



"Disseny, preparació i estudi de compostos rics en bor amb propietats fotoluminiscents"

Albert Ferrer Ugalde

TESI DOCTORAL

Programa de Doctorat en Química

Director: Dra. M^a Rosario Núñez Aguilera

Departament de Química

Facultat de Ciències

2013



Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor
per

Albert Ferrer Ugalde

Vist i plau

Dra. M^a Rosario Núñez Aguilera

Bellaterra, 4 d'abril de 2013



La Doctora M^a Rosario Núñez Aguilera, Científica Titular del *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona

CERTIFICA:

Que en ALBERT FERRER UGALDE, llicenciat en Ciències Químiques, ha realitzat sota la seva direcció el treball que porta per títol "Disseny, preparació i estudi de compostos rics en bor amb propietats fotoluminiscent" que queda recollit en aquesta memòria per optar al títol de Doctor per la Universitat Autònoma de Barcelona.

I, perquè així consti i tingui els efectes corresponents, signa aquest certificat a Bellaterra, a 4 d'abril de 2013.

Dra. M^a Rosario Núñez Aguilera

Aquesta memòria ha estat finançada per la *Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología*, CICYT mitjançant el projecte CTQ2010-16237 i per la Generalitat de Catalunya (projecte 2009/SGR/00279). Alhora, s'ha pogut realitzar gràcies a una beca per la Contractació de Personal Investigador Novell (FI-DGR), números d'expedient 2010FI_B-00297, 2011FI_B1-00232 i 2012FI_B2-00166, concedida per l'AGAUR (Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca), des de l'1 de febrer de 2010 al 31 de gener de 2013. Tanmateix, s'ha pogut realitzar una estada breu al Departament de Química de la Universitat de York des del 2 de maig al 5 d'agost de 2011 gràcies a una beca BE-DGR, número d'expedient 2010-BE1-00527, també concedida per l'AGAUR.

Aquest treball d'investigació, amb la data de defensa del 10 de maig de 2013, té com a membres del tribunal a:

- President: Dra. Josefina Pons Picart, Professora Titular del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona.
- Vocal: Dra. Isabel M. Sáez Sáez, *Lecturer in Materials Chemistry, Department of Chemistry, University of York (Regne Unit)*.
- Secretari: Dra. Olga Crespo Zaragoza, Professora Titular del Departament de Química Inorgànica de la Universidad de Zaragoza.

Com a membres suplents:

- Suplent 1: Dra. M. Rosa Sebastián Pérez, Professora Agregada del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona.
- Suplent 2: Dr. José Giner Planas, Científic Titular a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC).

AGRAÏMENTS

La primera persona a la que vull agrair la realització d'aquesta tesi doctoral es a la meva directora de tesi, la Dra. Rosario Núñez, ja que sense ella aquest treball no hagués sigut possible. Durant tots aquests anys, hem treballat dur colze a colze i hem format un gran equip, i per a mi ha sigut un plaer haver compartit idees, èxits i també patiments amb ella. Gracias por tener la enorme paciencia de aguantarme a diario durante todo este tiempo y espero que tengas todos los éxitos y toda la suerte del mundo, tanto a nivel profesional como personal.

Vull agrair també d'una manera molt càlida als Professors Francesc Teixidor i Clara Viñas, no només per acceptar-me en el seu fantàstic grup de recerca, sinó també pels seus savis consells sobre la fascinant química del bor i per la seva implicació en tantíssims aspectes. La dedicació i la passió que mostren cada dia en la seva feina és un valor que sempre he admirat i que espero arribar a tenir en el futur.

Al Dr. José Giner, qui sempre ha tingut la porta oberta per ajudar-me i aconsellar-me sobre tantíssimes coses durant aquests anys, especialment amb les estructures cristal·lines. Ya sabes que aprecio muchísimo todo lo que has hecho por mí y te deseo lo mejor.

Als Doctors Joan Sola i Mercè Capdevila, per acceptar la tutoria d'aquest treball i per la seva amabilitat i ajuda durant tots aquests anys.

Als Professors Carles Miravittles i Xavier Obradors, ex-director i director respectivament de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), per acollir-me en aquest centre, i a tot el personal d'administració i manteniment de l'ICMAB per ajudar-me sempre que ho he necessitat.

To Prof. Reijo Sillanpää (University of Jyväskylä, Finland) for the resolution of the crystal structures presented in this work.

A la Dra. Isabel Sáez, por introducirme dentro de ese mundo desconocido y complejo de los cristales líquidos, pero apasionante a su vez. Gracias a ti aprendí muchísimas cosas y durante los tres meses que estuve en York me sentí muy a gusto dentro de vuestro grupo. I would also like to thank Professor Goodby for letting me work in his laboratories.

Agraïments

Al Profesor Ezequiel Pérez-Inestrosa, por su gentileza y por acogerme en su laboratorio de la Universidad de Málaga, donde aprendí los entresijos básicos de la fluorescencia.

A Anna Fernández, que per a mi ha sigut molt més que la tècnic que realitza els espectres de RMN i MALDI-TOF. Gràcies per totes les experiències, converses i “marujeos” que hem tingut durant tots aquests anys. I que tinguis molta sort amb els peques!! Per en Jordi Cortés voldria recalcar la seva incommensurable i hiper-metòdica tasca dins dels laboratoris. La seva ajuda sense reserves ha sigut d'un valor incalculable per a mi.

A absolutament tots els companys amb els que he tingut el plaer de compartir despatx, laboratoris, esmorzars, dinars, sopars, festes, excursions de grup, i un llarg etcètera. Durant els sis anys que he estat a l'ICMAB, són molts els companys que han passat per aquí, dels quals en guardo un gran record. Nombrar-los a tots em resulta gairebé impossible, així que em quedaré amb els qui he tingut una relació més estreta i amb els companys actuals. Per tota l'ajuda i totes les experiències passades (i que queden per passar), agraeixo molt especialment als doctors Arántzazu González, Ariadna Pepiol, Emilio Juárez, Pau Farràs i Radu Popescu. Vosaltres ja sabeu que la vostra amistat dins i fora del laboratori no té preu per a mi, i espero que puguem estar en contacte permanent per molts i molts anys. També vull agrair especialment a un dels companys amb el que més he compartit, en David Olid, a qui li desitjo el millor en la seva carrera (TV o química?), a en Màrius Tarrés, per les infinites converses de tot tipus que hem tingut i sobretot pel seu riure que tant enyoraré no sentir, als “petits” Mireia i Jordi B. per tots els riures i “frikades” diverses que hem compartit, a en Víctor Sánchez, per tots els “coffee breaks” que hem gaudit, a l'Ana Daniela i en Marius L., a qui els desitjo el millor en la seva nova vida de casats, a l'Adnana, pel seu gran cor i a qui li vull transmetre tota la força possible per tirar cap endavant, to Ivy and Elena, for being the new happy smiles of the group, y finalmente a Justo Cabrera, a quien he tenido el honor de iniciar en el laboratorio y mostrarle el camino hacia...Ítaca!!

També vull destacar a altres persones relacionades amb el grup o l'ICMAB que he tingut el plaer de conèixer com la Mònica Fontanet, Elena Marchante, Noemí Cobles, Jose Muñoz, Roxana Vlad, companys de Vòlei, etc., però sobretot a l'Ana Dobrița, per la seva calidesa i sinceritat i per ser, junt amb el seu futur marit, una de les millors persones que mai he conegut.

Agraïments

También quería agradecer la enorme amabilidad de mis ex-compañeros malagueños Antonio y Pablo, de los cuales guardo un gran recuerdo, y a Noemí, “mi primera estudiante”, por el trabajo duro que realizamos aquí y por ser tan auténtica como eres. I would also like to thank my lab mates Abdel, Charles, Charlie, Eddie, Emily, Katrina, Richard, Stephen, Tiantian and Xiang, but especially to Dave Stewart for helping me every time I needed. You guys made me feel like I was at home for those three months.

A tots els meus amics, especialment a la colla de l’Institut Emperador Carles, amb en Marc i l’Ana esperant el seu primer nen, en Pol, la Vane, l’Albert, l’Huguito,...a les colles de “petits i grans” de la gent de Tolva, amb els que em reuneixo cada setmana santa i estiu per donar-ho tot a les festes, a l’Albert i en Jordi per les incomptables tardes de birres que portem a sobre, a la gent del registre mercantil, i a tota la resta d’amics que m’heu fet tantes estones inoblidables.

I would also thank very warmly to my new family in Romania, the Cioran family, for receiving me with open arms and treating me with the maximum kindness and generosity. Vă promit că oriunde o sa ajungem, o să vă vizitam mai des!

A la meva família, especialment als meus pares, per tots els sacrificis i esforços per educar-me i proporcionar-me tot el que he necessitat des del moment en que vaig néixer fins el dia d’avui. Gràcies a vosaltres avui en dia sóc qui sóc i he arribat on he arribat. Als meus avis, tiets i germans, per tota l’estima incondicional que m’han donat durant tota la meva vida, i als meus nebots, l’Òscar i en Jordi, el futur de la família, que són l’alegria de la nostra casa!

Per si algú es pensava que m’havia deixat de nombrar a una de les meves companyes de laboratori, només dir-li que el millor sempre va al final, i que la meva última dedicatòria és per la meva Ani, amb qui tinc la immensa sort de compartir la meva vida, amb tantes i tantes experiències extraordinàries que hem viscut i que ens queden per viure...Drumul nostru este abia la început, îmi doresc din suflet să avem un viitor plin de speranță, de bucurie, de experiențe noi, să ne împărtășim grijile și tristețile și să ajungem la sfârșitul călătoriei noastre prin viață, împreună!.

Y recuerda que “ Noi te iubim foarte mult”!!!

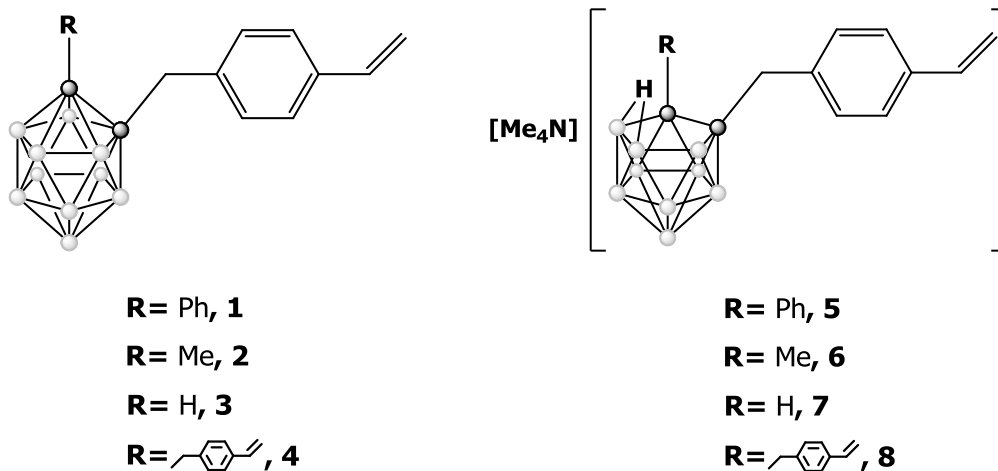
ORGANITZACIÓ DEL MANUSCRIT

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 compendi de publicacions i presentats a la comissió de Doctorat de la UAB el mes de Febrer de 2013. Els treballs inclosos en aquesta memòria són:

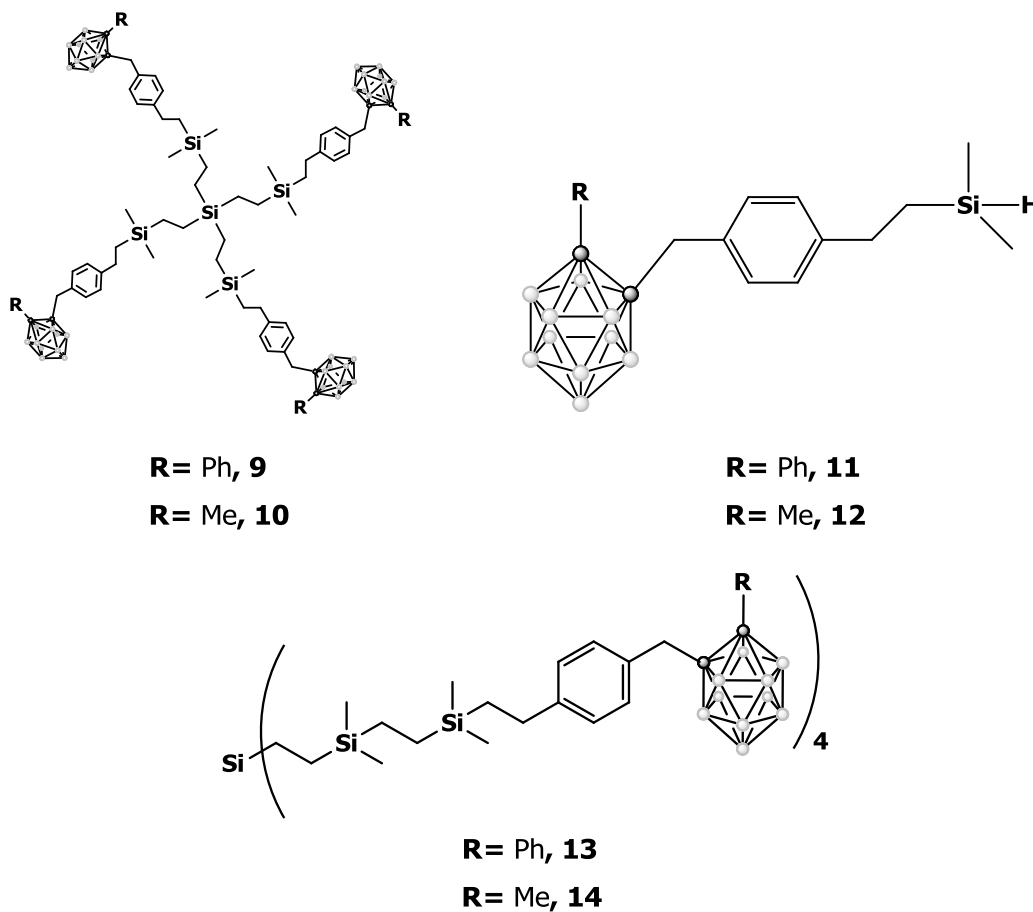
- "Synthesis and fluorescence emission of neutral and anionic di- and tetracarboranyl compounds". F. Lerouge, A. Ferrer-Ugalde, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, A. Abreu, E. Xochitiotzi, N. Farfán, R. Santillan and R. Núñez; *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 7541.
- "Synthesis and characterization of new fluorescent styrene-containing carborane derivatives: The singular quenching role of a phenyl substituent". A. Ferrer-Ugalde, E. J. Juárez- Pérez, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, E. Pérez-Inestrosa and R. Núñez; *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 3174.
- "A versatile methodology for the controlled synthesis of photoluminescent high-boron-content dendrimers". A. González-Campo, A. Ferrer-Ugalde, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, J. Rodríguez-Romero, R. Santillan, N. Farfán and R. Núñez; *Chem. Eur. J.*, **2013**, DOI: 10.1002/chem.20123771.

FIGURES

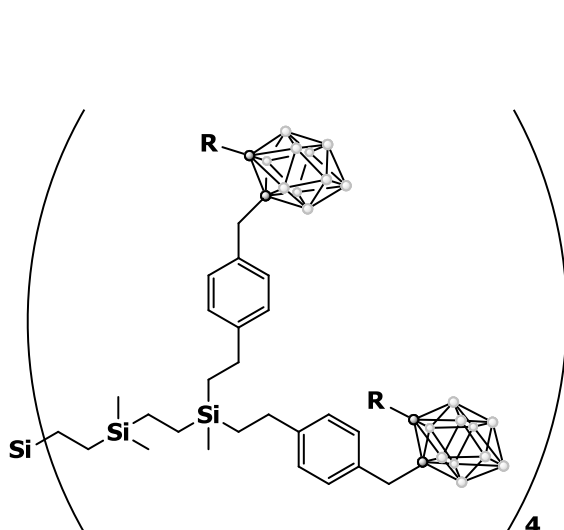
Capítol 3.1: Síntesi i caracterització de nous precursors derivats de l'orto-carborà. Estudi de les seves propietats fotoluminiscent.



Capítol 3.2: Síntesi de dendrímers de tipus carbosilà i poli(aril-èter) funcionalitzats amb derivats de l'orto-carborà.

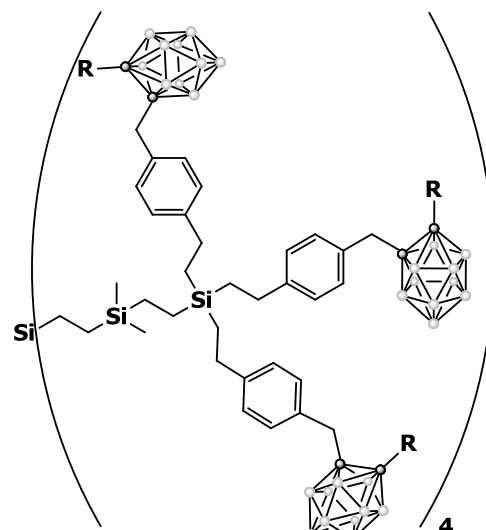


Figures



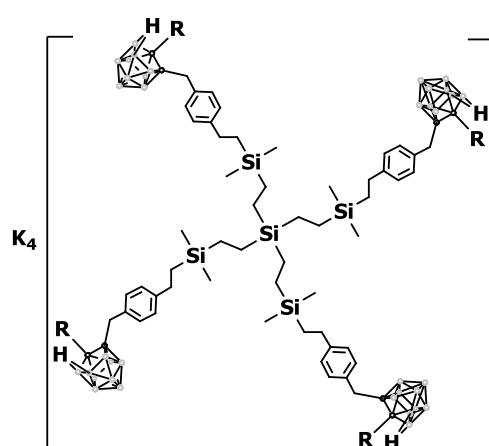
R = Ph, 15

R = Me, 16



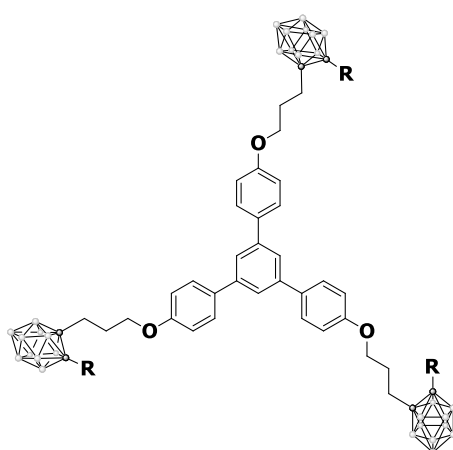
R = Ph, 17

R = Me, 18



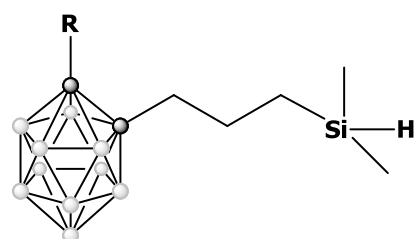
R = Ph, 19

R = Me, 20



R = Ph, 21

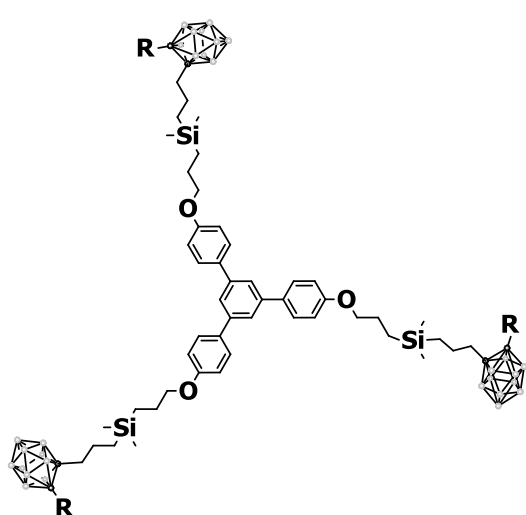
R = Me, 22



R = Ph, 23

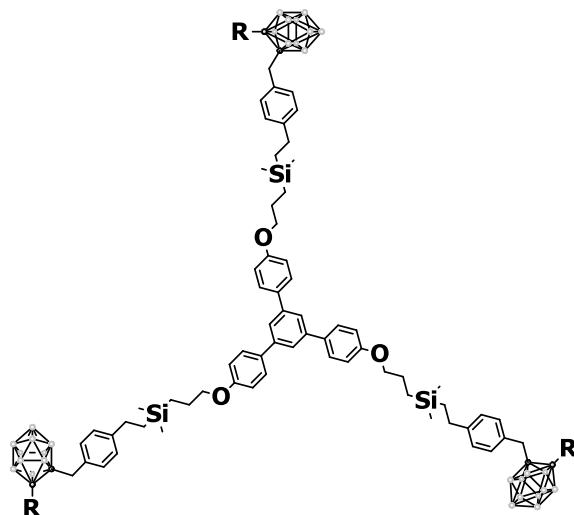
R = Me, 24

Figures



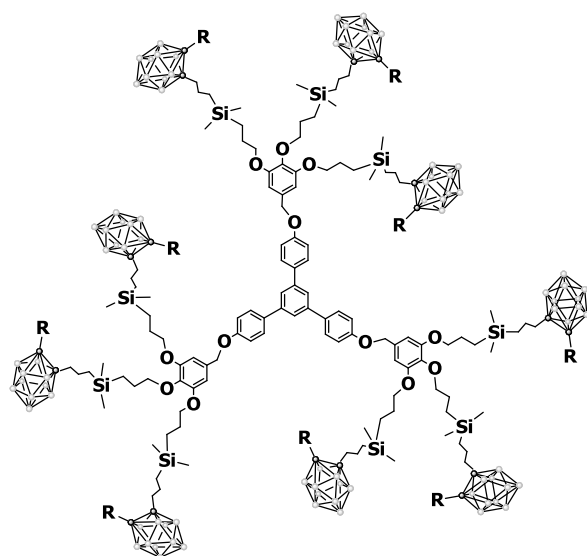
R = Ph, 25

R = Me, 26



R = Ph, 27

R = Me, 28

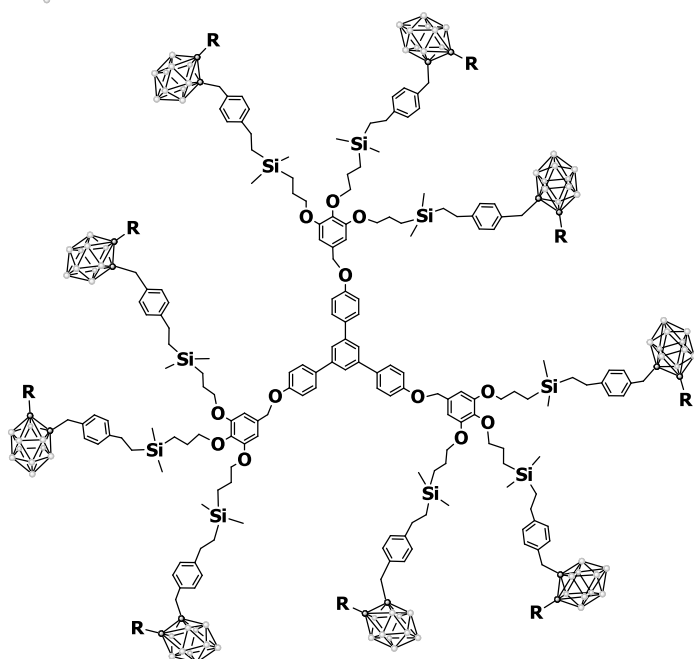


R = Ph, 29

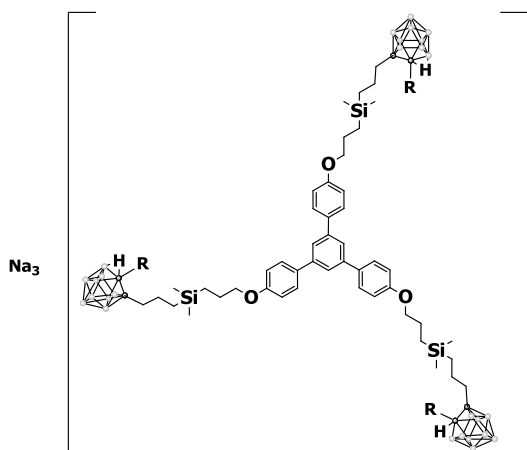
R = Me, 30

R = Ph, 31

R = Me, 32

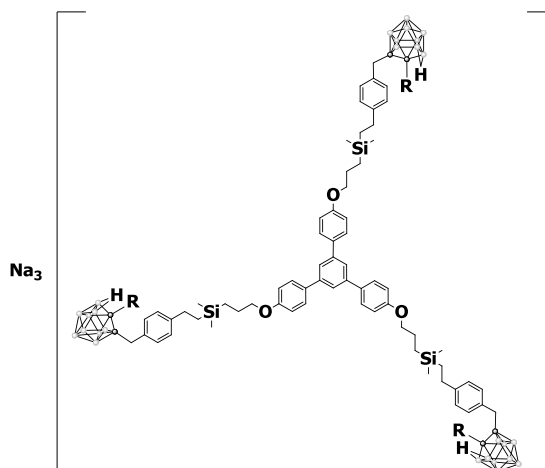


Figures



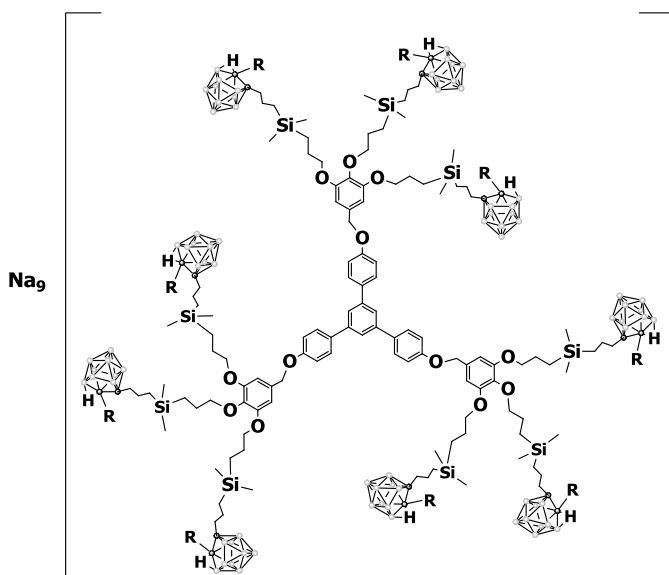
R = Ph, 33

R = Me, 34



R = Ph, 35

R = Me, 36

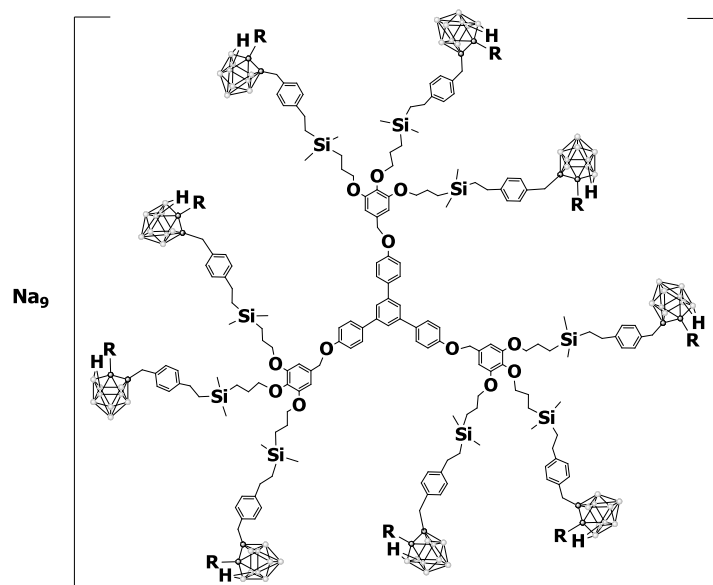


R = Ph, 37

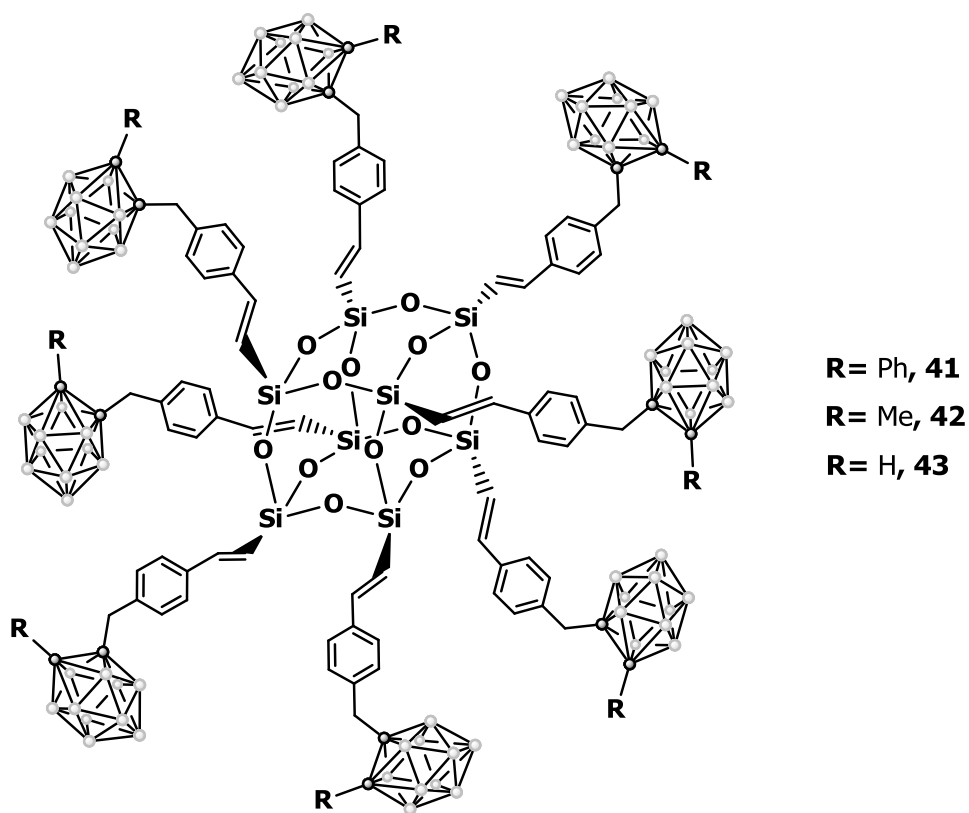
R = Me, 38

R = Ph, 39

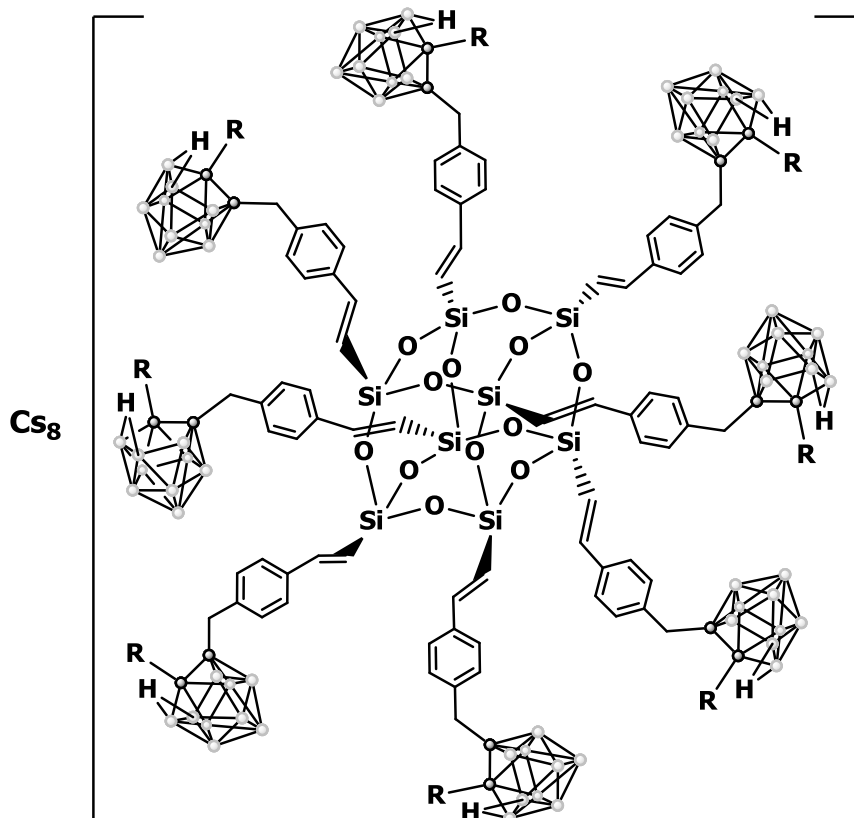
R = Me, 40



Capítol 3.3: Preparació de nous silsesquioxans cúbics (*POSS*) funcionalitzats amb derivats de l'*orto*-carborà.

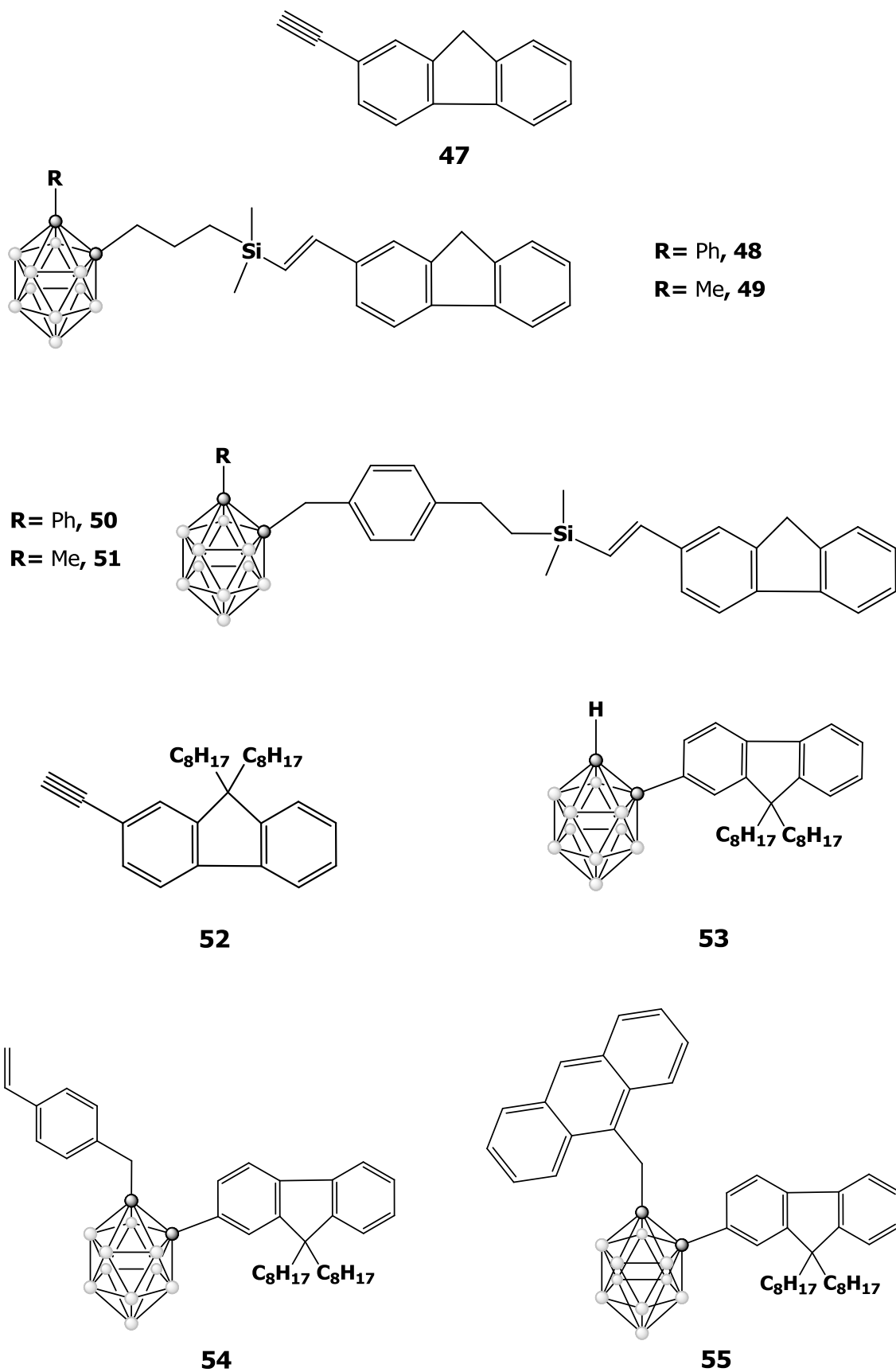


$R = \text{Ph}, 44$
 $R = \text{Me}, 45$
 $R = \text{H}, 46$

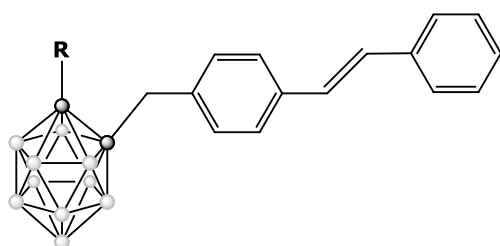


Figures

Capítol 3.4: Síntesi de compostos fotoluminiscents de baix pes molecular amb derivats de l'orto-carborà.

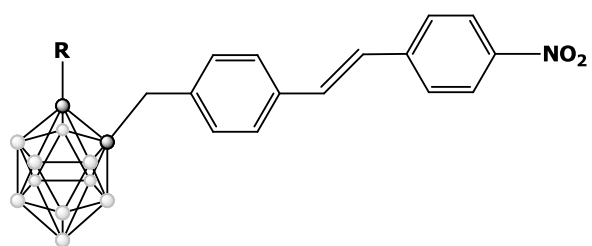


Figures



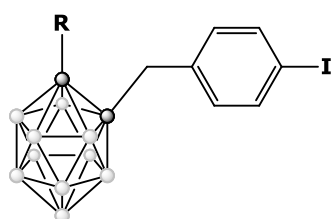
R = Ph, 56

R = Me, 57



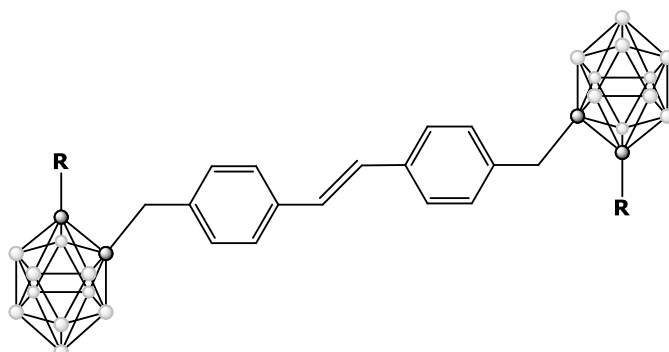
R = Ph, 62

R = Me, 63



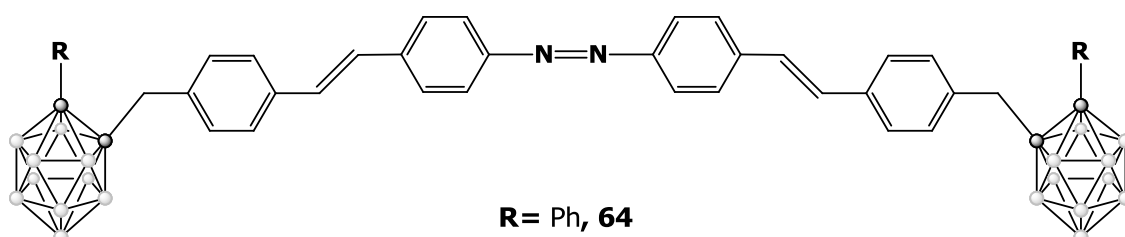
R = Ph, 58

R = Me, 59



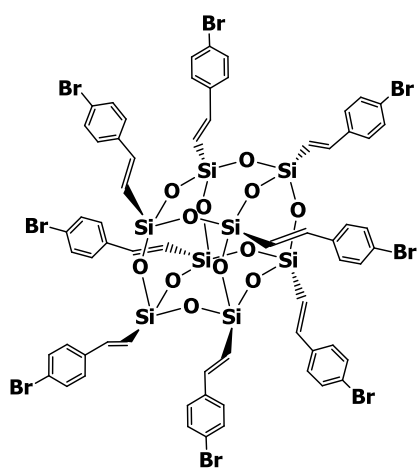
R = Ph, 60

R = Me, 61

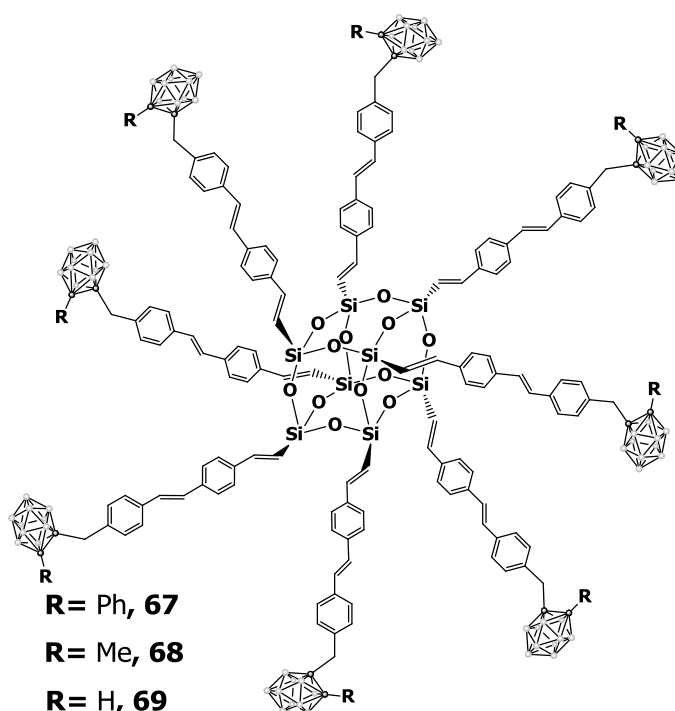


R = Ph, 64

R = Me, 65



66

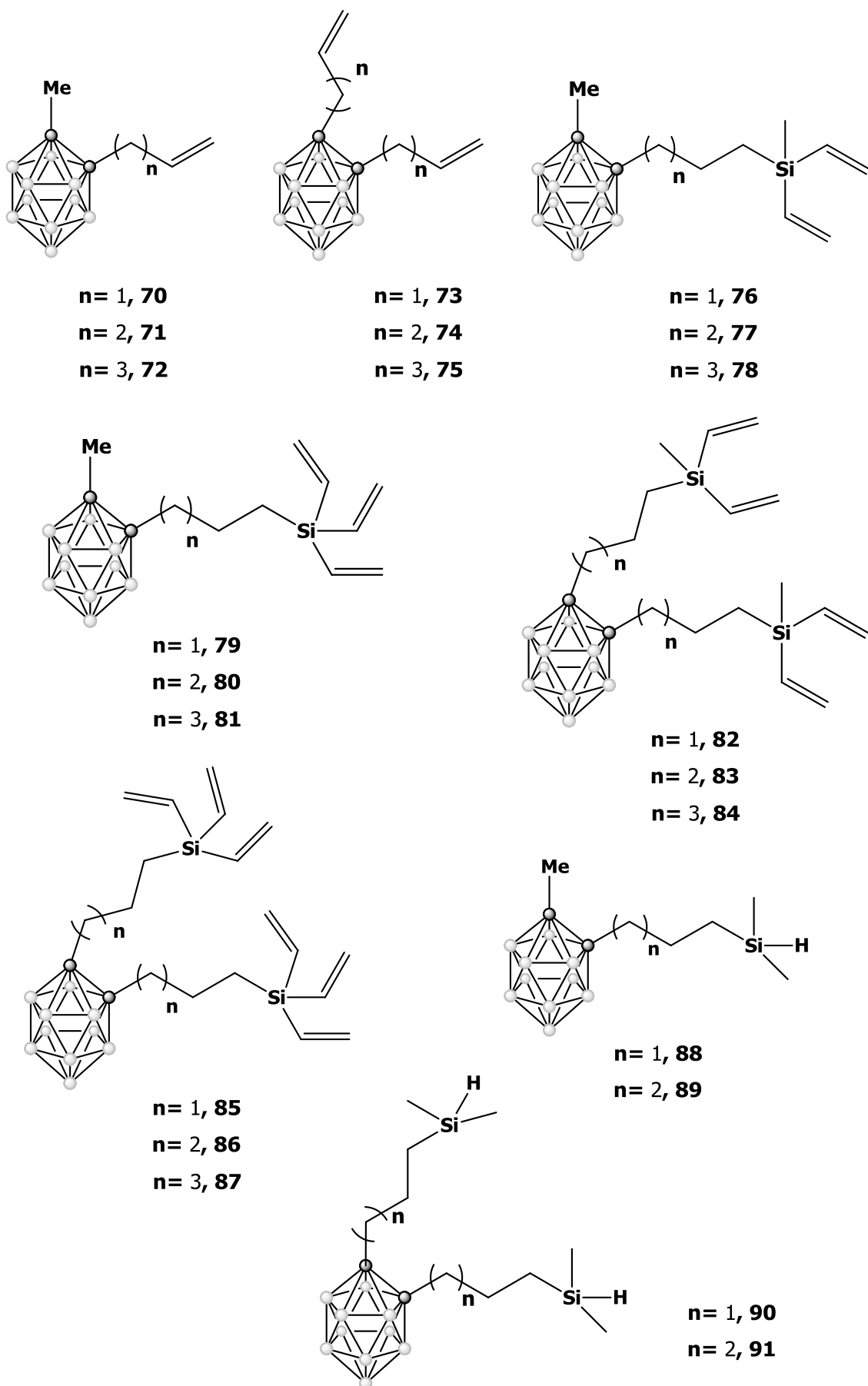


R = Ph, 67

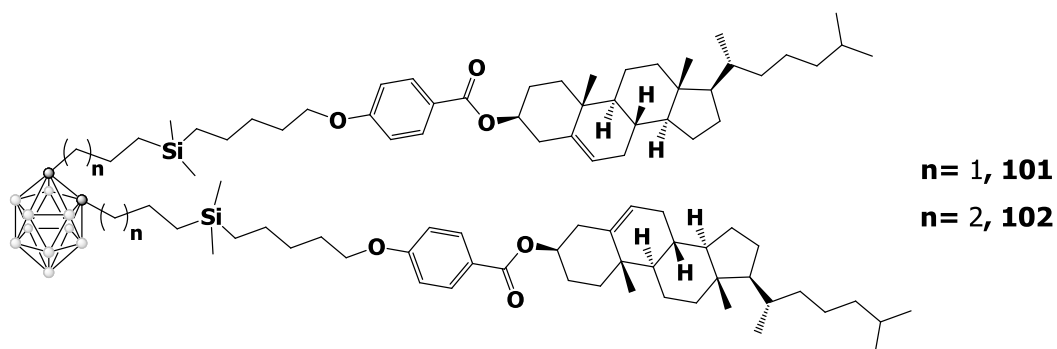
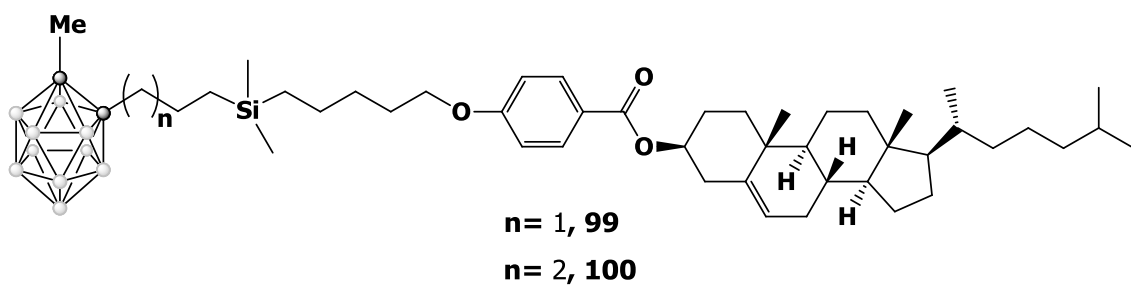
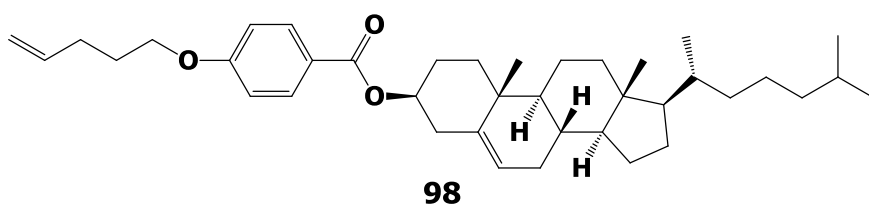
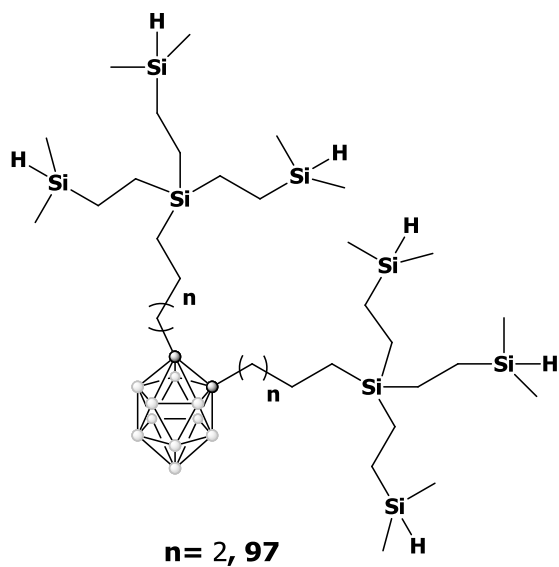
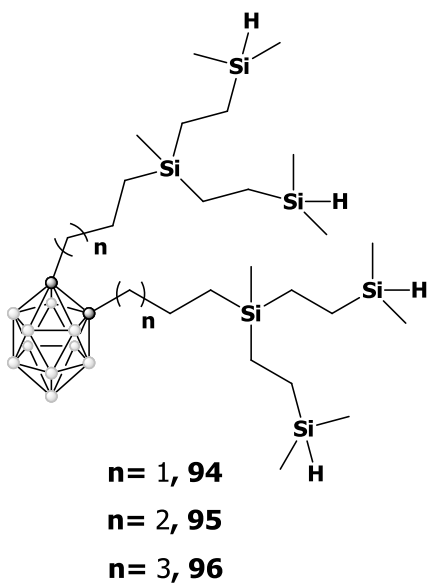
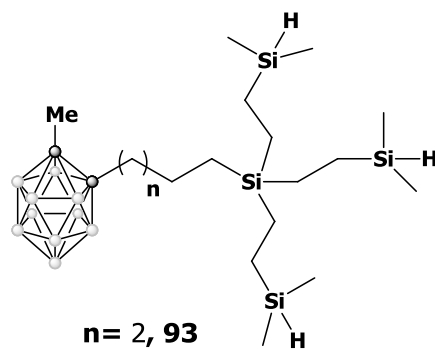
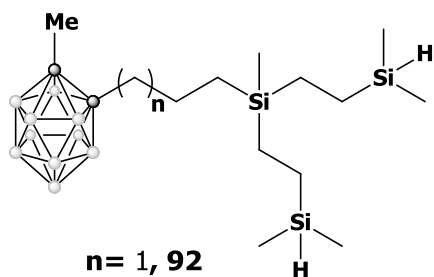
R = Me, 68

R = H, 69

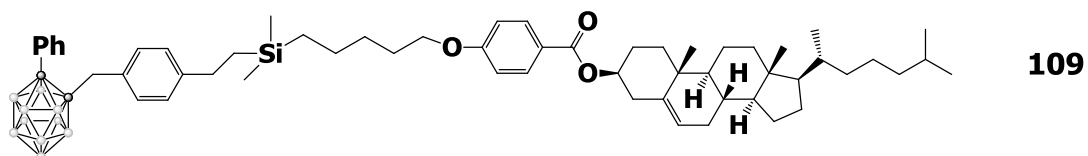
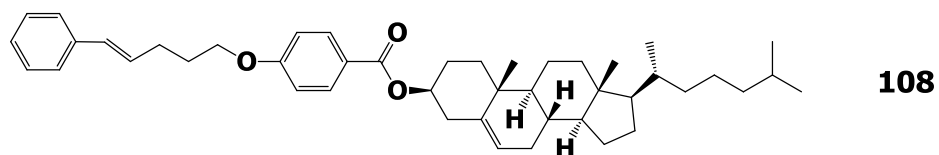
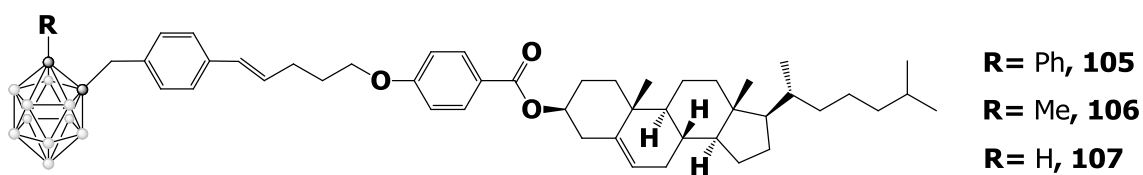
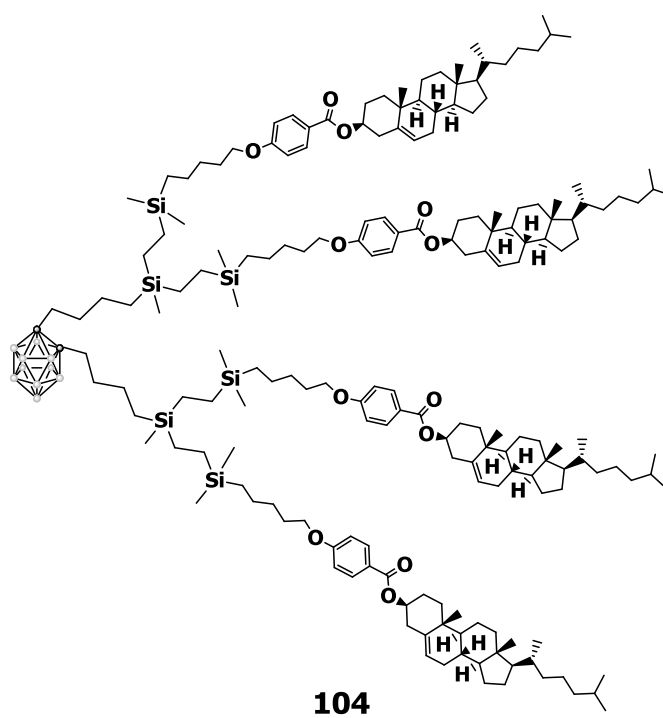
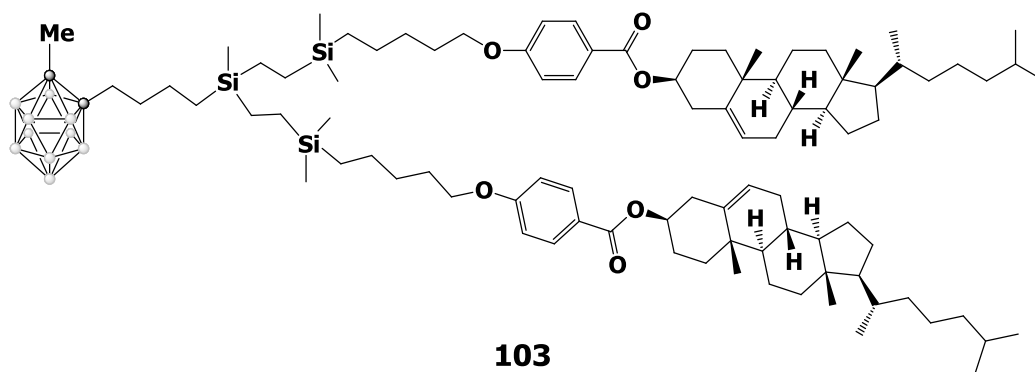
Capítol 3.5: Preparació de cristalls líquids amb derivats de l'*orto*-carborà.



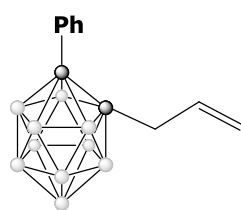
Figures



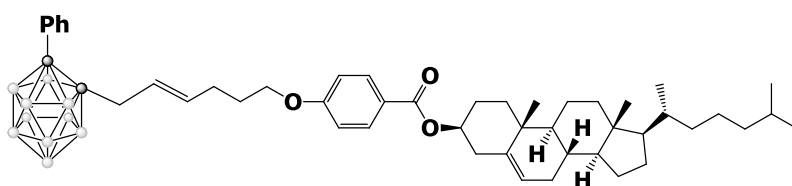
Figures



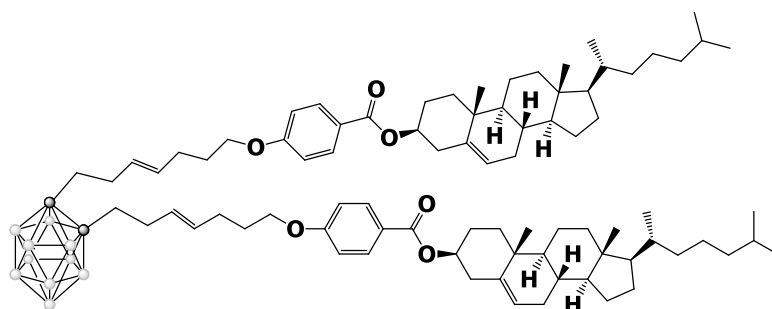
Figures



110



111



112

ABREUJAMENTS

BNCT	<i>Boron Neutron Capture Therapy</i>
VIH	Virus d'Immunodeficiència Humana
PAMAM	Dendrímers de Poli(amidoamina)
POSS	<i>Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes</i>
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i>
OFET	<i>Organic Field-Effect Transistor</i>
AIE	<i>Aggregation Induced Emission</i>
Me	Metil
Ph	Fenil
C _{clúster}	Carboni del clúster
C _{ar}	Carboni aromàtic
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butil liti
S _N 2	Substitució nucleòfila bimolecular
THF	Tetrahidrofurà
Et ₂ O	Dietil èter
EtOH	Etanol
DMSO	Dimetilsulfòxid
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
MALDI-TOF	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time Of Flight</i>
TLC	<i>Thin Layer Chromatography</i>
ATG	Anàlisi termogravimètric
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>
TVS	Tetravinilsilà
OVS	Octavinilsilsesquioxà

Abreujaments

TFB	1,3,5-trifenilbenzè
4-MS	4-metilestirè
Pt(DVDS)/P(t-Bu) ₃	Complex Diviniltetrametildisiloxà/ tri- <i>tert</i> -butilfosfina platí (0)
Pd ₂ (dba) ₃	Tris(dibenzilidenacetona)dipal·ladi (0)
Pd[P(t-Bu) ₃] ₂	Bis(tri- <i>tert</i> -butilfosfina)pal·ladi (0)
$\lambda_{\max}$	Longitud d'ona màxima (absorció/emissió)
ϵ	Coeficient d'extinció molar
Φ_F	Rendiment quàntic
τ	Temps de vida
PET	<i>Photoinduced Electron Transfer</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
CL	Cristall Líquid
DMAP	4-dimetilaminopiridina
EDAC	1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
POM	<i>Polarized Optical Microscopy</i>
N	Fase Nemàtica
N*	Fase Nemàtica quirai o colestèrica
Sm	Fase Esmèctica
SmA*	Fase Esmèctica A quirai
BP	Fase <i>Blue</i>
BP*	Fase <i>Blue</i> quirai
ΔH	Variació d'entalpia

Abreujaments

K	Estat cristal·lí
Iso liq	Líquid isotròpic
g	Estat de transició vítria

En espectroscòpia d'infraroig

FT-IR	<i>Fourier Transform-Infrared</i>
ATR-IR	<i>Attenuated Total Reflectance-Infrared</i>
ν	Banda de vibració
st	Vibració d'estirament (<i>stretching</i>)
δ	Vibració de deformació (<i>bending</i>)
s	Intensa (<i>strong</i>)
m	Intermèdia (<i>medium</i>)
w	Feble (<i>weak</i>)

En espectroscòpia de RMN

δ (ppm)	Desplaçament químic en parts per milió
s	Singlet
d	Doblet
dd	Doblet de doblets
$^nJ(A,B)$	Constant d'acoblament entre els nuclis A i B a n enllaços (en Hz)

ABSTRACT OF THE THESIS

Following in the same line of research initiated by the Catalysis and Inorganic Synthesis Group within the ICMAB time ago, this work is mainly focused on the synthesis of carborane derivatives with styrenyl groups via nucleophilic substitution reactions, followed by the incorporation of these derivatives to different types of platforms and structures in order to study their photoluminescence properties. Starting from these compounds, in which the *o*-carborane cluster is of *closo* nature (therefore neutral from electronic point of view), their corresponding *nido* (anionic) derivatives have been obtained, by the cluster's partial deboronation reaction in basic medium. These derivatives have been fully characterised using common spectroscopic techniques such as infrared spectroscopy, NMR spectroscopy, mass spectrometry, elemental analysis and in some cases, X-ray diffraction. Subsequently, photoluminescence studies have been performed, indicating that although the derivatives of methyl-*o*-carborane and monosubstituted *o*-carborane exhibit an intense fluorescence, their phenyl-*o*-carborane analogues show almost no light emission at all. In order to explain such phenomenon, the cyclic voltammetry has been studied as well as DFT theoretical calculations performed, leading to the conclusion that the lack of fluorescence for the phenyl-*o*-carborane derivative is most probably due to a photoinduced electronic transfer process (PET).

Different types of carbosilane and poly(aryl-ether) dendrimers have been chosen as platforms to which the styrenyl group-containing compounds have been incorporated into. To achieve this objective, these carboranyl derivatives have been adequately functionalised to contain a terminal Si-H bond and, in this manner, to carry out the hydrosilylation reaction of them with different type and generations of dendrimers that contain a variable number of terminal alkenes. In this way, structures bearing from 3 to 12 carborane clusters at the periphery have been obtained. Polyanionic dendrimers have also been generated via partial deboronation reactions of *closo* clusters to the respective *nido* derivatives, and isolated as alkaline salts. All of these synthesised dendrimers have been fully characterised. For the poly(aryl-ether) dendrimers, their thermal properties have been studied by thermogravimetric analysis (TGA), as well as their photophysical properties. The influence of the different substituents of the clusters (phenyl or methyl), number of clusters and the electronic nature of the cage on the photoluminescence has been studied. Those compounds that

Abstract of the thesis

contain methyl-*o*-carborane have shown the highest emission quantum yields. These dendrimers, due to their elevated boron content, are considered to be good candidates for future biomedical applications, among others Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) and other applications such as antivirals or bactericides.

The family formed by cubic silsesquioxanes or *POSS* constitutes another interesting platform to be taken into account, when considering the incorporation of our carborane derivatives bearing the styrenyl group. With the aim of retaining the structure of these compounds, they have been reacted with octavinylsilsesquioxane *via* olefin metathesis reactions, yielding macromolecules that contain 8 carborane clusters at the periphery. As was previously accomplished for the poly(aryl-ether) dendrimers, their corresponding polyanionic derivatives have been also obtained, using the same partial deboronation reaction of the *closo* cluster to the respective *nido* species. All resulting compounds have been fully characterised by different spectroscopic techniques and elemental analysis. The thermal properties of neutral POSS with *closo*-carboranes have been studied by TGA, showing a remarkable thermal stability. This fact lead us to carry out a more complete study of POSS, previously treated at 600 °C for 1 hour, using powder X-rays diffraction (XRD) technique and transmission electron microscopy (TEM). Photoluminescence studies of neutral POSS have revealed a different behaviour concerning emissions data, respect to their styrenyl-carborane precursors. In this case, the phenyl-*o*-carborane derivative presents the highest intensity of emission, whereas the monosubstituted *o*-carborane species shows a total fluorescence *quenching*. DFT calculations have been done, both in fundamental and excited states, corroborating the experimental results.

By analysing the photoluminescent properties of the isolated starting materials and after anchoring them to different platforms (dendrimers and POSS), it has been observed that the carborane cluster and its substituents play an important and interesting role within these properties. Therefore, we decided to go even further and synthesize, using diverse synthetic strategies (addition, hydrosilylation, nucleophilic substitution or Heck reactions, etc), compounds bearing carborane clusters and different fluorophore groups, such as fluorene, anthracene or stilbene. All of these compounds have been adequately characterised and their photoluminescent properties studied. In all cases, it has been observed that when the fluorophore group is not directly bonded to the cluster and is situated away from it, the emission intensities are quite elevated, whereas if there is an aromatic group directly bonded to

Abstract of the thesis

the cluster (phenyl or fluorene) and the fluorophore group is close to it in space, a quenching of the fluorescence is produced, which, depending on the type of fluorophore, is more or less efficient. This phenomenon is in close agreement with the results obtained for the phenyl-*o*-carborane derivatives, for the starting carborane-styrenyl-carborane derivatives as well as for the poly(aryl-ether) dendrimers.

During the three months stage at the University of York, different compounds derived from the *o*-carborane and incorporating at least 1 mesogen derivative of cholesterol have been synthesised, with the aim of obtaining new materials with liquid crystal properties. Once these compounds have been characterised, they have also been analysed by differential scanning calorimetry (DSC) and polarised optical microscopy (POM), to confirm that in general all compounds synthesised by hydrosilylation reaction do not show mesogenic properties, with the exception of the compound bearing 4 mesogens within its structure. On the other hand, all of the compounds synthesised via olefinic metathesis, show interesting mesogenic properties, exhibiting, in all cases, a chiral nematic mesophase (N^{*}). Moreover, in the case of the methyl-*o*-carborane derivative, a Blue Phase (BP^{*}) and a chiral smectic mesophase A (SmA^{*}) are exhibited during the cooling cycle. These results indicate that for the latter compounds, the incorporation of the carborane clusters does not destroy the mesomorphic behaviour of the mesogen, but in addition, confers it new and interesting mesogenic properties.

ÍNDEX

1. INTRODUCCIÓ	1
1.1. Antecedents històrics del bor i dels borans	1
1.2. Els clústers de bor	2
1.2.1. Característiques principals dels borans i heteroborans	2
1.2.2. Reactivitat dels carborans	4
1.2.3. Aplicacions dels clústers de bor	6
1.3. Els dendrímers	7
1.3.1. Definició, història i característiques generals	7
1.3.2. Síntesi dels dendrímers	8
1.3.3. Dendrímers de tipus carbosilà i siloxà	9
1.3.4. Dendrímers de tipus poli(aril-èter)	11
1.3.5. Dendrímers que contenen clúster de bor	11
1.3.6. Aplicacions dels dendrímers	12
1.4. Fotoluminiscència i carborans	13
1.5. Els cristalls líquids	16
1.5.1. Què és un cristall líquid? Definició, classificació i aplicacions	16
1.5.2. Cristalls líquids amb carborans	17
1.6. Bibliografia	19
2. OBJECTIUS	27
3. RESULTATS I DISCUSSIÓ	29
3.1. Síntesi i caracterització de nous precursors derivats de l'orto-carborà. Estudi de les seves propietats fotoluminiscent	29

3.1.1.	Disseny i preparació de precursors derivats de l' <i>orto</i> -carborà	29
3.1.2.	Caracterització dels nous precursors, 1-8	30
3.1.3.	Propietats fotofísiques dels precursors derivats de l' <i>orto</i> -carborà	36
3.1.4.	Estudi de la inhibició de la fluorescència del compost 1	39
3.2.	Síntesi de dendrímers de tipus carbosilà i poli(aril-èter) funcionalitzats amb derivats de l'<i>orto</i>-carborà	42
3.2.1.	Nomenclatura dels dendrímers de carbosilà	42
3.2.2.	Síntesi de dendrímers de tipus carbosilà amb derivats de l' <i>orto</i> -carborà	42
3.2.3.	Caracterització dels carboranilsilans, 11-12 , i dels dendrímers de tipus carbosilà amb derivats de l' <i>orto</i> -carborà, 9-10 i 13-20	47
3.2.4.	Síntesi de dendrímers de tipus poli(aril-èter) amb derivats de l' <i>orto</i> -carborà	50
3.2.5.	Caracterització dels dendrímers de tipus poli(aril-èter) amb derivats de l' <i>orto</i> -carborà, 21-22 i 25-40	55
3.2.6.	Propietats tèrmiques dels dendrímers de tipus poli(aril-èter) amb derivats de l' <i>orto</i> -carborà	57
3.2.7.	Propietats fotofísiques dels dendrímers de tipus poli(aril-èter) amb derivats de l' <i>orto</i> -carborà	58
3.3.	Preparació de nous silsesquioxans cúbics (POSS) funcionalitzats amb derivats de l'<i>orto</i>-carborà	64
3.3.1.	Síntesi dels POSS amb clústers de bor per metàtesi olefínica	64
3.3.2.	Caracterització dels POSS 41-46	67
3.3.3.	Propietats tèrmiques dels POSS amb derivats de l' <i>orto</i> -carborà, 41-43	70
3.3.4.	Propietats fotofísiques dels POSS amb derivats de l' <i>orto</i> -carborà, 41-43	74
3.4.	Síntesi de compostos fotoluminiscent de baix pes molecular amb derivats de l'<i>orto</i>-carborà	81
3.4.1.	Preparació de derivats de l' <i>orto</i> -carborà amb fluorè	81
3.4.2.	Caracterització dels compostos 48-51 i 53-55	83

3.4.3.	Propietats fotofísiques dels compostos 48-51 i 53-55	88
3.4.4.	Preparació de derivats de l' <i>orto</i> -carborà amb estilbè mitjançant reaccions de Heck	91
3.4.5.	Caracterització dels compostos 56-65 i 67-69	95
3.4.6.	Propietats fotofísiques dels derivats de l' <i>orto</i> -carborà amb estilbè, 56-57, 60-65 i 67-69	100
3.5.	Preparació de cristalls líquids amb derivats de l'<i>orto</i>-carborà	103
3.5.1.	Preparació dels derivats de l' <i>orto</i> -carborà	103
3.5.2.	Preparació del mesògen inicial	105
3.5.3.	Síntesi de cristalls líquids amb derivats de l' <i>orto</i> -carborà per hidrosililació	106
3.5.4.	Caracterització dels compostos 70-104	107
3.5.5.	Propietats mesogèniques dels compostos 98-104	110
3.5.6.	Síntesi de cristalls líquids amb derivats de l' <i>orto</i> -carborà per metàtesi	113
3.5.7.	Caracterització dels compostos 105-109 i 111-112	115
3.5.8.	Propietats mesogèniques dels compostos 105-109 i 111-112	119
3.6.	Bibliografia	123
4.	CONCLUSIONS	129
5.	ARTICLES PUBLICATS (Comissió de doctorat de febrer de 2013)	133
5.1.	Synthesis and fluorescence emission of neutral and anionic di- and tetra-carboranyl compounds	133
5.2.	Synthesis and characterization of new fluorescent styrene-containing carborane derivatives: The singular quenching role of a phenyl substituent	143
5.3.	A versatile methodology for the controlled synthesis of photoluminescent high-boron-content dendrimers	153

1. Introducció

1. INTRODUCCIÓ.

1.1. Antecedents històrics del bor i dels borans.

El bor és un element especial en molts sentits. No només ell és l'únic element no metàl·lic del Grup 13 de la taula periòdica, sinó que a més té una tendència similar a la dels seus veïns carboni i silici en formar compostos moleculars covalents, tot i que ell, a diferència del C i Si, té un electró de valència menys en els seus orbitals de valència, que el condueix a una química particularment rica, variada i complexa.

El bor és conegut des de fa milers d'anys, ja des del desert occidental del Tíbet, on va rebre el nom de *tinca*, fins a Pèrsia, on va ser anomenat per a primera vegada com a *búrah*, al voltant de l'any 700 d. de C. No obstant, el bor no va ser reconegut com a element fins que a l'any 1808 els químics francesos L. J. Thénard i J. L. Gay-Lussac,¹ i l'anglès H. Davy,² varen aïllar el bor elemental a partir de la reducció de l'àcid bòric amb potassi. J. J. Berzelius, un dels pares reconeguts de la química moderna, va identificar finalment al bor com a element al 1824.³

Es sap de l'existència dels borans o hidrurs de bor des de l'any 1878, però no varen ser sintetitzats i caracteritzats completament per primer cop fins que ho va fer el químic alemany A. Stock a l'any 1909, tot i que els resultats no foren publicats fins al 1912,⁴ essent considerat aquest com el tret de partida de la química del bor. Des d'aquell moment i fins just després de la segona guerra mundial, els borans varen ser estudiats com a productes amb un alt valor acadèmic, però a partir de 1946 les dues grans superpotències del moment -EEUU i URSS- varen invertir decididament en el desenvolupament de nous compostos de la família dels borans, com ara bé el diborà ($B_2H_6(g)$), el pentaborà ($B_5H_9(l)$) o el decaborà ($B_{10}H_{14(s)}$), per a emprar-los com a combustible per a aeronaus. Aquesta inversió en el desenvolupament dels borans, va propiciar també un avenç dins de les tècniques d'alt buit degut a que es va comprovar que els compostos eren altament volàtils i potencialment explosius, de forma que requerien una manipulació especial.⁵

Però no seria fins al final de la dècada dels setanta quan arribés el punt àlgid de la química dels borans, amb les entregues dels premis Nobel de Química de 1976 i 1979 als professors nord-americans W. N. Lipscomb i H. C. Brown pels seus treballs sobre l'estructura dels borans i sobre el desenvolupament d'organoborans amb fòsfor com a reactius en síntesi orgànica, respectivament.^{6,7}

1.2. Els clústers de bor.

1.2.1. Característiques principals dels borans i heteroborans.

L'extensa família dels borans està formada per compostos que contenen bor i hidrogen de forma que es poden classificar segons la fórmula empírica $[B_nH_n]^x$, donant lloc a compostos neutres o aniònics, els quals són diamagnètics i incoloros. Els borans són majoritàriament tòxics i no es troben de forma natural en la terra. Molts d'ells són pirofòrics, és a dir, es poden oxidar fàcilment a l'aire i ser fins i tot explosius. La principal peculiaritat d'aquest tipus de compostos regeix en la seva estructura electrònica, en la qual destaca la presència d'enllaços de tipus *tres centres-dos electrons* que deriven en estructures polièdriques amb cares triangulars, on cadascun dels vèrtexs està format per una unitat B-H.^{8,9} La substitució d'un o més dels àtoms de bor dels clústers per heteroàtoms com ara bé C, S, P o Al condueix a la generació de la família dels heteroborans.¹⁰ De tots ells, els heteroborans més estudiats són els carborans o carbaborans, en els quals s'ha substituït un o més àtoms de bor per àtoms de carboni.

L'enorme varietat de clústers de borans i heteroborans va requerir la necessitat de classificar-los, i això es va realitzar en funció de la seva estructura i estequiometria, les quals venen determinades segons el nombre de vèrtexs i d'electrons disponibles. D'aquesta manera, durant la dècada dels setanta es van proposar 3 grans grups (**Figura 1.1**), els quals segueixen els requeriments electrònics imposats per les anomenades *regles de Wade*.¹¹

- Closo:** Poliedres amb totes les cares tancades i formats per n vèrtexs, que necessiten un total de $2n+2$ electrons per mantenir el clúster unit.
- Nido:** Estructures obertes amb un total de $2n+4$ electrons per mantenir el clúster unit.

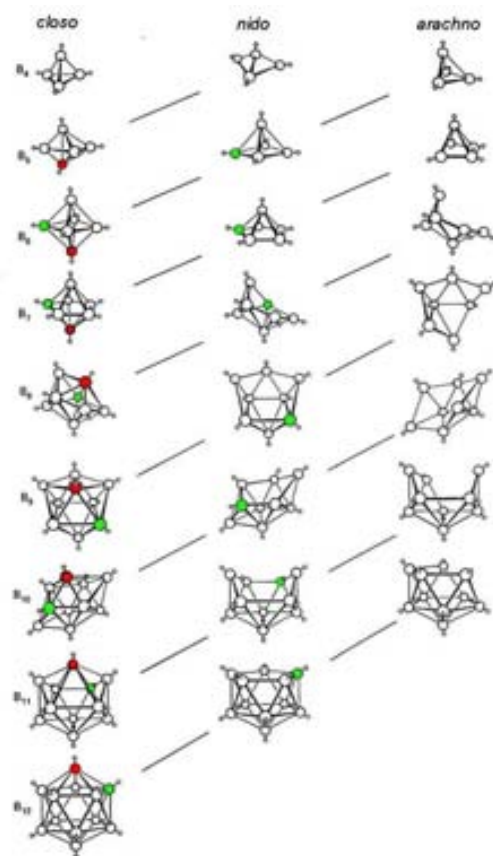


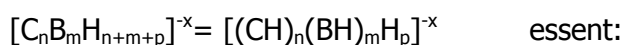
Figura 1.1. Relació estructural entre borans i heteroborans de tipus *closo*, *nido* i *arachno*.¹²

- iii. *Arachno*: Estructures encara més obertes que necessiten un total de $2n+6$ electrons per mantenir el clúster cohesionat.

Anys després apareixeria un nou gran grup, el dels clústers de tipus *hypho*, que segueixen la mateixa tendència en la sèrie perdent un nou vèrtex d'una cara d'un clúster *arachno* i necessiten de $2n+8$ electrons per cohesionar el clúster, i dels quals només existeixen exemples en forma d'adductes.^{12,13} Apart dels quatre grans grups mencionats, també s'han d'afegir dos grups molt més escassos en número en aquesta classificació: els *hypercloso*, de fórmula empírica B_nH_n i neutres que solen formar deltaedres deformats,¹⁴ i els *conjuncto*, que són dos o més borans de qualsevol tipus units per al menys 1 vèrtex, resultant en estructures altament complexes i no molt estables.¹⁵

En tots els clústers de borans, cada vèrtex B-H aporta 2 electrons al clúster, provinents de l'àtom de bor, ja que l'altre electró del bor i l'únic electró de l'hidrogen s'utilitza per l'enllaç B-H. En el cas concret dels carborans, cada vèrtex C-H o C-R aporta 3 electrons al clúster, provinents de l'àtom de carboni. A més, en cas de que el clúster tingui H_{pontals} , cadascun d'aquests aporta un electró al clúster.

Ja dintre del territori dels **carborans**, els més coneguts i estudiats són aquells en els quals dos àtoms de bor han sigut substituïts per dos àtoms de carboni, formant la família dels dicarba-*closo*-dodecaborans. La síntesi del 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà es duu a terme a partir del *nido*-decaborà ($B_{10}H_{14}$) i de derivats acetilènics en presència d'una base de Lewis (CH_3CN , Et_2S , Et_3N).¹⁶ La fórmula empírica d'aquests compostos és la següent:



n = n° d'àtoms de carboni en els vèrtexs del clúster.

m = n° d'àtoms de bor en els vèrtexs del clúster.

p = n° d'àtoms d'hidrogen pontal.

Segons la disposició relativa dels àtoms de carboni en el clúster, tenim 3 isòmers posicionals diferents: L'1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà o *orto*-carborà, on els àtoms de carboni estan en posicions adjacents, l'1,7-dicarba-*closo*-dodecaborà o *meta*-carborà, on els àtoms de carboni es troben separats per un àtom de bor i l'1,12-dicarba-*closo*-dodecaborà o *para*-carborà, en el qual els dos àtoms de carboni es troben separats per dos àtoms de bor (**Figura 1.2**).

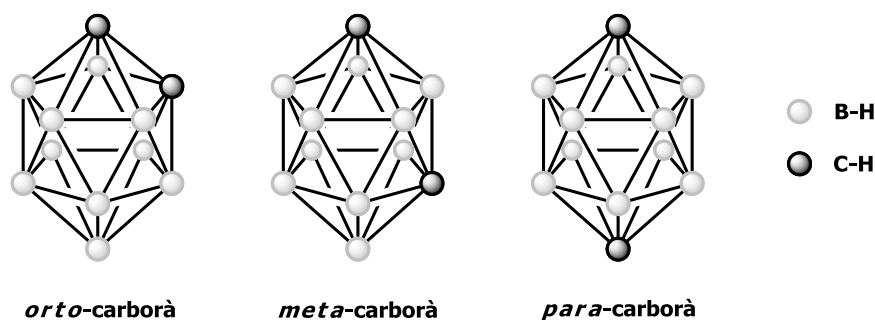


Figura 1.2. Estructura dels isòmers del dicarba-*closo*-dodecaborà

1.2.2. Reactivitat dels carborans

Els tres isòmers del dicarba-*closo*-dodecaborà presenten una elevada estabilitat química enfront d'agents oxidants i àcids deguda a la deslocalització electrònica en tot l'esquelet icosaèdric del clúster, un marcat caràcter electroacceptor,¹⁷ i una elevada resistència tèrmica, tot i que l'*orto*-carborà isomeritza en atmosfera inert a *meta*-carborà a temperatures superiors als 460 °C i aquest isomeritza finalment a *para*-carborà al voltant dels 700 °C, el qual és l'isòmer més estable termodinàmicament.^{10c}

Però el que fa que la química de l'*o*-carborà sigui la més extensa i estudiada dels carborans és la gran versatilitat química que ofereix el clúster, ja que la reactivitat dels seus vèrtexs C-H és marcadament diferent de la dels B-H degut a la diferència d'electronegativitats entre els àtoms de carboni i de bor (C=2,5 i B=2,0, segons l'escala de Pauling) enfront dels àtoms d'hidrogen (H=2,2). Per aquest motiu, els hidrògens units als carbonis del clúster són àcids i es poden eliminar amb una base forta com ara bé el *n*-BuLi o el NaH per donar lloc a la seva corresponent sal alcalina, la qual és molt nucleòfila i pot reaccionar amb diferents electròfils orgànics, completant la substitució. D'aquesta manera, s'han obtingut múltiples derivats de l'*o*-carborà amb una gran varietat d'elements com C,^{10,18} P,¹⁹ S,²⁰ Se,²¹ Si,²² entre d'altres.

Pel que respecta als vèrtexs B-H, es poden evidenciar diferents reactivitats segons la seva posició respecte els àtoms de carboni. Els bors que estan directament units als dos àtoms de carboni, en les posicions 3 i 6 (**Figura 1.3**), són més empobrits electrònicament que la resta, ja que la diferència d'electronegativitat entre el carboni i el bor provoca una polarització de l'enllaç C-B i deixa una densitat de càrrega positiva sobre l'àtom de bor. D'aquesta manera, els bors 3 i 6 poden reaccionar amb nucleòfils forts com l'ió etòxid o metòxid donant lloc a la que es coneix com a *degradació parcial*

o decapitació del clúster, en la qual es perd un fragment B^+ , obtenint-se l'anió 7,8-dicarba-*nido*-undecaborat (-1), $[C_2B_9H_{12}]^-$.²³ Aquesta espècie es caracteritza per la presència d'un hidrogen *pontal*, el qual està situat sobre la cara oberta pentagonal formada per C_2B_3 (**Figura 1.3**). Per la seva banda, els altres vuit àtoms de bor del clúster *closo*, especialment els que ocupen les posicions 8, 9, 10 i 12, són els més enriquits electrònicament i poden tenir reaccions de substitució electrofílica,²⁴ alquilacions,²⁵ sulfhidrilacions²⁶ i metal·lacions.²⁷

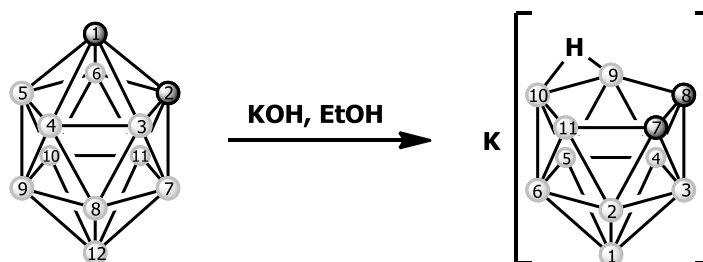


Figura 1.3. Degradació parcial del clúster *orto*-carborà i obtenció de l'anió 7,8-dicarba-*nido*-undecaborat (-1). L'enumeració dels clústers està basada en les normes de la I.U.P.A.C.

L'hidrogen pontal de l'anió 7,8-dicarba-*nido*-undecaborat (-1) és suficientment àcid com per poder ser extret per un base forta com el *n*-BuLi, el NaH o el $K[tBuO]$ formant-se el dianió dicarballur $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$ (**Figura 1.4**).²⁸ El dicarballur és una espècie comparable estructural i electrònicament a l'anió ciclopentadienur, ja que aporta 6 electrons a un metall de transició (Fe, Co, Ni,...) per coordinar-lo de forma penta-*hapto* (η^5) i formar els anomenats metal·lacarborans.²⁹ La diferència està en que el dicarballur és un dianió i per tant pot estabilitzar millor a metalls amb estats d'oxidació més alts, com per exemple el Co (III) en el cas de l'anió cobalto-bis(dicarballur) o *cosane*, $[3,3'-Co(C_2B_9H_{11})_2]^-$ (**Figura 1.4**).

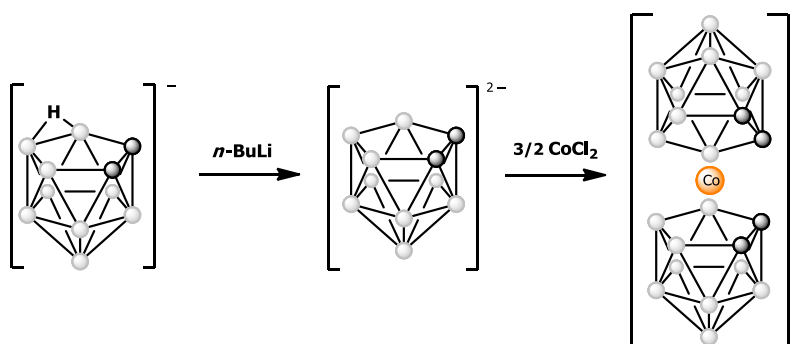


Figura 1.4. Síntesi de l'anió cobalto-bis(dicarballur), $[3,3'-Co(C_2B_9H_{11})_2]^-$, a partir del dicarballur.

1.2.3. Aplicacions dels clústers de bor

Un dels camps on tenen més presència els borans és en biomedicina.³⁰ Dins d'aquest camp, una de les aplicacions més importants dels borans és l'anomenada teràpia de captura de neutrons o *BNCT* (*Boron Neutron Capture Therapy*) contra el càncer.³¹ Aquesta teràpia no-invasiva es basa en la injecció de compostos amb un alt percentatge d'isòtop ^{10}B per molècula en la zona tumoral, irradiant-los amb neutrons epitàrmics de forma que per fissió s'alliberen partícules α , les quals provoquen la mort de les cèl·lules tumorals del seu voltant. També dins del mateix camp, és ben conegut l'ús de clústers iodats com a agents de contrast en Raigs X,³² en sistemes d'alliberació controlada de fàrmacs (*drug delivery*),³³ o la utilització de derivats del *cosane* com a inhibidors de proteïnes com la proteassa del VIH.³⁴

Pel que respecta a la recerca de nous materials, s'han estudiat com a compostos amb propietats òptiques no-lineals,³⁵ cristalls líquids,³⁶ polímers de flama retardant,³⁷ polímers conductors,³⁸ polímers i materials híbrids de tipus siloxà i precursors ceràmics,³⁹ sensors d'intercanvi de ions,⁴⁰ sensors selectius d'antibiòtics i aminoàcids quirals,⁴¹ microelectrodes,⁴² líquids iònics,⁴³ enginyeria cristal·lina⁴⁴ i en la modificació de *wafers* de silici, nanopartícules i monocapes d'or.⁴⁵

És conegut l'ús de carborans com a superàcids sòlids, com per exemple el $\text{H}(\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11})$, el qual és un milió de vegades més fort que l'àcid sulfúric degut a l'alta estabilitat de l'anió $[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$.⁴⁶ De fet, és l'únic àcid conegut que és capaç de protonar al full·lerè sense descomposar-lo.⁴⁷

També és important l'ús de metal·lacarborans de tipus *sandvitx* per a extracció de radionúclids ($^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{152}\text{Eu}^{3+}$) de les aigües residuals en centrals nuclears amb una excel·lent selectivitat.⁴⁸ En catàlisi, s'han usat per a diversos tipus de reaccions orgàniques com hidrogenació d'olefines,⁴⁹ hidrosililació,⁵⁰ ciclopropanació,⁵¹ addició de Kharasch,⁵² o en polimerització d'alquens.⁵³

1.3. Els dendrímers.

1.3.1. Definició, història i característiques generals.

Els dendrímers són macromolècules amb una morfologia esfèrica tridimensional, de dimensions controlades, idealment monodisperses i amb una estructura ramificada ben definida,⁵⁴ contràriament dels polímers ramificats, que presenten una alta polidispersió degut a la seva metodologia sintètica aleatòria.

La química dels dendrímers es va iniciar a finals de la dècada dels anys setanta, quan l'equip d'investigadors dirigit pel químic alemany F. Vögtle varen descriure per primer cop la síntesi *en cascada* d'uns novedosos polímers basats en poliamides ramificades acícliques.⁵⁵ Poc després, R. G. Denkewalter i col·laboradors van patentar per primer cop la síntesi de derivats ramificats de la polilisina.⁵⁶ Però el concepte de *dendrimer* no va ser utilitzat fins mitjans dels vuitanta, quan el nord-americà D. A. Tomalia va publicar la síntesi de la que seria, probablement, la família de dendrímers més coneguda fins ara, la de les poli(amidoamines) o també anomenada PAMAM.⁵⁷

L'aplicació del terme *dendrimer* a aquest nou tipus de macromolècules es deu principalment a la seva estructura particular i prové del grec *dendra* (arbre) i *meros* (part). Alguns dels sinònims amb els que també es coneix als dendrímers són els termes *arborol* o *molècules de cascada*, introduïts al 1985 per G. Newkome,⁵⁸ referint-se als passos necessaris per la síntesi i creixement d'aquestes macromolècules.

L'estructura del dendrímer es divideix en 3 regions principals (**Figura 1.5**):⁵⁹

- i. Core o nucli: És el centre del dendrímer a partir del qual surten les diferents branques.
- ii. Grups Focals: Unitats que es van repetint al llarg del dendrímer en el qual es ramifiquen donant lloc a diferents *generacions* (G1, G2,...) i a cavitats internes que poden ser utilitzades per a "encapsular" fàrmacs o altres compostos.

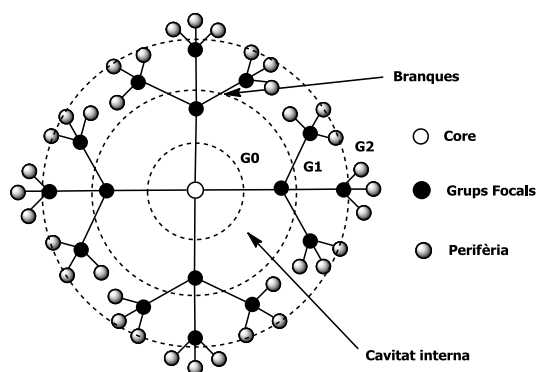


Figura 1.5. Estructura d'un dendrímer de segona generació (G2).

- iii. Perifèria: És la part superficial del dendrímer on es troben els grups funcionals que finalment definiran les seves propietats finals (reactivitat, solubilitat, comportament tèrmic, etc...).

Els dendrímers es basen en diferents capes o *generacions*, de forma que el nucli es considera com la generació zero (G0) i a partir d'allà van creixent a través de les branques. Cada grup focal que hi ha entre la perifèria i el nucli determina el número de generacions del dendrímer. A mesura que creixen el número de generacions, l'impediment estèric és fa més present degut al gran número de branques que hi ha a la superfície, el que provoca que la macromolècula vagi adquirint una forma globular.^{58,60} Quan s'arriba a un límit en el qual el creixement del dendrímer en una nova generació deriva en defectes estructurals, de forma que es perd la monodispersió, succeeix el fenomen anomenat *Gennes dense-packing phenomenon*.⁶¹

1.3.2. Síntesi dels dendrímers.

Existeixen diverses possibles estratègies per a la síntesi de dendrímers, tot i que usualment s'empra una combinació de les dues.⁶²

- i. Mètode Divergent: La síntesi comença des del *core* i es fa créixer fent reaccionar els grups funcionals d'aquest amb monòmers, de forma que tindrem un dendrímer amb grups perifèrics no actius pel creixement. Aquests grups s'han d'activar mitjançant reaccions que condueixin a un dendrímer amb unes funcionalitats similars a les del *core* de partida per a poder continuar creixent en reaccions successives.^{55,56,57,58,63} La principal avantatge d'aquest mètode radica en l'obtenció de dendrímers amb un número major de generacions, però el gran desavantatge d'aquest mètode és que en cada pas de la reacció s'ha de conseguir la funcionalització completa per a evitar defectes en l'estructura quan es faci el creixement del dendrímer. A més, la purificació sol ser molt més complexa degut a que la mida entre un dendrímer complet i un d'imperfecte és pràcticament el mateix (**Figura 1.6 a**).
- ii. Mètode Convergent: És l'oposat al mètode anterior, ja que es comença el dendrímer des de la perifèria cap a l'interior. Es formen molècules hiperramificades o *dendrons*, que tenen una posició sense reaccionar fins arribar a una determinada generació on s'activa aquesta posició fent-la reaccionar amb un nucli multi funcional, donant el dendrímer desitjat.⁶⁴ L'avantatge del mètode convergent és que la seva facilitat en la purificació és molt més gran, resultant en dendrímers

més monodispersos, però amb la contrapartida de què només es poden obtenir dendrímers de curta generació degut als efectes estèrics provocats al voltant del nucli (**Figura 1.6 b**).

