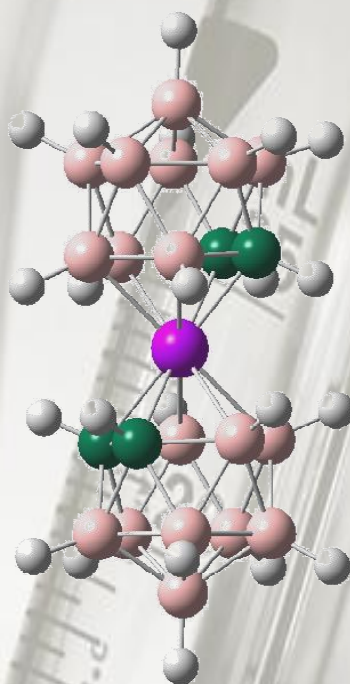


Funcionalització regioselectiva d'una cetona amb metal·lacarborans polianiónics



Àrea de Química Inorgànica

Màster Universitari en Ciència i Tecnologia Químiques (CITEQ)

Iniciació a la Recerca

Facultat de Ciències - Departament de Química

Director:



Francesc Teixidor i Bombardó

Alumne:



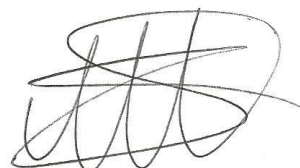
Màrius Tarrés Schüler

1 de Setembre de 2010

Memòria presentada per superar el mòdul d'Iniciació a la Recerca i treball de fi de màster corresponent al Màster Universitari en Ciència i Tecnologia Químiques.



Francesc Teixidor i Bombardó (director)



Màrius Tarrés Schüler (alumne)

Bellaterra, a 1 de Setembre de 2010.

El professor FRANCESC TEIXIDOR i BOMBARDÓ, Investigador Científic del *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* a l'Institut de Ciència dels Materials de Barcelona,

CERTIFICA

Que en MÀRIUS TARRÉS SCHÜLER, llicenciat en Ciències Químiques, ha realitzat sota la seva direcció el treball que porta per títol “**Funcionalització regioselectiva d’una cetona amb metal-lacarborans polianiónics**” i que recull aquesta memòria per a optar al títol de Màster Universitari en Ciència i Tecnologia Químiques.

I, perquè consti i tingui els efectes corresponents, signa aquest certificat a Bellaterra, a 1 de Setembre de 2010.



Prof. FRANCESC TEIXIDOR i BOMBARDÓ

“La ciència serà sempre una cerca, mai un descobriment real. És un viatge, mai una arribada.”

Karl R. Popper

Aquest treball de recerca ha estat finançat pel *Grup d'investigació consolidat en el marc de la recerca de Catalunya (2009/SGR/00279)*.

Agraïments

Voldria començar aquest apartat amb el més sincer agraïment al meu principal impulsor i la persona que més suport m'ha donat durant tot aquest temps en el món de la ciència. Aquesta persona no és altra que el professor Francesc Teixidor, director d'aquest treball i principal responsable de que formi part del seu grup d'investigació. Vull agrair-te molt especialment la teva dedicació i paciència envers la meva persona. El teu coneixement científic i la teva capacitat d'abstracció m'han permès sortir de més d'un entrebanc i prosseguir amb les investigacions. La teva gestió del grup contribueix al bon ambient de treball que es respira al laboratori. I tot això sense obviar la teva vessant més humana i distesa, com he pogut comprovar en les nostres discussions sobre política i futbol. En fi, moltes gràcies per tot Francesc.

A la professora Clara Viñas pels seus coneixements científics i els consells en RMN. La seva total entrega i dedicació als seus alumnes ens són de gran ajuda. A la doctora Rosario Nuñez pels seus consells sobre dendrímers, i al doctor Pepe Giner per la seva total disponibilitat i màxima entrega a la seva feina. Als tres gràcies per tenir la porta oberta dels vostres despatxos per resoldre'm dubtes, inquietuds i precís.

Al director de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), professor Xavier Obradors, per haver-me acceptat i acollit en el centre del qual ell n'és el màxim responsable. Aprofito també per dedicar un record molt cordial a tot el personal de l'Institut per la seva tasca, imprescindible pel bon funcionament del centre.

Al professor Josep Ros de la Universitat Autònoma de Barcelona, per haver acceptat la tutoria d'aquest treball de recerca del màster.

Al Jordi Cortés i a l'Anna Fernández. A tu Jordi, per la teva dedicació i estima al nostre grup. Sense tu seria absolutament impossible l'obtenció de resultats per part nostre. La teva feina diària al laboratori procurant que tot el material estigui disponible i al seu lloc és d'incalculable valor i fonamental per a nosaltres. A tu Anna, per la realització de manera acurada dels espectres d'RMN i MALDI-TOF, a més a més del tracte proper, personal i assenyat que sempre ens ofereixes.

Al Servei de Microanàlisi de la Universitat Autònoma de Barcelona per la realització de les anàlisis elementals, i al professorat en general de la mateixa Universitat per haver-me format tant com a científic com a persona. Voldria fer una menció especial al professor Joan Sola, en pau descansi, ja que fou ell qui em va recomanar i parlar per primera vegada de l'ICMAB.

Als doctors que han passat o estan al centre amb mi: Yolanda, Anca, Flor, Arántzazu i Pau. A vosaltres cinc us agraeixo la vostra humilitat i senzillesa. M'han estat molt útils els consells i recomanacions de gent més experimentada.

A TOTS els meus companys de laboratori (presents o no actualment), i escric en majúscules perquè és el que sou per a mi, persones majúscules. Patri, Ari, Albert, David, Radu, Ana Cioran, Marius Lupu, Ana Daniela, Jordi Balagué, Mireia, Beatriz, Noe, Víctor, Jose, Isaac, Chelo, Paula, Greg, Jesús, Fernando, Ana Dobrita. Gràcies a tots per facilitar-me les llargues jornades al laboratori. Patri, la meua companya de laboratori, gràcies pels moments d'APM que hem viscut i per les rialles que hem compartit. Albert, merci pels debats futbolístics i el genial sentit de l'humor que tens. Ari, la "rubia" del grup, gràcies per tot el que has fet per a mi en aquest temps. La teua infinita paciència i les ganes d'ajudar i col·laborar en tot les valoro molt, creu-me.

Als meus amics de l'escola de tota la vida (Sergi, Aida, Nacho, Fran, Puig, Edu, Xavi, etc.), als amics que he fet en els equips de futbol on he jugat (David, Munyi, Carles, Santi, etc.), als amics de la Uni (Noe, Marta, Vero, Laura, David Lozano, David S. Marín, Dani, Marcel, etc.), i als companys de vòlei i esquaix, ja que feu que l'ICMAB també sigui un lloc on fer relacions socials i afectives, fonamentals per a mi.

