9.09 (s)	7.81 (m)	7.74 (m)	4.44 (q) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.09 (s)	-	-	1.58 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	3.95 (br s)	
[C <sub>4</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	9.08 (s)	7.80 (m)	7.75 (m)	4.39 (q) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.09 (s)	1.94 (m)	1.38 (m)	0.94 (t) <i>J</i> = 7.0 Hz	3.95 (br s)	
[C <sub>6</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	9.09 (s)	7.81 (m)	7.75 (m)	4.39 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.09 (s)	1.94 (m)	1.34 (m)	0.87 (t) <i>J</i> = 7.0 Hz	3.95 (br s)	
[C <sub>8</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	9.09 (s)	7.81 (m)	7.75 (m)	4.39 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.09 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.86 (t) <i>J</i> = 7.0 Hz	3.95 (br s)	
[C <sub>10</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	9.09 (s)	7.80 (m)	7.75 (m)	4.39 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.09 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.87 (t) <i>J</i> = 7.0 Hz	3.95 (br s)	
[C <sub>12</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	9.09 (s)	7.80 (m)	7.75 (m)	4.39 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.09 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.87 (t) <i>J</i> = 7.0 Hz	3.95 (br s)	
[C <sub>14</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	9.08 (s)	7.80 (m)	7.74 (m)	4.39 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.09 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.87 (t) <i>J</i> = 7.0 Hz	3.95 (br s)	
[C <sub>16</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	9.09 (s)	7.80 (m)	7.74 (m)	4.39 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.09 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) <i>J</i> = 7.0 Hz	3.95 (br s)	
[C <sub>18</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	9.08 (s)	7.80 (m)	7.74 (m)	4.39 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.09 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) <i>J</i> = 7.0 Hz	3.95 (br s)	
	C(2)-H	C(4)-H	C(5)-H	N-CH <sub>2</sub> -	N-CH <sub>3</sub>	N-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub> -	N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-1</sub> - CH <sub>3</sub>	C <sub>cluster</sub> -H	B-H-B
[C <sub>2</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	9.08 (s)	7.80 (m)	7.74 (m)	4.43 (t) <i>J</i> = 7.5 Hz	4.09 (s)	-	-	1.58 (t) <i>J</i> = 7.5 Hz	1.69 (br s)	-2.90 (br)
[C <sub>4</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	9.09 (s)	7.80 (m)	7.74 (m)	4.39 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.09 (s)	1.96 (m)	1.38 (m)	0.94 (t) <i>J</i> = 6.6 Hz	1.69 (br s)	-2.87 (br)
[C <sub>6</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	9.09 (s)	7.81 (m)	7.74 (m)	4.39 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.09 (s)	1.97 (m)	1.33 (m)	0.87 (t) <i>J</i> = 6.6 Hz	1.69 (br s)	
[C <sub>8</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	9.09 (s)	7.80 (m)	7.75 (m)	4.39 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.09 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.87 (t) <i>J</i> = 6.6 Hz	1.69 (br s)	
[C <sub>10</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	9.09 (s)	7.80 (m)	7.74 (m)	4.39 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.09 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.87 (t) <i>J</i> = 6.6 Hz	1.69 (br s)	
[C <sub>12</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	9.08 (s)	7.80 (m)	7.74 (m)	4.39 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.09 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.87 (t) <i>J</i> = 6.6 Hz	1.69 (br s)	
[C <sub>14</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	9.08 (s)	7.80 (m)	7.74 (m)	4.39 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.09 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.87 (t) <i>J</i> = 6.6 Hz	1.69 (br s)	
[C <sub>16</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	9.09 (s)	7.80 (m)	7.74 (m)	4.39 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.09 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.87 (t) <i>J</i> = 6.7 Hz	1.69 (br s)	
[C <sub>18</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	9.08 (s)	7.80 (m)	7.74 (m)	4.39 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.09 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.88 (t) <i>J</i> = 6.7 Hz	1.69 (br s)	-2.87 (br)
	C(2)-H	C(4)-H	C(5)-H	N-CH <sub>2</sub> -	N-CH <sub>3</sub>	N-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub> -	N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-1</sub> - CH <sub>3</sub>		
[C <sub>2</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	9.04 (s)	7.79 (m)	7.72 (m)	4.42 (q) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.08 (s)	-	-	1.58 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz		
[C <sub>8</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	9.04 (s)	7.79 (m)	7.72 (m)	4.38 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.08 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.87 (t) <i>J</i> = 6.7 Hz		
[C <sub>10</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	9.05 (s)	7.79 (m)	7.72 (m)	4.38 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.08 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.87 (t) <i>J</i> = 6.7 Hz		
[C <sub>16</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	9.04 (s)	7.79 (m)	7.72 (m)	4.38 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.08 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.87 (t) <i>J</i> = 6.7 Hz		
[C <sub>18</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	9.03 (s)	7.79 (m)	7.72 (m)	4.39 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.08 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.87 (t) <i>J</i> = 6.7 Hz		
	C(2)-H	C(4)-H	C(5)-H	N-CH <sub>2</sub> -	N-CH <sub>3</sub>	N-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub> -	N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-1</sub> - CH <sub>3</sub>		
[C <sub>2</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]	9.01 (s)	7.78 (m)	7.72 (m)	4.42 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.08 (s)	-	-	1.58 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz		
[C <sub>16</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]	9.01 (s)	7.78 (m)	7.71 (m)	4.38 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.08 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.87 (t) <i>J</i> = 6.7 Hz		
[C <sub>18</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]	9.00 (s)	7.78 (m)	7.71 (m)	4.38 (t) <i>J</i> = 7.3 Hz	4.08 (s)	1.97 (m)	1.4-1.2 (m)	0.87 (t) <i>J</i> = 6.7 Hz		