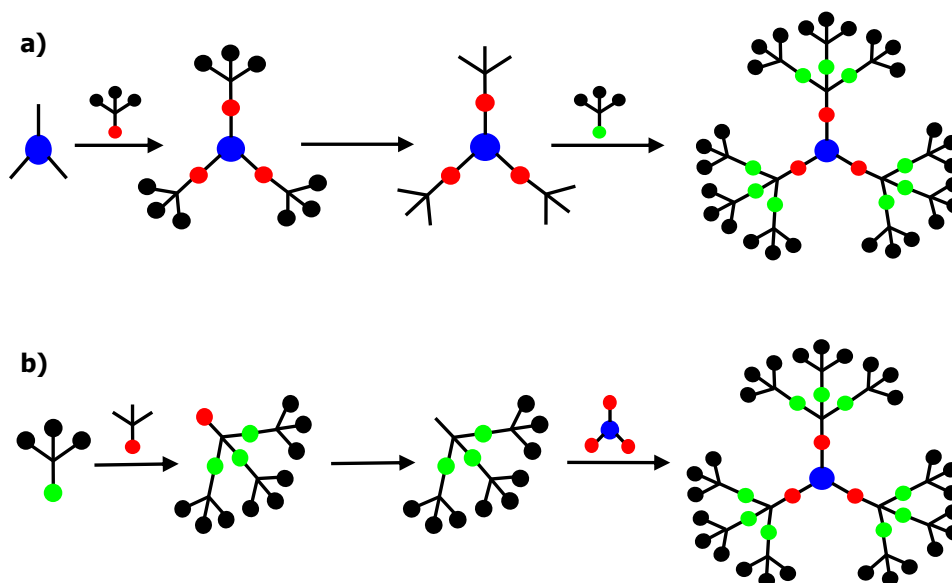


Figura 1.6. Mètodes principals de síntesi de dendrímers.

Clàssicament, els dendrímers han sigut sintetitzats mitjançant diferents tipus de reaccions com hidrosililacions,⁶⁵ addicions de Michael,⁶⁶ metàtesi olefínica,⁶⁷ entre d'altres, mentre que en l'actualitat hi ha una forta tendència a utilitzar reaccions típiques de l'anomenada *click chemistry*, tant per la seva facilitat d'unir diferents peces entre sí com per la seva fàcil purificació. Alguns exemples d'aquest tipus de química aplicada als dendrímers són les reaccions de Diels-Alder,⁶⁸ les reaccions tiol-í,⁶⁹ o les reaccions azida-alquí.⁷⁰

Existeixen moltes classes de dendrímers, però en les properes seccions només es descriuran aquelles classes que han sigut utilitzades en aquest treball.

1.3.3. Dendrímers de tipus carbosilà i siloxà.

Els dendrímers de carbosilà són aquells dendrímers on el nucli i totes les branques i grups focals que hi ha entre ell i la superfície estan compostes principalment per carboni, hidrogen i silici.⁷¹ Aquests dendrímers són molt estables cinètica i termodinàmicament, donada l'alta energia de dissociació de l'enllaç Si-C, 306 KJ/mol, la qual és molt similar a la de l'enllaç C-C (345 KJ/mol),⁷² i a la baixa polaritat

del mateix.⁷³ Entre 1992 i 1993, els químics Van Der Made,⁷⁴ Roovers,⁷⁵ i Muzafarov⁷⁶ varen ser els primers en publicar la síntesi de dendrímers de diverses generacions amb un esquelet de tipus carbosilà. D'ençà, la seva síntesi s'ha anat estenent durant les dues últimes dècades degut a que el silici permet dur a terme tot una sèrie de reaccions adequades i ben conegudes gràcies a la seva excel·lent reactivitat, ja que se li atribueix un marcat caràcter electrofílic.⁷⁷ La majoria d'aquests dendrímers es sintetitzen mitjançant el mètode divergent en dos passos (**Figura 1.7**):⁷⁸

- 1) Hidrosililació d'alquens amb clorosilans, catalitzada per un metall de transició.
- 2) Alquenilació amb reactius de Grignard.

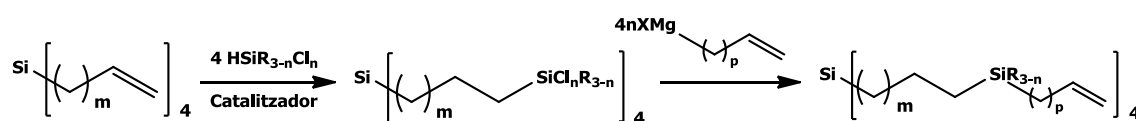


Figura 1.7. Síntesi divergent d'un dendrímer de tipus carbosilà.

El nostre grup té una experiència rellevant dins dels dendrímers de carbosilà, ja que s'ha utilitzat el mètode divergent a partir de nuclis de tetravinil i tetraal·lilsilà per sintetitzar dendrímers de carbosilà de diferents generacions funcionalitzats a la perifèria tant amb carborans com amb metal·lacarborans per a obtenir macromolècules amb un alt contingut en bor.^{79,80}

Pel que respecta als dendrímers de tipus siloxà, són dendrímers formats principalment per carboni, hidrogen, silici i oxigen. En aquest cas, l'enllaç Si-O és el que predomina en el dendrímer degut a la facilitat amb la que es pot generar.⁸¹ Aquests dendrímers van néixer al 1989 quan el rus A. M. Muzafarov va publicar un article on s'obtenia un dendrímer amb una estructura tipus siloxà a partir del triclorometilsilà.⁸² De tots els siloxans coneguts, en aquest treball només es parlarà sobre aquells siloxans que contenen un nucli que respon a la fórmula $(\text{R-SiO}_{1.5})_n$, i que són coneguts amb el nom de silsesquioxans o POSS (*Polyhedral Oligomeric Soluble Silsesquioxanes*).⁸³ De tots els POSS, l'octasilsesquioxà o T_8 és el més utilitzat, ja que la seva estructura en forma de cub, on els àtoms de silici ocupen els vuit vèrtexs i els àtoms d'oxigen ocupen els centres de les dotze arestes, posseeix una gran estabilitat

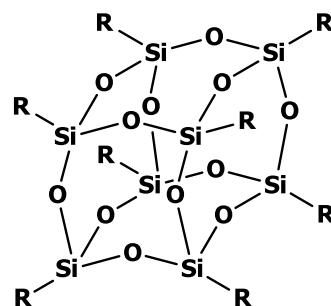


Figura 1.8. Silsesquioxà T_8 - R_8 .

tèrmica i fotoquímica (**Figura 1.8**).⁸⁴ A partir d'aquí, segons el grup funcional R que està unit a cada àtom de silici del T₈, podem seguir diferents tipus de reaccions per a la formació de nous silsesquioxans funcionalitzats, com hidrosililacions,⁸⁵ reaccions d'acoblament amb reactius de Grignard,⁸⁶ metàtesi olefínica,⁸⁷ reaccions d'acoblament C-C tipus Heck,⁸⁸ entre moltes d'altres.

1.3.4. Dendrímers de tipus poli(aril-èter).

La química dels dendrímers de tipus poli(aril-èter) va néixer al 1990, quan el químic francès J. M. J. Fréchet va introduir per primera vegada el concepte de ruta de síntesi convergent de dendrímers.⁶³ Des d'ençà, la química d'aquest tipus de dendrímers ha esdevingut important degut a la seva facilitat sintètica i de purificació i a la seva alta estabilitat.⁸⁹ La síntesi d'aquest tipus de dendrímers succeeix bàsicament en tres passos principals: ^{63,90}

- 1) Síntesi d'un dendró adequat amb un grup funcional per al següent pas de reacció, idealment un alcohol primari.
- 2) Substitució de l'alcohol per un halur, de manera que s'activa el dendró.
- 3) Funcionalització del nucli, donant com a resultat el dendrímer polieterat aromàtic.

1.3.5. Dendrímers que contenen clústers de bor.

A pesar del gran desenvolupament que ha tingut el camp dels dendrímers en les últimes dècades, no es coneixen massa exemples de dendrímers que contenen clústers de bor. No va ser fins a principis dels noranta quan Y. Yamamoto va publicar la primera síntesi de polialcohols en forma de cascada funcionalitzats amb l'*orto*-carborà.⁹¹ Des d'ençà, l'objectiu principal ha estat intentar aconseguir estructures dendrimèriques amb un alt contingut en bor, les quals fossin solubles en medis polars, biocompatibles i biodegradables, amb la finalitat d'usar-los en la teràpia contra el càncer mitjançant BNCT.⁹² Alguns d'aquests dendrímers amb clústers de bor han estat sintetitzats utilitzant dendrímers ben coneguts com del tipus PAMAM, polilisina, o polièster.⁹³

Així, en els darrers anys, el nostre grup de recerca ha estat treballant en la síntesi de nous dendrímers amb el mateix objectiu, i s'han obtingut diferents tipus de dendrímers amb carborans (*closos* i *nidos*) o metal·lacarborans ubicats a la perifèria (**Figura 1.9**).^{79,80,94} Per preparar aquests dendrímers s'han utilitzat plataformes dendrimèriques de tipus carbosilà, silsesquioxà i poli(arilèter).

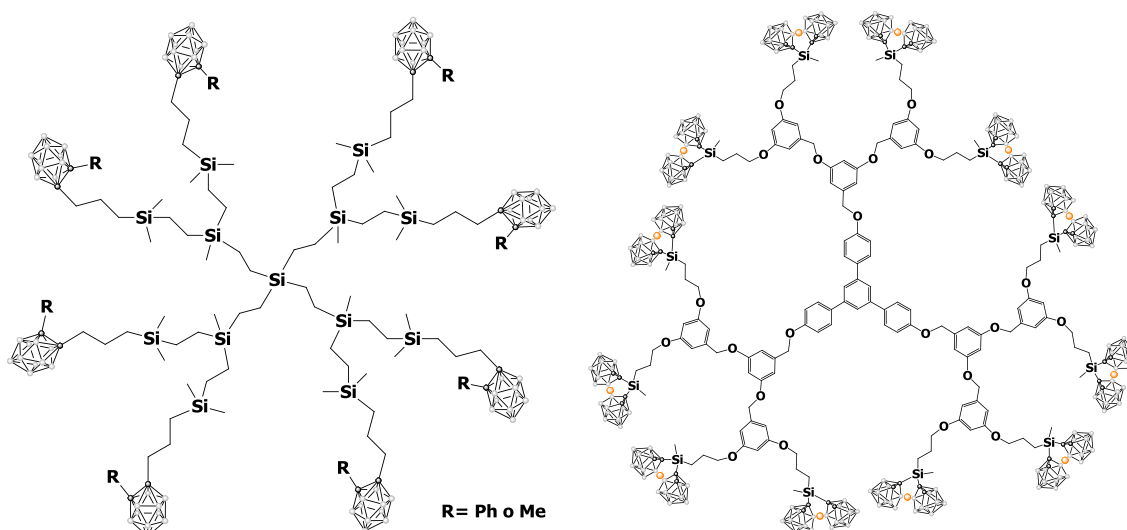


Figura 1.9. Exemples de dendrímers funcionalitzats amb carborà i cobalto-bis(dicarbollur).

1.3.6. Aplicacions dels dendrímers.

Per la seva estructura excepcional, que li dona la capacitat de tenir molts grups funcionals reactius en una sola molècula, a més de la facilitat de modificació de qualsevol de les tres parts que els integren, fa que els dendrímers tinguin un interès molt especial per a aplicacions importants i molt diverses.

Una de les seves aplicacions clàssiques resideix en el camp de la catàlisi, on els *metal·lodendrímers* són especialment efectius.⁹⁵ Aquesta classe de dendrímers es caracteritzen per posseir un metall de transició (Fe, Co, Pd, Pt, etc.) en qualsevol punt de la seva estructura, preferentment en la perifèria, de forma que es pot tenir un control del número de centres catalítics actius.⁹⁶ Algunes de les reaccions catalitzades heterogèniament on intervenen metal·lodendrímers són l'addició de Kharasch,⁹⁷ polimerització d'etilens,⁹⁸ o acoblament de Heck.⁹⁹

En l'actualitat, els principals avenços en l'aplicació de dendrímers s'estan produint en els camps de la química farmacèutica i la biomedicina, on és força estès el seu ús com a transportador de fàrmacs,¹⁰⁰ ja que poden allotjar diferents productes naturals en les seves cavitats, transportador de gens,¹⁰¹ biosensors,¹⁰² microbicides,¹⁰³ agents de contrast,¹⁰⁴ i fins i tot com a substitut de la sang,¹⁰⁵ i en el cas de dendrímers rics en bor, com s'ha comentat abans, per BNCT.⁹²

Altres aplicacions en les quals podem trobar als dendrímers són: cristalls líquids,¹⁰⁶ OLED's,¹⁰⁷ materials elèctro-òptics,¹⁰⁸ o sensors.¹⁰⁹

1.4. Fotoluminiscència i carborans.

Com s'ha descrit en les seccions anteriors, els clústers de carborà s'han utilitzat en múltiples aplicacions per les seves característiques úniques. Però una de les propietats més importants i estudiades durant els darrers cinc anys és la seva influència en processos de **luminiscència**.

La luminiscència és una propietat que presenten alguns materials que consisteix en l'emissió de llum com a conseqüència d'una absorció d'energia no calorífica.¹¹⁰ Si la font energètica utilitzada són fotons provinents de la llum, podem parlar de **fotoluminiscència**, i dins d'aquesta podem distingir entre:

- Fluorescència: És el resultat d'una relaxació electrònica singlet (S_1)- singlet (S_0), amb uns temps de vida al voltant dels nanosegons.
- Fosforescència: És el resultat d'una relaxació electrònica triplet (T_1)- singlet (S_0), amb uns temps de vida que poden anar des de milisegons fins a hores (**Figura 1.10**).

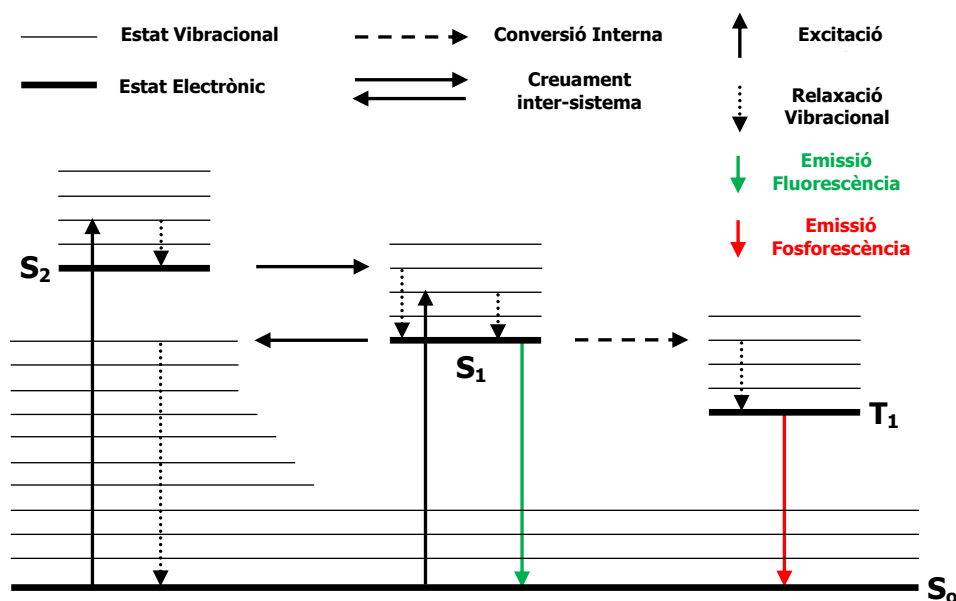


Figura 1.10. Diagrama dels processos de fotoluminiscència.

Existeix una gran quantitat de materials fotoluminiscent coneguts, i molts d'ells s'han utilitzat en diversos tipus d'aplicacions com en sensors d'ions,¹¹¹ marcadors cel·lulars,¹¹² radio imatge,¹¹³ o OLED's.¹¹⁴

S'ha demostrat mitjançant diversos estudis que els carborans, per sí mateixos, no presenten fotoluminiscència en dissolució a temperatura ambient, sinó que s'ha de baixar fins a 77 K per a observar una emissió blau-verda en forma de fosforescència.¹¹⁵ Però com el seu ús com a *building blocks* per a ancorar en sistemes dendrimèrics, porfirines i altres estructures ha esdevingut important principalment per la seva aplicació en ciència de materials i medicina, ha sigut molt útil, i al mateix temps interessant, estudiar l'efecte estructural i electrònic que tenen els carborans en les propietats òptiques d'aquestes molècules.¹¹⁶

En els primers estudis sobre la influència del carborà en les propietats òptiques de les molècules, es donava per fet que el seu paper era únicament estructural, ja que la seva inclusió en aquestes afavoria altres propietats, com ara bé la solubilitat en dissolvents orgànics, l'estabilitat tèrmica i fotoquímica, i la seva resistència enfront d'agents oxidants potents.¹¹⁷ Però no varen tardar a aparèixer treballs on s'atribuïa al carborà un efecte electrònic important en les propietats òptiques del compost final, degut principalment al seu caràcter electroacceptor.^{118,119}

Entre els tres isòmers del dicarba-*closo*-dodecaborà s'han estudiat els seus diferents efectes en les propietats òptiques dels compostos finals. S'ha comprovat mitjançant estudis teòrics i electroquímics el seu ordre en quant a capacitat electroacceptora: *orto*- >>> *meta*- > *para*-.^{118,120} Aquestes diferències electròniques entre els diferents isòmers es poden explicar bàsicament per una major deslocalització de la densitat electrònica i a una menor distorsió del clúster segons aquest ordre: *para*- > *meta*- >>> *orto*-.¹²¹ Aquest comportament electrònic particular de l'isòmer *orto*- respecte als seus dos isòmers, deriva en propietats fotoluminiscentes molt diverses, tal i com ha sigut demostrat recentment per S. O. Kang i col·laboradors,¹²² i per N. S. Hosmane i col·laboradors.¹²³ El clúster *orto*- provoca una inhibició de la fluorescència o *quenching* d'un fluoròfor sempre i quan estigui directament enllaçat a ell, mentre que els seus anàlegs *meta*- i *para*- exhibeixen una emissió de fluorescència gairebé 100 vegades superior. Aquests diferents comportaments entre els isòmers de carborà, també han sigut posats de manifest en la seva influència en les propietats òptiques d'alguns polímers altament conjugats (**Figura 1.11**).^{124,125} La inclusió dels clústers en els seus esquelets no només aportaven propietats físico-químiques noves, sinó que també provocaven fenòmens d'emissió induïda per agregació (*AIE* en anglès), els quals augmentaven la intensitat de fluorescència dels polímers d'una forma molt significativa.¹²⁴

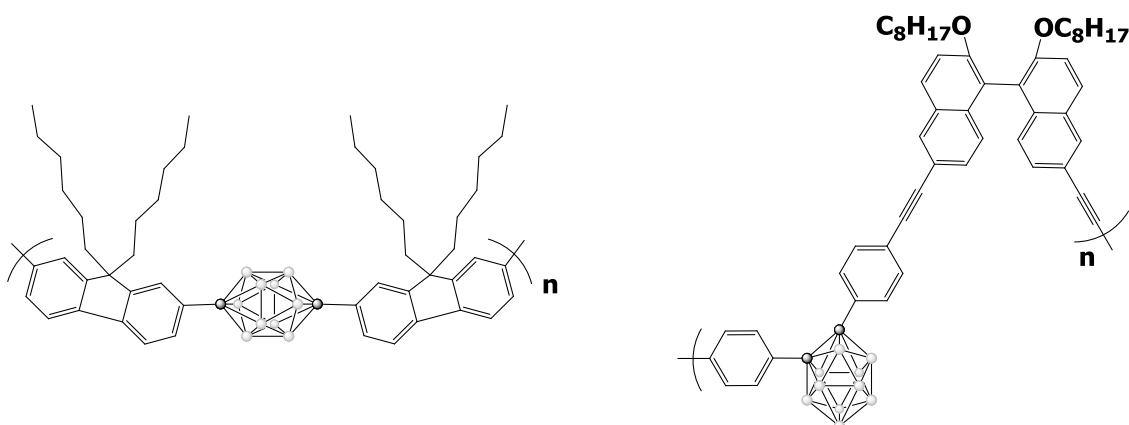


Figura 1.11. Exemples de polímers amb carborans.

Per una altra banda, s'ha posat de manifest la importància de la naturalesa del clúster d'*o*-carborà en les propietats òptiques de la macromolècula. És a dir, de si el clúster és de tipus *closo*, i per tant un clúster electrònicament neutre i amb un caràcter electroacceptor, o *nido*, en el qual el clúster es de naturalesa aniònica i per tant, és un bon electrodonador (**Figura 1.12**).^{90,116b,126}

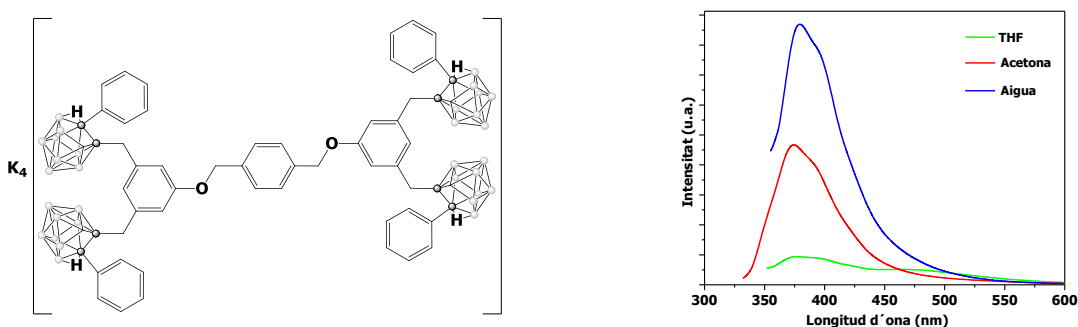


Figura 1.12. Derivat de tipus aril-èter amb 4 clústers *nido* i el seu espectre d'emissió en diferents dissolvents

Per últim, s'han descrit diferents tipus de metal·lacarborans als quals se'ls hi ha realitzat un estudi detallat del seu comportament fotoluminiscent. En aquest cas, es poden diferenciar dos tipus de compostos:

- i) Metal·lacarborans amb fragments metall·ligand *exo*-polièdrics: On el metall no es troba dins de l'estructura del clúster. S'han descrit múltiples exemples amb metalls de transició com Fe,¹²⁷ Au,^{120,126b,128} Ag,¹²⁹ Pt,¹³⁰ o Zr.¹³¹
- ii) Metal·lacarborans amb fragments metall·ligand *endo*-polièdrics: El metall es troba dins de l'estructura del clúster. Existeixen exemples amb Ru,¹³² Re,¹³³ i Tc.^{133a}

1.5. Els cristalls líquids.

1.5.1. Què és un cristall líquid? Definició, classificació i aplicacions.

El cristall líquid és un tipus d'estat d'agregació de la matèria que presenten alguns materials, amb propietats comunes de la fase líquida i la sòlida. Per exemple, un cristall líquid (CL) pot tenir la fluïdesa i viscositat d'un líquid i presentar una estructura ordenada com un sòlid. La principal característica dels CLs es que són molècules que presenten una alta **anisotropia**, tant en la seva forma com en les seves propietats físiques.¹³⁴ En un CL, les molècules que el formen tenen un nucli rígid, generalment en forma allargada (*calamítics*) o de disc (*discòtics*), i una altra part més flexible, normalment un substituent alquílic de cadena llarga. El descobriment dels CLs data de l'any 1888 i s'atribueix al botànic austríac F. Reinitzer, el qual va observar com a l'escalfar el benzoat de colesteril, va observar que tenia "dos punts diferents de fusió".¹³⁵ Un any després, O. Lehmann va descriure que tenia que haver-hi un nou estat de la matèria intermedi entre la fase sòlida i la líquida.¹³⁶

Existeixen diferents fases de CL o *mesofases*,¹³⁷ i es classifiquen en dos grups principals depenent dels factors que afecten a la correlació orientacional de les seves molècules, també anomenades *mesògens* o *grups mesogènics*.¹³⁸

1. Termotròpiques: L'ordre dels seus components es veu afectat per la temperatura. Es poden classificar tant per la seva forma o pels diferents tipus de subfases segons la seva orientació en l'espai (**Figura 1.13**):
 - (i) Fase Nemàtica (N): Les molècules no tenen cap ordre posicional però estan orientades en la mateixa direcció (vector *director n*).
 - (ii) Fases Esmèctiques (Sm): Les molècules presenten un ordre posicional, ordenant-se en capes ben definides i en una mateixa direcció. N'hi han de molts tipus, com l'esmèctica A (SmA), esmèctica C (SmC), etc.
 - (iii) Fase Quiral Nemàtica o Colestèrica (N*): Composada per molècules quirals en plans paral·lels on les molècules estan alineades com en la fase Nemàtica, descrivint una estructura final en forma d'hèlix.
 - (iv) Fases *Blue* (BP): Apareixen sempre entre la fase nemàtica quiral i la *isotròpica* (líquida). Tenen una estructura tridimensional cúbica amb defectes.
 - (v) Fase Discòtica: Molècules en forma de disc, orientant-se de forma columnar.
2. Liotròpiques: Tenen dos o més components diferents, on el seu ordre es veu afectat per la concentració. Hi han subfases hexagonals, cúbiques, lamel·lars, etc.

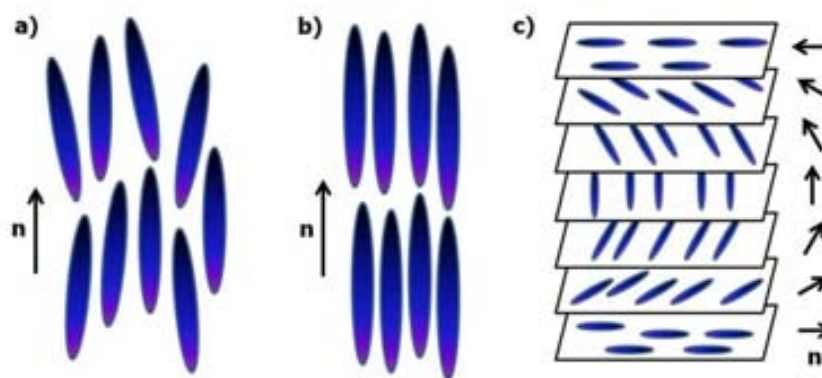


Figura 1.13. Organització molecular de les fases a) nemàtica, b) esmèctica A i c) colestèrica.

Degut a la seva naturalesa anisòtropa, els CLs posseeixen propietats òptiques molt particulars que els han dut a ser coneguts per a tota la societat per la seva aplicació en pantalles de dispositius electrònics tals com televisors, monitors d'ordinador, rellotges, etc.¹³⁹ A més, s'han descrit aplicacions en termòmetres,¹⁴⁰ semiconductors,¹⁴¹ làsers,¹⁴² nanopartícules,¹⁴³ entre d'altres.

1.5.2. Cristalls líquids amb carborans.

Fins aquesta data, s'han descrit uns 200 exemples de CLs amb derivats del dicarba-*closo*-dodecaborà, quasi tots ells sintetitzats pel grup del professor polonès P. Kaszynski.^{36,144} En la majoria d'ells s'ha utilitzat el *para*-carborà degut principalment a la seva simetria, la qual afavoreix la formació de molècules lineals allargades quan es fa la disubstitució en els dos àtoms de carboni del clúster, fet que facilita l'obtenció de CLs calamítics (**Figura 1.14**).¹⁴⁵ La majoria de mesògens amb *para*-carborà presenten fases nemàtiques, excepte en els casos on s'incorporen grups alquílics terminals amb àtoms de fluor, els quals indueixen a la formació de fases esmèctiques.¹⁴⁶ Aprofitant la seva forma més allargada, també s'han dissenyat i obtingut diversos polímers mesogènics amb clústers de *para*-carborà en el seu esquelet.¹⁴⁷

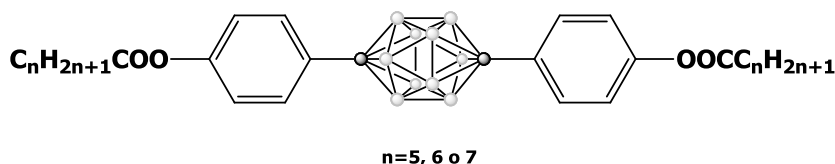


Figura 1.14. Exemple de mesògen calamític basat en *para*-carborà.

La resta dels CLs descrits amb dicarba-*closo*-dodecaborà han sigut amb *meta*-carborà, els quals formen mesògens del tipus *bent-core*, on l'angle que formen els dos substituents del clúster *meta*- és d'aproximadament 120°, afavorint la formació de fases lamel·lars (**Figura 1.15**).¹⁴⁸

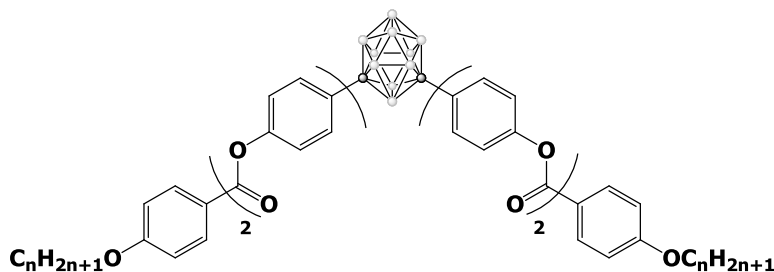


Figura 1.15. Mesògen tipus *bent-core* basat en *meta*-carborà.

Pel que respecta a l'isòmer *orto*-carborà, no s'ha trobat cap exemple en la literatura de CLs que continguin aquest clúster en la seva estructura, per tant, en aquest treball es presentaran els primers exemples de mesògens que integren clústers d'*orto*-carborà.

1.6. Bibliografia

1. J. L. Gay-Lussac, L. J. Thénard, *Annales de chimie*, **1808**, 68, 169.
2. H. Davy, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **1809**, 99, 39.
3. J. J. Berzelius, *Annalen der Physik und Chemie*, **1824**, 78, 113.
4. A. Stock, C. Massanez, *Chem. Ber.*, **1912**, 45, 3539.
5. D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
6. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1976/lipscomb-lecture.pdf.
7. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1979/brown-lecture.pdf.
8. W. H. Eberhardt, B. Crawford, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 989.
9. R. E. Dickerson, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **1957**, 27, 212.
10. a) R. N. Grimes, *Carboranes 2nd Ed.*, Academic Press London, **2011**. b) G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Carboranes, metallocarboranes and heterocarboranes*, Comprehensive Organometallic Chemistry, **1982**, 1, 411; c) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 1; d) R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 1.
11. a) D. M. P. Mingos, *Nature (Phy. Science)*, **1972**, 236, 99; b) R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1974; c) R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 210; d) K. Wade, *Chem. Commun.*, **1971**, 792.
12. R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 9, 446.
13. M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 2243.
14. M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1664.
15. a) R. Gopalan, *Inorganic Chemistry for Undergraduates*, Universities Press, **2009**, 319; b) M. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 657, 273.
16. a) M. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N. N. Schwartz, M. S. Cohen, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1111; b) T. L. Heying, J. W. Ager, S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1089.
17. a) V. I. Bregadze, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 209; b) G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams, *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, Wiley, New York, **1991**.
18. J. F. Valliant, K. J. Guenther, A. S. King, P. Morel, P. Schaffer, O. O. Sogbein, K. A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 232, 173.
19. a) R. Núñez, P. Farràs, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1270; b) Y.-J. Lee, J.-D. Lee, S.-J. Kim, S. Keum, J. Ko, I.-H. Suh, M. Cheong, S. O. Kang, *Organometallics*, **2004**, 23, 203; c) H. Wang, H.-W. Li, Z. Xie, *Organometallics*, **2004**, 23, 875; d) F. Teixidor, R. Núñez, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2587; e) F. Teixidor, R. Núñez, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 4290.
20. a) A. Laromaine, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, C. Viñas, R. Vespalec, H. Horakova, *Dalton Trans.*, **2008**, 345; b) F. Teixidor, A. Laromaine, R. Kivekäs, R. Sillanpää, R. Benakki, B. Grüner, C. Viñas, *Dalton Trans.*, **2005**, 1785; c) A. S. Batsanov, M. A. Fox, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, R. Kivekäs, A. Laromaine, R. Sillanpää, C. Viñas, K. Wade, *Dalton Trans.*, **2004**, 3822; d) F. Teixidor, C. Viñas, R. Benakki, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 1719; e) C. Viñas, R. Benakki, F. Teixidor, J. Casabó, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 3844; f) F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Casabó, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2645.
21. a) B. Wrackmeyer, Z. G. Hernandez, R. Kempe, M. Herberhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 851; b) A. Laromaine, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, M. Arca, V. Lippolis, E. Crespo, C. Viñas, *Dalton Trans.*, **2006**, 5240; c) S. Canales, O. Crespo, M. C.

- Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, P. Romero, *Dalton Trans.*, **2003**, 4525; d) M. Herberhold, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 1627.
- 22.** a) Y. M. Wang, N. Y. Fu, S. H. Chang, H. K. Lee, H. N. C. Wong, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 8586; b) Y. J. Lee, J. D. Lee, S. J. Kim, B. W. Yoo, J. Ko, I. H. Suh, M. Cheong, S. O. Kang, *Organometallics*, **2004**, 23, 490; c) S. O. Kang, J. Lee, J. Ko, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 231, 47; d) Y. Wang, H. Wang, H. W. Li, Z. Xie, *Organometallics*, **2002**, 21, 3311; e) R. Kivekäs, A. Romerosa, C. Viñas, *Acta. Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **1994**, C50, 638.
- 23.** a) 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; b) R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1642.
- 24.** F. Teixidor, G. Barberà, A. Vaca, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Oliva, C. Viñas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10158.
- 25.** S. Dunn, G. M. Rosair, R. L. Thomas, A. S. Weller, A. J. Welch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 645.
- 26.** S. J. Plešek, S. Hermánek, *Chem. Ind.*, **1977**, 360.
- 27.** V. I. Bregadze, A. Y. Usiatinsky, N. N. Godovikov, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 292, 75.
- 28.** a) C. Viñas, J. Pedrajas, J. Bertrán, F. Teixidor, R. Kivekas, R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2482; b) 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.
- 29.** a) R. Núñez, O. Tutusaus, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekas, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 5637; b) J. G. Planas, C. Viñas, F. Teixidor, M. E. Light, M. B. Hursthouse, H. R. Ogilvie, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4193; c) F. Teixidor, C. Viñas, "Product subclass 40: Carboranes, and metallacarboranes", *Science of Synthesis*, eds.; D.S. Kaufmann, D.S. Matteson, Georg Thieme, Stuttgart, **2005**, 6, 1235; d) S. Tomlinson, C. Zheng, N. S. Hosmane, J. Yang, Y. Wang, H. Zhang, T. G. Gray, T. Demissie, J. A. Maguire, F. Baumann, A. Klein, B. Sarkar, W. Kaim, W. N. Lipscomb, *Organometallics*, **2005**, 24, 2177; e) O. Tutusaus, R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor, I. Mata, E. Molins, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6067; f) I. Rojo, F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 5376; g) M. Hawthorne, J. Zink, J. Skelton, M. Bayer, C. Liu, E. Livshits, R. Baer, D. Neuhauser, *Science*, **2004**, 303, 1849; h) M. Hata, J. A. Kautz, X. L. Lu, T. D. McGrath, F. G. A. Stone, *Organometallics*, **2004**, 23, 3590; i) F. Teixidor, J. Pedrajas, I. Rojo, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, I. Sivaev, V. Bregadze, S. Sjöberg, *Organometallics*, **2003**, 22, 3414.
- 30.** a) Z. J. Lesnikowski, *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed. N.S. Hosmane), CRC Press, Boca Raton, **2012**, 3; b) H. Nakamura, *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed. N.S. Hosmane), CRC Press, Boca Raton, **2012**, 165; c) V. I. Bregadze, I. B. Sivaev, *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed. N.S. Hosmane), CRC Press, Boca Raton, **2012**, 623.
- 31.** a) S. Sumitani, M. Oishi, T. Yaguchi, H. Murotani, Y. Horiguchi, M. Suzuki, K. Ono, H. Yanagie, Y. Nagasaki, *Biomaterials*, **2012**, 33, 3568; b) E. L. Crossley, F. Issa, A. M. Scarf, M. Kassiou, L. M. Rendina, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 12179; c) S. Kawabata, W. Yang, R. F. Barth, G. Wu, T. Huo, P. J. Binns, K. J. Riley, O. Ongayi, V. Gottumukkala, M. G. H. Vicente, *J. Neurooncol.*, **2011**, 103, 175; d) I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 1433; e) M. W. Easson, F. R. Fronczek, T. J. Jensen, M. G. H. Vicente, *Bioorgan. Med. Chem.*, **2008**, 16, 3191; f) M.F. Hawthorne, A. Maderna, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3421.
- 32.** a) H. K. Agarwal, S. Hasabelnaby, R. Tiwari, W. Tjarks, *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed. N.S. Hosmane), CRC Press, Boca Raton, **2012**, 107; b) B. Barberà,

- F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1511; c) R. R. Srivastava, D. K. Hamlin, D. S. Wilbur, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 9041.
- 33.** a) I. J. Majoros, C. R. Williams, J. R. Baker, *Curr. Top. Med. Chem.*, **2008**, 8, 1165; b) Y. Gao, G. Gao, Y. He, T. Liu, R. Qi, *Mini-Rev. Med. Chem.*, **2008**, 8, 889; c) H. Yang, W. Y. Kao, *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.*, **2006**, 17, 3.
- 34.** a) M. Kožíšek, P. Cígler, M. Lepšík, J. Fanfrlík, P. Řezáčová, J. Brynda, J. Pokorná, J. Plešek, B. Grüner, J. Grantz-Šašková, J. Prejdová, V. Král, J. Konvalinka, *J. Med. Chem.*, **2008**, 51, 4839; b) P. Cígler, M. Kožíšek, P. Řezáčová, J. Brynda, Z. Otwinowski, J. Pokorná, J. Plešek, B. Grüner, L. Dolecková-Maresová, M. Mása, J. Sedláček, J. Bodem, H. G. Kräusslich, V. Král, J. Konvalinka, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2005**, 102, 15395.
- 35.** a) R. Hamasaki, M. Ito, M. Lamrani, M. Mitsuishi, T. Miyashita, Y. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 21; b) J. T. Taylor, J. Caruso, A. Newlon, U. Englich, K. Ruhlandt-Sende, J.T. Spencer, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3381; c) M. Lamrani, R. Hamasaki, M. Mitsuishi, T. Miyashita, Y. Yamamoto, *Chem. Commun.*, **2000**, 1595.
- 36.** P. Kaszynski, *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed. N.S. Hosmane), CRC Press, Boca Raton, **2012**, 319.
- 37.** S. Y. Lu, I. Hamerton, *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27, 1661.
- 38.** a) E. Crespo, S. Gentil, C. Viñas, F. Teixidor, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 18381; b) J. Llop, C. Masalles, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Dalton Trans.*, **2003**, 556; c) C. Masalles, J. Llop, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 826; d) C. Masalles, S. Borrós, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2000**, 16, 1199.
- 39.** a) A. González-Campo, B. Boury, F. Teixidor, R. Núñez, **2006**, *Chem. Mater.*, 18, 4344; b) M. K. Kolel-Veetil, T. M. Keller, *J. Polym. Sci., Part A*, **2006**, 44, 147; c) M. K. Kolel-Veetil, H. W. Beckham, T. M. Keller, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3162; d) H. Kimura, K. Okita, M. Ichitani, T. Sugimoto, S. Kuroki, I. Ando, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 355; e) M. K. Kolel-Veetil, T. M. Keller, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 1652; f) T. M. Keller, *Carbon*, **2002**, 225.
- 40.** Y. Qin, E. Bakker, *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 6002.
- 41.** a) A. I. Stoica, C. Viñas, F. Teixidor, *Chem. Commun.*, **2009**, 4988; b) A. I. Stoica, C. Viñas, F. Teixidor, *Chem. Commun.*, **2008**, 6492.
- 42.** N. Zine, J. Bausells, F. Teixidor, C. Viñas, C. Massalles, J. Smitier, A. Errachid, *Mater. Sci. Eng. C*, **2006**, 26, 399.
- 43.** a) M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, F. Teixidor, A. V. Puga, C. Viñas, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 889; b) E. Justus, K. Rischka, J. F. Wishart, K. Werner, D. Gabel, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 1918; c) B. Ronig, I. Pantenburg, L. Wesemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 319; d) A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7264.
- 44.** a) J. G. Planas, F. Teixidor, C. Viñas, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Cryst. Eng. Comm.*, **2007**, 9, 888; b) 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.
- 45.** a) A. M. Cioran, A. D. Musteti, F. Teixidor, Z. Krpetic, I. A. Prior, Q. He, C. J. Kiely, M. Brust, C. Viñas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 212; b) E. J. Juárez-Pérez, M. Granier, C. Viñas, P. H. Mutin, R. Núñez, *Chem. Asian J.*, **2012**, 7, 277; c) E. J. Juárez-Pérez, P. H. Mutin, M. Granier, F. Teixidor, R. Núñez, *Langmuir*, **2010**, 26, 12185; d) M. Ito, T.X. Wei, P-L. Chen, H. Akiyama, M. Matsumoto, K. Tamada, Y. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 478; e) T. Baše, Z. Bastl, Z. Plzák, T. Grygar, J. Plešek, M. J. Carr, V. Malina, J. Šubrt, J. Boháček, E. Vecerníková, O. Kriz, *Langmuir*, **2005**, 21, 7776.
- 46.** G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, A. Molnar, *Superacid Chemistry (2nd Ed.)*. Wiley, New York, **2009**, 41.

47. a) C. A. Reed, *Chem. Commun.*, **2005**, 13, 1669; b) M. Juhasz, S. Hoffmann, E. Stoyanov, K. C. Kim, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5352.
48. a) B. Grüner, J. Rais, P. Selucky, M. Lucaniková, *Boron Science: New Technologies and Applications (Ed. N.S. Hosmane)*, CRC Press, Boca Raton, **2012**, 463; b) C. Viñas, S. Gómez, J. Bertrán, J. Barron, F. Teixidor, F. Dozol, H. Rouquette, R. Kivekas, R. Sillampaa, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 581, 188; c) C. Viñas, S. Gómez, J. Bertrán, F. Teixidor, J. F. Dozol, H. Rouquette, *Chem. Commun.*, **1998**, 191; d) C. Viñas, S. Gómez, J. Bertrán, F. Teixidor, J. F. Dozol, H. Rouquette, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3640.
49. a) F. Teixidor, M. A. Flores, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1963. b) C. Viñas, M. A. Flores, R. Núñez, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Organometallics*, **1998**, 17, 2278. c) F. Teixidor, M.A. Flores, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, 2251.
50. M. F. Hawthorne *Advances on Boron and the Boranes*, eds. J. F. Liebman, A. Greenberg, R. E. Williams, VCH Publishers, New York, **1998**, 10, 225.
51. a) O. Tutusaus, S. Delfosse, A. Demonceau, A. F. Noels, R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 983; b) A. Demonceau, F. Simal, A. F. Noels, C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 7879.
52. a) O. Tutusaus, S. Delfosse, A. Demonceau, A. F. Noels, C. Viñas, F. Teixidor, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 8421; b) O. Tutusaus, C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, A. Demonceau, S. Delfosse, A. F. Noels, I. Mata, E. Molins, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11830; c) F. Simal, S. Seville, A. Demonceau, A. F. Noels, R. Núñez, M. Abad, F. Teixidor, C. Viñas, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 5347.
53. O. Tutusaus, S. Delfosse, F. Simal, A. Demonceau, A. F. Noels, R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 941.
54. D. A. Tomalia, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, 294-324.
55. E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis*, **1978**, 2, 155.
56. R. G. Denkwalter, J. F. Kolc, W. J. Lukasavage, *U.S. Patent* 4, **1981**, 289, 872; *U.S. Patent* 4, **1981**, 410, 688.
57. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.*, **1985**, 17, 117.
58. G. Newkome, Z. Yao, G. Baker, V. Gupta, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2003.
59. a) C. Schlenk, H. Frey, *Monatshefte für Chemie*, **1999**, 130, 14; b) A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1665. c) J. Roovers, B. Comanita, *Advances in Polymer Science*, **1999**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 180; d) O. A. Matthews, A. N. Shipaway, J. F. Stoddart, *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, 23, 1.
60. a) J. R. Parquette, *C. R. Chimie*, **2003**, 6, 779; b) A. M. Naylor, W. A. Goddard, G. E. Kiefer, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2339; c) G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, P. S. Russo, J. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 849.
61. P. de Gennes, H. Hervet, *Phys. Lett.*, **1983**, 44, 351.
62. a) A. Carlmark, C. Hawker, A. Hult, M. Malkoch, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 352; b) M. Seco, I. Angurell, *Revista de la Societat Catalana de Química*, **2004**, 5, 27.
63. D. A. Tomalia, D. R. Swanson, J. W. Klimash, H. M. Brothers, *Poly. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem)*, **1993**, 35, 52.
64. a) M. Jayaraman, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 12996; b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7638; c) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1010.
65. a) J. Ruiz, G. Lafuente, S. Marcen, C. Ornelas, S. Lazare, E. Cloutet, J. C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 7250; b) N. G. Vasilenko, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, B. Eßwein, B. Striegel, M. Möller, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, 889; c) A. Morikawa, M. A. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules*, **1992**, 25, 3247.

66. a) V. Maraval, R. Laurent, B. Donnadiou, M. Mauzac, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2499; b) L. J. Hobson, W. J. Feast, *Polymer*, **1999**, *40*, 1279; c) N. Moszner, T. Völkel, V. Rheinberger, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 621.
67. a) D. Astruc, *Green Metathesis Chemistry*, **2010**, 173; b) J. B. Beil, N. G. Lemcoff, S. C. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13576; c) G. M. Stewart, M. A. Fox, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 860.
68. a) E. Lallana, F. Fernandez-Trillo, A. Sousa-Herves, R. Riguera, E. Fernandez-Megia, *Pharm. Res.*, **2012**, *29*, 902; b) G. Franc, A. K. Kakkar, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 5630; c) F. Morgenroth, A. J. Berresheim, M. Wagner, K. Mullen, *Chem. Commun.*, **1998**, *10*, 1139.
69. a) A. Dondoni, A. Marra, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 573; b) K. L. Killops, L. M. Campos, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5062.
70. a) F. Yao, L. Q. Xu, G. D. Fu, B. P. Lin, *Polym. Int.*, **2012**, *61*, 749; b) H. Nandivada, X. Jiang, J. Lahann, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 2197; c) M. J. Joralemon, R. K. O'Reilly, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16892.
71. H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 279.
72. M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, Wiley-Interscience publications, John Wiley & Sons Inc., **2000**.
73. N. Hadjichristidis, A. Guyot, L. J. Fetters, *Macromolecules*, **1978**, *11*, 668.
74. a) A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, J. C. de Wilde, R. A. C. Brandes, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 466; b) A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1400.
75. J. Roovers, P. M. Toporowski, L. L. Zhou, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **1992**, *203*, 200.
76. A. M. Muzafarov, O. B. Gorbatshevich, E. A. Rebrov, G. M. Ignateva, T. B. Chenskaya, V. D. Myakushev, A. F. Bulkin, V. S. Papkov, *Polym. Sci. Ser. A*, **1993**, *35*, 1575.
77. L. Zhou, J. Roovers, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 963.
78. a) F. Lobete, I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso M. Morán, J. Losada, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *509*, 109; b) B. Alonso, I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2575.
79. A. González-Campo, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 5644;
80. E. J. Juárez-Pérez, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez, *Organometallics*, **2009**, *28*, 5550;
81. H. Lang, B. Lühmann, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1523.
82. E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, V. S. Papkov, A. A. Zhdanov, *Dokl. Akad. Nauk., SSSR*, **1989**, *309*, 376.
83. a) L. Ropartz, R. E. Morris, D. F. Foster, D. J. Cole-Hamilton, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, *182*, 99; b) L. Ropartz, R. E. Morris, G. P. Schwarz, D. F. Foster, D. J. Cole-Hamilton, *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, *3*, 714.
84. L. Zheng, R. J. Farris, E. B. Coughlin, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 8034.
85. a) D. Neumann, M. Fisher, L. Tran, J. G. Matison, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 13998; b) A. Tsuchida, C. Bolln, F. G. Sernetz, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 2818.
86. a) Y. Xiao, L. Liu, C. B. He, W. S. Chin, T. T. Lin, K. Y. Mya, J. Huang, X. Liu, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 829; b) J. Huang, Y. Xiao, K. Y. Mya, X. Liu, C. B. He, J. Dai, Y. P. Siow, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 2858.
87. a) S. Sulaiman, A. Bhaskar, J. Zhang, R. Guda, T. Goodson III, R. M. Laine, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 5563; b) Y. Itami, B. Marciniak, M. Kubicki, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 1239.
88. A. Sellinger, R. Tamaki, R. M. Laine, K. Ueno, H. Tanabe, E. Williams, G. E. Jabbour, *Chem. Commun.*, **2005**, 3700.

89. S. C. Zimmermann, F. Zeng, D. E. C. Reichert, S. V. Kolotuchin, *Science*, **1996**, 271, 1095.
90. F. Lerouge, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez, A. Abreu, E. Xochitiotzi, R. Santillan, N. Farfán, *Dalton Trans.*, **2007**, 1898.
91. H. Nemoto, J. G. Wilson, H. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 435.
92. a) B. P. Dash, R. Satapathy, B. P. Bode, C. T. Reidl, J. W. Sawicki, A. J. Mason, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Organometallics*, **2012**, 31, 2931; b) R. Tiwari, A. Toppino, H. K. Agarwal, T. Huo, Y. Byun, J. Gallucci, S. Hasabelnaby, A. Khalil, A. Goudah, R. A. Baiocchi, M. V. Darby, R. F. Barth, W. Tjarks, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 629; c) R. Djeda, J. Ruiz, D. Astruc, R. Satapathy, B. P. Dash, N. S. Hosmane, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 10702; d) M. C. Parrott, E. B. Marchington, J. F. Valliant, A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12081.
93. C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, *Boron Science: New Technologies and Applications (Ed. N.S. Hosmane)*, CRC Press, Boca Raton, **2012**, 701.
94. a) R. Núñez, E. J. Juárez-Pérez, F. Teixidor, R. Santillan, N. Farfán, A. Abreu, R. Yépez, C. Viñas, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 9993; b) E. J. Juárez-Pérez, C. Viñas, F. Teixidor, R. Santillan, N. Farfán, A. Abreu, R. Yépez, R. Núñez, *Macromolecules*, **2010**, 43, 150; c) A. González-Campo, E. J. Juárez-Pérez, C. Viñas, B. Boury, R. Sillanpää, R. Kivekäs, R. Núñez, *Macromolecules*, **2008**, 41, 8458; d) R. Núñez, A. González-Campo, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Organometallics*, **2005**, 24, 6351.
95. D. Astruc, C. Ornelas, J. Ruiz, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 841.
96. R. van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3717.
97. A. W. Kleij, R. A. Gossage, R. J. M. Klein Gebbink, N. Brinkmann, E. J. Reijerse, U. Kragl, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12112.
98. G. S. Smith, R. Chen, S. F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 673, 111.
99. S. Dietrich, A. Nicolai, H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 739.
100. a) H. Yang, P. Tyagi, R. S. Kadam, C. A. Holden, U. B. Kompella, *ACS Nano*, **2012**, 6, 7595; b) S. Boridy, *Nanomedicine*, **2012**, 7, 1149; c) A. d'Emanuel, D. Attwood, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, **2005**, 57, 1677; d) U. Boas, P. M. H. Heegard, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 43.
101. a) H. L. Fu, S. X. Cheng, X. Z. Zhang, R. X. Zhuo, *J. Gene. Med.*, **2008**, 10, 1334; b) H. L. Fu, S. X. Cheng, X. Z. Zhang, R. X. Zhuo, *J. Controlled Release*, **2007**, 124, 181.
102. B. Alonso, P. G. Armada, J. Losada, I. Cuadrado, B. González, C. M. Casado, *Biosens. Bioelectron.*, **2004**, 19, 1617.
103. a) I. Chonco, M. Pion, E. Vacas, B. Rasines, M. Maly, M. J. Serramía, L. López-Fernández, J. De la Mata, S. Alvarez, R. Gómez, M. A. Muñoz-Fernández, *J. Controlled Release*, **2012**, 161, 949; b) I. Posadas, B. López, Hernández, M. I. Clemente, J. L. Jiménez, P. Ortega, J. De la Mata, R. Gómez, M. A. Muñoz-Fernández, V. Ceña, *Pharm. Res.*, **2009**, 26, 1181.
104. H. Kobayashi, M. W. Brechbiel, *Adv. Drug Deliver Rev.*, **2005**, 57, 2271.
105. a) L. J. Twyman, A. Ellis, P. J. Gittins, *Chem. Commun.*, **2012**, 154; b) L. J. Twyman, Y. Ge, *Chem. Commun.*, **2006**, 1658.
106. a) A. I. Viñuales, J. L. Serrano, R. Giménez, M. Piñol, J. Tomczyk, J. Stumpe, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2011**, 49, 3499; b) C. Cordovilla, S. Coco, P. Espinet, B. Donnio, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 1424; c) F. Lincker, P. Bourgun, H. Stoeckli-Evans, I. M. Sáez, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7522; d) J. W. Goodby, I. M. Sáez, S. J. Cowling, V. Görtz, M. Draper, A. W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S. E. Lee, E. P. Raynes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 2754.
107. G. Zhou, W. Y. Wong, B. Yao, Z. Xie, L. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1149.

- 108.** P. A. Sullivan, H. Rommel, Y. Liao, B. C. Olbricht, A. J. P. Akelaitis, K. A. Firestone, J. W. Kang, J. Luo, J. A. Davies, D. H. Choi, B. E. Eichinger, P. J. Reid, A. Chen, A. K. Y. Jen, B. H. Robinson, L. R. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7523.
- 109.** N. Krasteva, I. Besnard, B. Guse, R. E. Bauer, K. Mullen, A. Yasuda, T. Vossmeier, *Nano Lett.*, **2002**, *2*, 551.
- 110.** B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2002**.
- 111.** N. B. Shustova, B. D. McCarthy, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 20126.
- 112.** I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi, *Nature*, **2005**, *4*, 435.
- 113.** J. M. Steed, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 506.
- 114.** H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH: Weinheim, **2008**.
- 115.** H. Kunkely, A. Vogler, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 4607.
- 116.** a) G. Pieters, A. Gaucher, D. Prim, T. Besson, J. G. Planas, F. Teixidor, C. Viñas, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 7725; b) C. Fabris, M. G. H. Vicente, E. Hao, E. Friso, L. Borsetto, G. Jori, G. Miotto, P. Colautti, D. Moro, J. Esposito, A. Ferretti, C. R. Rossi, D. Nitti, G. Sotti, M. Soncin, *J. Photochem. Photobiol., B*, **2007**, *89*, 131; c) V. Z. Paschenko, R. P. Evstigneeva, V. V. Gorokhov, V. N. Luzgina, V. B. Tusov, A. B. Rubin, *J. Photochem. Photobiol., B*, **2000**, *54*, 162.
- 117.** K. Base, M. W. Grinstaff, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 1432.
- 118.** N. Tsuboya, M. Lamrani, R. Hamasaki, M. Ito, M. Mitsuishi, T. Miyashita, Y. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 2701.
- 119.** L. Weber, J. Kahlert, R. Brockhinke, L. Böhling, A. Brockhinke, H. G. Stammer, B. Neumann, R. A. Harder, M. A. Fox, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 8347.
- 120.** O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, I. Ospino, G. Aullon, J. M. Oliva, *Dalton Trans.*, **2009**, 3807.
- 121.** A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, V. V. Volkov, *J. Mol. Struct.*, **2000**, *520*, 33.
- 122.** K. R. Wee, W. S. Han, D. W. Cho, S. Kwon, C. Pac, S. O. Kang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 2677.
- 123.** B. P. Dash, R. Satapathy, E. R. Gailard, K. M. Norton, J. A. Maguire, N. Chug, N. S. Hosmane, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 5485.
- 124.** a) K. Tanaka, Y. Chujo, *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, *33*, 1325; b) K. Kokado, Y. Tokoro, Y. Chujo, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 9238.
- 125.** a) J. J. Peterson, Y. C. Simon, E. B. Coughlin, K. R. Carter, *Chem. Commun.*, **2009**, 4950; b) J. J. Peterson, M. Werre, Y. C. Simon, E. B. Coughlin, K. R. Carter, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 8594.
- 126.** a) B. P. Dash, R. Satapathy, E. R. Gailard, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6578; b) O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, J. L. Pérez, M. A. Ramón, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 2061.
- 127.** C. Wu, B. Xu, J. Zhao, Q. Jiang, F. Wei, H. Jiang, X. Wang, H. Yan, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 8914.
- 128.** a) O. Crespo, C. D. Gil, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. Monge, I. Ospino, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 10038; b) R. Czerwieniec, T. Hofbeck, O. Crespo, A. Laguna, M. C. Gimeno, H. Yersin, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 3764.
- 129.** O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 1588.
- 130.** a) A. M. Prokhorov, P. A. Slepukhin, V. L. Rusinov, V. N. Kalinin, D. N. Kozhevnikov, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 7713; b) J. A. Weinstein, M. T. Tierney, E. S. Davies, K. Base, A. A. Robeiro, M. W. Grinstaff, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 4544.
- 131.** C. H. Shin, Y. Han, H. Lee, Y. Do, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 1623.

- 132.** P. A. Jelliss, J. Mason, J. M. Nazzoli, J. H. Orlando, A. Vinson, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 370.
- 133.** a) A. F. Armstrong, J. M. Lebert, J. D. Brennan, J. F. Valliant, *Organometallics*, **2009**, *28*, 2986; b) S. W. Buckner, M. J. Fischer, P. A. Jelliss, R. Luo, S. D. Minter, N. P. Rath, A. Siemiarzuk, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 7339; c) M. J. Fischer, P. A. Jelliss, J. H. Orlando, L. M. Phifer, N. P. Rath, *J. Lumin.*, **2005**, *114*, 60.
- 134.** a) A. Belaisaoui, I. M. Sáez, S. J. Cowling, X. Zeng, J. W. Goodby, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 2366; b) S. Hernández-Ainsa, R. Alcalá, J. Barbera, M. Marcos, C. Sánchez, J. L. Serrano, *Eur. Polym. J.*, **2011**, *47*, 311.
- 135.** F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, **1888**, *9*, 421.
- 136.** O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, **1889**, *4*, 462.
- 137.** G. Friedel, *Annales de Physique*, **1922**, *18*, 273.
- 138.** P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals 2nd Ed.*, Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- 139.** a) J. W. Goodby, *Liq. Cryst.*, **2011**, *38*, 1363; b) G. W. Gray, S. M. Kelly, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 2037.
- 140.** E. Wagner, P. Stephan, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **2007**, *31*, 687.
- 141.** Y. Shimizu, K. Oikawa, K. Nakayama, D. Guillon, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 4223.
- 142.** S. Furumi, *Chemical Rec.*, **2010**, *10*, 394
- 143.** a) J. P. F. Lagerwall, G. Scalia, *Curr. Appl. Phys.*, **2012**, *12*, 1387; b) J. Millette, S. Relaix, C. Lavigne, V. Toader, S. J. Cowling, I. M. Sáez, R. B. Lennox, J. W. Goodby, L. Reven, *Soft Matter*, **2012**, *8*, 6593.
- 144.** B. Ringstrand, A. Jankowiak, L. E. Johnson, P. Kaszynski, D. Pocięcha, E. Górecka, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 4874.
- 145.** a) A. Jankowiak, P. Kaszynski, W. R. Tilford, K. Ohta, A. Januszko, T. Nagamine, Y. Endo, *Beilstein J. Org.*, **2009**, *5*, No.83; b) W. Piecek, K. L. Glab, A. Januszko, P. Perkowski, P. Kaszynski, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 1173.
- 146.** A. Januszko, K. L. Glab, P. Kaszynski, *Liq. Cryst.*, **2008**, *35*, 549.
- 147.** E. M. Antipov, V. A. Vasnev, M. Stamm, E. W. Fischer, N. A. Platé, *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**, *20*, 185.
- 148.** D. Pocięcha, K. Ohta, A. Januszko, P. Kaszynski, Y. Endo, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 2978.

2. Objectius

2. OBJECTIUS I JUSTIFICACIÓ DEL TREBALL

L'objectiu global d'aquesta tesi és el disseny, la síntesi, la caracterització i l'estudi de les propietats fotofísiques de nous sistemes fotoluminiscent que integrin derivats de l'*orto*-carborà. Amb aquesta finalitat, s'han plantejat diferents objectius específics:

- El primer objectiu d'aquest treball, serà la síntesi i la caracterització completa de nous derivats de l'*orto*-carborà, tant de tipus *closo* (neutres) com *nido* (aniònics), amb un grup estirè terminal, i estudiar les seves propietats fotofísiques.
- A continuació es planteja l'ancoratge d'aquests nous precursors en diferents plataformes dendrimèriques, per a obtenir nous compostos amb un alt contingut en bor, els quals puguin ser bons candidats per a posteriors aplicacions en biomedicina. Per aquest objectiu, s'utilitzaran dendrímers de tipus carbosilà, poli(aril-èter) i octasilsesquioxà, amb els quals es faran servir diferents tipus de reaccions per aconseguir-ho, tals com la hidrosililació o la metàtesi olefínica.
- Un altre objectiu és l'obtenció de nous compostos fotoluminiscent de baix pes molecular mitjançant la incorporació dels nostres precursors en altres fluoròfors que siguin coneguts, com el fluorè, l'antracè o l'estilbè, pel seu interès com a materials emissors de llum.
- Finalment, ens proposarem la incorporació dels nostres precursors en mesogèns per a la obtenció de nous materials amb propietats de cristall líquid.

3. Resultats i discussió

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

3.1. Síntesi i caracterització de nous precursors derivats de l'*orto*-carborà. Estudi de les seves propietats fotoluminiscentes.

3.1.1. Disseny i preparació de precursors derivats de l'*orto*-carborà.

Seguint la línia d'investigació que ja havia sigut iniciada en el nostre grup sobre la recerca de nous compostos basats en clústers de bor amb propietats fotoluminiscentes,¹ es va pensar en el disseny de noves molècules de baix pes molecular basades en *orto*-carborà que actuessin com a *precursors* i que fossin suficientment versàtils com per a ser incorporades a diversos tipus d'estructures.

Conseqüentment, en aquest apartat es veurà la síntesi de nous compostos derivats del fenil-*o*-carborà, metil-*o*-carborà i l'*o*-carborà, els quals actuaran com a precursors per a reaccions futures, i els quals van ser dissenyats per tenir dues característiques principals:

- 1) Contenir com a mínim una funció alquè terminal, a través de la qual es poguessin incorporar a diversos tipus de plataformes.
- 2) Posseir propietats fotoluminiscentes a través d'un grup fluoròfor separat del clúster, les quals es mantinguessin un cop els precursors hagin sigut funcionalitzats a través de l'alquè.

La síntesi d'aquests precursors s'ha dut a terme mitjançant una reacció de substitució nucleòfila S_N2 *exo*-clúster (**Figura 3.1**).² En una primera etapa, s'ha aprofitat la major acidesa dels protons units als carbonis del clúster per a arrencar-los fàcilment amb *n*-BuLi a 0°C. D'aquesta manera, s'han obtingut les sals monolitiades del 1-Ph-1,2-C₂B₁₀H₁₁, 1-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₁ i 1,2-C₂B₁₀H₁₁, i en el cas de la síntesi de **4**, la sal dilitiada del 1,2-C₂B₁₀H₁₁. En el segon pas de reacció, s'ha completat la substitució fent reaccionar les sals monolitiades amb un equivalent de clorur de 4-vinilbenzè en THF per a obtenir, un cop purificats, els compostos **1-3** com a sòlids blancs amb rendiments del 76, 84 i 65%, respectivament. Pel cas de la sal dilitiada, s'ha completat la disubstitució amb 2 equivalents de clorur de 4-vinilbenzè en dietil èter, per a obtenir el compost **4** com un sòlid blanc amb un rendiment del 40%, un cop purificat.

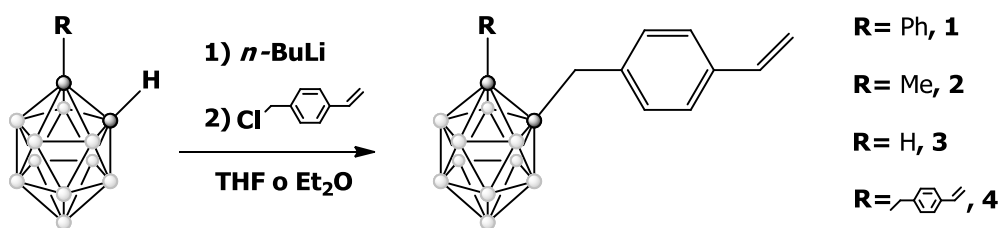


Figura 3.1. Esquema de la síntesi dels compostos **1-4**.

Tal i com s'havia comentat en la introducció, una de les reaccions més importants dins de la química dels clústers de bor és la degradació o decapitació parcial del mateix clúster *closo*, mitjançant un atac nucleofílic amb una base de Lewis com és l'ió etòxid, generat a partir d'una solució de KOH en etanol absolut.³

D'aquesta manera, els compostos *closo* **1-4** han reaccionat amb l'ió etòxid a reflux per a donar els seus corresponents derivats aniónics *nido*, els quals són solubles en aigua quan el catió és el mateix K^+ . Com la caracterització dels precursors *nido* amb potassi va resultar ser força complexa, es va procedir a canviar el K^+ per un catió més voluminós. Així, la posterior addició d'una solució aquosa saturada de clorur de tetrametilamoni va provocar la precipitació dels compostos **5-8**, amb uns rendiments del 91, 90, 90 i 87%, respectivament (**Figura 3.2**).

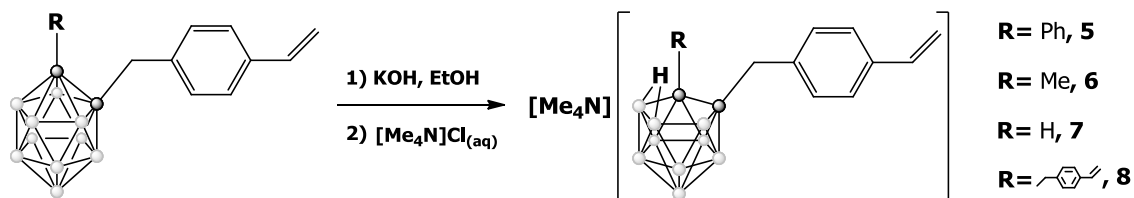


Figura 3.2. Esquema de la síntesi dels compostos **5-8**.

3.1.2. Caracterització dels nous precursors.

La caracterització de tots els precursors s'ha realitzat mitjançant espectroscòpia d'infraroig (FT-IR), espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear de ^1H , $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$, ^{11}B , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, i difracció de raigs X, pels quatre compostos *closo* **1-4**. Totes les estructures dels precursors **1-8** han sigut confirmades mitjançant espectrometria de masses (MALDI-TOF) i anàlisi elemental.

✓ Espectroscòpia d'infraroig (FT-IR):

Tots els espectres han sigut enregistrats en una pastilla de KBr. L'espectre d'IR és útil per a confirmar que els compostos sintetitzats són els desitjats, ja que presenten bandes molt característiques, com la $\nu(\text{s, B-H st})$.⁴ Els compostos *closo* **1-4** presenten aquesta banda entre 2554 i 2584 cm^{-1} , els quals són valors típics per la naturalesa electrònica d'aquests clústers, en canvi, pels compostos *nido*, s'observa que les bandes apareixen a números d'ona sensiblement menors, ja que apareixen entre 2513-2534 cm^{-1} . Això es deu a la disminució en la freqüència de vibració dels enllaços σ de la cara oberta del *nido*, respecte dels enllaços que es troben en la cara tancada del clúster, de forma que els tres enllaços B-H que hi han en la cara oberta fan disminuir la freqüència de vibració de tota la banda d'absorció.⁵ Per a tots els precursors, **1-8**, s'observa la banda $\nu(\text{w, C=C st})$ entre 1631-1625 cm^{-1} , la qual confirma la presència del grup estirè en la molècula. A més, en el cas del compost **3**, també s'observa una banda típica $\nu(\text{w, C}_{\text{clúster}}\text{-H st})$ a 3063 cm^{-1} , la qual confirma l'obtenció del derivat monosubstituit (**Figura 3.3**).

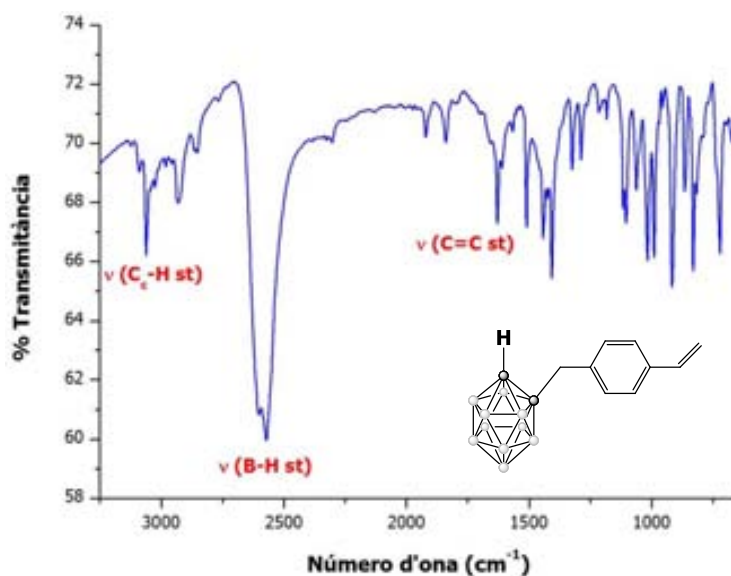


Figura 3.3. Espectre d'infraroig del compost **3**.

✓ Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN):

Per dur a terme la caracterització per RMN, les mostres s'han dissolt en CDCl_3 pels compostos *closo* i en CD_3COCD_3 pel cas dels compostos *nido*. S'han enregistrat dos tipus d'espectre de protó: l'acoblat ^1H RMN i el desacoblat de bor $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ RMN.

En el $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ RMN, les senyals dels protons B-H apareixen com a singlets amples però prou definits com per a assignar el seu desplaçament químic.

En la **Taula 1** es recullen les ressonàncies més característiques dels compostos **1-8**:

Compost	H_{pontal}	$\text{C}_c\text{-CH}_2$	$\text{C}_c\text{-H}$	CH=CH_2	CH=CH_2
1	-	3.08 (s)	-	5.25 (d), 5.73 (d)	6.67 (dd)
2	-	3.46 (s)	-	5.30 (d), 5.78 (d)	6.72 (dd)
3	-	3.53 (s)	3.25 (s)	5.33 (d), 5.80 (d)	6.73 (dd)
4	-	3.62 (s)	-	5.30 (d), 5.79 (d)	6.73 (dd)
5	-2.11 (s)	2.82 (s)	-	5.08 (d), 5.66 (d)	6.64 (dd)
6	-2.45 (s)	3.09 (s)	-	5.13 (d), 5.73 (d)	6.71 (dd)
7	-2.72 (s)	3.03 (d), 2.74 (d)	2.95 (s)	5.16 (d), 5.75 (d)	6.73 (dd)
8	-2.51 (s)	2.89 (s)	-	5.11 (d), 5.70 (d)	6.68 (dd)

Taula 1. Desplaçaments químics (en ppm) dels protons més significatius dels compostos **1-8**.

Una de les senyals més interessants d'aquests compostos correspon a la dels protons del metilè que separa al grup estirè del clúster. Aquesta senyal apareix en un rang comprès entre els 3.08 i 3.62 ppm pels compostos *closo*. En canvi, pels *nido* el rang està situat entre els 2.82 i 3.09 ppm. Això es deu a que, en la seva forma neutra, el clúster és un grup fortament electroacceptor,⁶ el que provoca que aquests protons estiguin més desapantallats. Dins dels precursors *closo*, hi ha una diferència important entre el compost **1**, i els **2-4**, ja que en **1** aquests protons apareixen a un camp substancialment més alt que en els altres compostos (veure **Taula 1**). Això és degut a que el grup metilè es troba just per sobre de l'anell fenílic i la corrent electrònica d'aquest provoca un major apantallament (interacció $\sigma\text{-}\pi$) tal i com s'havia observat en altres compostos sintetitzats en el nostre grup (**Figura 3.4**).⁷ Entre els precursors *nido*, el compost **7** té la particularitat de que aquesta senyal es desdobla en dos doblets amb una $^3J(\text{H,H}) = 15$ Hz, el que indica que aquests protons no són magnèticament equivalents, fet que ha sigut confirmat per un COSY $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ (**Figura 3.5**).

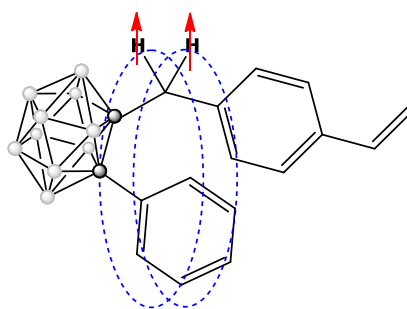


Figura 3.4. Efecte d'apantallament per la corrent electrònica del fenil sobre els protons metilènics del compost **1**.

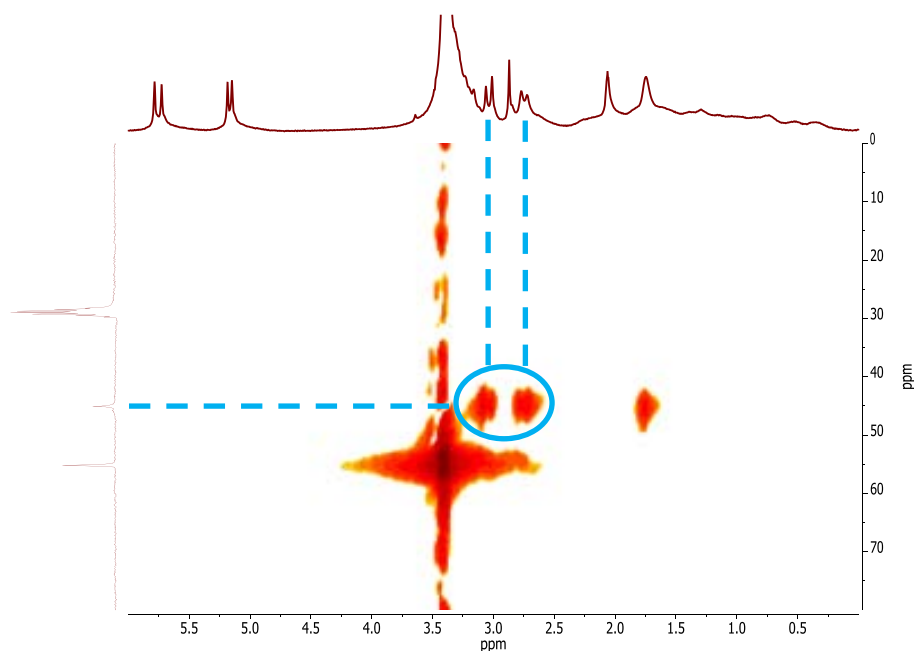


Figura 3.5. Ampliació de la zona alifàtica de l'espectre COSY ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **7**.

Els espectres de ^{11}B RMN dels precursors *closo* **1-4** mostren ressonàncies amples compreses en el interval de -2.6 a -13.2 ppm. Entre ells, els compostos **1** i **4** mostren dues senyals molt intenses amb un patró de bors 2:8, degut a la simetria d'ambdues molècules.⁸ En canvi, en el compost **2** hi ha una pèrdua de la simetria, el que repercuteix en un increment de les senyals, donant un patró 1:1:4:4. Encara és més acusada la pèrdua de simetria en el compost **3**, on existeix un patró 1:1:2:2:4. Pel que fa a les constants d'acoblament, poden ésser determinades a través del $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN, obtenint un interval de valors de $^1J(\text{B},\text{H})$ entre 121-186 Hz.

Pel que respecta als compostos *nido* **5-8**, els seus espectres de bor són substancialment diferents dels espectres *closo*, ja que la pèrdua d'un bor del clúster, provoca una pèrdua de simetria en la caixa i les seves senyals apareixen en un interval molt més ampli que va des de -7.6 a -36.4 ppm i amb un major número de senyals que dóna patrons molt diversos: 1:1:1:1:3:1:1 per **5**, 1:2:2:1:1:1:1 per **6**, 1:1:1:1:2:1:1:1 per **7** i 2:1:2:2:1:1 per **8**. En la **Figura 3.6** es pot apreciar la diferència entre els espectres de ^{11}B RMN del precursor *closo* **4** i el seu derivat *nido* **8**.

En els espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN és interessant comprovar que els desplaçaments químics dels carbonis del grup vinil i dels grups metilè i benzil no difereixen massa entre els precursors **1-8**. Per exemple, la senyal del metilè apareix en el interval 40.68-45.11 ppm, i pel que fa a les ressonàncies dels vinils, aquestes

apareixen entre 111.39-114.95 ppm pel carboni vinílic del CH₂ i entre 135.96-137.26 ppm pel carboni vinílic del C-H. Pel que fa als compostos *nido* **5-8**, es comprova la presència del catió tetrametilamoni amb una senyal intensa a 55 ppm.

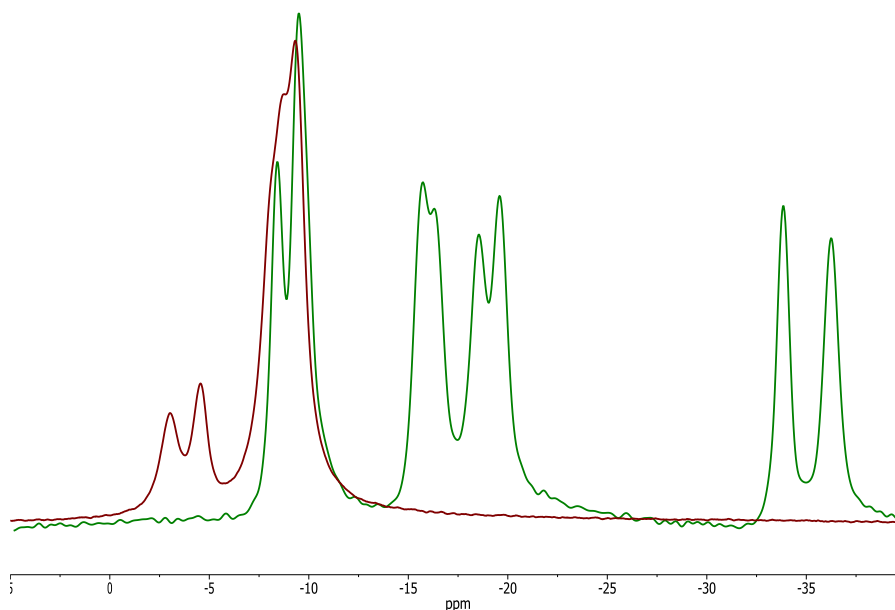


Figura 3.6. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN de **2** (vermell) i del seu derivat *nido* **6** (verd).

✓ Difracció de Raigs X:

Els quatre precursors *closo* **1-4** han pogut ser aïllats com a monocristalls adequats per a la seva determinació estructural per difracció de raigs X (**Figura 3.7**). Els quatre monocristalls s'han obtingut per evaporació lenta de dissolvent, essent hexà pur en el cas dels compostos **1** i **2**, i mescles de metanol/aigua (5:1) per **3** i ciclohexà/acetona (4:1) per **4**. A més, en la resolució del compost **2** s'ha observat desordre tant el grup metil del carborà com en el grup vinil.

En la **Taula 2** s'indiquen els paràmetres de cel·la més importants, i s'observa com tots els compostos han cristal·litzat en diferents grups espacials. Entre ells, els compostos **1** i **3** cristal·litzen en grups espacials que pertanyen al sistema cristal·lí ortoròmbic, que es caracteritza pels seus tres angles rectes amb els tres eixos de diferent llargada, el que els condueix a formar prismes rectangulars amb una base també rectangular. En canvi, els compostos **2** i **4** ho fan en grups que pertanyen a un sistema menys simètric, com el monoclínic, formant prismes rectangulars amb una base que és un paral·lelogram. En aquesta taula també es destaquen els valors de R, els quals es troben entre 4.26 i 7.82 %, indicant la bona qualitat dels monocristalls.

Compost	Grup	Llargada eixos (Å)	Angle entre eixos (°)	Valor R (%)
	Espaial/Sist. Cristal·lí			
1	Pbca/Ortoròmbic	a 8.0925, b 21.4659, c 22.3790	α 90.00, β 90.00, γ 90.00	7.82
2	P2 ₁ /a/Monoclínic	a 12.2393, b 7.8795, c 17.1553	α 90.00, β 102.208, γ 90.00	7.78
3	P2 ₁ nb/Ortoròmbic	a 7.3475, b 11.5063, c 18.7095	α 90.00, β 90.00, γ 90.00	4.26
4	P2 ₁ /Monoclínic	a 11.8720, b 7.4520, c 12.6359	α 90.00, β 103.329, γ 90.00	4.60

Taula 2. Paràmetres de cel·la principals dels monocristalls de **1-4**.

Segons les dades cristal·logràfiques, no es revela cap paràmetre d'enllaç que sigui realment destacable, tot i que s'han observat dos fets rellevants:

- 1) En l'estat sòlid, no es produeix en cap cas la formació d'apilament per π - π *stacking*, fenomen el qual podria induir a inhibicions de la fotoluminiscència.⁹
- 2) El cristall del compost **4** pertany al grup espacial P2₁, el qual és un grup quirals.¹⁰ Aquest fet és especialment interessant ja que la molècula és simètrica, i per tant, en solució és totalment aquiral. Això obre la porta a aquest compost com a candidat potencial en òptica no lineal.¹¹

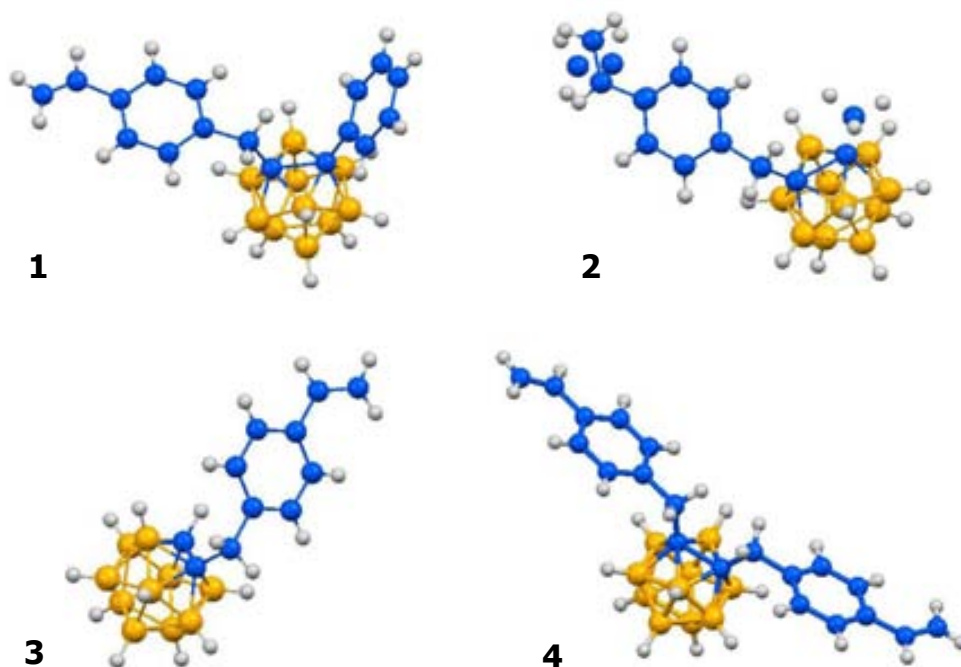


Figura 3.7. Representacions de les estructures cristal·lines de **1-4**.⁹ L'estructura de **2** presenta desordre en el grup metil del carborà i en el grup vinil.

3.1.3. Propietats fotofísiques dels precursors derivats de l'*orto*-carborà.

Un cop confirmades les estructures de tots els compostos, es va procedir a enregistrar els seus espectres d'ultraviolat-visible en acetonitril, a una concentració de 10^{-4} M, i a temperatura ambient. Tots els precursors presenten una gran banda d'absorció a un màxim de longitud d'ona al voltant dels 254 nm (**Taula 3**), i dos bandes més petites sobre els 285 i 295 nm. Totes aquestes bandes s'atribueixen a la funció estirè,¹² essent aquesta funció la gran predominant en els espectres d'ultraviolat, ja que no s'han observat diferències substancials entre els compostos *closo* i els *nido*, ni tampoc es veuen desplaçaments en quant es varia el substituent del $C_{cluster}$ veí.

Per una altra banda, es varen enregistrar els espectres d'emissió de fluorescència dels compostos **1-8** en acetonitril. Les mostres es varen diluir fins que donessin una absorbància al voltant de 0.1, ja que es considera que per sobre d'aquest valor poden produir-se efectes de re-absorció interns, els quals poden afectar a la mesura de l'espectre d'emissió, i per tant, al càlcul del rendiment quàntic (Φ_F) de cadascuna de les mostres.¹³ Els espectres d'excitació i emissió dels precursors *closo* **2-4** estan representats en la **Figura 3.8**. Els espectres d'emissió han exhibit una banda ampla amb un màxim comú a 312 nm, essent aquest un valor típic d'emissió de l'estirè,^{12,14} però amb unes intensitats d'emissió molt diferents. Els valors de rendiment quàntic de **2-4** en acetonitril oscil·len entre el 5% i el 40%, posant de manifest la rellevant influència del substituent del segon $C_{cluster}$ en les propietats fotoluminiscentes del compost final (**Taula 3**).

Compost	Absorció λ_{max} (nm)	Emissió λ_{max} (nm)	Φ_F
1	254	409	0.0036
2	254	312	0.19
3	254	312	0.40
4	254	312	0.052
5	254	313	0.036
6	254	313	0.010
7	254	313	0.012
8	254	313	0.018

Taula 3. Dades d'absorció i d'emissió dels compostos **1-8** en acetonitril.

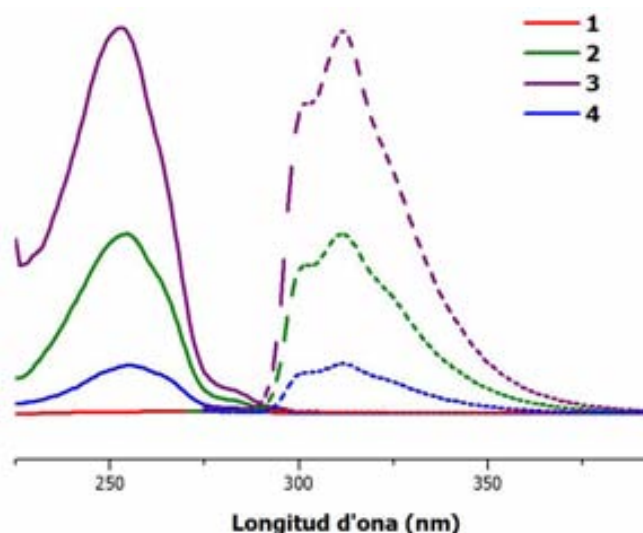


Figura 3.8. Excitacions i emissions dels compostos *closo* **1-4** en acetonitril.

El més interessant d'aquests resultats ha sigut la comprovació que en el compost **1** no s'observa la banda d'emissió a 312 nm, que és present en la resta de precursors *closo*. En canvi, es va apreciar la presència d'una banda molt poc intensa amb un màxim a 409 nm (**Taula 3**). Aquests fets suggerien la probabilitat de que en el cas de **1**, hi hagués un *quenching* de l'emissió de fluorescència degut a un procés de transferència de càrrega a un nou estat excitat de menor energia, fet que s'explicarà més endavant en aquest capítol.

Pel que respecta als espectres d'excitació i emissió dels precursors *nido* **5-8** (**Figura 3.9**), aquests són pràcticament idèntics als dels precursors inicials *closo* **2-4**, amb la diferència que exhibeixen una intensitat d'emissió un ordre de magnitud més petita, el que repercuteix en rendiments quàntics molt més baixos a excepció de **1** i **5** (**Taula 3**). Els rendiments quàntics més baixos obtinguts pels precursors *nido* en comparació amb els seus predecessors *closo* no han sigut sorprenents, ja que hi ha exemples en la literatura en els quals s'han trobat fenòmens similars.¹⁵ Aquest fet es produeix sempre i quan el grup fluoròfor no estigui directament unit a un dels carbonis del clúster, com és el nostre cas en el que l'estirè està separat del clúster per un CH₂. Contràriament, s'han trobat casos en els quals el fluoròfor estava directament unit al clúster i ha succeït el procés invers,¹⁶ és a dir, que els compostos neutres amb clústers *closo* no són fotoluminiscent i quan es degraden a *nido* es produeix un augment considerable de l'emissió.

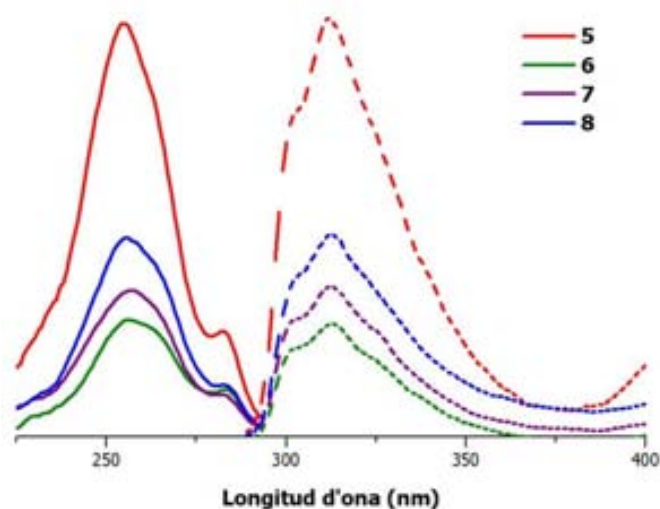


Figura 3.9. Excitacions i emissions dels compostos *nido* **5-8** en acetonitril.

Per finalitzar, es van calcular els temps de vida (τ) dels compostos *closo* **1-4**, i es van obtenir els resultats que es presenten en la **Figura 3.10** i en la **Taula 4**, de les quals es desprèn que els temps de relaxació són generalment curts, entre 1 i 4 nanosegons, aproximadament, valors una mica per sota del que és habitual per a compostos d'aquesta mena.^{12b}

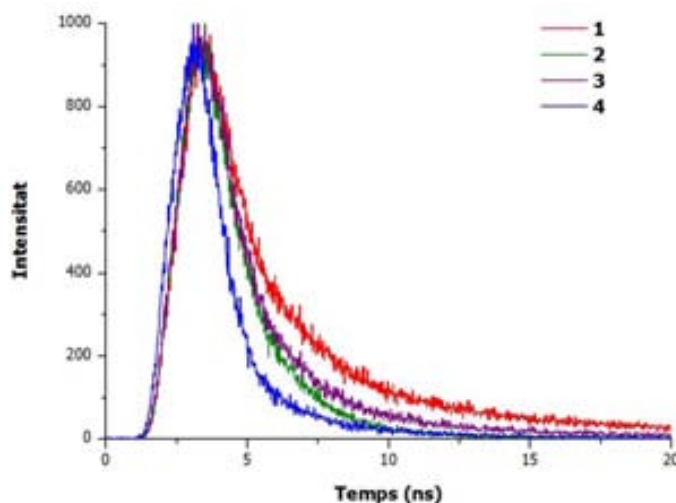


Figura 3.10. Temps de vida dels compostos *closo* **1-4**.

Compost	Temps de vida (τ , ns)	Percentatges de temps
		de vida (%)
1	1,2712 τ_1 + 4,4220 τ_2	41,82 + 58,18
2	1,0698 τ_1 + 2,0031 τ_2	43,49 + 56,51
3	1,2561 τ_1 + 4,0451 τ_2	65,74 + 34,26
4	0,7831 τ_1 + 3,4661 τ_2	77,58 + 22,42

Taula 4. Dades dels temps de vida enregistrats pels compostos **1-4**.