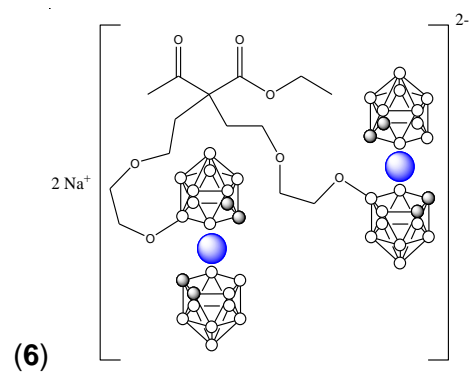
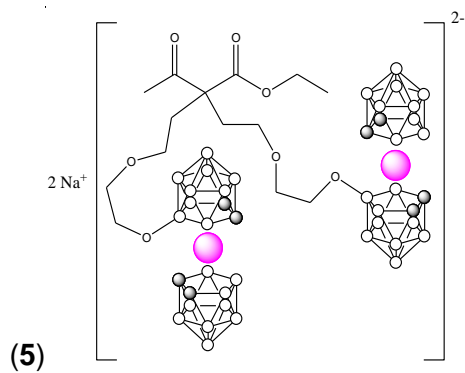
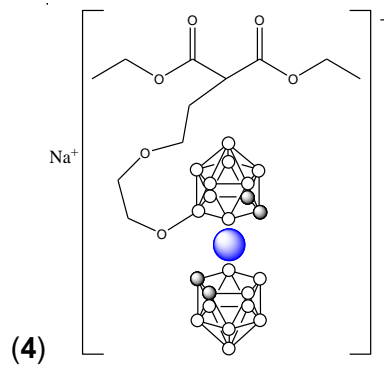
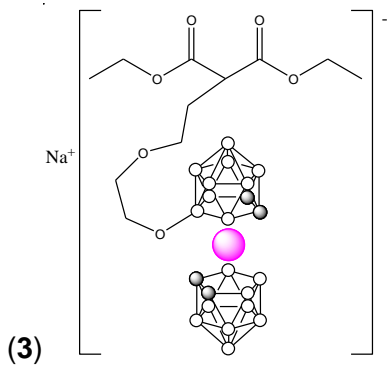
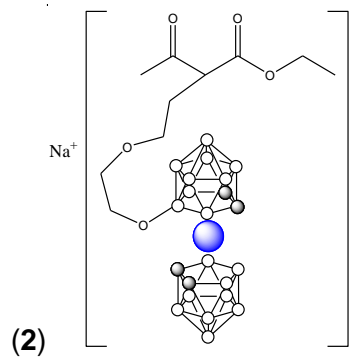
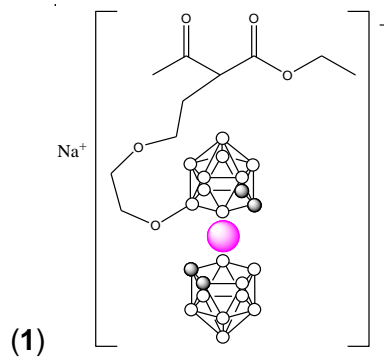
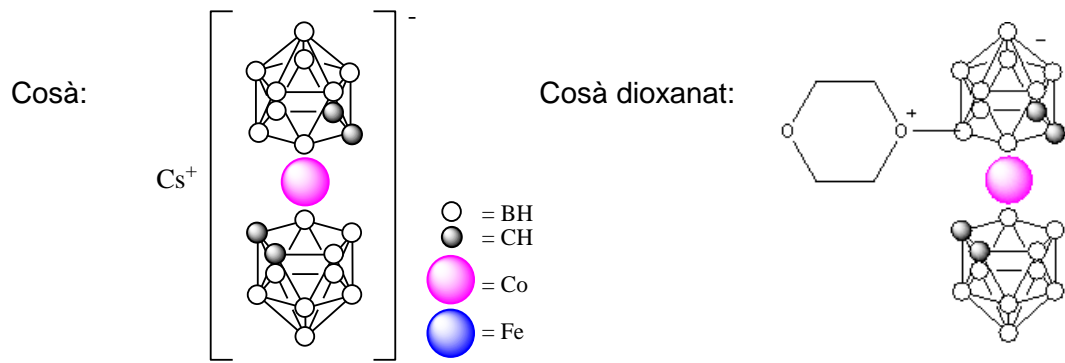
A la meua família. Bàsicament als meus pares, Celestí i Hildegard, que tant m'han ajudat en tot moment. Sense ells res de tot el que he viscut hagués estat possible. Ells m'han donat una educació i tot el que he necessitat en tot moment. M'han ajudat a comprendre els valors de l'amistat i el respecte, així com la cultura del treball i el sacrifici com a única via per assolir l'èxit. I al meu germà, Daniel, per la teua constància i perseverança. Sempre m'has donat suport en tot el que he fet i això s'agreuix. Gràcies per haver aconseguit crear un ambient familiar fonamental per a mi.