**Table 3a.**  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  (ppm); all samples in  $\text{CDCl}_3$ 

	C(2)	C(4), C(5)	$\text{C}_{\text{cluster}}$	Aliphatic carbons
[C <sub>2</sub> mim] [7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	135.8	123.6, 121.8	44-42 (br)	45.7, 36.9, 15.2
[C <sub>4</sub> mim] [7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	135.7	123.7, 122.3	44-42 (br)	50.3, 36.8, 32.0, 19.5, 13.4
[C <sub>6</sub> mim] [7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	135.6	123.7, 122.2	44-42 (br)	50.5, 36.8, 30.9, 30.0, 25.8, 22.3, 13.9
[C <sub>8</sub> mim] [7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	135.7	123.7, 122.2	44-42 (br)	50.5, 36.8, 31.6, 30.1, 28.9, 28.8, 26.2, 22.5, 14.0
[C <sub>10</sub> mim] [7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	135.6	123.7, 122.3	44-42 (br)	50.5, 36.8, 31.8, 30.1, 29.4, 29.2, 28.8, 26.2, 22.6, 14.0
[C <sub>12</sub> mim] [7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	135.8	123.6, 122.1	44-42 (br)	50.5, 36.8, 31.9, 30.1, 29.6, 29.5, 29.3, 28.9, 26.2, 22.7, 14.1
[C <sub>14</sub> mim] [7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	135.8	123.7, 122.2	44-42 (br)	50.6, 36.8, 31.9, 30.1, 29.6, 29.5, 29.3, 28.9, 26.2, 22.7, 14.1
[C <sub>16</sub> mim] [7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	135.6	123.7, 122.2	44-42 (br)	50.5, 36.8, 31.9, 30.1, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 28.9, 26.2, 22.6, 14.1
[C <sub>18</sub> mim] [7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	135.7	123.7, 122.2	44-42 (br)	50.5, 36.8, 31.9, 30.1, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 28.9, 26.2, 22.6, 14.1

**Table 3b.**  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  (ppm); all samples in  $\text{CDCl}_3$ 

	C(2)	C(4), C(5)	$\text{C}_{\text{cluster}}$	Aliphatic carbons
[C <sub>2</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	135.5	123.7, 121.8	51.5	45.9, 37.0, 15.2
[C <sub>4</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	135.5	123.7, 122.3	51.5	50.5, 37.0, 31.9, 19.6, 13.4
[C <sub>6</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	135.3	123.7, 122.3	51.4	50.7, 36.9, 31.0, 30.0, 25.9, 22.3, 13.9
[C <sub>8</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	135.4	123.7, 122.3	51.4	50.7, 36.9, 31.6, 30.0, 28.9, 28.8, 26.2, 22.5, 14.1
[C <sub>10</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	135.1	123.8, 122.3	51.4	50.7, 36.9, 31.8, 30.0, 29.4, 29.3, 29.2, 28.8, 26.2, 22.6, 14.1
[C <sub>12</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	135.3	123.7, 122.3	51.4	50.7, 36.9, 31.9, 30.0, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 28.9, 26.2, 22.7, 14.1
[C <sub>14</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	135.1	123.8, 122.3	51.4	50.7, 36.9, 31.9, 30.1, 29.6, 29.6, 29.5, 29.3, 28.9, 26.2, 22.7, 14.1
[C <sub>16</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	135.6	123.6, 122.2	51.5	50.8, 37.0, 32.0, 30.1, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 28.9, 26.3, 22.7, 14.1
[C <sub>18</sub> mim] [Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	135.6	123.6, 122.2	51.5	50.8, 37.0, 31.9, 30.1, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 28.9, 26.3, 22.7, 14.1