3.1.4. Estudi de la inhibició de la fluorescència del compost **1**.

Un cop contrastats tots els resultats, es va procedir a l'estudi sobre la inhibició de fluorescència del compost **1**. Tal i com s'havia suggerit en la secció anterior, la absència total de la banda d'emissió a 312 nm corresponent al grup fluoròfor, i la presència d'una banda de poca intensitat a 409 nm, suggerien l'existència d'un procés de transferència electrònica fotoinduída (*PET* en anglès). En aquest procés, els electrons que arriben a un estat excitat S_1 de la molècula donadora (**D**), passen a un nou estat excitat S_x de menor energia en la molècula acceptora (**A**), el qual emet en forma de fluorescència una part molt petita del total d'electrons absorbits, provocant una disminució dràstica del Φ_f (**Figura 3.11**).^{9,17}

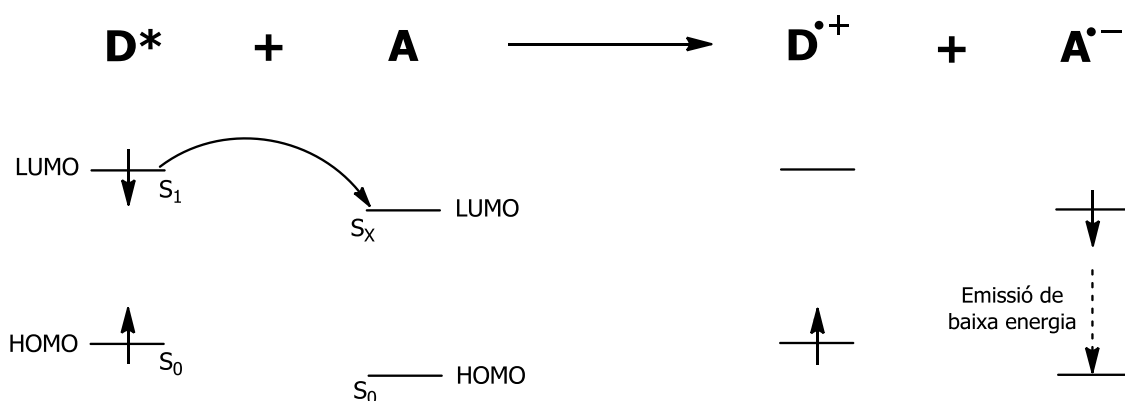


Figura 3.11. Esquema d'un procés de PET.¹⁸

D'aquesta manera, es va plantejar l'hipòtesi que el compost **1** es podia tractar com una molècula amb dues parts ben diferenciades separades per un grup metilè: una part correspondria al donador d'electrons (**D**), que en el nostre cas seria el grup fluoròfor, és a dir, la funció estirè, i una segona part que correspondria a l'acceptor d'electrons (**A**), en el nostre cas, el fenil-*o*-carborà (**Figura 3.12**).

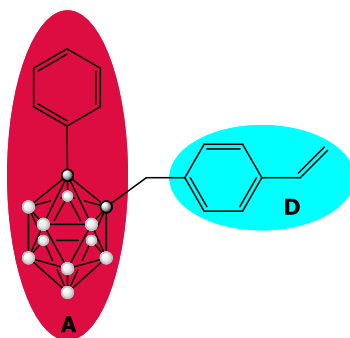


Figura 3.12. Representació del compost **1** com a dues subunitats: una electrodonadora (**D**) i una altra electroacceptora (**A**).

Per a confirmar aquesta hipòtesi, es varen dur a terme estudis electroquímics i càlculs teòrics:

✓ Voltametria cíclica:

S'han realitzat les voltametries cícliques dels precursors **1** i **3** en acetonitril, amb la intenció de veure el comportament electroquímic d'ambdós compostos. Es va escollir al compost **3** com a comparació ja que era el cas més oposat al compost **1**, per ésser el que presenta una emissió de fluorescència més alta. A més, la seva estructura és molt similar a la del compost **2**, només canviant el protó per un metil, amb la qual cosa es va fer l'aproximació de considerar a **2** i **3** com a electrònicament iguals.

Així, en la **Figura 3.13** es representen els voltamogrames obtinguts de **1** i **3**, on s'observa una disminució en el pic de potencial de reducció en gairebé 0,9 volts, el que implica que en **1** és molt més favorable un procés de transferència electrònica d'oxidació que en **3**. D'aquesta manera, aquesta tècnica va donar suport a la hipòtesi plantejada, ja que es ressalta la capacitat electroacceptora del fenil-*o*-carborà del compost **1** en comparació amb l'*orto*-carborà del compost **3**.

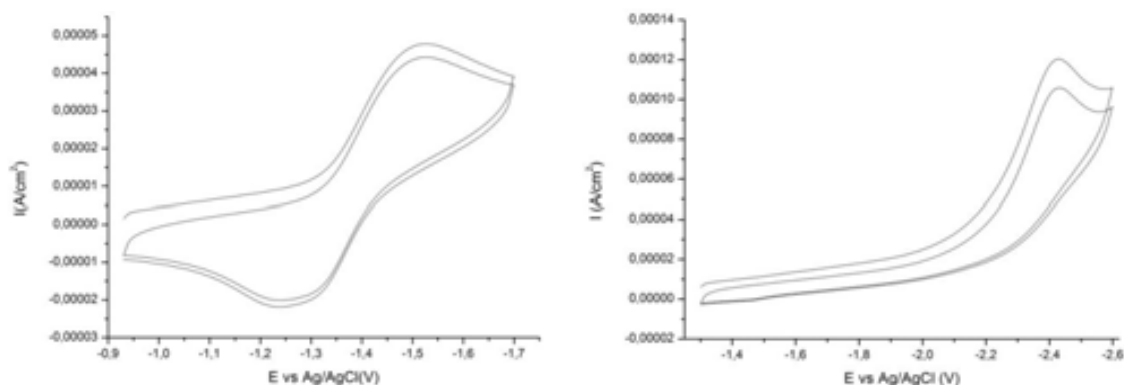


Figura 3.13. Voltamogrames de **1** (esquerra) i **3** (dreta).

✓ Càlculs teòrics:

S'han realitzat càlculs teòrics DFT a nivell de teoria B3LYP/6-31G(d) amb el programa Gaussian 03,¹⁸ a partir de les estructures cristal·lines dels *closo* **1-4**. Aquests càlculs han confirmat un estat de separació de càrregues en el compost **1**, el qual no té lloc en la resta de compostos **2-4**, que podria explicar l'inhibició de fluorescència observada experimentalment en **1**. Aquest estat de separació de càrregues es produeix per la gran capacitat electroacceptora del fenil-*o*-carborà, que provoca una disminució

de l'energia dels seus orbitals més accessibles. D'aquesta manera, es varen realitzar més càlculs per a comprovar la ubicació dels orbitals frontera en les molècules **1-4** i poder extreure més proves per a confirmar la nostra teoria. Segons aquests nous càlculs, els orbitals HOMO dels quatre precursors estarien localitzats sobre l'estirè, mentre que només els orbitals LUMO de **2-4** també estarien localitzats sobre el mateix estirè, de forma que es produeix la emissió pròpia del fluoròfor. En canvi, l'orbital LUMO en **1** té una contribució molt més gran en el fenil del carborà que en l'estirè, de forma que s'afavoreix el procés PET, i en conseqüència, el *quenching* de la fluorescència (**Figura 3.14**).

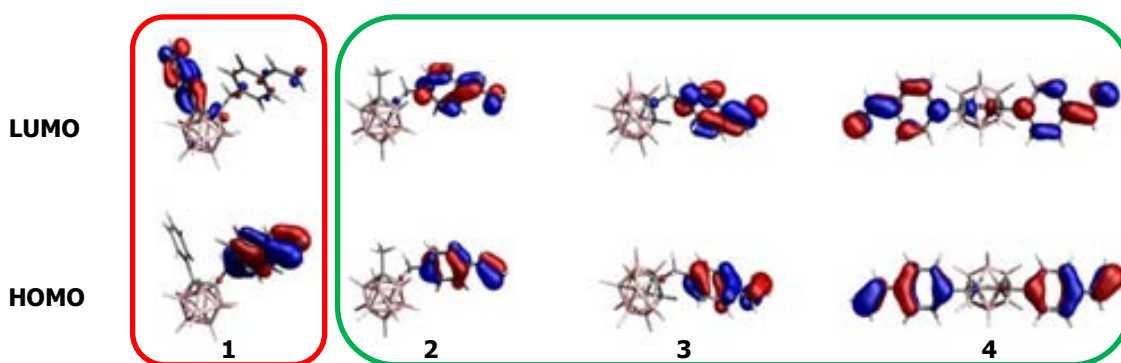


Figura 3.14. Representació de les principals contribucions electròniques en els orbitals HOMO i LUMO dels compostos **1-4**.

En conclusió, els estudis electroquímics i teòrics han confirmat l'hipòtesi inicial, en la qual es proposava un mecanisme de tipus PET per a explicar la inhibició de la fluorescència observada experimentalment en **1**. Mentre la voltametria cíclica ha confirmat la capacitat electroacceptora de la subunitat formada pel fenil-*o*-carborà envers el metil-*o*-carborà i l'*orto*-carborà, els estudis teòrics han revelat la presència d'un estat de separació de càrregues en **1**, el qual no existeix en cap dels altres compostos **2-4**. Aquest fet facilita la transferència de l'electró provinent de l'orbital HOMO de l'estirè al LUMO del fenil-*o*-carborà, impossibilitant que aquest electró es relaxi a l'estat fonamental emetent llum.

3.2. Síntesi de dendrímers de tipus carbosilà i poli(aril-èter) funcionalitzats amb derivats de l'*orto*-carborà.

Un cop sintetitzats els compostos **1-8**, es va plantejar la possibilitat d'incorporar-los en diversos tipus de plataformes, amb l'objectiu d'obtenir macroestructures amb un alt contingut en bor. Per a aquest propòsit, s'han escollit com a plataformes els dendrímers de tipus carbosilà i de tipus poli(aril-èter), degut a la versatilitat sintètica que ofereixen i a la experiència adquirida en el nostre grup en la funcionalització d'aquest tipus de dendrímers amb derivats de l'*orto*-carborà i metal·lacarborans.^{7a,19}

3.2.1. Nomenclatura dels dendrímers de carbosilà

Durant la dècada dels anys noranta, i degut a la complexitat dels dendrímers per a nombrar-los segons les normes de la IUPAC, va sorgir la necessitat d'establir una nova nomenclatura per a identificar-los. A l'any 1993, Newkome va proposar l'anomenada *nomenclatura cascada*,²⁰ però aquesta no era suficientment correcta per a molts casos, de forma que J. H. Friedhofen i F. Vögtle varen seguir desenvolupant una ampliació de la nomenclatura que havia proposat Newkome.²¹

En aquest treball, s'utilitzarà una nomenclatura més específica pels dendrímers de carbosilà, en la qual s'especifica la generació aconseguida, la naturalesa dels grups funcionals que hi ha a la perifèria, i en quin número es troben.²² En la **Figura 3.15** es pot veure un exemple del que seria un dendrímer de tipus carbosilà anomenat **1G-X₄**, ja que és un dendrímer de primera generació (**1G**) que compta amb 4 grups funcionals **X**.

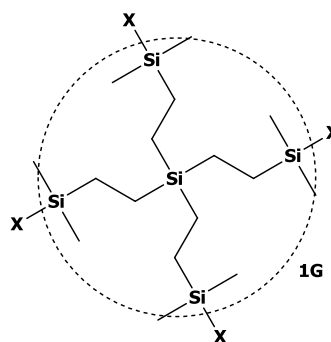


Figura 3.15. Dendrímer **1G-X₄**.

3.2.2. Síntesi de dendrímers de tipus carbosilà amb derivats de l'*orto*-carborà.

Tal i com s'ha vist en la introducció, es poden seguir diferents tipus d'estratègies a l'hora de sintetitzar nous dendrímers. Depenent del tipus de dendrímer que es vulgui fer servir, i depenent de la naturalesa dels grups funcionals que romandran a la perifèria, s'escull quin mètode es creu que serà el millor per a arribar a l'objectiu proposat. Així, per a sintetitzar els nostres dendrímers de tipus carbosilà funcionalitzats a la perifèria pels derivats d'*orto*-carborà preparats anteriorment, es varen plantejar dues estratègies diferents:^{19d}

✓ Estratègia 1:

El primer pas que es va seguir va consistir en la preparació prèvia d'un dendrímer de primera generació, el **1G-H₄**, mitjançant els mètodes descrits en la bibliografia.²³ Aquest compost té 4 grups Si-H en la seva perifèria, els quals poden tenir reaccions d'hidrosililació amb altres molècules que continguin un doble enllaç terminal.

La reacció d'**hidrosililació** consisteix en una addició d'un grup Si-H a un enllaç insaturat, habitualment catalitzada per algun metall de transició, essent molt extès l'ús de complexos de platí (**Figura 3.16**). Aquests complexos afavoreixen l'addició de tipus anti-Markovnikov, és a dir, l'addició de l'àtom de H en la posició β del doble enllaç, obtenint de manera selectiva el β -adducte. La primera reacció d'hidrosililació publicada data de l'any 1972, en la qual es descrivia la síntesi de nous èters de silil mitjançant addicions de grups Si-H a compostos carbonílics i emprant catalitzadors de rodi.²⁴

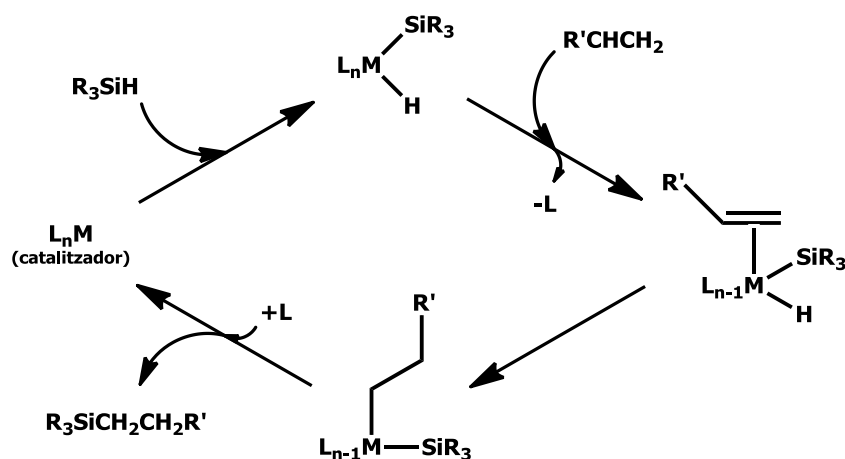


Figura 3.16. Mecanisme de reacció de la hidrosililació

D'aquesta manera, es va fer reaccionar el compost **1G-H₄** amb els precursors **1** i **2**, en presència del catalitzador de Karstedt, un complex de Pt^0 amb un diviniltetrametildisiloxà,²⁵ amb toluè com a dissolvent, a una temperatura de 70 °C i durant tota una nit (**Figura 3.17**). Finalment, es van obtenir els compostos **9** i **10** com a olis viscosos incolors i amb uns rendiments finals del 40 % en ambdós casos.

Tot i que es varen obtenir els compostos desitjats, l'estratègia sintètica seguida per l'obtenció dels dendrímers **9** i **10**, presentava una sèrie d'inconvenients, com la dificultat de purificació i els rendiments baixos. Aquests fets varen fer que no es continués amb la síntesi de generacions més grans i que es busqués una segona

estratègia de síntesi, en la qual el *core* o dendrímer de partida fos qui continguéss els dobles enllaços, i els carborans portessin les funcions Si-H necessàries per dur a terme la funcionalització a través de reaccions d'hidrosililació.

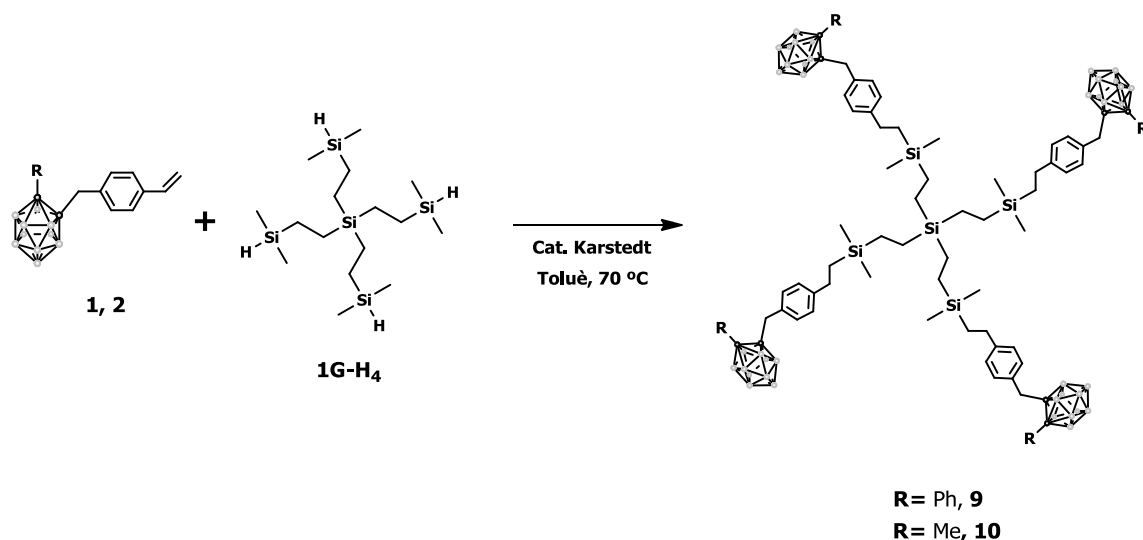


Figura 3.17. Esquema sintètic dels dendrímers **9** i **10**.

✓ Estratègia 2:

A partir dels precursors **1** i **2** es varen sintetitzar els carboranilsilans **11** i **12**, els quals es varen aïllar com a olis incoloros. La síntesi es fa en dos passos (**Figura 3.18**):

- 1) Hidrosililació amb un excés de HSiMe₂Cl en presència de catalitzador de Karstedt.
- 2) Reducció de la funció Si-Cl a Si-H amb LiAlH₄ en dietil èter.

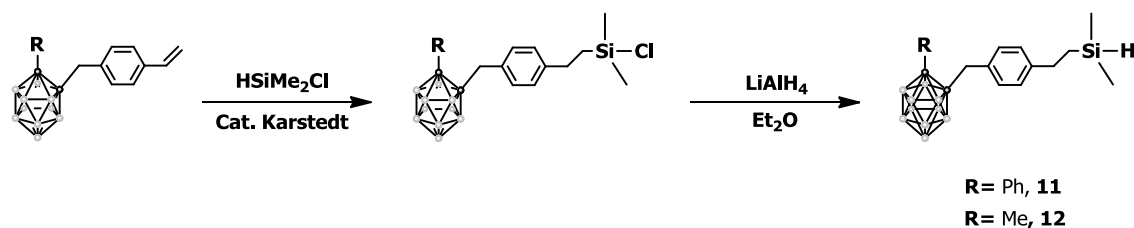


Figura 3.18. Síntesi dels carboranilsilans **11** i **12**.

Les conversions dels carboranilsilans **11** i **12** són gairebé quantitatives, però no es varen poder obtenir purs. Malgrat que es va utilitzar el catalitzador de Karstedt, que sol prevenir les addicions en α en la majoria de substrats, sempre es varen obtenir una mescla dels seus corresponents isòmers α (20%) i β (80%), d'acord amb els seus

espectres de ^1H -RMN (**Figura 3.19**). Els isòmers α i β no es van poder separar per tècniques de separació convencionals, com per recristal·lització o per TLC.

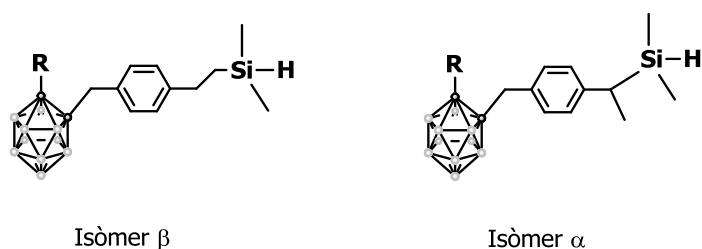


Figura 3.19. Representació dels isòmers α i β dels carbonilsilans **11** i **12**.

Tot i tenint aquesta mescla d'isòmers dels carboranilsilans **11** i **12**, es va poder dur a terme la síntesi dels dendrímers **9** i **10**, utilitzant el tetravinilsilà (**TVS**) com a *core*. Per això es van fer reaccionar els compostos **11** i **12** amb el **TVS** en èter etílic, en presència del catalitzador de Karstedt, a reflux durant 15 hores (**Figura 3.20**). El seguiment d'aquesta reacció s'ha monitoritzat per ^1H RMN fins a la desaparició total de les senyals dels grups vinil del **TVS**.

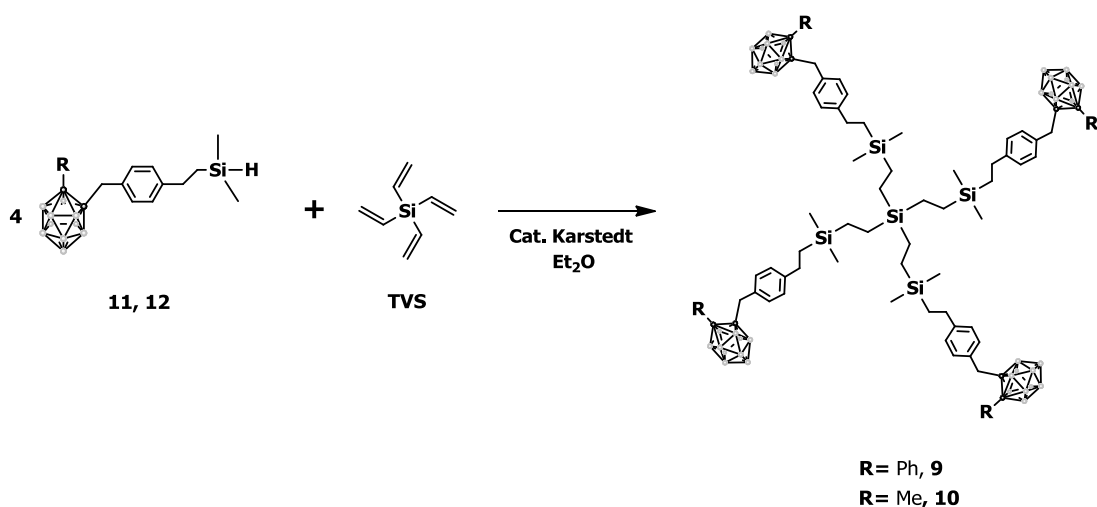


Figura 3.20. Esquema sintètic dels dendrímers **9** i **10**, a través de carboranilsilans **11** i **12**.

Els compostos es van poder aïllar com a olis viscosos incoloros amb rendiments propers al 70 %. En aquesta reacció, utilitzant els carboranilsilans **11** i **12**, no es va observar la formació d'isòmers α i β en els dendrímers finals. Així, s'ha demostrat que aquesta estratègia ha ofert millors resultats. Conseqüentment, s'ha dut a terme la mateixa estratègia sintètica n° 2 per a la obtenció de dendrímers de segona generació

amb 4, 8 i 12 clústers d'*orto*-carborà en la perifèria amb rendiments que oscil·len entre el 20 i el 30 %. Per a dur a terme les síntesis, es va partir dels carboranilsilans **11** i **12**, i diferents dendrímers de carbosilà de primera generació: **1G-Vi₄**, **1G-Vi₈** i **1G-Vi₁₂** (**Figura 3.21**), els quals varen ser sintetitzats segons la bibliografia.^{23,26}

Els compostos **9-10** i **13-18** són dendrímers que presenten entre quatre i dotze clústers de carborà en la seva perifèria, el que fa que aquests compostos siguin hidrofòbics i solubles en dissolvents apolars com toluè o hexà. Els seus percentatges en bor per molècula són prou alts com per a ser considerats futurs candidats en aplicacions biomèdiques,²⁷ especialment en l'aplicació per BNCT.

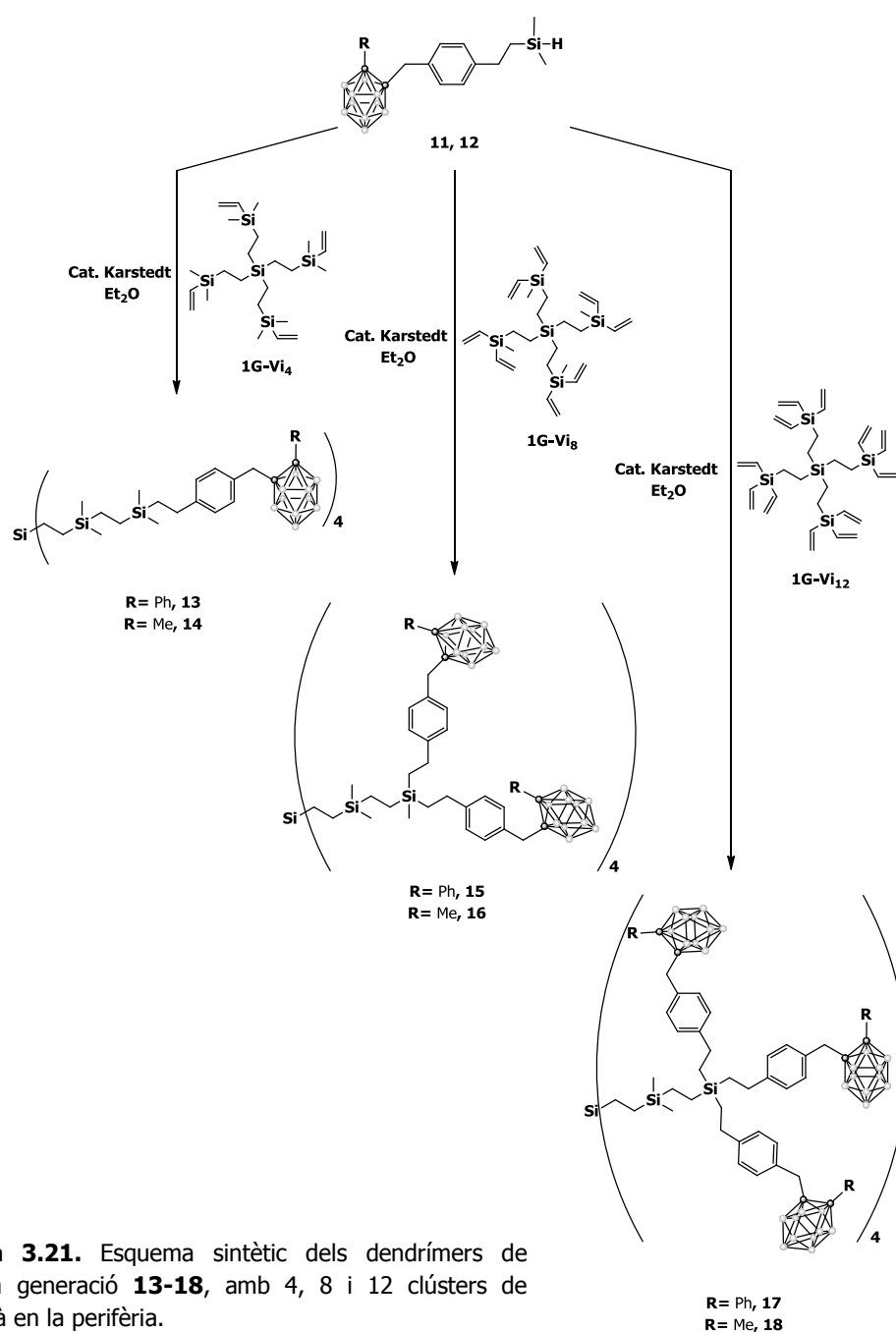


Figura 3.21. Esquema sintètic dels dendrímers de segona generació **13-18**, amb 4, 8 i 12 clústers de carborà en la perifèria.

✓ Síntesi de dendrimers de carbosilà polianiònics amb derivats de l'*orto*-carborà:

Com els precursors de partida **1** i **2**, els compostos **9** i **10** també poden tenir reaccions de degradació parcial dels clústers *closo* amb un gran excés de KOH en etanol, per donar lloc als compostos polianiònics amb clústers *nido*, **19** i **20**, els quals s'aïllen com a sals potàssiques (**Figura 3.22**). Aquests compostos són altament hidrofílics i són solubles en medis polars com l'aigua o DMSO, el que els podria convertir en biocompatibles.

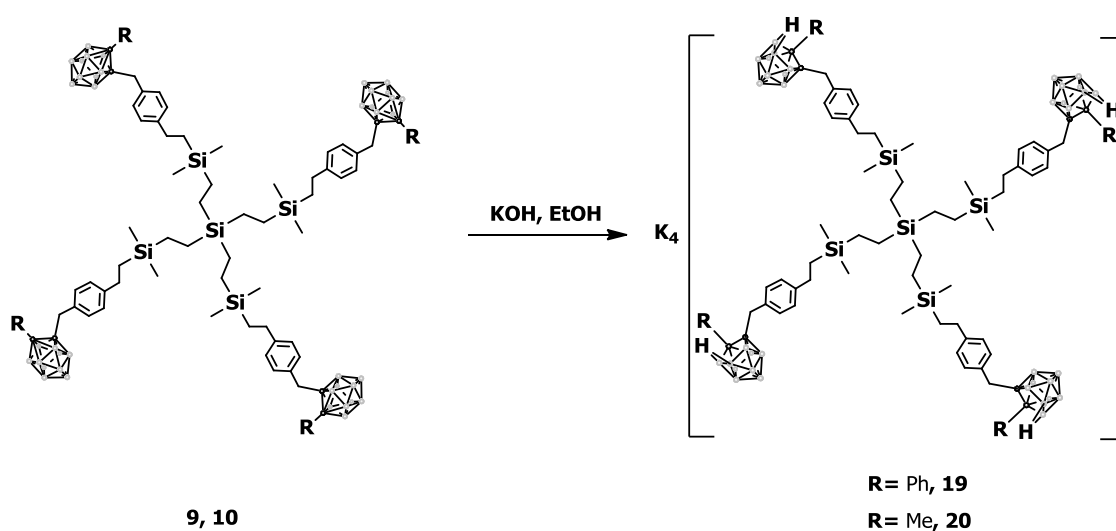


Figura 3.22. Reacció de degradació parcial dels dendrímers **9-10** per a obtenir els dendrímers polianiònics **19-20**.

Es va intentar la síntesi dels dendrímers polianiònics **19** i **20** directament mitjançant reaccions d'hidrosililació dels compostos aniònics **5** i **6** amb **1G-H₄**, utilitzant el catalitzador de Karstedt. Malauradament, tot i que es varen forçar les condicions de reacció, no es van obtenir els compostos esperats.

3.2.3. Caracterització dels carboranilsilans, **11-12**, i dels dendrímers de tipus carbosilà amb derivats de l'*orto*-carborà, **9-10** i **13-20**.

✓ Espectroscòpia d'infrarroig (IR):

Degut a que tots els compostos són olis viscosos, tots els espectres han sigut enregistrats dipositant una gota de compost en una pastilla de NaCl. En tots ells s'observa la banda més característica del carborà, la $\nu(\text{s, B-H st})$, la qual es troba entre 2560 i 2590 cm^{-1} pels dendrímers amb clústers *closo* i sobre els 2510 - 2530 cm^{-1} pels

dendrímers amb clústers *nido*. El dendrímer **1G-H₄** i els carboranilsilans **11-12** mostren una banda sobre 2110 cm⁻¹ corresponent a $\nu(\text{m, Si-H st})$ (**Figura 3.23**). Aquesta banda desapareix en els dendrímers nous, el que facilita en gran mesura el seguiment de la reacció mitjançant aquesta tècnica i la confirmació de que la reacció d'hidrosililació ha acabat.

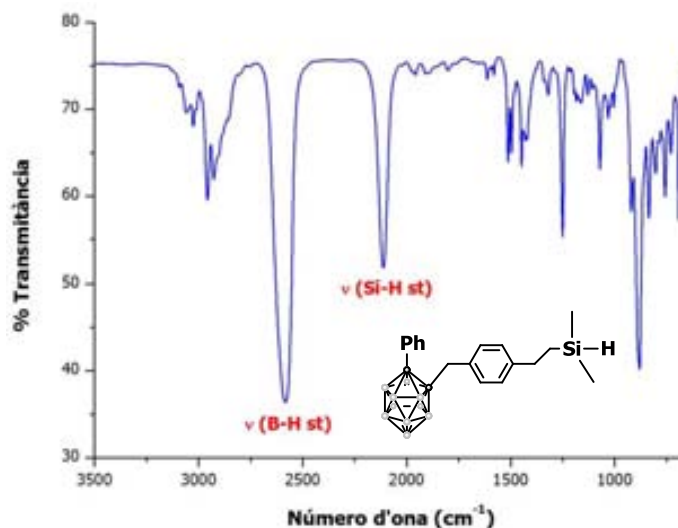


Figura 3.23. Espectre d'infraroig del carboranilsilà **11**.

✓ Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN):

El **¹H RMN** també ha esdevingut una eina molt útil a l'hora de realitzar el seguiment de les reaccions d'hidrosililació, ja que es pot observar la desaparició de les ressonàncies dels grups funcionals involucrats en la hidrosililació. Per una banda, el grup Si-H dels compostos **1G-H₄** i **11-12**, que apareix principalment en forma de septuplet sobre els 4 ppm, i per l'altra banda els protons dels grups vinils dels compostos **1-2**, **TVS**, **1G-Vi₄**, **1G-Vi₈** i **1G-Vi₁₂**, els quals apareixen en l'interval 5.25-6.78 ppm. Alhora, van apareixent les ressonàncies noves dels CH₂ formats en la hidrosililació com a multiplets entre 0.3 i 0.5 ppm. Pel que respecta als dendrímers polianiónics **19-20**, la ressonància més característica és la del protó pontal del clúster *nido*, que apareix com una senyal petita i ampla sobre els -2.3 ppm. També és destacable la confirmació mitjançant aquesta tècnica de la formació dels isòmers α i β en la síntesi dels carboranilsilans **11-12**. La prova més clara de la formació de l'isòmer α és la presència d'un petit septuplet assignat al grup Si-H, el qual està situat just a la dreta d'un septuplet de major àrea, corresponent al grup Si-H de l'isòmer β . La

integració de les àrees de cada septuplet és de 4 a 1, el que ens confirma el percentatge d'isomerització en la hidrosililació (**Figura 3.24**).

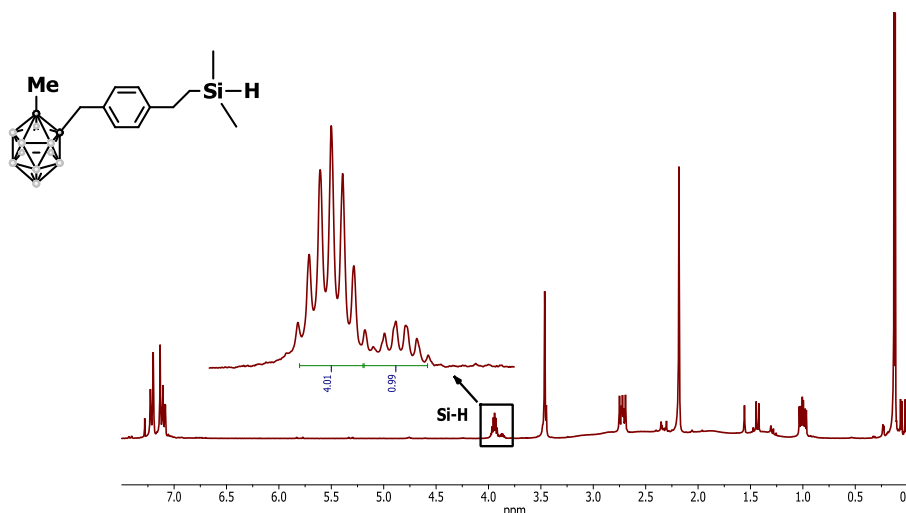


Figura 3.24. Espectre de ^1H RMN del carbonilsilà **12**. S'ha ampliat les ressonàncies corresponents als Si-H dels isòmers α i β .

El ^{11}B RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN no ha donat informació rellevant degut a que no s'ha variat la naturalesa dels clústers respecte dels compostos inicials **1** i **2**. L'únic canvi destacable en aquests espectres es produeix quan es fa la degradació dels clústers *closo* a *nido* en els dendrímers **9-10**, per a obtenir els dendrímers **19-20**, observant-se el mateix patró de senyals que pels compostos **5-6**.

Les dades més destacables del $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN són la desaparició de les senyals dels carbonis vinílics dels compostos **1-2** i de **TVS**, **1G-Vi₄**, **1G-Vi₈** i **1G-Vi₁₂** després de la reacció d'hidrosililació, i l'aparició de les dues ressonàncies corresponents als metilens formats en l'addició dels Si-H sobre els vinils per donar lloc als dendrímers nous. Aquestes apareixen a camp alt (entre 3 i 10 ppm), degut a la influència dels àtoms de silici (**Figura 3.25**).

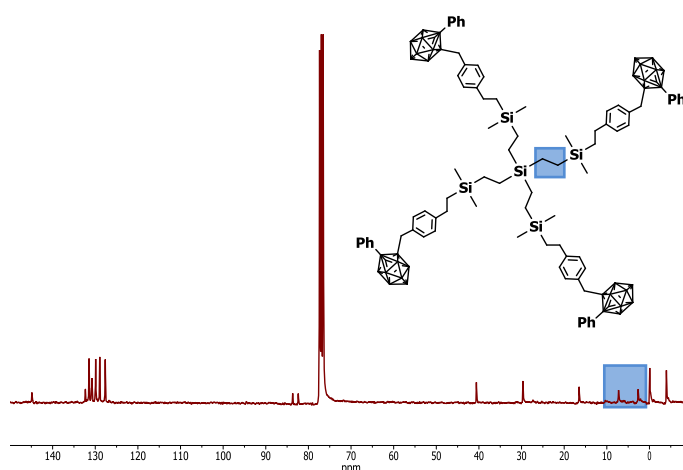


Figura 3.25. Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de **9**. S'han assenyalat en blau les ressonàncies dels metilens formats en la reacció d'hidrosililació.

En la **Taula 5** es fa un recull dels desplaçaments químics de l'àtom de Si en els espectres de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ RMN pels compostos que contenen fenil-*o*-carborà. Pels compostos amb més d'un tipus d'àtoms de silici s'indica quina és la situació del mateix, essent Si(1) l'àtom de silici corresponent al nucli i Si(2) i Si(3) per als silicis més perifèrics.

Compost	Si (1)	Si (2)	Si (3)
9	9.1	4.1	
11	-12.8		
13	8.8	3.7	
15	9.0	4.9	4.0
17	9.0	4.8	3.9
19	9.0	4.9	4.0

Taula 5. Desplaçaments químics (en ppm) dels àtoms de Si dels compostos **9, 11, 13, 15, 17 i 19**.

Així, de manera general es pot concloure que l'àtom de Si central apareix sobre els 9 ppm per a tots els dendrímers, mentre que pels silicis externs, aquells que provenen dels carboranilsilans són els que apareixen a camps mes alts. A més, es pot observar que pel carboranilsilà **11** el desplaçament químic del silici apareix a valors negatius degut a la influència de l'hidrur.

3.2.4. Síntesi de dendrímers de tipus poli(aril-èter) amb derivats de l'*orto*-carborà.

La síntesi dels dendrímers de tipus carbosilà presentada en l'apartat anterior, ens va demostrar la viabilitat de la reacció d'hidrosililació entre els compostos **11-12** i dendrímers amb alguns terminals, per a la obtenció de compostos amb un alt contingut en bor, el qual és un dels propòsits més importants en la recerca del nostre grup d'investigació. A partir d'aquí, ens vam plantejar la possibilitat d'obtenir dendrímers rics en bor però que a més posseeixin altres propietats interessants, com ara bé la fluorescència. Per aquest motiu, vam pensar en la síntesi de dendrímers de tipus poli(aril-èter), els quals incorporessin un nucli fluorescent i dobles enllaços en la perifèria, per la funcionalització posterior amb els derivats de l'*orto*-carborà. Així, un cop sintetitzats i purificats, es van estudiar les propietats fotoluminiscentes dels dendrímers finals i es van comparar amb les dels compostos de partida. Amb aquest objectiu, es varen triar com a plataformes fluorescents els derivats de l'1,3,5-

trifenilbenzè (**TFB**) que es representen en la **Figura 3.26**, els quals es preparen segons els mètodes descrits en la literatura:^{19b,28}

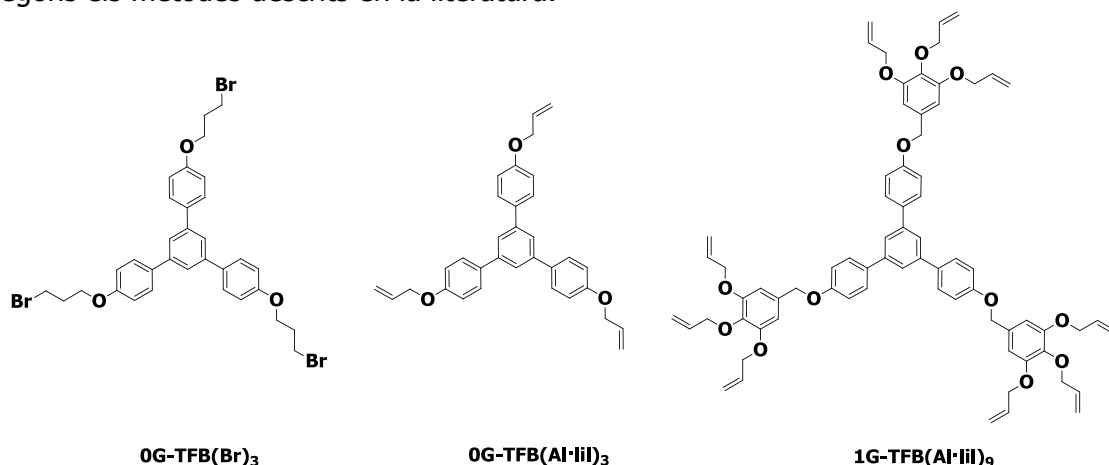


Figura 3.26. Representació dels compostos fluorescents **0G-TFB(Br)₃**, **0G-TFB(Al·lil)₃** i **1G-TFB(Al·lil)₉**.

El *core* **0G-TFB(Br)₃** es va fer reaccionar mitjançant una substitució nucleòfila S_N2 amb 3 equivalents de les sals monolitiades del 1-Ph-1,2-C₂B₁₀H₁₁ i 1-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₁ en THF, donant lloc als compostos **21** i **22** com a sòlids blancs i amb uns rendiments finals del 42 i 34 %, respectivament (**Figura 3.27**).²⁹ D'aquesta manera, es varen aconseguir compostos amb 3 clústers de carborà en la perifèria, els quals estan separats del *core* fluorescent per una cadena alquílica formada per tres CH₂. Aquesta separació implica un aïllament del fluoròfor respecte del carborà tant espacial com electrònicament.

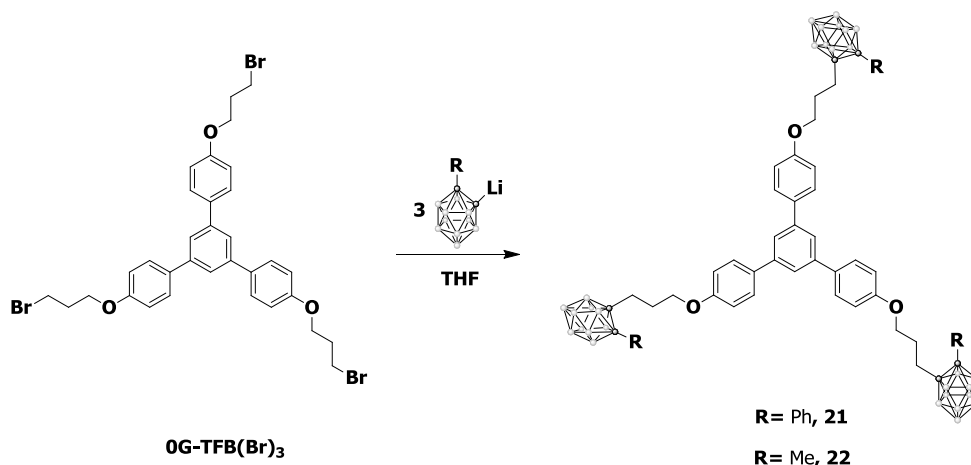
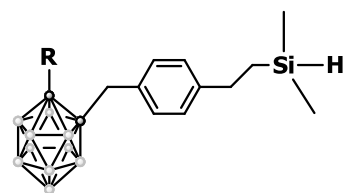


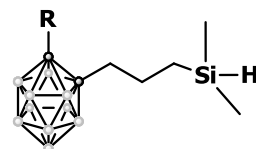
Figura 3.27. Síntesi dels compostos **21** i **22**.

Donats els rendiments baixos en les síntesis dels compostos **21** i **22**, es va provar l'estratègia sintètica d'hidrosililació que havíem dut a terme anteriorment per a obtenir els dendrímers **13-18**, a partir dels compostos fluorescents **0G-TFB(Al·lil)₃** i **1G-TFB(Al·lil)₉**. Però en aquest cas, es varen preparar els carboranilsilans **11** i **12** mitjançant un catalitzador nou, un complex format entre el catalitzador de Karstedt i la tri-*tert*-butilfosfina [Pt(DVDS)/P(*t*-Bu)₃],³⁰ el qual va millorar substancialment la selectivitat de la hidrosililació conduint a l'obtenció única del β -adducte. A més, es van utilitzar també els carboranilsilans **23** i **24**, els quals es van preparar prèviament segons la bibliografia (**Figura 3.28**),^{19d} per tal de fer un estudi comparatiu de les propietats dels compostos finals, i comprovar quin efecte podia tenir l'anell en elles.



R = Ph, **11**

R = Me, **12**



R = Ph, **23**

R = Me, **24**

Figura 3.28. Representació dels carboranilsilans **11**, **12**, **23** i **24**.

Així, es va fer reaccionar el *core* **0G-TFB(Al·lil)₃** amb els carboranilsilans **11**, **12**, **23** i **24** en presència del catalitzador de Karstedt i en 1 mL de THF. Després del purificació, es varen obtenir els compostos **25-28** com a sòlids escumosos blancs i amb uns rendiments finals del 62, 61, 70 i 85 %, respectivament (**Figura 3.29**).

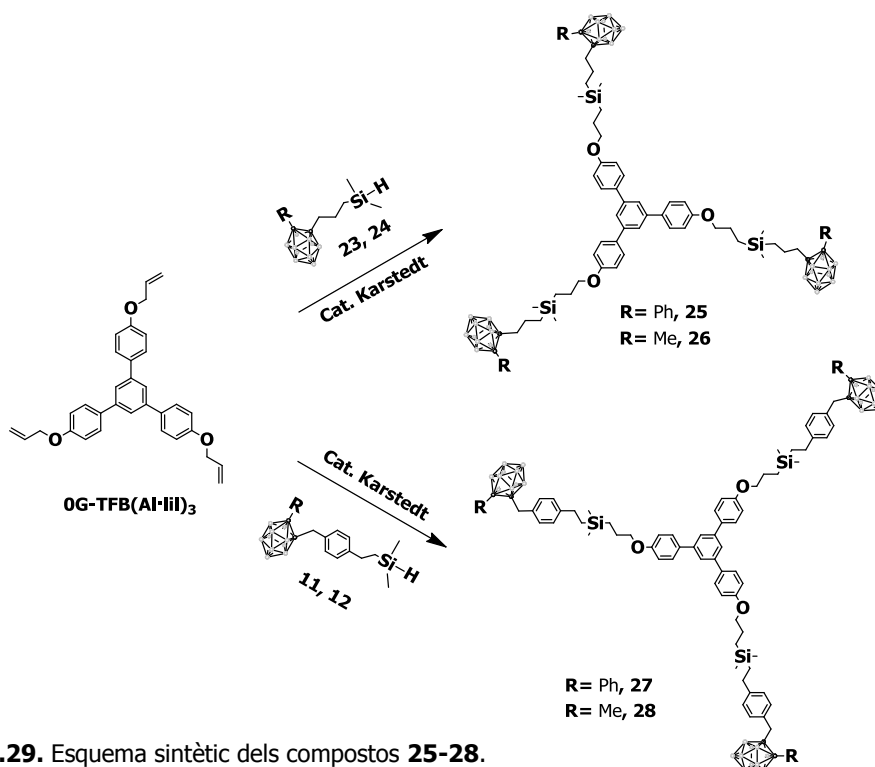


Figura 3.29. Esquema sintètic dels compostos **25-28**.

De la mateixa manera, i amb la intenció d'obtenir noves macromolècules amb un contingut de bor més elevat, es va fer reaccionar el compost **1G-TFB(Al·lil)₉** amb els carboranilsilans **11**, **12**, **23** i **24**, en presència del catalitzador de Karstedt i en 1 mL de THF, obtenint els compostos **29-30** com a sòlids escumosos marrons i **31-32** com a líquids incoloros (**Figura 3.30**). Tots els compostos sintetitzats es varen purificar a través de cromatografia de capa fina (*TLC*) en diferents proporcions de mescla d'hexà-acetat d'etil. Els rendiments de les reaccions han sigut del 59, 62, 88 i 83 %, respectivament.

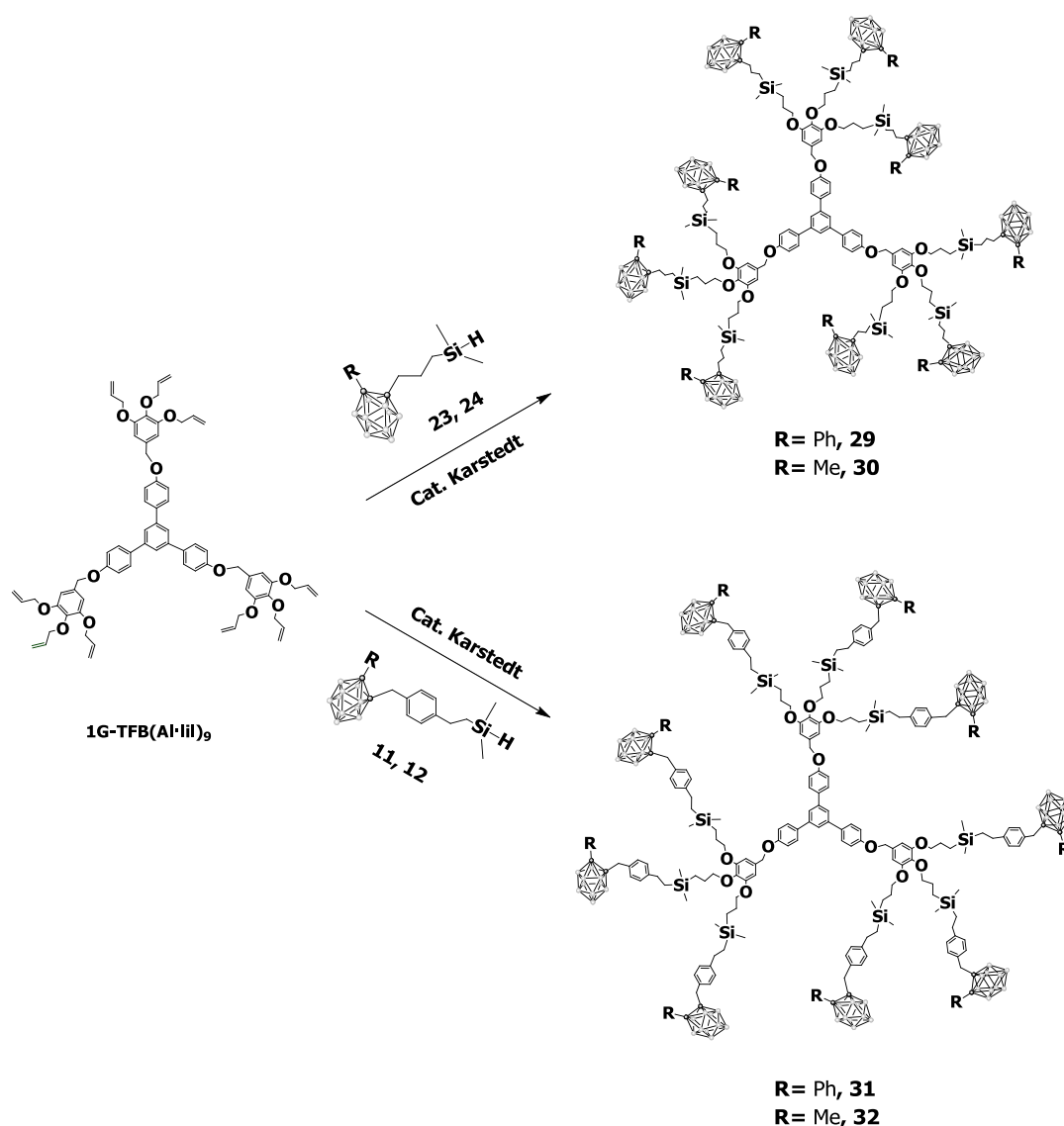


Figura 3.30. Esquema sintètic dels compostos **29-32**.

Al contrari del que s'havia observat en treballs realitzats anteriorment en el grup, on s'havia intentat funcionalitzar sense èxit el dendrímer de partida **1G-TFB(Al·lil)₉**,

amb derivats del *cosane*,^{19b} en el nostre cas es va aconseguir la funcionalització completa de les nou branques del mateix, probablement degut a un menor impediment estèric dels carboranilsilans **11**, **12**, **23** i **24** enfront dels derivats del *cosane*.

✓ Síntesi de dendrimers de poli(aril-èter) polianiònics amb derivats de l'orto-carborà:

A l'igual que pel cas dels dendrímers de tipus carbosilà, també s'han sintetitzat els dendrímers de tipus aril-èter aniònics a partir dels dendrímers amb clústers *closo* **25-32**. Per això s'ha fet reaccionar aquests amb un excés de NaOH en etanol a reflux (**Figura 3.31**), per donar lloc als compostos polianiònics **33-40** amb 3 o 9 clústers de *nido-o*-carborà en la perifèria. Els compostos obtinguts són olis groguencs o ataronjats i s'han aïllat com a sals sòdiques amb rendiments que oscil·len entre el 60 i el 80 %. Degut a que s'han aïllat com a sals sòdiques, aquests dendrímers que contenen fins 9 càrregues negatives són solubles en dissolvents polars com l'aigua, l'etanol o el DMSO. A més, contenen un altíssim percentatge de bor en la seva composició, el que els converteix en bons candidats per a una possible aplicació en BNCT.

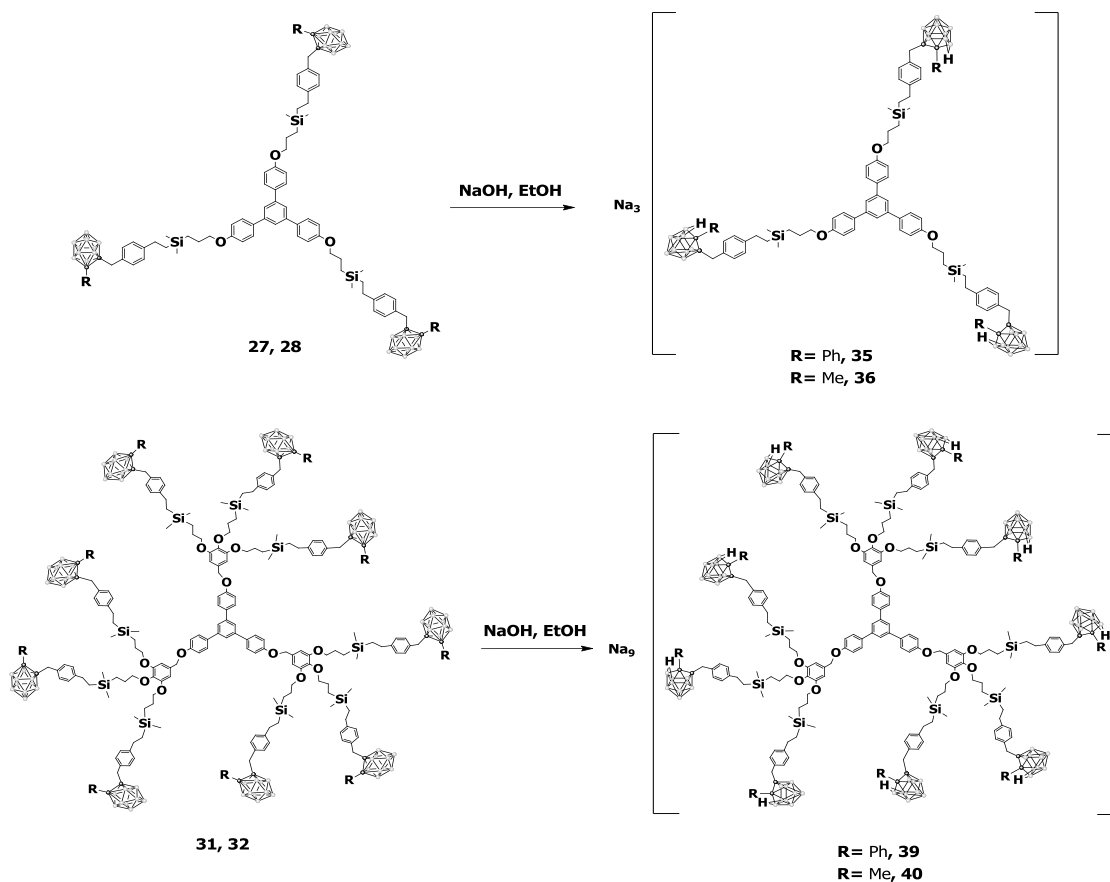


Figura 3.31. Obtenció dels dendrímers polianiònics **35-36** i **39-40**. No s'ha inclòs l'esquema sintètic dels dendrímers polianiònics **33-34** i **37-38**.

3.2.5. Caracterització dels dendrímers de tipus poli(aril-èter) amb derivats de l'orto-carborà, **21-22** i **25-40**.

La caracterització d'aquests compostos s'ha realitzat mitjançant anàlisi elemental, espectroscòpia d'infraroig (FT-IR), ressonància magnètica nuclear de ^1H , $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$, ^{11}B , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, i $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ per **21-22** i **25-32** i difracció de raigs X en els cas del compost **22**. Les estructures dels compostos amb 3 clústers *closo* **21-22** i **25-28**, han sigut confirmades mitjançant espectrometria de masses (ESI).

✓ Espectroscòpia d'infraroig (FT-IR):

Com va ser el cas dels dendrímers de carbosilà, aquesta tècnica ha sigut útil a l'hora de fer el seguiment de les reaccions d'hidrosililació, degut a la desaparició del pic corresponent a la $\nu(\text{m}, \text{Si-H st})$ que presenten els agents hidrosililants **11-12** i **23-24**. Pel que respecta a la senyal característica de $\nu(\text{s}, \text{B-H st})$, aquesta apareix en un interval de 2554 a 2584 cm^{-1} pels dendrímers que contenen clústers *closo*, i en un interval de 2513 a 2517 cm^{-1} pels dendrímers amb clústers *nido*.

✓ Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN):

Com s'ha comentat anteriorment, les reaccions d'obtenció dels compostos **25-32** han sigut monitoritzades per ^1H RMN i així s'ha pogut seguir la seva evolució amb el temps. La desaparició de les senyals corresponents als protons al·lílics dels *cores* sobre els 6.20-5.20 ppm i del Si-H dels carboranilsilans sobre els 3.90 ppm, així com la presència de noves senyals alquíliques entre 0.3 i 0.7 ppm, confirmen la finalització de la hidrosililació i l'obtenció dels productes finals (**Figura 3.32**). En els compostos **21-22** s'observa un desplaçament a camp més alt de la ressonància dels protons del $-\text{CH}_2-$ units inicialment al brom, i que després de la substitució estan enllaçats al carborà, el qual és menys electroatraient que el Br. Finalment, pels dendrímers amb clústers *nido*, **33-40**, també s'observa en el $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ RMN la presència del protó pontal, entre -2.09 i -2.56 ppm, el que és una indicació clara de que s'ha produït favorablement la deboronació del clúster.

Els espectres de ^{11}B RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN han esdevingut una eina especialment útil per confirmar la degradació dels 9 clústers *closo* dels dendrímers **29-32** a clústers *nido* en els dendrímers **37-40**. Degut a les nou càrregues negatives i a la complexitat d'aquests compostos, els espectres de ^1H RMN ofereixen bandes amples i poc concretes, per la qual cosa s'ha preferit fer el seguiment de les reaccions

mitjançant el $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN, on s'observa per **37-40** el mateix patró de senyals en el interval de -7.7 i -35.9 ppm, que pels compostos **5-6**.

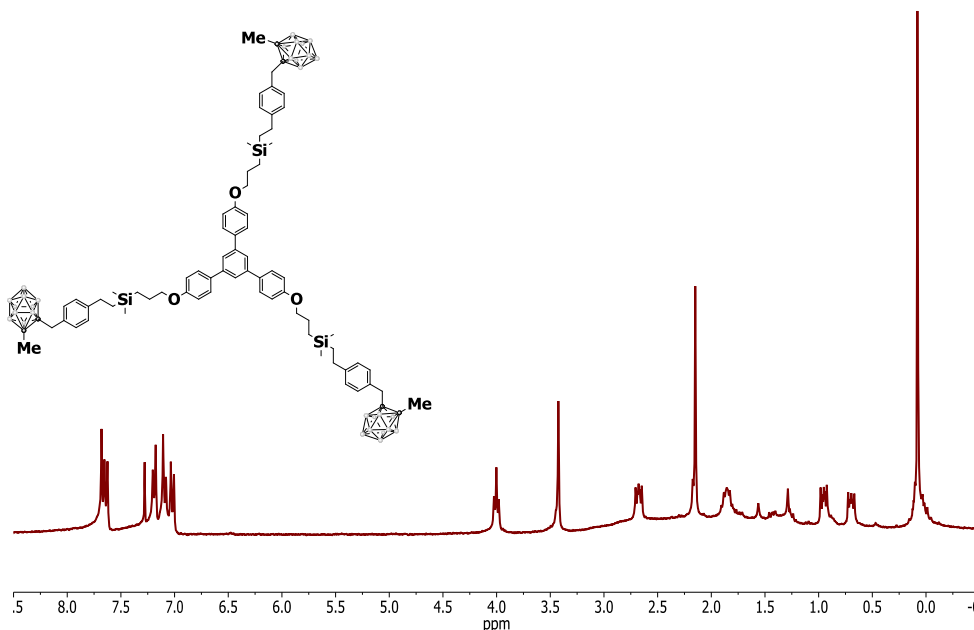


Figura 3.32. Espectre de ^1H RMN del compost **28**.

Els espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, juntament amb els de ^1H RMN, són els que d'alguna manera ens han confirmat la finalització de les reaccions d'hidrosililació i la formació dels nous dendrímers **25-32**. En aquests compostos s'observa la desaparició de les senyals dels carbonis al·lílics dels compostos **0G-TFB(Al·lil)₃** i **1G-TFB(Al·lil)₉**, i l'aparició de les dues senyals corresponents als metilens entre 3 i 11 ppm.

Mentre que en els carboranilsilans **11-12** i **23-24** el pic de l'àtom de silici en el $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ RMN apareix com un singlet a camp alt, entre els -12.8 i -14.1 ppm, després de la hidrosililació sobre els dobles enllaços de les diferents plataformes, aquest pic es desplaça cap a camp baix, sobre els 3 ppm, el que confirma l'obtenció dels dendrímers **25-32**.

✓ Difracció de Raigs X:

S'han obtingut monocristalls del compost **22**, adequats per a la seva resolució per difracció de raigs X, a través d'un procés d'evaporació lenta d'una dissolució d'aquests en hexà. El cristall pertany al grup espacial P1 (**Taula 6**), el que correspon a un sistema cristal·lí triclínic, el menys simètric dels set sistemes cristal·lins, fet que no passa desapercebut ja que, sobre el paper, la molècula és simètrica. No s'ha trobat cap

paràmetre d'enllaç inusual, però cal destacar que els tres anells aromàtics que estan units al fenil central de la molècula estan lleugerament inclinats fora del pla respecte a aquest, provocant una pèrdua de la planaritat del *core*.

Compost	Grup	Llargada eixos (Å)	Angle entre eixos (°)	Valor R (%)
	Espaial/Sist. Cristal·lí			
22	P1/Triclínic	a 13.1173, b 13.1561, c 19.4049	α 106.16, β 96.222, γ 100.86	7.19

Taula 6. Paràmetres de cel·la principals dels monocristalls de **22**.

Com es mostra en la **Figura 3.33**, el compost cristal·litza amb una molècula d'hexà. El seu empaquetament està controlat per interaccions febles de tipus Van der Waals entre els B-H dels clústers, deixant forats en el seu interior, que són omplerts per molècules d'hexà.

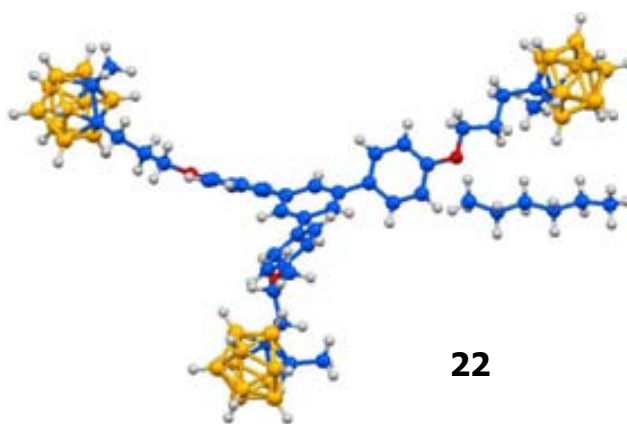


Figura 3.33. Estructura cristal·lina del compost **22**.

3.2.6. Propietats tèrmiques dels dendrímers de tipus poli(aril-èter) amb derivats de l'orto-carborà.

Des de fa alguns anys, en el nostre grup s'estudia com la incorporació de clústers de bor en diversos tipus de plataformes pot donar lloc a materials nous amb una alta estabilitat tèrmica, per a una possible aplicació com a ceràmiques.³¹

En aquest cas, s'ha realitzat l'estudi d'estabilitat tèrmica d'alguns dendrímers que contenen clústers *closo* mitjançant la tècnica d'anàlisi termogravimètric (ATG) en atmosfera inert. En aquest estudi, s'ha comparat el comportament tèrmic dels compostos amb 3 clústers *closo*, **22**, **26** i **28**, i els de 9 clústers, **29** i **30**. Segons es desprèn de les corbes d'ATG (**Figura 3.34**), una de les primeres conclusions que es poden extreure és que la presència de l'enllaç Si-C no afecta a l'estabilitat tèrmica del compost final, tal i com es pot comprovar al comparar la corba del compost **22** amb la del **26**. Tots dos compostos comencen a perdre pes a partir de temperatures sobre els

390 °C, tot i que al finalitzar la combustió, el percentatge de residu final en **22** és ostensiblement més gran que en **26** (Taula 7). La segona conclusió es pot treure de la comparació entre els dendrímers amb 3 clústers de metil-*o*-carborà **22**, **26** i **28**, on es pot veure que

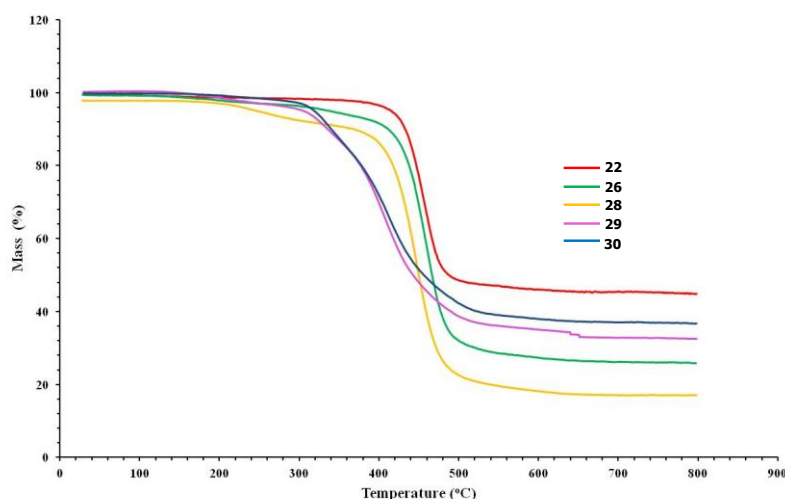


Figura 3.34. Corbes de TGA dels dendrímers **22** (vermell), **26** (verd), **28** (groc), **29** (rosa) i **30** (blau). Tots els termogrames es varen enregistrar sota N₂.

l'augment del percentatge de bor per molècula, implica un major percentatge de residu al final de la combustió, i afavoreix la resistència del material a temperatures molt altes. Finalment, s'ha comprovat que els dendrímers amb 9 clústers comencen a perdre massa sobre els 300 °C, bastant abans que els seus anàlegs amb 3 clústers, probablement degut a l'augment de nous grups -OCH₂- i la incorporació de més cadenes alquíliques, les quals poden descomposar-se més fàcilment a temperatures relativament baixes. Com a conclusió podem dir que, en general, els dendrímers amb 3 clústers d'*orto*-carborà són més estables tèrmicament que els que contenen 9 clústers.

Compost	% Bor	T (°C)	% Residu
22	34.2	395	44.9
26	25.9	385	25.8
28	21.9	365	17.1
29	28.2	300	32.5
30	24.4	300	36.7

Taula 7. Recull de les dades més importants dels TGA de **22**, **26**, **28**, **29** i **30**.

3.2.7. Propietats fotofísiques dels dendrímers de tipus poli(aril-èter) amb derivats de l'*orto*-carborà.

Tal i com s'havia comentat a l'inici d'aquest capítol, un dels objectius principals que es varen proposar per a aquesta tesi va ser la síntesi de nous sistemes rics en bor

Resultats i discussió

i amb propietats fotoluminiscent. Així doncs, es varen enregistrar els espectres d'UV-Visible i de fluorescència tant dels compostos de partida, **0G-TFB(Br)₃**, **0G-TFB(Al·lil)₃** i **1G-TFB(Al·lil)₉**, com dels dendrímers neutres en acetonitril i THF, mentre que pels dendrímers polianiónics es va utilitzar H₂O desionitzada.

En la **Taula 8** s'indiquen les dades espectrofotomètriques més rellevants que han mostrat els compostos estudiats:

Compost	Substituent	Absorció λ_{max} (nm)	Emissió λ_{max} (nm)	Φ_F		
	C _{clúster}			ACN	THF	H ₂ O
0G-TFB(Br)₃	-	266	366	0.48	0.48	
21	Ph	266	366	0.21	0.23	
22	Me	266	366	0.59	0.58	
0G-TFB(Al·lil)₃	-	268	366	0.52	0.45	
25	Ph	268	366	0.26	0.32	
26	Me	268	366	0.55	0.48	
27	Ph	268	366	0.13	0.24	
28	Me	268	366	0.55	0.49	
33	Ph	270	367			0.23
34	Me	275	367			0.09
35	Ph	275	367			0.11
36	Me	271	367			0.11
1G-TFB(Al·lil)₉	-	269	366	0.57	0.55	
29	Ph	269	366	0.17	0.24	
30	Me	269	366	0.47	0.54	
31	Ph	269	366	s.d.	0.11	
32	Me	269	366	0.49	0.51	
37	Ph	270	367			0.22
38	Me	267	366			0.11
39	Ph	s.d.	s.d.			s.d.
40	Me	267	367			0.13

Taula 8. Dades espectrofotomètriques dels compostos de partida i dels compostos **21-22** i **25-40**.

Els Φ_F s'han calculat utilitzant una solució 0.5 M de sulfat de quinina en H₂SO₄ com a referència.

s.d. *Sense dades*, compostos de baixa solubilitat que han donat resultats no fiables o no reproduïbles.

Com es pot veure en la **Taula 8**, tots els compostos estudiats presenten un màxim d'absorció entre 266 i 275 nm corresponent a les transicions $\pi-\pi^*$ del nucli aromàtic de **TFB**.³² No s'ha observat cap efecte solvatocròmic pels compostos amb clústers *closo*, ja que cada compost absorbeix a la mateixa longitud d'ona, independentment del dissolvent emprat, acetonitril o THF. A més, no s'observen canvis substancials en les absorcions quan es comparen dendrímers amb diferents tipus de substituents en el $C_{\text{clúster}}$ (fenil o metil) o amb diferents tipus de naturalesa electrònica del clúster (*closo* o *nido*), el que ens indica que les propietats d'absorció venen determinades quasi exclusivament pel *core* aromàtic de **TFB**. Potser el canvi més significatiu sigui el desplaçament batocròmic de l'absorció pels dendrímers polianiónics (≈ 6 nm) en aigua, respecte als seus precursors neutres.

Pel que respecta als espectres d'emissió, tots els compostos exhibeixen bandes d'emissió en la regió del blau-violeta a temperatura ambient, concretament sobre els 366 nm, degut a l'emissió local del grup fluoròfor, el **TFB**. Per tant, no s'observa cap efecte en la λ_{max} a l'introduir els diferents clústers en la perifèria. En la **Figura 3.35** es mostren els espectres d'absorció (normalitzats) i d'emissió dels dendrímers neutres amb 3 clústers a la perifèria, **25-28**, i del seu corresponent *core* de partida **0G-TFB(Al·lil)₃**. Com es pot observar, la intensitat d'emissió del *core* és inclús una mica inferior a la dels compostos funcionalitzats amb metil-*o*-carborà, **26** i **28**, fet que es tradueix en rendiments quàntics majors per aquests últims, ja que el Φ_f en acetonitril és de 0.55 pels dos compostos, mentre que $\Phi_f = 0.52$ pel *core* de partida. Per la seva banda, els compostos amb fenil-*o*-carborà, **25** i **27**, exhibeixen unes intensitats d'emissió molt menors que els seus anàlegs amb metil-*o*-carborà (**Taula 8**).

Pels dendrímers neutres amb 9 clústers de carborà a la perifèria, **29-32**, i pel compost de partida **1G-TFB(Al·lil)₉**, s'ha observat un comportament molt similar al dels compostos amb 3 clústers. No s'han pogut obtenir les dades del compost **31** en acetonitril degut a problemes de solubilitat. En la **Figura 3.36** es pot observar com els dendrímers que contenen derivats del fenil-*o*-carborà exhibeixen intensitats d'emissió ostensiblement més baixes, mentre que els derivats de metil-*o*-carborà mostren intensitats d'emissió equiparables a la del compost de partida **1G-TFB(Al·lil)₉** (**Taula 8**).

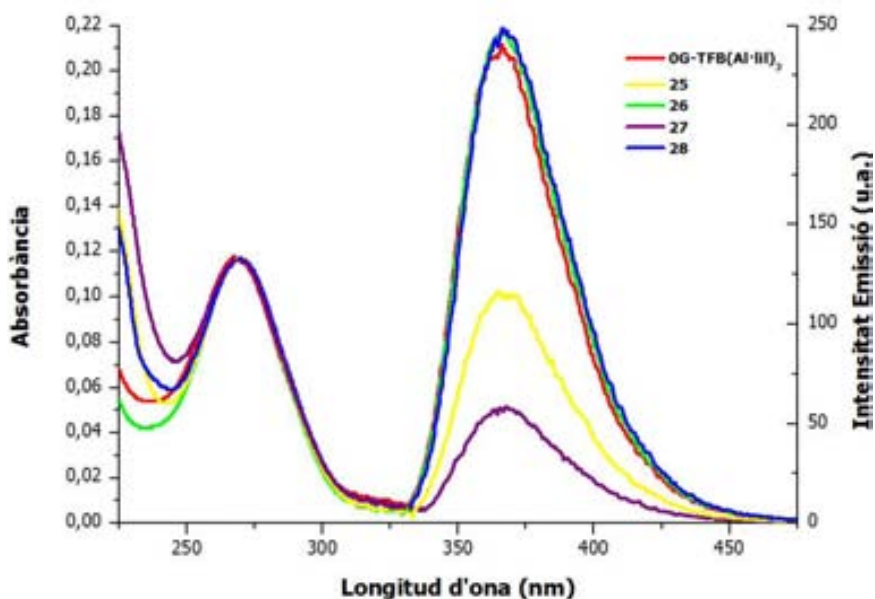


Figura 3.35. Espectres d'absorció (normalitzats) i d'emissió de **0G-TFB(Al·lil)₃** i **25-28** en acetonitril.

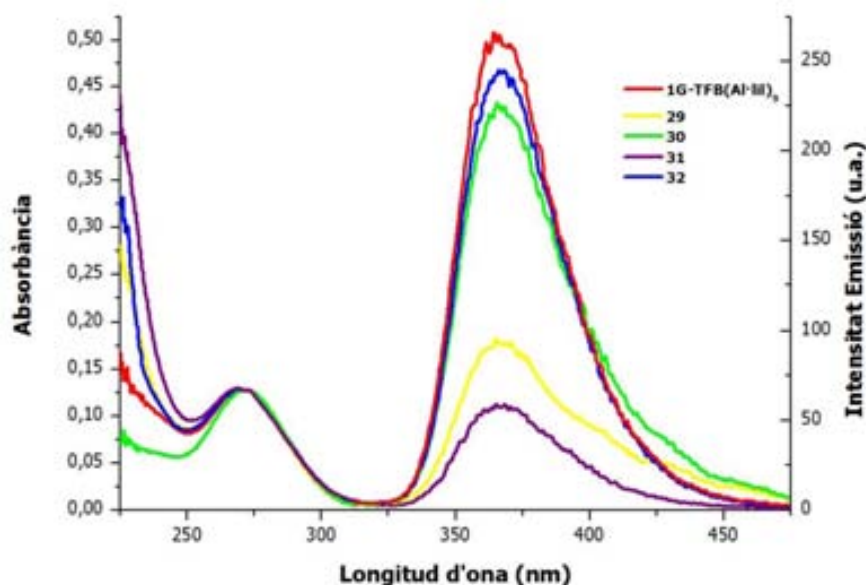


Figura 3.36. Espectres d'absorció (normalitzats) i d'emissió de **1G-TFB(Al·lil)₉** i **29-32** en THF.

Al contrari del que s'havia vist en els espectres d'absorció, però tal i com s'havia vist pels compostos de partida **1-2**,² la intensitat de l'emissió es veu influenciada severament segons si el substituent del segon C_{clúster} és un grup fenil o metil. D'aquesta manera, es pot concloure que la tendència general dels dendrímers neutres funcionalitzats amb els carboranilsilans derivats del metil-*o*-carborà presenten intensitats d'emissió amb valors de Φ_F similars als dels seus precursors de partida en

l'interval de 0.45-0.59, mentre que els dendrímers amb fenil-*o*-carborà presenten valors bastant menors, entre 0.11 i 0.26. Aquest *quenching* parcial de l'emissió de fluorescència per part dels dendrímers amb fenil-*o*-carborà es podria explicar amb el mateix mecanisme exposat en el primer capítol pel compost **1**, però amb la diferència que en aquest cas el grup fluoròfor, el nucli de **TFB**, es troba força més lluny en l'espai de la subunitat formada pel fenil-*o*-carborà.

Pel que respecta a la naturalesa electrònica dels clústers dels dendrímers, també s'ha observat un *quenching* parcial de la fluorescència per a aquells que contenen clústers del tipus *nido*, ja que s'han obtingut valors de Φ_F que oscil·len entre 0.09 i 0.23. No s'han pogut aconseguir les dades del compost **39** degut a la seva baixa solubilitat en aigua i als seus resultats poc reproduïbles. Probablement, aquesta disminució dels rendiments quàntics, ve condicionada també per la llunyania del fluoròfor respecte dels clústers *nido*. Val a dir que a pesar que aquests valors són relativament baixos en comparació amb els seus predecessors amb clústers *closa*, són uns valors molt més alts que els d'altres dendrímers amb clústers *nido* que es poden trobar en la bibliografia,³³ el que ens confirma l'excepcionalitat dels nostres dendrímers. Com a exemple es representa en la **Figura 3.37**, les intensitats d'emissió dels dendrímers polianiónics amb 3 clústers *nido* **35-36**, comparades amb les intensitats dels seus predecessors neutres **27-28**. Com es pot comprovar, les intensitats dels primers són clarament menors, fet que concorda amb els resultats obtinguts pels precursors **5-6**.

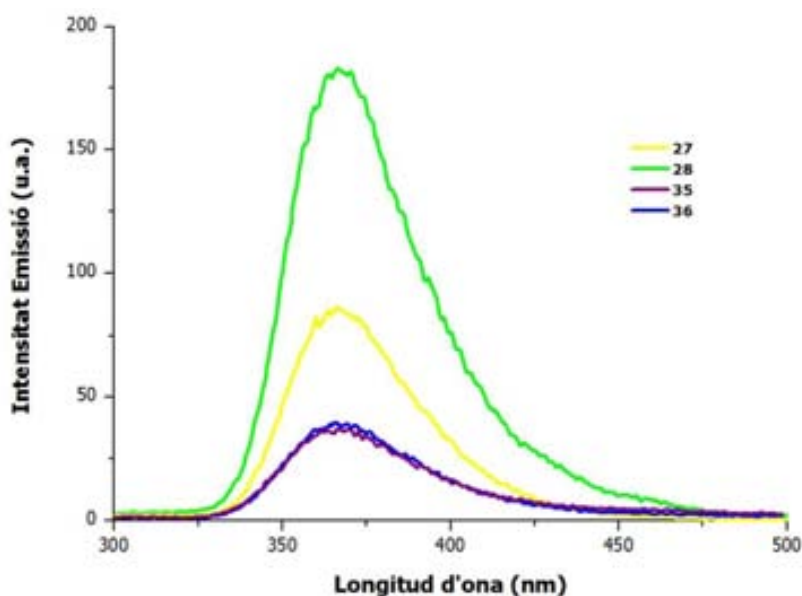


Figura 3.37. Comparativa entre els espectres d'emissió de **27-28** en acetonitril i **35-36** en aigua.

Com a conclusió principal dels estudis de les propietats fotoluminiscent dels dendrímers poli(aril-èter), **21-22** i **25-40**, es pot afirmar que l'absorció ve dominada principalment per la presència del *core* de **TFB**, la qual no es veu afectada ni pel dissolvent emprat ni per la naturalesa dels clústers. En canvi, tot i que l'energia (λ_{max}) de les bandes d'emissió ve dominada també per la presència del **TFB**, aquestes sí que es veuen afectades per la naturalesa electrònica del clúster (*closa* o *nido*), i per la naturalesa del substituent del segon C_{clúster} (fenil o metil), possiblement degut a processos de transferència electrònica similars als comentats en el primer capítol pel compost **1**.

3.3. Preparació de nous silsesquioxans cúbics (*POSS*) funcionalitzats amb derivats de l'*orto*-carborà.

Els silsesquioxans cúbics o octasilsesquioxans (*POSS*) són materials híbrids de fórmula empírica $(R-SiO_{1.5})_n$ que contenen un nucli inorgànic en forma de cub compostat per 8 àtoms de Si en els vèrtexs, 12 àtoms de O en les arestes, i 8 substituents R de naturalesa orgànica, els quals estan enllaçats covalentment als Si. Aquesta família de compostos destaca per la seva versatilitat i facilitat sintètica,³⁴ però sobretot per les propietats interessants que presenta, ja que mentre el nucli inorgànic atorga estabilitat tèrmica i mecànica al material, els substituents orgànics li confereixen solubilitat en dissolvents orgànics, a més de la possibilitat de posseir diferents tipus de grups funcionals segons les aplicacions finals desitjades.³⁵ Per tots aquests motius, ha esdevingut una de les famílies de compostos més estudiada en l'actualitat, tant en la indústria privada com en l'àmbit acadèmic.

En el nostre grup ja es va publicar un treball en el qual es presentaven nous POSS amb clústers de bor a la perifèria.³⁶ En aquell treball es descrivia l'obtenció dels nous materials amb derivats de metil i fenil-*o*-carborà, els quals havien sigut funcionalitzats adequadament per contenir grups trietoxisilà o triclorosilà, aptes per tenir reaccions hidrolítiques o no-hidrolítiques i formar el nucli de silsesquioxà lentament.

Continuant amb l'interès d'obtenir aquests tipus de materials, en aquest capítol es descriurà la síntesi i caracterització de nous POSS funcionalitzats amb clústers de bor a la perifèria, amb el propòsit d'aconseguir nous materials amb propietats fotoluminiscentes i excel·lents propietats tèrmiques. Aquest objectiu es portarà a terme mitjançant la funcionalització de l'octavinilsilsequioxà (**OVS**) amb els precursors **1-3** a través de reaccions de metàtesi olefínica.

3.3.1. Síntesi dels POSS amb clústers de bor per metàtesi olefínica.

La modificació del grup vinil de l'estirè dels precursors **1** i **2** mitjançant hidrosililació, comporta una pèrdua de la conjugació electrònica i, en conseqüència, un canvi en les propietats fotofísiques d'aquests. Aquest fet va ésser contrarestat en els dendrímers de tipus poli(aril-èter) mitjançant la incorporació d'un nou grup fluoròfor, el **TfB**, exhibint les propietats òptiques típiques d'aquest. Amb el propòsit d'obtenir nous compostos fotoluminiscentes que mantinguessin les propietats fotofísiques dels

precursors de partida **1-3**, es va dissenyar una estratègia sintètica radicalment diferent, en la qual la naturalesa electrònica del grup estirè no es veïés massa afectada després de la incorporació dels precursors a una nova plataforma.

En primer lloc, es va plantejar utilitzar la **metàtesi olefínica** com a mètode sintètic per a funcionalitzar el nou *core* amb els precursors **1-3**. La metàtesi olefínica és un tipus de reacció que consisteix en la redistribució d'alquens per escissió i regeneració de dobles enllaços carboni-carboni (**Figura 3.38**).³⁷ Aquesta reacció precisa sempre d'un catalitzador metàl·lic, essent habitual l'ús de carbens de ruteni, molibdè o tungstè per a aquesta funció. Per l'estudi i desenvolupament d'aquesta reacció, els químics Y. Chauvin, R. R. Schrock i R. H. Grubbs van obtenir el Premi Nobel de Química a l'any 2005.³⁸

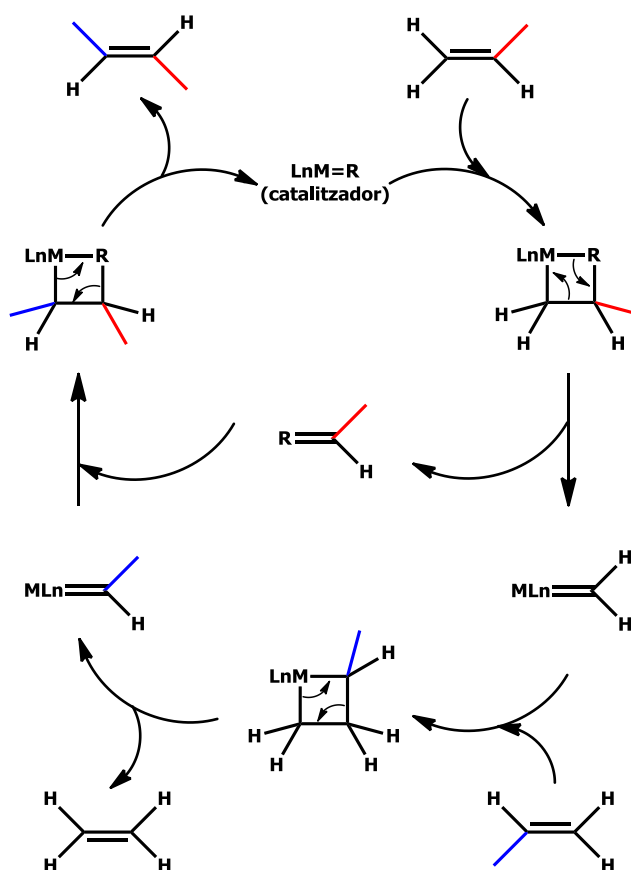


Figura 3.38. Mecanisme de reacció de la metàtesi olefínica.

En segon terme, es va escollir com a nucli l'octavinilsilsesquioxà (**OVS**), un POSS amb 8 grups vinil enllaçats als silicis del cub preparats per a reaccionar amb el grup vinil dels precursors **1-3** (**Figura 3.39**). L'**OVS** es va sintetitzar segons els mètodes descrits en la literatura.³⁹ Finalment, es va escollir al catalitzador de 1^a generació de

Grubbs per a dur a terme la metàtesi. Aquest catalitzador és un carbè de ruteni, el qual és de fàcil manipulació degut a la seva relativa estabilitat a l'aire, i que a més ofereix una bona compatibilitat amb una gran varietat de dissolvents orgànics.⁴⁰

Finalment, seguint els mètodes descrits en la bibliografia,⁴¹ es va dur a terme la reacció de metàtesi entre l'OVS i un excés del 50% dels precursors **1-3**, en presència del catalitzador de Grubbs de 1^a Generació i en una mescla de diclorometà/toluè (3:1) com a dissolvent (**Figura 3.39**). La reacció es va mantenir a reflux durant 60 hores, quan es va comprovar la desaparició total de les senyals dels alquens de partida a través de ¹H RMN. Després de la purificació per TLC en una mescla de diclorometà/hexà (7:3), es varen obtenir els compostos **41-43** com a sòlids incolors amb uns rendiments del 84, 83 i 75 %, respectivament. Cal destacar que, d'acord amb els espectres de ¹H RMN, en totes tres síntesis només s'ha observat la formació de l'isòmer desitjat *E*.

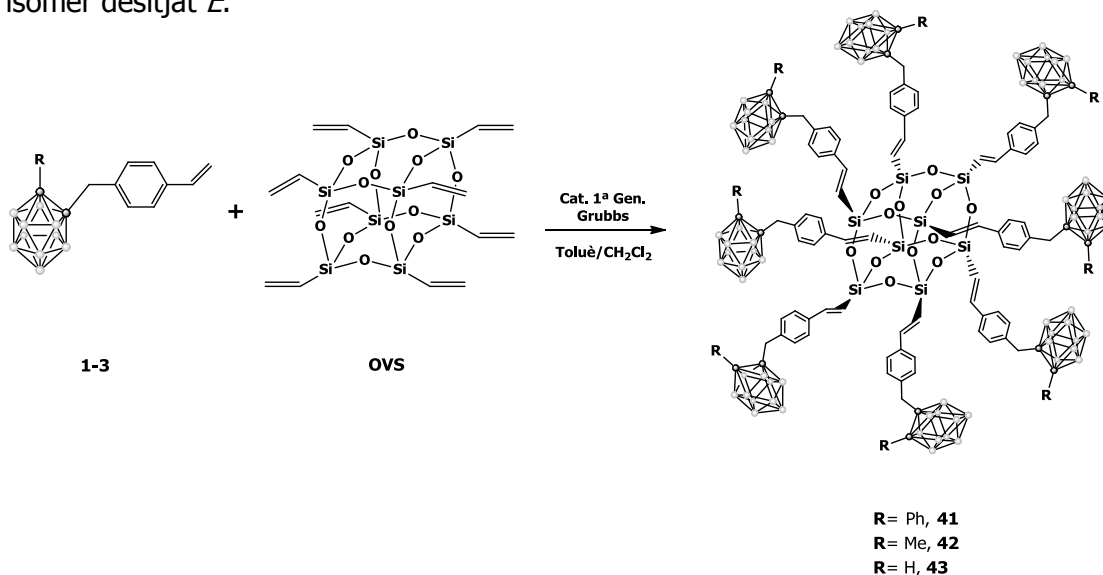


Figura 3.39. Síntesi dels POSS neutrals **41-43**.

Com en el cas dels dendrímers del capítol anterior, els clústers *closo* dels compostos **41-43** poden donar a lloc a clústers *nido* a través d'una reacció de degradació parcial clàssica, amb un excés de KOH en etanol i a reflux suau durant una nit. Les noves espècies amb 8 càrregues negatives són molt solubles en aigua quan el catió és K⁺, però es varen fer precipitar amb una solució aquosa saturada de CsCl per a facilitar la seva caracterització. Així, es varen obtenir els compostos **44-46** com a sals de cesi, amb una aparença de sòlids groguencs i amb uns rendiments del 85, 82 i 73 %, respectivament (**Figura 3.40**).

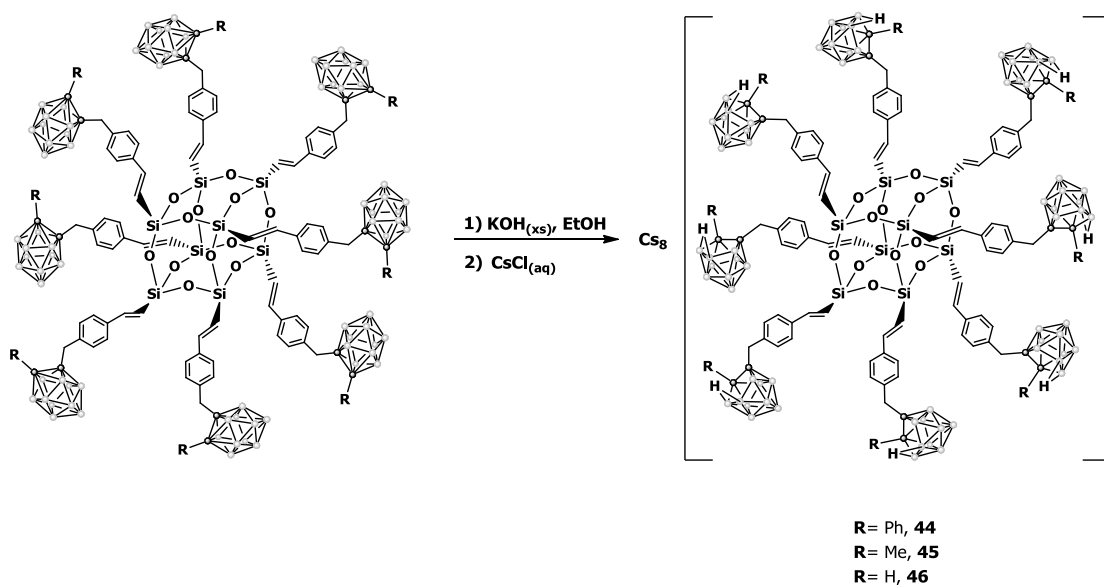


Figura 3.40. Síntesi dels POSS polianiónics **44-46**.

3.3.2. Caracterització dels POSS **41-46**.

La caracterització dels POSS **41-46** s'ha realitzat mitjançant espectroscòpia d'infraroig (ATR-IR), espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear de ^1H , $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$, ^{11}B , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, i $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$. Totes les estructures dels compostos han sigut confirmades mitjançant anàlisi elemental.