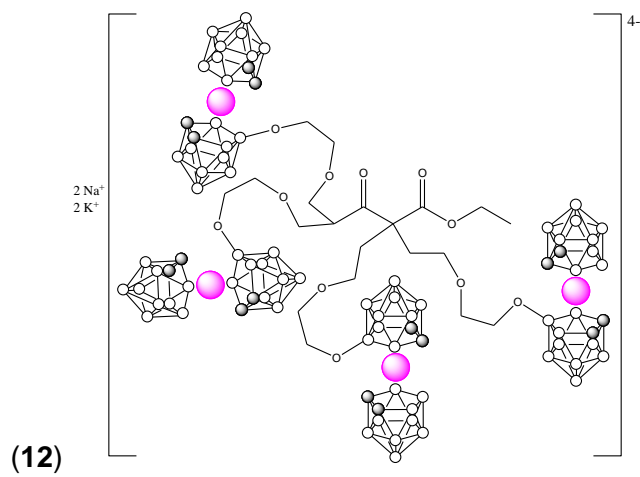
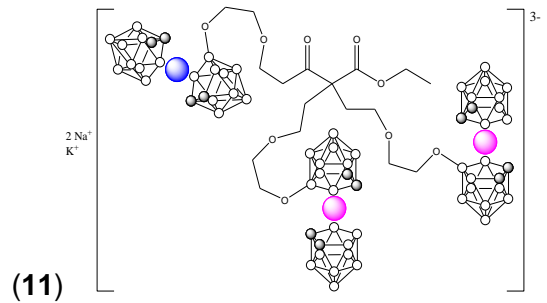
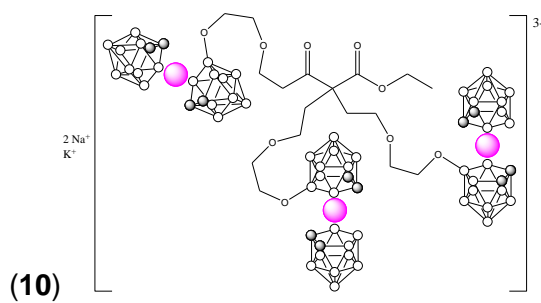
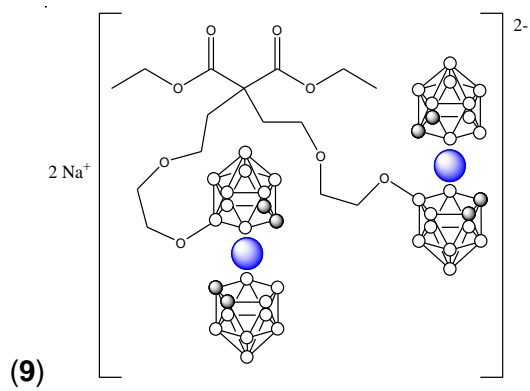
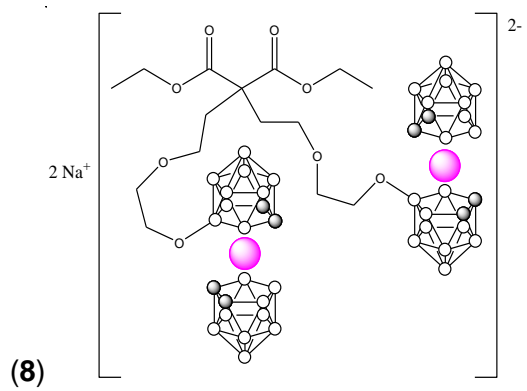
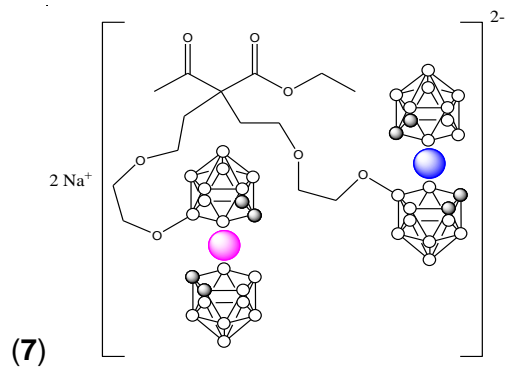
Per últim vull mencionar els meus tres millors amics: el David, l'Aida i la Noe. David, gràcies per totes les "farres i festetes" que ens hem muntat, saps que ets el meu confident i això és molt important per a mi. Aida, merci pel teu somriure i proximitat cada vegada que coincidim. Ens veiem poc, però sé que et tinc sempre al meu costat i que puc comptar amb tu sempre que ho necessiti, de la mateixa manera que tu ho pots fer amb mi. Noe, gracias por todo. Tu trato siempre cordial y agradable con todo el mundo hace que seas un ejemplo de fidelidad y coherencia a unos fundamentos muy bien asentados. Espero que dentro de muchos años tú sigas ahí, escuchándome, aconsejándome, defendiéndome y si hace falta regañándome; eso me haría inmensamente feliz. GRÀCIES als tres per ser com sou, no canviem mai!

Abreujaments

CH₃CN: Acetonitril	s: Singlet
THF: Tetrahidrofurà	s(a): Singlet ampla
DMSO: Dimetilsulfòxid	d: Doblet
CH₂Cl₂: Diclorometà	t: Triplet
H₂O: Aigua	q: Quadruplet
NaH: Hidrur de sodi	dt: Doble triplet.
<i>n</i>-BuLi: <i>n</i> -butilliti	MALDI-TOF: Matrix assisted laser desorption ionization – Time of flight
^tBuOK: <i>tert</i> -butòxid de potassi	m/z: Massa/càrrega
LDA: Diisopropil amidur de liti.	IR: Infraroig
Cosà: Cobaltabisdicarballur	KBr: Bromur de potassi
Fesà: Ferrabisdicarballur	υ: Vibració de tensió
TiO₂: Diòxid de titani	i: Molt intensa
Bipy: Bipiridina	m: Intensitat mitjana
BF₃·Et₂O: Trifluorur de bor en dietil èter	b: Intensitat baixa
RMN: Ressonància magnètica nuclear	UV/Vis: Ultraviolat/visible
CD₃COCD₃: Acetona deuterada	λ: Longitud d'ona
CDCl₃: Cloroform deuterat	VC: Voltamperometria cíclica
TMS: Tetrametilsilà	E_{1/2}: Potencial de semion a o ona mitja
C_c: Carboni del clúster	Ag/AgCl: Plata/Clorur de plata
B_c: Bor del clúster	[NBu₄] Cl: Clorur de tetrabutilamoni
δ: Desplaçament químic	TBAPF₆: Hexafluorofosfat de tetrabutilamoni
ⁿJ(A,B): Constant d'acoblament entre A i B, a n enllaços de distància	VOQ: Voltamperometria d'ona quadrada

Figures





Abstract

L'ús de metal·lacarborans en la síntesi de compostos polianiónics amb un alt contingut en bor i amb bons rendiments és un tema d'alt interès i estudi al grup de Síntesi Inorgànica i Catàlisi de l'ICMAB. Els metal·lacarborans presenten diverses aplicacions innovadores com la BNCT (*Boron Neutron Capture Therapy*),¹ tractament d'aigües residuals,² activitats catalítiques³ i com a agents dopants de membranes polimèriques conductores.⁴ Amb la perspectiva d'emprar clústers de bor per materials moleculars funcionalitzats, hem iniciat una investigació que busca la síntesi de productes híbrids amb múltiples elements electroactius (metal·lacarborans) i el grup funcional carbonil, que gràcies a la seva reactivitat coneguda ens permetrà aplicar les molècules sintetitzades a futures reaccions i aplicacions. Una de les condicions inicials plantejades en aquesta investigació és l'ús de productes químics assequibles i de gran disponibilitat, per tal de poder assegurar l'obtenció de precursors per a futures aplicacions amb bons rendiments i ràpids de sintetitzar.

Per assolir aquest objectiu es van iniciar les investigacions amb la cetona més simple coneguda, l'acetona ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$) ($\text{pK}_a = 19.3$) com a producte de partida. A partir de la reacció d'aquesta amb una base forta no nucleòfila es genera $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2^{(-)}$. Si s'aconsegueix prevenir o minimitzar la reacció d'addició aldòlica, l'anió $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2^{(-)}$ pot atacar nucleofílicament al carboni contigu al catió oxoni⁵ de la molècula de cobaltabisdicarballur dioxanat (cosà dioxanat), $[\text{3,3'-Co(8-(OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$, generant un derivat del cosà dioxanat que conté un grup carbonil. Aquest procediment pot ser repetit per introduir diverses unitats de metal·lacarborans (cosà, fesà, etc.), tot i que aquest procés presenta una gran dispersió de subproductes, fet que fa baixar el rendiment global i li resta interès.