**Table 3c.**  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  (ppm); all samples in  $\text{CD}_3\text{CN}$ 

	C(2)	C(4), C(5)	Aliphatic carbons
$[\text{C}_2\text{mim}]_2 [\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	136.6	124.7, 123.0	45.9, 36.9, 15.5
$[\text{C}_8\text{mim}]_2 [\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	136.8	124.7, 123.3	50.6, 36.9, 32.4, 30.6, 29.7, 29.5, 26.7, 23.3, 14.4
$[\text{C}_{10}\text{mim}]_2 [\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	136.8	124.7, 123.3	50.6, 37.0, 32.6, 30.6, 30.2, 30.1, 30.0, 29.6, 26.7, 23.3, 14.4
$[\text{C}_{16}\text{mim}]_2 [\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	136.8	124.6, 123.3	50.6, 36.9, 32.6, 30.6, 30.4, 30.2, 30.0, 29.6, 26.7, 23.4, 14.4
$[\text{C}_{18}\text{mim}]_2 [\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	136.8	124.6, 123.3	50.6, 36.9, 32.6, 30.6, 30.4, 30.2, 30.0, 29.6, 26.7, 23.4, 14.4
$[\text{C}_2\text{mim}]_2 [\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$	136.5	124.7, 123.0	45.9, 36.9, 15.5
$[\text{C}_{16}\text{mim}]_2 [\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$	136.8	124.6, 123.3	50.6, 36.9, 32.6, 30.5, 30.4, 30.2, 30.0, 29.6, 26.7, 23.3, 14.4
$[\text{C}_{18}\text{mim}]_2 [\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$	136.9	124.7, 123.3	50.6, 36.9, 32.6, 30.6, 30.4, 30.3, 30.2, 30.1, 29.6, 26.7, 23.4, 14.4

**Table 3d.**  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  (ppm); all samples in  $\text{CDCl}_3$ 

$[\text{P}_{5.5.5.6}]_2 [\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$	31.9, 31.1, 30.4, 30.2, 29.6, 29.4, 29.3, 22.7, 22.3, 21.9, 19.6, 19.0, 14.1, 14.0
$[\text{P}_{6.6.6.14}]_2 [\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$	

**Table 4.**  $^{11}\text{B}$  NMR chemical shifts (ppm, relative to external  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ) of representative salts prepared in this work. Coupling constants have been determined and signals assigned, where possible.

$[\text{C}_{18}\text{mim}] [\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$	15.3 (2 B, d, $^1J(\text{B},\text{H}) = 133$ Hz, B(8,8'))	11.7 (2 B, d, $^1J(\text{B},\text{H}) = 135$ Hz, B(10,10'))	4.1, 3.4 (8 B, m, B(4,4',7,7',9,9',12,12'))	-7.2 (4 B, d, $^1J(\text{B},\text{H}) = 156$ Hz, B(5,5',11,11'))	-12.6 (2 B, br, B(6,6'))
$[\text{C}_{18}\text{mim}] [\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$	-1.4 (d, $^1J(\text{B},\text{H}) = 135$ Hz, B(9,11))	-7.4 (d, $^1J(\text{B},\text{H}) = 145$ Hz, B(3,5,6))	-12.0 (d, $^1J(\text{B},\text{H}) = 148$ Hz, B(2,4))	-23.5 (d, $^1J(\text{B},\text{H}_i) = 133$ Hz, $^1J(\text{B},\text{H}_j) = 23$ Hz, B(10))	-28.1 (d, $^1J(\text{B},\text{H}) = 136$ Hz, B(1))
$[\text{C}_{18}\text{mim}]_2 [\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	-2.6 (s)				
$[\text{C}_{18}\text{mim}]_2 [\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$	6.8 (s, B(1,10))	-0.4 (s, B(2-9))			

**Table 5.** Infrared absorptions above 3000 cm<sup>-1</sup>, C-H stretching frequencies in cm<sup>-1</sup>. All samples prepared as KBr pellets.