✓ Espectroscòpia d'infraroig (ATR-IR):

Tots els espectres han sigut enregistrats en un dispositiu d'ATR. En els POSS neutres **41-43** s'observa la banda corresponent a $\nu(\text{s, B-H st})$ entre 2576 i 2580 cm^{-1} , deguda a la presència dels clústers de tipus *closo*, mentre que pels POSS aniónics **44-46**, la mateixa banda apareix entre els 2501 - 2522 cm^{-1} , confirmant la presència dels clústers de tipus *nido*. Per a tots els POSS, apart de la senyal poc intensa situada sobre els 1605 cm^{-1} , corresponent a $\nu(\text{w, C=C st})$, és ben visible una banda molt ampla i intensa entre 1030 i 1180 cm^{-1} ,

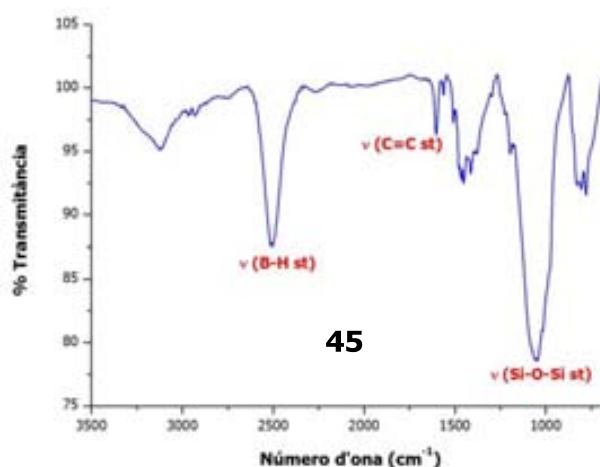


Figura 3.41. Espectre d'infraroig del POSS aniónic **45**.

corresponent a la banda $\nu(\text{s, Si-O-Si st})$ de la caixa de silsesquioxà (**Figura 3.41**).

✓ Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN):

La síntesi dels POSS neutres, **41-43**, s'ha monitoritzat fàcilment per ^1H RMN mitjançant la desaparició dels desplaçaments químics dels protons vinílics de l'octavinilsilsesquioxà de partida, que apareixen com un multiplet entre els 6.00 i els 6.20 ppm, ja que els precursors **1-3** s'havien utilitzat en excés. Un cop purificats els compostos finals, s'observa com els protons del dobles enllaços recent formats apareixen en els intervals 6.27-6.36 ppm i 7.30-7.38 ppm, amb una constant d'acoblament a tres enllaços $^3J(\text{H,H}) = 21$ Hz. Aquest valor és típic per a protons d'alquens en posició *E*, el que ens confirma la síntesi exclusiva dels isòmers *E* (**Figura 3.42**). Cal esmentar que la ressonància corresponent al protó unit al clúster ($\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$) pels derivats d'*orto*-carborà, passa d'una senyal ampla a 3.54 ppm en el POSS neutre **43** a un senyal encara més ampla sobre 1.80 ppm en el POSS aniònic **46**, degut a la diferent naturalesa electrònica dels clústers.

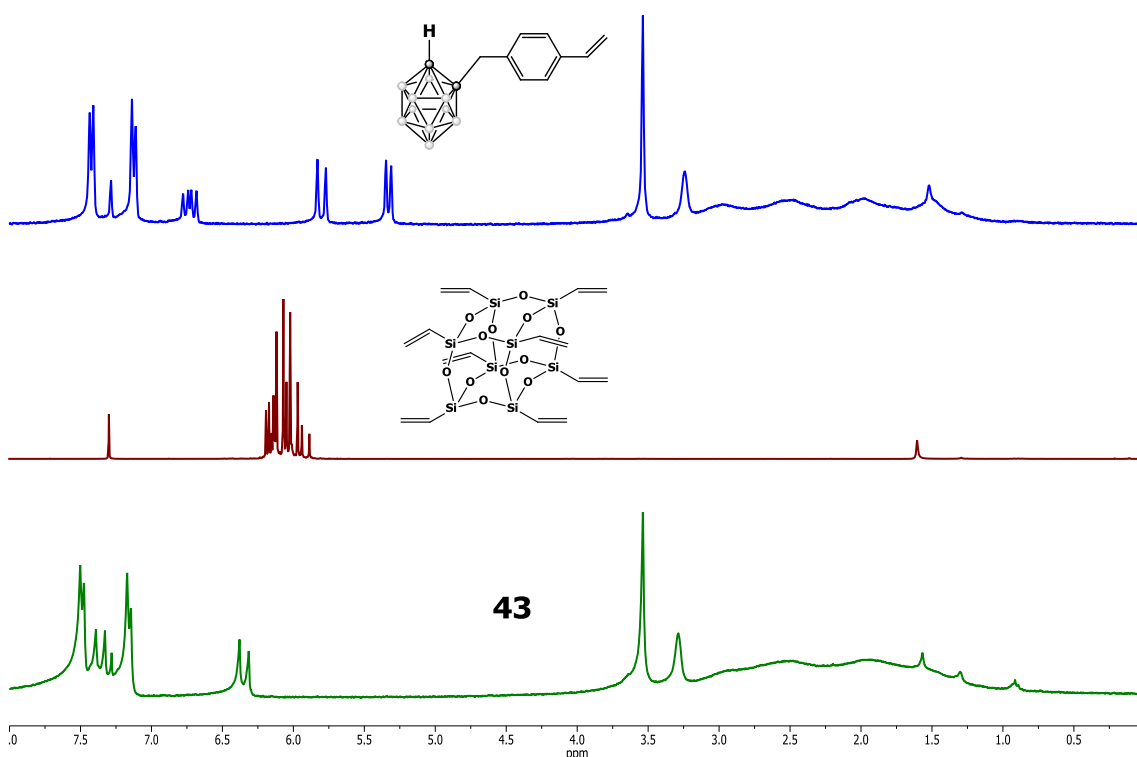


Figura 3.42. ^1H RMN de **3** (blau), **OVS** (vermell) i el POSS **43** (verd).

Pel que respecta als POSS amb clústers *nido*, **44-46**, en general s'observen senyals molt amples degut a la naturalesa polianiónica dels compostos que dificulta en

gran mesura l'assignació d'aquestes i determinar la seva multiplicitat. No obstant això, en el $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ RMN es pot observar amb claredat la presència del protó pontal dels clústers *nido* de cada espècie, que apareix entre -2.73 i -2.04 ppm.

Els ^{11}B RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN dels POSS neutres, **41-43**, de la mateixa manera que en els dendrímers presentats en el capítol anterior, queden invariables respecte dels compostos de partida **1-3**, degut a que no s'ha realitzat cap modificació que afecti al clúster. En canvi, aquesta tècnica ha sigut útil per a fer el seguiment de la reacció de deboronació dels clústers *closo* a *nido*, per a obtenir els POSS aniónics **44-46**. Aquests compostos presenten uns espectres de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN gairebé idèntics als dels compostos aniónics **5-7**, amb semblants patrons de senyals, entre -7.8 i -36.1 ppm, però amb un major solapament de les bandes.

Pel que respecta als espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, apart dels desplaçaments químics comuns als seus predecessors, **1-3** i **5-7**, es destaquen les ressonàncies corresponents als àtoms de carboni de la nova funció alquè, les quals apareixen com a dos singlets, un sobre els 148 ppm atribuït als carbonis que enllacen amb el grup fenil i el segon a 118 ppm corresponent als carbonis enllaçats directament als àtoms de silici de la caixa (**Figura 3.43**).

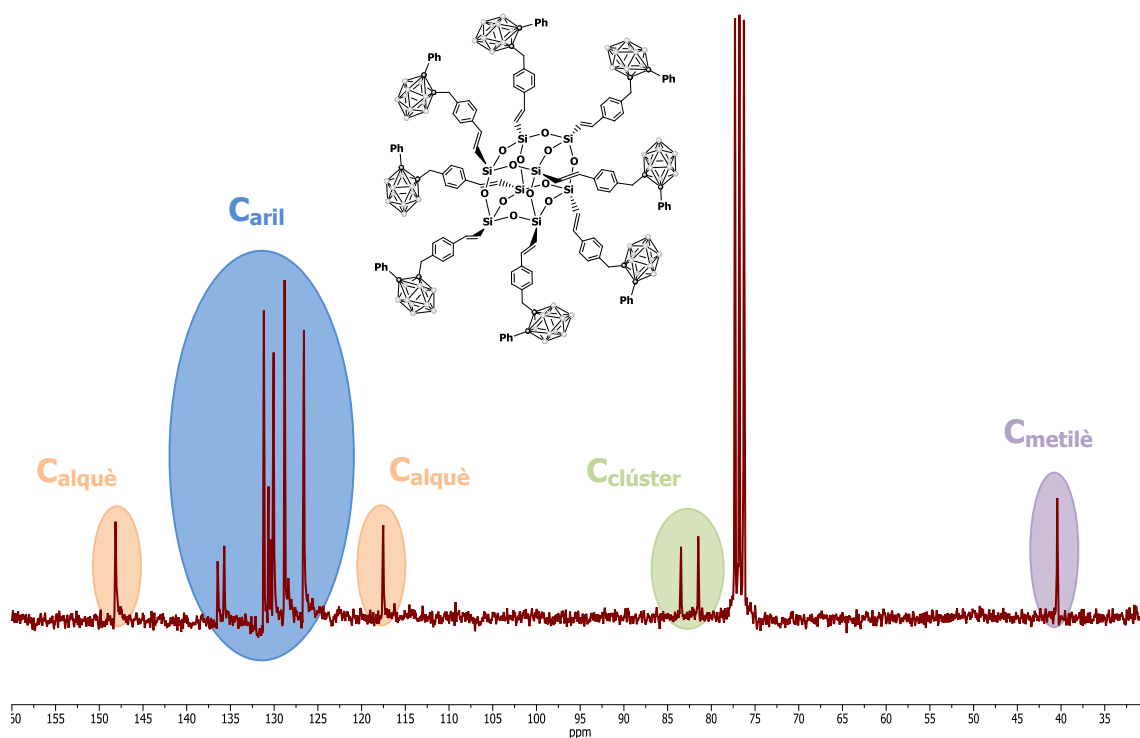


Figura 3.43. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del POSS **41**.

Finalment, s'han realitzat els espectres de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ RMN de tots els POSS, mostrant un únic desplaçament químic situat sobre els -78.0 ppm en tots els casos, el que ens confirma la reacció de tots els vinils de la caixa del POSS, ja que aquest desplaçament es troba a -71.4 ppm en l'OVS de partida.³⁹ Aquest desplaçament químic coincideix amb el de compostos similars derivats de l'estirè que es poden trobar en la literatura,⁴² el que corrobora l'obtenció dels productes desitjats.

3.3.3. Propietats tèrmiques dels POSS amb derivats de l'orto-carborà, **41-43**.

L'extensíssima família de derivats que incorporen diferents tipus de octasilsesquioxans és usada en la confecció de nous materials ceràmics des de ja fa molts anys.⁴³ Aquest ús es deu a que el *core* de Si_8O_{12} presenta una rigidesa i una estabilitat tèrmica i mecànica fora del convencional. A més, i com ja s'ha comentat amb anterioritat, en el nostre grup s'ha estudiat el comportament tèrmic de materials híbrids orgànics-inorgànics basats en clústers de bor,³¹ a més dels dendrímers de tipus poli(aril-èter) presentats en aquest treball.²⁹ Això es degut a la ja coneguda estabilitat tèrmica que aporten els clústers d'*o*-carborà als compostos finals que els incorporen.^{31,33,44} Tenint en compte tots aquests precedents, ens varem endinsar en l'estudi de les propietats tèrmiques dels POSS neutres **41-43**, de manera que es varen dur a terme els seus corresponents ATG en aire. En la **Figura 3.44** es mostren els termogrames obtinguts pels tres compostos, realitzats amb una velocitat d'escalfament de 10 °C/minut fins arribar a 1000 °C. Com es pot observar, els materials presenten una estabilitat tèrmica inusual, ja que tots tres compostos acaben tenint com a molt una pèrdua del 10 % de la massa inicial (**Taula 9**). Aquest fet encara és més extraordinari si tenim en compte que en altres treballs on la caixa de POSS conté parts orgàniques similars a la dels nostres compostos, però sense els clústers de bor, s'observen pèrdues de l'ordre del 60 % o superiors.^{34,42}

Compost	Substituent C _{clúster}	% Part orgànica	% Bor	T (°C)	% Residu
41	Ph	49.9	27.9	281	90.9
42	Me	40.4	33.2	321	93.4
43	H	37.6	34.7	329	96.4

Taula 9. Dades més importants dels ATG en aire dels POSS **41-43**.

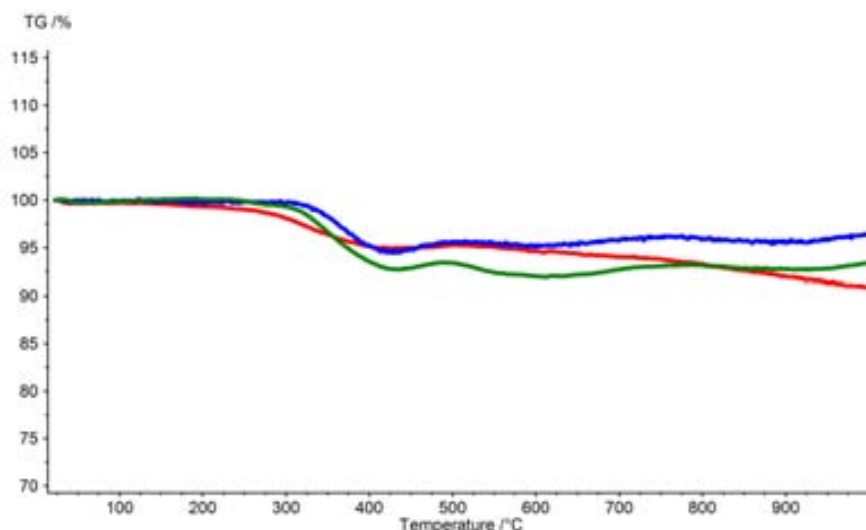


Figura 3.44. Termogrames en aire (10°C/min.) pels POSS **41** (verd), **42** (vermell) i **43** (blau).

A més, com es pot veure en la **Taula 9**, és important destacar que el POSS **41** experimenta un comportament un pèl diferent al dels POSS **42-43**, ja que comença a perdre massa una mica abans que ells, sobre els 280 °C. Aquest fet es deu probablement al seu major percentatge de matèria orgànica, que al final de l'anàlisi, repercuteix en una pèrdua de massa superior a la dels seus anàlegs.

Per a corroborar els resultats obtinguts dels ATG i aconseguir més informació sobre el comportament tèrmic dels nostres compostos, es varen fer altres experiments amb el POSS **42**, el qual es pot considerar com el més representatiu pels tres compostos. En primer lloc, es va repetir el seu ATG en atmosfera inert de N₂. Aquest segon anàlisi va mostrar molt poques variacions respecte a l'anàlisi realitzat a l'aire, amb una pèrdua de massa inferior al 10%. En segon lloc, es varen introduir 25 mg de compost en dos tubs de vidre, un obert a l'aire i un altre segellat al buit, i es van escalfar en un forn a 600°C durant 1 hora. Un cop passat el temps, es varen treure els tubs del forn i es van deixar refredar fins arribar a temperatura ambient, obtenint un sòlid de color negre en el tub obert a l'aire i un sòlid marró clar en el tub segellat al buit. Un cop fred, es va obrir el tub segellat amb molta cura, per poder alliberar el gas format durant la combustió, i es varen fer les pesades del contingut dels dos tubs, comprovant que en ambdós casos que el pes dels sòlids resultants era de 24.9 mg, indicant una pèrdua de massa de 0.1 mg. Aquest resultat confirma d'alguna manera el que s'havia observat en les ATG, en quant a la baixa pèrdua de massa i les particulars propietats tèrmiques d'aquests compostos.

Els sòlids obtinguts després d'escalfar al forn es varen analitzar i comparar amb el POSS **42** de partida mitjançant l'espectroscòpia d'infraroig, difracció de Raigs X en pols i microscòpia de transmissió electrònica (*TEM* en anglès):

✓ Espectroscòpia d'infraroig (ATR-IR):

En la **Figura 3.45** es mostren els espectres del POSS **42** abans d'escalfar, i després d'escalfar a 600 °C a l'aire i al buit. Com es pot observar, en els residus obtinguts després de la combustió segueix apareixent la senyal corresponent a $\nu(\text{s, B-H st})$ a uns 2590 cm^{-1} , tot i que decreix en quant a intensitat, el que ens indica que a 600 °C el carborà no s'ha descompost completament. També s'observa la senyal deguda a la banda $\nu(\text{s, Si-O-Si st})$ gairebé inalterada, com una banda molt intensa i ampla sobre els 1100 cm^{-1} , el que també ens podria indicar la presència de la caixa de POSS a aquesta temperatura. Finalment, en el residu de **42** escalfat a l'aire s'observen dues bandes molt intenses i amples sobre els 3200 i els 1420 cm^{-1} , corresponents a $\nu(\text{s, BO-H st})$ i a $\nu(\text{s, B-O st})$, respectivament. Aquestes bandes ens indiquen, amb molta probabilitat, la presència d'àcid bòric B(OH)_3 , format per processos d'oxidació dels clústers de bor amb l'aire. Després de rentar aquest residu amb etanol per eliminar l'àcid bòric, es va tornar a enregistrar el seu espectre d'infraroig, obtenint un espectre gairebé idèntic al de la mostra tractada al buit.

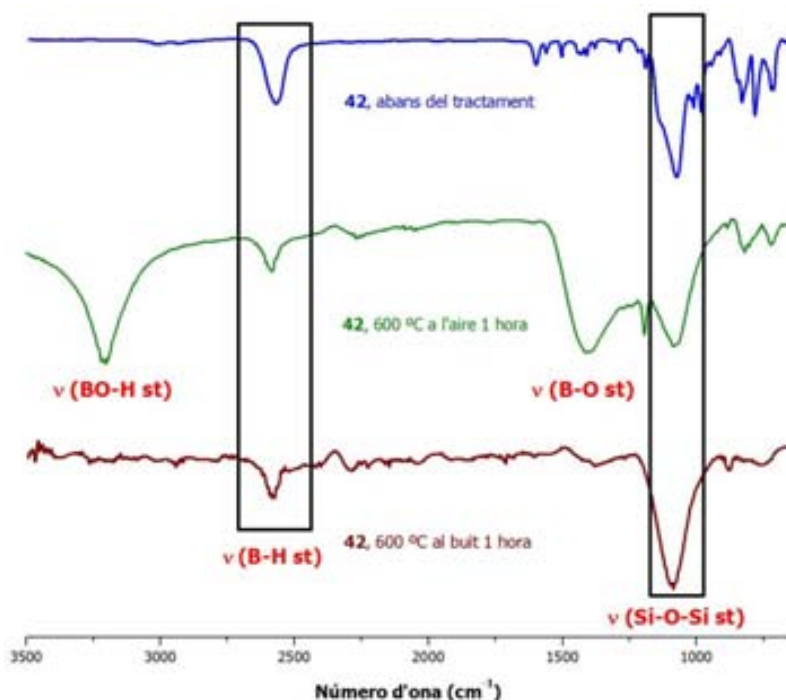


Figura 3.45. Espectres d'ATR-IR dels POSS **42** abans d'escalfar (abaix), i després d'escalfar al a 600 °C durant 1 hora buit (centre) i a l'aire (adalt).

✓ Difracció de Raigs X en pols (XRD):

Per fer l'estudi a nivell microscòpic del material, abans i després del tractament tèrmic, s'ha realitzat el seu anàlisi de difracció de raigs X en pols. Segons es desprèn dels patrons dels difractogrames de la **Figura 3.46**, tots tres materials són amorfs, però amb diferències significatives. En el material escalfat a l'aire s'observen 2 pics molt ben definits, els quals pertanyen al $B(OH)_3$,⁴⁵ confirmant així l'oxidació dels clústers de bor en aire a altes temperatures. Apart dels pics corresponents a l'àcid bòric, els difractogrames dels compostos escalfats són gairebé idèntics, presentant una banda ampla amb un espaiat de $d=8$ Å segons la llei de Bragg, mentre que pel material abans d'escalfar presenta una banda ampla, però més concreta i intensa amb un espaiat de $d=5.5$ Å.

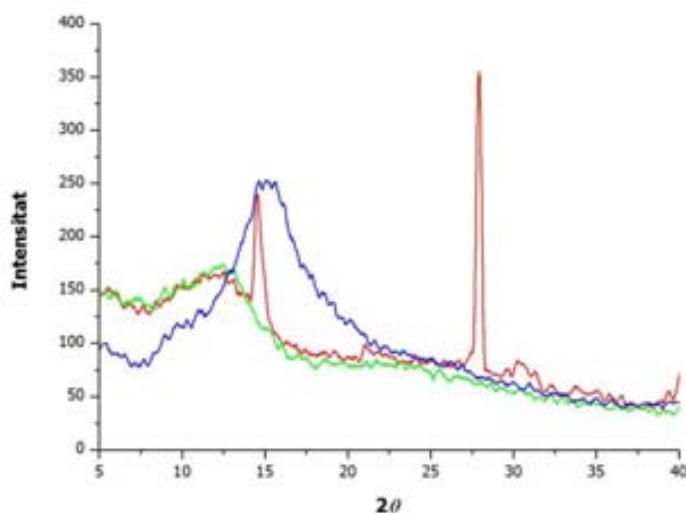


Figura 3.46. Difractogrames dels POSS **42** abans d'escalfar (blau), i després d'escalfar a 600 °C durant 1 hora al buit (verd) i a l'aire (vermell).

✓ Microscòpia de Transmissió Electrònica (TEM):

Finalment, s'han dut a terme els estudis de TEM del material abans i després d'escalfar. Abans de capturar les imatges, el residu obtingut després d'escalfar a l'aire s'havia rentat prèviament amb etanol 5 vegades fins a la desaparició en el IR de les senyals corresponents a l'àcid bòric. Com es pot veure en les imatges, el POSS **42** abans d'escalfar mostra una distribució de partícula molt àmplia i amb una morfologia de partícula completament esfèrica (**Figura 3.47**). Aquest fet ja s'havia observat a nivell macroscòpic, quan en els nombrosos intents per a obtenir els monocristalls dels

POSS **41-43** en diferents mescles de dissolvents, s'havien obtingut esferes petites de compost, les quals mostraven una estructura globular a l'observar-les al microscopi òptic. Per la seva banda, un cop s'escalfen a 600 °C, independentment de l'atmosfera on s'hagi realitzat el tractament, es perd aquesta esfericitat donant lloc a partícules de mides i formes molt irregulars.

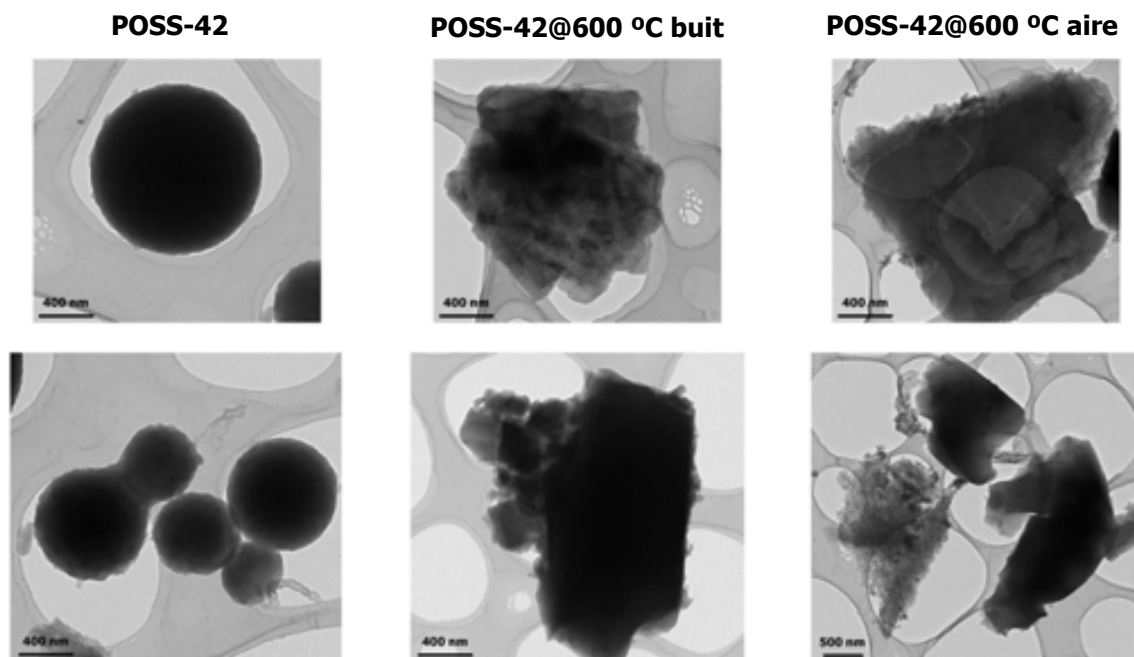


Figura 3.47. Imatges de TEM dels POSS **42** abans d'escalfar (esquerra), i després d'escalfar a 600 °C durant 1 hora al buit (centre) i a l'aire (dreta).

3.3.4. Propietats fotofísiques dels POSS amb derivats de l'*orto*-carborà, **41-43**.

S'han enregistrat els espectres d'UV-Visible en diclorometà dels compostos neutres **41-43**, exhibint tots tres una banda d'absorció molt intensa amb una λ_{max} de 262 nm i dues bandes menys intenses sobre el 290-300 nm (**Figura 3.48**). Tot i que la banda d'absorció principal pateix un desplaçament de 6 nm respecte dels compostos de partida **1-3**, es pot afirmar que, segons la similitud dels espectres de **41-43** amb els seus precursors corresponents, l'absorció ve dominada pel grup estirè com a grup fluoròfor. El desplaçament batocròmic observat, després de la funcionalització, és similar al d'altres POSS que estan enllaçats a grups fluoròfors, com estirens o estilbens.^{42,46}

També s'han calculat els coeficients d'extinció molar (ϵ) dels POSS **41-43**, dels precursors **1-3** i del 4-metilestirè (**4-MS**) en diclorometà, obtenint els resultats

presentats en la **Taula 10**. S'han realitzat els estudis fotofísics del **4-MS** degut a la seva similitud amb els precursors **1-3**, i així poder comparar els efectes dels diferents clústers en les propietats fotoluminiscentes dels productes finals. Com es pot apreciar al comparar el **4-MS** amb els precursors, la presència dels derivats d'*o*-carborà **1-3**, provoca un augment força significatiu en la capacitat d'absorció de la molècula, fet que encara queda molt més accentuat quan es compara amb els POSS, els quals posseeixen 8 clústers de carborà, que mostren una capacitat d'absorció de llum al voltant de 10 vegades superior.

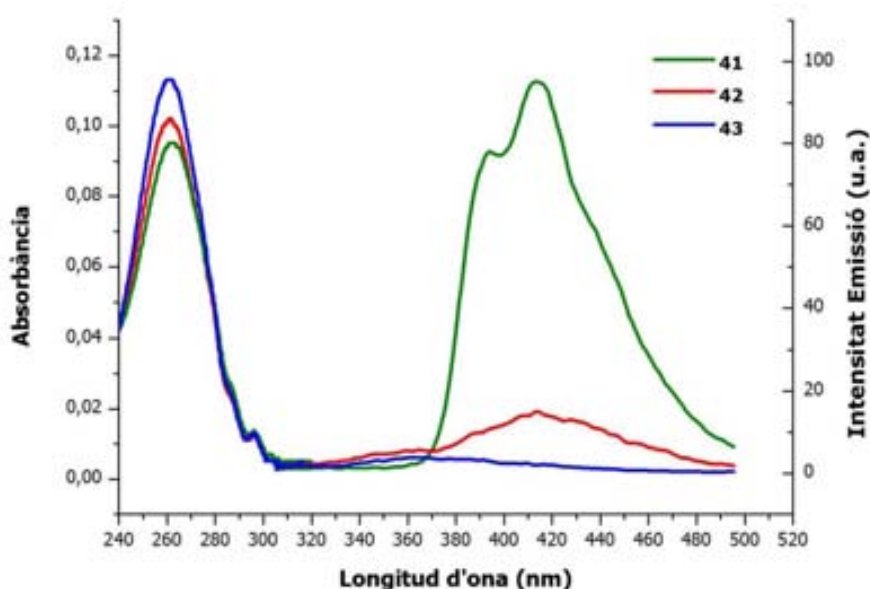


Figura 3.48. Espectres d'absorció i d'emissió en CH_2Cl_2 dels POSS **41** (verd), **42** (vermell) i **43** (blau).

Compost	Substituent $\text{C}_{\text{clúster}}$	Absorció λ_{max} (nm)	$\epsilon, 10^4$ ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$)	Emissió λ_{max} (nm)	Φ_F
4-MS	-	254	1.3	313	0.28
1	Ph	255	2.6	-	0.003
2	Me	255	2.5	313	0.08
3	H	255	2.2	313	0.13
41	Ph	262	24.1	414	0.29
42	Me	262	26.9	414	0.06
43	H	262	28.8	414	0.01

Taula 10. Dades espectrofotomètriques del **4-MS**, **1-3** i POSS **41-43** en CH_2Cl_2 . Els Φ_F s'han calculat utilitzant l'estirè en ciclohexà com a referència.¹⁴

Els espectres d'emissió dels POSS **41-42** mostren màxims a 414 nm (**Taula 10**), és a dir, presenten un desplaçament de Stokes de 152 nm i un desplaçament batocròmic d'uns 100 nm respecte dels seus respectius precursors **1** i **2**. Aquests valors, tot i que són coherents degut a l'augment de conjugació en els POSS, són excepcionalment més grans de l'habitual, sobretot quan es compara amb altres POSS similars que no contenen carborà,^{42,46} posant de manifest la influència dels clústers i dels seus substituents en les propietats fotofísiques d'aquest tipus de materials.

Un cop arribat a aquest punt, és molt important destacar que, contràriament al que havíem vist fins ara, s'observa com el POSS derivat del precursor amb fenil-*o*-carborà **41**, exhibeix una banda d'emissió de fluorescència a temperatura ambient molt intensa i ampla comparada amb els seus anàleg amb metil-*o*-carborà **42**, i sobretot, amb el *d*-*o*-carborà **43**, el qual pràcticament no presenta cap tipus d'emissió en CH₂Cl₂ (**Figures 3.48 i 3.49**).

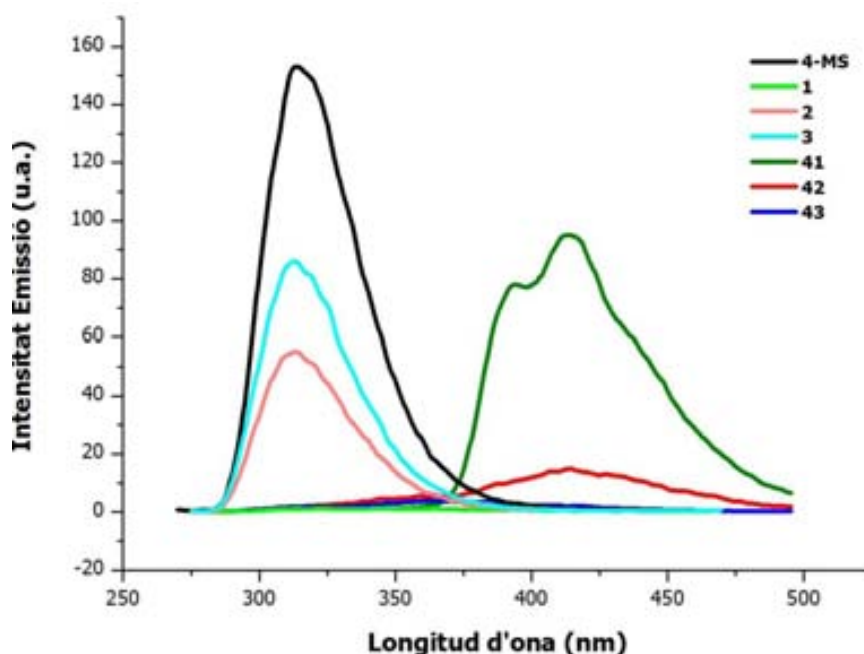


Figura 3.49. Espectres d'emissió del **4-MS**, els precursors **1-3** i els POSS **41-43** en CH₂Cl₂.

Donat que els POSS **41-43** no són solubles en acetonitril, els càlculs dels rendiments quàntics (Φ_f) de tots els compostos, inclosos el **4-MS** i els compostos de partida **1-3**, s'han dut a terme en diclorometà i tenint com a referència a l'estrè en ciclohexà.¹⁴ Com es pot observar en la **Taula 10** i la **Figura 3.49**, els compostos **1-3** presenten una relació d'intensitats d'emissió similars a les presentades anteriorment en

acetonitril,² tot i que amb valors de Φ_F sensiblement menors, i amb una $\lambda_{\max}$ d'emissió idèntica a la del **4-MS**, confirmant que la seva emissió de fluorescència ve dominada pel grup estirè com a grup fluoròfor. En canvi, tal i com s'havia vist en la **Figura 3.48**, la relació d'intensitats d'emissió en els POSS, i en conseqüència els seus valors de Φ_F , és exactament la contrària a la dels seus predecessors, essent ara el POSS de fenil-*o*-carborà el qui presenta una fluorescència comparable a la del **4-MS**, mentre que el POSS derivat de l'*orto*-carborà pateix un *quenching* gairebé total. Encara que no disposem de suficients dades per explicar aquest comportament, vam buscar casos similars en la bibliografia i vam trobar que el grup del professor André *et al.* va descriure un exemple en el que el fluoròfor lliure, que presenta un valor molt petit de Φ_F , és el que exhibeix, després d'incorporar-se a un POSS, el valor més gran i viceversa.⁴⁷ Segons André, l'addició de grups voluminosos en grups fluoròfors que es troben rígids, com és el cas dels grups estirè en els POSS, provoca un impediment estèric que redueix el nombre de graus de llibertat de forma intramolecular, produint un augment del rendiment quàntic del compost.

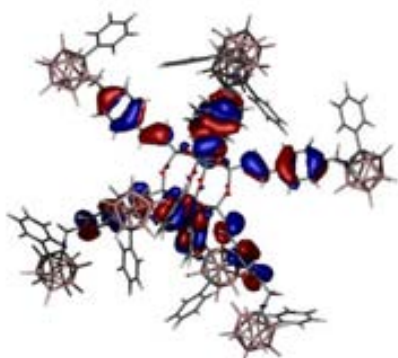
Amb la intenció de corroborar els resultats experimentals obtinguts en la fotoluminiscència dels POSS **41-43**, es van realitzar estudis de càlculs teòrics per a determinar la composició dels orbitals moleculars (OM) en els POSS.

✓ Càlculs teòrics:

S'han realitzat càlculs teòrics DFT a nivell de teoria B3LYP/6-31g(d,p) amb el programa Gaussian 09,⁴⁸ dels POSS **41-43**. Tenint en compte el cas dels precursors **1-3** vist en la darrera secció del capítol 3.1, s'ha calculat el percentatge de contribucions de cada subunitat que forma cadascuna de les molècules dels nostres POSS. En aquest cas, es va confirmar que l'orbital LUMO del POSS fluorescent **41**, el qual és un derivat del precursor **1**, no es troba situat en la subunitat de fenil-*o*-carborà (**Figura 3.50**), sinó que es troba centrat en el fragment estirenil, exactament com en la resta de POSS amb carborans i en els precursors fluorescents **2** i **3**.

Per tant, la primera conclusió que s'extreu dels estudis teòrics, és que el procés de transferència de càrrega observada per **1** no succeeix en el cas dels POSS **41-43**, molt possiblement degut a la incorporació de la caixa de silsesquioxà, la qual és reconeguda com un bon grup electroacceptor.^{42,46,49}

HOMO



LUMO

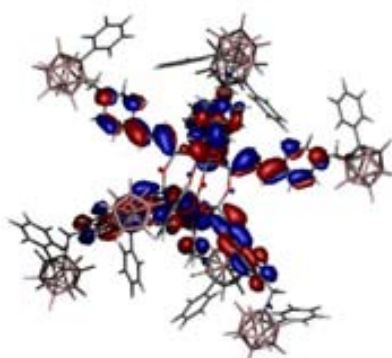


Figura 3.50. Representació de les diferents contribucions electròniques pel HOMO i LUMO del POSS **41**.

Un cop vist aquests resultats, es varen realitzar càlculs de DFT per a entendre la naturalesa de les transicions electròniques que succeeixen en els nostres compostos, tant en l'absorció com en l'emissió. Per dur a terme aquests estudis es va utilitzar l'aproximació Tamm-Dancoff (*TDA*) i es van escollir, apart dels precursors **1-3** i el **4-MS**, 3 compostos model en els quals la caixa de silsesquioxà només està substituïda per 2 branques les quals es troben situades en silicis veïns (**Figura 3.51**). Aquests compostos model els anomenem **41a-43a** i venen a reproduir els POSS **41-43**, ja que la composició d'aquests últims fa que el seu estudi per càlculs teòrics sigui massa complex. Els resultats més importants d'aquest estudi estan inclosos en la **Taula 11**.

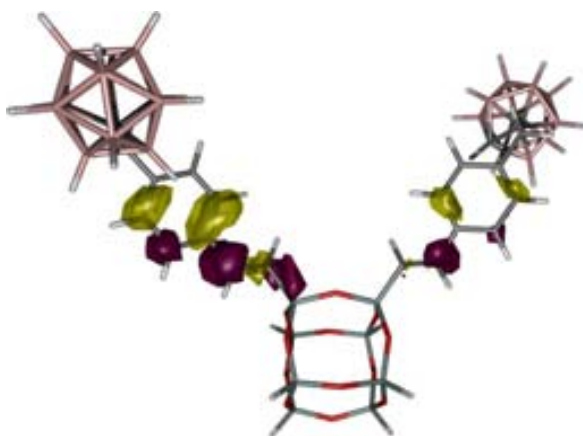


Figura 3.51. Representació de les contribucions electròniques del POSS model **41a**.

En aquests càlculs s'han corroborat fets que s'han vist experimentalment en l'absorció, com ara bé el desplaçament batocròmic que presenten els POSS respecte dels precursors **1-3**, i aquests enfront del **4-MS**. Val a dir que els valors dels màxims d'absorció no coincideixen amb els trobats experimentalment, però aquesta discrepància ve originada perquè en aquests càlculs no es contempen els efectes del dissolvent, i només estem interessats en comparar la disposició relativa de les bandes dels diferents compostos. Els valors relatius de ϵ obtinguts experimentalment també han sigut confirmats pels càlculs teòrics mitjançant el valor de f , un paràmetre

adimensional conegut com la *força de l'oscil·lador*, el qual representa la intensitat d'una transició determinada, essent en aquest cas, la intensitat de l'absorció. Com es pot veure en la **Taula 11**, el valor de f per les diferents transicions per **41a-43a** (S_0 a $S_{5/6}$ o S_0 a $S_{9/10}$) és més gran que per **1-3**, i en aquests (S_0 a S_2 o S_0 a S_4), més gran que en **4-MS**. És important veure que els compostos que inclouen al fenil-*o*-carborà presenten diferents tipus de transicions en l'absorció, fet que podria estar relacionat amb les posteriors propietats d'emissió.

També s'han calculat els màxims d'emissió i els valors de f pels espectres d'emissió i s'han comparat amb els obtinguts experimentalment. De nou, els valors dels màxims encaixen bastant bé segons les seves posicions relatives, no pas pels seus valors absoluts, ja que no es té en compte els efectes del dissolvent. Per una altra banda, el paràmetre f es pot associar, en aquest cas, al rendiment quàntic de la molècula. Com es pot observar en la **Taula 11**, els valors calculats confirmen els obtinguts experimentalment, ja que els POSS **41a**, que és el derivat del fenil-*o*-carborà, té un valor de $f = 1.12$, mentre que el derivat de l'*orto*-carborà **43a** presenta una $f=0.00$, posant de relleu el *quenching* observat experimentalment.

D'aquesta manera, es pot considerar que els càlculs teòrics reforcen la veracitat dels resultats obtinguts experimentalment, tot i que no aporten una explicació sobre el perquè d'aquest gir en les propietats fotofísiques dels POSS **41-43** respecte dels seus precursors **1-3**. Això obre la porta a futures investigacions i treballs sobre el comportament fotofísic d'aquest tipus de compostos. No obstant això, i recolzant-nos en diversos estudis sobre altres derivats de POSS amb grups orgànics descrits en la literatura,^{46,47,50} la nostra hipòtesi sobre el comportament fotofísic dels POSS **41-43** es deu possiblement a la suma de dos factors: en primer terme, la influència del POSS com a grup altament electroatraient, mentre que en segon lloc tindriem la presència d'un grup voluminós com el fenil-*o*-carborà, el qual provoca una disminució en els graus de llibertat dels braços del POSS, i en conseqüència, un increment de la fotoluminiscència.

Absorció					Emissió	
Compost	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	f	tipus	Contribució orbital (%)	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	f
4MS	238,1	0,59	$S_0 \rightarrow S_2$	83 H $\rightarrow$ L	248,7	0,59
1	241,5	0,73	$S_0 \rightarrow S_4$	19 H $\rightarrow$ L 63 H $\rightarrow$ L+1	254,3 248,5	0,03 0,14
2	241,3	0,71	$S_0 \rightarrow S_2$	84 H $\rightarrow$ L	251,8	0,73
3	239,7	0,72	$S_0 \rightarrow S_2$	83 H $\rightarrow$ L	250,6	0,72
41a	261,3	0,17	$S_0 \rightarrow S_9$	24 H $\rightarrow$ L+2 24 H-1 $\rightarrow$ L+1	283,5	1,12
	251,9	1,72	$S_0 \rightarrow S_{10}$	32 H $\rightarrow$ L 42 H-1 $\rightarrow$ L+1		
42a	259,8	1,17	$S_0 \rightarrow S_5$	42 H-1 $\rightarrow$ L 44 H $\rightarrow$ L+1	284,4	0,34
	251,8	1,13	$S_0 \rightarrow S_6$	37 H-1 $\rightarrow$ L 33 H $\rightarrow$ L+1		
43a	258,2	1,00	$S_0 \rightarrow S_5$	31 H-1 $\rightarrow$ L+1 52 H $\rightarrow$ L	285,8	0,00
	250,2	1,15	$S_0 \rightarrow S_6$	55 H-1 $\rightarrow$ L+1 26 H $\rightarrow$ L		

Taula 11. Recull de les dades més importants de les principals transicions electròniques dels compostos **4MS**, **1-3** i **41a-43a**, calculades teòricament.

f = Força de l'oscil·lador. S_0 =Estat fonamental, S_x =Estat excitat x. H=Homo, L=Lumo.

3.4. Síntesi de compostos fotoluminiscent de baix pes molecular amb derivats de l'*orto*-carborà.

En els tres primers capítols d'aquesta tesi s'ha pogut observar com afecta la presència del clúster de carborà en les propietats fotofísiques dels seus derivats, degut principalment a la naturalesa del substituent del segon $C_{clúster}$ i de l'entorn en el qual es trobi el grup fluoròfor. Un cop confirmat aquest comportament, es va plantejar la possibilitat de sintetitzar nous derivats de l'*orto*-carborà amb diferents grups fluoròfors -units directament o a través d'un espaiador al clúster-, amb la intenció de poder modular les propietats fotofísiques d'aquests, amb la finalitat de trobar compostos amb una elevada fotoluminiscència.

Aquest capítol es dividirà en dues parts ben determinades, ja que en primer lloc es descriurà la síntesi, caracterització i estudi fotofísic de molècules noves que incorporen al grup fluorè en la seva estructura, ja sigui unit de forma directa al clúster o no, i en segon lloc es veurà la síntesi de compostos a través de reaccions d'acoblament de Heck per donar lloc a diferents tipus d'estilbens, i es veurà breument les seves propietats de fotoluminiscència.

3.4.1. Preparació de derivats de l'*orto*-carborà amb fluorè

Abans de començar la síntesi de les molècules noves, es va triar el primer tipus de grup fluoròfor que es volia incorporar als derivats de l'*o*-carborà, que en aquest cas, va ser el grup **fluorè** (**Figura 3.52**). Aquest és un grup ben conegut per la seva fluorescència de color violeta,⁵¹ i per com depenent de la posició en la qual es substitueixen per diferents tipus de grups funcionals, poden variar de color.⁵² El fluorè s'utilitza principalment com a precursor per a la obtenció de nous materials com ara bé els polifluorens, que són polímers amb unes propietats fotoluminiscentes excepcionals,⁵³ per a aplicacions en díodes orgànics emissors de llum (OLED's),⁵⁴ cèl·lules fotovoltaïques orgàniques,⁵⁵ transistors d'efecte de camp orgànics (OFET's),⁵⁶ o biosensors.⁵⁷

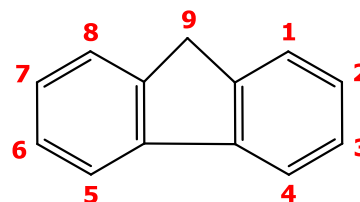


Figura 3.52. Molècula de fluorè.

Així, en primer lloc, es va procedir a la síntesi de nous compostos derivats del carborà amb fluorè a partir de les hidrosililacions dels carboranilsilans **11-12** i **23-24** amb un derivat del fluorè que conté un grup alquí en la posició nº 2, **47**, prèviament

sintetitzat segons la bibliografia,⁵⁸ en presència del catalitzador [Pt(DVDS)/P(*t*-Bu)₃] i en una dissolució concentrada d'èter dietílic (**Figura 3.53**). Després d'una nit a temperatura ambient, els residus taronges obtinguts es van purificar per TLC en una mescla hexà-diclorometà (1:1), donant lloc als compostos **48-51**, com un sòlid groc en el cas de **48** i com a olis grocs en la resta, i amb rendiments del 77, 73, 78 i 69 %, respectivament. Utilitzant aquest catalitzador, i segons el ¹H RMN, es va aconseguir una gran regioselectivitat, ja que es van obtenir exclusivament els isòmers β-(*E*), tal i com nosaltres desitjàvem. Aquest fet no va succeir quan es va utilitzar el catalitzador de Karstedt normal, ja que amb aquest últim es van apreciar diferents tipus de mescles de isòmers β-(*E*), β-(*Z*) i α, en diferents proporcions, essent sempre l'obtenció del compost β-(*E*) com a majoritari. Aquest fet s'explica per la presència de la tri-*tert*-butilfosfina, la qual es coordina al Pt i el seu gran volum impedeix l'addició en α dels carboranilsilans, afavorint la formació de l'isòmer β-(*E*).

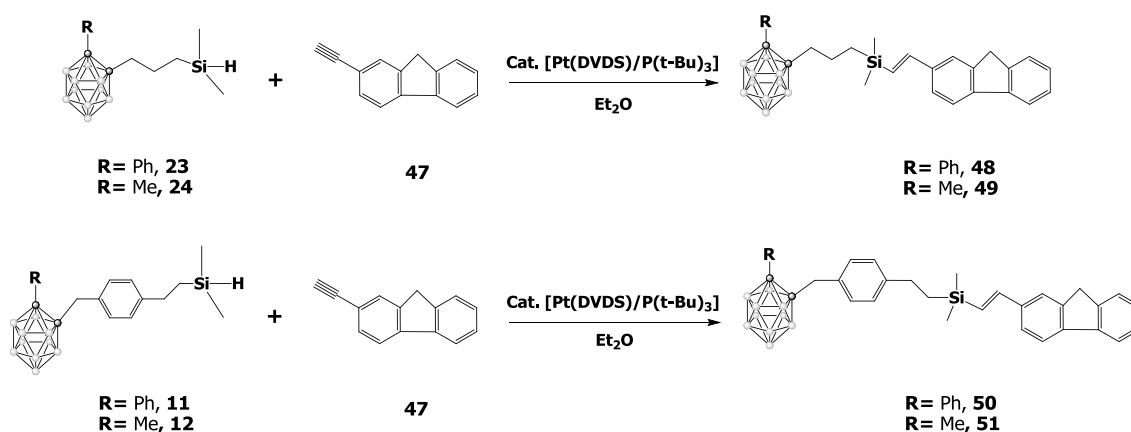


Figura 3.53. Esquema sintètic de **48-51**.

D'aquesta manera, es va poder incorporar el grup fluorè a diferents derivats de carborà, pel mateix mètode pel qual es van sintetitzar els dendrímers de carbosilà i poli(aril-èter), i així poder estudiar com afecta la presència de diferents derivats de carborà en les propietats fotoluminescents del fluorè.

Un cop obtinguts els nous derivats de carborà que incorporen el fluorè lluny del clúster, es va plantejar de fer la síntesi de nous compostos en els quals el grup fluorè s'incorporés directament al clúster mitjançant un dels dos C_{clúster}, deixant el segon carboni lliure per a reaccions posteriors. Així, es va fer reaccionar el compost ja descrit en la bibliografia, **52**,⁵⁹ amb el decaborà (B₁₀H₁₄) en una mescla d'acetonitril-toluè (2:1) a reflux durant 60 hores (**Figura 3.54**). El residu ataronjat obtingut després

d'evaporar els dissolvents es va extreure amb hexà i es va rentar amb una solució de NaOH al 10%. Posteriorment, es va purificar el sòlid resultant per columna cromatogràfica utilitzant una mescla hexà-diclorometà (1:1), i s'obté el compost **53** com un sòlid blanc amb un 54 % de rendiment.

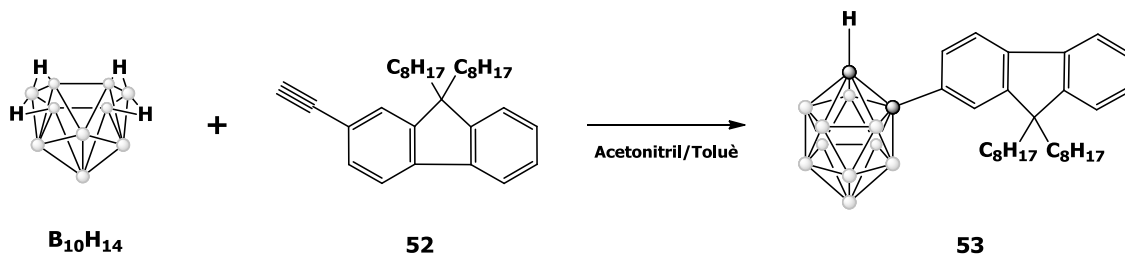


Figura 3.54. Esquema sintètic de **53**.

Per a la obtenció d'aquest compost també es va intentar la metodologia descrita per Sneddon *et al.*,⁶⁰ mitjançant l'ús de líquids iònics com a catalitzador i a la vegada dissolvent, però malauradament no es va aconseguir aïllar el producte pur.

El propòsit de sintetitzar el compost **53** fou la inclusió d'un nou grup aromàtic i fluoròfor que estigués unit directament al clúster, com el fluorè, i la posterior incorporació de diferents grups fluoròfors en el segon $C_{\text{clúster}}$ separats del clúster per un grup metilè, recreant el màxim possible el cas del compost **1**, però amb diferents acceptors i donadors d'electrons, i així estudiar les seves propietats de fotoluminiscència. D'aquesta manera, el compost **53** es va fer reaccionar amb 1.1 equivalents de *n*-BuLi per a obtenir la seva corresponent sal litiada, i posteriorment es va fer reaccionar aquesta amb dos halurs d'alquil diferents: 1) 4-(clorometil)estirè i 2) 9-(clorometil)antracè (**Figura 3.55**). Els residus resultants es van extreure amb una mescla d'èter dietílic-aigua (3:1). Finalment, els productes es van purificar per TLC en una mescla d'hexà-diclorometà (1:1), obtenint el compost **54** com un oli incolor i **55** com un oli groc amb uns rendiments del 55 i 80 %, respectivament.

3.4.2. Caracterització dels compostos **48-51** i **53-55**.

La caracterització d'aquests compostos s'ha realitzat mitjançant espectroscòpia d'infraroig (FT-IR) i espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear de ^1H , $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$, ^{11}B , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ per tots ells, i $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ per **48-51**. Les estructures dels compostos **48-51** i **53-55** han sigut confirmades mitjançant espectrometria de

masses (MALDI-TOF), anàlisi elemental, i difracció de raigs X en el cas del compost **49**.

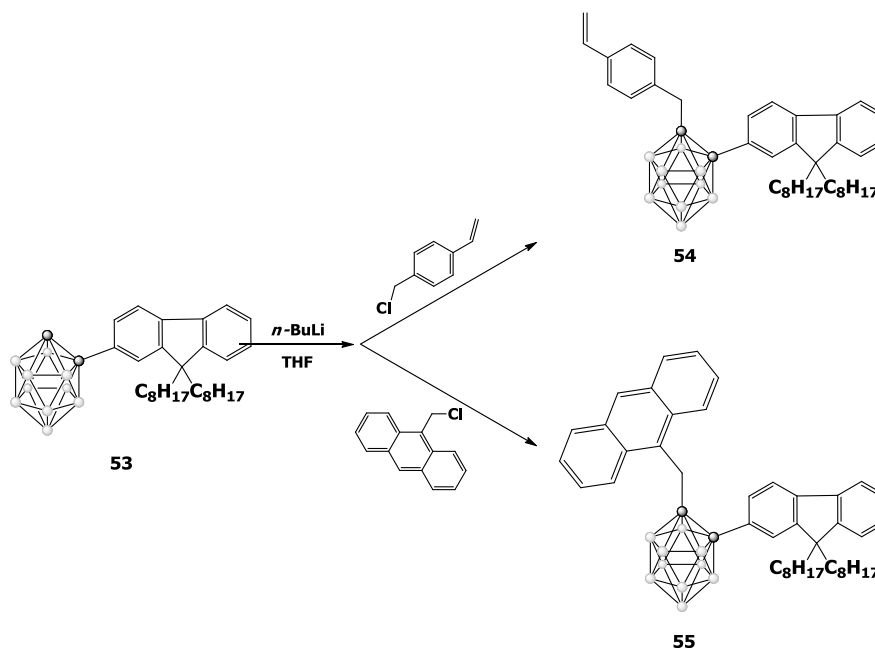


Figura 3.55. Esquema sintètic de **54** i **55**.

✓ Espectroscòpia d'infraroig (ATR-IR):

Tots els espectres han sigut enregistrats en un dispositiu d'ATR. En primer lloc, s'ha confirmat la presència del clúster de carborà en els compostos **48-51** i **53-55** per la banda característica corresponent a la $\nu(s, B-H \text{ st})$ entre $2576\text{-}2585\text{ cm}^{-1}$. A més, gràcies al control de les bandes característiques del triple enllaç dels compostos **47** i **52**, $\nu(s, \equiv C_{sp}-H \text{ st})$ a 3299 cm^{-1} i $\nu(m, C\equiv C \text{ st})$ a 2107 cm^{-1} , s'han dut a terme tant els seguiments de les reaccions d'hidrosililació per l'obtenció dels compostos **48-51** com els de les reaccions d'addició per l'obtenció de **53**. Els compostos obtinguts per hidrosililació, **48-51**, també presenten una senyal intensa sobre els 1248 cm^{-1} , la qual s'atribueix a la vibració d'enllaç $\nu(s, Si-CH_3 \delta \text{ sim})$. Pels compostos **53-55** també cal destacar la presència d'una senyal molt intensa sobre els 2925 cm^{-1} , deguda a la banda $\nu(s, C_{sp^3}-H \text{ st})$ dels grups octils del grup fluorè.

✓ Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN):

Apart de l'IR, el **1H RMN** també és una eina molt útil pel seguiment de la reacció d'hidrosililació del compost **47** amb **11-12** i **23-24** per obtenir els compostos **48-51**,

ja que, a més de la desaparició del septuplet del Si-H (3.90 ppm) dels carboranilsilans, s'observa la desaparició del singlet a 3.12 ppm corresponent al protó de l'alquí del compost **47** (**Figura 3.56**). En el seu lloc, apareixen les ressonàncies noves dels protons de l'alquè com a dos doblets, a 7.01-6.50 ppm aproximadament, amb una $^3J(\text{H,H}) = 18 \text{ Hz}$, el que ens confirma l'obtenció exclusiva de l'isòmer β -(*E*) (**Figura 3.56**). Pel que fa al compost **53**, es destaca la presència de la ressonància deguda al $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$, com un singlet ample a 4.04 ppm, el qual, per comparació d'àrees amb els sis protons dels CH_3 dels octils del fluorè, a 0.82 ppm, confirma l'obtenció del compost desitjat. Finalment, en el compost **54** s'observa un doblet de doblets a 6.69 ppm ($^3J(\text{H,H}) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 18 \text{ Hz}$), un doblet a 5.74 ppm ($^3J(\text{H,H}) = 18 \text{ Hz}$) i un altre doblet a 5.27 ppm ($^3J(\text{H,H}) = 9 \text{ Hz}$), degut a la presència del grup vinil, mentre que en el compost **55** es pot destacar un singlet, a 8.46 ppm, assignat a la posició 10 de l'antracè, l'oposada a la qual està substituït.

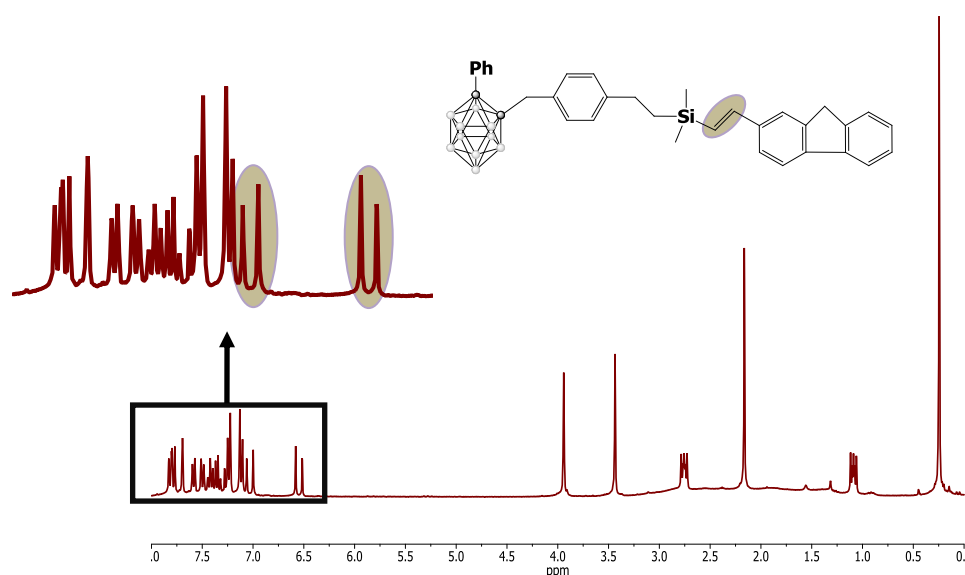


Figura 3.56. Espectre de ^1H RMN del compost **50**.

En aquest cas, les tècniques de ^{11}B RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN, han sigut útils a l'hora de fer el seguiment en la reacció d'addició entre el decaborà i l'alquí del derivat de fluorè **52**, per a obtenir el compost **53**. S'observa un canvi important en la simetria que pateix el clúster de bor al passar del *nido*-decaborà a l'*o*-carborà, el qual és molt més simètric i presenta només 5 ressonàncies, entre -1.20 i -11.79 ppm, amb una distribució d'àrees 1:1:2:4:2. Els compostos **48-51** presenten uns desplaçaments químics i una relació d'àrees molt similar a la dels compostos **1-2**, i els compostos **54-55** presenten també uns espectres gairebé idèntics als de **1**.

De l'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del compost més senzill, el **53**, es destaca principalment la ressonància del $\text{C}_{\text{clúster-H}}$ al voltant dels 60.4 ppm i la ressonància del carboni de la posició 9 del fluorè, que apareix a 55.2 ppm quan la posició està protegida pels dos grups octil. Aquestes ressonàncies del carboni 9 del fluorè es mantenen en els compostos **54-55**, mentre que aquesta es desplaça a camp alt en els compostos **48-51**, fins a 36.8 ppm, ja que en aquests compostos aquesta posició no està protegida. En aquests compostos, degut a la quantitat de carbonis aromàtics, ha calgut realitzar experiments de RMN bidimensionals per assignar algunes de les ressonàncies més significatives dels compostos. Per exemple, els carbonis del doble enllaç dels compostos obtinguts per hidrosililació, **48-51**, s'han assignat gràcies a experiments de **COSY ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** . Com a exemple, en la **Figura 3.57** es mostra la zona aromàtica de l'espectre COSY ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **51**, on es poden correlacionar els doblets dels protons de l'alquè, a 6.5 i 7.0 ppm, en el ^1H RMN amb les seves corresponents senyals a 127.1 i 145.9 ppm en el $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, valors comparables amb els d'altres productes d'hidrosililació d'alquins β -(*E*).⁶¹ Per la seva part, els espectres bidimensionals dels compostos **54-55** també ens han ajudat a assignar ressonàncies com la dels carbonis vinílics de **54**, que apareixen a 114.3 i 136.2 ppm, les quals s'han pogut correlacionar amb les dels corresponents protons vinílics.

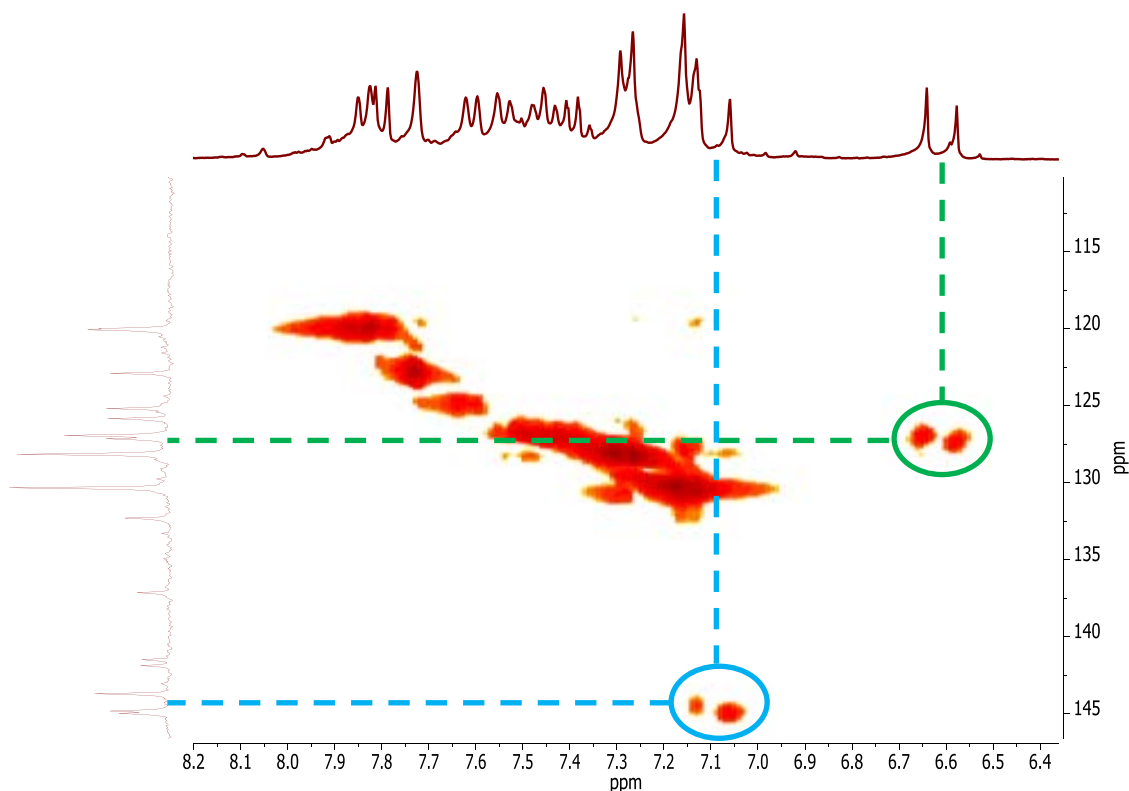


Figura 3.57. Ampliació de la zona aromàtica de l'espectre COSY ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **51**.

✓ Difracció de Raigs X:

S'han obtingut monocristalls del compost **49** adequats per a la seva determinació estructural per difracció de raigs X (**Figura 4.7**). Aquests monocristalls s'han obtingut per evaporació lenta d'èter dietílic. El compost **49** ha cristal·litzat en el grup espacial centrosimètric $P2_1/c$, que pertany al sistema monoclínic, amb els paràmetres de cel·la que s'observen en la **Taula 12**.

Compost	Grup	Llargada eixos (Å)	Angle entre eixos (°)	Valor R (%)
	Espacial/Sist. Cristal·lí			
49	$P2_1/c$ /Monoclínic	a 17.1797, b 7.8146, c 19.6438	α 90.00, β 92.751, γ 90.00	4.88

Taula 12. Paràmetres de cel·la principals dels monocristalls de **49**.

L'estructura molecular del compost **49** confirma els resultats extrets de la caracterització, on s'observa, per exemple, la isomeria *trans* del doble enllaç. L'empaquetament cristal·lí es mostra en la **Figura 3.58**, on a més de la naturalesa tetraèdrica de l'àtom de Si, s'observen múltiples contactes H-H degut a la presència de molts grups C-H i B-H en la molècula.⁶² En canvi, els compostos **48** i **50-51**, que contenen grups fenil en el clúster o en el espaiador entre el clúster i el fluorè, presenten un aspecte d'oli groc, el que possiblement s'expliqui per un pitjor empaquetament degut a la presència d'un grup més voluminós com el fenil.

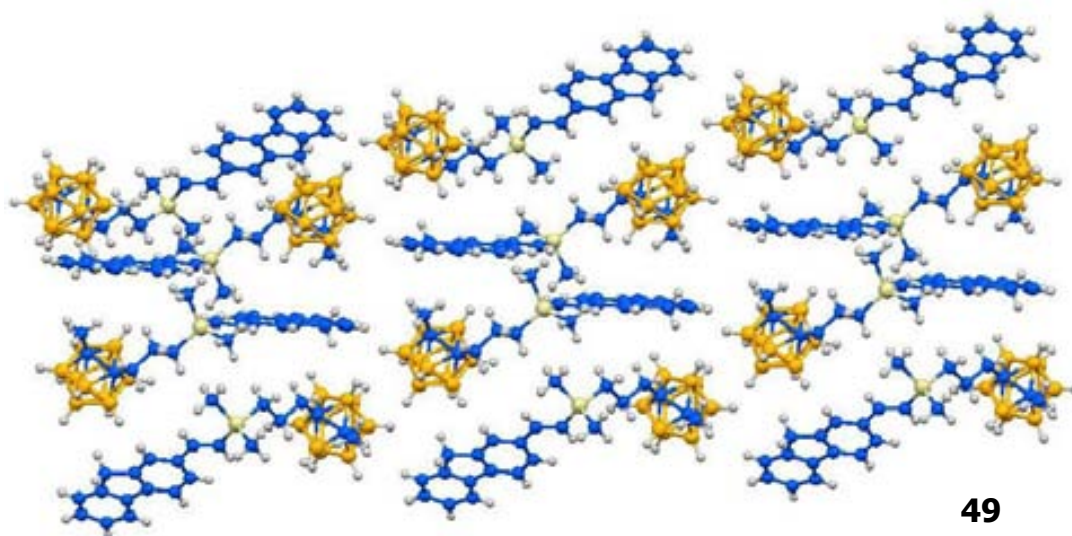


Figura 3.58. Empaquetament cristal·lí del compost **49**.

3.4.3. Propietats fotofísiques dels compostos **48-51** i **53-55**.

Un cop confirmades les estructures de tots els compostos, es va procedir a enregistrar els seus espectres d'UV-Visible en diclorometà, diluint-los de manera que les mostres exhibissin valors d'absorbància propers a 0.1, per després enregistrar també els seus espectres d'emissió. Els principals resultats obtinguts en l'absorció i l'emissió dels compostos estudiats es presenten en la **Taula 13**.

Compost	Absorció λ_{max} (nm)	Emissió λ_{max} (nm)	Φ_F
48	301	352	0.43
49	301	352	0.36
50	285	345	0.44
51	285	347	0.32
53	285	-	-
54	285	-	-
55	260	419	0.06

Taula 13. Dades espectrofotomètriques dels compostos **48-51** i **53-55** en CH_2Cl_2 . Els Φ_F s'han calculat utilitzant l'antracè en etanol com a referència.

Els espectres d'absorció i d'emissió dels compostos obtinguts per hidrosililació, **48-51**, es troben representats en la **Figura 3.59**. Els espectres d'absorció mostren quatre bandes solapades degut a diferents transicions $\pi-\pi^*$, formant una gran banda ampla entre els 275 i els 340 nm, degut a la presència del grup fluorè.⁶³ En aquestes bandes s'aprecia un desplaçament batocròmic dels compostos **48-49**, respecte dels compostos **50-51**, que provenen de dues famílies de carboranilsilans diferents.

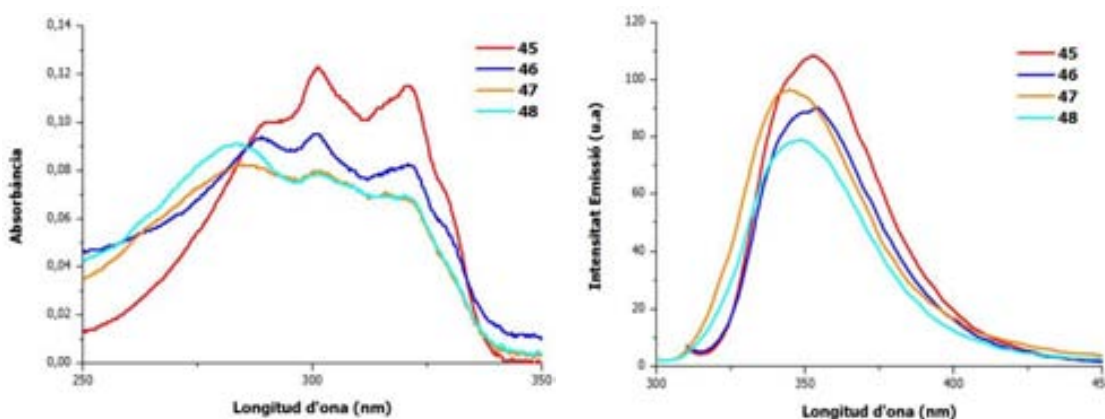


Figura 3.59. Espectres d'absorció (esquerra) i d'emissió (dreta) dels compostos **48-51** en CH_2Cl_2 .

Aquest desplaçament també és present en els seus corresponents espectres d'emissió, havent-hi un desplaçament entre 5 i 7 nm cap al roig dels compostos **48-49** respecte de **50-51**. En aquests el màxim d'emissió apareix al voltant dels 350 nm, uns valors que concorden bastant bé amb altres compostos descrits en la literatura de naturalesa similar, però sense el clúster de carborà.⁶⁴ Pel que respecta a la intensitat de l'emissió, els valors de rendiment quàntic (Φ_F), entre el 32 i el 44 % (**Taula 13**), també són comparables als descrits en la literatura,^{64,65} de forma que s'arriba a la conclusió que la incorporació d'aquests derivats de carborà en el fluorè d'aquesta manera, no produeix un efecte remarcable en les seves propietats fotoluminiscentes. Curiosament però, en aquest cas els dos derivats de metil-*o*-carborà són els que presenten uns valors lleugerament menors de Φ_F respecte dels derivats de fenil-*o*-carborà (36 i 32 % enfront de 43 i 44%). Això ens indica que el procés de transferència electrònica (PET) que provocava el *quenching* total observat en **1**, i el *quenching* parcial observat en els dendrímers de poli(aril-èter) **25**, **27**, **29** i **31**, ja no té lloc en aquest tipus de compostos, probablement degut a la llunyania del grup fluoròfor respecte la subunitat de fenil-*o*-carborà.

El compost **53** presenta un espectre d'absorció dominat pel grup fluorè ($\lambda_{\max} = 285$ nm), però no presenta emissió de fluorescència a temperatura ambient. Aquest fet mostra com afecta electrònicament la presència del clúster de carborà a les propietats fotofísiques d'un grup tant actiu, fotoquímicament parlant, com el fluorè, de manera que al estar aquests dos enllaçats directament, el clúster produeix un *quenching* total de la fluorescència.⁶⁶

Pel que respecta als compostos **54-55**, l'objectiu de sintetitzar-los va ser el de poder estudiar les seves propietats fotoluminiscentes i comprovar la influència dels diferents grups donadors i acceptors d'electrons quan estan enllaçats directament al clúster, o a través d'un CH₂. Els espectres d'absorció dels compostos **54-55** mostren una suma de les bandes d'absorció de cadascun dels grups fluoròfors que integren les corresponents molècules (**Figura 3.60**). Així, pel compost **54** s'aprecia una banda a 254 nm, deguda a la presència del grup estirè, més les bandes ja observades en els compostos anteriors, corresponents al grup fluorè, amb un màxim d'absorció de 285 nm, formant una banda molt ampla d'absorció entre 240 i 325 nm, aproximadament. En canvi, pel compost **55** s'observa la banda d'absorció principal de l'antracè, molt intensa al seu màxim de 260 nm, i les seves bandes característiques entre 325 i 400 nm, apart de les dues bandes més característiques del grup fluorè, a 285 i 301 nm. Pel

que fa als seus espectres d'emissió, s'ha observat que el compost **54** no presenta emissió de fluorescència en la zona d'emissió de cap dels fluoròfors que conté. En aquest cas també es produeix un *quenching* total de la fluorescència del grup estirè (donador d'electrons), ja que com s'havia descrit anteriorment, el compost **53** ja no exhibia fluorescència a temperatura ambient. En aquesta ocasió no s'ha pogut observar cap altra banda a longituds d'ona més altes que pugui confirmar un possible procés PET cap a la subunitat acceptora d'electrons, que en aquest cas seria la composta pel conjunt fluorè-*o*-carborà, tot i que sigui el procés més factible. Sorprenentment, el compost **55** sí que exhibeix una dèbil fluorescència ($\Phi_F = 6\%$) amb un màxim d'emissió de 419 nm, típic pels derivats del grup 9-antracènil.⁶⁷ Aquest fet ens indica que el grup antracènil (donador d'electrons) pateix un *quenching* parcial de la fluorescència, probablement degut a una transferència electrònica cap a la subunitat electroacceptora del fluorè-*o*-carborà, però d'una manera menys eficient que en l'observada en el cas del compost **55**. No obstant, com en **54**, tampoc s'ha trobat cap banda petita a major longitud d'ona que pugui confirmar aquest procés de PET.

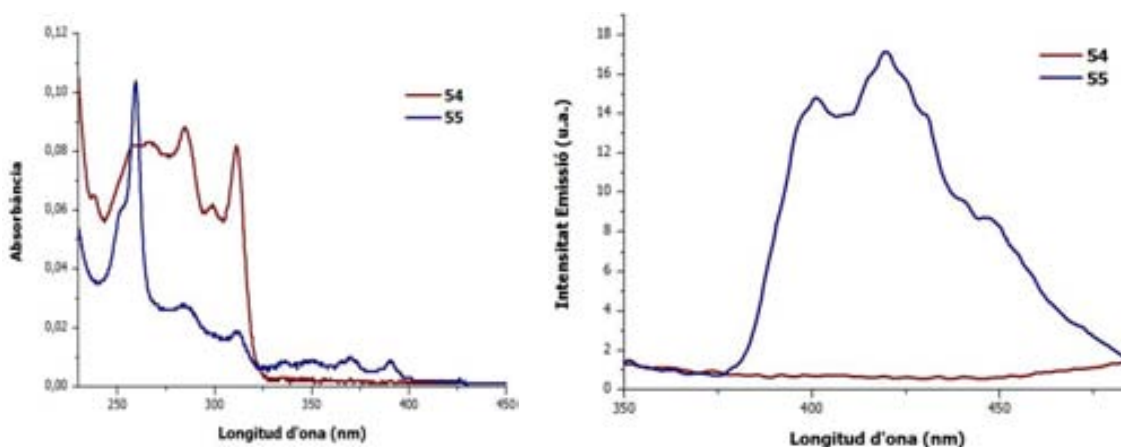


Figura 3.60. Espectres d'absorció (esquerra) i d'emissió (dreta) dels compostos **54-55** en CH_2Cl_2 .

D'aquesta manera, es pot concloure que la subunitat de fluorè-*o*-carborà es comporta com un excel·lent grup inhibidor de la fluorescència, d'una manera molt similar a la subunitat fenil-*o*-carborà exposada en el primer capítol d'aquesta tesi, tot i que no s'ha pogut confirmar que succeeixi el mateix procés PET. En canvi, sí s'ha pogut comprovar que si el fluoròfor està allunyat del carborà, les seves propietats fotoluminiscentes no es veuen afectades i que també l'elecció del grup fluoròfor que està separat del clúster per només un grup metilè pot variar la capacitat inhibidora de la subunitat "aromàtic-carborà", i consegüentment, la seva emissió de fluorescència.

3.4.4. Preparació de derivats de l'*orto*-carborà amb estilbè mitjançant reaccions de Heck

Un cop estudiat l'efecte que té l'*o*-carborà quan s'uneix directa- o indirectament a un grup aromàtic i fluoròfor com el fluorè, es va decidir canviar totalment d'estratègia i de grup fluoròfor. Per dur a terme això i sintetitzar nous compostos amb un major grau de conjugació electrònica, es va dissenyar una nova estratègia en la qual es pogués transformar el grup estirè dels precursors **1-2** en un grup **estilbè**. Aquesta molècula presenta isomeria *cis-trans*, existint l'isòmer *E*, el qual és el més estable termodinàmicament i té un punt de fusió al voltant dels 125 °C, i l'isòmer *Z*, amb un punt de fusió de 6 °C (**Figura 3.61**).⁶⁸ L'estilbè es pot trobar dins de l'estructura de molts polifenols i altres productes naturals (estilbenoids), com ara bé el resveratrol.⁶⁹ Per últim, la principal aplicació dels estilbens radica en el seu ús com a pigments,⁷⁰ làsers de colorants,⁷¹ o centellejadors.⁷²

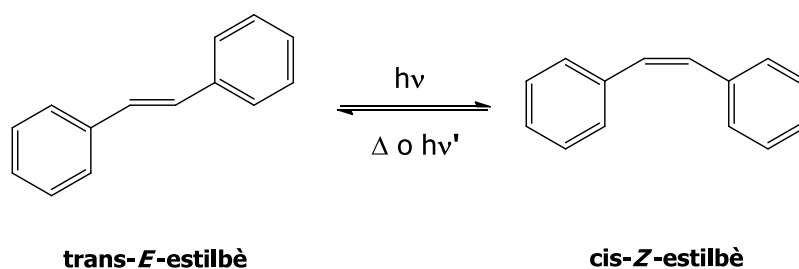


Figura 3.61. Representació dels dos diastereòmers de l'estilbè.

Per preparar els nous derivats de l'*o*-carborà amb estilbè, es va plantejar la possibilitat d'utilitzar la **reacció de Heck**, la qual serveix per formar alguns substituïts a partir d'un halur insaturat i un alquè, en presència d'una base i un catalitzador, molt habitualment complexos de pal·ladi (0) formats *in situ* (**Figura 3.62**).⁷³ Aquesta reacció ha esdevingut una de les reaccions més importants dins de la química orgànica, i com a conseqüència, els químics R. F. Heck, E. Negishi i A. Suzuki varen ser guardonats amb el premi Nobel de Química a l'any 2010 pel seu desenvolupament.⁷⁴

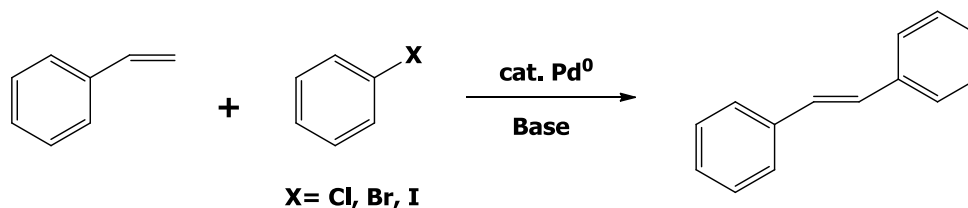


Figura 3.62. Exemple de reacció de Heck per a la formació d'estilbens simples.

En primer lloc, ens vam proposar la reacció de Heck més senzilla que podien tenir els compostos **1** i **2**, fent-los reaccionar amb el iodobenzè (**Figura 3.63**). Tant la metodologia com les condicions de reacció que es van utilitzar en un primer moment van ser les publicades pel nostre grup,⁷⁵ on es va comprovar que els millors resultats s'obtenien utilitzant un 5 % del catalitzador $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ i de CuI com a co-catalitzador, i 3 equivalents de 2,6-lutidina com a base de Lewis, escalfant a 140 °C durant 24 hores en DMF seca. Les reaccions es van seguir per ^1H RMN fins que no s'observés avenços en la reacció. Un cop finalitzades, es va dur a terme els seus corresponents *work-ups* i es van purificar per TLC en una mescla d'hexà-acetat d'etil (4:1), obtenint els compostos **56-57** com sòlids blancs amb uns rendiments força baixos (**Taula 14 esquerra**). El mateix procediment va ser utilitzat per a la síntesi dels compostos **60-61** a partir dels compostos **58-59**, els quals van ser sintetitzats prèviament segons la bibliografia,⁷⁶ amb un 57 i un 64 % de rendiment, respectivament, i per la síntesi de **62-63** a partir del *p*-iodonitrobenzè (**Figura 3.63**). Els compostos **60-61** van ser aïllats com uns sòlids cristal·lins de color blanc trencat, mentre que els nitrocompostos, **62-63**, van ser aïllats com uns sòlids grocs, tots ells amb rendiments baixos o moderats (**Taula 14 esquerra**).

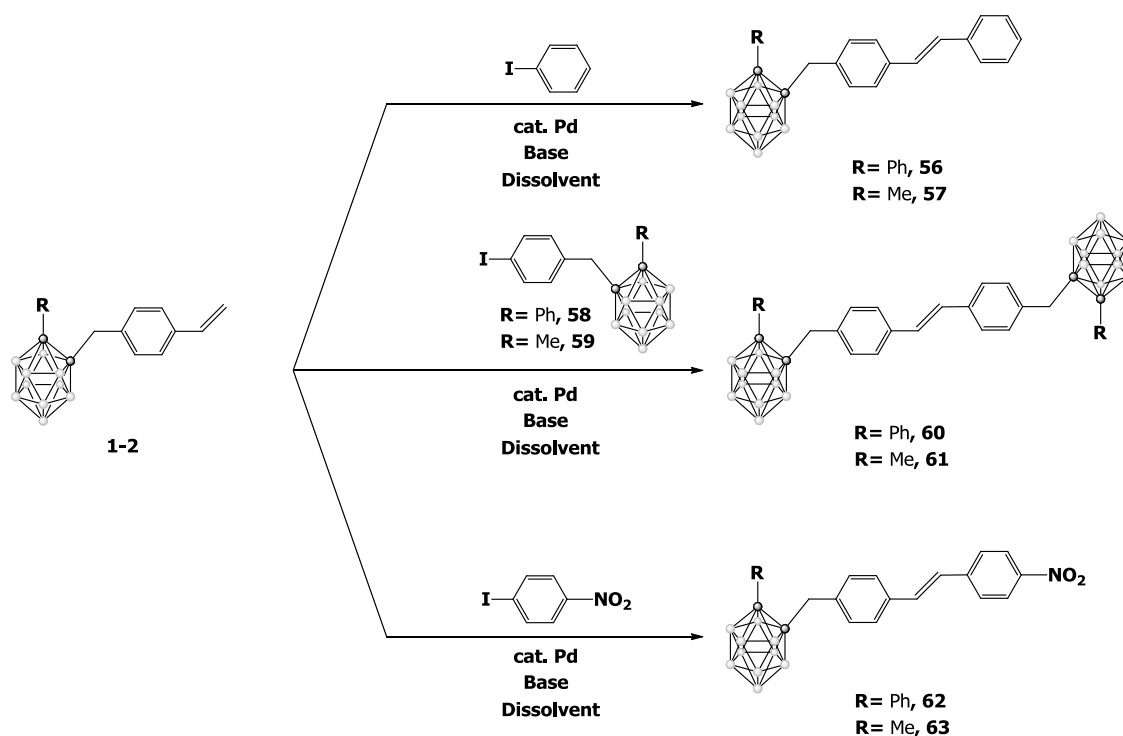


Figura 3.63. Síntesi dels compostos **56-57**, **60-63** a partir de **1-2** mitjançant reaccions de Heck.

Donats els rendiments baixos que es van aconseguir amb aquestes condicions, es va plantejar un canvi de metodologia, i es van seguir unes condicions de reacció diferents, també descrites en la bibliografia.⁴² En aquesta ocasió, es varen emprar com a catalitzadors el Pd₂(dba)₃ i el Pd[P(t-Bu)₃]₂, la *N,N*-diciclohexilmetilamina com a base i l'1,4-dioxà sec com a dissolvent de reacció. Després d'escalfar a 100 °C a diferents temps de reacció i amb diferents equivalents del iodur, es va seguir el mateix procés de *work-up* i de purificació que amb les condicions anteriors, obtenint finalment els compostos **56-57** i **60-61**, amb uns rendiments molt més elevats, com es pot observar en la **Taula 14** a la dreta. No obstant, pel cas dels nitro-compostos **62-63** no s'ha observat massa diferència en els rendiments finals.

Comp.	Eq. Iodur	Temps (h.)	Rend. (%)	Comp.	Eq. Iodur	Temps (h.)	Rend. (%)
56	4	48	27	56	1.1	20	78
57	2	24	22	57	1.1.	20	88
60	Esteq.	24	6	60	Esteq.	40	56
61	Esteq.	24	21	61	Esteq.	20	53
62	4	24	38	62	Esteq.	20	48
63	4	24	67	63	Esteq.	20	51

Taula 14. Dades principals de les síntesis dels compostos **56-57** i **60-63** segons les condicions de reacció: Amb PdCl₂(PPh₃)₂ i CuI com a catalitzadors i 2,6-Lutidina com a base en DMF seca (esquerra); amb Pd₂(dba)₃, Pd[P(t-Bu)₃]₂ com a catalitzadors i *N,N*-diciclohexilmetilamina com a base en 1,4-dioxà sec (dreta).

Es important destacar que la reacció d'acoblament de Heck dels productes **1-2** amb tots els derivats iodats, tant en unes condicions com en les altres, ha sigut altament regioselectiva, ja que només s'han obtingut els isòmers *E*, segons s'ha pogut determinar per ¹H RMN.

Els compostos **56-57** i **60-61** es van sintetitzar amb el propòsit d'obtenir noves espècies amb un grup fluoròfor diferent dels observats fins llavors, i poder estudiar les seves propietats de fotoluminiscència i confirmar si en aquests casos la naturalesa del segon substituent del C_{clúster} afecta a aquestes propietats. Per la seva banda, els compostos **62-63** es van sintetitzar amb l'objectiu d'obtenir compostos amb un grup estilbè i que a l'hora tingués un grup funcional NO₂ terminal. El grup nitro, quan es troba unit a un grup aril, es pot reduir de moltes maneres per formar anilines,

hidroxilamines, hidrazines o compostos azo.⁷⁷ Per tant, aquest grup ens proporciona la possibilitat d'obtenir en el futur una àmplia varietat de compostos derivats de l'*o*-carborà que incorporen un grup amb una alta activitat fotoquímica i fotofísica com l'estilbè.

Els azo-benzens són molt coneguts per el seu ús com a tints i pigments per a la indústria tèxtil, degut a la seva coloració intensa provocada per la gran conjugació que presenten aquest tipus de molècules.⁷⁸ Amb l'objectiu d'obtenir nous compostos azo-benzens que incorporin clústers de bor, els compostos **62-63** es van fer reaccionar amb un excés de LiAlH_4 en una suspensió d'èter dietílic a $-84\text{ }^\circ\text{C}$ i es va deixar pujar lentament fins a temperatura ambient, deixant-ho 20 hores més (**Figura 3.64**).⁷⁹ Un cop filtrat a través de terres de diatomees per eliminar l'excés de l'hidrur, es va fer una extracció èter-aigua (3:1) i es va assecar la fase orgànica en MgSO_4 abans d'evaporar el dissolvent. Així es varen obtenir els compostos **64-65** com a sòlids de color taronja intens amb conversió del 100 %.

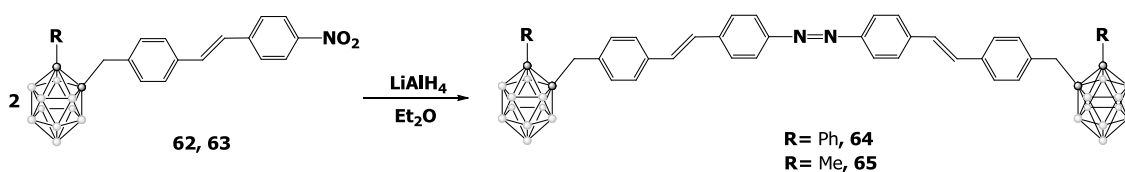


Figura 3.64. Formació dels compostos azo-benzens amb carborà, **64-65**.

En darrer lloc, es va plantejar la síntesi de nous octavinilsilsesquioxans amb clústers de carborà en la perifèria, amb grups estilbens actuant com a grups fluoròfors entre la caixa de silsesquioxà i els clústers. Per dur a terme aquesta síntesi, es va preparar el compost **66** segons la bibliografia,^{41c} i es va fer reaccionar amb els compostos **1-3**, utilitzant les millors condicions trobades pels compostos anteriors, els catalitzadors de pal·ladi, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ i $\text{Pd}[\text{P}(t\text{-Bu})_3]_2$, *N,N*-diciclohexilmetilamina com a base i 1,4-dioxà sec com a dissolvent. Després d'una nit a reflux, es filtren les solucions a través de terra de diatomees per eliminar les partícules de Pd^0 amb l'ajut de THF, i es concentren fins a un volum molt reduït per fer-les precipitar amb un gran excés de metanol, formant-se sòlids marronosos. Aquests sòlids es purifiquen per TLC en una mescla d'hexà-THF (9:1), i s'obtenen els compostos **67-69**, com sòlids grocs molt pal·lids amb uns rendiments del 66, 42 i 50 %, respectivament (**Figura 3.65**).

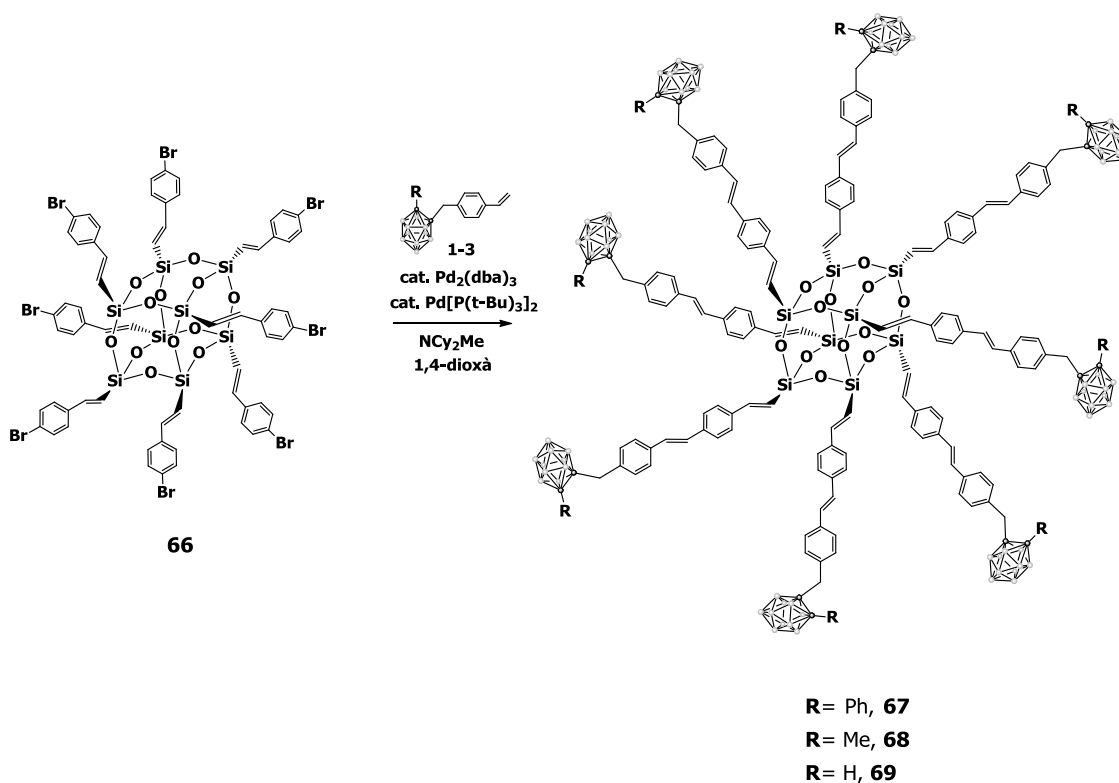


Figura 3.65. Síntesi dels POSS amb clústers de carborà i estilbens **67-69**.

3.4.5. Caracterització dels compostos **56-65** i **67-69**.

La caracterització d'aquests compostos s'ha realitzat mitjançant espectroscòpia d'infraroig (ATR-IR) i espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear de ^1H , $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$, ^{11}B , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Totes les estructures dels compostos **56-65** i **67-69** han sigut confirmades mitjançant espectrometria de masses (MALDI-TOF), i per difracció de raigs X en el cas dels compostos **57**, **58**, **61** i **63**.