Un procediment molt més efectiu i que dóna un control de la regioselectivitat molt major dels centres electroactius incorporats és la síntesi acetoacètica ($\text{pK}_a \text{ H intercarbonílic} = 10.7$). Múltiples molècules homo i hetero polianióniques amb metal·lacarborans han estat sintetitzades amb èxit en aquest treball (Figura A), amb un control regioselectiu molt precís mitjançant aquest mètode sintètic, i caracteritzades per mètodes electroquímics.

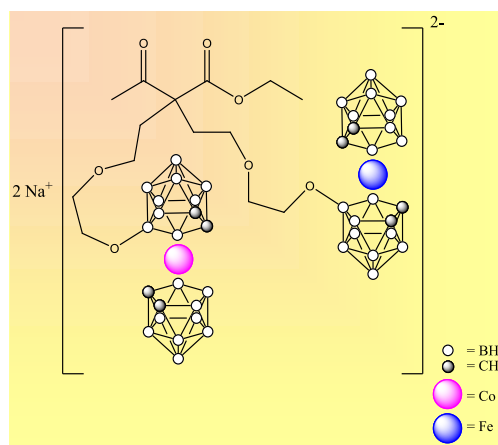


Figura A. Acetoacetat d'etil hetero dialquilat amb cosà i fesà dioxanat.

Índex

1- Introducció.....	1
1.1 - Contextualització històrica.....	1
1.2 - Borans, carborans i metal-lacarborans (cobaltabisdicarbollur).....	1
1.3 - Reacció malònica i acetoacètica.....	3
1.4 - Compostos polianiónics.....	4
1.5 - Transferència electrònica.....	4
2- Objectius.....	5
3- Resultats i discussió.....	6
3.1- Acetona com a plataforma inicial.....	7
3.2- Síntesi malònica i acetoacètica (mono- i dialquilacions).....	8
3.3- Descarboxil·lació.....	12
3.4- Hetero dialquilació (cosà i fesà).....	14
3.5- Caracterització electroquímica (qualitativa i quantitativa).....	16
3.6- Tri- i tetraalquilacions (homo i hetero).....	20
4- Conclusions.....	23
5- Part experimental.....	24
5.1- Tècniques experimentals i instrumental emprat.....	24
5.2- Reactius i dissolvents.....	25
5.3- Síntesi de productes.....	25
6- Bibliografia.....	32
7- Annex.....	36
7.1- Espectres dels compostos sintetitzats.....	36

1. Introducció

El bor és un element químic de la taula periòdica que té el símbol B i nombre atòmic 5. És un element metal·loide, semiconductor i trivalent, que existeix abundantment en el mineral bòrax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Presenta dues formes al·lotròpiques: el bor amorf (pols marró) i el bor metàl·lic (negre).

► 1.1. Contextualització històrica

Els compostos de bor són coneguts des de fa milers d'anys. El nom prové de l'àrab *buraq* i del persa *burah*. A l'antic Egipte, la momificació es feia amb un mineral que contenia natró, el qual estava format bàsicament de borats i altres sals comunes. Al 300 a.C., a la Xina, s'utilitzaven vidres de bòrax, igual que a l'Antiga Roma, on s'empraven compostos de bor per a la fabricació de vidre. A partir del segle VIII els borats van ser emprats en processos de refinaria d'or i argent. Al 1808 Humphry Davy, Gay-Lussac i L. J. Thénard⁶ van obtenir bor amb una puresa del 50% aprox., tot i que cap d'ells va reconèixer la substància com a nou element, cosa que va fer Jöns Jacob Berzelius al 1824. El bor pur va ser aïllat per primera vegada pel químic nord-americà W. Weintraub al 1909.⁷ A meitats del segle XX es van aprofitar les propietats energètiques que tenen els hidrurs de bor i es van emprar com a combustibles per a coets.⁸ Durant el període de Guerra Freda, els Estats Units i la Unió Soviètica van invertir molts diners en el desenvolupament de noves aplicacions d'aquests compostos.⁹ Finalment, al 1976 William N. Lipscomb va rebre el premi Nobel "pels seus estudis en l'estructura dels borans il·luminant problemes en l'enllaç químic",¹⁰ i al 1979 li fou atorgat a Herbert C. Brown, conjuntament amb Georg Wittig, "pel desenvolupament de compostos de bor en reactius importants en síntesi orgànica".¹¹

► 1.2. Borans, carborans i metal-lacarborans (cobaltabisdicarbollur)

Els borans són bàsicament compostos de bor i hidrogen, descoberts al 1912 per Alfred Stock.¹² Componen un grup extens de compostos amb la fórmula genèrica B_xH_y , els quals no estan presents de forma natural a la terra. Molts d'aquests borans s'oxiden molt fàcilment a l'aire, alguns d'aquests violentament. La molècula més simple coneguda és el BH_3 en forma gasosa, tot i que dimeritza ràpidament formant el diborà (B_2H_6). Els borans amb més àtoms ja formen clústers polièdrics. Els borans més importants són el diborà (B_2H_6), el pentaborà (B_5H_9) i el decaborà ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$).

Els borans es consideren compostos electro-deficients, ja que tenen més orbitals que electrons (per cada bor, 4 orbitals i 3 electrons),¹³ i conseqüentment són àcids de Lewis. Això va suposar un problema per a la descripció convencional d'enllaç covalent que involucrava el repartiment de parells electrònics.

Els carborans són clústers formats de bor, hidrogen i carboni.¹⁴ Igual que els borans, els clústers són polièdrics i es classifiquen segons la nomenclatura següent en funció de si estan "complets" o els hi manca algun vèrtex (també és vàlida pels borans) (Figura 1.1).

Aquest esquema es basa en el comptatge d'electrons esqueletals del clúster. Les normes es deuen al científic britànic Kenneth Wade, popularment conegudes com les "regles de Wade".^{15,16,17,18} La fórmula dels borans i dels carborans és $[C_nB_mH_{n+m+p}]^{x-} = [(CH)_n(BH)_mH_p]^{x-}$ on n és el nombre d'àtoms de carboni del clúster, m és el nombre d'àtoms de bor del clúster, p és el nombre d'hidrogens pont i x és la càrrega.

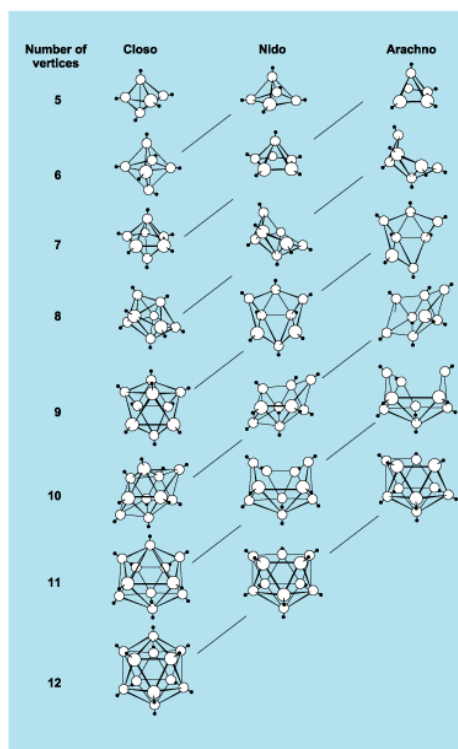


Figura 1.1. Estructures clústers de bor.