	$\nu\text{C(4)-H}$ $\nu\text{C(5)-H}$		$\nu\text{C(2)-H}$		$\nu\text{C}_{\text{cluster-H}}$
[C <sub>2</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	3157 (m)		3096 (m)		3034 (m)
[C <sub>4</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	3159 (w)	3148 (s)	3115 (m)	3099 (m)	3038 (m)
[C <sub>6</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	3159 (m)	3150 (m)	3115 (m)	3099 (w)	3040 (m)
[C <sub>8</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	3159 (w)	3148 (m)	3114 (m)	3099 (w)	3040 (m)
[C <sub>10</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	3159 (w)	3146 (s)	3115 (m)	3099 (w)	3040 (m)
[C <sub>12</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	3159 (w)	3148 (m)	3117 (m)	3097 (m)	3040 (m)
[C <sub>14</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	3159 (m)	3148 (m)	3117 (m)	3097 (w)	3040 (m)
[C <sub>16</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	3165 (m)	3148 (w)	3107 (m)		3036 (w)
[C <sub>18</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	3163 (m)	3146 (m)	3107 (m)		3036 (w)
[C <sub>2</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	3162 (m)	3148 (m)	3119 (m)		3032 (w)
[C <sub>4</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	3157 (m)	3146 (w)	3115 (m)		3032 (w)
[C <sub>6</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	3160 (m)	3146 (w)	3119 (m)		3032 (w)
[C <sub>8</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	3159(m)	3146 (w)	3119 (m)		3028 (w)
[C <sub>10</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	3159(m)	3148 (w)	3121 (m)		3028 (w)
[C <sub>12</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	3159(m)	3148 (w)	3121 (m)		3028 (w)
[C <sub>14</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	3159(m)	3148 (w)	3121 (m)		3025 (w)
[C <sub>16</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	3159(m)	3148 (w)	3121 (m)		3028 (w)
[C <sub>18</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	3159(m)	3148 (w)	3121 (m)		3028 (w)
[C <sub>2</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]	3165 (m)	3151 (s)	3119 (m)	3103 (w)	-
[C <sub>16</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]	3159 (m)		3119 (m)		-
[C <sub>18</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]	3157 (m)		3119 (m)		-
[C <sub>2</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	3165 (s)	3150 (m)	3117 (m)		-
[C <sub>8</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	3157 (s)		3117 (m)		-
[C <sub>10</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	3159 (m)		3115 (m)		-
[C <sub>16</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	3155 (m)		3119 (m)		-
[C <sub>18</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	3165 (m)		3119 (w)		-

**Table 6.** Thermal data from DSC, optical microscopy observations and TGA. Solid – mesophase transition temperatures ( $T_g$ ) and melting or clearing points ( $T_m$ ) were recorded during the second heating cycle in the DSC traces and checked by heated stage optical microscopy for most of the cases. Liquid – mesophase transition temperatures ( $T_g'$ ) and freezing temperatures ( $T_c$ ) were recorded during the second cooling cycle in the DSC traces. Enthalpy ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) given in parentheses. Decomposition temperatures under nitrogen atmosphere ( $T_d$ ) from the onset of weight loss in the TGA traces. All temperatures in  $^{\circ}\text{C}$ .