✓ Espectroscòpia d'infraroig (ATR-IR):

Tots els espectres han sigut enregistrats en un dispositiu d'ATR. En tots els compostos s'ha confirmat la presència del clúster en l'estructura del compost final amb la banda corresponent a $\nu(\text{s, B-H st})$, entre $2555\text{-}2572\text{ cm}^{-1}$, els quals són valors típics per clústers de naturalesa *closo*. A més, en el cas dels compostos amb el grup NO_2 , **62-63**, s'observa una banda intensa al voltant de 1510 cm^{-1} que s'assigna a la vibració d'enllaç $\nu(\text{s, NO st as})$, típica per nitro-compostos aromàtics, i una altra banda molt intensa al voltant dels 1337 cm^{-1} , assignada a la vibració d'enllaç $\nu(\text{s, NO st sim})$ (**Figura 3.66**). A més, la desaparició d'aquestes bandes dels nitro-compostos, **62-63**, és important si es pretén monitoritzar la reacció per a obtenir els compostos azo, **64-**

65, especialment si es té en compte la baixa solubilitat d'aquests en els dissolvents deuterats més corrents (CDCl_3 , CD_3COCD_3 ,...). En aquest cas, i degut a la simetria de la molècula, no s'observa la banda $\nu(\text{N}=\text{N st})$.⁸⁰

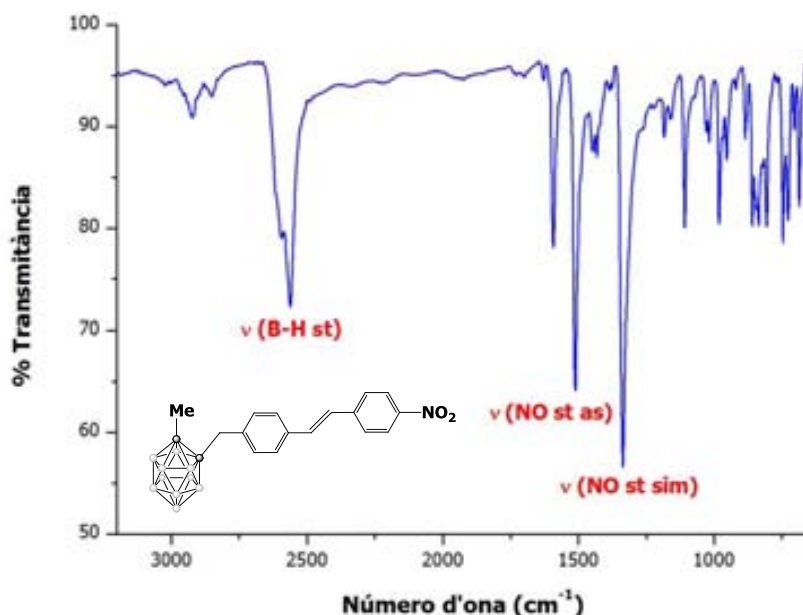


Figura 3.66. Espectre d'infraroig del compost **63**.

✓ Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN):

Totes les reaccions de Heck s'han monitoritzat per ^1H RMN, fins comprovar que la reacció no avança més o està acabada. Així, la desaparició de les ressonàncies corresponents als protons vinílics dels compostos **1-2** en les reaccions d'obtenció dels compostos **56-57** i **60-63**, indica la finalització de les reaccions, ja que en elles **1-2** són els reactius limitants. Una de les ressonàncies més identificatives dels compostos sintetitzats és la dels protons del doble enllaç que separa els dos fenils del grup estilbè. Pels compostos **56-57**, aquests apareixen com un singlet a 7.12 ppm en ambdós compostos (**Figura 3.67**), mentre que en els compostos **62-63**, s'observen a camp una mica més baix, a 7.24 ppm, degut a la presència del grup nitro. En canvi, pels compostos **60-61** es pot observar que, degut a la simetria de la molècula, per aquests protons apareix un únic singlet, a 7.03 i 7.12 ppm, respectivament. Pel que fa als compostos azo, **64-65**, la seva baixa solubilitat en els dissolvents deuterats més habituals ha impedit l'obtenció d'espectres acceptables de ^1H i de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, i els productes només han pogut ser confirmats per MALDI-TOF i RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$. Pel que es refereix a la regioselectivitat de les reaccions de Heck, gràcies al ^1H RMN s'ha pogut

confirmar que s'han obtingut en tots els casos els isòmers *E* dels estilbens, ja que els desplaçaments químics dels protons de l'alquè presenten els valors típics per aquest isòmer (7.03-7.24 ppm), que es desplacen a freqüències més baixes en el cas dels *Z*-estilbens (≈ 6.5 ppm). Finalment, pels nous POSS **67-69** s'ha confirmat l'obtenció d'aquests per comparació d'àrees entre la ressonància d'un dels protons de l'alquè que prové del producte **66**, que apareix com un doblet sobre els 6.37 ppm, i la del grup CH₂ provinent dels compostos **1-3**, que apareix com un singlet entre 3.13 i 3.54 ppm.

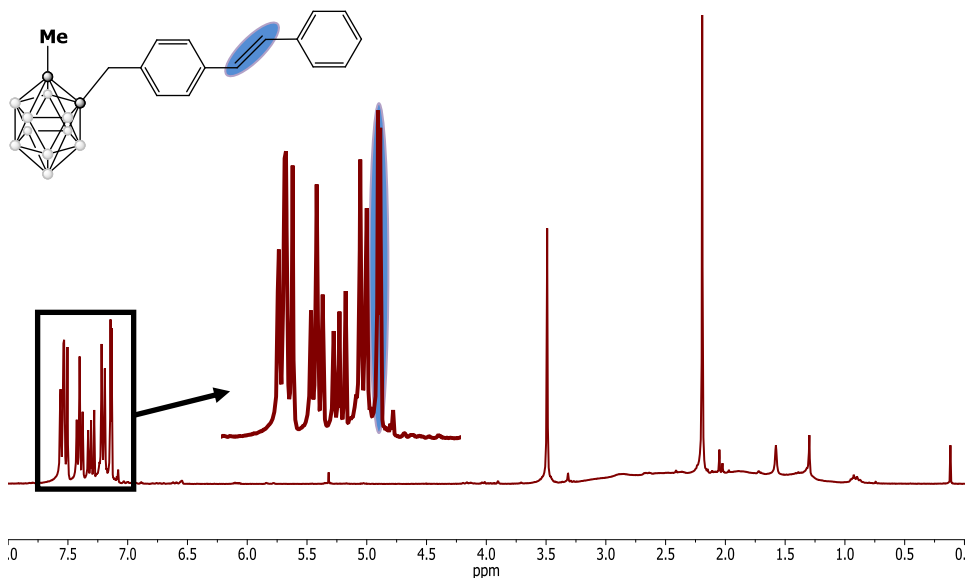


Figura 3.67. Espectre de ¹H RMN del compost **57**.

Els espectres de ¹¹B RMN i ¹¹B{¹H} RMN, com en els capítols anteriors, no presenten canvis destacables, ja que les ressonàncies dels compostos finals romanen pràcticament iguals als seus precursors **1-3** després dels acoblaments, ja que no s'ha realitzat cap modificació que afecti al clúster. Val a dir que les ressonàncies de ¹¹B RMN dels compostos **58-59** són pràcticament equivalents a les dels compostos **1-2**, respectivament.

Pel que respecta als espectres de ¹³C{¹H} RMN, aquests presenten múltiples ressonàncies en la zona aromàtica, entre els 120 i els 140 ppm, degudes a la presència dels grups estilbè. Com a desplaçaments químics particulars es destaquen el del C_{ar}-I dels compostos iodats **58-59**, sobre els 94 ppm, i el del C_{ar}-NO₂ dels nitro-compostos **62-63**, que apareix a camp més baix, sobre els 147 ppm, confirmant l'obtenció dels compostos desitjats. Finalment, com en el cas del ¹H RMN, es destaca les poques

ressonàncies que apareixen en la zona aromàtica en els dímers **60-61**, com a conseqüència de la simetria de la molècula (**Figura 3.68**).

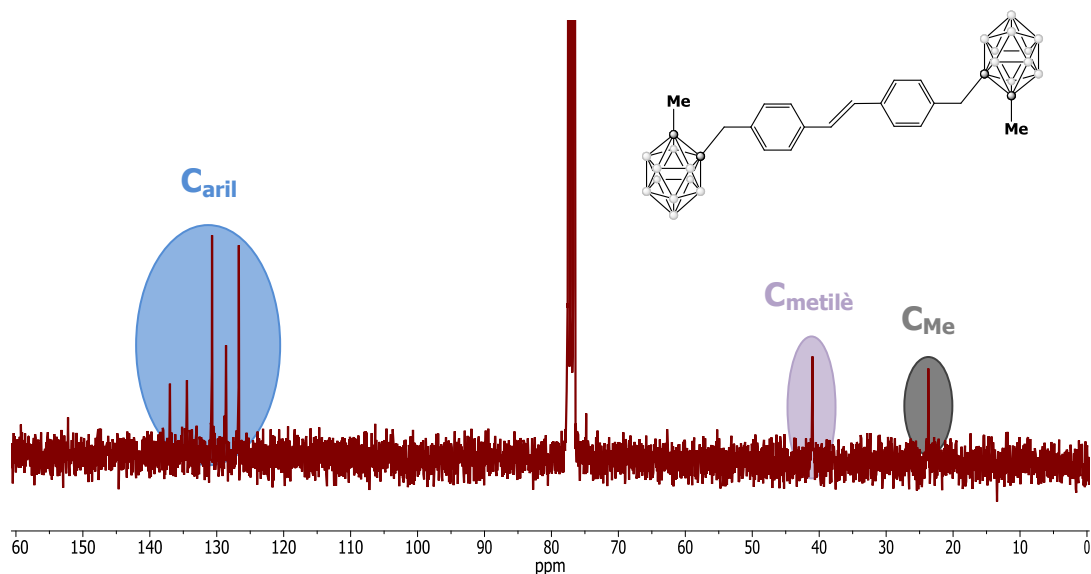


Figura 3.68. Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del compost **61**.

✓ Difracció de Raigs X:

Els compostos **57**, **58**, **61** i **63** han pogut ser aïllats com a monocristalls adequats per a la seva determinació estructural per difracció de raigs X (**Figura 3.69**). Tots quatre monocristalls s'han obtingut per evaporació lenta de dissolvent, essent èter dietílic pur en el cas dels compostos **57** i **58**, diclorometà per **61** i en una mescla de cloroform-ciclohexà (1:1) pel compost **63**. En la **Taula 15** es recullen els paràmetres de cel·la més importants d'aquests monocristalls, i s'observa que, a excepció de **58**, tots els compostos han cristal·litzat en un grup espacial centrosimètric ($P2_1/n$ o $P2_1/c$) que pertany a un sistema monoclínic.

Compost	Grup		Llargada eixos (Å)	Angle entre eixos (°)	Valor R (%)
	Espacial/Sist.	Cristal·lí			
57	$P2_1/n$ /Monoclínic		a 11.9556, b 7.5223, c 45.0299	α 90.00, β 92.608, γ 90.00	5.41
58	Pbca/Ortoròmbic		a 8.0897, b 21.1818, c 22.1298	α 90.00, β 90.00, γ 90.00	2.26
61	$P2_1/n$ /Monoclínic		a 6.6255, b 28.5036, c 8.0673	α 90.00, β 95.529, γ 90.00	4.87
63	$P2_1/c$ /Monoclínic		a 6.8429, b 12.2388, c 25.3311	α 90.00, β 91.036, γ 90.00	4.81

Taula 15. Paràmetres de cel·la principals dels monocristalls de **57**, **58**, **61**, **63**.

Per una altra banda, el compost **58** cristal·litza en el grup $Pbca$, del sistema ortoròmbic, de la mateixa manera que havíem vist pel compost **1**, confirmant la naturalesa simètrica de la molècula, i confirmant les seves ressonàncies observades en el ^{11}B i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN.

Pel que fa a les distàncies d'enllaç o als contactes, no s'han trobat cap fet que fos important remarcar, però sí que s'ha observat un petit desordre en el grup alquèl del compost **57**, apart de que han cristal·litzat 2 molècules en la mateixa cel·la.

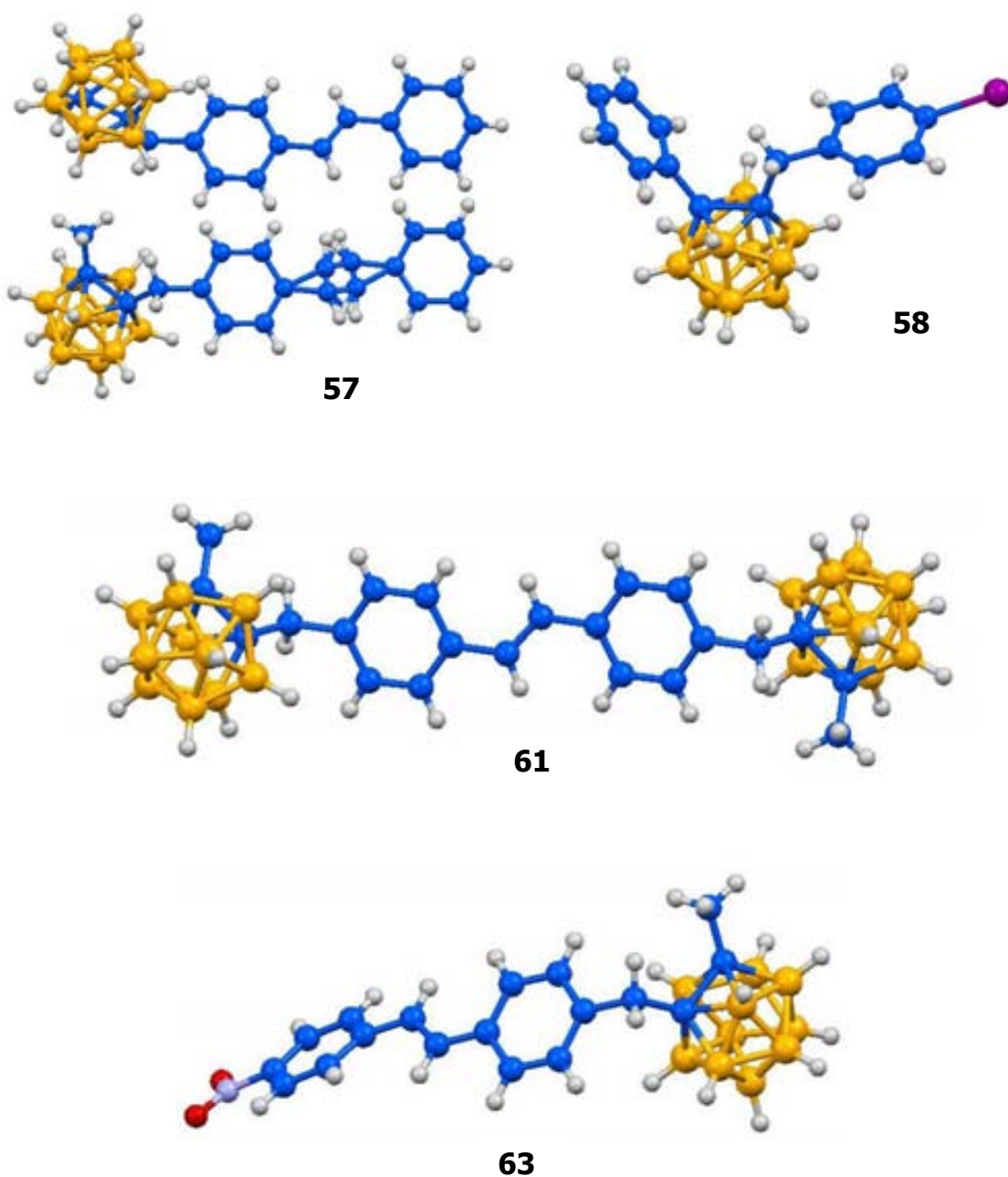


Figura 3.69. Estructures cristal·lines de **57** (adalt a l'esquerra), **58** (adalt a la dreta), **61** (centre), **63** (abaix).

3.4.6. Propietats fotofísiques dels derivats de l'orto-carborà amb estilbè, **56-57**, **60-65** i **67-69**.

En la **Taula 16** s'indiquen algunes de les dades més rellevants sobre la fotoluminiscència dels diferents derivats amb carborà que contenen el grup estilbè:

Compost	Absorció $\lambda_{\max}$ (nm)	Emissió $\lambda_{\max}$ (nm)	Φ_F
56	314	360	0.06
57	314	360	0.26
60	319	364	0.07
61	319	364	0.61
62	356	-	-
63	356	-	-
64	401	n.d.	n.d.
65	401	n.d.	n.d.
67	338	n.d.	n.d.
68	338	n.d.	n.d.
69	338	n.d.	n.d.

Taula 16. Dades espectrofotomètriques dels compostos **56-57**, **60-65** i **67-69** en CH_2Cl_2 . Els Φ_F s'han calculat utilitzant l'antracè en etanol com a referència. Pels compostos **64-65** i **67-69** no s'ha pogut realitzar encara els seus estudis de fluorescència i les seves dades d'emissió i Φ_F no s'indiquen. n.d.= dades no disponibles

En aquesta ocasió, els espectres d'absorció venen marcats per les bandes característiques de l'estilbè,⁶⁸ les quals mostren el seu màxim a 314 nm pel cas dels compostos **56-57** i a 319 nm pels dímers **60-61** (**Figura 3.70**), essent aquesta diferència de 5 nm atribuïble a una major conjugació dels dímers respecte dels derivats estilbènics simples. Com era d'esperar pel seu color groc, els nitro-compostos **62-63** ja presenten el seu $\lambda_{\max}$ a 356 nm, degut a la presència del substituent nitro en l'estilbè i els compostos azo, molt coneguts per les seves tonalitats ataronjades o vermelloses, presenten el seu $\lambda_{\max}$ a 401 nm, amb una única banda d'absorció enorme entre 300 i 500 nm, aproximadament. Finalment, els POSS **67-69** presenten tots una gran banda amb un màxim a 338 nm, degut a la conjugació d'un doble enllaç extra entre la caixa de POSS i el carborà, en comparació amb els compostos **56-57** i **60-61**. Aquests

valors concorden amb els d'altres compostos similars però que no contenen carborà.^{42a,46} El que es pot deduir també de tots els resultats recollits en la **Taula 16**, es que ni el clúster de carborà ni el seus propis substituents (fenil o metil) semblen afectar d'una manera apreciable als processos d'absorció de llum, essent aquests exclusivament influenciats pels substituents de l'estilbè i del seu grau de conjugació electrònica.

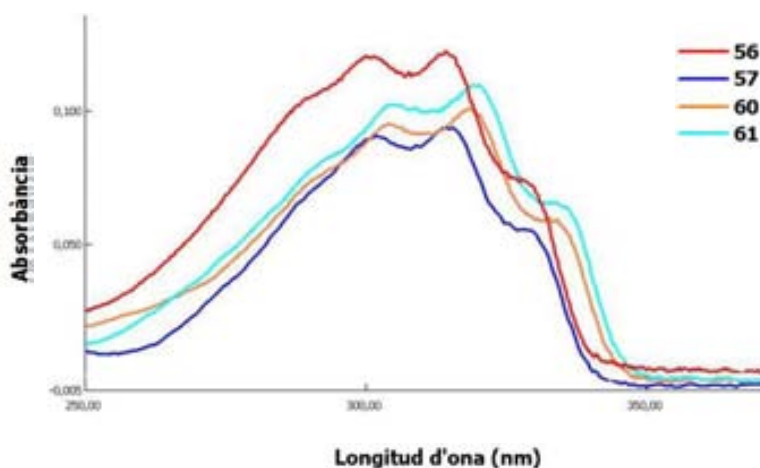


Figura 3.70. Espectres d'absorció dels compostos **56-57** i **60-61** en CH_2Cl_2 .

Degut a que aquesta ha sigut la última part experimental que s'ha dut a terme en el laboratori, no s'han pogut enregistrar els espectres de fluorescència dels compostos azo **64-65**, ni dels POSS **67-69** per falta de temps. D'aquesta manera, només s'han pogut enregistrar els espectres d'emissió dels compostos **56-57** i **60-63**. Com es veu en la **Figura 3.71**, tant l'energia de l'emissió com la forma de l'espectre, ve donada únicament pel grup fluoròfor, l'estilbè; no obstant, i tal com s'ha vist al llarg d'aquest treball, la intensitat de l'emissió depèn del substituent del segon $\text{C}_{\text{clúster}}$. Així, els compostos **56-57** i **60-61** presenten els seus màxims d'emissió a 360 i a 364 nm, respectivament, valors que es troben molt freqüentment en emissions de *trans*-estilbens.^{68,81} Per una altra banda, s'ha comprovat que els nitro-compostos **62-63** no exhibeixen en absolut emissió de fluorescència. Aquest fet es produeix per la introducció del grup NO_2 com a substituent de l'estilbè, ja que és un grup ben conegut per provocar inhibicions de fluorescència.⁸² Per aquest motiu, no s'han inclòs els seus espectres d'emissió en la **Figura 3.71**.

Pel que es refereix a la intensitat de les emissions, i com s'havia vist en altres compostos descrits en aquesta tesi, els compostos que provenen del fenil-*o*-carborà,

56 i **60**, presenten un *quenching* en l'emissió molt important respecte dels seus anàlegs amb metil-*o*-carborà, **57** i **61**. Aquest fet es veu reflectit en els seus valors de rendiment quàntic, els quals són del 6-7 % pels derivats de fenil-*o*-carborà, i del 26 i 61 % pels derivats de metil-*o*-carborà (**Taula 16**). Tot i aquest pèrdua d'emissió de fluorescència que pateixen **56** i **60**, val a dir que aquest es pot considerar un *quenching* parcial de l'emissió, tal i com succeeix en el cas del compost **55**, ja que tots tres compostos tenen valors de Φ_F al voltant del 6 %, reforçant la conclusió observada en la secció 3.4.3 d'aquest capítol, on s'afirma que depenent de la naturalesa del grup fluoròfor, es poden sintetitzar derivats amb la subunitat "aromàtic-carborà" que posseeixin propietats fotoluminiscentes. En darrer lloc, és molt destacable l'elevadíssim rendiment quàntic presentat pel dímer **61**, el que indica les seves excel·lents propietats fotoluminiscentes i la seva alta fotoactivitat, que el durà en un futur immediat a ser investigat en reaccions de fotoisomerització per a obtenir el seu corresponent isòmer *cis*, i també per donar lloc reaccions de fotociclació oxidativa per donar lloc a nous compostos basats en carborà amb grups fluoròfors com el fenantrè.⁸³

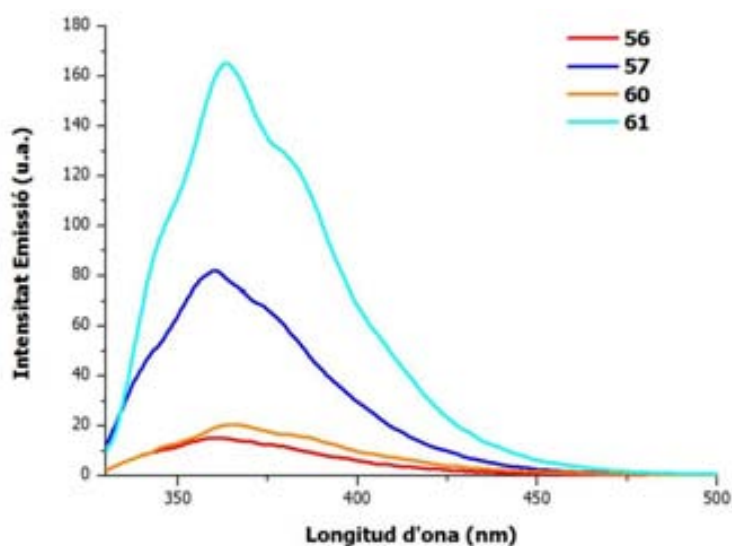


Figura 3.71. Espectres d'emissió dels compostos **56-57** i **60-61** en CH_2Cl_2 .

Tal i com s'havia dit anteriorment, no s'ha pogut dur a terme l'estudi de fluorescència dels compostos azo **64-65** i els POSS **67-69**, feina que degut a la seva rellevància, es durà a terme també en un futur proper, amb l'objectiu ferm de seguir avançant per produir nous materials basats amb carborà que exhibeixin propietats interessants per poder ésser aplicats principalment en el camp de la ciència de materials.

3.5. Preparació de cristalls líquids amb derivats de l'*orto*-carborà.

La recerca sobre nous materials amb propietats de **cristalls líquids** (CLs), ha esdevingut un àrea d'investigació molt important en els darrers anys com a conseqüència dels nous avenços tecnològics.⁸⁴ Malgrat aquest increment en l'estudi d'aquest tipus de materials, s'han descrit relativament pocs exemples de síntesi de molècules que presentin aquest tipus de propietats, també anomenades *mesògens*, que continguin clústers de bor. A data d'avui, només s'han descrit al voltant d'uns 200 mesògens amb clústers de bor,⁸⁵ la immensa majoria amb *para*-carborà, per a la obtenció de nous CLs calamítics (de forma allargada).⁸⁶ També s'han descrit mesògens que incorporen *meta*-carborà per a la obtenció de CLs de tipus *bent-core*, on els grups mesogènics formen un angle de 120° entre ells.⁸⁷

En aquest treball, el qual s'ha dut a terme durant l'estada de 3 mesos realitzada en el grup de cristalls líquids de la Universitat de York (Regne Unit) sota la supervisió de la Dra. Isabel Sáez,⁸⁸ es veuran els que són els primers exemples de mesògens que incorporen derivats de l'*orto*-carborà. El disseny molecular consisteix en la funcionalització covalent de diferents derivats de l'*orto*-carborà amb derivats mesògens (en el nostre cas basat en benzoat de colesteril), seguint l'estratègia àmpliament demostrada para induir la formació de mesofases mitjançant l'ordenament de molècules funcionals.⁸⁸

3.5.1. Preparació dels derivats de l'*orto*-carborà.

Per portar a terme aquest treball, ens vam plantejar la preparació d'una sèrie de compostos derivats de l'*orto*-carborà i del metil-*o*-carborà amb cadenes alquíliques de diferents llargades (3, 4 i 5 carbonis) i que tinguessin un o dos alquens terminals, prou separats del C_{clúster} per diferents espaiadors (1, 2 o 3 grups CH₂). Aquests compostos es van preparar mitjançant la reacció de les corresponents sals monolitiades dels carborans amb diferents bromurs d'alquens en THF (**Figura 3.72**).^{19d,89}

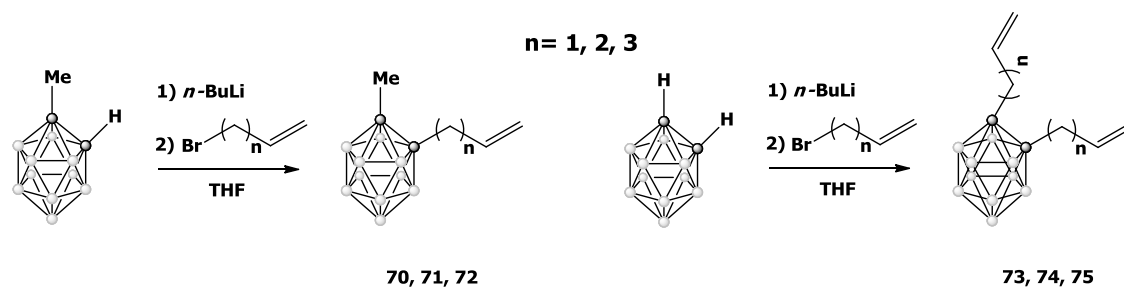


Figura 3.72. Esquema sintètic dels compostos **70-75**.

Un cop obtinguts els compostos **70-75**, es va procedir al pas següent, el qual va consistir en la incorporació d'un major nombre de grups alquè, concretament grups vinilsilà. Això es va realitzar mitjançant reaccions d'hidrosililació amb diclorometilsilà o triclorosilà, en presència del catalitzador de Karstedt i amb posteriors reaccions d'alquenització amb clorur de vinilmagnesi. D'aquesta manera, es van sintetitzar fins a 12 compostos nous, els quals contenen des de 2 fins a 6 grups vinilsilà terminals (**Figura 3.73**). L'objectiu d'incrementar el número de grups vinil en els nous derivats de carborà és el de poder incorporar fins a 6 grups mesògens, augmentant d'aquesta forma les probabilitats d'obtenir CLs amb fases estables (enantiotròpiques) i en general, amb millors propietats.

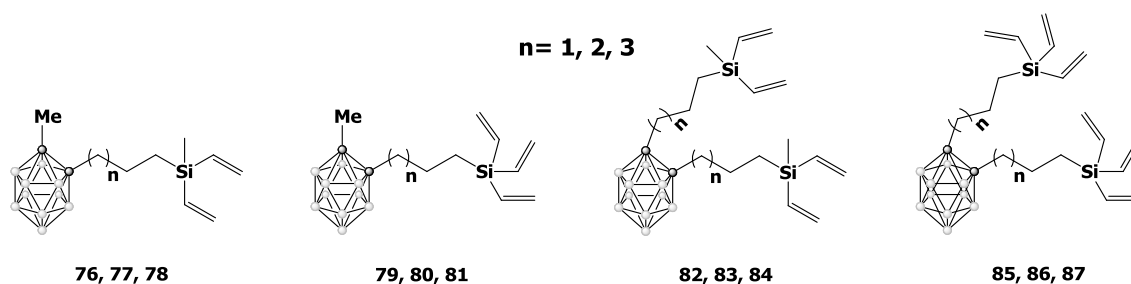


Figura 3.73. Presentació dels nous derivats de carborà, **76-87**.

Un cop preparats els compostos **70-87**, es van funcionalitzar amb un grup silà els dobles enllaços dels compostos **70, 71, 73, 74, 76, 80, 82, 83, 84** i **86**, mitjançant reaccions d'hidrosililació amb un excés de clorodimetilsilà en presència del catalitzador de Karstedt, i posterior reducció de l'enllaç Si-Cl amb LiAlH_4 en THF (**Figura 3.74**), obtenint els carboranilsilans **88-97**, respectivament, com a olis incoloros. Aquests compostos contenen les funcions Si-H necessàries per a reaccionar amb el mesògen que es presentarà a continuació. L'obtenció d'aquests compostos amb funcions terminals Si-H es va dur a terme en els laboratoris del grup de York degut a la sensibilitat d'aquests compostos a la humitat.

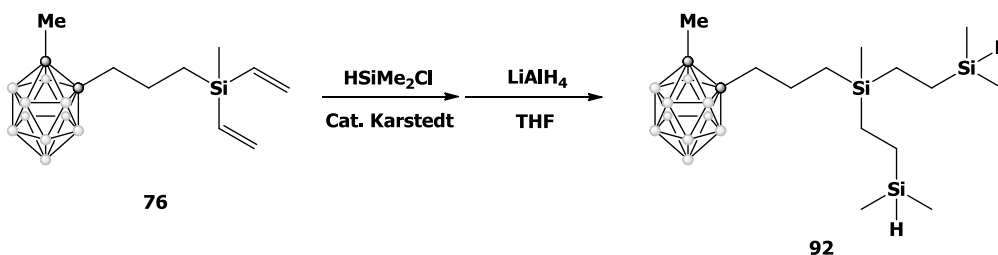


Figura 3.74. Exemple de funcionalització d'un dels derivats de carborà (compost **76**) per a la obtenció de compostos amb funcions Si-H terminal.

3.5.2. Preparació del mesògen inicial.

Com a mesògen inicial es va escollir un derivat del colesterol, en concret un derivat del benzoat de colesteril, el qual té propietats mesogèniques àmpliament establertes, ja que és capaç d'induir la formació de mesofase en polímers i dendrímers de cadena lateral (*side-chain polymers and dendrimers*).⁹⁰ Per a poder incorporar covalentment aquest grup mesògen als diferents carboranilsilans preparats prèviament, es va dissenyar una molècula en la qual s'ha inclòs una cadena alifàtica amb un alquè terminal, en posició *para* respecte al benzoat de colesteril (**Figura 3.75**), de forma que aquest doble enllaç terminal es pugui fer reaccionar amb els compostos **88-97**. El paper de l'espaiador alquílic es el de desacoblar els moviments tèrmics del mesògen d'aquells del nucli de carborà per facilitar el procés de autoorganització, com és ben conegut en polímers líquido-cristal·lins.

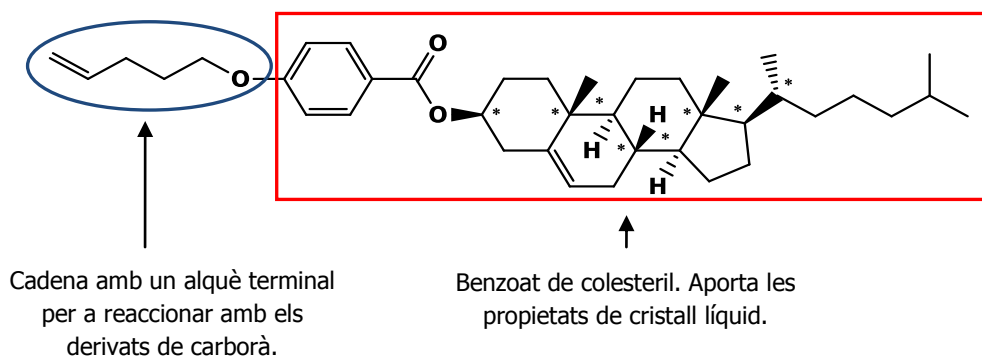


Figura 3.75. Disseny del mesògen inicial. S'indica amb una * els vuit centres quirals de la molècula.

En la **Figura 3.76** es mostra l'esquema sintètic complet del mesògen de partida, el qual consta de 3 passos: i) síntesi de Williamson; ii) desprotecció de l'àcid carboxílic; i iii) esterificació.⁹¹ Després de purificar per columna amb diclorometà, es va obtenir el mesògen **98** com un sòlid blanc amb un rendiment del 80 %.

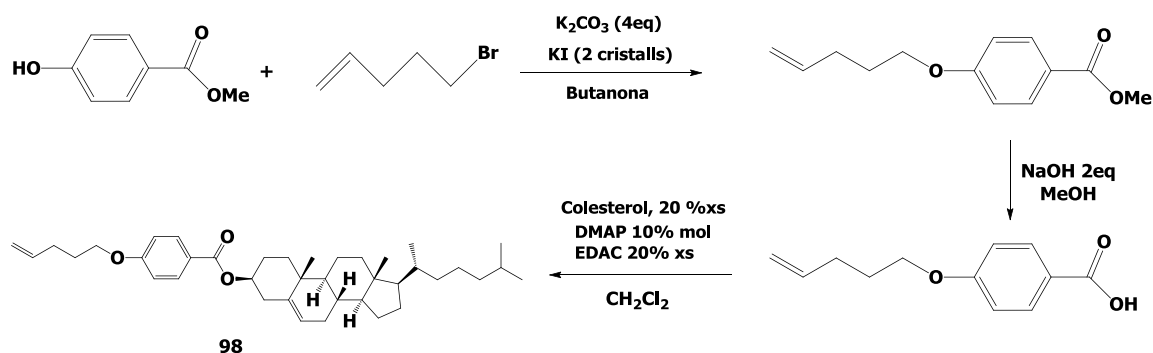


Figura 3.76. Esquema sintètic complet del mesògen de partida **98**.

3.5.3. Síntesi de cristalls líquids amb derivats de l'orto-carborà per hidrosililació.

Un cop obtinguts els carboranilsilans **88-97** i el mesògen **98**, es van realitzar les corresponents reaccions d'hidrosililació, en presència del catalitzador de Karstedt (10 μ L per cada funció Si-H) i en la mínima quantitat de THF durant 1-2 dies (**Figura 3.77**).

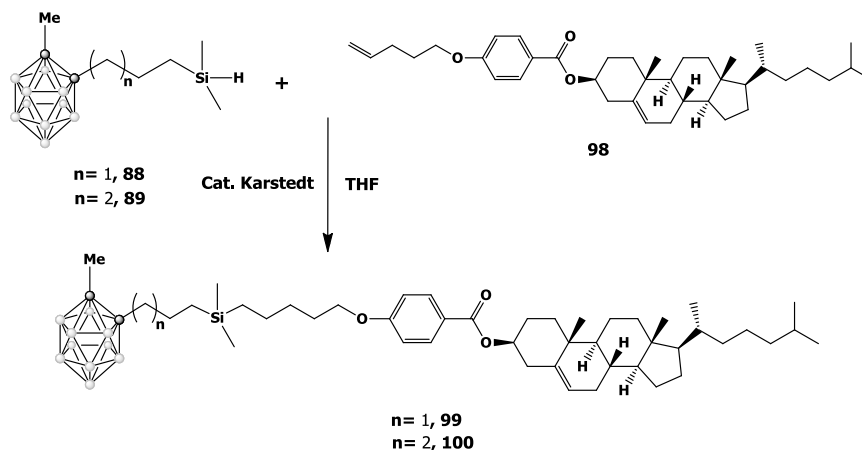


Figura 3.77. Exemple de reacció d'hidrosililació entre els carboranilsilans **88-89** i el mesògen **98**.

Utilitzant el mateix tipus de reacció d'hidrosililació, també es varen obtenir els compostos **101-103**, a partir dels carboranilsilans **90-92** amb un o dos grups mesogènics (**Figura 3.78**), on l'espaiador entre el clúster i el mesògen inicial s'ha variat en quant a llargada, a paritat i amb la presència d'una plataforma dendrimerica,⁹² per a poder establir una possible influència en les propietats mesogèniques. Els productes **99-103**, un cop purificats mitjançant una columna cromatogràfica amb diclorometà, es varen aïllar com a olis incoloros i amb rendiments relativament baixos, entre el 15 i el 20%.

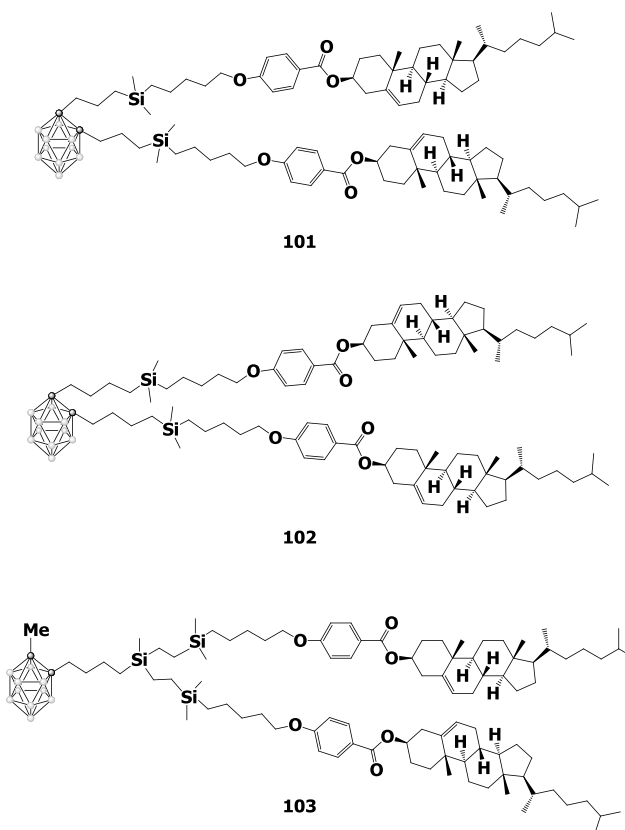


Figura 3.78. Productes **101-102** obtinguts per hidrosililació.

A més, pels altres carboranilsilans amb 3 o més funcions Si-H, com **93-94** i **96-97**, no s'ha aconseguit aïllar els compostos desitjats després de les corresponents hidrosililacions amb **98**, degut a la manca de reactivitat presentada per aquests carboranilsilans amb l'alquè terminal del mesògen de partida.

Malgrat la baixa reactivitat de les hidrosililacions entre els carboranilsilans amb diferent nombre de funcions Si-H i el mesògen de partida **98**, es va aconseguir sintetitzar un únic compost amb més de dos grups mesogènics. El compost **104**, que incorpora quatre grups mesogènics en la seva estructura, s'obté de la reacció d'hidrosililació entre el compost **95** i el mesògen **98**, en presència del catalitzador de Karstedt en una dissolució de THF (**Figura 3.79**). Després de la purificació per columna cromatogràfica amb diclorometà, es va poder aïllar el compost **104** com un sòlid blanc i amb un rendiment del 19 %.

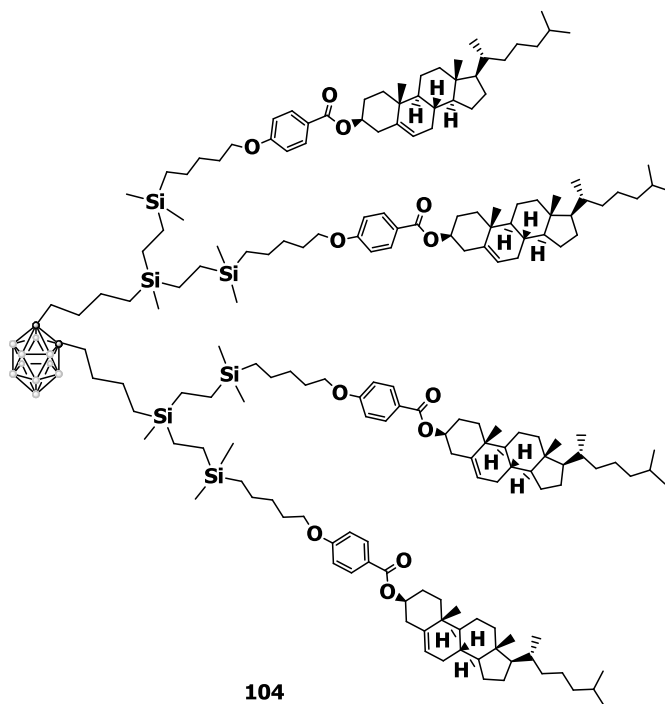


Figura 3.79. Representació del compost **104**.

3.5.4. Caracterització dels compostos **70-104**

La caracterització d'aquests compostos s'ha realitzat mitjançant anàlisi elemental, espectroscòpia d'infraroig (ATR-IR) i espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear de ^1H , $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$, ^{11}B , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, a més del RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ pels compostos **19-28** i **99-104**.

✓ Espectroscòpia d'infraroig (ATR-IR):

Tots els espectres han sigut enregistrats en un dispositiu d'ATR. Tal i com s'havia vist en el segon capítol d'aquesta tesi pel cas dels dendrímers, aquesta tècnica ha sigut d'especial rellevància a l'hora de fer el seguiment de les reaccions d'hidrosililació entre els diferents carboranilsilans amb el mesògen **98**, degut a la desaparició del pic característic corresponent a la $\nu(\text{m, Si-H st})$ dels primers, el qual apareix intensament sobre els 2110 cm^{-1} . Per la seva banda, la senyal característica de $\nu(\text{s, B-H st})$ dels clústers d'*orto*-carborà apareix en un interval de 2574 a 2585 cm^{-1} per a tots els compostos, a excepció del mesògen **98**.

✓ Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN):

Apart de l'espectroscòpia d'infraroig, també s'han pogut monitoritzar per ^1H RMN les reaccions d'hidrosililació entre els compostos amb les funcions Si-H i el mesògen **98**. En aquest cas, la desaparició de les senyals corresponents als protons de l'alquè del mesògen sobre els 5.80 - 5.00 ppm i la presència de noves ressonàncies en la zona dels protons alquílics, entre 0.3 i 0.7 ppm , confirmen la finalització de l'addició i l'obtenció dels compostos finals. En la **Figura 3.80** es mostra el ^1H RMN del compost **101** i la desaparició de les ressonàncies de l'alquè del mesògen inicial, **98**. A més, s'observa la complexitat de la zona alifàtica, deguda a la presència dels grups colesteril.

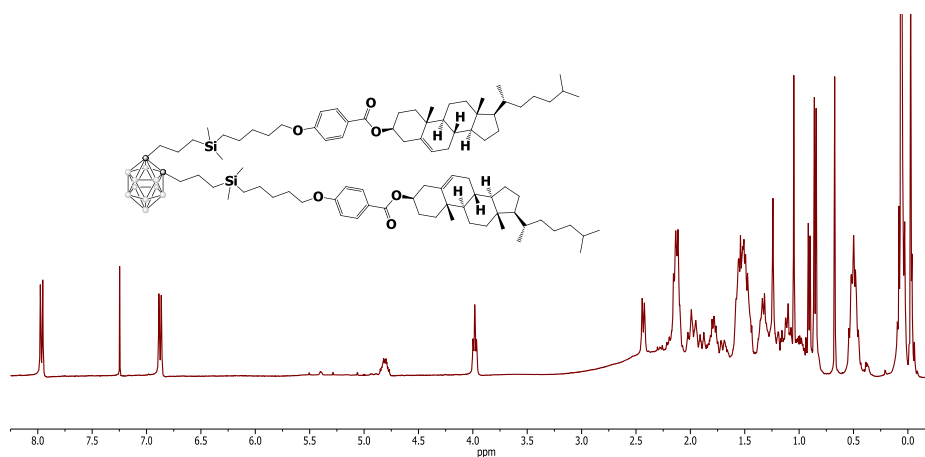


Figura 3.80. ^1H RMN del compost **101**.

A més, gràcies al ^1H RMN s'ha pogut aclarir perquè s'han obtingut uns rendiments de reacció tan baixos en les hidrosililacions entre els compostos amb les funcions Si-H i el mesògen. Pel que s'ha observat en els espectres fets a les 24 hores

de reacció, apareixen uns multiplets nous al voltant dels 5.5 ppm, el que suggereix la formació de nous grups alquè. Aquest fet, segons la bibliografia,⁹³ podria indicar que existeix una reacció d'isomerització de l'alquè terminal del mesògen cap a carbonis més interns de la cadena alifàtica, donant lloc a nous derivats del mesògen on l'alquè no està en una posició terminal (**Figura 3.81**), impossibilitant la hidrosililació. En definitiva, quant més lenta és la reacció d'hidrosililació, més probabilitat d'isomerització, i més baix és el rendiment del producte final esperat.

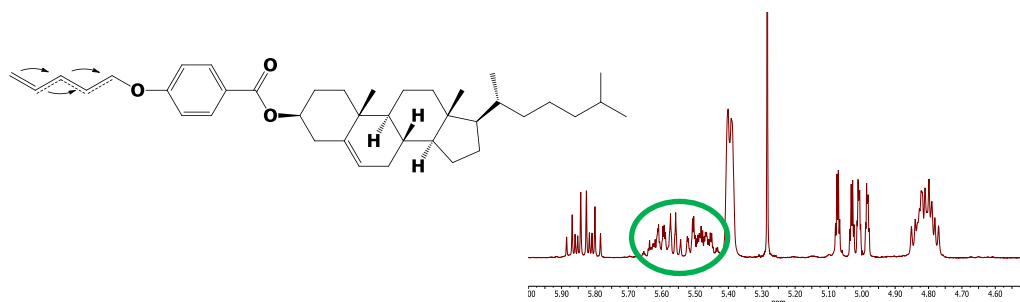


Figura 3.81. Isomerització del mesògen **98**, i aparició dels multiplets a 5.5 ppm (verd) en el ^1H RMN.

Tots els ^{11}B RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN han confirmat la presència del clústers de bor en els compostos nous, obtenint dues bandes amples sobre els -5.6 i els -11.5 ppm pels derivats de carborà disubstituits amb una relació d'àrees de bor 2:8, i quatre bandes en un interval de -5.0 a -11.3 ppm pels derivats de metil-*o*-carborà amb una relació d'àrees 1:1:4:4.

Pel que respecta al $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, la desaparició de les senyals dels carbonis de l'alquè terminal del grup mesògen de partida, a 115.8 i 136.5 ppm, en els compostos **99-104**, determinen la finalització de la reacció d'hidrosililació. Les dues ressonàncies noves, corresponents als metilens formats en l'addició dels Si-H sobre l'alquè, són molt difícils d'assignar degut a la presència del grup colesteril que provoca l'aparició d'una gran quantitat de pics en la zona alifàtica.

En la **Figura 3.82** s'observa que en el $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ RMN, els compostos **88-97** funcionalitzats amb Si-H, presenten una ressonància a camp alt, sobre els -9.5 ppm, atribuïda a l'àtom de silici d'aquest grup i pels compostos en els que hi ha un segon àtom de Si més intern, apareix una ressonància nova sobre els 6.6 ppm. Després de la hidrosililació sobre el doble enllaç del mesògen, la ressonància de l'àtom de silici del Si-H que inicialment apareixia a -9.5 ppm es desplaça cap a camp baix, sobre els 4.5 ppm, el que confirma l'obtenció dels productes **99-104**.

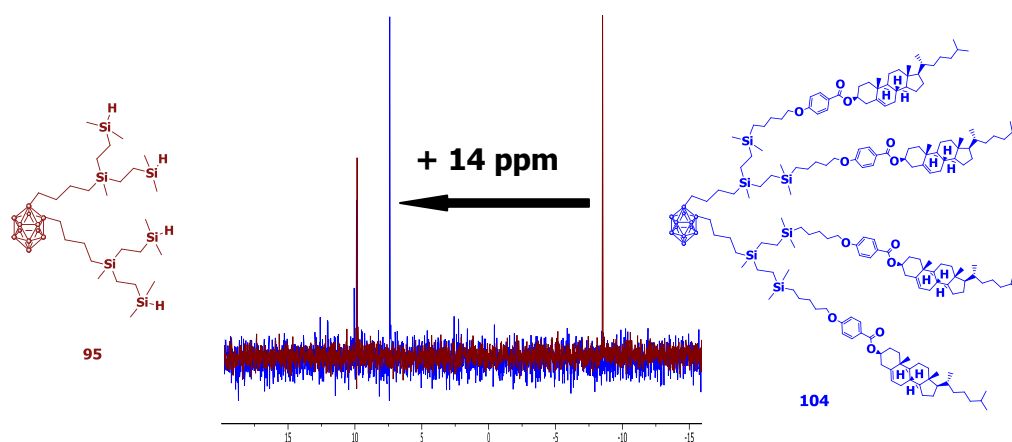


Figura 3.82. Comparació dels desplaçaments químics dels àtoms de Si en el $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ RMN, entre el compost amb 4 funcions Si-H abans de la hidrosililació (vermell) i el compost final amb 4 grups mesògens, **104** (blau).

3.5.5. Propietats mesogèniques dels compostos **98-104**.

Com el benzoat de colesterol presenta un comportament de cristall líquid termotròpic,⁹⁴ també era previsible que els compostos sintetitzats presentessin aquest tipus de comportament, en cas de que posseïssin propietats mesogèniques. D'aquesta manera, s'han utilitzat les dues tècniques més emprades en la caracterització d'aquest tipus de CLs, la calorimetria diferencial d'escombrat (*DSC* en anglès) i la microscòpia de llum polaritzada (*POM*), per a determinar si els compostos **99-104** presenten comportament de CL.

Primer de tot, es va caracteritzar al mesògen **98** per DSC i POM, amb la intenció de familiaritzar-nos amb aquestes tècniques i per a comparar les seves propietats mesogèniques amb la dels compostos **99-104**. Així doncs, es va enregistrar la seva corba de DSC obtenint les següents seqüència de transicions de cristall líquid (en °C):

K 131.4 [27.3] N* 238.6 [1.3] Iso liq.

Així, a l'escalfar-se el mesògen **98** fins a 131.4 °C es passa des de l'estat cristal·lí (K) d'origen, a una mesofase *enantiotròpica* coneguda com nemàtica quiral o colestèrica (N*) (**Figura 3.83 esquerra**), la qual és molt típica per a compostos derivats del colesterol. Aquest canvi de fase és un procés endotèrmic que es pot observar i quantificar en el DSC, i es va determinar la ΔH associada a aquest canvi de fase (+27.3 kJ·mol⁻¹). Aquesta mesofase N* es manté fins els 238.6 °C, temperatura a la qual es passa a la fase de líquid isotròpic (Iso liq), amb una ΔH molt més petita (+1.3 kJ·mol⁻¹). En el procés de refredament, es produeixen els canvis de fase de

líquid isotròpic a la fase N* als 239.5 °C amb una $\Delta H = 1.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, i finalment s'arriba de nou a la fase cristal·lina als 98.2 °C, amb una entalpia de canvi de fase de $\Delta H = 21.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La seqüència de fase observada en cicles successius d'escalfament i refredament és perfectament reproduïble (**Figura 3.83 dreta**). És destacable el fet que hi ha una diferència de gairebé 33 °C entre el canvi de fase K a N* en l'escalfament i el canvi de N* a K en el refredament. Aquest fenomen es força habitual en el cas dels cristalls líquids i es coneix amb el nom de superrefredament (*supercooling*).⁹⁵

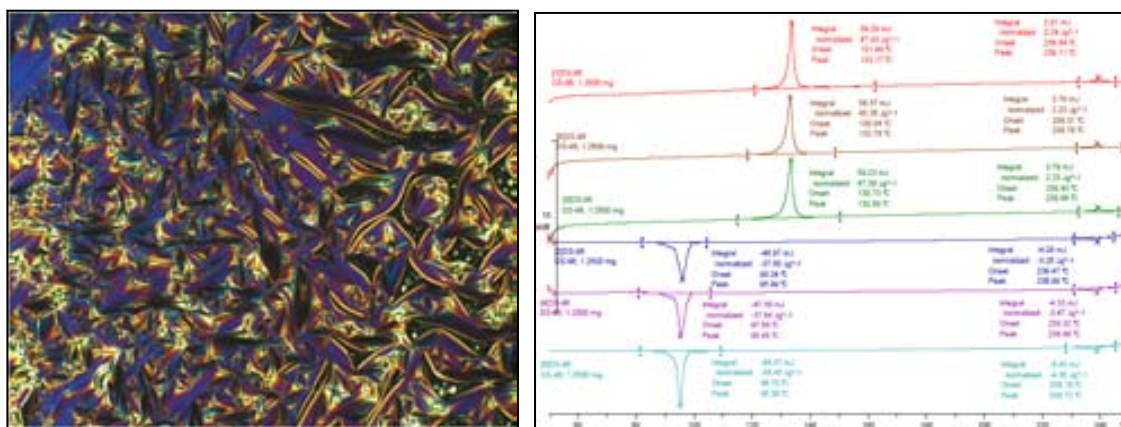


Figura 3.83. A l'esquerra, fotomicrografia de POM de la textura *cònica focal* de la fase N* de **98** a 115.2 °C durant el refredament des del líquid isotròpic . A la dreta, DSC de la mostra (3 cicles a 10 °C/min).

Un cop conegudes les característiques mesogèniques del producte de partida, es van observar les propietats dels compostos sintetitzats per hidrosililació amb el mesògen. Malauradament, els derivats de carborà que incorporen un o dos grups mesògenics en la seva estructura, **99-103**, no posseeixen propietats de CL, ja que en els seus corresponents DSC només es presenten transicions vítries entre 0 i -10 °C en l'escalfament i entre -20 i -30 °C durant el refredament (**Figura 3.84**). Aquest fet és sorprenent tenint en compte el comportament mesomòrfic del mesògen inicial.

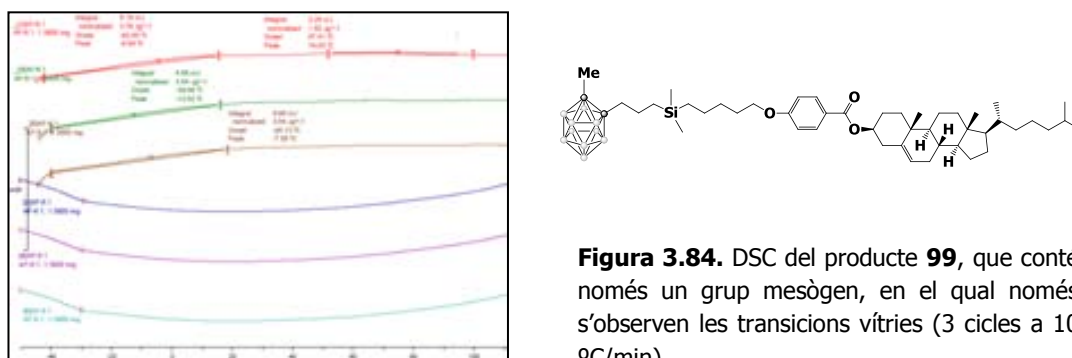


Figura 3.84. DSC del producte **99**, que conté només un grup mesògen, en el qual només s'observen les transicions vítries (3 cicles a 10 °C/min).

Aquest comportament no mesomòrfic en aquests compostos és degut probablement a l'efecte estèric negatiu d'ambdós: el clúster de carborà, i la presència del grup dimetilsilil dins de la cadena alifàtica que separa al clúster de carborà del grup mesògen. D'aquesta manera, s'impedeix que es produeixin les interaccions *core-core* necessàries per a mantindre l'anisotropia molecular i que duu a que els compostos finals es comportin en tot moment com a líquids isotròpics. L'efecte del grup dimetilsilil en l'espaiador només s'ha documentat en una família de mesògens difluorterfenil,⁹⁶ i no s'ha documentat fins ara en derivats de carborans.

No obstant, quan es van mesurar les possibles propietats mesogèniques del compost **104** amb 4 mesògens es va comprovar que aquest compost sí que presenta comportament de CL i es van enregistrar les seves transicions de fase gràcies al DSC (en °C):

K 71.3 [-3.9] SmA* 168.4 [-2.2] Iso liq.

En aquest cas, es va determinar mitjançant la POM la presència d'una mesofase *monotròpica* (inestable) del tipus esmèctica A quiral (SmA*), la qual només s'observa en el refredament, caracteritzada per la presència de les textures *homeòtropa* i de *cònica focal*, i els defectes d'*estela oliosa*. Per aconseguir determinar la textura òptima per a la determinació del tipus de mesofase, es va deixar la mostra a una temperatura constant de 130.2 °C durant més de 20 hores per a afavorir el procés de *recuit* (**Figura 3.85**).

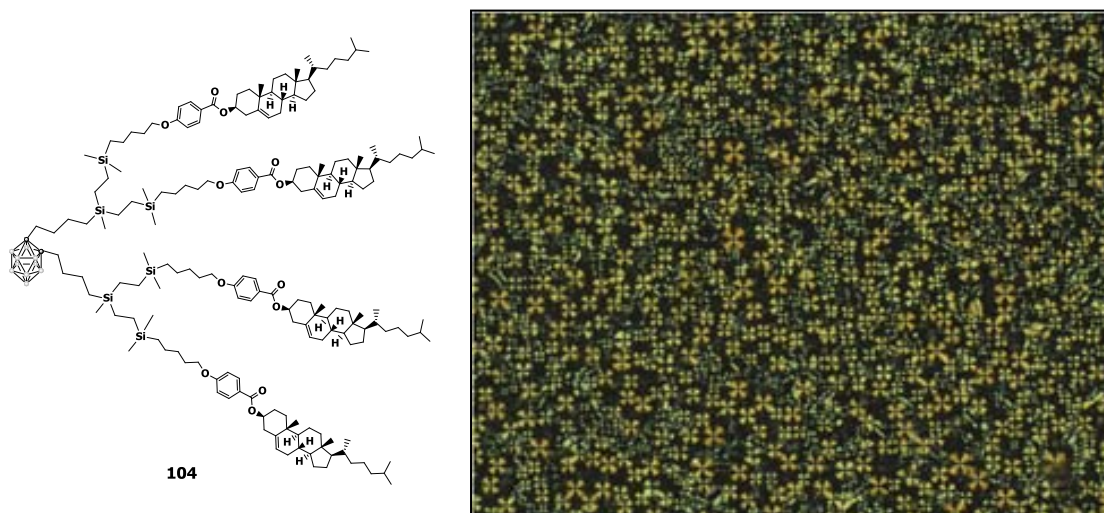


Figura 3.85. Fotomicrografia de POM del compost **104**, exhibint la mesofase SmA* obtinguda després de refredar lentament des del líquid isotròpic i deixar completar el procés de recuit a 130.2 °C.

D'aquesta manera es va demostrar que és necessària la presència de quatre grups colesteril per compensar l'efecte negatiu en les propietats mesogèniques dels grups dimetilsilil, i atorga al compost final l'anisotropia necessària per a obtenir una mesofase, encara que sigui monotròpica.

3.5.6. Síntesi de cristalls líquids amb derivats de l'*orto*-carborà per metàtesi.

Tot i les bones propietats mesogèniques del compost **104**, es pot concloure que l'obtenció per hidrosililació de nous compostos amb comportament de CL no ha donat els resultats esperats. Arribats a aquest punt, es va plantejar un canvi d'estratègia sintètica en la que s'eliminés la presència del grup dimetilsilil, el qual era un dels probables responsables de la pèrdua del comportament mesomòrfic del compost de partida, un cop funcionalitzat amb els derivats de carborà.

D'aquesta manera, es van dur a terme reaccions de **metàtesi olefínica** entre els derivats de carborà **1-3**,² i el mesògen **98**, en diclorometà i en presència del catalitzador de Grubbs 1^a Generació, durant 2 dies a reflux (**Figura 3.86**). Durant el transcurs de les reaccions, es va formant un sòlid blanc. Les suspensions resultants es van filtrar, i es van fer precipitar les aigües mares amb un excés de metanol. El sòlid gris obtingut es va purificar mitjançant TLC en una mescla de diclorometà/hexà (7:3), i s'obtenen els compostos **105-107** com a sòlids blancs amb uns rendiments del 49, 42 i 54 %, respectivament. De la mateixa forma que els POSS amb carborà descrits en el capítol 3.3, i d'acord amb els espectres de ¹H RMN, en totes tres síntesis s'ha produït exclusivament la formació de l'isòmer desitjat *E*. En canvi, els rendiments de les síntesis han sigut menors, en comparació amb els POSS, degut a que en aquest cas s'ha produït una formació important del producte de l'homometàtesi del mesògen inicial amb si mateix, el qual precipita en diclorometà com un sòlid blanc durant la reacció.

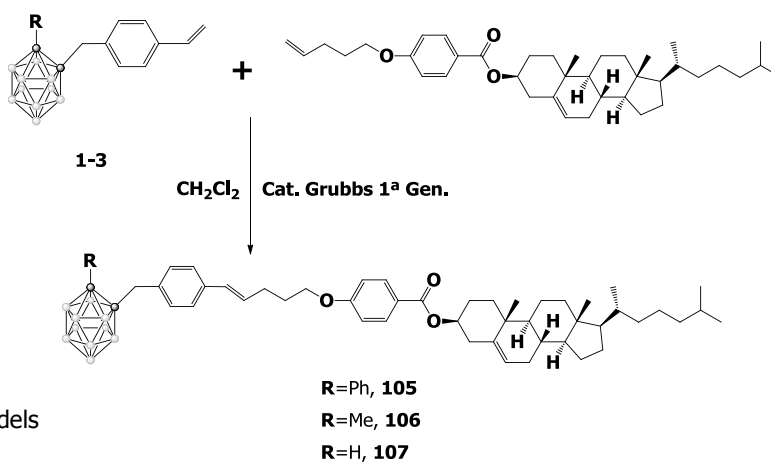


Figura 3.86. Síntesi dels compostos **105-107**.

The image displays two chemical reactions. The left reaction shows the synthesis of compound 108 from styrene and compound 98. Styrene reacts with compound 98 in the presence of CH_2Cl_2 and Grubbs' catalyst (1st generation) to form compound 108, which is a macrocyclic molecule with a long alkyl chain and a phenyl group. The right reaction shows the synthesis of compound 109 from compound 11 and compound 98. Compound 11, which is a macrocyclic molecule with a long alkyl chain and a phenyl group, reacts with compound 98 in the presence of Cat. Karstedt and THF to form compound 109, which is a macrocyclic molecule with a long alkyl chain and a phenyl group.

d'aquests últims provoca un impediment estèric en el grup vinil que anul·la completament la formació de l'isòmer *Z*.

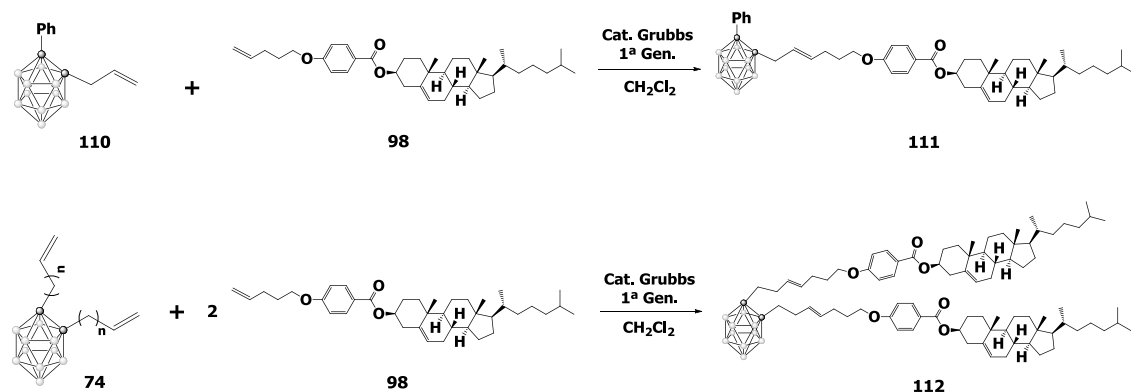


Figura 3.88. Compostos **111** i **112** (només es representen els isòmers *E*, per més claredat).

3.5.7. Caracterització dels compostos **105-109** i **111-112**.

La caracterització de tots aquests compostos s'ha realitzat mitjançant anàlisi elemental, espectroscòpia d'infraroig (FT-IR), espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear de ^1H , ^{11}B , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, i MALDI-TOF. En els cas dels compostos **106-108**, s'ha dut a terme el seu anàlisi per difracció de raigs X de monocristall.

✓ Espectroscòpia d'infraroig (IR):

Els compostos **105-107**, **109** i **111-112**, presenten la banda $\nu(\text{B-H st})$ dels clústers d'*orto*-carborà, entre 2576 i 2584 cm^{-1} , apart de les senyals comunes a tots els compostos del grup carbonil del colesterol, $\nu(\text{C=O st})$ a 1705 cm^{-1} i del doble enllaç que uneix al mesògen amb el derivat de carborà, $\nu(\text{C=C st})$ a 1604 cm^{-1} . A més, pel compost **107** es pot observar una senyal de $\nu(\text{C-H st})$ a 3055 cm^{-1} corresponent al grup $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$. A més, l'IR ha demostrat que la formació del sòlid blanc durant la reacció es deu a la formació del compost resultant de l'homometàtesi del mesògen, ja que presenta les mateixes senyals de $\nu(\text{C=O}_{\text{st}})$ i $\nu(\text{C=C}_{\text{st}})$ que aquest, i no presenta cap senyal de $\nu(\text{B-H st})$.

✓ Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN):

S'ha pogut dur a terme el seguiment de les reaccions de metàtesi entre els diferents derivats de carborà i el mesògen de partida **98** per ^1H RMN, fins a la desaparició de les ressonàncies corresponents als protons de l'alquè d'aquest últim, les

quals apareixen al voltant dels 5.83 i 5.03 ppm. A més, l'aparició d'un doblet al voltant dels 6.45 ppm i un doblet de triplets sobre els 6.20 ppm, pels compostos **105-108** (**Figura 3.89**), així com a dos multiplets entre 5.50 i 5.05 ppm per **111-112** han confirmat la formació dels nous compostos. També, tal i com s'ha descrit anteriorment, s'ha evidenciat per ^1H RMN que en la síntesi de **105-108** només s'obté l'isòmer *E* (**Figura 3.89**), mentre que en la síntesi de **111** i **112** s'obté una proporció d'isòmers *E/Z* de 2:1 aproximadament.

El ^{11}B RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN dels compostos sintetitzats per metàtesi, de la mateixa manera que els obtinguts per hidrosililació, han confirmat la presència del clústers de bor en els compostos nous, obtenint dues ressonàncies amples en l'interval de -5.0 i els -12.0 ppm pels derivats de fenil-*o*-carborà, o de *o*-carborà disubstituits, amb una relació d'àrees de 2:8. En canvi, pels derivats de metil-*o*-carborà s'observen quatre bandes en un interval de -5.0 a -11.3 ppm amb una relació d'àrees 1:1:4:4, i pel derivat d'*o*-carborà monosubstituit s'observen 5 bandes, entre -3.3 i -14.0 ppm amb una relació d'àrees 1:1:2:2:4.

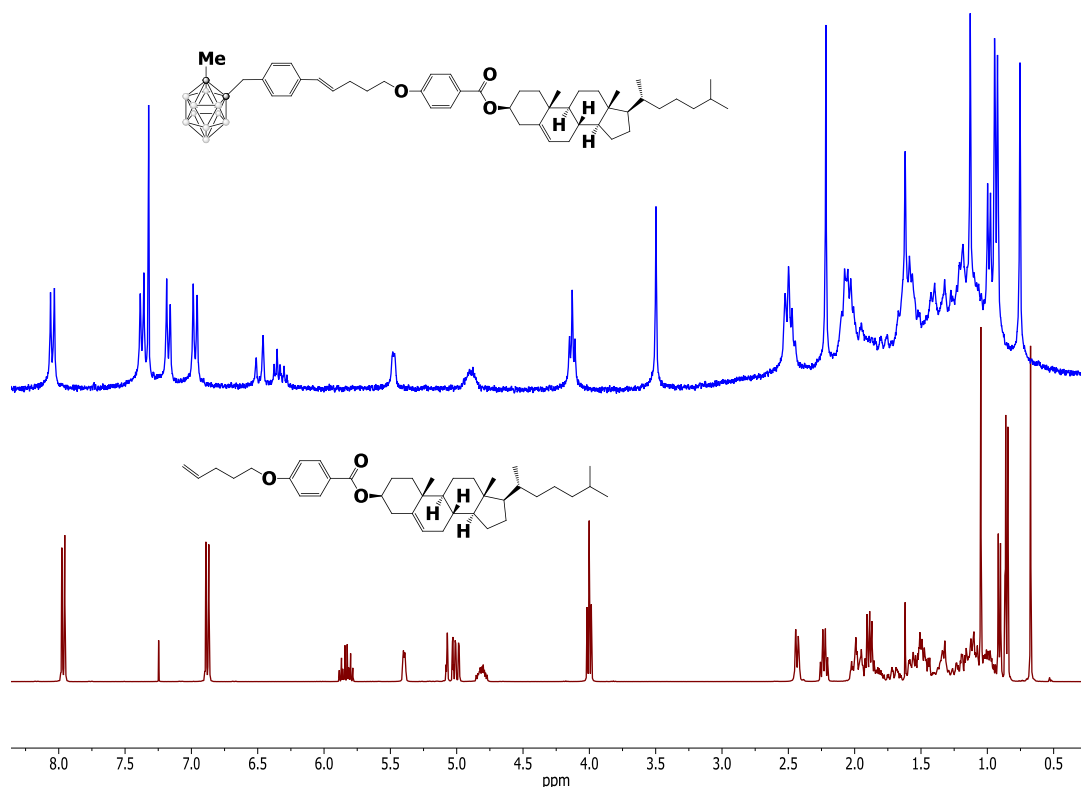


Figura 3.89. Comparativa dels ^1H RMN dels compostos **98** i **106**.

Com en les reaccions d'hidrosililació, en els espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN la desaparició de les ressonàncies dels carbonis de l'alquè terminal del grup mesògen, a 115.8 i 136.5 ppm, també determina la finalització de la reacció de metàtesi olefínica. Però en canvi, les dues ressonàncies noves corresponents al nou alquè, que apareixen a 133.0 i 137.6 ppm, es poden assignar. En la **Figura 3.90** es representa l'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del compost **107**, en el qual, a més, s'observa el $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$ a 59.0 ppm.

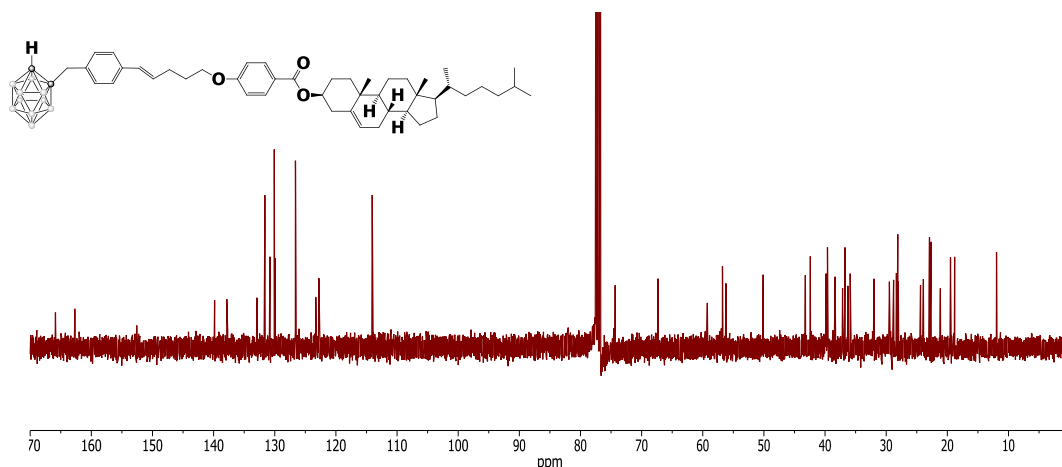


Figura 3.90. Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del compost **107**.

✓ Difracció de Raigs X:

Els compostos **106-108** han pogut ser aïllats com a monocristalls adequats per a la seva determinació estructural per difracció de raigs X (**Figura 3.7**). Els tres monocristalls s'han obtingut per evaporació lenta de dissolvent, essent diclorometà pur en el cas dels compostos amb carborà, **106** i **107**, i toluè per **108**. A més, en la resolució d'aquest últim, s'ha observat desordre en el doble enllaç format durant la metàtesi de l'estirè i el mesògen **98**. En la **Taula 17**, es fa un recull dels paràmetres de cel·la més importants, observant-se que els dos compostos amb carborà, **106-107**, cristal·litzen en el mateix grup espacial, el $P2_1$, el qual és un grup quiral que pertany a un sistema monoclínic. Aquest fet era de preveure degut a la quiralitat de la molècula provocada per la presència del colesterol. En canvi, el compost **108** cristal·litza en el grup espacial $P1$, un grup també molt habitual en molècules quirals, i que presenta encara menys simetria, ja que pertany al sistema triclínic.

Compost	Grup Espaial/Sist. Cristal·lí	Llargada eixos (Å)	Angle entre eixos (°)	Valor R (%)
106	P2 ₁ /Monoclínic	a 14.6286, b 9.6730, c 33.9972	α 90.00, β 92.187, γ 90.00	7.07
107	P2 ₁ /Monoclínic	a 15.4000, b 8.9723, c 18.6171	α 90.00, β 111.794, γ 90.00	6.27
108	P1/Triclínic	a 10.8272, b 13.4614, c 26.0562	α 88.089, β 82.774, γ 85.18	5.57

Taula 17. Paràmetres de cel·la principals dels monocristalls de **106-108**.

S'aprecia un contacte important entre el C_{clúster}-H i l'oxigen de l'èter d'una molècula veïna en **107**, el que podria explicar les diferències trobades en el seu empaquetament respecte de **106** i **108**. També es destacable la presència de 2 molècules del compost **106** en la cel·la unitat, però sobretot ho és la de les 4 molècules del compost **108**, que estan relacionades per un eix de rotació binari, probablement degut a la quiralitat del colesterol com la part més rígida de la molècula (**Figura 3.91**). Aquest fet també té importància en la forma d'empaquetament dels diferents compostos, i que podria influir també en el seu comportament mesomòrfic.

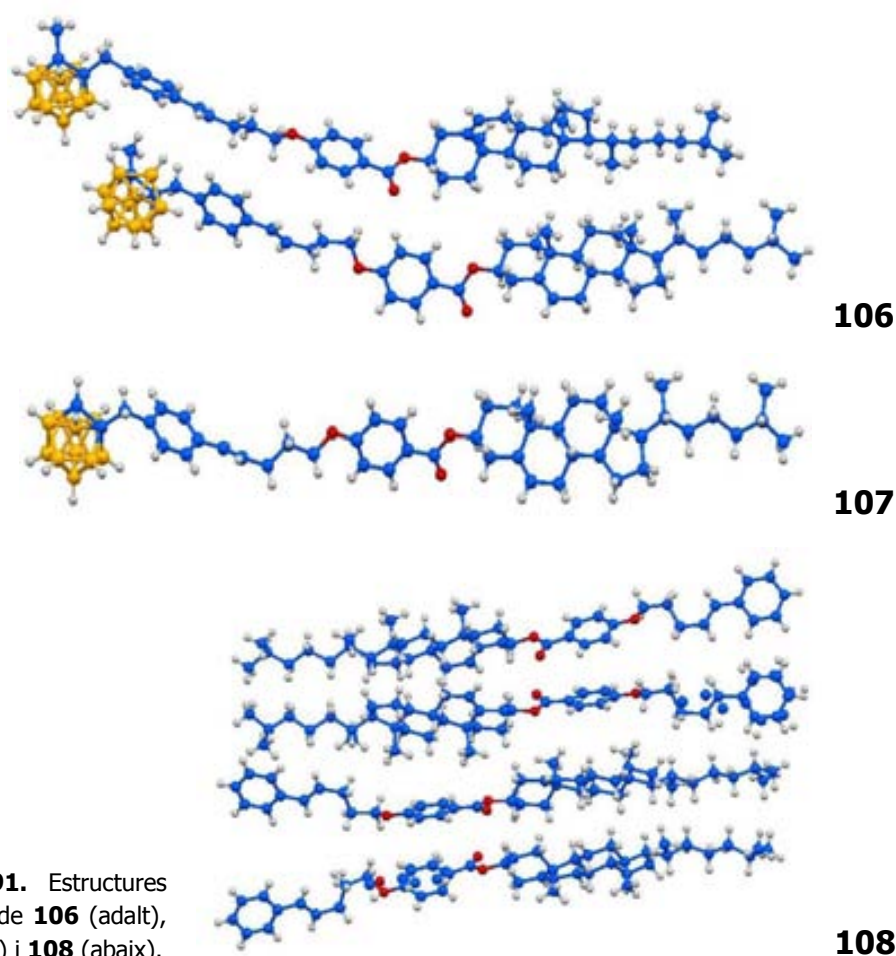


Figura 3.91. Estructures cristal·lines de **106** (adalt), **107** (centre) i **108** (abaix).

3.5.8. Propietats mesogèniques dels compostos **105-109** i **111-112**.

Un cop purificats i caracteritzats, els compostos **105-108** van ser estudiats mitjançant la DSC i la POM, per a comprovar si presentaven comportament de CL. Després d'observar-los al microscopi per primera vegada, es va demostrar que tots ells, almenys presenten una mesofase N*. Les seves dades de transició de cristall líquid, observades en el DSC i en el microscopi, són les següents (en °C):

Per **105**:

g 22.6 [$\Delta H = 2.7$] K₁ 86.2 [-1.6] K₂ 151.9 [29.3] N* + Iso liq (2 pics) °C

Per **106**:

g 47.9 [2.1] K₁ 87.1 [-13.2] (SmA*) K₂ 161.6 [22.0] N* 176.2 [1.2] (BP*) Iso liq

Per **107**:

g 53.1 [2.0] (N* 134.9 [-10.1]) K₂ 181.7 [-2.9] Iso liq

Per **108**:

K 150.2 [47.8] N* 224.2 [3.7] Iso liq

En tots quatre casos s'ha observat la presència de la mesofase nemàtica quiral o colestèrica (N*) (**Figura 3.92**), la mateixa que va ser observada pel mesògen inicial. A més, excepte pel cas del compost **107**, la mesofase N* és enantiotròpica, ja que s'observa la transició de fase tant en el cicle d'escalfament com en el de refredament. També és remarcable que només en els derivats de carborà **105-107** s'observen dos transicions cristal·lines (K₁ i K₂), sempre durant l'escalfament, i pels compostos **105** i **106** s'observa a més una transició vítria (g) de baixa energia entre els 46 i 51 °C, tant en l'escalfament com en el refredament. El que també s'ha posat de manifest és la importància del substituent del segon C_{clúster}, ja que en aquest cas el derivat de l'*o*-carborà monosubstituint, el **107**, és qui dóna pitjors propietats de cristall líquid, ja que exhibeix només una mesofase N* monotròpica (**Figura 3.93**), la qual s'observa durant el refredament i en un interval de temperatures relativament petit, comparat amb els seus anàlegs **105** i **106**. En canvi, el compost **106** és el que mostra unes propietats mesogèniques més interessants, ja que presenta polimorfisme, mostrant les fases N* i l'esmèctica A quiral (SmA*) (**Figura 3.92**).

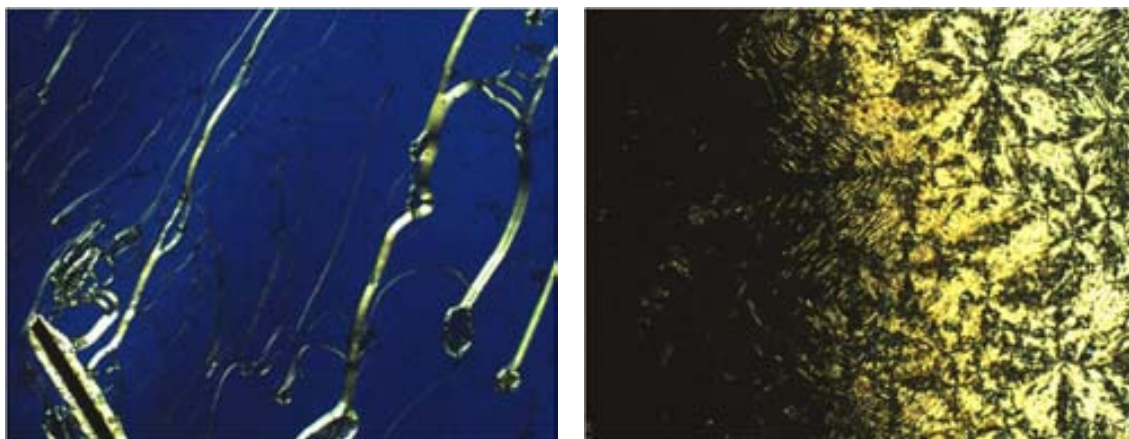


Figura 3.92. Fotomicrografia de POM on s'observa la textura plana Grandjean amb defectes d'estela olosa de la fase N* de **106** a 162.2 °C (esquerra), i la textura homeòtropa de la fase SmA* a 138.7 °C (dreta).

Per la seva banda, el compost derivat del fenil- σ -carborà, el **105**, del qual en un principi es podia esperar unes propietats mesogèniques menys favorables, ha mostrat un comportament similar al de **106**, excepte per la formació de la mesofase esmèctica A quiral (SmA*). Com era de preveure, el compost **108**, el qual va ser sintetitzat per a comparar amb més fidelitat la influència dels diferents clústers de carborà en les propietats mesogèniques presenta unes transicions de fase gairebé calcades a les del mesògen de partida, amb l'única diferència que en aquest últim la fase colestèrica és present en un rang de temperatures més ampli.

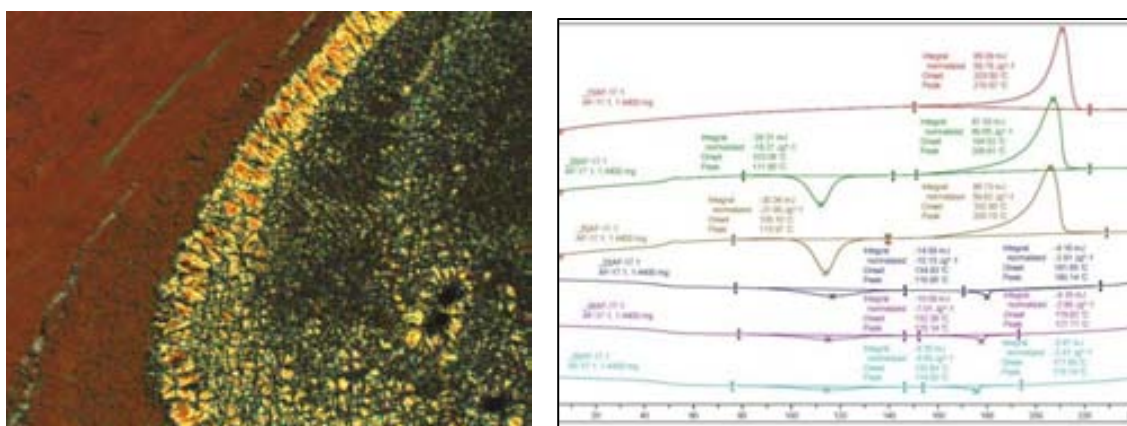


Figura 3.93. Imatges de POM en el cicle de refredament a 119.0 °C del compost **107** (esquerra). Es mostra el principi de la transició de fase de N* a K. A la dreta, es mostra el seu corresponent DSC (3 cicles a 10 °C/min).

Posteriorment, es va poder comprovar que pel compost **106**, que existeix una mesofase poc comuna coneguda com a *Blue Phase*, BP*, la qual es mostra entre el líquid isotròpic i la fase colestèrica, coexistent amb aquesta última durant un interval de temperatures molt baix, i que resulta impossible d'apreciar per DSC.⁹⁷ En la **Figura 3.94** es pot identificar les textures *Granjean* planar (de color blau en aquest cas) i cònica focal típiques de la fase N*, i a més la textura de *mosaic* d'aquesta nova fase per la part que presenta birefringència i que es caracteritza per presentar una estructura de mosaic de diferents colors. De moment, és impossible deduir si aquesta mesofase es la BPI* o la BP*II.

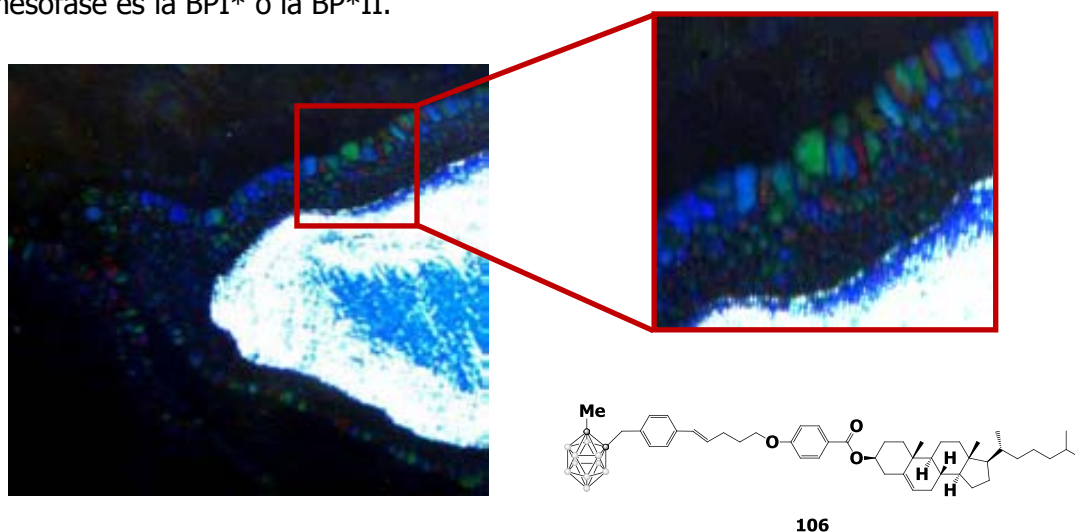


Figura 3.94. Imatge de POM del compost **106**. En la ampliació de la imatge es mostra la *blue phase* BP* amb textura de mosaic per sobre la mesofase N*.

D'aquesta forma es pot concloure que la incorporació del carborà en la estructura del mesògen inicial implica un canvi en les seves propietats mesogèniques, però no una pèrdua completa de comportament mesomòrfic. Per una altra banda, el compost **109** no presenta comportament mesomòrfic, confirmant que la presència del grup dimetilsilil en la cadena alifàtica és la principal causant d'aquesta mancança, i que el doble enllaç format en els productes **105-108** aporta una major rigidesa al conjunt de la molècula.

Per últim, es va comprovar que els compostos **111** i **112**, els quals no presenten cap anell fenílic enmig de la cadena alifàtica que separa al clúster del grup mesogènic, també presenten propietats de cristall líquid, exhibint la mesofase N* monotròpica, tot i la presència de diferents isòmers (2 en el cas de **111**, 3 en el cas de **112**). Aquest fet habitualment provoca el deteriorament de les propietats mesogèniques, ja que els diferents isòmers geomètrics tendeixen a empaquetar-se de forma diferent.⁹⁸

Degut a la mescla d'isòmers, les seves corbes de DSC presenten múltiples transicions de fase i transicions molt amples. Ja que aquestes no es poden assignar a cadascun dels isòmers, no es van poder determinar les transicions dels compostos, però sí que es va poder corroborar el seu comportament mesomòrfic mitjançant la POM (**Figura 3.95**).

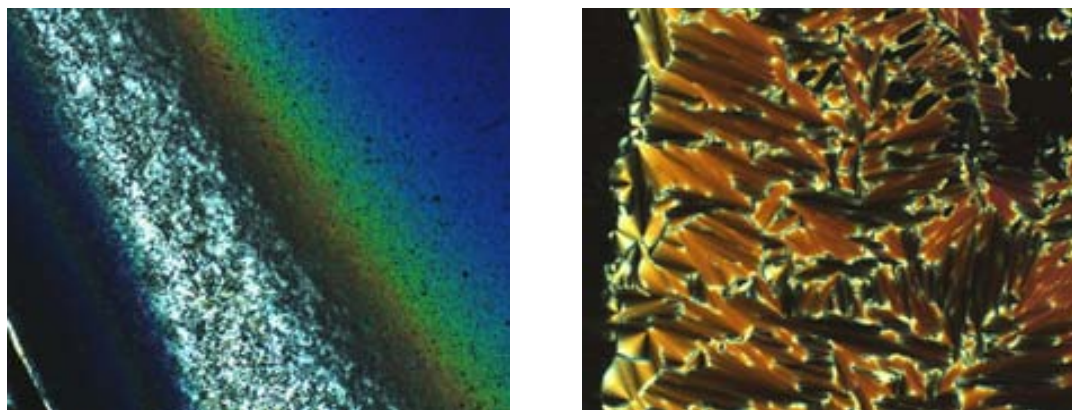


Figura 3.95. Fotomicrografies de POM dels compostos **111** (esquerra) i **112** (dreta) en els seus cicles de refredament, a 169.0 i 74.9 °C, respectivament, mostrant diferents textures de la mesofase N*.

Per tant, s'ha comprovat que la incorporació dels derivats de clústers de carborà a través de la metàtesi olefínica no només no elimina el comportament mesomòrfic del mesògen de partida, sinó que aporta propietats mesogèniques noves i interessants, com la presència de fases inèdites en aquesta classe de cristalls líquids (nemàtica quiral, esmèctica A quiral i *blue phase*). A més, la gran versatilitat química que ofereix l'*orto*-carborà i els seus derivats podria obrir la porta cap a l'obtenció de múltiples compostos amb propietats de cristall líquid per a futures aplicacions en tecnologia.

3.6. Bibliografia

1. a) F. Lerouge, A. Ferrer-Ugalde, C. Viñas, F. Teixidor, A. Abreu, E. Xochitiotzi, N. Farfán, R. Santillán, R. Sillanpää, R. Núñez, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7541; b) G. Pieters, A. Gaucher, D. Prim, T. Besson, J. G. Planas, F. Teixidor, C. Viñas, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Chem. Comm.*, **2011**, 47, 7725; c) F. Lerouge, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez, A. Abreu, E. Xochitiotzi, R. Santillan, N. Farfán, *Dalton Trans.*, **2007**, 1898.
2. A. Ferrer-Ugalde, E. J. Juárez-Pérez, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, E. Pérez-Inestrosa, R. Núñez, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 544.
3. R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1642.
4. C. E. Housecroft, *Boranes and Metalloboranes. Structure, Bonding and Reactivity 2nd Ed.*, Ed. Horwood, Chichester, **1994**.
5. L. A. Leites, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 279.
6. N. Tsuboya, M. Lamrani, R. Hamasaki, M. Ito, M. Mitsuishi, T. Miyashita, Y. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2701.
7. a) R. Núñez, A. González-Campo, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 231; b) J. Llop, C. Viñas, F. Teixidor, L. Victori, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Organometallics*, **2002**, 21, 355.
8. S. Hermánek, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 325.
9. S. Doose, H. Neuweiler, M. Sauer, *Chemphyschem*, **2009**, 10, 1389.
10. a) C. Dryzun, D. Avnir, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5874; b) T. Matsuura, H. Koshima, *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem.*, **2005**, 6, 7.
11. D. J. Kissick, D. Wanapun, G. J. Simpson, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **2011**, 4, 419.
12. a) O. Brede, F. David, S. Steenken, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **1996**, 127; b) P. M. Crosby, K. Salisbury, *Chem. Commun.*, **1975**, 477.
13. S. Dhami, A. J. de Mello, G. Rumbles, S. M. Bishop, D. Phillips, A. Beeby, *Photochem. Photobiol.*, **1995**, 61, 341.
14. D. A. Condirston, J. D. Laposa, *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, 63, 313.
15. M. H. Park, K. M. Lee, T. Kim, Y. Do, M. H. Lee, *Chem. Asian J.*, **2011**, 6, 1362;
16. a) O. Crespo, C. D. Gil, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. Monge, I. Ospino, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 10038; b) O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, J. L. Pérez, M. A. Ramón, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2061.
17. B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2002**.
18. Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
19. a) R. Núñez, E. J. Juárez-Pérez, F. Teixidor, R. Santillan, N. Farfán, A. Abreu, R. Yépez, C. Viñas, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 9993; b) E. J. Juárez-Pérez, C. Viñas, F. Teixidor, R. Santillan, N. Farfán, A. Abreu, R. Yépez, R. Núñez, *Macromolecules*, **2010**, 43, 150; c) E.