Aplicant aquestes normes als carborans, el nombre total d'electrons esqueletals en funció del nombre de vèrtexs ocupats (n) pot ésser: $2n+2$, que s'anomenen compostos *closo*-; $2n+4$, *nido*-; $2n+6$, *arachno*- i $2n+8$, *hypho*-.

Pel cas dels carborans amb dos àtoms de carboni, també es poden classificar per la seva posició relativa segons *orto*-, *meta*- o *para*- (Figura 1.2).

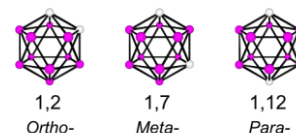


Figura 1.2. Isòmers del carborà.

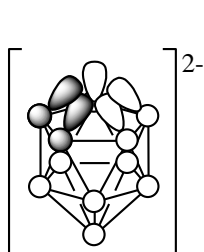


Figura 1.3. Orbitals lliures de l'anió dicarballur.

Si es degrada un clúster *closo* $C_2B_{10}H_{12}$ arrancant el bor més pròxim als dos carbonis i es desprotona, s'obté l'anió dicarballur $[7,8-nido-C_2B_9H_{11}]^{2-}$ (Figura 1.3),¹⁹ el qual pot crear un enllaç entre els seus orbitals p lliures i els orbitals d d'un metall, obtenint un metal-lacarborà.²⁰ En la Figura 1.4 es mostra l'enumeració dels nuclis atòmics de l'anió cobaltabisdicarballur (cosà) $[Co(C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$.

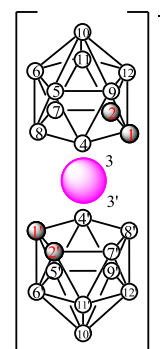


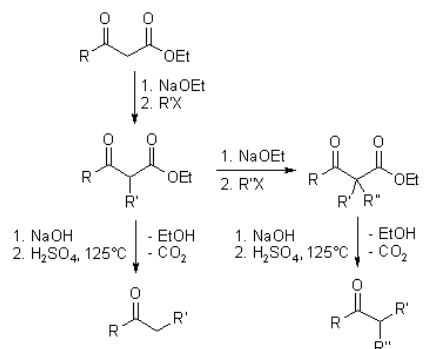
Figura 1.4. Enumeració atòmica del cosà.

► 1.3. Reacció malònica i acetoacètica

La síntesi acetoacètica, igual que la malònica, són dues reaccions molt conegudes i estudiades a la química orgànica.²² Prova clara d'aquest fet és que el primer article en que es parla pròpiament de la síntesi malònica data del 1883,²³ on es mostra una alquilació de la posició intercarbonílica d'un malonat de dietil.

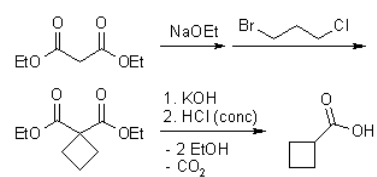
Quan un β -ceto èster és tractat amb un equivalent de base, el grup metilè es desprotona, degut a la seva acidesa ($pK_a=10.7$) produïda per l'efecte inductiu dels dos grups carbonils que l'envolten. La càrrega negativa que s'ha format es veu molt estabilitzada per ressonància amb els grups carbonil. A l'addicionar un halur d'alquil (o qualsevol anàleg que contingui un bon grup sortint) és produeix una reacció tipus S_N2 , en la que el carboni intercarbonílic carregat negativament ataca al carboni annex a l'halur (amb densitat de càrrega parcialment positiva), desprenent-se l'halur (bon grup sortint i de gran estabilitat). Repetint aquest procés es pot arribar a alquilar les dues posicions del grup metilè, podent funcionalitzar l'acetoacetat d'etil o el malonat de dietil (Esquema 1.1).

Un altre procés àmpliament estudiat és la descarboxil·lació de l'èster (en ambdues reaccions) en medi àcid. D'aquesta manera s'obté una variant d'una cetona (pel cas de l'acetoacetat d'etil) o una variant d'un àcid carboxílic (pel cas del malonat de dietil), amb la funcionalització desitjada en una de les dues bandes del nucli carbonílic (Esquema 1.1).



Esquema 1.1. Síntesi acetoacètica amb descarboxil·lació final.

Per últim, també s'ha comprovat la viabilitat de la reacció de ciclació de l'alquil afegit. Basant-nos en el mateix concepte anterior, si s'afegeix un dihalur d'alquil en les posicions terminals, i s'afegeixen dos equivalents de base, es pot obtenir la molècula amb un anell alquílic de tantes baules com es desitgi (Esquema 1.2).

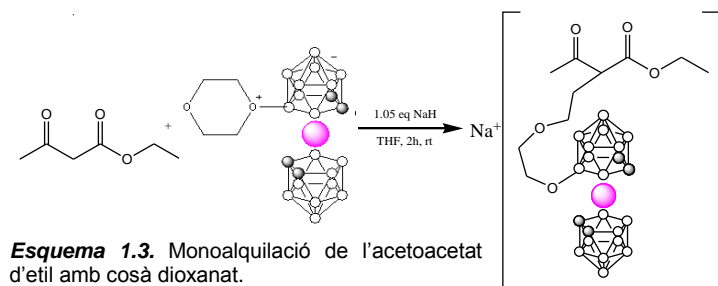


Esquema 1.2. Ciclació d'un halur d'alquil en una síntesi malònica amb descarboxil·lació final.

A partir d'aquí, el camp de possibles aplicacions en posteriors síntesis es multiplica, ja que tenim un nucli cetònic funcionalitzat i preparat per següents reaccions com les reaccions de Wittig,²⁴ reaccions aldòliques, reaccions de Grignard,²⁵ formació d'acetals i hemiacetals, formació d'imines, amides, èsters i enamines, reducció a alcohols, formació de tiols, formació d'oximes, etc. A més a més, es pot depositar sobre TiO_2 , funcionalitzant-ne la superfície.²⁶

► 1.4. Compostos polianiónics

Aplicant l'explicació de l'apartat anterior als nostres compostos de bor, veiem que es generen múltiples càrregues negatives (Esquema 1.3) que presumiblement tindran un efecte molt important, tant en la reactivitat de la molècula, com en la seva posterior caracterització. No és el mateix treballar amb molècules neutres que amb molècules anióniques. Aquest fet fa que les molècules adquireixin unes propietats diferents.