	heating		cooling		
	$T_g$ ( $\Delta H$ )	$T_m$ ( $\Delta H$ )	$T_g'$ ( $\Delta H$ )	$T_c$ ( $\Delta H$ )	$T_d$
[C <sub>2</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	-	113 (22.1)	-	- <sup>a</sup>	-
[C <sub>4</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	-	-18 (0.60)	-	- <sup>a,b</sup>	340
[C <sub>6</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	-	-23 (0.49)	-	- <sup>a,b</sup>	-
[C <sub>8</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	-	-28 (0.78)	-	- <sup>a,b</sup>	-
[C <sub>10</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	-	-32 (0.49)	-	- <sup>a,b</sup>	-
[C <sub>12</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	-	-34 (0.69)	-	- <sup>a,b</sup>	-
[C <sub>14</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	-	-34 (0.72)	-	- <sup>a,b</sup>	-
[C <sub>16</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	-	58 (16.7)	-	- <sup>a</sup>	-
[C <sub>18</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	-	66 (53.4)	-	- <sup>a</sup>	-
[C <sub>2</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	-	98 (10.1)	-	79 (-12.2)	-
[C <sub>4</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	-	43 (17.4)	-	- <sup>a</sup>	280
[C <sub>6</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	-	65 (17.3)	-	- <sup>a</sup>	-
[C <sub>8</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	-	47 (13.7)	-	- <sup>a</sup>	-
[C <sub>10</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	-	52 (13.5)	-	- <sup>a</sup>	-
[C <sub>12</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	-	68 (24.1)	-	29 (-26.4)	-
[C <sub>14</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	-	73 (28.4)	-	27 (-34.9)	-
[C <sub>16</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	-	76 (28.8)	-	42 (-37.0)	-
[C <sub>18</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	-	83 (42.4)	-	63 (-47.4)	-
[C <sub>2</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]	124 (13.7) <sup>c</sup>	229 (6.0)	218 (-6.2) <sup>c</sup>	78 (-10.0)	440
[C <sub>8</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]	-	126 (5.5)	-	92 (-1.2)	-
[C <sub>16</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]	71 (43.0)	125 (0.9)	121 (-0.8)	- <sup>a</sup>	-
[C <sub>18</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]	81 (48.1)	139 (0.8)	131 (-0.7)	- <sup>a</sup>	380
[C <sub>2</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	265 (20.8) <sup>c</sup>	304 (7.9)	277 (-6.8) <sup>c</sup>	221 (-26.4) <sup>c</sup>	480
[C <sub>8</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	-	127 (11.1)	-	107 (-10.2) <sup>d</sup>	-
[C <sub>10</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	-	174 (17.4)	-	129 (-19.6) <sup>d</sup>	-
[C <sub>16</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	106 (21.2)	152 (2.2)	135	90 (-17.7)	-
[C <sub>18</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	110 (15.6)	157 (2.0)	152	100 (-16.9)	-
[P <sub>5.5.5.6</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]	-	239 (13.0)	-	211 (12.9)	-
[P <sub>6.6.6.14</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]	-	53	-	- <sup>a</sup>	-

<sup>a</sup> Did not crystallise on cooling. <sup>b</sup> A heat flow change was observed in the cooling cycles at temperatures very close to the corresponding melting points. <sup>c</sup> These samples didn't form a liquid crystalline mesophase, but a glassy state.

**Table 7.** CHN microanalysis data

	Analysis, found (calc.) (%)		
	C	H	N
[C <sub>2</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	27.85 (27.62)	7.81 (7.65)	6.38 (6.44)
[C <sub>4</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	31.48 (31.13)	7.94 (8.06)	5.96 (6.05)
[C <sub>6</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	34.13 (34.24)	8.18 (8.42)	5.66 (5.71)
[C <sub>8</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	37.37 (37.02)	8.40 (8.74)	5.46 (5.40)
[C <sub>10</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	39.68 (39.51)	9.01 (9.03)	5.28 (5.12)
[C <sub>12</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	41.71 (41.77)	9.42 (9.29)	4.84 (4.87)
[C <sub>14</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	43.58 (43.80)	9.31 (9.52)	4.53 (4.64)
[C <sub>16</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	44.37 (45.66)	9.40 (9.74)	4.29 (4.44)
[C <sub>18</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	47.17 (47.36)	9.74 (9.94)	4.14 (4.25)
[C <sub>2</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	38.70 (39.29)	9.35 (9.48)	11.24 (11.45)
[C <sub>4</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	43.72 (44.05)	10.19 (9.98)	10.10 (10.28)
[C <sub>6</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	47.48 (47.93)	10.26 (10.39)	8.92 (9.32)
[C <sub>8</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	50.90 (51.15)	10.88 (10.73)	8.22 (8.52)
[C <sub>10</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	52.62 (53.86)	10.98 (11.02)	7.40 (7.85)
[C <sub>12</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	55.76 (56.18)	11.08 (11.26)	7.12 (7.28)
[C <sub>14</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	57.77 (58.18)	11.28 (11.47)	6.62 (6.78)
[C <sub>16</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	58.28 (59.92)	11.57 (11.66)	6.12 (6.35)
[C <sub>18</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	60.85 (61.46)	11.36 (11.82)	6.09 (5.97)
[C <sub>2</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]	21.30 (21.04)	3.38 (3.24)	8.03 (8.18)
[C <sub>8</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]			
[C <sub>16</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]	44.57 (44.58)	7.22 (7.30)	5.14 (5.20)
[C <sub>18</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]	46.76 (46.61)	7.57 (7.65)	4.59 (4.94)
[C <sub>2</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	18.86 (18.54)	2.90(2.85)	7.10 (7.21)
[C <sub>8</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	30.83 (30.48)	4.84 (4.90)	5.45 (5.92)
[C <sub>10</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	34.74 (33.57)	5.57 (5.43)	5.55 (5.59)
[C <sub>16</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	41.32 (41.05)	6.68 (6.72)	4.60 (4.79)
[C <sub>18</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	43.06 (43.09)	7.37 (7.07)	4.61 (4.57)
[P <sub>66614</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]	53.98 (53.74)	9.49 (9.58)	-