- J. Juárez-Pérez, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez, *Organometallics*, **2009**, *28*, 5550; d) A. González-Campo, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 5644; e) R. Núñez, A. González-Campo, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Organometallics*, **2005**, *24*, 6351.
20. G. R. Newkome, G. R. Baker, J. K. Young, J. G. Traynham, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1993**, *31*, 641.
21. J. H. Friedhofen, F. Vögtle, *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 32.
22. Z. Xu, M. Kahr, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4537.
23. a) D. Seyferth, T. Kugita, *Organometallics*, **1995**, *14*, 5362; b) D. Seyferth, D. Y. Son, A. L. Rheingold, R. L. Ostrander, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2682.
24. I. Ojima, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, *Chem. Comm.*, **1972**, 938a.
25. B. D. Karstedt, *U. S. Patent 3*, **1973**, 775, 452.
26. L. L. Zhou, J. Roovers, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 963.
27. Z. J. Lesnikowski, *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed. N.S. Hosmane), CRC Press, Boca Raton, **2012**, 3.
28. K. Sambasivarao, K. Dhurke, L. Kakali, S. B. Raghavan, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, *19*, 4003.
29. A. González-Campo, A. Ferrer-Ugalde, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, J. Rodríguez-Romero, R. Santillan, N. Farfán, R. Núñez, *Chem. Eur. J.*, **2013**, DOI:10.1002/chem.201203771.
30. W. Wu, X. Y. Zhang, S. X. Kang, Y. M. Gao, *Chin. Chem. Lett.*, **2010**, *21*, 312.
31. A. González-Campo, R. Núñez, F. Teixidor, B. Boury, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 4344.
32. I. A. Khotina, L. S. Lepnev, N. S. Burenkova, P. M. Valetsky, A. G. Vitukhnovsky, *J. Luminescence*, **2004**, *110*, 232.
33. B. P. Dash, R. Satapathy, E. R. Gailard, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6578.
34. C. M. Brick, Y. Ouchi, Y. Chujo, R. M. Laine, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 4661.
35. D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 2081.
36. A. González-Campo, E. J. Juárez-Pérez, C. Viñas, B. Boury, R. Sillanpää, R. Kivekäs, R. Núñez, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 8458.
37. D. Astruc, *New J. Chem.*, **2005**, *29*, 42.
38. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/advanced-chemistryprize2005.pdf
39. E. O. Dare, L. K. Liu, J. Peng, *Dalton Trans.*, **2006**, 3668.
40. G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 1746.
41. a) P. Zak, B. Marciniak, M. Majchrzak, C. Pietraszuk, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 887; b) N. R. Vautravers, P. André, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, 717; c) G. Cheng, N. R. Vautravers, R. E. Morris, D. J. Cole-Hamilton, *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, *6*, 4662; d) Y. Itami, B. Marciniak, M. Kubicki, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 1239.
42. a) S. Sulaiman, J. Zhang, T. Goodson III, R. M. Laine, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 11177; b) S. Sulaiman, A. Bhaskar, J. Zhang, R. Guda, T. Goodson III, R. M. Laine, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 5563.
43. a) M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*; Wiley: New York, **2000**; b) F. I. Hurwitz, S. C. Farmer, F. M. Terepka, T. A. Leonhardt, *J. Mat. Sci.*, **1991**, *26*, 1247.
44. M. K. Kolel-Veetil, D. D. Dominguez, T. M. Keller, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Sci.*, **2008**, *46*, 2581.
45. C. Zha, G. R. Atkins, A. F. Masters, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1998**, *13*, 103.

46. R. M. Laine, S. Sulaiman, C. Brick,, M. Roll, R. Tamaki, M. Z. Asuncion, M. Neurock, J. S. Filho, C. Y. Lee, J. Zhang, T. Goodson III, M. Ronchi, M. Pizzotti, S. C. Rand, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3708.
47. P. André, G. Cheng, A. Ruseckas, T. van Mourik, H. Früchtel, J. A. Crayston, R. E. Morris, D. J. Cole-Hamilton, I. D. W. Samuel, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 16382.
48. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, & O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Reference Manual Gaussian 09 Revision B.01*, Gaussian Inc. Wallingford CT. *Gaussian 09 Revision B.01*, **2010**.
49. C. G. Zhen, U. Becker, J. Kieffer, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 9707.
50. G. Cheng, A. M. Z. Slawin, N. R. Vautravers, P. André, R. E. Morris, I. D. W. Samuel, D. J. Cole-Hamilton, *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, *9*, 1189.
51. S. A. Jadhav, S. R. Patil, *Mater. Chem. Phys.*, **1999**, *60*, 204.
52. a) C. Ego, D. Marsitzky, S. Becker, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J. D. MacKenzie, C. Silva, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 437; b) W. R. Hodgkinson, F. E. Matthews, *J. Chem. Soc. Trans.*, **1883**, *43*, 163.
53. a) S. A. Chen, T. H. Jen, H. H. Lu, *J. Chin. Chem. Soc.*, **2010**, *57*, 439; b) J. J. Peterson, M. Werre, Y. C. Simon, E. B. Coughlin, K. R. Carter, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 8594; c) U. Scherf, D. Neher, A. Grimsdale, K. Müllen, *Polyfluorenes*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2008**; d) M. Leclerc, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2001**, *39*, 2867.
54. a) Y. Xu, H. Wang, X. Liu, Y. Wu, Z. Gao, S. Wang, Y. Miao, M. Chen, B. Xu, *J. Lumin.*, **2013**, *134*, 858; b) P. Zalar, Z. B. Henson, C. C. Welch, G. C. Bazan, T. Q. Nguyen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 1; c) K. T. Kamtekar, A. P. Monkman, M. R. Bryce, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 572.
55. a) C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia, S. P. Williams, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 3839; b) E. Bundgaard, F. C. Krebs, *Sol. Energ. Mat. Sol.*, **2007**, *91*, 954.
56. a) H. Kajii, Y. Ie, M. Nitani, Y. Hirose, Y. Aso, Y. Ohmori, *Org. Electron.*, **2010**, *11*, 1886; b) H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *77*, 406.
57. a) G. Wang, Y. Wang, B. Bao, J. Dong, J. Zhang, L. Wang, H. Yang, X. Zhan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, *121*, 3541; b) K. Lee, K. Maisel, J. M. Rouillard, E. Gulari, J. Kim, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 2848.
58. a) J. Rodríguez-Romero, L. Aparicio-Ixta, M. Rodríguez, G. Ramos-Ortiz, J. L. Maldonado, A. Jiménez-Sánchez, N. Farfán, R. Santillan, *Dyes Pigments*, **2013**, *98*, 31; b) M. S. Khan, M. R. A. Al-Mandhary, M. K. Al-Suti, B. Ahrens, M. F. Mahon, L. Male, P. R. raithby, C. E. Boothby, A. Köhler, *Dalton Trans.*, **2003**, 74.
59. M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7686.
60. Y. Li, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 9193.
61. G. De Bo, G. Berthon-Gelloz, B. Tinant, I. E. Markó, *Organometallics*, **2006**, *25*, 1881.
62. M. A. Fox, A. K. Hughes, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 457.
63. C. Wang, H. Zhong, S. Li, W. Shu, Y. Shen, *Chin. J. Chem.*, **2010**, *28*, 699.

64. J. C. Sánchez, W. C. Trogler, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 3143.
65. H. Katayama, M. Nakayama, T. Nakano, C. Wada, K. Akamatsu, F. Ozawa, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 13.
66. a) B. P. Dash, R. Satapathy, E. R. Gailard, K. M. Norton, J. A. Maguire, N. Chug, N. S. Hosmane, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 5485; b) K. Kokado, Y. Tokoro, Y. Chujo, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 9238.
67. P. K. Lekha, E. Prasad, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 3699.
68. G. Likhtenshtein, *Stilbenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**.
69. K. Xiao, H. J. Zhang, L. J. Xuan, J. Zhang, Y. M. Xu, D. L. Bai, *Stud. Nat. Prod. Chem.*, **2008**, *34*, 453.
70. F. Hao, L. Yang, L. yang, H. Li, S. Zhang, *J. Fluoresc.*, **2010**, *20*, 353.
71. F. P. Schäfer, *Dye Lasers*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1990**.
72. T. E. Gorbacheva, A. M. Lebedinskii, I. V. Lazarev, V. D. Panikarskaya, N. N. Kosinov, A. G. Fedorov, *J. Opt. Technol.*, **2012**, *79*, 674.
73. a) R. F. Heck, J. P. Nolley Jr., *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 2320; b) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1971**, *44*, 581.
74. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/index.html
75. P. Farràs, D. Olid-Britos, C. Viñas, F. Teixidor, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 2525.
76. E. Hao, B. Fabre, F. R. Fronczek, M. G. H. Vicente, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 6197.
77. N. Ono, *The Nitro Group in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2001**.
78. E. Merino, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 3835.
79. R. F. Nystrom, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, *70*, 3738.
80. E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez, *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, **2000**.
81. M. A. Fourati, W. G. Skene, C. G. Mazuin, R. E. Prud'homme, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 836.
82. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy 3rd Ed.*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2006**.
83. K. B. Jorgensen, *Molecules*, **2010**, *15*, 4334.
84. J. P. F. Lagerwall, G. Scalia, *Curr. Appl. Phys.*, **2012**, *12*, 1387.
85. P. Kaszynski, *Boron Science: New Technologies and Applications (Ed. N.S. Hosmane)*, CRC Press, Boca Raton, **2012**, 319.
86. a) A. Jankowiak, P. Kaszynski, W. R. Tilford, K. Ohta, A. Januszko, T. Nagamine, Y. Endo, *Beilstein J. Org.*, **2009**, *5*, No.83; b) W. Piecek, K. L. Glab, A. Januszko, P. Perkowski, P. Kaszynski, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 1173; c) A. Januszko, K. L. Glab, P. Kaszynski, *Liq. Cryst.*, **2008**, *35*, 549; d) E. M. Antipov, V. A. Vasnev, M. Stamm, E. W. Fischer, N. A. Platé, *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**, *20*, 185.
87. D. Pocięcha, K. Ohta, A. Januszko, P. Kaszynski, Y. Endo, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 2978.
88. a) M. Draper, I. M. Sáez, S. J. Cowling, P. Gai, B. Heinrich, B. Donnio, D. Guillon, J. W. Goodby, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 1260; b) S. Campidelli, P. Bourgun, B. Guintchin, J. Furrer, H. Stoeckli-Evans, I. M. Sáez, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3574; c) I. M. Sáez, J. W. Goodby, *Struct. Bonding*, **2008**, *128*, 1; d) J. W. Goodby, I. M. Sáez, S. J. Cowling, V. Görtz, M. Draper, A. W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S.-E. Lee, E. P. Raynes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2008**, *47*, 2754; e) I. M. Sáez, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 26.
89. a) A. R. Popescu, A. D. Musteti, A. Ferrer-Ugalde, C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 3174; b) J. C. Clark, F. R. Fronczek, M. G. H. Vicente, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 2365.

90. a) B. Donnio, S. Buathong, I. Bury, D. Guillon, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1495; b) S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, A. Y. Bobrovsky, N. I. Boiko, A. M. Muzafarov, V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.*, **1996**, *21*, 1; c) V. Percec, Y. Tsuda, *Polymer*, **1991**, *32*, 661; d) D. Vörländer, *Z. Phys. Chem.*, **1927**, *126*, 449.
91. K. D. Gresham, C. M. McHugh, T. J. Bunning, R. L. Crane, H. E. Klei, E. T. Samulski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1994**, *32*, 2039.
92. B. Donnio, D. Guillon, *Adv. Polym. Sci.*, **2006**, *201*, 45.
93. V. V. Zuev, D. A. de Vekki, *Russ. J. Org. Chem.*, **2006**, *42*, 1105.
94. B. K. Sadashiva, *Pramana J. Phys.*, **1999**, *53*, 213.
95. a) P. De, R. A. Pelcovits, E. Vogel, J. Vogel, *Phys. Rev. E*, **1993**, *47*, 1824; b) D. Armitage, F. P. Price, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1978**, *44*, 33.
96. J. W. Goodby, I. M. Sáez, S. J. Cowling, J. Gasowska, R. A. MacDonald, S. Sia, P. Watson, K. J. Toyne, M. Hird, R. A. Lewis, S.-E. Lee, V. Vaschenko, *Liq. Cryst.*, **2009**, *36*, 567.
97. a) http://guava.physics.uiuc.edu/~nigel/courses/569/Essays_2002/files/cohen.pdf; b) I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 43.
98. a) http://www.da.mod.uk/publications/library/research/munitions/20130115-Lewis_paper_U.pdf; b) S. Kelly, *Liq. Cryst.*, **1996**, *20*, 493.

4. Conclusions

4. CONCLUSIONS.

1. New *ortho*-carborane derivatives that contain one or two terminal styrenyl groups, and *closo* (neutral) or *nido* (anionic) clusters, **1-8**, have been designed and synthesised in high yields. These eight compounds have been fully characterised using common spectroscopic techniques, such as IR and NMR, MALDI-TOF spectrometry, elemental analysis, as well as X-ray diffraction for *closo* species **1-4**. The aim to prepare these compounds has been to exhibit photoluminescence properties and to bear an adequate group for their anchoring to different platforms, while preserving their properties.

2. The photophysical properties of compounds **1-8** have been dominated by the presence of the styrene group, which is the fluorophore. All these compounds show an absorption maximum at 254 nm and an emission maximum at 312 nm. Regarding the emission, the neutral methyl-*o*-carborane and monosubstituted *o*-carborane derivatives, **2-3**, exhibit an intense fluorescence emission ($\Phi_f = 19$ and 40 %, respectively); whereas a quenching of the fluorescence is observed for the phenyl-*o*-carborane derivative, **1**. When referring to the anionic compounds **5-8**, these show very low emission intensities comparing to their neutral predecessors **2-4**, with Φ_f values between 1 and 3.6 %.

3. To explain the fluorescence quenching observed for compound **1**, a hypothesis has been proposed according to which compound **1** experiments an extremely rapid photoinduced electronic transfer process (PET). During this process, the fluorophore group, the styrene, acts as an electron donor group, while the phenyl-*o*-carborane fragment, as electron acceptor group. To demonstrate this hypothesis, electrochemical studies and DFT calculations have been carried out. These have confirmed that due to the electron withdrawing nature of the phenyl-*o*-carborane, a charge separation state is generated, which does not exist in the compounds **2-4**. This provides the electron transfer from the styrene to the phenyl group within the phenyl-*o*-carborane, inducing the fluorescence inhibition.

4. A first and second generations of carbosilane dendrimers, **9-10** and **13-18**, functionalised at the periphery with different number of carborane clusters has been synthesised and characterised. These dendrimers have been prepared from the carboranylsilanes **11-12**, which were obtained from the hydrosilylation reaction of **1-2**

Conclusions

with HSiMe_2Cl , followed by reduction with LiAlH_4 . The anionic dendrimers **19-20**, have been obtained from the partial deboronation reactions of dendrimers **9-10**, and isolated as potassium salts. Dendrimers **19-20** are good candidates to be used as bactericides or antivirals, due to their anionic character.

5. A family of poly(aryl-ether) dendrimers that contain 3 and 9 carborane clusters at their periphery have been synthesised and characterised. Dendrimers **21-22** have been obtained via a nucleophilic substitution reaction from the phenyl- and methyl-*o*-carborane respectively; whereas dendrimers **25-32** have been synthesised by hydrosilylation reactions of carboranylsilanes **11-12** and **23-24** and dendrimers peripherally functionalised with alkene groups. Due to the high boron content of dendrimers **21-22** and **25-40**, these could be used for future applications in biomedicine, such as in Boron Neutron Capture Therapy (BNCT).

6. Thermogravimetric analyses of compounds **22**, **26** and **28** bearing 3 clusters, and **29-30** with 9 clusters, show that the presence of the Si-C bond does not affect the thermal stability of the compounds. Those compounds with a higher percentage of boron within the molecule, the 9 clusters-containing dendrimers, are the ones that exhibit a higher residue percentage after the thermal treatment. In addition, dendrimers with 3 carborane clusters are thermally more stable than those with 9 clusters.

7. The studies of the photoluminescence properties of the poly(aryl-ether) dendrimers indicate that the absorption spectra ($\lambda_{\text{max}} = 266\text{-}275\text{ nm}$) and the emission spectra ($\lambda_{\text{max}} = 366\text{-}367\text{ nm}$) correspond to the 1,3,5-triphenylbenzene core. The substituent of the second $\text{C}_{\text{cluster}}$ influences the emission of the dendrimers, since those that contain methyl-*o*-carborane clusters exhibit higher emission intensities ($\Phi_{\text{f}} = 47\text{-}59\%$) than dendrimers decorated with phenyl-*o*-carborane clusters ($\Phi_{\text{f}} = 11\text{-}32\%$), which show a partial fluorescence quenching, most probably due to the same process experimented by compound **1**.

8. Cubic silsesquioxanes (POSS and T_8 's) have been synthesised *via* an olefin metathesis reaction of the octavinylsilsesquioxane and compounds **1-3**, to yield neutral POSS **41-43**. In all three cases, the reaction has been highly regioselective, giving only the *E* isomers. Furthermore, the deboronation reaction on the *closo* clusters in POSS **41-43** has been carried out, giving rise to octa-anionic POSS **44-46**, with excellent yields.

Conclusions

9. Neutral POSS **41-43** show a remarkable thermal stability as indicated by the TGA, since after combustion at 1000 °C, they exhibit a mass loss lower than 10%. These results have been confirmed after the thermal treatment of POSS **42** at 600 °C in the oven for 1 hour. The resulting residue has been analysed by powder X-rays, ATR and TEM. The thermal stability of **41-43** opens the possibility of using these compounds as ceramics.

10. The absorption data of POSS **41-43** are very similar to the ones of the starting compounds **1-3**, with an absorption maximum around 254 nm, indicating that the photophysical properties are given by the styrene group. On the other hand, there is a different behaviour in the emission spectra with respect to their precursors; the phenyl-*o*-carborane POSS derivative, **41**, is much more fluorescent ($\Phi_F = 28\%$) than their methyl-*o*-carborane and *o*-carborane analogues **42-43** (6 and 1 %, respectively). These experimental results have been confirmed by DFT theoretical calculations, which clearly exclude that a PET process has taken place in this type of molecules.

11. New *o*-carborane derivatives containing a fluorene group have been synthesised and characterised. The β -(*E*) isomers of compounds **48-51** have been obtained via hydrosilylation of carboranylsilanes **11-12** and **23-24**, with the alkyl fluorene **47**. On the other hand, compound **53**, containing the fluorene group directly bonded to the *o*-carborane cluster, has been employed to obtain compounds **54-55** via nucleophilic substitution. These compounds contain a styrene and an anthracene group respectively, separated from the cluster by a CH₂.

12. Photoluminescence properties of carborane-bearing fluorene derivatives **48-51** have been studied, in which the absorption spectra are dominated by the fluorene group. Compounds **54-55**, with two different fluorophore groups, show absorption spectra that combined the absorption bands of both groups. With respect to the emission spectra, compounds **48-51** display the highest quantic yields, independently on the second C_{cluster} substituent ($\Phi_F = 32-44\%$), probably due to the distance of the fluorene to the cluster. Nevertheless, compounds **53-54** do not show any fluorescence emission, whereas compound **55** exhibits a low emission ($\Phi_F = 6\%$), suggesting that the fragment integrated by the fluorene and the carborane induces a PET process, similar to that observed in compound **1**; however, depending on the fluorophore, the efficiency of this process could be modulated.

Conclusions

13. New *o*-carborane derivatives have been synthesised via Heck reactions to give rise to stilbene groups, **56-57**, **60-65** and **67-69**. All compounds have been obtained in an elevated regioselectivity, yielding only the *E* isomers. The aim of preparing these compounds has been to increase the electronic conjugation in the molecules to obtain compounds with absorptions and emissions at relatively high wavelengths.

14. The absorption spectra of the above mentioned compounds have been recorded, showing in all cases the stilbene typical bands, but at different wavelengths depending on the degree of conjugation within the molecule. The emissions of compounds **56-57** and **60-63** have also been studied, confirming that the nitro-compounds **62-63** do not exhibit fluorescence, whereas the methyl-*o*-carborane derivatives **57** and **61** present higher quantum yields ($\Phi_F = 26$ and 61%) with respect to the ones observed for their phenyl-*o*-carborane analogues derivatives **56** and **60** ($\Phi_F = 6$ and 7%).

15. Different carborane-based compounds incorporating at least one mesogen derived from the cholesterol have been synthesised and characterised, in order to obtain new liquid-crystalline materials. It has been demonstrated that compounds obtained *via* hydrosilylation, **99-103** and **109**, do not exhibit mesogenic properties, with the exception of **104**, which contains 4 mesogens within its structure and presents a chiral smectic mesophase A (SmA*). On the contrary, all compounds synthesised via olefin metathesis, **105-108** and **111-112**, even the ones with only 1 or 2 mesogens, present interesting mesogenic properties, showing in all cases a cholesteric mesophase (N*). Moreover, for compound **106**, a Blue Phase (BP*) and a SmA* mesophase are exhibited during the cooling cycle.

5. Articles publicats

(Comissió de doctorat de febrer de 2013)

Cite this: *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 7541

www.rsc.org/dalton

PAPER

Synthesis and fluorescence emission of neutral and anionic di- and tetra-carboranyl compounds†

Frédéric Lerouge,^a Albert Ferrer-Ugalde,^{‡a} Clara Viñas,^a Francesc Teixidor,^a Reijo Sillanpää,^e Arturo Abreu,^b Elba Xochitiotzi,^c Norberto Farfán,^c Rosa Santillan^d and Rosario Núñez^{*a}

Received 23rd February 2011, Accepted 10th May 2011

DOI: 10.1039/c1dt10309a

A new family of photoluminescent neutral and anionic di-carboranyl and tetra-carboranyl derivatives have been synthesized and characterized. The reaction of α,α' -bis(3,5-bis(bromomethyl)phenoxy)-*m*-xylene with 4 equiv. of the monolithium salt of 1-Ph-1,2- $C_2B_{10}H_{11}$ or 1-Me-1,2- $C_2B_{10}H_{11}$ gives the neutral tetracarboranyl-functionalized aryl ether derivatives *closo*-1 and *closo*-2, respectively. The addition of the monolithium salt of 1-Ph-1,2-*closo*- $C_2B_{10}H_{11}$ to α,α' -dibromo-*m*-xylene or 2,6-dibromomethyl-pyridine gives the corresponding di-carboranyl derivatives *closo*-3 and *closo*-4. These compounds, which contain four or two *closo* clusters, were degraded using the classical method, KOH in EtOH, affording the corresponding *nido* species, which were isolated as potassium or tetramethylammonium salts. All the compounds were characterized by IR, 1H , ^{11}B and ^{13}C NMR spectroscopy, and the crystal structure of *closo*-3 was analysed by X-ray diffraction. The carboranyl fragments are bonded through CH_2 units to different organic moieties, and their influence on the photoluminescent properties of the final molecules has been studied. All the *closo*- and *nido*-carborane derivatives exhibit a blue emission under ultraviolet excitation at room temperature in different solvents. The fluorescence properties of these *closo* and *nido*-derivatives depend on the substituent (Ph or Me) bonded to the $C_{cluster}$, the solvent polarity, and the organic unit bearing the carborane clusters (benzene or pyridine). In the case of *nido*-derivatives, an important effect of the cation is also observed.

Introduction

The twelve-vertex 1,2-*closo*- $C_2B_{10}H_{12}$ icosahedral carboranes are among the most widely studied boranes. This is mainly due to the fact that 1,2-*closo*- $C_2B_{10}H_{12}$ or their derivatives present exceptional characteristics,^{1,2} such as low nucleophilicity, chemical inertness, thermal stability,³ electron-withdrawing properties,⁴ and low toxicity in biological systems.⁵ These properties have stimulated the development of a wide range of potential applications, such as catalysis, materials science and even medicine.^{6–8} The

great potential of these systems can be increased by a carbon substitution reaction allowing the 1,2-*closo*- $C_2B_{10}H_{12}$ carborane to be grafted on macromolecules such as dendrimers,^{9,10} or porphyrins,¹¹ among others. Also of importance, is the C–C bond in the *o*-carborane derivatives. This interesting and unusual bond displays both σ - and π -characteristics¹² that are variable depending on the substituent.^{16,13}

Recently, several papers reported the photoluminescent properties of different systems incorporating *o*-carboranes within their structures, for example: π -conjugated C_3 -symmetrical structures,¹⁴ *p*-phenylene-ethynylene-based polymers,¹⁵ or polyfluorene conjugated polymers.¹⁶ These studies show that the clusters interact with the aromatic π -conjugation influencing the emission properties. It appears that the introduction of *o*-carborane induces aggregation-based emission (AIE),¹⁷ influencing the photoluminescent properties of polyfluorene, whereas the variable C–C bond acts as a quencher to fluorescence from phenylene-ethylene segments. Nevertheless, the presence of *o*-carborane clusters in π -conjugated C_3 -symmetric systems separated by a methylene moiety prevents π – π stacking and enhances fluorescence intensity.^{14b}

In a previous work,¹⁸ we reported high-boron content neutral and anionic tetracarboranyl-functionalized aryl-ether derivatives that exhibited fluorescence emission in different solvents at room temperature. We proposed that specific interactions between the organic substituents and the cluster induce changes in the

^aInstitut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus de la UAB, 08193, Bellaterra (Barcelona), Spain. E-mail: rosario@icmab.es; Fax: +34-93-5805729

^bUniversidad Politécnica de Pachuca, Carretera Pachuca Cd. Sahagún, Km 20, Zempoala, Ex-Hacienda de Santa Barbara, C. P. 43830, Hidalgo, México

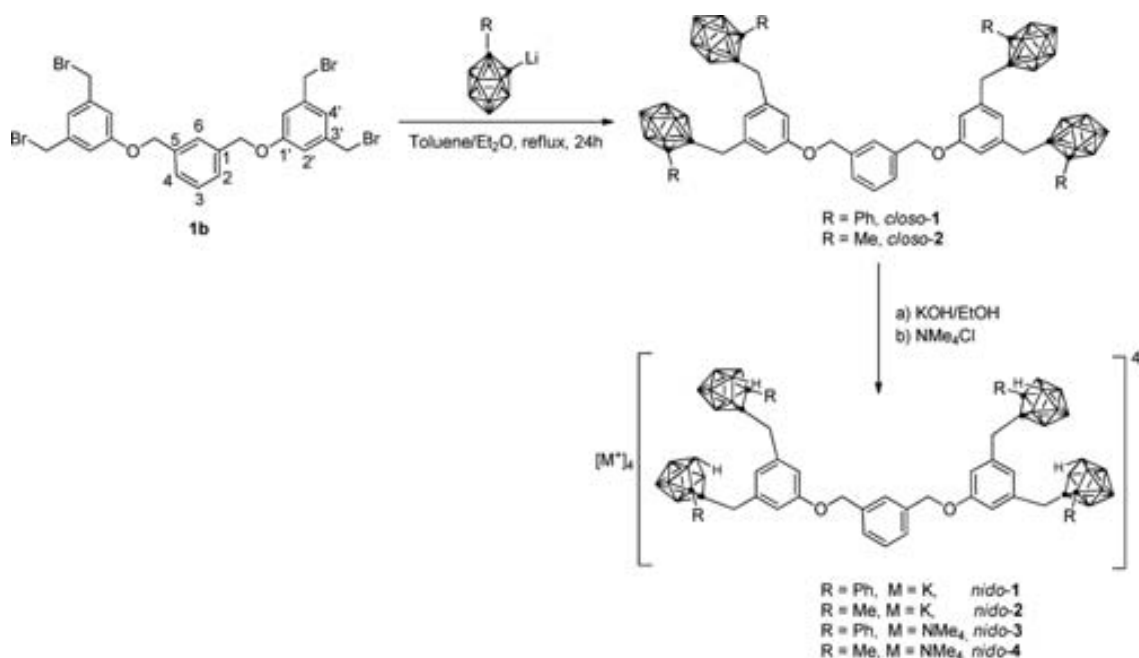
^cFacultad de Química, Departamento Química Orgánica, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, 04510, México D. F., México

^dDepartamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Aptdo. Postal 14-740, CP-07000, San Pedro Zacatenco, México D.F., México

^eDepartment of Chemistry, University of Jyväskylä, FIN-40014, Jyväskylä, Finland

† CCDC reference number 802843. For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c1dt10309a

‡ Enrolled in the UAB PhD Program.



Scheme 1 Synthesis of neutral and anionic tetra-carboranyl compounds.

electronic structure of the carborane cage. We also pointed out that solvent polarity influences the emission properties. Thus, pursuing our work dealing with the preparation, functionalization and photoluminescent properties of carboranyl-containing derivatives, we report herein the preparation of a new set of compounds, in which *o*-carboranyl units have been bonded to different cores. As a first step we have investigated the influence of a *meta*-substitution in the central benzene of the tetracarboranyl-containing aryl-ether molecule instead of a *para*-substitution. We have also synthesized smaller compounds consisting of two carborane clusters bonded to benzene and pyridine rings in *meta* positions. A comparative study of the photoluminescent properties for all compounds has been carried out in different solvents at room temperature. The crystal structure of one of these compounds has been analysed by X-ray diffraction.

Results and discussion

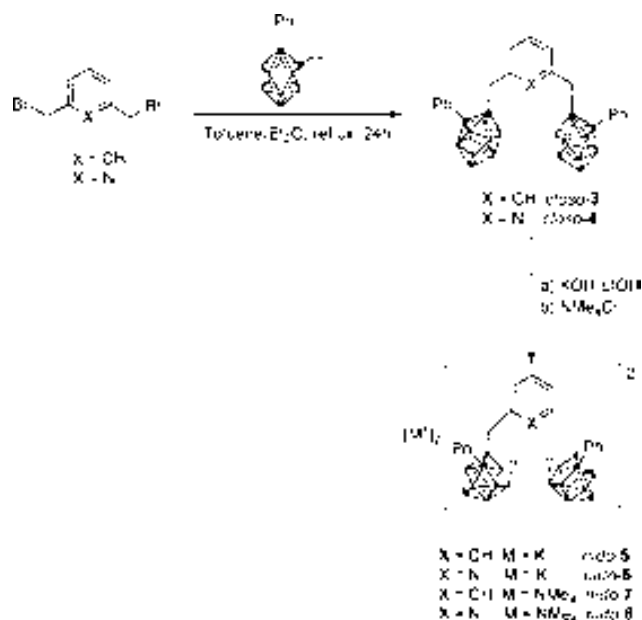
Synthesis of starting compounds

α,α -Bis(3,5-bis(bromomethyl)phenoxy)-*m*-xylene (**1b**) was prepared from tetra-alcohol α,α -bis(3,5-bis(hydroxymethyl)phenoxy)-*m*-xylene (**1a**)¹⁹ by treatment with CBr₄ and PPh₃ in THF at room temperature for 16 h, following similar conditions to those previously reported by us.¹⁸ In addition, 2,6-bis(bromomethyl)pyridine (**3**) was prepared by reaction of 2 equiv. of PBr₃ on the diol 2,6-dihydroxymethyl-pyridine in CHCl₃ at 40 °C for 3 h, according to a published procedure.²⁰

Synthesis of neutral and anionic di- and tetra-carboranyl compounds

Grafting of *closo*-carborane units to aryl-ether derivatives was performed following a procedure previously described by our group.¹⁸ Briefly, after adding 4 equiv. of the freshly prepared

monolithium salts of 1-Ph-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁ or 1-Me-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁ on compound **1b** in THF, the mixture was refluxed 16 h to 24 h to afford *closo*-1 or *closo*-2, in 61 and 70% yields, respectively (Scheme 1). In a similar way, by addition of the monolithium salt of 1-Ph-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁ in THF to α,α' -dibromo-*m*-xylene (**2**) or 2,6-bis(bromomethyl)pyridine (**3**), and after refluxing 16 h, the carboranyl derivatives *closo*-3 or *closo*-4 were obtained in 75% and 78% yields, respectively (Scheme 2). Compound *closo*-3 was crystallized from a solution of acetone to give monocrystals suitable for X-ray diffraction analysis. Subsequently, partial degradation of *closo*-1 and *closo*-2 was achieved using an excess of KOH in ethanol at reflux for 20 h; the



Scheme 2 Synthesis of neutral and anionic di-carboranyl compounds.

Table 1 Supramolecular interactions between neighboring carboranes in the crystal packing of compound *closo-3*

	<i>d</i> H–H (Å)	<i>d</i> C–B (Å)	∠ CH...H (°)	∠ BH...H (°)
C(8)H(8)···H(5A)B(5)	2.327	3.968	147.51	131.78
C(8)H(8)···H(15A)B(15)	2.304	3.946	140.64	139.12
C(3)H(3B)···H(10)B(10)	2.538	3.756	111.79	124.38
C(10)H(10)···H(20A)B(20)	2.413	3.667	122.45	114.42

obtained potassium salts were isolated affording *nido-1* and *nido-2*, respectively. Finally, the anions were isolated by precipitation with [Me₄N]Cl, to give the tetramethylammonium salts *nido-3* and *nido-4* (Scheme 1). Partial degradation of *closo-3* and *closo-4* gave the respective *nido-5* and *nido-6* as the potassium salts that after precipitation with [Me₄N]Cl led to *nido-7* and *nido-8* (Scheme 2). Although the potassium salts were difficult to isolate due to their hygroscopic character, we were able to characterize them by NMR spectroscopy. The potassium salts are soluble in water and polar solvents such as EtOH or DMSO.

Characterization of di- and tetra-carboranyl compounds

All compounds were characterized by means of IR, ¹H, ¹¹B and ¹³C NMR, and UV-vis spectroscopies. The IR spectra of *closo*-derivatives exhibit a strong absorption at 2580 cm^{−1} assigned to the B–H stretching vibration, while for *nido* compounds this band appears around 2516 cm^{−1} whatever the organic moieties, giving a first evidence of the effective degradation.

The ¹H NMR spectrum of starting **1b** shows four resonances at 7.53, 7.47, 7.05 and 6.97 ppm assigned to the aromatic protons, whereas two singlets at 5.11 and 4.45 ppm are observed in the aliphatic region attributed to the benzyl ether and benzyl bromide protons, respectively. Compound **2** exhibits three aromatic signals at 7.39, 7.31 and 7.29 ppm in the ¹H NMR spectrum and only one for the benzyl bromide protons at 4.44 ppm, whereas **3** presents only two resonances for the pyridine unit at 7.72 and 7.39 ppm, and the CH₂ protons appear as a singlet at 4.56 ppm. In all cases, grafting of carborane units was established by a clear shift of benzyl bromide protons in the starting compound to lower frequencies: 2.97 ppm for *closo-1*, 3.69 ppm for *closo-2*, 3.20 ppm for *closo-4* and 3.04 for *closo-3*. Compounds containing the 1-Ph-1,2-C₂B₁₀H₁₀ exhibit additional signals in the 6 to 7 ppm range relative to the aromatic protons. For *closo-2* a singlet centred at 2.30 ppm integrating for 12H evidences the grafting of 1-Me-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁ on the organic core. The presence of the clusters in the molecules was also confirmed by ¹³C{¹H} NMR spectra that show two resonances, between 84 and 82 ppm, assigned to the C_{cluster} for phenyl-*o*-carborane derivatives. A shift of those signals to higher fields, 78.52 and 76.17 ppm, was observed for *closo-2*. After partial degradation, ¹H NMR spectra of all of the *nido* compounds exhibit a broad singlet, between −1.92 and −2.62 ppm attributed to the B–H–B bridge proton. Compounds *nido-2* and *nido-4* exhibited two very close resonances in the 1.34 and 1.32 ppm region, integrating 6H each that were attributed to the methyl protons of the cluster, indicating a loss of symmetry. Other evidence consistent with this symmetry loss is observed when resonances assigned to H-4/H-2 protons appear at 6.79 and 6.85 ppm for *nido-2*, and at 6.74 and 6.80 ppm for *nido-4*. In the case of the *nido* compounds bearing phenyl-*o*-carborane units,

very interesting features were observed in the 2.7 to 2.5 ppm region of their ¹H NMR spectra that are assigned to the methylene protons bonded to the clusters. The loss of symmetry was clearly evidenced by the observation of AB systems for the diastereotopic benzyl protons. The coupling constant values varying from 14.9 to 16.8 Hz are consistent with a geminal position. All of these observations were confirmed by inspection of the ¹³C NMR spectra for *nido* species that show a greater complexity of the system, and for that reason no attempts to assign the different signals have been made. However, it is relevant to note that in all cases two different resonances attributed to the benzylic protons bonded to the cluster were observed around 42 ppm. The loss of symmetry can be easily explained by the two possibilities of partial degradation in C₂B₁₀H₁₂ derivatives, either in B(3) or B(6). When the *o*-carboranyl fragment is singly bonded to a platform as is the current case, the partial degradation leads to two enantiomers.

The ¹¹B NMR spectrum of *closo-2* shows three broad resonances centred at −3.55, −5.15 and −9.27 ppm, with the ratio 1 : 1 : 8. *closo-1*, *closo-3* and *closo-4* showed two signals around −2 and −9 ppm with the ratio 2 : 8. A completely different spectrum was obtained for *nido* derivatives that exhibit four to seven resonances, in the range −6.05 to −35.60 ppm, corroborating the decapitation of the carborane cage.

The Ortep plot of *closo-3* with the labelling system used is presented in Fig. 1. *closo-3* has a pseudo-twofold axis through C5–C8. The C1–C2 and C11–C12 bond lengths are 1.707(7) and 1.706(7) Å, respectively. All other bonding parameters are normal. The crystal packing is dominated by very weak BH...HB and BH...HC contacts. The supramolecular structure is defined by two types of intermolecular interactions,²¹ CH...HB between two parallel displaced columns (see Fig. 2), which are summarized in Table 1. The methylene groups (atoms C3 and C10) interact with two different BH carborane fragments within the same column. Interactions between columns concurrently occur among the aromatic proton H8 and the H15A and H5A hydrides coming from two different carboranes of two different molecules, leading to void channels (Fig. 2b). In the unit cell of *closo-3* there are 8 voids each having a volume of 19 Å³. The amount of the voids is only about 2.5% of the total volume of the unit cell (Fig. 2b). Fig. 3 shows a perspective view of the packing forms by intermolecular interactions between adjacent molecules from groups of columns in a zig-zag array.

Photophysical properties of di- and tetra-carboranyl compounds

Emission results at room temperature show that phenyl-*o*-carborane derivatives exhibit maximum emission intensities (λ_{em}) between 369 and 371 nm reasonably independent of the solvent. Conversely, compounds containing methyl-*o*-carborane exhibit a λ_{em} in a wide range, 333–363 nm, depending on the solvent

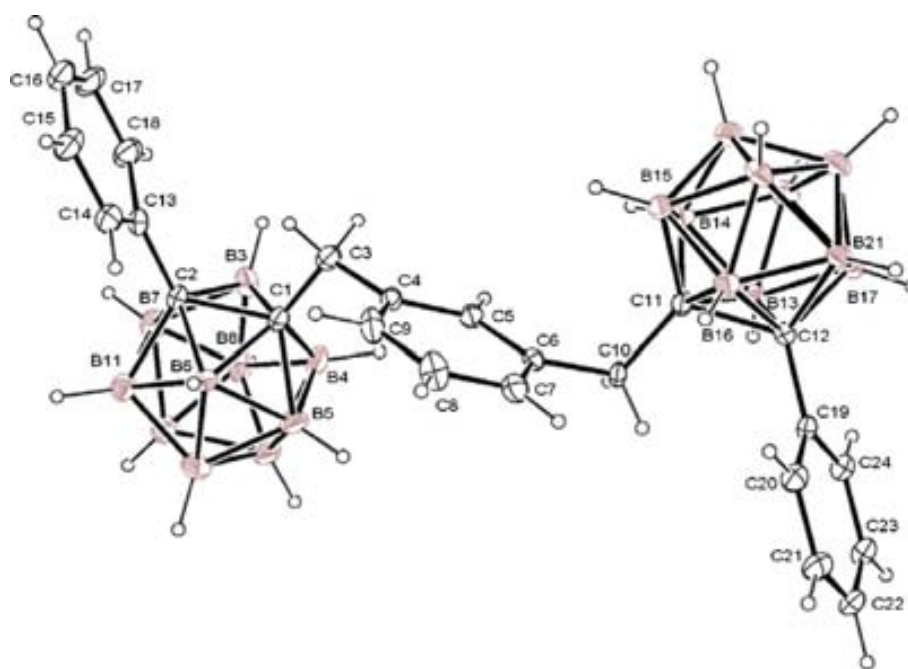


Fig. 1 ORtep plot of solid state structure of *closo-3*. Thermal ellipsoids are drawn at 20% level.

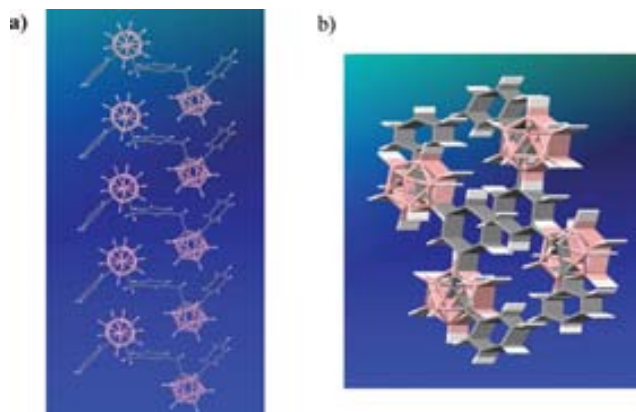


Fig. 2 a) A perspective of the packing in the crystal lattice of compound *closo-3*, through the crystallographic *ab* plane (a) and *ac* plane (b).

(Table 2). It is important to emphasize that isolated initial carboranyl precursors 1-Ph-1,2- $C_2B_{10}H_{11}$ and 1-Me-1,2- $C_2B_{10}H_{11}$ exhibited no emission at r.t. If λ_{em} of *closo-1* is compared with λ_{em} of *closo-2*, a bathochromic shift of 30 nm is observed in THF

Table 2 Fluorescence emission data at 5×10^{-4} M, in solution at room temperature

Compound	λ_{em} (nm)	
	THF	Other solvent
<i>closo-1</i>	369 ^a	371 ^a (Toluene)
<i>closo-2</i>	333 ^a	363 ^a (Toluene)
<i>nido-1</i>	370 ^b	373 ^a (H ₂ O)
<i>nido-2</i>	339 ^b	362 ^b (H ₂ O)
<i>nido-3</i>	369 ^a	371 ^a (DMSO)
<i>nido-4</i>	338 ^a	366 ^b (DMSO)

^a After excitation at 310 nm. ^b After excitation at 300 nm.

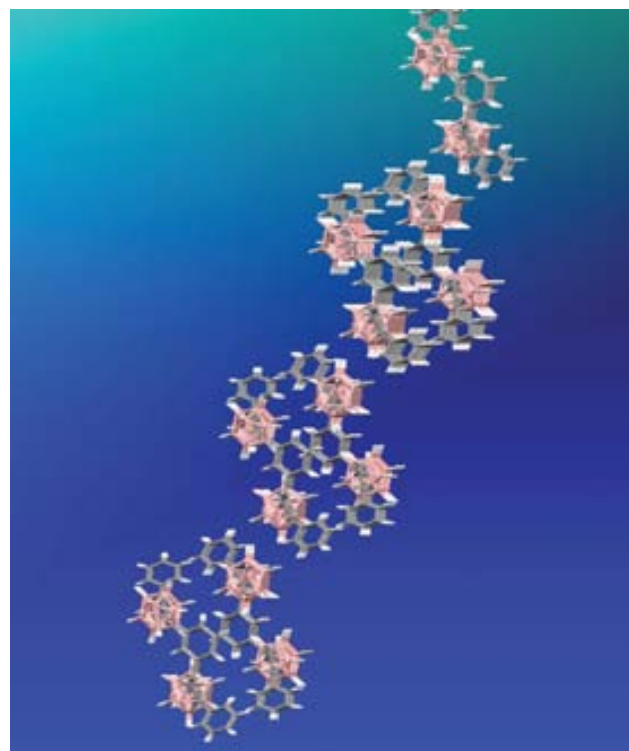


Fig. 3 A perspective of the crystal packing of *closo-3* highlighting the zig-zag array.

and around 10 nm in toluene (Fig. 4). The significant fluorescence λ_{em} solvent dependence of *closo-2* and the solvent independence of *closo-1* can be attributed to an interaction of C–H from the methyl group with the solvent, induced by the strong electron-withdrawing character of the *o*-carboranyl moiety.

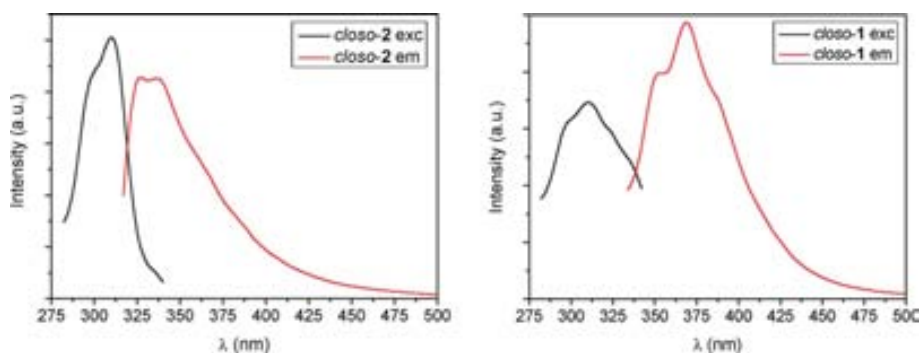


Fig. 4 Fluorescence emission for *closo-2* (left) and *closo-1* (right) in THF.

After partial degradation of the carborane cages in *closo-1* and *closo-2*, the emission properties of the corresponding *nido* compounds are in the range 338–373 nm, depending on the solvent (Table 2). Both *nido-1* and *nido-3* show a weak red shift, 2–3 nm, comparing their emissions in THF and other solvents. The same behaviour is observed with *nido-2* and *nido-4* with a larger shift, 23 nm and 28 nm, respectively (Table 2). The difference in the Stokes shift for the anionic compounds in different solvents indicates that interactions between the chromophore and the medium on the excited states take place. The charge of the carboranyl species has an influence on the polarity of the chromophore leading to a higher sensitivity of the excited state to solvent effects. Increasing the solvent polarity produces a correspondingly larger reduction in the energy level of the excited state, while decreasing the solvent polarity reduces the solvent effect on the excited state energy level.²²

In fact, the behaviour of these *meta*-substituted aryl-ether derivatives carrying either methyl or phenyl-*o*-carboranes units is similar to that found previously for *para*-substituted aryl-ether derivatives.¹⁸ These results corroborate the low influence of the organic core configuration on the emission properties of the final carboranyl-containing compounds.

This minor influence of the aryl-ether substitution on the core indicates that the photoluminescence is related with the peripheral part of the molecule bearing the carboranyl fragments bonded to one benzene ring through a CH₂ bridge. This prompted us to synthesize smaller dicarboranyl-containing molecules similar to the existing peripheral fragments in *closo-1* and *closo-2*, and *nido-1* to *nido-4*. In this way, *closo-3* was synthesized and its emission

Table 3 Fluorescence emission data at 5×10^{-4} M, in solution at room temperature

Compound	λ_{em} (nm)		Stokes shift (nm)	
	THF	Other solvent	THF	Other solvent
<i>closo-3</i>	371 ^a	370 ^a (Toluene), 373 ^a (CHCl ₃)	61	60 (toluene)
<i>closo-4</i>	343 ^a	372 ^a (Toluene), 375 ^a (CHCl ₃)	33	62 (toluene)
<i>nido-5</i>	348 ^b	415 (H ₂ O) ^c	48	32 (H ₂ O)
<i>nido-6</i>	353 ^a	482 (H ₂ O) ^d	43	89 (H ₂ O)
<i>nido-7</i>	341 ^b	342 ^a (DMSO)	41	32 (DMSO)
<i>nido-8</i>	340 ^a	365 ^b (DMSO)	30	65 (DMSO)

^a After excitation at 310 nm. ^b After excitation at 300 nm. ^c After excitation at 383 nm. ^d After excitation at 393 nm.

bands compared to those of *closo-1* (Table 3). As expected, and according to the results obtained for *closo-1*, both display very similar λ_{em} whatever the solvent used, with a maximum of emission around 370 nm (Fig. 5). However, the fluorescence emission intensity is dependent on the solvent reaching its maximum in toluene, with lower intensities in CHCl₃ and THF, which is similar to the results described in a previous work.¹⁸ If the intensities are compared with a common solvent, the tetracarboranyl-containing *closo-1* shows a higher intensity than the dicarboranyl-containing *closo-3*, probably due to the fact that the former carries twice the numbers of luminescent units.

To complete this study *closo-4* has been synthesized. It shows a similar structure to *closo-3*, however in this case the benzene ring has been replaced by a pyridine ring carrying two carborane units. We expected that the existence of one N atom in the aromatic ring

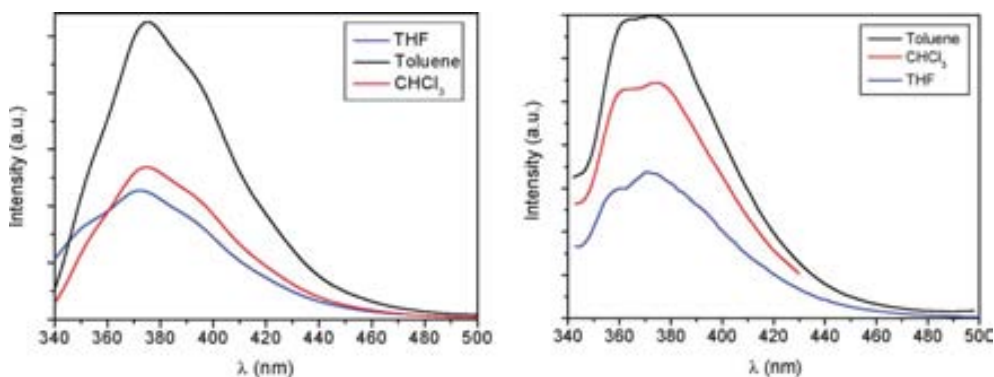


Fig. 5 Emission spectra of *closo-1* (left) and *closo-3* (right) in several solvents.

could induce some differences in the photoluminescent properties, as weak hydrogen bonding interactions with the solvent could be produced.

Certainly the behaviour of *closo-4* is clearly affected by the solvent: a) a stronger fluorescence intensity combined with a lower λ_{em} was observed in THF as compared to toluene or CHCl_3 (Table 3, Fig. 6); b) it was also observed a 42 nm shift from 343 nm in THF to 385 nm in acetone (Fig. 6). The smaller Stokes shift observed for *closo-4* in THF compared with *closo-3* (Table 3) along with the highest emission intensity (Fig. 6) could be due to interactions between the pyridine ring and THF. Indeed, since *closo-3* does not exhibit such properties, it can be interpreted that the pyridine acts as a stronger dipole than the benzene ring in *closo-3*, leading to a different behaviour depending on the solvent polarity.²²

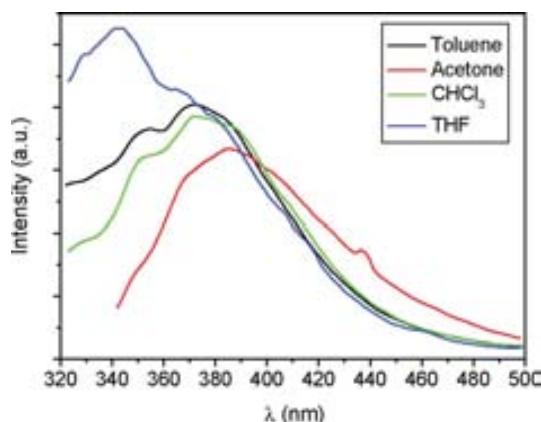


Fig. 6 Fluorescence emission spectra of *closo-4* in different solvents.

As described earlier, the carborane cages in *closo-3* and *closo-4* can be partially degraded leading to the corresponding *nido* species. The benzene derivatives *nido-5* and *nido-7* show the same behaviour in THF as the pyridine derivatives *nido-6* and *nido-8*. The *nido-5* exhibits a maximum emission at 348 nm that shifts to 341 nm for *nido-7*, whereas their Stokes shifts follow the same trend, from 48 to 41 nm (Table 3). Concerning the pyridine species, *nido-6* and *nido-8*, a 13 nm decrease of λ_{max} and the Stokes shift is observed (Table 3). For these compounds the only difference is the cation (K^+ or $[\text{NMe}_4]^+$) associated with the *nido* cage. The emission properties in THF of *nido* derivatives with the same cation, that is *nido-5* and *nido-6* or *nido-7* and *nido-8*, are roughly the same with a band in the 348–353 nm range and 340–341 nm, respectively (Table 3). In these examples, the larger cation seems to lead to a lower λ_{max} and a lower Stokes shift. These results indicate a lower influence of the aromatic units (benzene or pyridine) when carrying *nido* cages and a significant effect of the cation on the fluorescence in THF. Nevertheless, such behaviour is not observed in the case of more complex structures such as *nido-1* and *nido-3* or *nido-2* and *nido-4*, because the maximum of emission remains the same in THF independent of the cation (Table 3). In these, the participation of the ether units of the aryl-ether core in weak interactions with the cations could be the reason for this observation. These interactions would compete with the *nido*-carborane/cation interaction, thus masking the cation influenced fluorescence observed for *nido-5* to *nido-8*.

When measurements are performed in H_2O , the results obtained with *nido-5* and *nido-6* are very different from those observed in THF. The excitation wavelengths are red shifted from 300 and 310 nm in THF to 383 and 393 nm in H_2O (Table 3), and the emission bands are located in the 415–482 range (Fig. 7). This red shift of the excitation and emission bands is in agreement with a bathochromic effect due to the higher polarity of H_2O compared to THF.

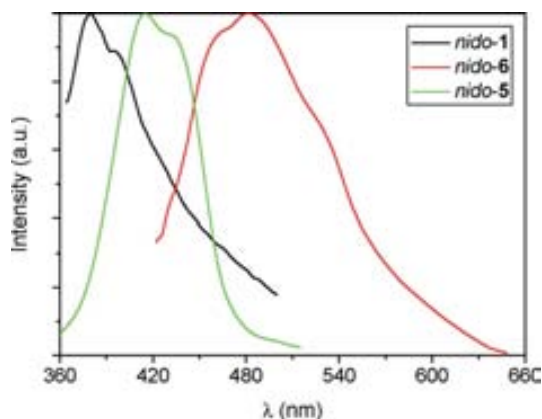


Fig. 7 Normalized fluorescence emission spectra of *nido-1* (exc 300 nm), *nido-5* (exc 383 nm) and *nido-6* (exc 393 nm) in H_2O .

Finally *nido-5* exhibits a lower Stokes shift in H_2O (30 nm) than in THF (48 nm), whereas *nido-6* behaves differently with a Stokes shift of 89 nm (Table 3). This difference is also observed between *nido-7* and *nido-8* in DMSO. In both cases the highest Stokes shift is observed with the pyridine derivatives, indicating that the dipole moment of these molecules are higher in the excited state than in the ground state, providing an increase of the Stokes shifts with the solvent polarity.²²

Conclusions

A new family of neutral and anionic di-carboranyl and tetra-carboranyl derivatives have been synthesized and characterized. The carboranyl fragments are bonded through CH_2 units on different organic moieties, and their influence on the photoluminescent properties of the final molecules has been studied. All the *closo*- and *nido*-carborane derivatives exhibit a blue emission under ultraviolet excitation at room temperature in different solvents. The fluorescence studies in these *closo*-derivatives indicate that the maximum of emissions depend on several factors such as: the substituent (Ph or Me) bonded to the $\text{C}_{\text{cluster}}$, the solvent polarity, and the organic unit bearing the carborane clusters (benzene or pyridine). In the case of *nido*-derivatives, an important effect of the cation is also observed. Nevertheless, few differences on the maxima emission bands are observed between tetra-carboranyl *closo* and *nido*-species, whereas a major influence of the cluster nature is observed for di-carboranyl compounds. This last effect is attributed to the participation of the ether units of the aryl-ether core in weak interactions with the cations. It is important to notice that the common fragment in all these compounds is the CH_2 bridge between the carborane cage and the aromatic ring, which seems to prevent π - π stacking. In our opinion this is the key

of the photoluminescence properties especially since compounds without this moiety do not display such a feature.

Experimental

Elemental analyses were performed using a Carlo Erba EA1108 microanalyzer. IR spectra were recorded from KBr pellets on a Shimadzu FTIR-8300 spectrophotometer. The ^1H NMR (300.13 MHz), $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96.29 MHz) and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz) spectra were recorded on a Bruker ARX 300 spectrometer. All NMR spectra were recorded in CDCl_3 or CD_3COCD_3 solutions at 25 °C. Chemical shift values for $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were referenced to external $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, and those for ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR were referenced to SiMe_4 . Chemical shifts are reported in units of parts per million downfield from reference, and all coupling constants are reported in Hertz. Fluorescence spectra were measured on a Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer, using solutions of compounds at 5×10^{-4} mol L^{-1} .

All reactions were performed under an atmosphere of dinitrogen employing standard Schlenk techniques. THF, Et_2O and toluene were purchased from Merck and distilled from sodium benzophenone prior to use, and CH_3CN was received from J. T. Baker Co. Compounds 1-Ph-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ and 1-Me-1,2-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ were supplied by Katchem Ltd. (Prague) and used as received. Compounds **1a**¹⁹ and 2,6-bis(bromomethyl)pyridine (**3**)²⁰ were synthesized according to the literature. *n*-BuLi solution (1.6 M in hexane) was purchased from Lancaster or Aldrich. Starting materials: α,α' -dibromo-*m*-xylene (**2**); 3,5-dihydroxybenzoic acid; 1,3-dihydroxymethyl-pyridine, triphenylphosphine; carbon tetrabromide; potassium carbonate; lithium hydride and phosphorous tetrabromide were commercially available from Aldrich and used as received.

Synthesis of α,α' -bis[3,5-bis(bromomethyl)phenoxy]-*m*-xylene (**1b**)

To a solution of **1a** (3.435 g, 8.4 mmol) and CBr_4 (16.71 g, 50.2 mmol) in dry THF was added PPh_3 (22.55 g, 86.05 mmol) in two portions. The reaction mixture was stirred at room temperature under N_2 for 16 h. The pH was adjusted to 7 with Na_2CO_3 (20 mL), and brine (80 mL) was added. The aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3×100 mL). The organic phases were collected and concentrated under vacuum. The residue was passed through a short column of silica gel, washed with hexane and eluted with a 85:15 hexane: ethyl acetate mixture to give **1b** as a white powder (3.023 g, 4.56 mmol) yield 55.0%, mp 139–143 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3445, 2883, 1722, 1594, 1445, 1334, 1300, 1211, 1178, 1040, 697, 551. MS, m/z (%) [M^+ , 662 (1)]: 583 (3), 385 (50), 383 (100), 381 (49), 303 (15), 223 (15), 183 (30), 104 (27). ^1H NMR (270 MHz, CDCl_3): 7.53 (1H, H-6, s), 7.47 (3H, H-2, H-3, H-4, s), 7.05 (2H, H-4', s), 6.97 (4H, H-2', s), 5.11 (4H, CH_2O , s), 4.45 (8H, CH_2Br , s). ^{13}C NMR (67.94 MHz, CDCl_3): 159.3 (C-1'), 139.6 (C-1), 137.1 (C-3'), 129.2 (C-3), 127.5 (C-2), 126.8 (C-6), 122.4 (C-4'), 115.7 (C-2'), 70.1 (CH_2O), 33.0 (CH_2Br).

Synthesis of *closo*-1

To a solution of phenyl-*o*-carborane (294 mg, 1.33 mmol) in 3 mL of dry diethyl ether at 0 °C, was added a 1.6 M solution of *n*-BuLi in hexane (0.98 mL, 1.46 mmol). When addition was completed, the mixture was stirred 45 min at room temperature. The light

yellow solution was cooled to 0 °C and a suspension of **1b** (200 mg, 0.30 mmol) in a dry toluene/diethyl ether (2:1) mixture (6 mL) was added. After refluxing for 24 h, the orange mixture was quenched with 15 mL of water and transferred to a separatory funnel. The layers were separated and the aqueous layer was extracted with additional diethyl ether (2×6 mL). The combined filtrates were dried over anhydrous MgSO_4 and concentrated *in vacuo* to give a yellow residue. The solid obtained was taken up in hexane, after filtration the suspension gave 224 mg (0.18 mmol, yield 61%) of a yellow solid. ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 7.67 (d, 8H, $^3J_{\text{ortho}} = 7.32$ Hz), 7.44 (m, 16H), 6.33 (s, 4H), 5.88 (s, 2H), 4.98 (s, 4H), 2.97 (s, 8H). ^{13}C NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 158.44, 137.41, 136.84, 131.51, 131.22, 130.35, 129.33, 128.77, 126.95, 126.37, 124.36, 116.20, 84.00, 82.40, 69.51, 40.31. ^{11}B NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): -1.51 (s, 2B), -8.09 (s, 8B). IR (KBr, cm^{-1}): 3062 $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aryl}})$, 2931 $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{alkyl}})$, 2584 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1596, 1072. Elemental Analysis Calcd (%) for $\text{C}_{56}\text{H}_{82}\text{B}_{40}\text{O}_2$: C 55.10, H 6.72; Found: C 55.53; H 6.86.

Synthesis of *closo*-2

To a solution of methyl-*o*-carborane (300 mg, 1.89 mmol) in 3 mL of dry diethyl ether at 0 °C, was added a 1.6 M solution of *n*-BuLi in hexane (1.35 mL, 2.08 mmol). When addition was completed, the mixture was stirred 45 min at room temperature. The light yellow solution was cooled to 0 °C and a suspension of **1b** (299 mg, 0.45 mmol) in a dry toluene/diethyl ether (2:1) mixture (9 mL) was added. After refluxing for 16 h, the yellow mixture was quenched with 15 mL of water and transferred to a separatory funnel. The layers were separated and the aqueous layer was extracted with additional diethyl ether (2×10 mL). The combined filtrates were dried over anhydrous MgSO_4 and concentrated *in vacuo* to give a yellow residue. The solid obtained was taken up in hexane, after filtration the white suspension gave 295 mg (0.30 mmol, yield 70%) of a light yellow solid. ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 7.60 (s, 1H), 7.46 (s, 3H); 6.98 (s, 4H), 6.90 (s, 2H), 5.22 (s, 4H), 3.69 (s, 8H), 2.30 (s, 12H). ^{13}C NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 158.77, 137.45, 137.38, 128.74, 127.07, 126.64, 125.05, 116.68, 78.52, 76.17, 69.67, 40.26, 22.99. ^{11}B NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): -3.55 (s, 1B), -5.15 (s, 1B), -9.27 (s, 8B). IR (KBr, cm^{-1}): 2943 $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{alkyl}})$, 2584 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1596, 1054. Elemental Analysis Calcd (%) for $\text{C}_{36}\text{H}_{74}\text{B}_{40}\text{O}_2$: C 44.51, H 7.62; Found: C 45.02; H 7.42.

Synthesis of *closo*-3

To a solution of phenyl-*o*-carborane (369 mg, 1.66 mmol) in 4 mL of dry THF at 0 °C, was added a 1.6 M solution of *n*-BuLi in hexane (1.33 mL, 2.00 mmol). When addition was completed, the mixture was stirred 45 min at room temperature. The light red solution was cooled to 0 °C and a solution of α,α' -dibromo-*m*-xylene (**2**) (200 mg, 0.75 mmol) in dry THF (4 mL) was added. After refluxing for 18 h, THF was distilled off to give a dark orange residue. The solid was quenched with 30 mL of water and 15 mL of ether were added, the resulting mixture was transferred to a separatory funnel. The layers were separated and the aqueous layer was extracted with additional diethyl ether (2×6 mL). The combined filtrates were dried over anhydrous MgSO_4 and concentrated *in vacuo* to give a yellow residue. Recrystallization in acetone gave *closo*-**3** as white crystals (316 mg, 0.58 mmol, yield 75%). ^1H NMR (CDCl_3): 7.71 (d, 4H, $^3J_{\text{ortho}} = 7.3$ Hz), 7.49 (m,

6H), 7.12 (dd, 1H, $^3J_{ortho}$ 7.7 Hz), 6.71 (d, 2H, $^3J_{ortho}$ 7.7 Hz), 6.29 (s, 1H), 3.04 (s, 4H). ^{13}C NMR (CDCl_3): 136.32, 132.58, 132.44, 131.88, 131.72, 130.47, 130.03, 129.36, 84.53, 82.64, 41.78. ^{11}B NMR (CDCl_3): -2.66 (s, 2B), -9.29 (s, 8B). IR (KBr, cm^{-1}): 3060 $\nu(\text{C-H}_{\text{aryl}})$, 2931 $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$, 2580 $\nu(\text{B-H})$, 1596, 1072. Elemental Analysis Calcd (%) for $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{B}_{20}$: C 53.06; H 7.00; Found: C 53.23; H 7.18.

Synthesis of *closo-4*

Using the same procedure as described for *closo-3*, using phenyl-*o*-carborane (368, 1.66 mmol), *n*-Buli (1.26 mL, 2.00 mmol) and **3** (200 mg, 0.75 mmol), was obtained *closo-4* as a light yellow solid (320 mg, 0.58 mmol, yield 78%). ^1H NMR (CDCl_3): 7.76 (d, 4H, $^3J_{ortho}$ 7.3 Hz), 7.46 (m, 7H), 6.75 (d, 2H, $^3J_{ortho}$ 7.7 Hz), 3.20 (s, 4H). ^{13}C NMR (CDCl_3): 155.86, 137.75, 132.49, 131.81, 131.72, 129.96, 124.45, 84.68, 81.47, 43.74. ^{11}B NMR (CDCl_3): -3.65 (s, 2B), -10.09 (s, 8B). IR (KBr, cm^{-1}): 3060 $\nu(\text{C-H}_{\text{aryl}})$, 2931 $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$, 2581 $\nu(\text{B-H})$, 1593, 1065. Elemental Analysis Calcd (%) for $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{B}_{20}\text{N}$: C 50.76; H 6.80; Found: C 51.02; H 6.92.

Synthesis of *nido-1*

closo-1 (100 mg, 0.082 mmol) was added to a solution of KOH (40 mg, 0.656 mmol) in 4 mL of deoxygenated EtOH. The white suspension was stirred for 1 h at room temperature and refluxed 20 h. After cooling the mixture, the excess of KOH was precipitated as potassium carbonate by saturating the solution with a stream of $\text{CO}_2(\text{g})$. After filtration the solution was evaporated to give a white residue. The solid was taken up in THF, and the suspension was stirred at room temperature for a few minutes. After filtration, the THF solution was evaporated to dryness to give *nido-1* as a white solid. Yield: 95 mg, 87%. ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 7.47 (s, 1H), 7.40 (m, 3H), 7.10 (m, 8H), 7.01 (m, 12H), 6.20 (s, 1H), 6.17 (s, 1H), 5.87 (s, 4H), 3.63 (t, 16H, THF), 4.89 (s, 4H), 2.61 (d, 2H, $^2J_{gem}$ 16.6 Hz), 2.57 (d, 2H, $^2J_{gem}$ 16.6 Hz), 2.52 (d, 2H, $^2J_{gem}$ 16.6 Hz), 2.47 (d, 2H, $^2J_{gem}$ 16.6 Hz), 1.79 (t, 16H, THF), -2.26 (s, 4H). ^{13}C NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 157.16, 141.93, 138.08, 132.22, 129.04, 127.84, 127.27, 127.05, 126.57, 125.96, 124.95, 123.74, 112.98, 69.24, 68.07, 67.29, 63.14, 42.75, 42.24, 26.15. ^{11}B NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): -6.47 (s, 2B), -14.35 (s, 5B), -30.36 (s, 1B), -33.41 (s, 1B). IR (KBr, cm^{-1}): 3031 $\nu(\text{C-H}_{\text{aryl}})$, 2931 $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$, 2522 $\nu(\text{B-H})$, 1658, 1407, 1006. Elemental Analysis Calcd (%) for $\text{C}_{56}\text{H}_{82}\text{B}_{36}\text{K}_4\text{O}_2 \cdot 4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$: C 53.34; H 7.03. Found: C 54.29; H 6.59.

Synthesis of *nido-3*

Elaboration of *nido-3* followed the same experimental route as *nido-1*, until the mixture was cooled to r.t. EtOH was evaporated to give a white residue which was dissolved in water. Addition of an excess of Me_4NCl in water solution gave a precipitate. After filtration the solid was dried *in vacuo* to give *nido-3* as a white powder. Yield: 113 mg, 94%. ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 7.65 (s, 1H), 7.51 (m, 3H), 7.25 (d, 8H, $^3J_{ortho}$ 7.5 Hz), 7.01 (m, 12H), 6.52 (s, 4H), 5.93 (s, 1H), 5.89 (s, 1H), 5.04 (s, 4H), 3.34 (s, 48 H), 2.61 (d, 2H, $^2J_{gem}$ 14.9 Hz), 2.57 (d, 2H, $^2J_{gem}$ 14.9 Hz), 2.52 (d, 2H, $^2J_{gem}$ 14.9 Hz), 2.47 (d, 2H, $^2J_{gem}$ 14.9 Hz), -2.13 (s, 4H). ^{13}C NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 159.36, 143.13, 139.01, 133.52, 128.10, 127.74, 127.27, 127.05, 126.57, 125.96, 124.85, 124.11, 113.05,

68.14, 66.29, 62.24, 55.20, 42.83, 41.97. ^{11}B NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): -6.05 (s, 2B), -14.55 (s, 5B), -31.76 (s, 1B), -34.21 (s, 1B). IR (KBr, cm^{-1}): 3031 $\nu(\text{C-H}_{\text{aryl}})$, 2920 $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$, 2518 $\nu(\text{B-H})$, 1591, 1483, 1029. Elemental Analysis Calcd (%) for $\text{C}_{72}\text{H}_{130}\text{B}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$: C 58.65; H 8.82; N 3.80. Found: C 58.11; H 8.82; N 3.54.

Synthesis of *nido-2*

The degradation procedure was the same as for *nido-1*, using *closo-2* (100 mg, 0.10 mmol) and KOH (46 mg 0.82 mmol). Compound *nido-2* was isolated as a white solid. Yield: 95 mg, 88%. ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 7.71 (s, 1H), 7.49 (d, 2H, $^3J_{ortho}$ 7.3 Hz), 7.43 (dd, 1H, $^3J_{ortho}$ 7.3 Hz), 7.02 (s, 4H), 6.85 (s, 1H), 6.79 (s, 1H), 5.18 (s, 4H), 3.63 (t, 8H, THF), 3.06 (s, 8H), 1.79 (t, 8H, THF), 1.34 (s, 6H), 1.32 (s, 6H), -2.28 (s, 4H). ^{13}C NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 158.57, 144.10, 138.09, 128.44, 127.25, 123.90, 122.58, 112.15, 69.50, 68.07, 61.96, 54.11, 42.80, 42.70, 26.15, 22.51. ^{11}B NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): -6.05 (s, 1B), -7.19 (s, 2B), -13.38 (s, 2B), -16.41 (s, 1B), -17.38 (s, 1B), -31.74 (s, 1B), -34.20 (s, 1B). IR (KBr, cm^{-1}): 3033 $\nu(\text{C-H}_{\text{aryl}})$, 2931 $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$, 2518 $\nu(\text{B-H})$, 1627, 1404, 1008. Elemental Analysis Calcd (%) for $\text{C}_{36}\text{H}_{74}\text{B}_{36}\text{K}_4\text{O}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$: C 43.03; H 7.33. Found: C 42.75; H 7.52.

Synthesis of *nido-4*

The procedure was the same as for *nido-3*, using *closo-2*. Yield: 119 mg, 95%. ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 7.73 (s, 1H), 7.58 (d, 2H, $^3J_{ortho}$ 7.5 Hz), 7.47 (dd, 1H, $^3J_{ortho}$ 7.5 Hz), 7.02 (s, 4H), 6.80 (s, 1H), 6.74 (s, 1H), 5.20 (s, 4H), 3.36 (s, 48H), 3.09 (s, 8H), 1.34 (s, 6H), 1.33 (s, 6H), -2.41 (s, 4H). ^{13}C NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 159.18, 144.87, 138.18, 129.41, 126.43, 124.04, 123.53, 113.42, 70.26, 55.82, 43.37, 43.24, 23.88. ^{11}B NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): -5.92 (s, 1B), -7.06 (s, 2B), -13.52 (s, 2B), -17.43 (s, 2B), -31.81 (s, 1B), -34.17 (s, 1B). IR (KBr, cm^{-1}): 3033 $\nu(\text{C-H}_{\text{aryl}})$, 2929 $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$, 2515 $\nu(\text{B-H})$, 1589, 1483, 1026. Elemental Analysis Calcd (%) for $\text{C}_{52}\text{H}_{122}\text{B}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$: C 50.95; H 9.96; N 4.57. Found: C, 51.25; H, 10.13; N, 4.40.

Synthesis of *nido-5*

The degradation procedure was the same as for *nido-1*, using *closo-3* (100 mg, 0.18 mmol) and KOH (40 mg 0.72 mmol). Compound *nido-5* was isolated as a white solid. Yield: 90 mg, 84%. ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 7.22 (s, 4H), 6.94 (m, 7H), 6.85 (s, 2H), 5.99 (d, 1H), 3.63 (t, 8H, THF), 2.59 (d, 1H, $^2J_{gem}$ 14.9 Hz), 2.57 (d, 1H, $^2J_{gem}$ 14.9 Hz), 2.46 (d, 1H, $^2J_{gem}$ 14.9 Hz), 2.45 (d, 1H, $^2J_{gem}$ 14.9 Hz), 1.79 (t, 8H, THF), -1.95 (s, 2H). ^{13}C NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 144.62, 143.77, 141.96, 141.22, 135.33, 135.02, 133.75, 132.84, 129.12, 128.52, 127.98, 127.47, 127.09, 126.84, 126.01, 69.18, 68.07, 65.22, 44.96, 43.21, 26.15. ^{11}B NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): -7.81 (s, 1B), -8.82 (s, 1B), -12.44 (s, 1B), -16.44 (s, 2B), -17.85 (s, 2B), -32.93 (s, 1B), -35.58 (s, 1B). IR (KBr, cm^{-1}): 3055 $\nu(\text{C-H}_{\text{aryl}})$, 2923 $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$, 2518 $\nu(\text{B-H})$, 1753, 1602, 1442. Elemental Analysis Calcd (%) for $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{B}_{18}\text{K}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$: C 51.30; H 7.30. Found: C 50.92; H 7.45.

Synthesis of *nido-6*

The degradation procedure was the same as for *nido-1*, using *closo-4* (100 mg, 0.18 mmol) and KOH (40 mg 0.72 mmol). Compound *nido-6* was isolated as a white solid. Yield: 100 mg, 91%. ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 7.49 (t, 1H, 3J 7.7 Hz), 7.37 (d, 1H, 3J 7.7 Hz), 7.31

(d, 1H, 3J 7.7 Hz), 7.22 (m, 4H), 6.82 (m, 6H), 3.63 (t, 4H, THF), 2.80 (d, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ 16.8 Hz), 2.75 (d, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ 16.8 Hz), 2.61 (d, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ 16.8 Hz), 2.55 (d, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ 16.8 Hz), 1.79 (t, 4H, THF), -1.92 (s, 2H). ^{13}C NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 160.35, 159.95, 141.99, 134.34, 132.25, 132.16, 126.34, 126.33, 125.19, 125.07, 120.18, 68.07, 67.17, 65.20, 44.98, 44.81, 26.15. ^{11}B NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): -7.97 (2B), -12.23 (1B), -14.20 (1B), -17.50 (3B), -32.53 (1B), -35.25 (1B). IR (KBr, cm^{-1}): 3056 $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aryl}})$, 2927 $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{alkyl}})$, 2518 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1627, 1400, 1006. Elemental Analysis Calcd (%) for $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{B}_{18}\text{K}_2\text{N} \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$: C 48.25; H 6.69; N 2.08. Found: C 48.24; H 6.49; N 2.32.

Synthesis of *nido-7*

The procedure was the same as for *nido-3*, using *closo-3*. Yield: 116 mg, 96%. ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 7.25 (s, 4H), 6.96 (m, 6H), 6.82 (s, 3H), 6.13 (d, 1H), 3.37 (s, 24H), 2.59 (d, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ 14.9 Hz), 2.57 (d, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ 14.9 Hz), 2.48 (d, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ 14.9 Hz), 2.47 (d, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ 14.9 Hz), -1.98 (s, 2H). ^{13}C NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 143.53, 142.96, 141.56, 141.59, 133.13, 133.08, 132.24, 131.77, 128.24, 127.39, 127.34, 127.22, 127.16, 126.94, 125.89, 68.28, 64.16, 55.86, 43.06, 42.97. ^{11}B NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): -7.66 (s, 1B), -8.77 (s, 1B), -12.26 (s, 1B), -16.29 (s, 2B), -17.79 (s, 2B), -32.80 (s, 1B), -35.43 (s, 1B). IR (KBr, cm^{-1}): 3029 $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aryl}})$, 2916 $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{alkyl}})$, 2518 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1483, 946. Elemental Analysis Calcd (%) for $\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{B}_{18}\text{N}_2$: C 57.40; H 9.26; N 4.18. Found: C, 56.62; H, 9.18; N, 4.05.

Synthesis of *nido-8*

The procedure was the same as for *nido-3*, using *closo-4*. Yield: 116 mg, 95%. ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 7.27 (t, 1H, 3J 7.7 Hz), 7.07 (d, 1H, 3J 7.7 Hz), 7.01 (d, 1H, 3J 7.7 Hz), 6.67 (m, 4H), 6.42 (m, 6H), 2.82 (s, 24H), 2.75 (d, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ 16.8 Hz), 2.65 (d, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ 16.8 Hz), 2.54 (d, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ 16.8 Hz), 2.43 (d, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ 16.8 Hz), -2.62 (s, 2H). ^{13}C NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 159.53, 158.92, 141.90, 132.06, 125.23, 124.09, 120.22, 67.17, 65.20, 55.64, 43.82, 42.91. ^{11}B NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): -8.67 (2B), -13.73 (1B), -15.20 (1B), -18.00 (3B), -32.97 (1B), -35.58 (1B). IR (KBr, cm^{-1}): 3044 $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aryl}})$, 2926 $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{alkyl}})$, 2518 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1634, 1412, 946. Elemental Analysis Calcd (%) for $\text{C}_{31}\text{H}_{61}\text{B}_{18}\text{N}_3$: C 55.48; H 9.10; N 6.26. Found: C 54.70; H 9.15; N 6.10.

X-ray crystallographic study of *closo-3*

The crystals were obtained in acetone. Crystallographic data were collected at 173 K with a Nonius-Kappa CCD area detector diffractometer, using graphite-monochromatized Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The data sets were corrected for absorption using SADABS.^{23a} The structure was solved by direct methods by use of the SHELXS-97 program.^{23b} The full-matrix, least-squares refinements on F^2 were performed using SHELXL-97 program.^{23b} The CH and BH hydrogen atoms were included at fixed distances with the fixed displacement parameters from their host atoms.

Crystal data for *closo-3*: $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{B}_{20}$, $M_r = 542.74$, monoclinic, $C2/c$, $a = 33.7783(14)$ Å, $b = 7.6998(2)$ Å, $c = 26.8231(13)$ Å, $b = 116.055(3)$, $V = 6267.3(4)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{calc}} = 1.150$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.055$ mm⁻¹, $F(000) = 2256$, $\theta_{\text{max}} = 25.25^\circ$, 10454 reflections, 5650 independent reflections ($R_{\text{int}} = 0.104$), $R_1 = 0.125$, $wR_2 = 0.298$ for 397 parameters with reflections $I > 2\sigma(I)$. CCDC 802843.[†]

Acknowledgements

This work has been supported by Generalitat de Catalunya (2009/SGR/00279), Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2010-16237), Mobility Program UNAM-CSIC and CONACYT-México. A. Ferrer-Ugalde thanks the AGAUR (Generalitat de Catalunya) for a FPI grant.

References

- (a) R. N. Grimes, in *Carboranes*, Academic Press: New York, 1970; (b) M. F. Hawthorne, in *Advances in Boron Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (U.K.), 1997; (c) F. Teixidor, C. Viñas, in *Science of Synthesis (Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations)*, D. E. Kaufmann and D. S. Matteson Eds., Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 2005.
- (a) V. I. Bregadze, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 209; (b) J. Plešek, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 269.
- (a) M. K. Kolel-Veetil and T. M. Keller, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, **44**, 147; (b) A. González-Campo, R. Núñez, C. Viñas and B. Boury, *New J. Chem.*, 2006, **30**, 546; (c) A. González-Campo, R. Núñez, F. Teixidor and B. Boury, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 4344.
- (a) F. Teixidor, R. Núñez, C. Viñas, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 4290; (b) R. Núñez, P. Farrás, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 1270; (c) R. Núñez, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää and C. Viñas, *Dalton Trans.*, 2008, 1471.
- (a) P. Cigler, M. Kozisek, P. Rezáčová, J. Brynda, Z. Otwinowski, J. Pokorná, J. Plešek, B. Grüner, L. Dolecková-Maresová and M. Mäsa, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2005, **102**, 15394; (b) R. Julius, O. Farha, J. Chiang, L. Perry and M. F. Hawthorne, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2007, **104**, 4808.
- (a) M. F. Hawthorne, in *Advances in Boron and the Boranes*, (J. F. Liebman, A. Grenberg, R. S. Williams, ed.), VCH, New York, 1988; (b) F. Teixidor, M. A. Flores, C. Viñas, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Angew. Chem.*, 1996, **108**, 2388; (c) A. Felekidis, M. Goblet-Stachow, J. F. Liegeois, B. Pirotte, J. Delarge, A. Demonceau, M. Fontaine, A. F. Nöels, I. T. Chizvinsky, T. V. Zinevich, V. I. Bregadze, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky and Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **536/537**, 405; (d) F. Teixidor, M. A. Flores, C. Viñas, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1963; (e) O. Tutusaus, S. Delfosse, A. Demonceau, A. F. Nöels, C. Viñas, R. Núñez and F. Teixidor, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 983; (f) Z. Xie, *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36**, 1; (g) O. Tutusaus, C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, A. Demonceau, S. Delfosse, A. F. Nöels, I. Mata and E. Molins, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11830; (h) F. Teixidor, C. Viñas, A. Demonceau and R. Núñez, *Pure Appl. Chem.*, 2003, **75**, 1305.
- (a) S. Y. Lu and I. Hamerton, *Prog. Polym. Sci.*, 2002, **27**, 1661; (b) C. Masalles, B. Borrós, C. Viñas and F. Teixidor, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1199; (c) C. Masalles, J. Llop, C. Viñas and F. Teixidor, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 826; (d) S. Gentil, E. Crespo, I. Rojo, A. Friang, C. Viñas, F. Teixidor, B. Grüner and D. Gabel, *Polymer*, 2005, **46**, 12218; (e) A. Errachid, D. Caballero, E. Crespo, F. Bessueille, M. Pla-Roca, C. A. Mills, F. Teixidor and J. Samitier, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 485301; (f) J. N. Hohman, P. Zhang, E. I. Morin, P. Han, M. Kim, A. R. Kurland, D. Mcclanahan, V. P. Balema and P. S. Weiss, *ACS Nano*, 2009, **3**, 527; (g) S. N. Yannopoulos, G. D. Zouganelis, S. Nurmohamed, J. R. Smith, N. Bouropoulos, G. Calabrese, D. G. Fatouros and J. Tsiouklis, *Nanotechnology*, 2010, **21**, 085101.
- (a) M. F. Hawthorne and A. Maderna, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 3421; (b) J. F. Valliant, K. J. Guenther, S. Arienne, S. King, P. Morel, P. Schaffer, O. O. Sogbein and K. A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **232**, 173; (c) P. Zhu, K. Y. Cheng, J. A. Maguire and N. S. Hosmane, *Curr. Chem. Biol.*, 2007, **1**, 141; (d) I. B. Sivaev and V. V. Bregadze, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **11**, 1433; (e) R. Satapath, B. P. Dash, J. A. Maguire and N. S. Hosmane, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2010, **75**, 995 and references therein.
- (a) B. Qualman, M. M. Kessels, H. J. Musiol, W. D. Sierralta, P. W. Jungblut and L. Moroder, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 909; (b) D. Armspach, M. Cattalini, E. C. Constable, C. E. Housecroft and D. Phillips, *Chem. Commun.*, 1996, 1823; (c) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, J. M. Keith, G. R. Baker and G. H. Escamilla, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 666; (d) C. E. Housecroft, *Angew.*

- Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 2717; (e) M. C. Parrott, E. B. Marchington, J. F. Valliant and A. J. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 12081.
- 10 (a) R. Núñez, A. González, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 231; (b) R. Núñez, A. González-Campo, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *Organometallics*, 2005, **24**, 6351; (c) R. Núñez, A. González-Campo, A. Laromaine, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs and C. Viñas, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 4549; (d) A. González-Campo, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Macromolecules*, 2007, **40**, 5644; (e) A. González-Campo, E. J. Juárez-Pérez, C. Viñas, B. Boury, R. Kivekäs, R. Sillanpää and R. Núñez, *Macromolecules*, 2008, **41**, 8458.
- 11 (a) M. W. Renner, M. W. Miura, M. W. Easson and M. G. H. Vicente, *Anti-Cancer Agents Med. Chem.*, 2006, **6**, 145; (b) M. Ratajski, J. Osterloh and D. Gabel, *Anti-Cancer Agents Med. Chem.*, 2006, **6**, 159; (c) V. Gottumukkala, O. Ongayi, D. G. Baker, L. G. Lomax and M. G. H. Vicente, *Bioorg. Med. Chem.*, 2006, **14**, 1871.
- 12 I. V. Glukov, K. A. Lyssenko, A. A. Korlyukov and M. Y. Antipin, *Faraday Discuss.*, 2007, **40**, 5628.
- 13 (a) R. Kivekäs, R. Sillanpää, F. Teixidor, C. Viñas and R. Núñez, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1994, **C50**, 2027; (b) R. Kivekäs, R. Sillanpää, F. Teixidor, C. Viñas, R. Núñez and M. Abad, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1995, **C51**, 1864; (c) J. Llop, C. Viñas, J. M. Oliva, F. Teixidor, M. A. Flores, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **657**, 232; (d) J. Llop, C. Viñas, F. Teixidor, L. Victori, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Organometallics*, 2001, **20**, 4024.
- 14 (a) B. P. Dash, R. Satapathy, J. A. Maguire and N. S. Hosmane, *Chem. Commun.*, 2009, 3267; (b) B. P. Dash, R. Satapathy, E. R. Gaillsard, J. A. Maguire and N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6578.
- 15 (a) K. Kokado and Y. Chujo, *Macromolecules*, 2009, **42**, 1418; (b) K. Kokado, Y. Tokoro and Y. Chujo, *Macromolecules*, 2009, **42**, 9238; (c) K. Kokado, A. Nagai and Y. Chujo, *Macromolecules*, 2010, **43**, 6463.
- 16 (a) Y. C. Simon, J. J. Peterson, C. Mangold, K. R. Carter and E. B. Coughlin, *Macromolecules*, 2009, **42**, 512; (b) J. J. Peterson, M. Werre, Y. C. Simon, E. B. Coughlin and K. R. Carter, *Macromolecules*, 2009, **42**, 8594.
- 17 (a) K. Kokado and Y. Chujo, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 316; (b) K. Kokado and Y. Chujo, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 1919.
- 18 F. Lerouge, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez, A. Abreu, E. Xochitiotzi, R. Santillan and N. Farfán, *Dalton Trans.*, 2007, 1898.
- 19 (a) T. K. Vinod and H. Hart, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 5630; (b) P. Rajakumar, M. Dhanasekaran, S. Selvanayagam, V. Rajakannan, D. Velmurugan and K. Ravikumar, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 995.
- 20 J. A. Muñoz, L. Escriche, J. Casabó, C. Pérez-Jiménez, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Inorg. Chim. Acta*, 1997, **257**, 99.
- 21 (a) G. Barberà, C. Viñas, F. Teixidor, G. M. Rosair and A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 3647; (b) G. Barberà, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää and R. Kivekäs, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 1511; (c) A. S. Batsanov, M. A. Fox, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, R. Kivekäs, A. Laromaine, R. Sillanpää, C. Viñas and K. Wade, *Dalton Trans.*, 2004, 3822; (d) J. G. Planas, C. Viñas, F. Teixidor, A. Comas-Vives, G. Ujaque, A. Lledós, M. E. Light and M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 15976; (e) A. V. Puga, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, C. Viñas, M. Arca and G. Barberà, *Chem.–Eur. J.*, 2009, **15**, 9755; (f) A. V. Puga, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs and C. Viñas, *Chem.–Eur. J.*, 2009, **15**, 9764; (g) J. Dou, F. Su, Y. Nie, D. Li and D. Wang, *Dalton Trans.*, 2008, 4152; (h) E. J. Juárez-Pérez, R. Núñez, C. Viñas, R. Sillanpää and F. Teixidor, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, **16**, 2385.
- 22 (a) B. Valeur, *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001; (b) J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer Science, Business Media LLC, Third Edition, 2006.
- 23 (a) G. M. Sheldrick, SADABS, University, of Göttingen, Germany, 2002; (b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **A64**, 112.

Synthesis and Characterization of New Fluorescent Styrene-Containing Carborane Derivatives: The Singular Quenching Role of a Phenyl Substituent

Albert Ferrer-Ugalde,^[a] Emilio José Juárez-Pérez,^[a] Francesc Teixidor,^[a] Clara Viñas,^[a] Reijo Sillanpää,^[b] Ezequiel Pérez-Inestrosa,^[c] and Rosario Núñez^{*,[a]}

Abstract: A set of neutral and anionic carborane derivatives in which the styrenyl fragment is introduced as a fluorophore group has been successfully synthesized and characterized. The reaction of the monolithium salts of 1-Ph-1,2-C₂B₁₀H₁₁, 1-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₁ and 1,2-C₂B₁₀H₁₂ with one equivalent of 4-vinylbenzyl chloride leads to the formation of compounds **1–3**, whereas the reaction of the dilithium salt of 1,2-C₂B₁₀H₁₂ with two equivalents of 4-vinylbenzyl chloride gives disubstituted compound **4**. The *closo* clusters were degraded using the classical method,

KOH in EtOH, to afford the corresponding *nido* species, which were isolated as tetramethylammonium salts. The crystal structure of the four *closo* compounds **1–4** were analyzed by X-ray diffraction. All compounds, except **1**, display emission properties, with quantum yields dependent on the nature of the cluster (*closo* or *nido*)

Keywords: carboranes • cluster compounds • density functional calculations • photoluminescence • styrene

and the substituent on the second C_{cluster} atom. In general, *closo* compounds **2–4** exhibit high fluorescence emission, whereas the presence of a *nido* cluster produces a decrease of the emission intensity. The presence of a phenyl group bonded to the C_{cluster} results in an excellent electron-acceptor unit that produces a quenching of the fluorescence. DFT calculations have confirmed the charge-separation state in **1** to explain the quenching of the fluorescence and the key role of the carboranyl fragment in this luminescent process.

Introduction

ortho-Carborane derivatives have attracted considerable attention because of their exceptional properties,^[1,2] such as low nucleophilicity; photochemical and thermal stability;^[3] electron-withdrawing properties;^[4] and low toxicity in biological systems.^[5] These properties have made them suitable for potential application in the fields of catalysis,^[6] material science such as heat-stable polymer or hybrid materials,^[7] and especially in medicine.^[8] Due to the versatility of *o*-carboranes to be chemically modified,^[1c,9] they have been an ideal group for the preparation of stable, agile, and suitable

building blocks that can be subsequently attached to a molecule, such as star-shaped systems;^[10] dendrons and dendrimers;^[11,12] or porphyrins.^[13] In addition, it is also possible to achieve the partial degradation of the *closo* clusters to obtain the corresponding *nido*-carborane derivatives, thereby transforming neutral molecules into anionic systems. During the last few years, the search for new photoluminescent systems has attracted the interest of many scientists due to their potential applications as light-emitting diodes, semiconductor lasers or fluorescence sensors, among others.^[14] In this field, the number of fluorescent materials prepared that incorporate the *o*-carborane cluster has also increased considerably over the past decade. To our knowledge, the first example of fluorescent molecules bearing *o*-carboranyl fragments was reported by our group in 2007.^[15] Therein, we described the synthesis of high-boron-content neutral and anionic carboranyl-functionalized aryl ether derivatives that exhibited fluorescence emission in different solvents at room temperature. We proposed that specific interactions between the organic substituents and the cluster induce changes in the electronic structure of the molecule, which induces the luminiscence. Later, other systems such as star-shaped molecules,^[16] π -conjugated organic systems^[17] and polymers^[18,19] that contain *o*-carborane within their structures were also described, and the influence of the cluster on the emission properties was studied. Pursuing our work on the preparation and photoluminescent properties of carboranyl-containing derivatives, we report herein the preparation of a new set of compounds, in which phenyl-*o*-

[a] A. Ferrer-Ugalde, Dr. E. J. Juárez-Pérez, Prof. Dr. F. Teixidor, Prof. Dr. C. Viñas, Dr. R. Núñez
Institut de Ciencia de Materials de Barcelona (CSIC)
Campus de la UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona (Spain)
Fax: (+34) 93-5805729
E-mail: rosario@icmab.es

[b] Prof. Dr. R. Sillanpää
Department of Chemistry, University of Jyväskylä
40014 Jyväskylä (Finland)

[c] Prof. Dr. E. Pérez-Inestrosa
Department of Organic Chemistry, Faculty of Sciences
University of Málaga, Málaga (Spain)

[*] Albert Ferrer-Ugalde is enrolled in the UAB PhD program.

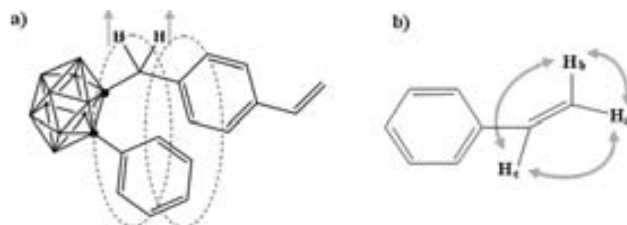
Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201101881>.

carborane, methyl-*o*-carborane, and *o*-carborane units have been linked to styrene by means of a methylene spacer. The partial degradation of the *closo* compounds to *nido* species has been carried out. The crystal structure of all *closo*-carborane derivatives has been analyzed by X-ray diffraction. A comparative study of the photoluminescent properties for all compounds has been carried out and the influence of the substituent attached to the second C_{cluster} atom (H, Me, Ph, CH₂R) has been investigated. Of note is the singular behavior of Ph as the C_{cluster} substituent in one of the styrene-containing carboranes.