A l'esquema 1.3 es parteix d'una molècula zwitteriònica com el cosà dioxanat, molècula molt estable i de tipus metal·locè,^{27,28,29,30,31} que reacciona formant un anió dèbilment coordinant, ja que té la seva densitat electrònica molt deslocalitzada per les caixes de carborà. Arribats a aquest punt hem generat anions que sempre porten associat el seu respectiu catió. Són aquests últims, els cations, els que poden tenir una interacció directe amb el solvent, fet que encara complica més la reactivitat inicialment pressuposada de la molècula en qüestió. A més a més d'això, aquest tipus de metal·lacarborans solen presentar interaccions dèbils d'hidrogen i de dihidrogen,³⁰ per la qual cosa la densitat electrònica de la molècula en cada punt es pot veure afectada substancialment.

► 1.5. Transferència electrònica

La transferència electrònica entre metall ha estat estudiada des de fa molts anys, però probablement el màxim exponent en aquest camp fou Henry Taube. Aquest químic canadenc va dedicar tota la seva vida a l'estudi dels metalls de transició i la seva complexació amb lligands diversos. Va fer molts experiments amb ruteni i osmi, descobrint-ne noves propietats no conegudes anteriorment. Obtingué el premi Nobel al 1983 "pel seu treball en el mecanisme de reaccions de transferència electrònica, especialment amb complexes metàl·lics", altrament anomenada transferència electrònica d'esfera interna.³²

El gran interès dels nostres compostos és que es poden acoblar a unitats fotosensibilitzadores. Un fotosensibilitzador és una substància que reacciona amb la llum, podent arribar a canviar les propietats físiques o químiques. Si s'aconsegueixen acoblar 4 o 5 elements electroactius diferents en la plataforma cetònica, i aquesta alhora s'acobra a un fotosensibilitzador, aquests elements electroactius poden ser capaços de capturar l'energia del fotó captat pel fotosensibilitzador, reduint-lo o canviant-ne les seves propietats químiques.

Si a més a més s'aconsegueix que els diferents elements electroactius tinguin potencials redox similars (plataforma polielectroactiva), es pot aconseguir una transferència electrònica³³ entre ells, mitjançant una transferència directa per proximitat espacial (escala nanomètrica), emulant la cadena de transferència electrònica que es dona en el procés de fotosíntesi (amb el corresponent guany energètic que això suposa). A part d'això, la presència dels clústers de bor (elements clarament electroatracants) pot afectar de manera directa al procés de transferència electrònica, podent-ne modular els potencials redox dels metalls de la molècula.

A la Figura 1.5 podem veure una imatge esquemàtica del que s'ha explicat, en el qual la substància fotosensibilitzadora (blau de metilè, Ru(bipy), etc.) apareix al centre, envoltada de la plataforma amb els diferents elements electroactius.

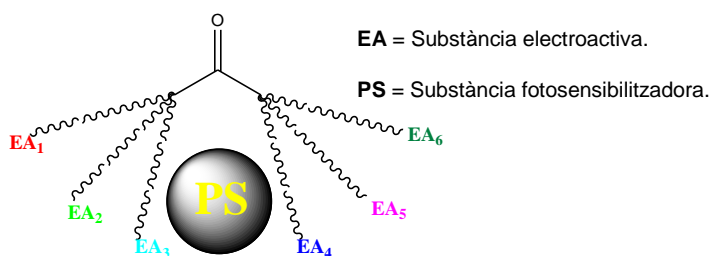


Figura 1.5. Sistema fotosensibilitzador-plataforma polielectroactiva.

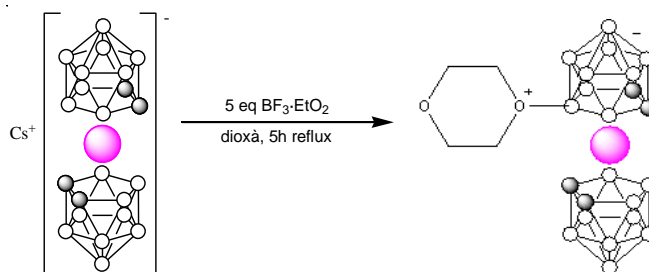
2. Objectius

- ▶ Funcionalització regioselectiva d'un nucli cetònic amb metal-lacarborans d'identica naturalesa (homo) o de naturalesa diversa (hetero), de manera gradual, a fi d'ésser emprats en fenòmens de transferència electrònica.
- ▶ Síntesi de molècules polianióniques de tamany nanomètric.
- ▶ Desenvolupament de tècniques addicionals a les ja existents per poder quantificar els grups electroactius presents a la molècula.

3. Resultats i discussió

Aquesta secció està subdividit en 6 subapartats: Acetona com a plataforma inicial, Síntesi malònica i acetoacètica (mono- i dialquilacions), Descarboxil·lació, Hetero dialquilació (cosà i fesà), Caracterització electroquímica (qualitativa i quantitativa), Tri- i tetraalquilacions (homo i hetero).

Els productes de partida per a totes les reaccions que es presentaran a continuació són el malonat de dietil; l'acetoacetat d'etil; el cosà dioxanat, que s'obté a partir de la reacció mostrada en l'Esquema 3.1; i el fesà dioxanat, que està sent estudiat en una altra línia investigadora del grup i que m'han assortit de producte per a fer aquesta investigació. El metall sempre està en l'estat d'oxidació (+3), i cada caixa del clúster té dues càrregues negatives, resultant-ne un monoanió.



Esquema 3.1. Reacció de formació del cosà dioxanat.

Per seguir aquesta reacció, l'espectre d'RMN de bor ens és molt útil, ja que el bor directament enllaçat a l'oxigen apareix clarament diferenciat de la resta a 25.75 ppm (degut a l'efecte desapantallant de l'heteroàtom). Les integracions són de 1:17, com requereix la fórmula donada (Figura 3.1).

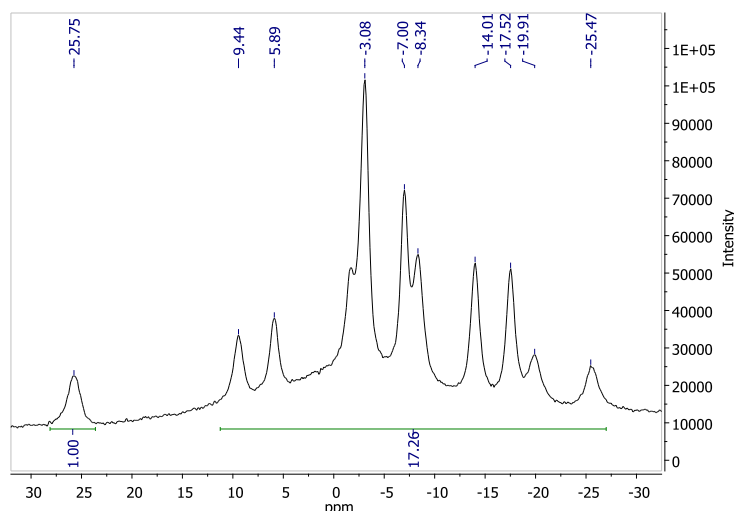


Figura 3.1. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del cosà dioxanat.