**Table 8.** Density and viscosity data of [C<sub>12</sub>mim][Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] at different temperatures.

T (°C)	Density (g cm <sup>-3</sup> )
20	1,0839
30	1,0763
40	1,0694
50	1,0624
60	1,0551
70	1,0476
80	1,0395
90	1,0356

T (°C)	Viscosity/10 <sup>3</sup> (cP)
25	9,95
35	3,583
45	1,536
55	0,7422
65	0,3911
75	0,2252
85	0,1344
95	0,0913

**Table 9.** Absorption maxima and extinction coefficients of [C<sub>12</sub>mim][Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] in different solvents (10<sup>-3</sup> M, 1 mm cells) and as pure ionic liquid (10 μm cells).

	λ <sub>max</sub> (nm)	ε (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
dichloromethane	289	31133
	446	512
acetonitrile	285	29370
	448	410
neat IL	286	621
	447	176

**Table 10.** <sup>1</sup>H NMR chemical shifts (ppm) of [C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup> salts as a function of the concentration in propanone-d<sub>6</sub>. Shifts derived from increasing concentration of the samples are also shown.

[C <sub>2</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]								
C (mol l <sup>-1</sup> )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	terminal CH <sub>3</sub>	C <sub>cluster</sub> -H	B-H-B
0.002	9.099	7.823	7.750	4.442	4.097	1.586	1.684	-2.870
0.01	9.085	7.812	7.742	4.436	4.094	1.584	1.686	-2.879
0.1	9.033	7.776	7.708	4.416	4.071	1.579	1.692	-2.895
Δδ	-0.066	-0.047	-0.042	-0.026	-0.026	-0.007	0.008	-0.025

[C <sub>2</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]							
C (mol l <sup>-1</sup> )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	terminal CH <sub>3</sub>	C <sub>cluster</sub> -H
0.002	9.102	7.823	7.752	4.441	4.096	1.588	3.950
0.01	9.093	7.813	7.744	4.438	4.093	1.587	3.948
0.1	9.058	7.787	7.717	4.418	4.074	1.581	3.945
Δδ	-0.044	-0.036	-0.035	-0.023	-0.022	-0.007	-0.005

[C <sub>2</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]						
C (mol l <sup>-1</sup> )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	terminal CH <sub>3</sub>
0.0004	9.085	7.813	7.743	4.436	4.092	1.583
0.002	9.069	7.801	7.735	4.432	4.085	1.582
0.01	9.041	7.788	7.719	4.424	4.079	1.582
0.1	8.976	7.749	7.681	4.402	4.063	1.577
Δδ	-0.093	-0.052	-0.054	-0.030	-0.022	-0.005

[C <sub>2</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> ]						
C (mol l <sup>-1</sup> )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	terminal CH <sub>3</sub>
0.002	9.043	7.794	7.723	4.431	4.082	1.578
0.01	9.010	7.777	7.708	4.424	4.076	1.577
0.1	8.922	7.731	7.662	4.401	4.058	1.569
Δδ	-0.121	-0.063	-0.061	-0.030	-0.024	-0.009

**Table 11.** <sup>1</sup>H NMR chemical shifts (ppm) of [C<sub>n</sub>mim][C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>] and [C<sub>n</sub>mim][Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] salts as a function of the concentration in CDCl<sub>3</sub>. Shifts derived from dilution of the samples are also shown.