Results and Discussion

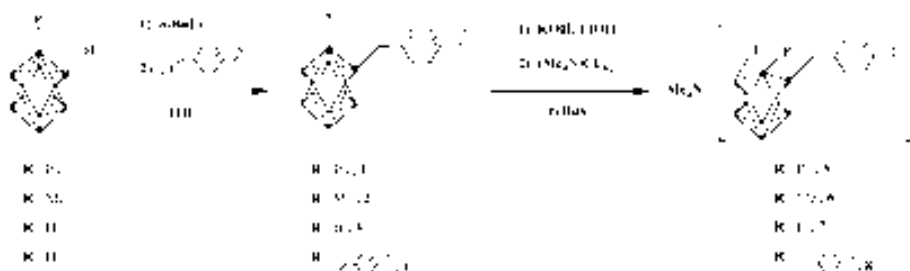
Synthesis and characterization of compounds 1–8: The synthesis of the mono- and disubstituted carborane derivatives has been achieved by nucleophilic substitution at the C_{cluster} atoms (C_c). The protons bonded to the C_c atoms are more acidic than those bonded to B atoms, and can be easily removed by *n*BuLi. The reaction of the monolithium salts of 1-Ph-1,2-C₂B₁₀H₁₁, 1-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₁ and 1,2-C₂B₁₀H₁₂ with one equivalent of 4-vinylbenzyl chloride in THF at 0 °C leads to the formation of compounds 1–3 in 76, 84 and 55 % yield, respectively. In a similar manner, the reaction of the dilithium salt of 1,2-C₂B₁₀H₁₂ with two equivalents of 4-vinylbenzyl chloride in Et₂O gives disubstituted compound 4 in 40 % yield (Scheme 1). The partial degradation reaction of compounds 1–4 was achieved by nucleophilic attack of the EtO[−] ion on the clusters to produce the corresponding anionic *nido* species as their potassium salts that are soluble in water (Scheme 1). Compounds 5–8 were isolated as tetramethylammonium salts in very high yield of around 90 % in all cases. The structures of 1–8 were established on the basis of IR spectroscopy; ¹H, ¹³C, and ¹¹B NMR spectroscopy; UV/Vis spectroscopy; elemental analysis; MALDI-TOF MS; and 1–4 were additionally confirmed by X-ray diffraction analysis. The IR spectra of 1–4 present typical ν(B–H) strong bands for *closo* clusters between 2554 and 2584 cm^{−1}. For anionic 5–8, the ν(B–H) band appears around 2513–2534 cm^{−1} due to the presence of *nido* clusters. For 3, a typical ν(C_c–H) band is observed at 3063 cm^{−1}. For 1–8, a band around 1625 cm^{−1} corresponding to ν(C=C) from the vinyl function is also observed. The ¹H NMR spectra of compounds 1–4 show a singlet in the region δ = 3.08 to 3.62 ppm,

which is attributed to the CH₂ protons bonded to C_c (see Table S1 in Supporting Information). The C_c–CH₂ resonance for 1 appears at a higher field than that of 2–4 due to the influence of the ring electronic currents with these protons that provides σ–π interactions, as has been observed in previous work (Scheme 2).^[20, 12a,b] After degradation, this singlet



Scheme 2. Graphical representation of compound 1.

appears at lower frequencies, between δ = 2.82 and 3.09 ppm, for the anionic 5, 6, and 8 (Table S1 in the Supporting Information), which is caused by the electron-donating character of the *nido* clusters with respect to the electron-withdrawing effect of the *closo*-carborane clusters.^[4, 21] Nevertheless, a rather different ¹H NMR spectrum was exhibited by the monosubstituted 7, in which two doublets at δ = 2.74 and 3.03 ppm due to the C_c–CH₂ were observed, which indicated that each proton is magnetically different from the other; their coupling constant is *J* = 15 Hz. This has been confirmed by a 2D heteronuclear correlation ¹H, ¹³C NMR (HETCOR) spectrum (see Figure S1 and discussion in the Supporting Information). For all compounds, the vinyl protons appear in the region δ = 5.08–6.73 ppm and form a set of three resonances: one doublet between δ = 5.11 and 5.30 ppm attributed to H_a, situated in a *cis* position with respect to H_c (*J*(H,H) = 11 Hz), one doublet between δ = 5.66 and 5.78 ppm due to H_b, that is in a *trans* position with respect to H_c (*J*(H,H) = 17.5 Hz) and a doublet of doublets near the aromatic protons assigned to H_c (Scheme 2b). One additional resonance at higher field, around δ = −2.20 ppm was also observed for *nido* compounds 5–8. The ¹³C NMR spectra show one resonance in the region δ = 40.68 and 45.11 ppm attributed to the C_c–CH₂ and two signals due to the vinyl function, one in the range δ = 111.35 to 111.80 ppm and the second one between δ = 136.10 and 137.18 ppm (Table S2 in the Supporting Information). The ¹¹B{¹H} NMR resonances for compounds 1–4 appear in the *closo* region,^[22] from δ = −3.0 to −10.0 ppm. In general, all compounds present broad overlapped bands with the pattern 2:8, whereas derivatives of 1-CH₃-1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁ show the pattern 1:1:4:4. Conversely, the ¹¹B resonances of anionic compounds 5–8 appear between δ =



Scheme 1. Synthesis of neutral and anionic compounds.

–7.0 and –34.0 ppm with the patterns 1:1:1:1:3:1:1 for **5**, 1:2:2:1:1:1:1 for **6** and 2:1:2:2:1:1 for **8** due to the presence of *nido*-carborane clusters. Elemental analyses and MALDI-TOF MS have also confirmed the structures of these compounds (see the Experimental Section).

X-ray structures of 1–4: Compounds **1–4** (*closa*) were isolated as single crystals from different solutions (see the Experimental Section), and were suitable for X-ray structural determination. Table S3 in the Supporting Information contains the crystal data of the compounds and the selected bonding parameters are listed in Table S4 in the Supporting Information. The molecular structures are presented in Figures 1 and 2. The crystal structures of all compounds do not reveal any unusual bonding parameters. An interesting point to note is that in the solid state none of the studied compounds revealed any π – π stacking, and the H...H and H... π intermolecular contacts are weak. The supramolecular structure in compounds **2** and **4** is defined by intermolecular interactions:^[23] CH–HB between the organic styrene fragment and a different BH from the cluster (see Figure S2 in the Supporting Information).

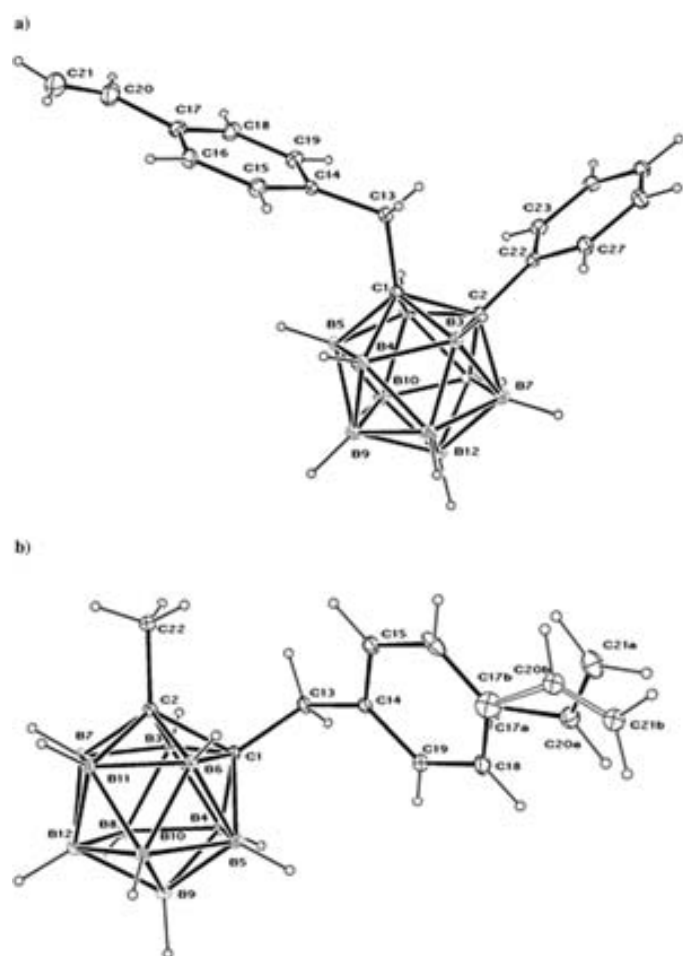


Figure 1. Ortep plot of the solid-state structure of a) **1** and b) **2**.

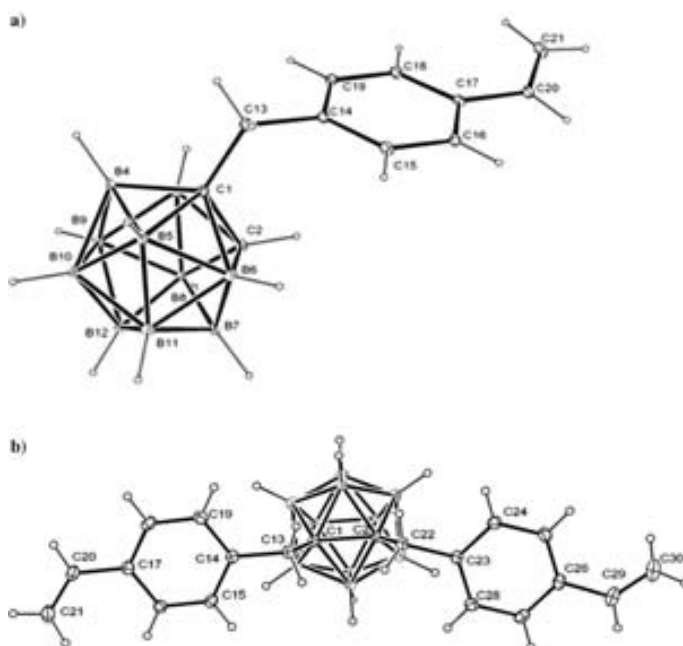


Figure 2. Ortep plot of the solid-state structure of a) **3** and b) **4**.

Photophysical properties: The compounds described above were designed to have two prominent features: a double bond ready for further reactions and fluorescent properties. The UV/Vis absorption spectra, shown in Figure 3, were per-

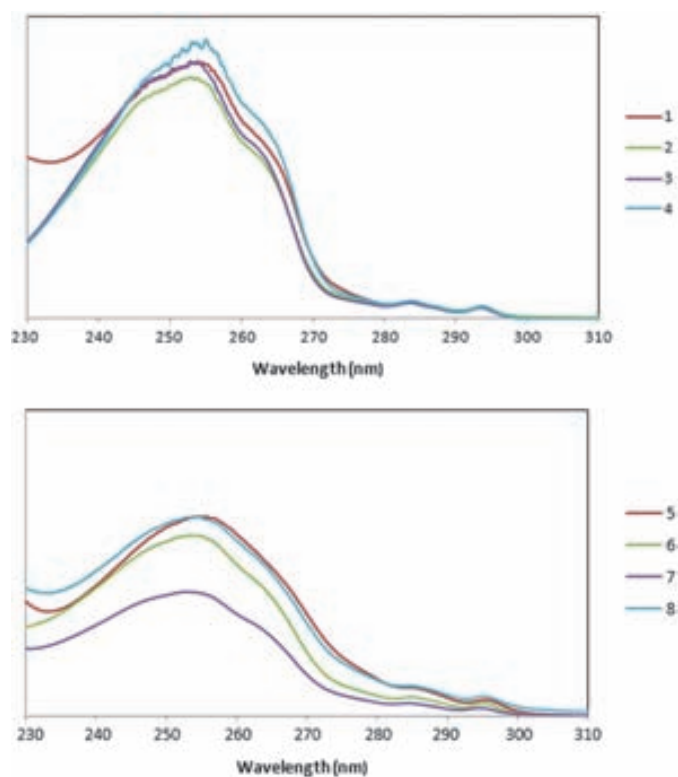


Figure 3. UV/Vis spectra of compounds **1–4** (top) and **5–8** (bottom) at 10^{-4} M in acetonitrile.

formed for 10^{-4} M solutions of **1–8** in acetonitrile. All compounds show strong absorption bands in the UV region near 254 nm, a sharp shoulder band around 265 nm, and two additional weak shoulders at 285 and 295 nm. All these absorptions are associated with the styrene moiety. Neither changes of the substituent at the neighboring $C_{cluster}$ nor modifications in the electronic properties of the cluster (*closo* and *nido*) caused any alteration of the absorption wavelengths, only minor differences in the absorption maximum intensities. This indicates that the absorption spectra are dominated by the styrene chromophore. The fluorescence spectra are represented in Figures 4 and 5. All com-

Table 1. Absorption and emission data of compounds **1–8** in acetonitrile.

Compound	Absorption λ_{max} [nm]	Emission λ_{max} [nm]	Φ_F
1	254	409	0.0036
2	254	312	0.19
3	254	312	0.40
4	254	312	0.052
5	254	313	0.036
6	254	313	0.0098
7	254	313	0.012
8	254	313	0.018

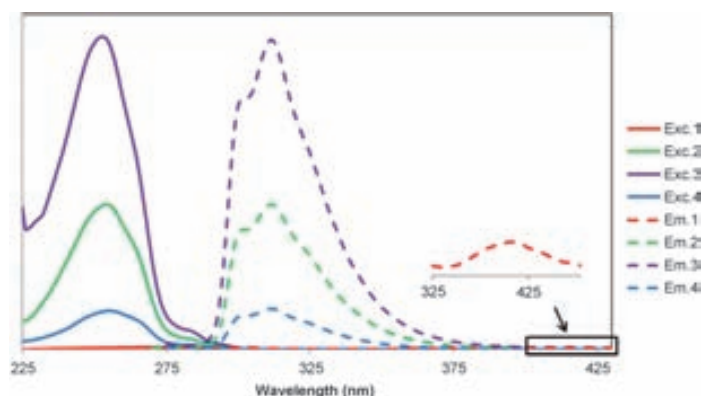


Figure 4. Normalized excitation and emission spectra of *closo* compounds **1–4** in acetonitrile.

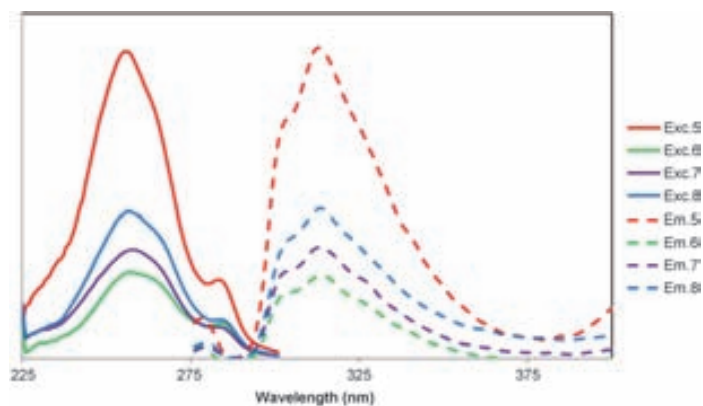
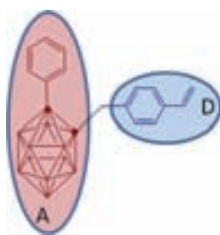


Figure 5. Normalized excitation and emission spectra of *nido* compounds **5–8** in acetonitrile.

pounds but **1** exhibited emission bands centered at 312 nm due to the local emission of the styrene chromophore. The largest fluorescence quantum yields are found for *closo* compounds **2–4** that range from 0.052 to 0.40, whereas *nido* derivatives **5–8** show a fluorescence quantum yield an order of magnitude lower (Φ_F , quinine sulfate in a 0.5 M aqueous solution of H_2SO_4 as a standard; see Table 1). These results are in agreement with previously reported data:^[16b] the presence of the *closo*-carborane cluster enhances the luminescence intensity of a chromophore, whereas a *nido*-carborane

cluster produces the opposite effect. As is usually the case, the excitation spectra of *closo* compounds **2–4** and *nido* derivatives **5–8** resemble their absorption spectra. All systems described here contain a CH_2 spacer linking the *o*-carborane and the fluorophore moieties. This prevents extended π conjugation and π – π stacking, as is demonstrated by the crystal structures. The fluorescence and fluorescence quantum yields of compounds **1–8** definitely prove the influence of the cluster in the photophysical properties of a fluorophore, in this case styrene. Even more, it shows the effect on Φ_F of the substituent on the second $C_{cluster}$. The highest relative quantum yield observed for the *closo* compounds **1–4** corresponds to **3** with a value of 0.40. On the contrary, the presence of the phenyl group in **1** produces a quenching of the fluorescence in the related emission region. Therefore the intensity of the fluorescence for *closo*-carboranes **1–4** follows the order **3** > **2** > **4** > **1**, which is related to the substituent on the neighboring $C_{cluster}$ as $H > Me > CH_2R > Ph$. These results prompted us to gain insight into their origin. The studied systems **1–8** can be viewed as being made of two covalently linked but not conjugated participating subunits: the styrene moiety and the cluster, either *closo* or *nido*. Their absorption spectra are simply the combination of those for the participating subunits. As the cluster is transparent to the UV region, the absorption spectra for **1–8** are largely dominated by the styrene moiety. Therefore these compounds experience no extensive electronic interaction between the constituting subunits. Clearly, the situation is rather different with regard to the electronic emission spectra. In this respect, compound **1** has a completely different behavior from its congeners **2–8**. Surprisingly, no emission at 312 nm was observed, whereas a new emission band red-shifted at 409 nm appeared, which exhibited low fluorescence in solution ($\Phi_F = 0.0036$). As stated before, the absorption spectrum of **1** is in good approximation to the spectrum of the styrene chromophore. However, the excitation spectrum does not correspond with the absorption spectrum; a new band at 274 nm appears that is responsible for the emission at 409 nm. These data could be interpreted as a quenching of the locally excited state of the styrene chromophore that occurs simultaneously with the appearance of a new fluorescent electronically excited state, presumably as a result of an extremely rapid charge-transfer process from the emissive S1 state of the styrenyl, as electron donor (D), to the phenylcarborane unit, as electron acceptor (A;



Scheme 3. Representation of the electron donor (D) and electron acceptor (A) subunits in compound **1**.

Scheme 3). It should be noted that the intramolecular separation, a methylene bridge, is not too large. As deduced from the excited spectrum of compound **1**, there is a strong interaction between the styrene (D) and phenyl-*closo*-carborane (A) moieties in the excited state, whereas there is little electronic interaction in the ground state (weak electronic coupling). For the following discussion, we will omit compound **4** because it has

two equivalent chromophores, and will restrict it to only **1–3** that allow for a donor and an acceptor subunit. Compounds **1–3** share in their structures the same donor unit—the styrene moiety—and the carboranyl fragment with the methylene spacer. The main difference in compounds **1–3** is the substituent on the second cluster carbon: –Ph in **1**, –Me in **2**, or –H in **3**. In a first approximation, –H can be considered electronically similar to a –Me group, and far from a –Ph substituent. Therefore the large fluorescent differences found between **1** and **2/3** have to be mainly attributed to the oxidative ability of phenyl tuned by the carboranyl fragment that has electron-withdrawing capacity. The ability of the phenyl bonded to the *closo*-carborane to act as electron acceptor is clearly deduced from its cyclic voltammetry study. When the cyclic voltammograms of unsubstituted **3** and the phenyl-substituted *closo*-**1** (Figure 6) are compared, it is easy to see a decrease of the reduction potential in the latter of 0.9 V. As can be inferred from the Rehm–Weller equation,^[24] the reduction potential of the acceptor is unfavorable for **2/3** (the ΔG factor thus being less favorable) compared with phenyl-substituted **1**. This implies that a typical oxidative electron transfer is much easier in **1** than in **2** or **3**.

From the data above, it clearly follows that quenching of the styrene fluorescence occurs only in *closo*-**1**. Intramolecular electron transfer is assumed to provide the additional decay channel responsible for this quenching. The occurrence of intramolecular electron transfer as a quenching mechanism is clearly supported by the appearance of a long-wavelength fluorescence at 410 nm that can be ascribed to radiative deactivation of the charge-transfer state populated upon the electron transfer.

Theoretical interpretation: The experiments described above have shown that highly similar molecules, **1** and **2/3** display highly different fluorescent properties. The plausible explanation is that these differences are due to the dissimilar subunit in **1–3**. This subunit is the substituent on the second C_{cluster} atom; we have taken as the first cluster carbon the one that holds the 4-vinylbenzyl subunit that is common in all of them. The substituents on the second cluster carbon are –Ph (**1**), –CH₃ (**2**), and –H (**3**). The cyclic voltammetry has evidenced the less cathodic reduction potential for **1** than **3**. This is clearly attributed to the phenyl

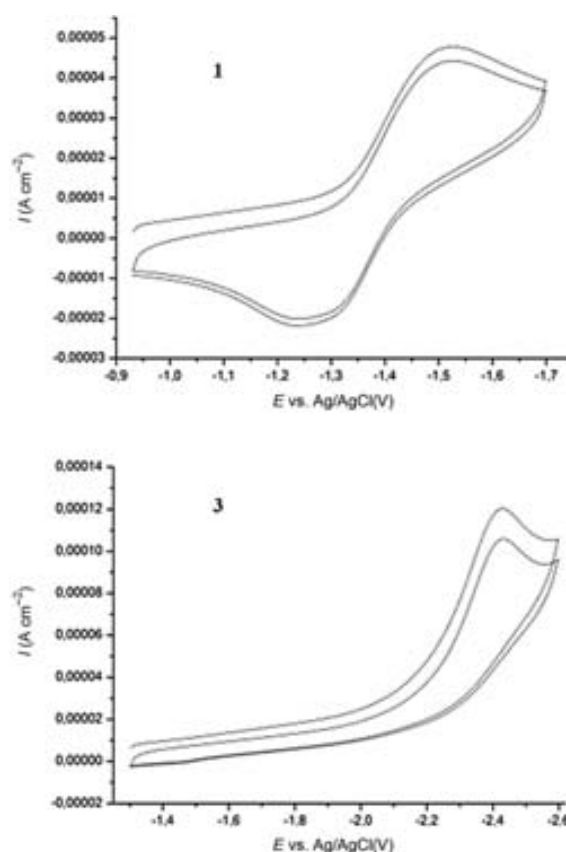


Figure 6. Cyclic voltammetry of a) compound **1** and b) compound **3** at 200 mV s^{–1} in acetonitrile.

ring in **1**. Interestingly, **1** produces fluorescence quenching. A straightforward interpretation of this phenomenon is that electron transfer leading to a charge-separation state has occurred in **1** but not in **2** or **3**. This charge-separation state has been facilitated by the electron-withdrawing capacity of the carboranyl fragment that expectedly lowers the energy of the more accessible empty orbitals in the phenyl subunit. Therefore we undertook DFT calculations to see whether 1) the frontier orbitals are located on different parts of the molecule in **1** and on the same part of the molecule in **2** and **3** (see Figure S3 in the Supporting Information), so that quenching could be explained by a charge-separation state; and whether 2) the key role of the carboranyl fragment can be ascertained in this luminescent process. To do so on the ground states of **1–3**, theoretical calculations using the DFT at the B3LYP/6-31G(d)/B3LYP/6-31G(d) level of theory with Gaussian 03^[25] were run. Whenever possible, optimized calculated geometries were compared to experimental ones, and only minor discrepancies were found for the bond lengths. The electronic ground states of **1–3** were studied by examining the molecular orbital energy levels for each compound (Figure S4 in the Supporting Information). The percentage of contributions for each isolated subunit and MO energies are collected in Table 2. Figure 7 shows a plot of the partial density of states (PDOS) spectra^[26] for **1** and **3**, in which the contribution of each molecular subunit to the

Table 2. Energy and composition of the MO levels for compounds **1–4**.

Compound	MO no.	Type	Energy [eV]	MO % contribution		
				phenyl	styrenyl	carboranyl
1	92	L+3	−0.28	4.4	91.6	4.0
	91	L+2	−0.74	90.1	3.2	6.7
	90	L+1	−1.12	10.1	83.8	6.1
	89	LUMO	−1.30	60.0	14.6	25.4
	88	HOMO	−6.22	0.2	97.8	2.0
	87	H−1	−7.04	0.0	98.6	1.4
	86	H−2	−7.35	84.3	1.3	14.4
	85	H−3	−7.43	97.7	0.5	1.8
Compound	MO no.	Type	Energy [eV]	MO % contribution		
				methy	styrenyl	carboranyl
2	76	L+3	0.22	2.7	9.5	87.8
	75	L+2	−0.13	3.4	7.0	89.6
	74	L+1	−0.43	0.9	89.5	9.6
	73	LUMO	−1.23	0.1	97.4	2.5
	72	HOMO	−6.32	0.0	98.0	2.0
	71	H−1	−7.15	0.0	98.5	1.5
	70	H−2	−8.25	0.3	62.5	37.2
	69	H−3	−8.33	0.9	25.8	73.3
Compound	MO no.	Type	Energy [eV]	MO % contribution		
				hydrogen	styrenyl	carboranyl
3	72	L+3	0.14	0.0	9.0	91.0
	71	L+2	−0.09	0.0	3.7	96.3
	70	L+1	−0.61	0.0	96.2	3.8
	69	LUMO	−1.42	0.0	97.5	2.5
	68	HOMO	−6.50	0.1	97.8	2.1
	67	H−1	−7.37	0.0	99.0	1.0
	66	H−2	−8.39	0.2	45.3	54.5
	65	H−3	−8.41	0.0	3.4	96.6
Compound	MO no.	Type	Energy [eV]	MO % contribution		
				styrenyl	styrenyl	carboranyl
4	103	L+3	−0.32	47.9	47.9	4.2
	102	L+2	−0.35	40.0	40.0	20.0
	101	L+1	−1.18	49.0	49.1	1.9
	100	LUMO	−1.19	47.6	47.6	4.8
	99	HOMO	−6.23	48.8	48.8	2.4
	98	H−1	−6.27	49.1	49.1	1.8
	97	H−2	−7.06	48.7	48.7	2.6
	96	H−3	−7.08	49.6	49.6	0.8

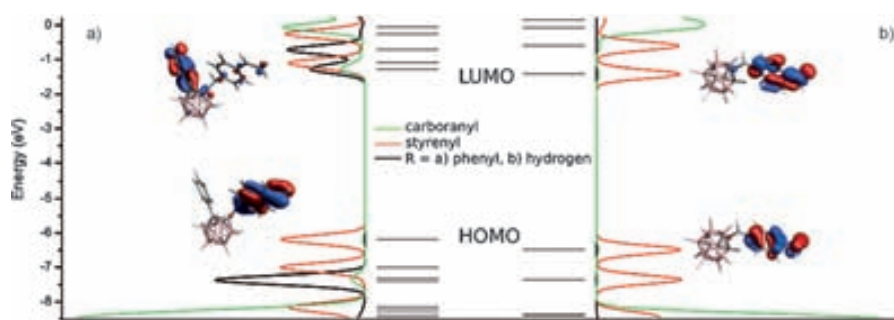


Figure 7. a) PDOS spectra of **1** showing MO contributions of benzyl (black) and styrenyl (red) moieties attached to the carboranyl cluster. b) PDOS spectra of **3** showing contributions of hydrogen (black), styrenyl (red) and carboranyl (green) units. Insets: HOMOs and LUMOs of compounds **1** and **3**.

MOs with energies between −8.5 and 3 eV are represented, along with a 3D contour plot^[27] of the HOMO–LUMO orbitals. In Figure 7, compound **3** was chosen as a representative

case of **2/3** because of their similar PDOS pattern and HOMO and LUMO 3D plots (see Figures S3 and S4 in the Supporting Information). As can be observed, the HOMO of **1–3** is mainly located on the styrenyl moiety, whereas the LUMO of **2/3** is localized at the same region as their HOMO. However, the LUMO in **1** has larger contribution from the phenyl and the carboranyl fragments than from the styrenyl moiety. The contribution of the latter is only 14.6%, whereas the same subunit contributes near 97.5% in the LUMO of **2/3**. The phenyl contribution is logically only available in **1**, but despite the existence of the carboranyl fragment in **1–3**, the latter contributes only 25.4% in the LUMO of **1**; for **2** and **3** its contribution is negligible (Figure 7, Table 2). These studies of the frontier orbital have clearly shown why quenching has been found in **1** and not in **2/3**. Upon the photon excitation the electron is quickly transferred to the phenyl moiety producing a charge-separated state. To answer the second question on the role of the carboranyl subunit in the luminescence process, ground-state calculations for compounds (C₆H₅)CH₂–CH₂–CH₂–(C₆H₄–CH=CH₂) (**9**), (C₆H₅)CH=CH–CH₂–(C₆H₄–CH=CH₂) (**10**) and (C₆H₅)C≡C–CH₂–(C₆H₄–CH=CH₂) (**11**) have been carried out (Figure 8). All these compounds share a common string with **1**: (C₆H₅)–“C–C”–CH₂–(C₆H₄–CH=CH₂), in which the spacer connecting the styrenyl and the phenyl subunits is “C–C–CH₂–”. The degree of C–C insaturation increases from **9** < **10** < **11**. What is the insaturation degree of **1**? This is not a simple question but the formula of **1** is precisely that of **11**, with a “B₁₀H₁₀” bag appended to the formerly, in **11**, ethynyl carbon atoms. For **9** and **11** the HOMO and LUMO orbitals are mainly located on the styrene moiety. The contribution of phenyl in both the HOMO and

LUMO is larger in **10**, in which a double bond between the two fragments is presented. However, none of compounds **9–11** exhibit such dissimilar molecular subunit dependence of their HOMO and LUMO frontier orbitals as that which occurs with **1**. This result confirms the unique key role of the carboranyl fragment in the fluorescence process of **1**.

Conclusion

In summary, a new family of neutral and anionic styrenyl-containing carborane derivatives has been successfully synthesized by using standard conditions. The crystal structures of the four *closo* com-

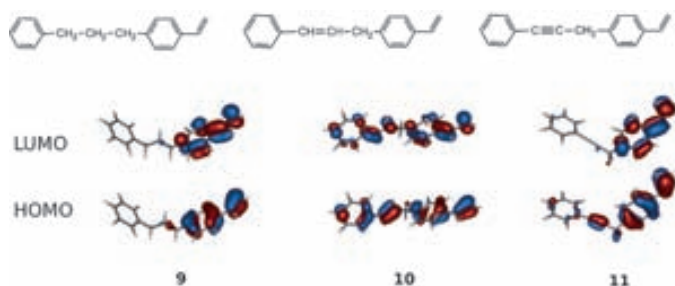


Figure 8. HOMOs and LUMOs of compounds 9–11.

pounds 1–4 indicate that the presence of the cluster prevents π – π stacking. All compounds, except 1, display emission properties with quantum yields that depend on the nature of the cluster (*closo* or *nido*) and the substituent on the second $C_{cluster}$ atom. In general, *closo* compounds 2–4 exhibit high fluorescence emission, and the intensity of the fluorescence follows the order $3 > 2 > 4$; whereas the *nido* cluster produces a decrease of the emission intensity. It is important to note that the introduction of a phenyl group to the electron-withdrawing carboranyl fragment results in an excellent electron-acceptor unit that, being covalently bonded to an electron donor, produces a quenching of the fluorescence. This quenching is the result of an extremely rapid charge-transfer process from the styrene, as electron donor, to the phenylcarborane unit, as electron acceptor, which leads to a charge-separation state that lowers the energy of the more accessible empty orbitals in the phenyl subunit. DFT calculations have confirmed the charge-separation state in 1 to explain the quenching of the fluorescence and the key role of the carboranyl fragment in this luminescent process.

Experimental Section

Instrumentation: Elemental analyses were performed using a Carlo Erba EA1108 microanalyzer. IR spectra were recorded from KBr pellets on a Shimadzu FTIR-8300 spectrophotometer. The 1H (300.13 MHz); ^{11}B (96.29 MHz); and ^{13}C (75.47 MHz) NMR spectra were recorded on a Bruker ARX 300 spectrometer. All NMR spectra were recorded in $CDCl_3$ or CD_3COCD_3 at 25°C. Chemical shift values for ^{11}B NMR spectra were referenced to external $BF_3 \cdot OEt_2$, and those for 1H and ^{13}C NMR were referenced to $SiMe_4$. Chemical shifts are reported in units of parts per million downfield from the reference, and all coupling constants are reported in Hz. MALDI-TOF mass spectra were recorded in the negative-ion mode using a Bruker Biflex MALDI-TOF (N_2 laser; $\lambda_{exc} = 337$ nm (0.5 ns pulses); voltage ion source 20.00 kV (Uis1) and 17.50 kV (Uis2)). UV/Vis spectra were recorded on Shimadzu UV-1700 Pharmaspec spectrophotometer, using 0.1 cm cuvettes. The concentration of the compounds was 10^{-4} mol L^{-1} . The fluorescence emission spectra were recorded in a JASCO FP-750 spectrofluorometer and a FL 920 from Edinburgh Instruments. Samples were prepared in spectroscopic grade solvents and adjusted to a response within the linear range. No fluorescent contaminants were detected on excitation in the wavelength region of experimental interest. Fluorescence quantum yields were determined by comparison with 0.1 M quinine sulfate in 0.05 M sulfuric acid as reference, and corrected for the refractive index of the solvent. Samples were prepared in such a way as to obtain an absorbance of 0.1–0.2 at the excitation wavelength. Cyclic voltammetry measurements were made in

0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate ($TBAPF_6$) electrolyte solutions in acetonitrile. A two-compartment cell equipped with a glassy carbon working electrode, a platinum gauze as counterelectrode and an Ag wire as pseudoreference electrode, properly checked against a ferrocene/ferrocenium couple (Fe/Fe^+) before and after each test, was used. Measurements were made on a BASi C-3 Cell Stand. Data were obtained at a scan rate of 200 $mV s^{-1}$.

Materials: All reactions were performed under an atmosphere of dinitrogen by employing standard Schlenk techniques. THF and Et_2O were purchased from Merck and distilled from sodium benzophenone previously to use. Compounds 1,2-*closo*- $C_2B_{10}H_{12}$, 1-Ph-1,2-*closo*- $C_2B_{10}H_{11}$ and 1-Me-1,2-*closo*- $C_2B_{10}H_{11}$ were supplied by Katchem Ltd. (Prague) and used as received. The 4-vinylbenzyl chloride and $nBuLi$ solution (1.6 M in hexanes) were purchased from Aldrich. The $Cl[NMe_4]$ was purchased from Fluka.

Calculations: Ground-state calculations using DFT at the B3LYP/6-31G(d)/B3LYP/6-31G(d) level of the theory with Gaussian 03^[25] software were carried out for compounds 1–3. PDOS spectra were obtained using GaussSum^[26] and 3D contour plots of the HOMO–LUMO were obtained using Gabedit.^[27]

Synthesis of 1: A solution of $nBuLi$ 1.6 M in hexane (1.5 mL, 2.4 mmol) was added dropwise to a solution of 1- C_6H_5 -1,2- $C_2B_{10}H_{11}$ (0.5 g, 2.3 mmol) in THF (10 mL) at 0°C. The mixture was stirred for 1 h at room temperature, cooled again at 0°C, and [4-($CH=CH$)- C_6H_4 - CH_2]Cl (0.36 mL, 2.3 mmol) was added. The mixture was stirred for 2 h at room temperature and left at reflux overnight. After that, the mixture was cooled down to room temperature, was quenched with H_2O (20 mL), transferred to a separating funnel, and extracted with Et_2O (4×10 mL). The organic layer was dried over $MgSO_4$ and the volatiles were reduced under vacuum. The residue was treated with a mixture of cold $MeOH/H_2O$ (10:1) to obtain 1 as a white solid (0.58 g, 76%). A solution of 1 in hexane gave crystals suitable for X-ray analysis. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): $\delta = 7.72$ (d, $^3J(H,H) = 8$ Hz, 2H; C_6H_5), 7.47–7.60 (m, 3H; C_6H_5), 7.28 (d, $^3J(H,H) = 8$ Hz, 2H; C_6H_4), 6.78 (d, $^3J(H,H) = 8$ Hz, 2H; C_6H_4), 6.67 (dd, $^3J(H,H) = 11$ Hz, $^3J(H,H) = 17.8$ Hz, 1H; $CH=CH_2$), 5.73 (d, $^3J(H,H) = 17.8$ Hz, 1H; $CH=CH_2$), 5.25 (d, $^3J(H,H) = 11$ Hz, 1H; $CH=CH_2$), 3.08 ppm (s, 2H; CH_2); ^{11}B NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): $\delta = 7.72$ (d, $^3J(H,H) = 8$ Hz, 2H; C_6H_5), 7.47–7.60 (m, 3H; C_6H_5), 7.28 (d, $^3J(H,H) = 8$ Hz, 2H; C_6H_4), 6.78 (d, $^3J(H,H) = 8$ Hz, 2H; C_6H_4), 6.67 (dd, $^3J(H,H) = 11$ Hz, $^3J(H,H) = 17.8$ Hz, 1H; $CH=CH_2$), 5.73 (d, $^3J(H,H) = 17.8$ Hz, 1H; $CH=CH_2$), 5.25 (d, $^3J(H,H) = 11$ Hz, 1H; $CH=CH_2$), 3.08 (s, 2H; CH_2), 2.72 (s; B-H), 2.39 (s; B-H), 2.29 (s; B-H), 2.21 ppm (s; B-H); ^{13}C NMR (96 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): $\delta = -2.58$ (d, $^1J(B,H) = 145$ Hz, 2B), -9.14 ppm (d, $^1J(B,H) = 121$ Hz, 8B); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): $\delta = 137.15$ (s; C_6H_4), 136.20 (s; $CH=CH_2$), 134.69 (s; C_6H_4), 131.52 (s; C_6H_5), 130.86 (s; C_6H_5), 130.24 (s; C_6H_4), 129.07 (s; C_6H_5), 126.15 (s; C_6H_4), 114.35 (s; $CH=CH_2$), 83.72 (s; C_6H_5), 82.03 (s; C_6H_5), 40.68 ppm (s; $-CH_2-$); FTIR (KBr): $\tilde{\nu} = 2554$ –2584 (i, B–H str), 1631 cm^{-1} (m, C=C str); MALDI-TOF MS: m/z : 335.23 [$M-H$] $^-$; elemental analysis calcd (%) for $C_{17}H_{24}B_{10}$: C 60.68, H 7.19; found: C 59.77, H 7.02.

Synthesis of 2: The procedure was the same as that for 1, but using a solution of 1- CH_3 -1,2- $C_2B_{10}H_{11}$ (0.5 g, 3.2 mmol) in THF (10 mL) at 0°C, $nBuLi$ 1.6 M in hexane (2.1 mL, 3.3 mmol) and [4-($CH=CH$)- C_6H_4 - CH_2]Cl (0.50 mL, 3.2 mmol). After workup, 2 was obtained as a white solid (0.73 g, 84%). A solution of 2 in hexane gave crystals suitable for X-ray analysis. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): $\delta = 7.40$ (d, $^3J(H,H) = 8$ Hz, 2H; C_6H_4), 7.16 (d, $^3J(H,H) = 8$ Hz, 2H; C_6H_4), 6.72 (dd, $^3J(H,H) = 11$ Hz, $^3J(H,H) = 17.5$ Hz, 1H; $CH=CH_2$), 5.78 (d, $^3J(H,H) = 17.5$ Hz, 1H; $CH=CH_2$), 5.30 (d, $^3J(H,H) = 11$ Hz, 1H; $CH=CH_2$), 3.46 (s, 2H; CH_2), 2.17 ppm (s, 3H; $-CH_3$); ^{11}B NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): $\delta = 7.40$ (d, $^3J(H,H) = 8$ Hz, 2H; C_6H_4), 7.16 (d, $^3J(H,H) = 8$ Hz, 2H; C_6H_4), 6.72 (dd, $^3J(H,H) = 11$ Hz, $^3J(H,H) = 17.5$ Hz, 1H; $CH=CH_2$), 5.78 (d, $^3J(H,H) = 17.5$ Hz, 1H; $CH=CH_2$), 5.30 (d, $^3J(H,H) = 11$ Hz, 1H; $CH=CH_2$), 3.46 (s, 2H; CH_2), 2.28 (s; B-H), 2.21 (s; B-H), 2.18 (s; B-H), 2.17 (s, 3H; $-CH_3$), 2.08 ppm (s; B-H); ^{13}C NMR (96 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): $\delta = -2.91$ (d, $^1J(B,H) = 148$ Hz, 1B), -4.46 (d, $^1J(B,H) = 148$ Hz, 1B), -8.90 (d, 4B), -9.60 ppm (d, $^1J(B,H) = 134$ Hz,

4B); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 137.38 (s; C_6H_4), 136.16 (s; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.47 (s; C_6H_4), 130.53 (s; C_6H_4), 126.40 (s; C_6H_4), 114.57 (s; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 74.88 (s; C_6H_5), 40.96 (s; $-\text{CH}_2-$), 23.69 ppm (s; $-\text{CH}_3$); FTIR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2569–2607 (i, B–H str), 1627 cm^{-1} (m, C=C str); MALDI-TOF MS: m/z : 273.19 $[\text{M}-\text{H}]^-$; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{B}_{10}$: C 52.52, H 8.08; found: C 53.03, H 8.45.

Synthesis of 3: The procedure was the same as that for **1**, but using a solution of 1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (0.25 g, 1.7 mmol) in 1,2-dimethoxyethane (DME; 8 mL) at 0 °C, $n\text{BuLi}$ 1.6 M in hexane (1.1 mL, 1.7 mmol) and $[\text{4}-(\text{CH}_2=\text{CH})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2]\text{Cl}$ (0.25 mL, 1.7 mmol). After workup, **3** was obtained as a white solid (0.25 g, 55 %). A solution of **3** in methanol/water (5:1) gave crystals suitable for X-ray analysis. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.42 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8 Hz, 2H; C_6H_4), 7.12 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8 Hz, 2H; C_6H_4), 6.73 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 18 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.80 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 18 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.33 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.53 (s, 2H; CH_2), 3.25 ppm (brs, 1H; $-\text{C}-\text{CH}$); $^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.42 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8 Hz, 2H; C_6H_4), 7.12 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8 Hz, 2H; C_6H_4), 6.73 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 18 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.80 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 18 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.33 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.53 (s, 2H; CH_2), 3.25 (brs, 1H; $-\text{C}-\text{CH}$), 2.33 (s; B-H), 2.26 (s; B-H), 2.19 (s; B-H), 2.07 ppm (s; B-H); ^{11}B NMR (96 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = -2.60 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 149 Hz, 1B), -5.75 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 149 Hz, 1B), -9.17 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 149 Hz, 2B), -10.88 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 186 Hz, 2B), -13.18 ppm (d, $^1J(\text{B,H})$ = 186 Hz, 4B); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 137.84 (s; C_6H_4), 135.96 (s; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.68 (s; C_6H_4), 130.02 (s; C_6H_4), 126.83 (s; C_6H_4), 114.95 (s; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 74.51 (s; C_6H_5), 59.36 (s; C_6H_5), 43.25 ppm (s; $-\text{CH}_2-$); FTIR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3063 (m, C–H str), 2587 (i, B–H str), 1629 cm^{-1} (m, C=C str); MALDI-TOF MS: m/z : 260.80 $[\text{M}+\text{H}]^+$; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{B}_{10}$: C 50.70, H 7.70; found: C 50.78, H 7.66.

Synthesis of 4: The procedure was the same as that for **1**, but using a solution of 1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ (0.5 g, 3.5 mmol) in Et_2O (10 mL) at 0 °C, $n\text{BuLi}$ 1.6 M in hexane (4.6 mL, 7.1 mmol) and $[\text{4}-(\text{CH}_2=\text{CH})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2]\text{Cl}$ (1.09 mL, 7 mmol). After workup, **4** was obtained as a white solid (0.53 g, 40 %). A solution of **4** in cyclohexane/acetone (4:1) gave crystals suitable for X-ray analysis. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.41 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8 Hz, 2H; C_6H_4), 7.19 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8 Hz, 2H; C_6H_4), 6.73 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 11 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 17.6 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.79 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 17.6 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.30 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 11 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.62 ppm (s, 2H; CH_2); $^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.41 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8 Hz, 2H; C_6H_4), 7.19 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8 Hz, 2H; C_6H_4), 6.73 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 11 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 17.6 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.79 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 17.6 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.30 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 11 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.62 (s, 2H; CH_2), 2.28 (s; B-H), 2.13 (s; B-H), 2.08 ppm (s; B-H); ^{11}B NMR (96 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = -3.12 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 145 Hz, 2B), -8.82 ppm (d, $^1J(\text{B,H})$ = 134 Hz, 8B); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 41.06 (s; $-\text{CH}_2-$), 79.23 (s; C_6H_5), 114.54 (s; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 126.42 (s; C_6H_4), 130.57 (s; C_6H_4), 134.41 (s; C_6H_4), 136.10 (s; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 137.47 ppm (s; C_6H_5); FTIR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2561–2573 (i, B–H str), 1628 cm^{-1} (m, C=C str); MALDI-TOF MS: m/z : 374.24 $[\text{M}-2\text{H}]^-$; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{B}_{10}$: C 63.79, H 7.50; found: C 63.99, H 7.65.

Synthesis of 5: Compound **1** (0.17 g, 0.5 mmol) was added to a solution of KOH (0.26 g, 4.7 mmol) in deoxygenated ethanol (10 mL). The mixture was left at reflux for 6 h. Then the volatiles were evaporated under vacuum and an excess amount of $\text{Cl}[\text{NMe}_4]$ in water was added to obtain a white solid. This was filtered off, washed with water (3 $\times$ 15 mL) and hexane (3 $\times$ 5 mL), and dried under vacuum to obtain **5** as a white solid (0.18 g, 91 %). ^1H NMR (300 MHz, CD_3COCD_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.28 (m, 2H; C_6H_5), 7.14 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 2H; C_6H_4), 7.01 (m, 3H; C_6H_5), 6.88 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 2H; C_6H_4), 6.64 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 10.5 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 17.8 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.66 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 17.8 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.08 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 10.5 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.41 (s, 12H; N- CH_3), 2.82 ppm (s, 2H; CH_2); $^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ NMR (300 MHz, CD_3COCD_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.28 (m, 2H; C_6H_5), 7.14 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 2H; C_6H_4), 7.01 (m, 3H; C_6H_5), 6.88 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 2H; C_6H_4), 6.64 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 10.5 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 17.8 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.66 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 17.8 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.08 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 10.5 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.41 (s, 12H;

N- CH_3), 2.82 (s, 2H; CH_2), 2.20 (s; B-H), 1.60 (s; B-H), 1.41 (s; B-H), 0.72 (s; B-H), 0.26 (s; B-H), -2.11 ppm (s, 1H; B-H-B). ^{11}B NMR (96 MHz, CD_3COCD_3 , 25 °C, TMS): δ = -8.59 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 66 Hz, 1B), -9.23 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 56 Hz, 1B), -13.97 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 158 Hz, 1B), -16.22 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 158 Hz, 1B), -18.16 (m, 3B), -33.71 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 130 Hz, 1B), -36.40 ppm (d, $^1J(\text{B,H})$ = 140 Hz, 1B); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_3COCD_3 , 25 °C, TMS): δ = 142.58 (s; C_6H_4), 137.18 (s; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.25 (s; C_6H_4), 132.22 (s; C_6H_5), 129.58 (s; C_6H_5), 126.60 (s; C_6H_4), 125.24 (s; C_6H_5), 124.86 (s; C_6H_4), 111.39 (s; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 55.14 (s; N- CH_3), 41.89 ppm (s; $-\text{CH}_2-$); FTIR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2513 (i, B–H str), 1625 (m, C=C str), 1481 cm^{-1} (i, N- CH_3 str); MALDI-TOF MS: m/z : 324.50 $[\text{M}-\text{H}]^-$; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{B}_9\text{N}$: C 63.09, H 9.08, N 3.50; found: C 62.73, H 8.86, N 3.49.

Synthesis of 6: The procedure was the same as that for **5**, but using a solution of KOH (0.40 g, 7.1 mmol) in EtOH (10 mL), **2** (0.17 g, 0.7 mmol) and an excess amount of $\text{Cl}[\text{NMe}_4]$ in water to obtain a white solid. This was removed by filtration, washed with water (3 $\times$ 15 mL) and hexane (3 $\times$ 5 mL), and dried under vacuum to obtain **6** as a white solid (0.22 g, 90 %). ^1H NMR (300 MHz, CD_3COCD_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.29 (m, 4H; C_6H_4), 6.71 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 11 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 17.6 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.73 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 17.6 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.13 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 11 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.40 (s, 12H; $(\text{CH}_3)_4$), 3.09 (s, 2H; CH_2), 1.29 ppm (s, 3H; CH_3); $^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ NMR (300 MHz, CD_3COCD_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.29 (m, 4H; C_6H_4), 6.71 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 11 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 17.6 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.73 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 17.6 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.13 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 11 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.40 (s, 12H; $(\text{CH}_3)_4$), 3.09 (s, 2H; CH_2), 2.11 (s; B-H), 1.97 (s; B-H), 1.69 (s; B-H), 1.52 (s; B-H), 1.40 (s; B-H), 1.29 (s; 3H; CH_3), 1.11 (s; B-H), 0.56 (s; B-H), 0.13 (s; B-H), -2.45 ppm (s, 1H; B-H-B); ^{11}B NMR (96 MHz, CD_3COCD_3 , 25 °C, TMS): δ = -7.65 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 118 Hz, 1B), -8.72 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 118 Hz, 2B), -15.04 (m, 2B), -17.87 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 165 Hz, 1B), -18.95 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 120 Hz, 1B), -33.37 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 140 Hz, 1B), -35.80 ppm (d, $^1J(\text{B,H})$ = 140 Hz, 1B); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_3COCD_3 , 25 °C, TMS): δ = 143.64 (s; C_6H_4), 137.05 (s; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.50 (s; C_6H_4), 129.05 (s; C_6H_4), 125.49 (s; C_6H_4), 111.80 (s; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 55.24 (s; $(\text{CH}_3)_4$), 42.02 (s; $-\text{CH}_2-$), 22.25 ppm (s; CH_3); FTIR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2534 (i, B–H str), 1628 (m, C=C str), 1481 cm^{-1} (i, N- CH_3 str); MALDI-TOF MS: m/z : 263.19 $[\text{M}-\text{H}]^-$; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{B}_9\text{N}$: C 56.90, H 10.15, N 4.15; found: C 55.92, H 9.54, N 3.29.

Synthesis of 7: The procedure was the same as that for **5**, but using a solution of KOH (0.10 g, 1.7 mmol) in EtOH (5 mL), **3** (0.05 g, 0.2 mmol) and an excess amount of $\text{Cl}[\text{NMe}_4]$ in cold water to obtain a white solid. This was removed by filtration and washed with water (3 $\times$ 15 mL) and hexane (3 $\times$ 5 mL). Finally, the solid was dissolved in $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ to purify it from residual borates. The solvent was evaporated and dried under vacuum to obtain **7** as a white solid (0.22 g, 90 %). ^1H NMR (300 MHz, CD_3COCD_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.36 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 2H; C_6H_4), 7.23 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 2H; C_6H_4), 6.73 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 18 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.75 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 18 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.16 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.40 (s, 12H; $(\text{CH}_3)_4$), 3.03 (d, $^2J(\text{H,H})$ = 15 Hz, 1H; CH_2), 2.74 (d, $^2J(\text{H,H})$ = 15 Hz, 1H; CH_2), 1.74 ppm (s, 1H; $\text{C}-\text{CH}$); $^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ NMR (300 MHz, CD_3COCD_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.36 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 2H; C_6H_4), 7.23 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 2H; C_6H_4), 6.73 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 18 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.75 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 18 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.16 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.40 (s, 12H; $(\text{CH}_3)_4$), 3.03 (d, $^2J(\text{H,H})$ = 15 Hz, 1H; CH_2), 2.74 (d, $^2J(\text{H,H})$ = 15 Hz, 1H; CH_2), 1.74 (s, 1H; $\text{C}-\text{CH}$), 1.38 (s; B-H), 1.29 (s; B-H), 1.82 (s; B-H), 1.74 (s, 1H; C_6H_5), 1.50 (s; B-H), 1.38 (s; B-H), 1.29 (s; B-H), 1.19 (s; B-H), 0.62 (s; B-H), 0.10 (s; B-H), -2.72 ppm (s, 1H; B-H-B); ^{11}B NMR (96 MHz, CD_3COCD_3 , 25 °C, TMS): δ = -9.35 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 74 Hz, 1B), -10.08 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 78 Hz, 1B), -12.57 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 160 Hz, 1B), -15.27 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 129 Hz, 1B), -18.06 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 140 Hz, 2B), -21.01 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 149 Hz, 1B), -32.49 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 125 Hz, 1B), -35.99 ppm (d, $^1J(\text{B,H})$ = 138 Hz, 1B); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_3COCD_3 , 25 °C, TMS): δ = 143.01 (s; C_6H_4), 137.26 (s; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.65 (s; C_6H_4), 128.86 (s; C_6H_4), 125.71 (s; C_6H_4), 111.99 (s; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 55.21 (s; $(\text{CH}_3)_4$), 45.20 (s; C_6H_5), 45.11 ppm (s; $-\text{CH}_2-$); FTIR (KBr): 3031 (w, C–H str), 2518 (s, B–H str), 1627 (w, C=C str), 1481 cm^{-1} (m, N- CH_3 str); MALDI-TOF MS: m/z :

249.69 [M]⁺; elemental analysis calcd (%) for C₁₅H₃₂B₉N₄[(CH₃)₂CO]: C 58.32, H 10.15, N 2.52; found: C 58.72, H 9.75, N 2.55.

Synthesis of 8: The procedure was the same as that for **5**, but using a solution of KOH (0.20 g, 3.5 mmol) in EtOH (10 mL), **4** (0.20 g, 0.4 mmol) and an excess amount of Cl[NMe₄] to obtain a white solid. This was removed by filtration, washed with water (3 × 15 mL) and hexane (3 × 5 mL), and dried under vacuum to obtain **8** as a white solid (0.20 g, 87%). ¹H NMR (300 MHz, CD₃COCD₃, 25 °C, TMS): δ = 7.27 (d, 2H; C₆H₄), 7.17 (d, 2H; C₆H₄), 6.68 (dd, ³J(H,H) = 10.8 Hz, ³J(H,H) = 17.7 Hz, 1H; CH=CH₂), 5.70 (d, ³J(H,H) = 17.7 Hz, 1H; CH=CH₂), 5.11 (d, ³J(H,H) = 10.8 Hz, 1H; CH=CH₂), 3.32 (s, 12H; N-CH₃), 2.89 ppm (s, 2H; CH₂); ¹H{¹¹B} NMR (300 MHz, CD₃COCD₃, 25 °C, TMS): δ = 7.27 (d, 2H; C₆H₄), 7.17 (d, 2H; C₆H₄), 6.68 (dd, ³J(H,H) = 10.8 Hz, ³J(H,H) = 17.7 Hz, 1H; CH=CH₂), 5.70 (d, ³J(H,H) = 17.7 Hz, 1H; CH=CH₂), 5.11 (d, ³J(H,H) = 10.8 Hz, 1H; CH=CH₂), 3.32 (s, 12H; N-CH₃), 2.89 (s, 2H; CH₂), 1.82 (s; B-H), 1.35 (s; B-H), 1.26 (s; B-H), 0.57 (s; B-H), 0.18 (s; B-H), -2.51 ppm (s, 1H; B-H-B); ¹¹B NMR (96 MHz, CD₃COCD₃, 25 °C, TMS): δ = -9.19 (d, ¹J(B,H) = 131 Hz, 2B), -10.67 (d, ¹J(B,H) = 149 Hz, 1B), -17.27 (d, ¹J(B,H) = 120 Hz, 2B), -18.38 (m, ¹J(B,H) = 127 Hz, 2B), -33.71 (d, ¹J(B,H) = 84 Hz, 1B), -36.40 ppm (d, ¹J(B,H) = 136 Hz, 1B); ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃COCD₃, 25 °C, TMS): δ = 142.73 (s; C₆H₄), 137.11 (s; CH=CH₂), 134.57 (s; C₆H₄), 129.72 (s; C₆H₄), 125.27 (s; C₆H₄), 111.68 (s; CH=CH₂), 55.19 (s; (CH₃)₄), 41.40 ppm (s; -CH₂-); FTIR (KBr): ν̄ = 2515 (i, B-H str), 1628 (m, C=C str), 1481 cm⁻¹ (i, N-CH₃ str); MALDI-TOF MS: m/z: 366.06 [M+H]⁺; elemental analysis calcd (%) for C₂₄H₄₀B₉N: C 65.68, H 8.96, N 3.19; found: C 65.47, H 9.30, N 3.21.

X-ray structure determinations of 1–4: Single-crystal data collections for **1** and **2** were performed at 173 K and for **3** and **4** on a Enraf Nonius KapapCCD diffractometer at 123 K with graphite-monochromatized MoK_α radiation (λ = 0.71073 Å). Crystallographic data are presented in Table S4 in the Supporting Information. The structures were solved by direct methods and refined on F² by the SHELX-97 program.^[28] For each structure, the carbon and boron atoms could be reliably distinguished. For **1**, **3**, and **4**, non-hydrogen atoms were refined with anisotropic thermal displacement parameters and hydrogen atoms were treated as riding atoms using the SHELX-97 default parameters. In **2** the vinyl group was disordered in a 3:1 ratio. The heavy atoms of the main component (75%) were refined anisotropically and the atoms of the minor component (20%) isotropically. The hydrogen atoms were treated as riding atoms using the SHELX-97 default parameters. CCDC-830362, CCDC-830363, CCDC-830364, and CCDC-830365 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.

Acknowledgements

This work has been supported by Generalitat de Catalunya (2009/SGR/00279), Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2010-16237). A.F.-U. thanks the AGAUR (Generalitat de Catalunya) for an FI grant. Theoretical calculations have been achieved using computers from the Centro Técnico de Informática del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CTI-CSIC) and the Centre de Serveis Científics i Acadèmics de Catalunya (CESCA).

- [1] a) R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, **1970**, p. 54; b) M. F. Hawthorne in *Advances in Boron Chemistry* (Ed.: W. Siebert), Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **1997**, p. 261; c) F. Teixidor, C. Viñas in *Science of Synthesis: Houben–Weyl Methods of Molecular Transformations, Vol. 6* (Eds.: D. E. Kaufmann, D. S. Matteson), Thieme, Stuttgart, **2005**, p. 1235; d) F. Teixidor, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1587.
- [2] a) V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 209; b) J. Plešek, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 269.

- [3] a) M. K. Kolel-Veetil, T. M. Keller, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, 44, 147; b) A. González-Campo, R. Núñez, C. Viñas, B. Boury, *New J. Chem.* **2006**, 30, 546; c) A. González-Campo, R. Núñez, F. Teixidor, B. Boury, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4344.
- [4] a) F. Teixidor, R. Núñez, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4290; b) R. Núñez, P. Farràs, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1292; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1270; c) R. Núñez, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, C. Viñas, *Dalton Trans.* **2008**, 1471.
- [5] a) P. Cigler, M. Kozisek, P. Rezacová, J. Brynda, Z. Otwinowski, J. Pokorný, J. Plešek, B. Grüner, L. Dolecková-Maresová, M. Máša, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 15394; b) R. Julius, O. Farha, J. Chiang, L. Perry, M. F. Hawthorne, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 4808.
- [6] a) M. F. Hawthorne in *Advances in Boron and the Boranes* (Eds.: J. F. Liebman, A. Grenberg, R. S. Williams), Wiley-VCH, New York, **1988**, p. 225, and references therein; b) F. Teixidor, M. A. Flores, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2251; c) A. Felekidis, M. Goblet-Stachow, J. F. Liegeois, B. Pirotte, J. Delarge, A. Demonceau, M. Fontaine, A. F. Nöels, I. T. Chizvinsky, T. V. Zinevich, V. I. Bregadze, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 536–537, 405; d) F. Teixidor, M. A. Flores, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1963; e) O. Tutusaus, S. Delfosse, A. Demonceau, A. F. Nöels, C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 983; f) Z. Xie, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 1; g) O. Tutusaus, S. Delfosse, F. Simal, A. Demonceau, A. F. Nöels, R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 5, 941; h) O. Tutusaus, C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, A. Demonceau, S. Delfosse, A. F. Nöels, I. Mata, E. Molins, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11830; i) F. Teixidor, C. Viñas, A. Demonceau, R. Núñez, *Pure Appl. Chem.* **2003**, 75, 1305.
- [7] a) S. Y. Lu, I. Hamerton, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 1661; b) C. Masalles, J. Llop, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 826; c) S. Gentil, E. Crespo, I. Rojo, A. Friang, C. Viñas, F. Teixidor, B. Grüner, D. Gabel, *Polymer* **2005**, 46, 12218; d) A. Errachid, D. Caballero, E. Crespo, F. Bessueille, M. Pla-Roca, C. A. Mills, F. Teixidor, J. Samitier, *Nanotechnology* **2007**, 18, 485301; e) J. N. Hohman, P. Zhang, E. I. Morin, P. Han, M. Kim, A. R. Kurland, D. Mcclanahan, V. P. Balema, P. S. Weiss, *ACS Nano* **2009**, 3, 527; f) S. N. Yannopoulos, G. D. Zouganelis, S. Nurmohamed, J. R. Smith, N. Bouropoulos, G. Calabrese, D. G. Fatouros, J. Tsibouklis, *Nanotechnology* **2010**, 21, 085101.
- [8] For reviews see: a) M. F. Hawthorne, A. Maderna, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3421; b) Z. Yinghuai, K. Cheng Yan, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Curr. Chem. Biol.* **2007**, 1, 141; c) I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1433; d) R. Satapathy, B. P. Dash, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2010**, 75, 995.
- [9] J. F. Valliant, K. J. Guenther, A. S. King, P. Morel, P. Schaffer, O. O. Sogbein, K. A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 232, 173.
- [10] a) R. Núñez, A. González-Campo, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Org. Lett.* **2005**, 7, 231; b) B. P. Dash, R. Satapathy, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2247; c) N. S. Hosmane, Z. Yinghuai, J. A. Maguire, W. Kaim, M. Takagaki, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1690.
- [11] a) B. Qualmann, M. M. Kessels, H. J. Musiol, W. D. Sierralta, P. W. Jungblut, L. Moroder, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 970; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 909; b) D. Armspach, M. Cattalini, E. C. Constable, C. E. Housecroft, D. Phillips, *Chem. Commun.* **1996**, 1823; c) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, J. M. Keith, G. R. Baker, G. H. Escamilla, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 666; d) C. E. Housecroft, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2883; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2717; e) M. C. Parrott, E. B. Marchington, J. F. Valliant, A. J. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12081–12089.
- [12] a) R. Núñez, A. González-Campo, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Organometallics* **2005**, 24, 6351; b) R. Núñez, A.

- González-Campo, A. Laromaine, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, C. Viñas, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4549; c) A. González-Campo, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Macromolecules* **2007**, *40*, 5644; d) A. González-Campo, E. J. Juárez-Pérez, C. Viñas, B. Boury, R. Kivekäs, R. Sillanpää, R. Núñez, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8458; e) E. J. Juárez-Pérez, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez, *Organometallics* **2009**, *28*, 5550; f) E. J. Juárez-Pérez, C. Viñas, F. Teixidor, R. Santillan, N. Farfán, A. Abreu, R. Yépez, R. Núñez, *Macromolecules* **2010**, *43*, 150.
- [13] a) M. W. Renner, M. Miura, M. W. Easson, M. G. H. Vicente, *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* **2006**, *6*, 145; b) M. Ratajski, J. Osterloh, D. Gabel, *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* **2006**, *6*, 159; c) V. Gottumukkala, O. Ongayi, D. G. Baker, L. G. Lomax, M. G. H. Vicente, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 1871.
- [14] a) K. K.-W. Lo, W. K. Hui, C. K. Chung, K. H.-K. Tsang, D. C.-M. Ng, N. Zhu, K.-K. Cheung, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1434; b) S. W. Thomas III, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339; c) S.-C. Lo, P. L. Burn, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1097.
- [15] a) F. Lerouge, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez, A. Abreu, E. Xochitiotzi, R. Santillan, N. Farfán, *Dalton Trans.* **2007**, 1898; b) F. Lerouge, A. Ferrer-Ugalde, C. Viñas, F. Teixidor, A. Abreu, E. Xochitiotzi, N. Farfán, R. Santillan, R. Sillanpää, R. Núñez, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7541.
- [16] B. P. Dash, R. Satapathy, E. R. Gaillsard, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6578.
- [17] a) K. Kokado, Y. Chujo, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 316; b) K. Kokado, Y. Chujo, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1919.
- [18] a) K. Kokado, Y. Chujo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1418; b) K. Kokado, Y. Tokoro, Y. Chujo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 9238.
- [19] a) Y. C. Simon, J. J. Peterson, C. Mangold, K. R. Carter, E. B. Coughlin, *Macromolecules* **2009**, *42*, 512; b) J. J. Peterson, M. Werre, Y. C. Simon, E. B. Coughlin, K. R. Carter, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8594.
- [20] a) J. Llop, C. Viñas, F. Teixidor, L. Victori, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Organometallics* **2002**, *21*, 355; b) R. H. Mitchell, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1301.
- [21] a) R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1119; b) F. Teixidor, R. Núñez, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2587.
- [22] L. J. Todd, A. R. Siedle, *Prog. NMR Spectroscopy*, **1979**, *13*, 87.
- [23] a) G. Barberà, C. Viñas, F. Teixidor, G. M. Rosair, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3647; b) G. Barberà, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1511; c) A. S. Batsanov, M. A. Fox, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, R. Kivekäs, A. Laromaine, R. Sillanpää, C. Viñas, K. Wade, *Dalton Trans.* **2004**, 3822; d) 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; e) A. V. Puga, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, C. Viñas, M. Arca, G. Barberà, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9755; f) A. V. Puga, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, C. Viñas, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9764; g) J. Dou, F. Su, Y. Nie, D. Li, D. Wang, *Dalton Trans.* **2008**, 4152; h) E. J. Juárez-Pérez, R. Núñez, C. Viñas, R. Sillanpää, F. Teixidor, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2385.
- [24] a) D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259–271; b) B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, **2001**; c) J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed., Springer, **2006**.
- [25] Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [26] N. M. O'boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 839–845.
- [27] A.-R. Allouche, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 174–182.
- [28] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.

Received: June 20, 2011

Revised: September 5, 2011

Published online: December 6, 2011

A Versatile Methodology for the Controlled Synthesis of Photoluminescent High-Boron-Content Dendrimers

Arántzazu González-Campo,^[a] Albert Ferrer-Ugalde,^[a] Clara Viñas,^[a]
Francesc Teixidor,^[a] Reijo Sillanpää,^[b] Jesús Rodríguez-Romero,^[c] Rosa Santillan,^[c]
Norberto Farfán,^[d] and Rosario Núñez^{*,[a]}

Abstract: Fluorescent star-shaped molecules and dendrimers with a 1,3,5-triphenylbenzene moiety as the core and 3 or 9 carborane derivatives at the periphery, have been prepared in very good yields by following different approaches. One procedure relies on the nucleophilic substitution of Br groups in 1,3,5-tris(4-(3-bromopropoxy)phenyl)benzene with the monolithium salts of methyl and phenyl-*o*-carborane. The second method is the hydrosilylation reactions on the peripheral allyl ether functions of 1,3,5-tris(4-allyloxyphenyl)benzene and 1,3,5-tris(4-(3,4,5-trisallyloxybenzyloxy)phenyl)benzene with suitable carboranyl-silanes to produce different generations of dendrimers

decorated with carboranyl fragments. This approach is very versatile and allows one to introduce long spacers between the fluorescent cores and the boron clusters, as well as to obtain a high loading of boron clusters. The removal of one boron atom from each cluster leads to high-boron-content water-soluble macromolecules. Thermogravimetric analyses show a higher thermal stability for the three-functionalized compounds than for those con-

taining 9 clusters. All compounds exhibit photoluminescent properties at room temperature under ultraviolet irradiation with high quantum yields; these depend on the nature of the cluster and the substituent on the C_{cluster}. Cyclic voltammetry indicates that there is no electronic communication between the core and the peripheral carboranyl fragments. Due to the high boron content of these molecules, we currently focus our research on their biocompatibility, biodistribution in cells cultures, and potential applications for boron neutron capture therapy (BNCT).

Keywords: boron • carboranes • cluster compounds • dendrimers • macromolecules • photoluminescence

Introduction

The search for luminescent materials is continuously expanding due to their applications as light-emitting diodes, semiconductor lasers, probes, or fluorescence sensors, among others.^[1] In boron chemistry, there are few reports concerning the photophysical properties of boranes and carboranes. Nevertheless, during the last few years, the interest in the development of new photoluminescent materials that incorporate polyhedral boron clusters has increased, as shown by the incorporation of these compounds, which possess special electronic properties and geometry, into fluorescent systems.^[2] For this reason, different fluorescent carborane-appended star-shaped molecules, in which the carborane is linked to a fluorescent π -conjugated core,^[3] to π -conjugated organic systems,^[4] or polymers,^[5,6] have been recently described, and the influence of the cluster on the emission properties studied.

On the other hand, the interest in the use of different types of platforms for the incorporation of boron-based clusters to obtain high-boron-content molecules for boron neutron capture therapy (BNCT), or for drug delivery, has increased enormously.^[3,7] During the last decade, our group has contributed to the development of different synthetic strategies for the preparation of boron-rich neutral systems

[a] Dr. A. González-Campo, A. Ferrer-Ugalde,* Prof. C. Viñas, Prof. F. Teixidor, Dr. R. Núñez
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)
Campus U.A.B., 08193
Bellaterra, Barcelona (Spain)
Fax: (+34) 935805729
E-mail: rosario@icmab.es

[b] Prof. R. Sillanpää
Department of Chemistry
University of Jyväskylä, 40014
Jyväskylä (Finland)

[c] J. Rodríguez-Romero, Dr. R. Santillan
Departamento de Química
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, 07000
Apdo. Postal 14-740, México D.F. (México)

[d] Dr. N. Farfán
Facultad de Química
Departamento de Química Orgánica
Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México D.F. 04510 (México)

[*] Enrolled in the UAB PhD program.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201203771>.

that incorporate *closo*-carboranes, and water-soluble anionic macromolecules functionalized with *nido*-carborane and cobaltabisdicarbollide fragments, which provide potential biomedical applications.^[8–10] Apart from the high boron content, another interesting property that we have considered important for their biological application is their photophysical properties. For this reason, we have prepared Fréchet-type anionic carboranyl-functionalized aryl-ether derivatives that exhibit blue emission under ultraviolet irradiation in different solvents at room temperature,^[11] as well as other dendrimeric systems that consist of a 1,3,5-triphenylbenzene unit as fluorescent core,^[12,13] poly(aryl-ether) fragments as connecting groups, and three, six, and twelve terminal cobaltabisdicarbollide anions.^[14] Nevertheless, in the latter, despite the fluorescence of the starting dendrimers, after functionalization with the metallocarborane, a quenching of the fluorescence was observed. Based on these results, and considering our interest in the preparation of fluorescent boron-rich systems, we wondered if the carborane clusters, unlike the cobaltabisdicarbollide, would produce an improvement of the photoluminescent properties. For that reason, herein we report on the synthesis and characterization of a set of fluorescent high-boron-content star-shaped molecules and dendrimers by using a versatile methodology to control and increase the number of boron atoms. Control of the spacer between the core and the peripheral cages is also sought. The crystal structure of one of the carboranyl-containing star-shaped molecules has been analyzed by X-ray diffraction and is reported herein. The thermal and electrochemical behavior of the compounds has been studied. A comparative revision of the photoluminescent properties for all compounds has been carried out, and the influence of the substituent attached to the second C_{cluster} (Me, Ph), the type of spacer, and the number and nature of the clusters have been investigated.

Results and Discussion

Synthesis of compounds 1–27: A set of star-shaped molecules and dendrimers with 1,3,5-triarylbenzene as core and incorporating different terminal groups (see Figure 1, 1–3), has been used as platform to prepare fluorescent high-boron-content macromolecules by functionalization with carboranyl fragments. The synthesis of 1,3,5-tris(4-(3-bromopropoxy)phenyl)benzene (**1**) has been described before,^[15] however we used a modified procedure by mixing the corresponding 4-(3-bromopropoxy)acetophenone and tetrachlorosilane at room temperature. On the other hand, fluorescent compounds **2** and **3** with terminal allyl ether groups have already been reported by our group, as well as their reaction with cobaltabisdicarbollide units.^[14] In that previous work, when the periphery of **2** was functionalized with metallocarboranes, a quenching of the fluorescence occurred and we were not able to explain this phenomenon. Besides, a complete periphery functionalization with cobaltabisdicar-

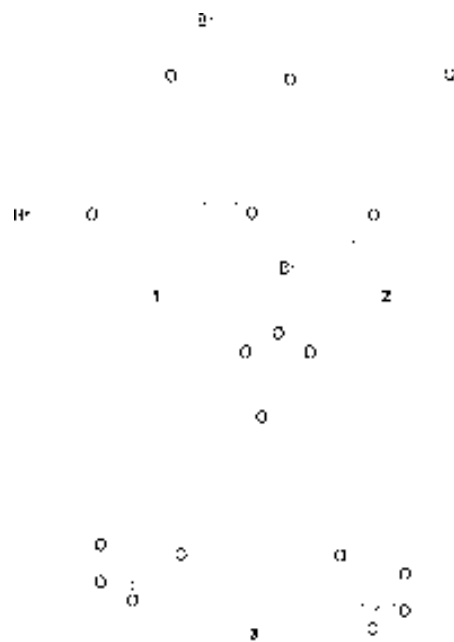
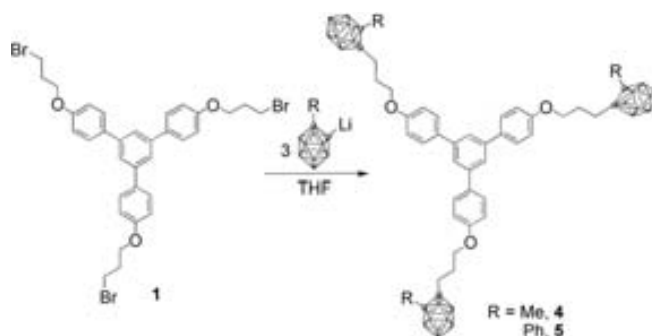


Figure 1. Starting star-shaped molecules and dendrimers with different terminal groups.

bollide clusters was not possible for **3**, which was attributed to steric hindrance.

Thus, because we are interested in the synthesis of fluorescent high-boron-content systems, we explore here the functionalization of these fluorescent starting compounds by using carborane clusters instead of metallocarboranes and study their effect on the observed photoluminescent properties.^[16]

The different terminal groups on the periphery of the starting compounds **1–3** allow their functionalization by nucleophilic substitution or by catalyzed hydrosilylation reactions, respectively. First, the carborane-containing star-shaped molecules **4** and **5** were synthesized by nucleophilic substitution of the bromine groups in 1,3,5-tris(4-(3-bromopropoxy)phenyl)benzene (**1**), performing the reaction of **1** with 3 equivalents of the monolithium salts of 1-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₁ and 1-Ph-1,2-C₂B₁₀H₁₁,^[17] respectively, in THF heated at reflux overnight (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of **4** and **5** by nucleophilic substitution.

Compounds **2** and **3** were functionalized with different carboranyl derivatives by catalyzed hydrosilylation reactions. This approach permits a higher versatility and allows us to introduce longer spacers between the fluorescent core and the boron clusters, as well as to further increase the number of carborane clusters. For that purpose, two different sets of carboranyl-containing hydrosilylating agents, **6** and **7**^[9a] and **8** and **9**, have been used (Figure 2).

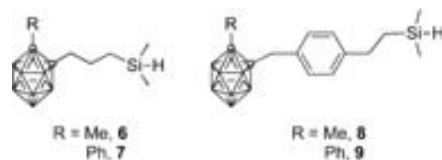
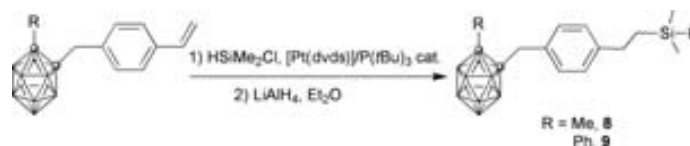


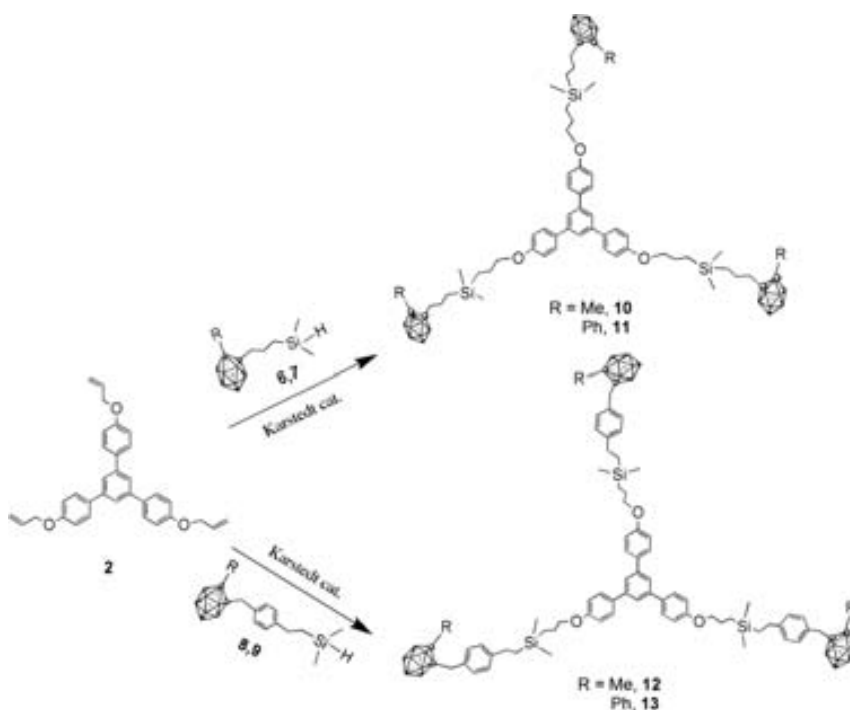
Figure 2. Hydrosilylation agents **6–9**.

Compounds **8** and **9** have been prepared in two steps from two recently developed fluorescent styrene-containing carborane clusters.^[18] In the first step, a regioselective hydrosilylation of styrene-containing carborane clusters with an excess of HSiMe_2Cl at RT, in the presence of Karstedt catalyst, led to the formation of the corresponding chlorosilane derivatives. The hydrosilylation is the addition of one Si–H function to a double- or triple bond catalyzed by a transition metal, usually a Pt catalyst, $[\text{Pt}(\text{dvds})]$ ($\text{dvds} = 1,3\text{-divinyltetramethyldisiloxane}$). Karstedt's catalyst is one of the most regioselective catalysts favoring the anti-Markovnikov addition to obtain mainly the β -adduct. However, according to the ^1H NMR spectra for **8** and **9**, a mixture of isomers resulted from α - (20%) and β -additions (80%); this result was different to that of compounds **6** and **7**, which were obtained as 100% β -adducts. To control the catalytic hydrosilylation and produce only the desired isomer, a new $[\text{Pt}(\text{dvds})]/\text{P}(\text{tBu})_3$ complex was used.^[19] Thus, the reaction of the styrene-containing carborane clusters with an excess of HSiMe_2Cl at RT in the presence of the $[\text{Pt}(\text{dvds})]/\text{P}(\text{tBu})_3$ catalyst led to the formation of the corresponding chlorosilane derivatives as 100% β -adducts (Scheme 2). Following evaporation of the solvents, the second step consists of the reduction of the Si–Cl to Si–H by the addition of LiAlH_4 in Et_2O at RT to obtain compounds **8** and **9** in high yield (Scheme 2).



Scheme 2. Synthesis of **8** and **9** by hydrosilylation reaction and reduction with LiAlH_4 .

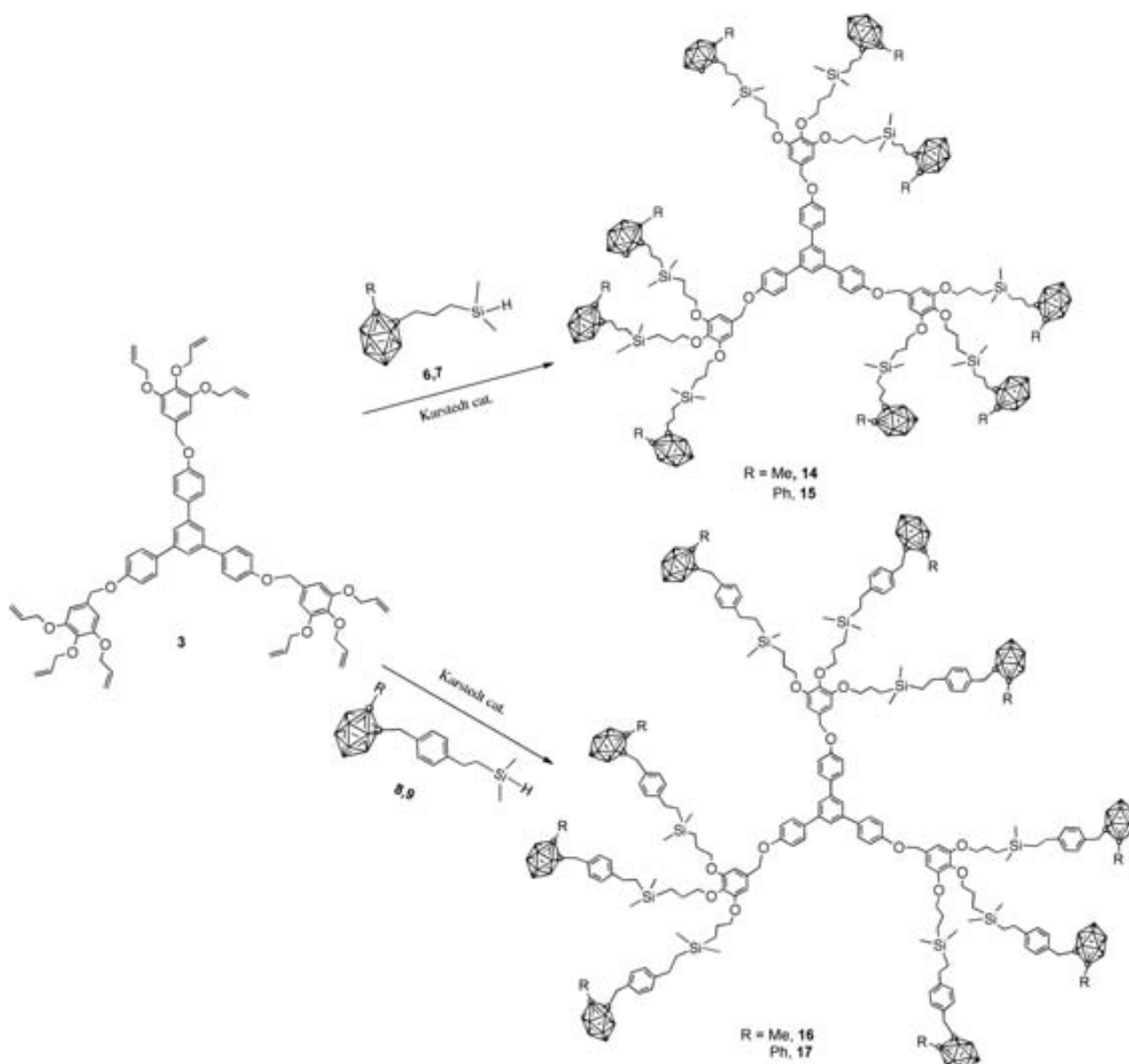
To functionalize the periphery of the fluorescent star-shaped molecule **2** and dendrimer **3** with carborane clusters, hydrosilylation reactions of the allyl ether with the hydrosilylating agents **6–9** were carried out in the minimum amount of dry THF at room temperature in the presence of Karstedt catalyst. The reaction of 3 equivalents of **6–9** with 1 equivalent of **2** leads to the three-functionalized molecules **10–13** (Scheme 3).



Scheme 3. Synthesis of three-functionalized compounds **10–13**.

Following the same procedure and to increase the amount of boron, 9 equivalents of **6–9** were mixed with 1 equivalent of **3** to produce compounds **14–17** (Scheme 4). Hydrosilylation reactions were monitored by ^1H NMR spectroscopy to determine the completion of the reaction upon the disappearance of the allyl proton resonances of the starting large molecules (Scheme 4).

The preparation of pure compounds is a requirement for the development of materials, particularly for biological applications. Therefore, due to the presence of the Karstedt catalyst, a further purification of the functionalized molecules by TLC was necessary. Subsequently, all of the com-



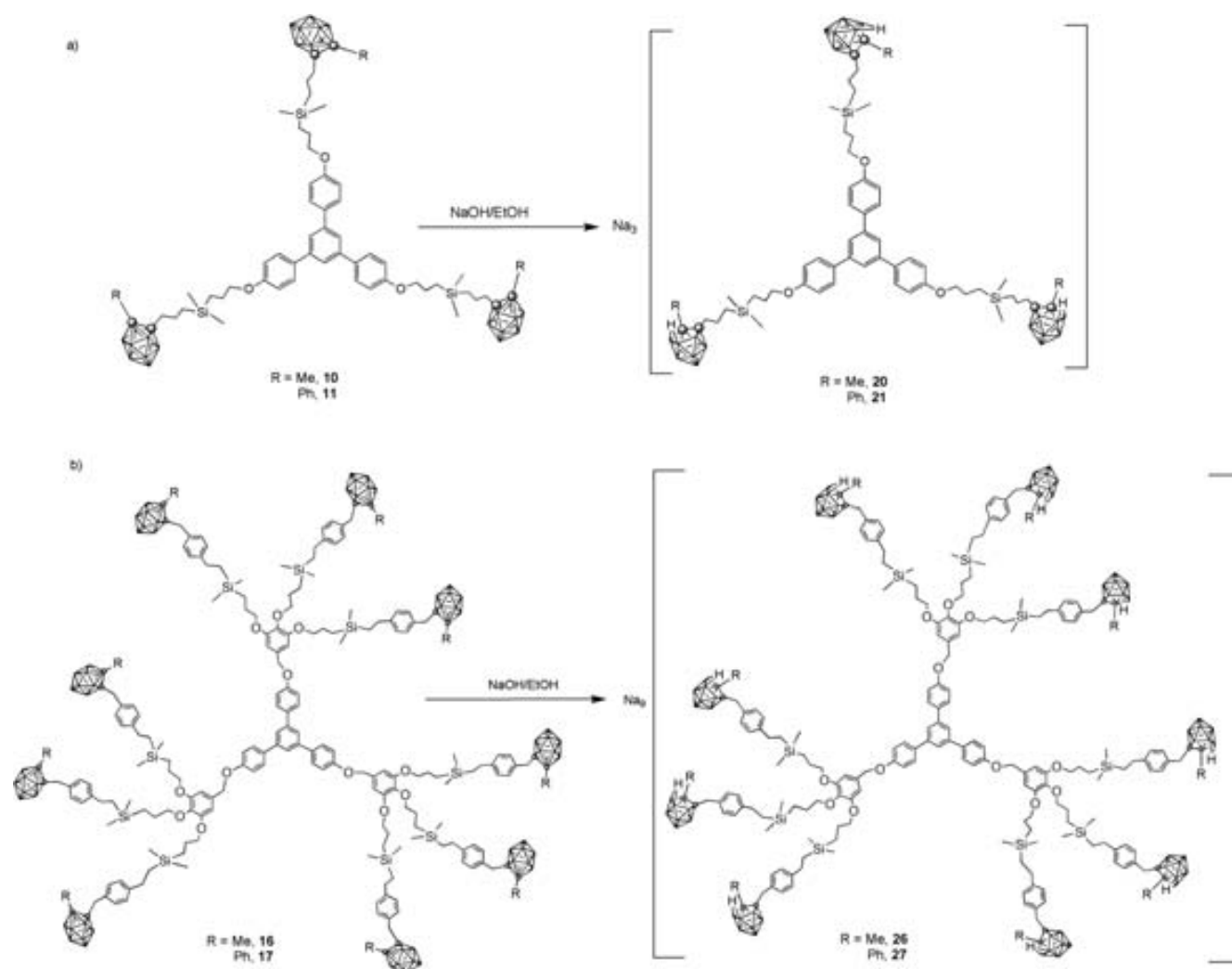
Scheme 4. Synthesis of nine-functionalized compounds **14–17**.

pounds (**10–13** and **14–17**) were obtained with yields in the range 60–85 %.

Preparation of the water-soluble compounds 18–27: Anionic carborane clusters have also shown potential for different applications due to their solubility in water depending on the counterion used. Indeed, K^+ and Na^+ have been broadly used as counterions for anionic carborane clusters because of the biocompatibility and solubility of these cluster salts in water. To obtain the corresponding carboranyl-containing anionic dendrimers, the well-known partial degradation method for *closo*-carboranes through nucleophilic attack was performed, by using an excess of NaOH in deoxygenated EtOH. The corresponding polyanionic macromolecules functionalized with *nido*-carboranes **18–27** were isolated as Na^+ salts after the work-up. Polyanionic den-

drimers **18–27** are water-soluble compounds and are therefore good candidates to explore their application as boron-delivery platforms (Scheme 5 and the Supporting Information).

Characterization of compounds 1–27: The structures of all the compounds were established by IR, 1H , $^{13}C\{^1H\}$, ^{11}B , $^{11}B\{^1H\}$, $^{29}Si\{^1H\}$ NMR spectroscopies, elemental analysis, ESI-MS, UV/Vis and fluorescence spectroscopy (and for **4** confirmed by X-ray diffraction analysis). The IR spectra of the *closo*-derivatives, **8–17**, present the typical $\nu(B-H)$ strong bands for *closo*-clusters between 2554 and 2584 cm^{-1} . For **8** and **9**, a band around 2112 cm^{-1} corresponding to $\nu(Si-H)$ from the silane function is also observed, which disappeared in compounds **10–17** after the hydrosilylation reaction, indicating total conversion of the alkene. In the



Scheme 5. a) Deboronation reaction for compounds **10** and **11** and b) deboronation reaction for compounds **16** and **17**.

^1H NMR spectra of **8** and **9**, the resonances due to the vinyl protons have disappeared and new resonances are observed in the aliphatic region that indicate β -addition of the Si-H to the vinyl.^[9a] In addition, one septuplet at about $\delta = 3.90$ ppm attributed to the Si-H and a doublet close to $\delta = 0.0$ ppm from Si-CH₃ confirm the formation of the compounds. The starting compounds **2** and **3** show resonances in the range from $\delta = 6.20$ to 5.20 ppm attributed to the allyl protons.^[14] These resonances disappear after the hydrosilylation reaction, indicating the anti-Markovnikov addition of the $-\mu\text{-SiH}$ function of **6–9** to the double bonds, and subsequently the complete peripheral functionalization. In the latter compounds, the presence of new $-\text{CH}_2-$ proton resonances corroborates their formation (Figure 3). The ^1H NMR spectra for dendrimers bearing *closo*-clusters also exhibit resonances at low frequencies, in the $\delta = -0.11$ –0.08 ppm range for C_c-SiCH₃ protons. The $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra show different resonances in the aromatic region, from $\delta = 160.5$ to 114.0 ppm for all compounds. After functionalization with carboranes, the dendrimers show resonances in the region $\delta = 84.0$ to 74.6 ppm attributed to the

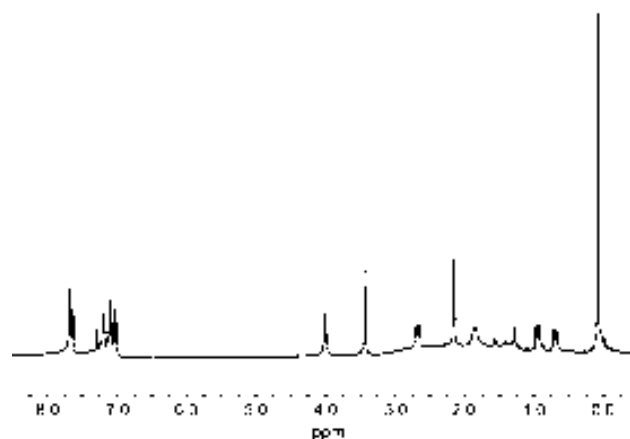


Figure 3. ^1H NMR spectrum of compound **12**.

C_{cluster} The resonances for the Si-CH₃ units bonded to the C_c appear around $\delta = -3.5$ ppm, whereas the $-\text{CH}_2-$ carbons are displayed in the range $\delta = 40.0$ to 10.0 ppm.