► 3.1. Acetona com a plataforma inicial

Tal i com s'esmenta als objectius d'aquest treball, la nostra principal motivació és la funcionalització regioselectiva d'un nucli cetònic amb diferents metal·lacarborans. Es busca treballar amb cetones per la seva fàcil protecció en forma d'acetals i altres, i per la gran versatilitat que presenten aquestes molècules, ja que poden actuar com a grups funcionals en solució o per funcionalitzar superfícies²⁶ (de TiO₂, per exemple). Seguint aquesta idea, els nostres primers intents es varen centrar en la cetona més simple i assequible que es coneix, l'acetona. Un dels grans avantatges que presenta l'acetona en front d'altres cetones és la seva simplicitat i la seva reactivitat, perfectament coneguda i estudiada.

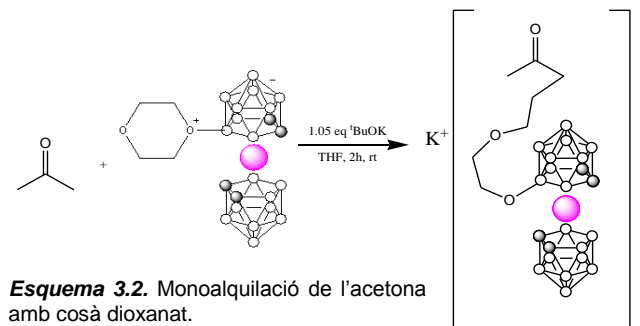
La reacció que s'ha analitzat en aquest treball és la d'obertura de l'anell del cosà dioxanat gràcies a un atac nucleòfil sobre el mateix per part del carboni α desprotonat d'una cetona ($pK_a=19.3$). Malgrat tot, la reacció no és tan senzilla com pot semblar, ja que competeix directament amb l'addició i la condensació aldòlica de la pròpia cetona. D'aquesta manera s'obté un ampli ventall de subproductes que produeix una reducció dràstica del rendiment de la reacció desitjada.

Un altre problema a tenir en compte és que tots els productes presentats durant el decurs del treball són anions, la qual cosa fa que gran part de les reaccions àmpliament conegudes i estudiades en el camp de la química orgànica presentin entrebancs i/o complicacions inesperats. A fi de poder fer aquest atac es necessita desprotonar la posició α de l'acetona, la qual cosa s'ha intentat amb 3 bases diferents: NaH, *n*-BuLi i ^tBuOK.

Seguint la reacció per IR, hem comprovat que l'hidrur sòdic no ens serveix, ja que a part de ser una base molt forta alhora és un reductor, i hem observat que la banda del grup carbonil de l'acetona (al voltant de 1720 cm⁻¹) desapareixia completament, reduint-lo a un grup hidroxil. El *n*-BuLi tampoc ens serveix, ja que tot i ser una base molt forta també és un nucleòfil bo que ataca el butil al grup carbonil.

Finalment, l'única base que ha donat indicis de conduir al producte desitjat és el ^tBuOK, ja que és una base suficientment forta per arrancar protons α i alhora no és prou nucleòfila per produir altres atacs indesitjats. Malgrat això i com ja s'ha comentat anteriorment, la competència amb la reacció aldòlica és massa forta i això impossibilita l'ús d'aquesta via, ja que si en el primer pas ja es perd molt rendiment degut a la gran varietat de productes obtinguts, les successives reaccions es veuen clarament condicionades.

A més a més d'això, un altre problema que es podia plantejar era l'escassa, per no dir nul·la, regioselectivitat de la nostra plataforma (acetona), que impossibilitaria la posterior addició selectiva dels nostres metal·lacarborans. L'Esquema 3.2 mostra la reacció estudiada.

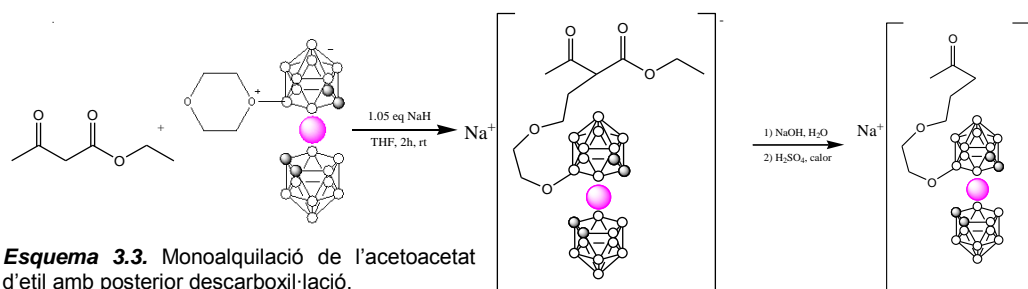


De la mescla de reacció se n'ha separat el producte, que ha estat caracteritzat per IR, on s'han observat les bandes típiques del carbonil i de l'enllaç B-H (a 1720 i 2560 cm^{-1} respectivament); per RMN de protó i de bor; i per espectroscòpia de masses, on s'ha observat un pic a m/z 468, que correspon al pic molecular menys un potassi. Tot i així, en un futur es vol provar de fer la reacció amb LDA i a baixa temperatura per minimitzar les reaccions indesitjades.

► 3.2. Síntesi malònica i acetoacètica (mono- i dialquilacions)

Un cop vist que la via de l'acetona com a plataforma inicial no era l'adequada, es va buscar una alternativa que mantingués el grup cetònic però que presentés una regioselectivitat major. Es van pensar diferents alternatives, però les que ens van semblar més atractives, tant per la seva aparent simplicitat com per la seva reactivitat, foren la síntesi malònica i l'acetoacètica. És important remarcar que, igual que en l'apartat anterior, malgrat ser reaccions perfectament conegudes a la química orgànica, el fet de treballar amb anions podria fer variar la seva reactivitat, complicant-ne la síntesi.

Vam creure que el malonat de dietil i l'acetoacetat d'etil eren dues plataformes adequades per dos motius: en primer lloc, ambdues molècules tenen dos protons relativament àcids en la posició intercarbonílica (H_α) ($\text{pK}_a=10.7$), fet que n'afavoreix la regioselectivitat d'una de les dues bandes del nucli cetònic (o èster pel cas del malonat de dietil); i en segon lloc, perquè un cop feta l'addició dels corresponents metal·lacarborans es pot descarboxillar el grup èster obtenint la cetona desitjada (o èster pel cas del malonat de dietil) (Esquema 3.3).



Amb aquest sistema s'afavoreix l'atac nucleòfil per davant de la reacció aldòlica, degut a l'acidesa relativa dels protons intercarbònics i a l'impediment estèric.