[C <sub>4</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]								
C (mol l <sup>-1</sup> )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	terminal CH <sub>3</sub>	C <sub>cluster</sub> -H	B-H-B
0.0003	8.854	7.207	7.207	4.225	4.009	0.998	2.007	-2.743
0.003	8.796	7.233	7.227	4.218	4.002	0.995	1.992	-2.747
0.015	8.726	7.264	7.264	4.213	3.995	0.992	1.974	-2.753
0.03	8.681	7.286	7.286	4.205	3.985	0.981	1.954	-2.770
Δδ (ppm)	-0.128	0.057	0.057	-0.012	-0.014	-0.006	-0.033	-0.027

[C <sub>14</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]								
C (mol l <sup>-1</sup> )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	terminal CH <sub>3</sub>	C <sub>cluster</sub> -H	B-H-B
0.002	8.823	7.214	7.214	4.205	4.000	0.879	1.991	-2.730
0.01	8.748	7.242	7.242	4.198	3.991	0.876	1.967	-2.760
0.1	8.643	7.321	7.298	4.188	3.976	0.867	1.924	-2.790
Δδ (ppm)	-0.180	0.107	0.084	-0.017	-0.024	-0.012	-0.067	-0.060

[C <sub>4</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]							
C (mol l <sup>-1</sup> )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	terminal CH <sub>3</sub>	C <sub>cluster</sub> -H
0.000126	8.720	7.241	7.241	4.243	4.029	1.001	3.794
0.00126	8.699	7.251	7.251	4.238	4.026	0.999	3.796
0.0063	8.662	7.261	7.261	4.228	4.018	0.997	3.798
0.0126	8.624	7.268	7.268	4.219	4.009	0.994	3.797
Δδ (ppm)	-0.058	0.020	0.020	-0.015	-0.011	-0.004	0.004

[C <sub>14</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]							
C (mol l <sup>-1</sup> )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	terminal CH <sub>3</sub>	C <sub>cluster</sub> -H
0.002	8.684	7.245	7.245	4.220	4.021	0.879	3.792
0.01	8.637	7.256	7.256	4.210	4.012	0.881	3.792
0.1	8.469	7.273	7.273	4.165	3.965	0.866	3.791
Δδ (ppm)	-0.215	0.028	0.028	-0.055	-0.056	-0.013	-0.001

[C <sub>18</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]							
C (mol l <sup>-1</sup> )	H(2)	H(4)	H(5)	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	terminal CH <sub>3</sub>	C <sub>cluster</sub> -H
0.0014	8.697	7.245	7.240	4.220	4.022	0.877	3.795
0.014	8.605	7.265	7.259	4.205	4.009	0.881	3.798
0.14	8.452	7.282	7.282	4.167	3.969	0.871	3.796
Δδ (ppm)	-0.245	0.037	0.042	-0.053	-0.053	-0.006	0.001

**Table 12.** <sup>1</sup>H NMR chemical shifts (ppm) of the neat ionic liquids [C<sub>14</sub>mim][Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] and [C<sub>12</sub>mim][C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>] and variation of these (Δδ = δ(neat IL) – δ(solution)) relative to 10<sup>-2</sup> M solutions in CDCl<sub>3</sub> and in propanone-*d*<sub>6</sub>. δ(neat IL) – δ(CDCl<sub>3</sub>) for terminal methyl hydrogens has been approximated to 0.00 ppm.

[C <sub>14</sub> mim][Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ]	δ (neat IL)	Δδ (neat IL-CDCl <sub>3</sub> )	Δδ (IL-propanone- <i>d</i> <sub>6</sub> )
H(2)	8.36	-0.28	-0.73
H(4)	7.32	0.05	-0.48
H(5)	7.32	0.05	-0.43
NCH <sub>2</sub>	4.18	-0.03	-0.21
NCH <sub>3</sub>	3.95	-0.06	-0.14
NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.94	0.03	-0.03
terminal CH <sub>3</sub>	0.88	0.00	0.01
C <sub>cluster</sub> -H	3.79	-0.01	-0.16

[C <sub>12</sub> mim][C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ]	δ (neat IL)	Δδ (neat IL-CDCl <sub>3</sub> )	Δδ (IL-propanone- <i>d</i> <sub>6</sub> )
H(2)	8.59	-0.15	-0.49
H(4)	7.47	0.23	-0.33
H(5)	7.47	0.23	-0.27
NCH <sub>2</sub>	4.24	0.04	-0.15
NCH <sub>3</sub>	3.98	-0.01	-0.11
NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.97	0.06	0.00
terminal CH <sub>3</sub>	0.88	0.00	0.01
C <sub>cluster</sub> -H	1.85	-0.12	0.16