The $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR resonances for molecules decorated with *closo*-clusters (**4**, **5**, and **10–17**) appear in the region

characteristic for *closo*-compounds, from $\delta = -3.0$ to -11.0 ppm. In general, all compounds present broad overlapped bands with the patterns 2:8, 1:1:8, or 1:1:4:4. Anionic compounds (**18–27**) that contain *nido*-clusters show broad bands in the region from $\delta = -7.0$ to -37.0 ppm. All compounds show only one peak in the $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra, due to the Si nuclei present in the molecules. Compounds **8** and **9** containing a $-\text{SiH}$ function show a peak at $\delta = -12.80$ ppm, very similar to that found for **6–7** at $\delta = -14.10$ ppm.^[9a] After derivatization, the $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ resonances appear around $\delta = +3.0$ ppm. Different mass spectrometry techniques (ESI and MALDI-TOF) have been used for the characterization of compounds. The formula of the smaller dendrimers was well established by using ESI-MS showing the molecular ion peak; nevertheless, for the largest dendrimers neither the ESI nor the MALDI-TOF mass spectra were useful, because an important fragmentation was observed. A similar fragmentation had been previously observed for other boron-containing large molecules.^[10]

Crystal structure of 4: Compound **4** crystallizes with one molecule of hexane. The bonding parameters of **4** do not show any unusual features. The geometry of **4** is shown in Figure 4. The three phenyl groups (C1a-C6a, C1b-C6b and

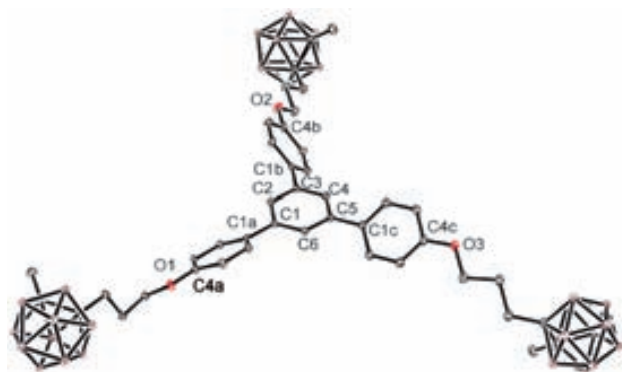


Figure 4. The asymmetric unit of **4**-hexane. The hydrogen atoms and the hexane molecule have been omitted for clarity reasons. Thermal ellipsoids have been presented at the 20% probability level.

C1c-C6c) attached to the central phenyl group (C1-C6) are slightly tilted from the plane of that group (by $30.5(1)$, $50.6(1)$ and $34.0(1)^\circ$), respectively. The packing of **4** is controlled by weak van der Waals interactions. The packing view, presented in Figure 5, shows a layer-type structure with hexane molecules in the closed holes.

Thermal properties: The utilization of carborane clusters for the preparation of thermally stable materials has been explored to improve their final thermal properties. Previously, we had reported an exhaustive study and thermal evolution of carborane-containing sol-gel hybrid materials, showing an enhancement of the thermal stability of xerogels.^[20] Other silicon-derived polymers, coordination polymers, conducting organic polymers, or high carboranyl-containing

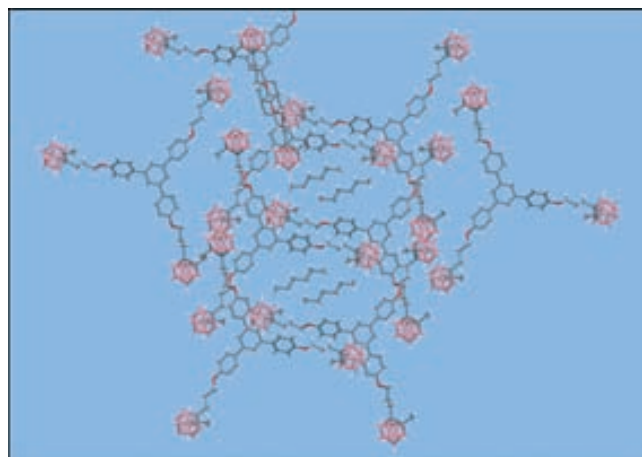


Figure 5. Packing of **4**-hexane showing the location of hexane molecules in the holes.

macromolecules have been used as oxidative protection coatings or ceramic polymeric materials that exhibit outstanding thermal and thermo-oxidative properties.^[3] To study the thermal stability of the carboranyl-containing macromolecules, different parameters have been considered: the presence of the Si-C bond, the number of clusters, and the percentage boron content (Figure 6). Compounds **4**, **10**, and **12**, which contain three cages, are shown to be thermally stable up to 350°C , however **14** and **15** with nine clusters start to lose mass at lower temperatures.

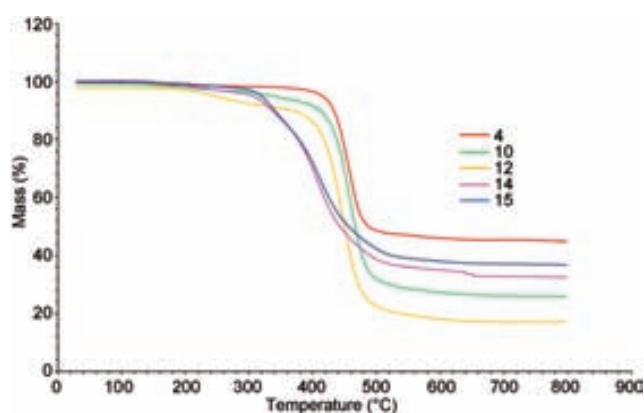


Figure 6. Thermogravimetric analysis (TGA) curves of different dendrimers **4**, **10**, **12**, **14**, and **15** under nitrogen.

By examining the thermogravimetric analysis (TGA) curves of the tri-functionalized **4** and **10** under N_2 , it can be concluded that the presence of the Si-C bond in **10** does not affect the thermal stability of the dendrimers. Both started to lose weight around the same temperature, 395 and 385°C , respectively. Nevertheless, some differences between **10** and **12** are observed; compound **12** is less stable and its thermal decomposition occurs in two steps: the first one, between 200 and 390°C , results in a mass loss of a 10% that can be due to the decomposition of the peripheral aromatic

ring bonded to the carborane cages; the second step sets up at 390 °C, with a higher decomposition, to give a residue of 17.1 %. In addition, for the star-shaped macromolecules with 3 clusters (**4**, **10**, and **12**) the results observed are consistent with their boron content (Table 1). Compound **4**, which is

Table 1. Percentage boron content, mass loss temperatures and final residues [%] from TGA.

Dendrimer	Boron [%]	<i>T</i> [°C]	Residue [%]
4	34.2	395	44.9
10	25.9	385	25.8
12	21.9	365	17.1
14	28.2	300	32.5
15	24.4	300	36.7

the most stable of the three compounds and shows the highest final residual mass, also has the highest percentage of boron content (34.2 %), whereas **10** and **12** have 25.9 % and 21.9 % boron by weight (wt), respectively. When the boron content (wt %) of the macromolecules decreases, the thermal stability decreases as well. Both nine-functionalized dendrimers, compound **14** with nine Me-*o*-carborane and **15** with nine Ph-*o*-carborane, are less thermally stable and the mass loss occurs at about 300 °C with a relative higher final residual mass. For **14**, with 28.2 % boron content, the final residual mass is 32.5 %, whereas for **15** a 36.7 % is recovered at 600 °C. This phenomenon can be attributed to an increase of the organic fragments due to the new –OCH₂– groups and the number of alkyl chains. The final residual mass of both compounds is in agreement with the wt % boron content, although for **15** a higher residue is obtained. This result indicates that when Ph-*o*-carborane is used other effects may influence the thermal behavior of the dendrimer because even with lower wt % boron the final mass residue is still higher than those with a higher boron content.

Dendrimers **12**, **14**, and **15** start to lose weight earlier than **4** and **10**, this phenomenon is similar to that observed in other macromolecules and branched polymers that contain branching units, apparently decompositions starts in these branches. However, in all our cases an important percentage of the residue is maintained due to the presence of the clusters in the molecule.

Photophysical properties: The UV/Vis absorption spectra of compounds **1–5** and **10–17** were performed in acetonitrile and THF, whereas compounds **18–27** were measured in H₂O. Tables 2 and 3 list the spectroscopic and photophysical data obtained for these compounds. The starting molecules, carboranyl-functionalized star-shaped molecules and dendrimers, **1–5** and **10–27**, display a bathochromic shift and exhibit bands of absorption maxima in the region 266–275 nm, which correspond to the π – π^* transitions in the aromatic core, which are 10–20 nm redshifted with respect to the maximum at 254 nm reported for 1,3,5-triphenylsubstituted benzene compounds.^[13d] In general, neither changes on the substituent at the C_{cluster} nor modifications in the electronic

Table 2. Spectroscopic data of star-shaped molecules and neutral dendrimers.

Compound	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	Φ_F	
			CH ₃ CN	THF
1	266 ^[a]	366	0.48	0.48
4	266	366	0.59	0.58
5	266	366	0.21	0.23
2	268	366	0.52	0.45
10	268	366	0.55	0.48
11	268	366	0.26	0.32
12	268	366	0.55	0.49
13	268	366	0.13	0.24
3	269	366	0.57	0.55
14	269	366	0.47	0.54
15	269	366	0.17	0.24
16	269	366	0.49	0.51
17	269	366	n.a. ^[b]	0.11

[a] The λ_{max} of absorption and emission in both solvents are almost the same. [b] Not available; compound was not soluble in acetonitrile.

properties of the cluster (*closo* and *nido*) cause substantial alterations of the absorption wavelengths. This indicates that the absorption properties are dominated by the core as the chromophore, and the introduction of carborane clusters does not influence them.

Figure 7 shows absorption and emission bands of allyl-terminated **2** and carboranyl functionalized star-shaped molecules **10–13** in acetonitrile, whereas Figure 8 exhibits absorp-

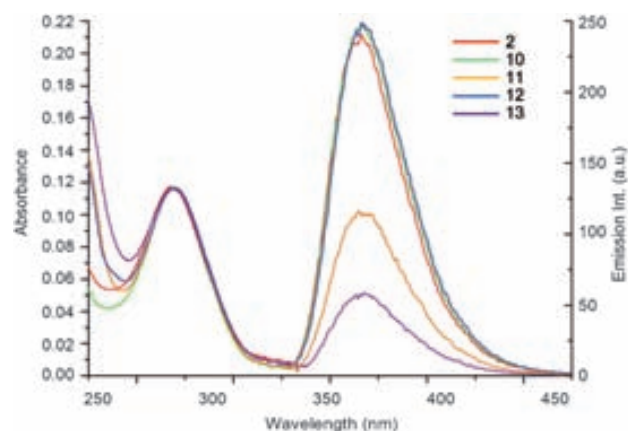


Figure 7. Emission and normalized absorption spectra for the starting compound **2** and the three-functionalized **10–13** in acetonitrile.

tion and emission spectra of dendrimers that contain nine functional groups **14–17** in THF. As is usually the case, the excitation spectra of **1–5** and **10–27** resemble their absorption spectra. All compounds exhibited emission bands in the blue-violet region, with maximum emission intensities (λ_{em}) around 366 nm due to the local emission of the chromophore. These maxima λ_{em} are not influenced by the solvent (Table 2), therefore no solvatochromic effect is observed.

These results are just the opposite to those previously reported by us, in which similar dendrimeric systems were pre-

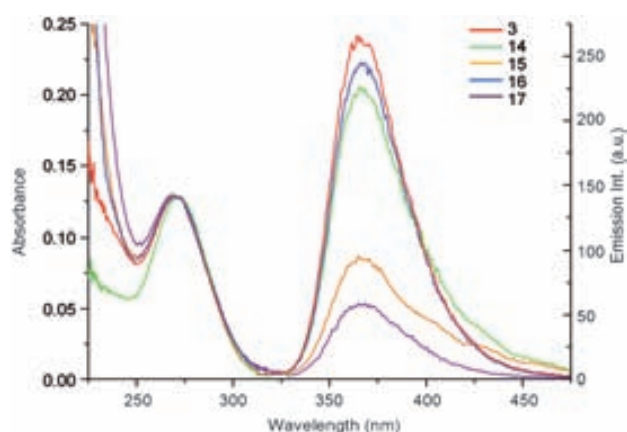


Figure 8. Emission and normalized absorption data for **3** and the nine-functionalized **14–17** in THF.

pared, but in that case the cores were decorated with anionic cobaltabisdicarbollide fragments resulting in the quenching of the fluorescence.^[14] To measure the fluorescence quantum yields (Φ_F), compounds **1** and **4** and **5** were excited at 266 nm, whereas the rest of the compounds were excited at 269 nm. The Φ_F values were calculated by using quinine sulphate in an aqueous solution of H_2SO_4 (0.5 M) as a standard (see Table 2).

To study the influence of the carboranyl fragments on the photoluminescent properties, different compounds have been prepared by changing: 1) the substituent at the $C_{cluster}$ (Me or Ph); 2) the distance and the type of spacer between the cluster and the chromophore, as well as the generation of the dendrimer; 3) the nature of the cluster, either hydrophobic *closo*-clusters or hydrophilic *nido*-clusters; and 4) the number of carboranyl groups.

The substituent at the $C_{cluster}$: As a general trend, and independently of the way in which the carboranyl fragment is bonded to the starting molecule, the incorporation of methyl-*o*-carborane produces an enhancement of the emission intensity with respect to the starting compound, with quantum yields ranging from 47 to 59% (Table 2). Conversely, dendrimers bearing phenyl-*o*-carborane clusters exhibited lower fluorescence intensity, with relative quantum yields of 13–26% in acetonitrile, and 11–32% in THF (Table 2). These differences can be clearly observed in Figures 7 and 8, in which the emission spectra of compounds **10–13** and **14–17** are represented. Compounds **10**, **12**, **14**, and **16**, bearing methyl-*o*-carborane, show higher relative quantum yields than compounds **11**, **13**, **15**, and **17**, which contain phenyl-*o*-carborane. These results could be explained by considering our previous work on the photoluminescence properties of carboranyl-containing styrene derivatives, in which it was reported that the introduction of a phenyl group into the electron-withdrawing carboranyl fragment results in an excellent electron-acceptor unit that upon being covalently bonded to an electron-donor produces a quenching of the fluorescence.^[18] This quenching is the

result of a charge-transfer process from the styrene to the phenyl-carborane unit. In the current compounds, only partial quenching of the fluorescence was observed, however the decrease of the emission intensities for the phenyl-*o*-carborane with respect to the methyl-*o*-carborane derivatives could be due to a process in which the phenyl group would be involved.

Distance/type of spacer and generation of the dendrimer: For compounds bearing methyl-*o*-carborane, the fluorescence intensities are very similar and the influence of the distance and type of spacer between the cluster and the chromophore is practically unnoticed in both THF and acetonitrile. Nevertheless, for those molecules containing phenyl-*o*-carborane at the periphery, an important effect of these two factors is observed. If the compounds with 3 clusters are considered (Figure 9), compound **11** is the one with a higher fluores-

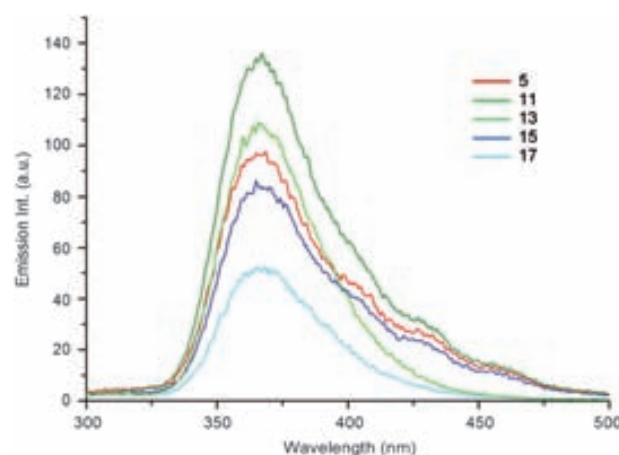


Figure 9. Emission spectra in THF for different compounds bearing phenyl-*o*-carborane clusters.

cence intensity (32% of Φ_F), whereas **5** and **13** show lower relative quantum yields (23 and 24%, respectively). This difference could be due to electron-transfer processes caused by the existence of the phenyl-*o*-carborane, as has been previously discussed,^[18] which also depends on the type of spacer.^[21] In the case of compounds with 9 clusters, despite the longer spacer that increases the distance between the cluster and the chromophore, the relative quantum yields of **15** and **17** (24 and 11%) are reduced in relation to their analogues with 3 clusters (Figure 9). This effect could be explained by the fact that after growing the molecule, six additional phenyl rings are introduced to the chromophore, which could facilitate other interactions, such as $\pi\cdots\pi$ interactions, weakly B–H $\cdots$ H–C_{aryl} interactions, among others. This interpretation can be supported by the insolubility of **17** in acetonitrile, this being the reason why this data is not available.

The nature of the cluster: Concerning the nature of the cluster, the largest fluorescence quantum yields are always

found for *closo*-compounds, whereas aqueous solutions of *nido*-derivatives **20–26** show comparatively much lower quantum yields, between 9 and 23 % (Table 3). These results are in agreement with previously reported data,^[3,18] confirming that the presence of the hydrophilic *nido*-carborane clusters produces a decrease of the emission intensities (Figure 10).

Table 3. Spectroscopic data of star-shaped molecules and polyanionic dendrimers.

Compound	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	$\Phi_{\text{F}}(\text{H}_2\text{O})$
20	275	367	0.09
21	270	367	0.23
22	271	367	0.11
23	275	367	0.11
24	270	366	0.11
25	267	367	0.22
26	267	367	0.13
27	n.a. ^[a]	n.a. ^[a]	n.a. ^[a]

[a] Not available; the compound had low solubility in water.

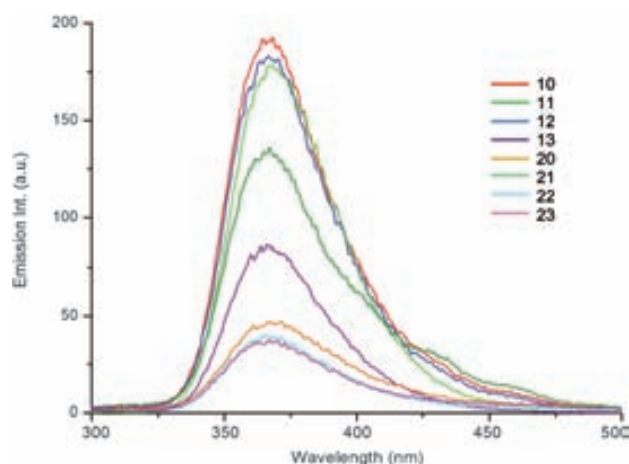


Figure 10. Comparative emission spectra for neutral **10–13** and anionic **20–23** species.

Nevertheless, it is important to notice that the relative quantum yields of **20–26** in water are reasonably good if they are compared with the previously reported star-shaped molecules, which were remarkably lower.^[3a] We have attributed this difference to a longer distance between the *nido*-carborane clusters and the chromophore, since the increase of the number of charged clusters close to the chromophore diminishes the fluorescence quantum yields.^[3a]

The number of carboranyl groups: The introduction of a larger number of homologous neutral *closo*-carborane clusters into the molecule does not seem to affect the fluorescence behavior of the dendrimers, because the fluorescence quantum yields of **10** and **14**, or **12** and **16** are very similar. The largest difference was found for **17**, with a lower Φ_{F} with respect to its homologous **13**. On the other hand, the

increase in the number of hydrophilic *nido*-carboranes within the molecule provides a better water solubility for the chromophore, but does not affect in general the fluorescence intensity (Table 3). This is a good result because it is known that most water-soluble chromophores show low fluorescence due to the photoinduced electron-transfer in polar solvents.^[22]

Electrochemical studies: Cyclic voltammetry (CV) has been utilized to understand the degree of electronic communication between the triarylbenzene core and the peripheral carboranes separated with 4, 7, or 11 non-conjugated atom spacers. The ratio of carboranes to the triarylbenzene core ranges from 3 in compounds **10–13**, to 9 for compounds **14–17**. The CVs of compounds **1** and **2**, the first terminated with Br and the second with allyl groups, show no redox activity in THF (See the Supporting Information). Conversely, the methyl- and phenyl-*o*-carborane are redox active and have been taken as references. Preliminary CV studies were performed from +3 to –3 V versus SCE. The phenyl-*o*-carborane has displayed a reduction potential around –2.2 V and the methyl near –2.9 V. These values are close to those described in the literature at –1.95 and 2.44 versus SCE from polarographic data;^[23] probably this corresponds only to 1e[–] reduction of the cage, the difference may result from using THF instead of acetonitrile or DMF. The CVs of the 1,3,5-triarylbenzene dendrimers peripherally decorated with methyl-*o*-carboranes or phenyl-*o*-carboranes are very similar to those obtained for the isolated carboranes in THF. These results indicate that the core does not influence the electroactivity of the peripheral carboranes, so that the 1,3,5-triarylbenzene core and the carboranes are not electronically communicated. This implies that their individual entities in the dendrimers or star-shaped molecules are largely preserved. Therefore, these results corroborate that the absorption and emission data grossly remain unaltered.

Conclusion

A new family of star-shaped molecules and dendrimers that have the 1,3,5-triphenylbenzene unit as fluorescent core, and three- or nine terminal carboranyl fragments, have been prepared by using various approaches. The methodology used is highly versatile and allows one to introduce different spacers between the nuclei and the boron clusters. It also facilitates to further increase the number of carborane clusters, as well as to modify their nature either neutral or anionic. Thermal stability studies of the compounds indicate that star-shaped molecules with three cages are more stable than dendrimers containing nine terminal clusters. A high percentage of residue is obtained after thermal experiments due to the presence of the carboranes. This quantity of residue fits well with the wt % of boron in the molecules. All compounds exhibit photoluminescence at room temperature in the blue-violet region and relative high quantum yields, even for the anionic species; these depend on the nature of the cluster

and the second substituent on the C_{cluster}. None of the compounds reported here show total quenching of the fluorescence; these results conflict with other earlier reports for analogue dendrimers functionalized with metallacarboranes. In agreement with the photoluminescent results, the cyclic voltammetry studies have shown that the two electroactive centers, the 1,3,5-triarylbenzene and the carborane, are not electronically communicated; this corroborates that the absorption and emission wavelengths are practically unaffected.

Experimental Section

Synthesis of 1,3,5-tris(4-(3-bromopropoxy)phenyl)benzene (1): 4-(3-bromopropoxy)acetophenone (1.00 g, 3.68 mmol) and tetrachlorosilane (5.64 g, 33.19 mmol) were mixed in absolute ethanol at room temperature for 48 h. The solid obtained was filtered and washed with methanol to give **1** as a white powder. Yield: 0.74 g, 80.0%. M.p. 115–117°C; ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.65 (s, 3H; C-H_{aryl}), 7.62 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 6H; C-H_{aryl}), 7.03 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 6H; C-H_{aryl}), 4.16 (t, ³J(H,H) = 6.0 Hz, 6H; O-CH₂), 3.64 (t, ³J(H,H) = 6.0 Hz, 6H; CH₂-Br), 2.37 ppm (quint, ³J(H,H) = 6.0 Hz, 6H; CH₂CH₂CH₂); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 158.5–114.9 (C_{aryl}), 65.4 (OCH₂), 32.4 (CH₂CH₂CH₂), 30.1 ppm (CH₂Br); IR (KBr): ν = 3034 (C-H_{aryl} stretching (st)), 2930 (C-H_{alkyl} st), 1509 (C=C st), 1236 (s, C-O-C st), 827 cm⁻¹; MS (ESI): *m/z* calcd for C₃₃H₃₃Br₃O₃: 715.0 [M+H]⁺; found: 715.0057.

Synthesis of 4: To a solution of 1-CH₃-C₂B₁₀H₁₁ (0.15 g, 0.95 mmol) in of dry THF (5 mL) at 0°C, was added dropwise a solution of *n*-BuLi (1.6 M) in hexane (0.62 mL, 0.99 mmol). The mixture was stirred for 1 h at room temperature, cooled down at 0°C, and a solution of **1** (0.21 g, 0.31 mmol) in THF was added. The resulting mixture was heated at reflux overnight. The residue was extracted with Et₂O (10 mL) and washed with H₂O (3 × 10 mL). The organic layer was dried with MgSO₄. Evaporation of the volatiles at reduced pressure gave a crude product, which was redissolved with ethyl acetate, and **4** was precipitated with hexane as a white solid. Yield: 0.1 g, 34%. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.66 (s, 3H; C-H_{aryl}), 7.63 (d, ³J(H,H) = 9.0, 6H; C-H_{aryl}), 6.98 (d, ³J(H,H) = 9.0, 6H; C-H_{aryl}), 4.05 (t, ³J(H,H) = 6.0; 6H; O-CH₂), 2.46 (m, 6H; CH₂CH₂CH₂), 2.16–1.99 (m, 15H; Cc-CH₂, Cc-CH₃); ¹H{¹¹B} NMR (CDCl₃): δ = 7.66 (s, 3H; C-H_{aryl}), 7.63 (d, ³J(H,H) = 9.0, 6H; C-H_{aryl}), 6.98 (d, ³J(H,H) = 9.0, 6H; C-H_{aryl}), 4.05 (t, ³J(H,H) = 6.0; 6H; O-CH₂), 2.46 (m, 6H; CH₂CH₂CH₂), 2.29 (br s, B-H), 2.22 (br s, B-H), 2.13 (br s, B-H), 2.16–1.99 ppm (m, 15H; Cc-CH₂, Cc-CH₃); ¹¹B NMR (CDCl₃): δ = -6.0 (d, ¹J(B,H) = 147, 6B), -10.9 (d, ¹J(B,H) = 140, 24B); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 158.3–114.8 (C_{aryl}), 74.8 (Cc), 66.6 (OCH₂), 32.2 (CH₂CH₂CH₂), 29.4 (Cc-CH₂), 23.1 ppm (Cc-CH₃); IR (KBr): ν = 2930 (m, C-H_{alkyl} st), 2588 (s, B-H st), 1236 cm⁻¹ (s, C-O-C st); MS (ESI): *m/z* calcd for C₄₂H₇₂B₃₀O₃: 949.3; found: 972.1 [M+Na]⁺, 982.7; elemental analysis calcd for C₄₂H₇₂B₃₀O₃: C 53.14, H 7.64; found: C 52.93, H 7.60.

Synthesis of 5: The procedure and workup were the same as for **4**, using 1-C₆H₅-C₂B₁₀H₁₁ (0.38 g, 1.72 mmol) in dry THF (10 mL), *n*-BuLi (1.6 M, 1.22 mL, 1.95 mmol) and **1** (0.397 g, 0.56 mmol). The volatiles were removed at reduced pressure to obtain a crude product, which was redissolved with ethyl acetate and **5** was precipitated with hexane as a white solid. Yield: 0.63 g, 41.7%. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.67–7.40 (m, 24H; C-H_{aryl}), 6.78 (d, ³J(H,H) = 8.4, 6H; C-H_{aryl}), 3.81 (t, ³J(H,H) = 6.0, 6H; O-CH₂), 2.05 ppm (m, 6H; CH₂CH₂CH₂), 1.91 (m, 6H; CH₂CH₂CH₂); ¹H{¹¹B} NMR (CDCl₃): δ = 7.67–7.40 (m, 24H; C-H_{aryl}), 6.78 (d, ³J(H,H) = 8.4, 6H; C-H_{aryl}), 3.81 (t, ³J(H,H) = 6.0, 6H; O-CH₂), 2.76 (br, B-H), 2.40 (br, B-H), 2.28 (br, B-H), 2.05 (m, 6H; CH₂CH₂CH₂), 1.91 (m, 6H; Cc-CH₂); ¹¹B NMR (CDCl₃): δ = -3.80 (d, ¹J(B,H) = 140, 6B), -10.47 (d, ¹J(B,H) = 130, 24B); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 158.1–114.7 (C_{aryl}), 83.9 (C_c), 81.8 (C_c), 66.3 (OCH₂), 31.7 (CH₂CH₂CH₂), 29.2 ppm (Cc-CH₂); IR (KBr): ν = 3063 (m, C-H_{aryl} st), 2929 (m, C-H_{alkyl} st), 2585 (s, B-H st), 1236 cm⁻¹ (C-O-C st); MS (ESI): *m/z* calcd for C₅₇H₇₈B₃₀O₃: 1135.6 [M]⁺;

found: 1135.7; elemental analysis calcd for C₅₇H₇₈B₃₀O₃: C 60.29, H 6.92; found: C 60.25, H 6.86.

Synthesis of 8: In a Schlenk flask, 1-(CH₂C₆H₄-4'-(CH₂=CH₂))-2-CH₃-1,2-closo-C₂B₁₀H₁₀ (200 mg, 0.70 mmol), HSiMe₂Cl (1 mL, 9 mmol) and [Pt(dvds)]/P(*t*Bu)₃ catalyst system (10 μL, 0.02 mmol) were mixed and stirred for 6 h at room temperature. Volatiles and the excess of (CH₃)₂HSiCl were evaporated in the vacuum lines to obtain a yellowish oil that was dissolved in diethyl ether (10 mL) and LiAlH₄ (27 mg, 0.70 mmol) were added. The mixture was stirred overnight at room temperature and filtered off through Celite twice. The solvent was removed in vacuo to give **8** as transparent oil. Yield: 218 mg, 89%. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.21 (d, ³J(H,H) = 9 Hz, 2H; C-H_{aryl}), 7.12 (d, ³J(H,H) = 9 Hz, 2H; C-H_{aryl}), 3.95 (sept, ³J(H,H) = 4.2 Hz, 1H; Si-H), 3.46 (s, 2H; Cc-CH₂), 2.72 (m, 2H; CH₂CH₂Si), 2.18 (s, 3H; Cc-CH₃), 1.00 (td, ³J(H,H) = 10.2 Hz, ³J(H,H) = 3 Hz, 2H; CH₂CH₂Si), 0.12 ppm (d, ³J(H,H) = 3 Hz, 6H; (CH₃)₂). ¹H{¹¹B} NMR (CDCl₃): δ = 7.21 (d, ³J(H,H) = 9 Hz, 2H; C-H_{aryl}), 7.12 (d, ³J(H,H) = 9 Hz, 2H; C-H_{aryl}), 3.95 (sept, ³J(H,H) = 4.2 Hz, 1H; Si-H), 3.46 (s, 2H; Cc-CH₂), 2.72 (m, 2H; CH₂CH₂Si), 2.30 (br s, 1H, B-H), 2.22 (br s, 1H, B-H), 2.18 (s, 3H; Cc-CH₃), 1.12 (br s, 1H, B-H), 1.00 (td, ³J(H,H) = 10.2 Hz, ³J(H,H) = 3 Hz, 2H; CH₂CH₂Si), 0.12 (d, ³J(H,H) = 3 Hz, 6H; (CH₃)₂); ¹¹B NMR (CDCl₃): δ = -4.36 (d, ¹J(B, H) = 148 Hz, 1B), -5.84 (d, ¹J(B,H) = 148 Hz, 1B), -9.80 (d, 4B), -10.62 ppm (d, ¹J(B,H) = 134 Hz, 4B); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 144.7 (C_{aryl}), 132.2 (C_{aryl}), 130.2 (C_{aryl}), 128.0 (C_{aryl}), 77.9 (Cc-CH₂), 74.8 (Cc-CH₃), 40.9 (-CH₂-), 30.2 (CH₂CH₂Si), 23.6 (-CH₃), 16.0 (CH₂CH₂Si), -4.4 (Si-(CH₃)₂); ²⁹Si{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -12.80. IR (NaCl): ν = 3026 (m, C-H_{aryl} st), 2957–2929 (m, C-H_{alkyl} st), 2584 (s, B-H st), 2112 cm⁻¹ (s, Si-H st); MS (MALDI-TOF): *m/z* calcd for C₁₄H₃₀B₁₀Si: 334.32 [M]⁺; found: 334.70; elemental analysis calcd for C₁₄H₃₀B₁₀Si: C 50.30, H 9.00; found: C 50.70, H 9.26.

Synthesis of 9: The procedure was the same as for **8**, using 1-(CH₂C₆H₄-4'-(CH₂=CH₂))-2-C₆H₄-1,2-closo-C₂B₁₀H₁₀ (200 mg, 0.6 mmol), HSiMe₂Cl (1 mL, 9 mmol) and [Pt(dvds)]/P(*t*Bu)₃ catalyst system (10 μL, 0.02 mmol) and 23 mg (0.6 mmol) of LiAlH₄. After work up, compound **9** was obtained as transparent oil. Yield: 207 mg, 88%. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.76 (d, ³J(H,H) = 9 Hz, 2H; C_{aryl}), 7.47–7.60 (m, 3H; C_{aryl}), 7.10 (d, ³J(H,H) = 9 Hz, 2H; C_{aryl}), 6.76 (d, ³J(H,H) = 9 Hz, 2H; C_{aryl}), 3.92 (sept, ³J(H,H) = 4.2 Hz, 1H; Si-H), 3.07 (s, 2H; Cc-CH₂), 2.67 (m, 2H, CH₂CH₂Si), 0.96 (td, ³J(H,H) = 10.2 Hz, ³J(H,H) = 3 Hz 2H; CH₂CH₂Si), 0.11 ppm (d, ³J(H,H) = 3 Hz, 6H; (CH₃)₂); ¹H{¹¹B} NMR (CDCl₃): δ = 7.76 (d, ³J(H,H) = 9 Hz, 2H; C_{aryl}), 7.47–7.60 (m, 3H; C_{aryl}), 7.10 (d, ³J(H,H) = 9 Hz, 2H; C_{aryl}), 6.76 (d, ³J(H,H) = 9 Hz, 2H; C_{aryl}), 3.92 (sept, ³J(H,H) = 4.2 Hz, 1H; Si-H), 3.07 (s, 2H; Cc-CH₂), 2.75 (br s, 1H; B-H), 2.67 (m, 2H; CH₂CH₂Si), 2.24 (br s, 1H; B-H), 2.33 (br s, 1H; B-H), 2.42 (br s, 1H; B-H), 0.96 (td, ³J(H,H) = 10.2 Hz, ³J(H,H) = 3 Hz 2H; CH₂CH₂Si), 0.11 (d, ³J(H,H) = 3 Hz, 6H; (CH₃)₂); ¹¹B NMR (CDCl₃): δ = -2.58 (d, ¹J(B,H) = 145 Hz, 2B), -9.14 ppm (d, ¹J(B,H) = 121 Hz, 8B); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 144.3 (C_{aryl}), 132.4 (C_{aryl}), 131.5 (C_{aryl}), 130.9 (C_{aryl}), 130.7 (C_{aryl}), 129.9 (C_{aryl}), 129.0 (C_{aryl}), 127.8 (C_{aryl}), 126.7 (C_{aryl}), 83.7 (Cc-CH₂), 82.4 (Cc-C₆H₅), 40.6 (-CH₂-), 30.1 (CH₂CH₂Si), 15.9 (CH₂CH₂Si), -4.4 ppm (Si-(CH₃)₂); ²⁹Si{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -12.80 ppm; IR (NaCl): ν = 3025 (w, C-H_{aryl} st), 2957–2927 (m, C-H_{alkyl} st), 2582 (s, B-H st), 2112 cm⁻¹ (s, Si-H st); MS (MALDI-TOF): *m/z* calcd for C₁₉H₃₂B₁₀Si: 396.40; found: 397.45 [M+H]⁺; elemental analysis calcd for C₁₉H₃₂B₁₀Si: C 57.60, H 8.10; found: C 56.94, H 7.94.

Synthesis of 10: In a Schlenk flask, 1-CH₃-2-[CH₂CH₂CH₂(CH₃)₂SiH]-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (**6**) (0.37 g, 1.43 mmol), 1,3,5-tris(4-allyloxyphenyl)benzene (**2**) (0.23, 0.48 mmol), Karstedt catalyst (10 μL) and dry THF (1 mL) were mixed and stirred at room temperature for 60 h. The volatiles were removed under pressure to obtain a brown oil, which was purified by preparative TLC (ethyl acetate/hexane 1:2) and washed with hexane to obtain compound **10** as a white solid. Yield: 0.52 g, 60.6%. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.62 (m, 9H; C-H_{aryl}), 7.01 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 6H; C-H_{aryl}), 4.01 (t, ³J(H,H) = 6.0 Hz, 6H; O-CH₂), 2.19 (t, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 6H; Cc-CH₂-), 2.01 (s, 9H; Cc-CH₃), 1.83 (m, 6H; CH₂-CH₂-CH₂), 1.57 (m, 6H; CH₂-CH₂-CH₂), 0.69 (t, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 6H; Si-CH₂), 0.58 (t, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 6H; CH₂-Si), 0.07 ppm (s, 18H; Si-CH₃); ¹H{¹¹B} NMR (CDCl₃), δ = 7.62 (m, 9H; C-H_{aryl}), 7.01 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 6H; C-H_{aryl}), 4.01 (t,

$^3J(\text{H,H})=6.0$ Hz, 6H; O-CH₂-), 2.27 (br s, B-H), 2.18 (br s, B-H), 2.19 (t, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 6H; Cc-CH₂-), 2.01 (s, 9H; Cc-CH₃), 1.83 (m, 6H; CH₂-CH₂-CH₂-), 1.57 (m, 6H; CH₂-CH₂-CH₂-), 0.69 (t, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 6H; Si-CH₂-), 0.58 (t, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 6H; CH₂-Si), 0.07 ppm (s, 18H; Si-CH₃); ^{11}B NMR (CDCl₃): $\delta=-4.7$ (d, $^1J(\text{B,H})=136$ Hz, 3B), -6.6 (d, $^1J(\text{B,H})=146$ Hz, 3B), -10.7 ppm (d, $^1J(\text{B,H})=137$ Hz, 24B); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta=158.8\text{--}114.9$ (C_{aryl}), 74.6 (Cc), 70.3 (O-CH₂-), 39.0 (Cc-CH₂-), 24.3 (CH₂-), 23.8 (CH₂-), 23.1 (Cc-CH₃-), 15.3 (Si-CH₂-), 11.2 (Si-CH₂-), -3.5 ppm (Si-CH₃); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta=3.57$ ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu}=2930$ (m, C-H_{alkyl} st), 2588 (s, B-H st), 1250 (Si-CH_{alkyl}), 1236 cm⁻¹ (s, C-O-C st); MS (ESI): m/z calcd for C₅₇H₁₀₈B₃₀O₃Si₃: 1250; found: 1273 [M+Na]⁺, 1289 [M+K]⁺; elemental analysis calcd for C₅₇H₁₀₈B₃₀O₃Si₃: C 54.77, H 8.71; found: C 55.64, H 8.60.

Synthesis of 11: The procedure was the same as for **10**, using 1-C₆H₅-2-[CH₂CH₂CH₂(CH₃)₂SiH]-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (**7**) (0.12 g, 0.39 mmol), 1,3,5-tris(4-allyloxyphenyl)benzene (**2**) (0.06 g, 0.13 mmol), Karstedt catalyst (10 μL) and dry THF (1 mL). After work up, compound **11** was obtained as a white solid. Yield: 0.11 g, 62.1%; ^1H NMR (CDCl₃): $\delta=7.65\text{--}7.40$ (m, 24H; C-H_{aryl}), 7.01 (d, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 6H; C-H_{aryl}), 3.95 (t, $^3J(\text{H,H})=6.0$ Hz, 6H; O-CH₂-), 1.77 (m, 12H; CH₂-), 1.41 (m, 6H; CH₂-), 0.54 (t, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 6H; CH₂-Si), 0.32 (t, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 6H; CH₂-Si), -0.07 ppm (s, 18H; Si-CH₃); $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta=7.65\text{--}7.40$ (m, 42H; C-H_{aryl}), 7.01 (d, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 6H; C-H_{aryl}), 3.95 (t, $^3J(\text{H,H})=6.0$ Hz, 6H; O-CH₂-), 2.75 (br s, B-H), 2.38 (br s, B-H), 2.27 (br s, B-H), 1.77 (m, 12H; CH₂-), 1.41 (m, 6H; CH₂-), 0.54 (t, 6H; $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 6H; CH₂-Si), 0.32 (t, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 6H; CH₂-Si), -0.07 ppm (s, 18H; Si-CH₃); ^{11}B NMR (CDCl₃): $\delta=-3.9$ (d, $^1J(\text{B,H})=133$, 6B), -10.7 ppm (d, $^1J(\text{B,H})=130$, 24B); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta=158.6\text{--}114.9$ (C_{aryl}), 83.4 (Cc), 82.4 (Cc), 70.6 (O-CH₂-), 38.6 (Cc-CH₂-), 23.7 (CH₂-), 22.7 (CH₂-), 14.5 (Si-CH₂-), 10.8 (Si-CH₂-), -3.6 ppm (Si-CH₃); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta=3.31$ ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu}=3063$ (m, C-H_{aryl} st), 2929 (m, C-H_{alkyl} st), 2585 (s, B-H st), 1252 (Si-CH_{alkyl}), 1236 ppm (s, C-O-C st); MS (ESI): m/z calcd for C₇₂H₁₁₄B₃₀O₃Si₃: 1435.7; found: 1459 [M+Na]⁺, 1475 [M+K]⁺; elemental analysis calcd for C₇₂H₁₁₄B₃₀O₃Si₃: C 60.21, H 8.00; found: C 60.27, H 7.91.

Synthesis of 12: In a Schlenk flask, compound **8** (0.1 g, 0.30 mmol), 1,3,5-tris(4-allyloxyphenyl)benzene (**2**) (0.04 g, 0.09 mmol) and Karstedt catalyst system (10 μL , 0.02 mmol), were dissolved in diethyl ether (1 mL). The mixture was stirred overnight at room temperature. Evaporation of the volatiles gave a brownish residue, which was purified by preparative TLC (hexane/ethyl acetate, 2:1) to obtain compound **12** as a white solid. Yield: 114 mg, 85%. ^1H NMR (CDCl₃): $\delta=7.68$ (s, 3H; C-H_{aryl}), 7.64 (d, $^3J(\text{H,H})=6$ Hz, 6H; C-H_{aryl}), 7.19 (d, $^3J(\text{H,H})=6$ Hz, 6H; C-H_{aryl}), 7.09 (d, $^3J(\text{H,H})=6$ Hz, 6H; C-H_{aryl}), 7.02 (d, $^3J(\text{H,H})=6$ Hz, 6H; C₆H₄-O), 4.00 (t, $^3J(\text{H,H})=9$ Hz, 6H; O-CH₂-), 3.43 (s, 6H; Cc-CH₂-), 2.68 (t, $^3J(\text{H,H})=9$ Hz, 6H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 2.17 (s, 9H; Cc-CH₃-), 1.85 (m, 6H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.95 (t, $^3J(\text{H,H})=9$ Hz, 6H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 0.70 (t, $^3J(\text{H,H})=9$ Hz, 6H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.08 ppm (s, 18H; Si(CH₃)₂); $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta=7.68$ (s, 3H; C-H_{aryl}), 7.64 (d, $^3J(\text{H,H})=6$ Hz, 6H; C-H_{aryl}), 7.19 (d, $^3J(\text{H,H})=6$ Hz, 6H; C-H_{aryl}), 7.09 (d, $^3J(\text{H,H})=6$ Hz, 6H; C-H_{aryl}), 7.02 (d, $^3J(\text{H,H})=6$ Hz, 6H; C₆H₄-O), 4.00 (t, $^3J(\text{H,H})=9$ Hz, 6H; O-CH₂-), 3.43 (s, 6H; Cc-CH₂-), 2.68 (t, $^3J(\text{H,H})=9$ Hz, 6H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 2.20 (s, 1H; B-H), 2.28 (s, 1H; B-H), 2.17 (s, 9H; Cc-CH₃-), 2.09 (s, 1H; B-H), 1.85 (m, 6H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.95 (t, $^3J(\text{H,H})=9$ Hz, 6H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 0.70 (t, $^3J(\text{H,H})=9$ Hz, 6H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.08 ppm (s, 18H; Si(CH₃)₂); ^{11}B NMR (CDCl₃): $\delta=-4.4$ (d, $^1J(\text{B,H})=136$ Hz, 3B), -5.9 (d, $^1J(\text{B,H})=148$ Hz, 3B), -10.6 ppm (d, $^1J(\text{B,H})=130$ Hz, 24B); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta=158.8\text{--}114.9$ (C_{aryl}), 78.0 (Cc-CH₂-), 74.9 (Cc-CH₃-), 70.7 (O-CH₂-), 40.3 (-CH₂-), 29.7 (CH₂CH₂Si), 23.8 (CH₂CH₂CH₂-), 23.6 (Cc-CH₃-), 16.8 (SiCH₂-), 10.8 (SiCH₂-) -3.3 ppm (Si-CH₃); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta=2.94$ ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu}=2931$ (m, C-H st), 2574 (s, B-H st), 1608 (m, arC-C st), 1510 (s, arC-C st), 1248 cm⁻¹ (s, C-O-C st); MS (ESI): m/z calcd for C₇₅H₁₂₀B₃₀O₃Si₃: 1478; found: 1557 [M+2 K]⁺; elemental analysis calcd for C₇₅H₁₂₀B₃₀O₃Si₃: C 60.93, H 8.18; found: C 61.00, H 8.31.

Synthesis of 13: The procedure was the same as for **12**, using **9** (75 mg, 0.19 mmol), 1,3,5-tris(4-allyloxyphenyl)benzene (**2**) (28 mg, 0.06 mmol) and the Karstedt catalyst system (10 μL , 0.02 mmol). After work up, com-

pound **13** was obtained as a white solid. Yield: 68 mg, 70%. ^1H NMR (CDCl₃): $\delta=7.73\text{--}6.73$ (m, 42H, C-H_{aryl}), 3.99 (t, $^3J(\text{H,H})=9$ Hz, 6H; O-CH₂-), 3.05 (s, 6H; Cc-CH₂-), 2.64 (t, $^3J(\text{H,H})=9$ Hz, 6H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 1.85 (m, 6H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.92 (t, $^3J(\text{H,H})=9$ Hz, 6H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 0.68 (t, $^3J(\text{H,H})=9$ Hz, 6H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.06 ppm (s, 18H; Si(CH₃)₂); $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl₃, TMS): $\delta=7.73\text{--}6.73$ (m, 24H; C-H_{aryl}), 3.99 (t, $^3J(\text{H,H})=9$ Hz, 6H; O-CH₂-), 3.05 (s, 6H; Cc-CH₂-), 2.73 (s, 1H; B-H), 2.64 (t, $^3J(\text{H,H})=9$ Hz, 6H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 2.40 (s, 1H; B-H), 2.23 (s, 1H; B-H), 1.85 (m, 6H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.92 (t, $^3J(\text{H,H})=9$ Hz, 6H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 0.68 (t, $^3J(\text{H,H})=9$ Hz, 6H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.06 ppm (s, 18H; Si(CH₃)₂); ^{11}B NMR (CDCl₃): $\delta=-3.7$ (d, $^1J(\text{B,H})=132$ Hz, 6B), -10.3 ppm (d, $^1J(\text{B,H})=114$ Hz, 24B); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta=158.9\text{--}114.9$ (C_{aryl}), 83.9 (Cc-CH₂-), 82.5 (Cc-CH₃-), 70.7 (O-CH₂-), 40.6 (-CH₂-), 30.1 (CH₂CH₂Si), 23.9 (CH₂CH₂CH₂-), 16.8 (SiCH₂-), 10.8 (SiCH₂-) -3.4 ppm (Si-CH₃); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta=2.94$ ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu}=2929$ (m, C-H st), 2573 (s, B-H st), 1608 (m, arC-C st), 1510 (s, arC-C st), 1247 cm⁻¹ (s, C-O-C st); MS (ESI): m/z calcd for C₉₀H₁₂₆B₃₀O₃Si₃: 1665.2; found: 1688.3 [M+Na]⁺; elemental analysis calcd for C₉₀H₁₂₆B₃₀O₃Si₃: C 64.94; H 7.63; found: C 64.92, H 7.68.

Synthesis of 14: The procedure was the same as for **10**, using 1-CH₃-2-[CH₂CH₂CH₂(CH₃)₂SiH]-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (**6**) (0.32 g, 1.26 mmol), 1,3,5-tris[4-(3,4,5-tris(allyloxy)benzyloxy)-phenyl]benzene (**3**) (0.16, 0.14 mmol), Karstedt catalyst (10 μL , 0.02 mmol), and dry THF (1 mL). After work up, compound **14** was obtained as a brownish solid. Yield: 0.27 g, 62%. ^1H NMR (CDCl₃): $\delta=7.66$ (m, 9H; C-H_{aryl}), 7.10 (m, 6H; C-H_{aryl}), 6.67 (s, 6H; C-H_{aryl}), 5.02 (s, 6H; O-CH₂-C_{aryl}), 3.98 (t, $^3J(\text{H,H})=6.0$ Hz, 18H; O-CH₂-), 2.17 (t, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 18H; Cc-CH₂-), 1.99 (s, 27H; Cc-CH₃-), 1.80 (m, 18H; CH₂-CH₂-CH₂-), 1.57 (m, 18H; CH₂-CH₂-CH₂-), 0.65 (t, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 18H; Si-CH₂-), 0.54 (t, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 18H; CH₂-Si), 0.04 ppm (s, 54H; Si-CH₃); $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta=7.66$ (m, 9H; C-H_{aryl}), 7.10 (m, 6H; C-H_{aryl}), 6.67 (s, 6H; C-H_{aryl}), 5.02 (s, 6H; O-CH₂-C_{aryl}), 3.98 (t, $^3J(\text{H,H})=6.0$ Hz, 18H; O-CH₂-), 2.27 (br s, B-H), 2.17 (t, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 18H; Cc-CH₂-), 2.14 (br s, B-H), 1.99 (s, 27H; Cc-CH₃-), 1.80 (m, 18H; CH₂-CH₂-CH₂-), 1.57 (m, 18H; CH₂-CH₂-CH₂-), 0.65 (t, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 18H; Si-CH₂-), 0.54 (t, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 18H; CH₂-Si), 0.04 ppm (s, 54H; Si-CH₃); ^{11}B NMR (CDCl₃): $\delta=-4.9$ (d, $^1J(\text{B,H})=132$ Hz, 9B), -5.9 (d, $^1J(\text{B,H})=144$ Hz, 9B), -10.8 (d, $^1J(\text{B,H})=139$ Hz, 72B); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta=158.8\text{--}106.4$ (C_{aryl}), 78.1 (O-CH₂-C_{aryl}), 74.7 (Cc), 71.8 (O-CH₂-), 39.0 (Cc-CH₂-), 24.3 (CH₂-), 23.9 (CH₂-), 23.1 (Cc-CH₃-), 15.3 (Si-CH₂-), 11.1 (Si-CH₂-), -3.5 ppm (Si-CH₃); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta=3.51$ ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu}=2931$ (m, C-H_{alkyl} st), 2584 (s, B-H st), 1250 (Si-CH_{alkyl}), 1236 cm⁻¹ (s, C-O-C st); elemental analysis calcd for C₁₄₄H₃₀₆B₉₀O₁₂Si₉: C 50.05, H 8.93; found: C 50.36, H 8.84.

Synthesis of 15: The procedure was the same as for **10**, using 1-C₆H₅-2-[CH₂CH₂CH₂(CH₃)₂SiH]-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (**7**) (0.34 g, 1.05 mmol), 1,3,5-tris[4-(3,4,5-tris(allyloxy)benzyloxy)-phenyl]benzene (**3**) (0.13 g, 0.11 mmol), Karstedt catalyst (10 μL), and dry THF (1 mL). After work up, compound **15** was obtained as a brownish solid. Yield: 0.47 g, 59.1%. ^1H NMR (CDCl₃): $\delta=7.65\text{--}7.40$ (m, 54H; C-H_{aryl}), 7.10 (d, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 6H; C-H_{aryl}), 6.67 (s, 6H; C-H_{aryl}), 5.04 (s, 6H; O-CH₂-C_{aryl}), 3.93 (t, $^3J(\text{H,H})=6.0$ Hz, 18H; O-CH₂-), 1.78 (m, 36H; CH₂-), 1.39 (m, 18H; CH₂-), 0.48 (t, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 18H; CH₂-Si), 0.30 (t, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 18H; CH₂-Si), -0.11 ppm (s, 54H; Si-CH₃); ^1H NMR (CDCl₃): $\delta=7.65\text{--}7.40$ (m, 54H; C-H_{aryl}), 7.01 (d, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 6H; C-H_{aryl}), 6.67 (s, 6H; C-H_{aryl}), 5.04 (s, 6H; O-CH₂-C_{aryl}), 3.93 (t, $^3J(\text{H,H})=6.0$ Hz, 18H; O-CH₂-), 2.73 (s, B-H), 2.37 (s, B-H), 2.25 (s, B-H), 1.78 (m, 36H; CH₂-), 1.39 (m, 18H; CH₂-), 0.48 (t, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 18H; CH₂-Si), 0.30 (t, $^3J(\text{H,H})=9.0$ Hz, 18H; CH₂-Si), -0.11 ppm (s, 54H; Si-CH₃); ^{11}B NMR (CDCl₃): $\delta=-3.9$ (d, $^1J(\text{B,H})=133$, 18B), -10.7 ppm (d, $^1J(\text{B,H})=130$, 72B); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃, TMS): $\delta=158.6\text{--}106.4$ (C_{aryl}), 83.4 (Cc), 82.4 (Cc), 80.1 (O-CH₂-C_{aryl}), 71.8 (O-CH₂-), 38.6 (Cc-CH₂-), 24.5 (CH₂-), 23.8 (CH₂-), 14.9 (Si-CH₂-), 11.0 (Si-CH₂-), -3.6 ppm (Si-CH₃); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): $\delta=3.35$ ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu}=3063$ (m, C-H_{aryl} st), 2926 (m, C-H_{alkyl} st), 2583 (s, B-H st), 1252 (Si-CH_{alkyl}), 1240 cm⁻¹ (s, C-O-C st); MS (ESI): m/z calcd for C₁₈₉H₃₂₄B₉₀O₁₂Si₉: 4014.6; found: 4037.9 [M+Na]⁺, 4111.9 [M+Na+EtO]⁺; elemental analysis calcd for C₁₈₉H₃₂₄B₉₀O₁₂Si₉: C 56.55, H 8.14; found: C 56.38, H 8.00.

Synthesis of 16: The procedure was the same as for **12**, using **8** (69 mg, 0.20 mmol), 1,3,5-tris[4-(3,4,5-tris(allyloxy)benzyloxy)-phenyl]benzene (**3**) (19 mg, 0.017 mmol), and Karstedt catalyst (20 μ L, 0.04 mmol). After the work up, **16** was obtained as a colorless oil. Yield: 58 mg, 83%. ^1H NMR (CDCl_3): δ = 7.67 (m, 9H; C- H_{aryl}), 7.10 (m, 42H; C- H_{aryl}), 6.70 (s, 6H; C- H_{aryl}), 5.03 (s, 6H; O- CH_2 -C $_{\text{aryl}}$), 3.98 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 18H; O- CH_2), 3.42 (s, 18H; Cc- CH_2), 2.66 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 18H; Si $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 2.15 (s, 27H; Cc- CH_3), 1.83 (m, 18H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 0.92 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 18H; Si $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 0.67 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 18H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 0.05 ppm (s, 54H; Si(CH_3) $_2$); ^1H NMR (CDCl_3), δ = 7.67 (m, 9H; C- H_{aryl}), 7.10 (m, 48H; C- H_{aryl}), 6.70 (s, 6H; C- H_{aryl}), 5.03 (s, 6H; O- CH_2 -C $_{\text{aryl}}$), 3.98 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 18H; O- CH_2), 3.42 (s, 18H; Cc- CH_2), 2.66 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 18H; Si $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 2.28 (s, B- H), 2.20 (s, B- H), 2.15 (s, 27H; Cc- CH_3), 2.09 (s, B- H), 1.83 (m, 18H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 0.92 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 18H; Si $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 0.68 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 18H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 0.05 ppm (s, 54H; Si(CH_3) $_2$); ^{11}B NMR (CDCl_3), δ = -4.4 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 132 Hz, 9B), -5.8 (d, $^1J(\text{B,H})$ = 157 Hz, 9B), -10.5 ppm (d, $^1J(\text{B,H})$ = 140 Hz, 72B); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = 158.8–106.4 (C $_{\text{aryl}}$), 78.1 (O- CH_2 -C $_{\text{aryl}}$), 78.0 (s, Cc- CH_2), 74.7 (Cc- CH_3), 71.8 (O- CH_2), 40.5 (Cc- CH_2), 23.9 (CH $_2$), 23.6 (Cc- CH_3), 16.8 (Si-CH $_2$), 10.8 (Si-CH $_2$), -3.4 ppm (Si-CH $_3$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = 2.96 ppm; IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ = 2931 (m, C-H $_{\text{alkyl}}$ st), 2577 (s, B-H st), 1591 (m, arC-C st), 1511 (s, arC-C st), 1248 cm^{-1} (s, C-O-C st); elemental analysis calcd for $\text{C}_{198}\text{H}_{342}\text{B}_9\text{O}_{12}\text{Si}_9$: C 57.43, H 8.33; found: C 56.43, H 8.90.

Synthesis of 17: The procedure was the same as for **13**, using **9** (75 mg, 0.20 mmol), 1,3,5-tris[4-(3,4,5-tris(allyloxy)benzyloxy)-phenyl]benzene (**3**) (19 mg, 0.017 mmol) and Karstedt catalyst (20 μ L, 0.04 mmol). After the work up, **17** was obtained as a colorless oil. Yield: 62 mg, 88%. ^1H NMR (CDCl_3): δ = 7.72–6.73 (m, 102H; C- H_{aryl}), 5.00 (s, 6H; O- CH_2 -C $_{\text{aryl}}$), 3.96 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 18H; O- CH_2), 3.03 (s, 18H; Cc- CH_2), 2.60 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 18H; Si $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 1.83 (m, 18H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 0.88 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 18H; Si $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 0.63 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 18H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 0.02 (s, 54H; Si(CH_3) $_2$); $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CDCl_3): δ = 7.72–6.73 (m, 102H; C- H_{aryl}), 5.00 (s, 6H; O- CH_2 -C $_{\text{aryl}}$), 3.96 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 18H; O- CH_2), 3.03 (s, 18H; Cc- CH_2), 2.73 (s, B- H), 2.60 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 18H; Si $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 2.41 (s, B- H), 2.31 (s, B- H), 2.22 (s, B- H), 1.83 (m, 18H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 0.88 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 18H; Si $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 0.63 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9 Hz, 18H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 0.02 ppm (s, 54H; Si(CH_3) $_2$); ^{11}B NMR (CDCl_3): δ = -3.7 (d, 18B, $^1J(\text{B,H})$ = 132 Hz), -10.2 ppm (m, 72B); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , TMS): δ = 158.6–106.4 (C $_{\text{aryl}}$), 83.4 (Cc- CH_2), 82.4 (Cc-C $_6\text{H}_5$), 80.1 (O- CH_2 -C $_{\text{aryl}}$), 71.8 (O- CH_2), 40.6 (Cc- CH_2), 30.1 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 23.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 16.9 (Si-CH $_2$), 10.9 (Si-CH $_2$), -3.5 ppm (Si-CH $_3$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = 2.91 ppm; IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ = 2923 (m, C-H $_{\text{alkyl}}$ st), 2579 (s, B-H st), 1591 (m, arC-C st), 1510 (s, arC-C st), 1247 cm^{-1} (s, C-O-C st); elemental analysis calcd for $\text{C}_{243}\text{H}_{360}\text{B}_9\text{O}_{12}\text{Si}_9$: C 62.11; H 7.72; found: C 60.77, H 8.23.

Synthesis of 18: A solution of **4** (18.20 mg, 0.02 mmol) in THF (1 mL) was added to a solution of NaOH (23.0 mg, 0.58 mmol) in deoxygenated ethanol (2.5 mL). The mixture was heated at reflux for 16 h. After cooling the mixture, the excess of NaOH was precipitated as sodium carbonate by saturating the solution with a stream of CO_2 (g). After filtration, the solution was evaporated and treated with cold THF. The precipitate was filtered off through Celite and evaporation of the solvent led **18** as a yellowish oil. Yield: 15.4 mg, 81.4%. ^1H NMR (CD_3COCD_3), δ (ppm): 7.76 (s, 3H; C- H_{aryl}), 7.03 (d, 6H; $^3J(\text{H,H})$ = 9.0, C- H_{aryl}), 6.97 (s, 6H; C- H_{aryl}), 4.02 (t, 6H; $^3J(\text{H,H})$ = 6.0, CH_2), 1.47 (br s, 12H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Cc}$), 1.42 ppm (br s, 9H; $\text{CH}_3\text{-Cc}$); $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CD_3COCD_3): δ = 7.76 (s, 3H; C- H_{aryl}), 7.03 (d, 6H; $^3J(\text{H,H})$ = 9.0, C- H_{aryl}), 6.97 (s, 6H; C- H_{aryl}), 4.02 (t, 6H; $^3J(\text{H,H})$ = 6.0, CH_2), 1.60 (br s, B- H), 1.80 (m, 12H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Cc}$), 1.42 (br s, 9H; $\text{CH}_3\text{-Cc}$), 0.56 (br s, B- H), 0.09 (br s, B- H), -2.54 ppm (br s, B- H -B); ^{11}B NMR (CD_3COCD_3): δ = -8.2 (d, 3B, $^1J(\text{B,H})$ = 132 Hz), -9.6 (d, 6B, $^1J(\text{B,H})$ = 132 Hz), -17.4 (d, 12B, $^1J(\text{B,H})$ = 132 Hz), -33.7 (dd, 3B, $^1J(\text{B,H})$ = 126 Hz, $^1J(\text{B,H})$ = 38 Hz), -36.1 ppm (d, 3B, $^1J(\text{B,H})$ = 147 Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3COCD_3): δ = 159.2–114.9 (C $_{\text{aryl}}$), 69.1 (OCH $_2$), 31.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 31.1 (Cc- CH_2), 21.5 ppm (Cc-CH $_3$); IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ = 2932 (m, C-H $_{\text{alkyl}}$ st), 2515 cm^{-1} (s, B-H st).

Synthesis of 19: A solution of **5** (70.7 mg, 0.06 mmol) in THF (2 mL) was added to a solution of NaOH (75.0 mg, 1.88 mmol) in deoxygenated

ethanol (5 mL). The mixture was heated at reflux for 16 h. After cooling the mixture, the excess of NaOH was precipitated as sodium carbonate by saturating the solution with a stream of CO_2 (g). After filtration, the solution was evaporated and treated with cold THF. The precipitate was filtered off through Celite and evaporation of the solvent led **19** as a yellowish oil. Yield: 57.9 mg, 79.4%. ^1H NMR (CD_3COCD_3): δ = 7.69–7.16 (m, 24H; C- H_{aryl}), 6.87 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4, 6H; C- H_{aryl}), 3.64 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.0, 6H; O- CH_2), 1.80 ppm (m, 12H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CD_3COCD_3): δ = 7.69–7.16 (m, 24H; C- H_{aryl}), 6.87 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4, 6H; C- H_{aryl}), 3.64 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.0, 6H; O- CH_2), 1.80 (m, 12H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.61 (br s, B- H), 0.74 (br s, B- H), 0.25 (br s, B- H), -2.09 ppm (br s, B- H -B); ^{11}B NMR (CD_3COCD_3): δ = -7.8 (d, 3B, $^1J(\text{B,H})$ = 149 Hz), -9.6 (d, 3B, $^1J(\text{B,H})$ = 154 Hz), -12.7 (d, 3B, $^1J(\text{B,H})$ = 145 Hz), -17.1 (12B), -32.7 (dd, 3B, $^1J(\text{B,H})$ = 121 Hz, $^1J(\text{B,H})$ = 33 Hz), -35.5 (d, 3B, $^1J(\text{B,H})$ = 138 Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3COCD_3): δ = 158.9–114.7 (C $_{\text{aryl}}$), 69.2 (OCH $_2$), 32.3 (Cc- CH_2), 31.4 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3032 (m, C-H $_{\text{aryl}}$ st), 2940 (m, C-H $_{\text{alkyl}}$ st), 2517 cm^{-1} (s, B-H st).

Synthesis of 20: A solution of **10** (150.0 mg, 0.12 mmol) in THF (2 mL) was added to a solution of NaOH (144.0 mg, 3.60 mmol) in deoxygenated ethanol (5 mL). The mixture was heated at reflux for 17 h. After cooling the mixture, the excess of NaOH was precipitated as sodium carbonate by saturating the solution with a stream of CO_2 (g). After filtration, the solution was evaporated and treated with cold acetone. The precipitate was filtered off through Celite and evaporation of the solvent led **20** as a white oil. Yield: 97.0 mg, 62.8%. ^1H NMR (CD_3COCD_3): δ = 7.77 (m, 6H, C- H_{aryl}), 7.06 (d, 6H, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, C- H_{aryl}), 6.97 (s, 3H, C- H_{aryl}), 4.05 (t, 6H, $^3J(\text{H,H})$ = 6.0 Hz, O- CH_2), 1.87 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.57 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.42 (s, 9H, Cc- CH_3), 0.71 (t, 6H, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, Si-CH $_2$), 0.52 (t, 6H, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, $\text{CH}_2\text{-Si}$), 0.05 ppm (s, 18H, Si-CH $_3$); $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CD_3COCD_3): δ = 7.77 (m, 6H, C- H_{aryl}), 7.06 (d, 6H, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, C- H_{aryl}), 6.97 (s, 3H, C- H_{aryl}), 4.05 (t, 6H, $^3J(\text{H,H})$ = 6.0 Hz, O- CH_2), 1.87 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.57 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.42 (s, 9H, Cc- CH_3), 0.71 (t, 6H, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, Si-CH $_2$), 0.52 (t, 6H, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, $\text{CH}_2\text{-Si}$), 0.05 ppm (s, 18H, Si-CH $_3$), -2.56 ppm (br s, B- H -B); ^{11}B NMR (CD_3COCD_3): δ = -8.1 (d, 3B, $^1J(\text{B,H})$ = 151 Hz), -9.8 (d, 6B, $^1J(\text{B,H})$ = 149 Hz), -17.2 (d, 12B, $^1J(\text{B,H})$ = 132 Hz), -33.7 (dd, 3B, $^1J(\text{B,H})$ = 121 Hz, $^1J(\text{B,H})$ = 33 Hz), -36.1 ppm (d, 3B, $^1J(\text{B,H})$ = 136 Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3COCD_3): δ = 158.9–115.0 (C $_{\text{aryl}}$), 70.8 (O- CH_2), 40.1 (CH $_2$), 24.9 (CH $_2$), 23.8 (CH $_2$), 21.7 (Cc-CH $_3$), 15.8 (Si-CH $_2$), 11.2 (Si-CH $_2$), -3.5 ppm (Si-CH $_3$); IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2930 (m, C-H $_{\text{alkyl}}$ st), 2515 cm^{-1} (s, B-H st).

Synthesis of 21: A solution of **11** (90.0 mg, 0.06 mmol) in THF (2 mL) was added to a solution of NaOH (144.0 mg, 3.60 mmol) in deoxygenated ethanol (5 mL). The mixture was heated at reflux for 17 h. After cooling the mixture, the excess of NaOH was precipitated as sodium carbonate by saturating the solution with a stream of CO_2 (g). After filtration, the solution was evaporated and treated with cold acetone. The precipitate was filtered off through Celite and evaporation of the solvent led **21** as a yellowish oil. Yield: 60.0 mg, 65.2%. ^1H NMR (CD_3COCD_3 , TMS): δ = 7.78–7.36 (m, 24H; C- H_{aryl}), 7.09 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, 6H; C- H_{aryl}), 4.00 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.0 Hz, 6H; O- CH_2), 1.70 (m, 12H; CH_2), 0.54 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, 6H; $\text{CH}_2\text{-Si}$), 0.05 (m, 6H; $\text{CH}_2\text{-Si}$), -0.11 ppm (s, 18H; Si-CH $_3$); $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (CD_3COCD_3): δ = 7.78–7.36 (m, 24H; C- H_{aryl}), 7.09 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, 6H; C- H_{aryl}), 4.00 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.0 Hz, 6H; O- CH_2), 1.70 (m, 12H; CH_2), 0.54 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, 6H; $\text{CH}_2\text{-Si}$), 0.05 (m, 6H; $\text{CH}_2\text{-Si}$), -0.11 (s, 18H; Si-CH $_3$), -2.13 ppm (br s, B- H -B); ^{11}B NMR (CD_3COCD_3): δ = -7.6 (d, 3B, $^1J(\text{B,H})$ = 192 Hz), -9.7 (d, 3B, $^1J(\text{B,H})$ = 171 Hz), -12.8 (d, 3B, $^1J(\text{B,H})$ = 158 Hz), -17.0 (12B), -32.8 (dd, 3B, $^1J(\text{B,H})$ = 131 Hz, $^1J(\text{B,H})$ = 33 Hz), -35.6 ppm (d, 3B, $^1J(\text{B,H})$ = 139 Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3COCD_3): δ = 158.2–115.3 (C $_{\text{aryl}}$), 68.7 (O- CH_2), 40.6 (CH $_2$), 24.5 (CH $_2$), 23.8 (CH $_2$), 15.6 (Si-CH $_2$), 11.0 (Si-CH $_2$), -3.9 ppm (Si-CH $_3$); IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ = 3030 (m, C-H $_{\text{aryl}}$ st), 2942 (m, C-H $_{\text{alkyl}}$ st), 2516 (s, B-H st), 1246 cm^{-1} (Si-C $_{\text{alkyl}}$).

Synthesis of 22: A solution of **12** (50.0 mg, 0.033 mmol) in THF (1 mL) was added to a solution of NaOH (88 mg, 2.20 mmol) in deoxygenated ethanol (3 mL). The mixture was heated at reflux overnight. After cooling the mixture, the excess of NaOH was precipitated as sodium carbo-

nate by saturating the solution with a stream of CO₂ (g). After filtration the solution was evaporated and treated with cold THF. The precipitate was filtered off through Celite and evaporation of the solvent led **22** as an orange oil. Yield: 36 mg, 71%. ¹H NMR (CD₃COCD₃): δ = 7.76 (s, 3H; C-H_{aryl}), 7.74 (d, ³J(H,H) = 6 Hz, 6H; C-H_{aryl}), 7.27 (d, ³J(H,H) = 6 Hz, 6H; C-H_{aryl}), 7.14 (d, ³J(H,H) = 6 Hz, 6H; C-H_{aryl}), 7.06 (d, ³J(H,H) = 6 Hz, 6H; C₆H₄-O), 4.00 (t, ³J(H,H) = 9 Hz, 6H; O-CH₂), 3.11 (s, 6H; Cc-CH₂), 2.66 (t, ³J(H,H) = 9 Hz, 6H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 1.84 (m, 6H; CH₂CH₂CH₂Si), 1.29 (s, 9H; Cc-CH₃), 0.95 (t, ³J(H,H) = 9 Hz, 6H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 0.70 (t, ³J(H,H) = 9 Hz, 6H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.08 ppm (s, 18H; Si(CH₃)₂); ¹H [¹¹B] NMR (CD₃COCD₃): δ = 7.76 (s, 3H; C-H_{aryl}), 7.74 (d, ³J(H,H) = 6 Hz, 6H; C-H_{aryl}), 7.27 (d, ³J(H,H) = 6 Hz, 6H; C-H_{aryl}), 7.14 (d, ³J(H,H) = 6 Hz, 6H; C-H_{aryl}), 7.06 (d, ³J(H,H) = 6 Hz, 6H; C₆H₄-O), 4.00 (t, ³J(H,H) = 9 Hz, 6H; O-CH₂), 3.11 (s, 6H; Cc-CH₂), 2.66 (t, ³J(H,H) = 9 Hz, 6H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 2.18 (s, B-H), 2.02 (s, B-H), 1.84 (m, 6H; CH₂CH₂CH₂Si), 1.56 (s, B-H), 1.29 (s, 9H; Cc-CH₃), 0.95 (t, ³J(H,H) = 9 Hz, 6H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 0.70 (t, ³J(H,H) = 9 Hz, 6H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.61 (s, B-H), 0.08 (s, 18H; Si(CH₃)₂), -2.40 ppm (s, B-H-B); ¹¹B NMR (CD₃COCD₃): δ = -7.76 (d, ¹J(B,H) = 106 Hz, 3B), -8.51 (d, ¹J(B,H) = 105 Hz, 6B), -15.18 (d, ¹J(B,H) = 134 Hz, 6B), -17.69 (d, ¹J(B,H) = 125 Hz, 3B), -18.70 (d, ¹J(B,H) = 128 Hz, 3B), -33.34 (d, ¹J(B,H) = 139 Hz, 3B), -35.75 ppm (d, ¹J(B,H) = 142 Hz, 3B); ¹³C [¹H] NMR (CD₃COCD₃): δ = 158.9–114.9 (C_{aryl}), 70.6 (O-CH₂), 41.9 (-CH₂-), 29.7 (CH₂CH₂Si), 23.9 (CH₂CH₂CH₂), 22.3 (Cc-CH₃), 16.8 (CH₂CH₂Si), 10.9 (CH₂CH₂CH₂), -3.4 ppm (Si-(CH₃)₂); IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ = 2960–2870 (m, C-H st), 2516 cm⁻¹ (s, B-H st); elemental analysis calcd for C₇₅H₁₂₀B₂₇O₃Si₃Na₃: C 59.46, H 7.98; found: C 58.31, H 7.84.

Synthesis of 23: A solution of **13** (50.0 mg, 0.03 mmol) in THF (1 mL) was added to a solution of NaOH (80 mg, 2.00 mmol) in deoxygenated ethanol (3 mL). The mixture was heated at reflux overnight. After cooling the mixture, the excess of NaOH was precipitated as sodium carbonate by saturating the solution with a stream of CO₂ (g). After filtration the solution was evaporated and treated with cold THF. The precipitate was filtered off through Celite and evaporation of the solvent led **23** as an orange oil. Yield: 33 mg, 65%. ¹H NMR (CD₃COCD₃): δ = 7.76 (s, 3H; C-H_{aryl}), 7.74 (d, ³J(H,H) = 6 Hz, 6H; C-H_{aryl}), 7.32–6.83 (m, 33H), 4.03 (t, ³J(H,H) = 9 Hz, 6H; O-CH₂), 3.05 (s, 6H; Cc-CH₂), 2.62 (t, ³J(H,H) = 9 Hz, 6H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 1.84 (m, 6H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.96 (t, ³J(H,H) = 9 Hz, 6H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 0.72 (t, ³J(H,H) = 9 Hz, 6H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.08 ppm (s, 18H; Si(CH₃)₂); ¹H [¹¹B] NMR (CD₃COCD₃): δ = 7.76 (s, 3H; C-H_{aryl}), 7.74 (d, ³J(H,H) = 6 Hz, 6H; C-H_{aryl}), 7.32–6.83 (m, 33H), 4.03 (t, ³J(H,H) = 9 Hz, 6H; O-CH₂), 3.11 (s, 6H; Cc-CH₂), 2.62 (t, ³J(H,H) = 9 Hz, 6H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 1.84 (m, 6H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.96 (t, ³J(H,H) = 9 Hz, 6H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 0.72 (t, ³J(H,H) = 9 Hz, 6H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.28 (s, B-H), 0.08 (s, 18H; Si(CH₃)₂), -2.05 ppm (s, B-H-B); ¹¹B NMR (CD₃COCD₃): δ = -7.74 (d, ¹J(B,H) = 86 Hz, 3B), -8.49 (d, ¹J(B,H) = 113 Hz, 3B), -12.32 (d, ¹J(B,H) = 148 Hz, 3B), -15.69 (d, ¹J(B,H) = 130 Hz, 3B), -16.94 (d, ¹J(B,H) = 125 Hz, 3B), -17.77 (d, ¹J(B,H) = 129 Hz, 6B), -32.74 (d, ¹J(B,H) = 128 Hz, 3B), -35.39 ppm (d, ¹J(B,H) = 140 Hz, 3B); ¹³C [¹H] NMR (CD₃COCD₃): δ = 158.9–114.9 (C_{aryl}), 70.7 (O-CH₂), 41.8 (-CH₂-), 30.1 (CH₂CH₂Si), 23.9 (CH₂CH₂CH₂), 16.8 (CH₂CH₂Si), 10.6 (CH₂CH₂CH₂), -3.4 ppm (Si-(CH₃)₂); IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ = 2959–2868 (m, C-H st), 2515 cm⁻¹ (s, B-H st); elemental analysis calcd for C₉₀H₁₂₆B₂₇O₃Si₃Na₃: C 63.55, H 7.17; found: C 62.77, H 7.92.

Synthesis of 24: A solution of **14** (150.0 mg, 0.04 mmol) in THF (2 mL) was added to a solution of NaOH (156.0 mg, 3.9 mmol) in deoxygenated ethanol (5 mL). The mixture was heated at reflux for 19 h. After cooling the mixture, the excess of NaOH was precipitated as sodium carbonate by saturating the solution with a stream of CO₂ (g). After filtration the solution was evaporated and treated with cold acetone. The precipitate was filtered off through Celite and evaporation of the solvent led **24** as an orange oil. Yield: 97.7 mg, 63.2%. ¹H NMR (CD₃COCD₃, TMS): δ = 7.77–6.97 (m, 21H, C-H_{aryl}), 5.11 (s, 6H, O-CH₂-C_{aryl}), 4.05 (m, 18H, O-CH₂), 1.87 (m, 36H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.57 (m, 18H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.42 (s, 27H, Cc-CH₃), 0.72 (m, 18H, Si-CH₂), 0.54 (m, 18H, CH₂-Si), 0.05 ppm (s, 54H, Si-CH₃); ¹H [¹¹B] NMR (CD₃COCD₃): δ = 7.77 (m, 9H, C-H_{aryl}), 7.09 (m, 12H, C-H_{aryl}), 6.97 (s, 6H, C-H_{aryl}), 5.11 (s, 6H, O-CH₂-C_{aryl}), 4.05 (m, 18H, O-CH₂), 1.87 (m, 36H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.57 (m,

18H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.42 (s, 27H, Cc-CH₃), 0.72 (m, 18H, Si-CH₂), 0.54 (m, 18H, CH₂-Si), 0.05 (s, 54H, Si-CH₃), -2.56 ppm (br s, B-H-B); ¹¹B NMR (CDCl₃): δ = -8.1 (d, 9B, ¹J(B,H) = 151 Hz), -9.8 (d, 18B, ¹J(B,H) = 149 Hz), -17.2 (d, 36B, ¹J(B,H) = 99 Hz), -33.7 (dd, 9B, ¹J(B,H) = 121 Hz, ¹J(B,H) = 33 Hz), -36.1 ppm (d, 9B, ¹J(B,H) = 136 Hz); ¹³C [¹H] NMR (CD₃COCD₃): δ = 158.9 (C_{aryl}), 106.4 (C_{aryl}), 78.1 (O-CH₂-C_{aryl}), 71.1 (O-CH₂), 40.1 (CH₂), 24.9 (CH₂), 23.9 (CH₂), 21.7 (Cc-CH₃), 15.3 (Si-CH₂), 11.2 (Si-CH₂), -3.5 ppm (Si-CH₃); IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ = 2933 (m, C-H_{alkyl} st), 2513 cm⁻¹ (s, B-H st).

Synthesis of 25: A solution of **15** (100.0 mg, 0.03 mmol) in THF (2 mL) was added to a solution of NaOH (89.7 mg, 2.2 mmol) in deoxygenated ethanol (5 mL). The mixture was heated at reflux for 19 h. After cooling the mixture, the excess of NaOH was precipitated as sodium carbonate by saturating the solution with a stream of CO₂ (g). After filtration the solution was evaporated and treated with cold THF. The precipitate was filtered off through Celite and evaporation of the solvent led **25** as an orange oil. Yield: 74.0 mg, 72.0%. ¹H NMR (CD₃COCD₃, TMS): δ = 7.77–6.83 (m, 66H, C-H_{aryl}), 5.13 (s, 6H, O-CH₂-C_{aryl}), 3.97 (m, 18H; O-CH₂), 1.70 (m, 36H; CH₂), 0.52 (m, 18H; CH₂-Si), 0.04 (m, 36H; CH₂), -0.11 (s, 54H; Si-CH₃), -2.10 ppm (br s, B-H-B); ¹H [¹¹B] NMR (CD₃COCD₃): δ = 7.77–6.83 (m, 66H, C-H_{aryl}), 5.13 (s, 6H, O-CH₂-C_{aryl}), 3.97 (m, 18H; O-CH₂), 1.70 (m, 36H; CH₂), 0.52 (m, 18H; CH₂-Si), 0.04 (m, 36H; CH₂), -0.11 (s, 54H; Si-CH₃), -2.10 ppm (s, B-H-B); ¹¹B NMR (CD₃COCD₃): δ = -7.7 (d, 9B, ¹J(B,H) = 192 Hz), -9.9 (d, 9B, ¹J(B,H) = 1171 Hz), -12.9 (d, 9B, ¹J(B,H) = 158 Hz), -17.1 (36B), -32.9 (dd, 9B, ¹J(B,H) = 131 Hz, ¹J(B,H) = 33 Hz), -35.6 ppm (d, 9B, ¹J(B,H) = 139 Hz); ¹³C [¹H] NMR (CD₃COCD₃): δ = 153.2–106.45 (C_{aryl}), 75.7 (O-CH₂-C_{aryl}), 71.6 (O-CH₂), 40.6 (CH₂), 24.5 (CH₂), 23.9 (CH₂), 15.6 (Si-CH₂), 11.1 (Si-CH₂), -3.9 ppm (Si-CH₃); IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ = 3029 (m, C-H_{aryl} st), 2940 (m, C-H_{alkyl} st), 2515 (s, B-H st), 1245 cm⁻¹ (Si-C_{alkyl}).

Synthesis of 26: A solution of **16** (50.0 mg, 0.012 mmol) in THF (1 mL) was added to a solution of NaOH (34 mg, 0.85 mmol) in deoxygenated ethanol (3 mL). The mixture was heated at reflux overnight. After cooling the mixture, the excess of NaOH was precipitated as sodium carbonate by saturating the solution with a stream of CO₂ (g). After filtration the solution was evaporated and treated with cold THF. The precipitate was filtered off through Celite and evaporation of the solvent led **26** as an orange oil. Yield: 39 mg, 76%. ¹H NMR (CD₃COCD₃): δ = 7.67 (m, 9H, C-H_{aryl}), 7.10 (m, 42H, C-H_{aryl}), 6.82 (s, 6H, C-H_{aryl}), 5.09 (s, 6H, O-CH₂-C_{aryl}), 4.03 (m, 18H, O-CH₂), 3.42 (m, 18H; Cc-CH₂), 2.62 (m, 18H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 2.15 (s, 27H; Cc-CH₃), 1.83 (m, 18H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.92 (m, 18H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 0.67 (m, 18H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.05 ppm (m, 54H; Si(CH₃)₂); ¹H [¹¹B] NMR (CD₃COCD₃): δ = 7.67 (m, 9H, C-H_{aryl}), 7.10 (m, 42H, C-H_{aryl}), 6.82 (s, 6H, C-H_{aryl}), 5.09 (s, 6H, O-CH₂-C_{aryl}), 4.03 (m, 18H, O-CH₂), 3.42 (m, 18H; Cc-CH₂), 2.62 (m, 18H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 2.15 (s, 27H; Cc-CH₃), 1.83 (m, 18H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.92 (m, 18H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 0.67 (m, 18H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.05 (m, 54H; Si(CH₃)₂), -2.43 ppm (s, B-H-B); ¹¹B NMR (CD₃COCD₃): δ = -7.77 (d, ¹J(B,H) = 105 Hz, 9B), -8.60 (d, ¹J(B,H) = 102 Hz, 18B), -15.30 (d, ¹J(B,H) = 132 Hz, 18B), -17.79 (d, ¹J(B,H) = 124 Hz, 9B), -18.78 (d, ¹J(B,H) = 126 Hz, 9B), -33.43 (d, ¹J(B,H) = 137 Hz, 9B), -35.87 (d, ¹J(B,H) = 141 Hz, 9B); ¹³C [¹H] NMR (CD₃COCD₃, TMS): δ = 158.8–106.4 (C_{aryl}), 78.1 (O-CH₂-C_{aryl}), 70.9 (O-CH₂), 41.4 (Cc-CH₂), 29.7 (CH₂CH₂Si), 23.9 (CH₂), 22.3 (Cc-CH₃), 16.8 (Si-CH₂), 10.8 (Si-CH₂), -3.4 ppm (Si-CH₃); IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ = 2960–2870 (m, C-H_{alkyl} st), 2517 cm⁻¹ (s, B-H st).

Synthesis of 27: A solution of **17** (50.0 mg, 0.010 mmol) in THF (1 mL) was added to a solution of NaOH (31 mg, 0.76 mmol) in deoxygenated ethanol (3 mL). The mixture was heated at reflux overnight. After cooling the mixture, the excess of NaOH was precipitated as sodium carbonate by saturating the solution with a stream of CO₂ (g). After filtration the solution was evaporated and treated with cold acetone. The precipitate was filtered off through Celite and evaporation of the solvent led **27** as an orange oil. Yield: 37 mg, 72%. ¹H NMR (CD₃COCD₃): δ = 7.74–6.81 (m, 102H; C-H_{aryl}), 5.00 (s, 6H; O-CH₂-C_{aryl}), 3.96 (m, 18H; O-CH₂), 3.22 (s, 18H; Cc-CH₂), 2.60 (m, 18H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 1.83 (m, 18H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.88 (m, 18H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 0.63 (m, 18H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.02 ppm (s, 54H; Si(CH₃)₂); ¹H [¹¹B] NMR

(CD₃COCD₃): δ = 7.74–6.81 (m, 9H; C-H_{aryl}), 5.00 (s, 6H; O-CH₂-C_{aryl}), 3.96 (m, 18H; O-CH₂), 3.22 (s, 18H; Cc-CH₂), 2.73 (s, B-H), 2.60 (t, ³J-(H,H) = 9 Hz, 18H; SiCH₂CH₂C₆H₄), 2.41 (s, 1H, B-H), 2.31 (s, 1H, B-H), 2.22 (s, 1H, B-H), 1.83 (m, 18H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.88 (m, 18H, SiCH₂CH₂C₆H₄), 0.63 (m, 18H; CH₂CH₂CH₂Si), 0.02 (s, 54H; Si(CH₃)₂), -2.09 ppm (s, B-H-B); ¹B NMR (CD₃COCD₃): δ = -7.68 (d, ¹J(B,H) = 92 Hz, 9B), -8.42 (d, ¹J(B,H) = 108 Hz, 9B), -12.28 (d, ¹J(B,H) = 156 Hz, 9B), -15.70 (d, ¹J(B,H) = 132 Hz, 9B), -16.88 (d, ¹J(B,H) = 118 Hz, 9B), -17.68 (d, ¹J(B,H) = 123 Hz, 18B), -32.81 (d, ¹J(B,H) = 128 Hz, 9B), -35.47 (d, ¹J(B,H) = 138 Hz, 9B); ¹³C{¹H} NMR (CD₃COCD₃): δ = 158.6–106.4 (C_{aryl}), 80.1 (O-CH₂-C_{aryl}), 71.8 (O-CH₂), 41.8 (Cc-CH₂), 30.1 (s, CH₂CH₂Si), 23.8 (CH₂CH₂CH₂), 16.9 (Si-CH₂), 10.9 (Si-CH₂), -3.5 ppm (Si-CH₃); IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2962–2871 (m, C-H st), 2516 cm⁻¹ (s, B-H st).

X-ray structure determinations: Crystallographic data for compound **4**-hexane was collected at 123 K with a Bruker Nonius-Kappa CCD area detector diffractometer, using graphite-monochromatized MoK α radiation (λ = 0.71073 Å). The structure was solved by direct methods by use of the SHELXS-97 program.^[24] The full-matrix, least-squares refinements on F² were performed using SHELXL-97 program.^[24] The non-hydrogen atoms were refined with anisotropic thermal displacement parameters. Hydrogen atoms were treated as riding atoms using the SHELX97 default parameters.

CCDC-906346 (**4**-hexane) 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.

Acknowledgements

This work was supported by the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2010-16237) and the Generalitat de Catalunya 2009/SGR/00279. A.G.C. and A.F.U. thank the Generalitat de Catalunya for a Beatriu de Pinós contract and a FI grant, respectively. J. R. R. thanks to Conacyt for financial support for a research stay at the ICMAB-CSIC.

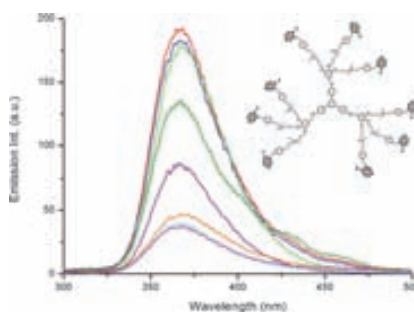
- [1] a) K. K.-W. Lo, W.-K. Hui, C.-K. Chung, K. H.-K. Tsaang, D. C.-M. Ng, N. Zhu, K.-K. Cheung, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1434; b) N. Robertson, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338; c) S. W. Thomas III, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339; d) L. Shih-Chun, L. B. Paul, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1097.
- [2] P. A. Jelliss in *Boron Science: New Technologies and Applications* (Ed.: N. S. Hosmane), CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, **2012**, p. 355.
- [3] a) B. P. Dash, R. Satapathy, E. R. Gaillard, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6578; b) B. P. Dash, R. Satapathy, E. R. Gaillard, K. M. Norton, J. A. Maguire, N. Chug, N. S. Hosmane, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5485.
- [4] a) K. Kokado, Y. Chujo, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 316; b) K. Kokado, Y. Chujo, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1919.
- [5] a) K. Kokado, Y. Chujo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1418; b) K. Kokado, Y. Tokoro, Y. Chujo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 9238.
- [6] a) Y. C. Simon, J. J. Peterson, C. Mangold, K. R. Carter, E. B. Coughlin, *Macromolecules* **2009**, *42*, 512; b) J. J. Peterson, M. Werre, Y. C. Simon, E. B. Coughlin, K. R. Carter, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8594.
- [7] a) M. C. Parrott, E. B. Marchington, J. F. Valliant, A. J. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12081; b) L. Ma, J. Hamdi, F. Wong, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 278; c) M. C. Parrott, J. F. Valliant, A. Adronov, *Langmuir* **2006**, *22*, 5251; d) S. R. Benhabbour, M. C. Parrott, S. E. A. Gratton, A. Adronov, *Macromolecules* **2007**, *40*, 5678.
- [8] a) R. Núñez, A. González, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 231; b) R. Núñez, A. González-Campo, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Organometallics* **2005**, *24*, 6351; c) R. Núñez, A. González-Campo, A. Laromaine, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, C. Viñas, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4549.
- [9] a) A. González-Campo, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Macromolecules* **2007**, *40*, 5644; b) A. González-Campo, E. J. Juárez-Pérez, C. Viñas, B. Boury, R. Kivekäs, R. Sillanpää, R. Núñez, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8458.
- [10] E. J. Juárez-Pérez, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez, *Organometallics* **2009**, *28*, 5550.
- [11] a) F. Lerouge, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez, A. Abreu, E. Xochitiotzi, R. Santillan, N. Farfán, *Dalton Trans.* **2007**, 1898; b) F. Lerouge, A. Ferrer-Ugalde, C. Viñas, F. Teixidor, A. Abreu, E. Xochitiotzi, N. Farfán, R. Santillan, R. Sillanpää, R. Núñez, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7541.
- [12] J. Pang, E. J. P. Marcotte, C. Seward, R. S. Brown, S. Wang, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4042.
- [13] a) N. Hirokyuki, M. Makoto, T. Eishun, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7399; b) J. Brunel, I. Ledoux, J. Zyss, M. Blanchard-Desce, *Chem. Commun.* **2001**, 923; c) Q. He, H. Huang, J. Yang, H. Lin, F. Bai, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1085; d) I. A. Khotina, L. S. Lepnev, N. S. Burenkova, P. M. Valetsky, A. G. Vitukhnovsky, *J. Lumin.* **2004**, *110*, 232.
- [14] E. J. Juárez-Pérez, C. Viñas, F. Teixidor, R. Santillan, N. Farfán, A. Abreu, R. Yépez, R. Núñez, *Macromolecules* **2010**, *43*, 150.
- [15] T. Yamamoto, C. Hideishima, Y. Nagano, M. Tashiro, *J. Chem. Res. Synop.* **1996**, 266.
- [16] During the preparation of this manuscript, small dendrimers with the same core molecule and Me-o-carborane derivatives synthesized through Cu^I-catalyzed Huisgen-type azide/alkyne cycloaddition reactions were reported by Hosmane, see: B. P. Dash, R. Satapathy, B. P. Bode, C. T. Reidl, J. W. Savicki, A. J. Mason, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Organometallics* **2012**, *31*, 2931.
- [17] A. R. Popescu, A. D. Musteti, A. Ferrer-Ugalde, C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3174.
- [18] A. Ferrer-Ugalde, E. J. Juárez-Pérez, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, E. Pérez-Inestrosa, R. Núñez, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 544.
- [19] W. Wu, X. Y. Zhang, S. X. Kang, Y. M. Gao, *Chin. Chem. Lett.* **2010**, *21*, 312.
- [20] A. González-Campo, R. Núñez, F. Teixidor, B. Boury, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4344.
- [21] C. Kohl, T. Weil, J. Qu, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5297.
- [22] a) B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; b) J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed., Springer Science Business Media LLC, New York, **2006**.
- [23] J. H. Morris, H. J. Gysling, D. Reed, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 51–76.
- [24] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.

Received: October 10, 2012

Revised: January 23, 2012

Published online: ■ ■ ■, 2013

B between dendrimers: High-boron-content dendrimers are prepared by nucleophilic substitution or hydrosilylation reactions to incorporate a different number of carborane clusters. The introduction of an alkyl spacer between the fluorescent core and the boron cages enables the isolation of the nucleus from the clusters. Neutral and anionic compounds exhibit photoluminescent properties depending on the nature of the clusters and the substituent (see figure).



Dendrimers

A. González-Campo, A. Ferrer-Ugalde,
C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää,
J. Rodríguez-Romero, R. Santillan,
N. Farfán, R. Núñez* ■■■■-■■■■

**A Versatile Methodology for the
Controlled Synthesis of Photolumines-
cent High-Boron-Content Dendrimers**