La síntesi acetoacètica sempre s'ha fet partint de compostos neutres, obtenint compostos o bé neutres amb un anió com a grup sortint, o bé aniónics (en alguns casos puntuals).³⁴ No s'han trobat casos en els que es parteixi d'un compost aniónic. Aquests objectius varen ser assolits amb rendiments molt satisfactoris (del 60 al 95% de rendiment) tant amb cosà dioxanat com amb fesà dioxanat, amb el malonat de dietil i l'acetoacetat de dietil, i tant la monoalquilació com la dialquilació. D'aquesta manera veiem que tenim 3 variables amb dues opcions per a cadascuna, amb la qual cosa s'han obtingut els següents 8 productes (Taula 3.1). També s'ha obtingut per primera vegada l'alquilació de l'acetoacetat d'etil amb diferents centres electroactius (exposat en l'apartat 3.4).

Taula 3.1. Rendiments de les mono- i dialquilacions.

	Cosà dioxanat				Fesà dioxanat			
	Acetoacetat		Malonat		Acetoacetat		Malonat	
	Mono	Di	Mono	Di	Mono	Di	Mono	Di
	95	86	87	66	91	65	92	63
Producte	(1)	(5)	(3)	(8)	(2)	(6)	(4)	(9)

És important comentar que tots els productes dialquilats s'obtenen a partir de dues monoalquilacions consecutives, i no en un sol pas usant el doble de base i de reactiu, tal i com sovint s'explica en la literatura.²² Aquest fet comporta que els rendiments que apareixen a la taula corresponen únicament a la segona alquilació i partint del compost monoalquilat.

Es fa així perquè al treballar amb productes aniónics, l'acumulació de càrregues negatives jugaria en contra de la reacció. Per exemple, per a fer una dialquilació directa (one-pot), es generaria una espècie tetraaniónica molt inestable (dos anions provinents de la desprotonació i els altres dos de la pròpia molècula).

Per aquestes reaccions en les que es volen eliminar els protons intercarbònics s'ha emprat l'hidrur sòdic com a base, ja que és la que s'utilitza majoritàriament en la bibliografia trobada.^{22,34} Malgrat ser un reductor, suposem que l'acidesa relativa dels protons intercarbònics afavoreixen la reacció àcid-base preferentment a la reducció del carbonil.

La Figura 3.2 mostra l'espectre d'RMN de l'acetoacetat monoalquilat amb cosà dioxanat (1), amb la corresponent assignació de senyals indicada amb números:

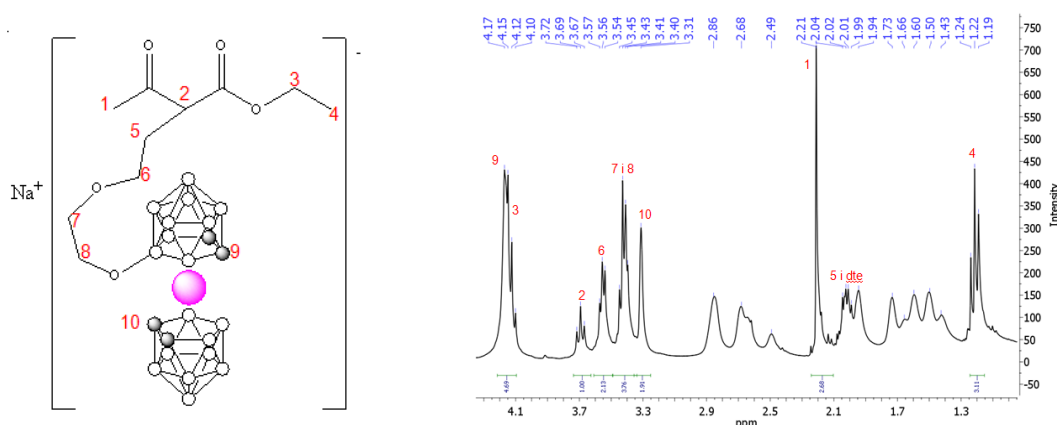


Figura 3.2. Assignació de senyals d'un espectre $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN de l'acetoacetat monoalquilat amb cosà dioxanat (1).

En aquest cas, el pic clau per poder demostrar que la reacció ha trascorregut com ens esperàvem és el que apareix a 3.69 ppm, que ha passat de ser un singlet que integrava 2H (corresponent als 2H intercarbònics de l'acetoacetat d'etil), a ser un triplet que integra 1H (corresponent a 1H intercarbònic que s'acobla amb els 2H de l'assignació 5). La resta de pics també encaixen perfectament amb el que s'esperava teòricament. La Figura 3.3 mostra l'espectre d'RMN de l'acetoacetat dialquilat amb cosà dioxanat i el seu $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN:

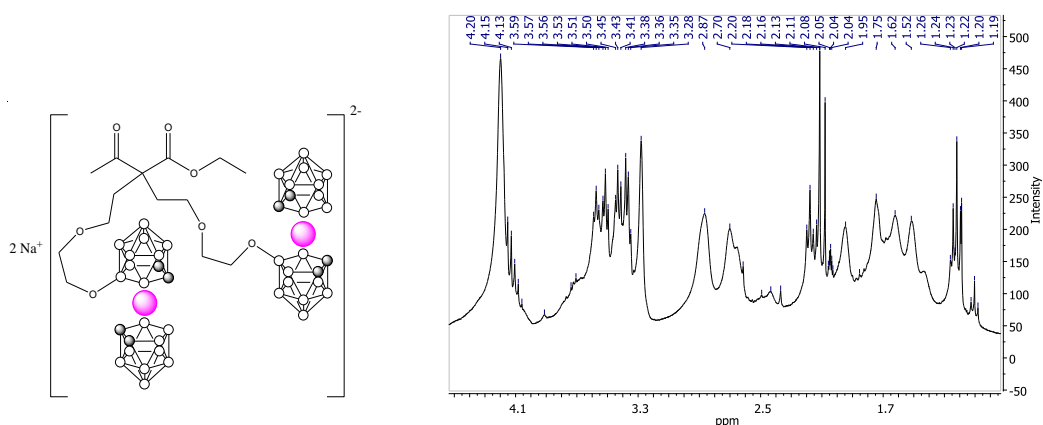


Figura 3.3. Acetoacetat d'etil dialquilat amb cosà dioxanat i el seu $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN.

En aquest cas hi trobem un fet destacable. Podem observar com el pic clau a 3.69 ppm desapareix completament ja que hem arrancat el protó intercarbonílic que quedava. El problema apareix si ens fixem en els pics entre 3.3 i 3.7 ppm. Pel cas dels monoalquilats apareixien només dos grups de senyals, mentre que ara n'apareixen 4 grups. Una explicació possible pot estar relacionada amb el catió emprat. Com és sabut, el sodi és un catió fortament coordinant. Si tenim en compte aquest fet, podem arribar a pensar que el sodi es pot coordinar amb diferents oxígens de la molècula, la qual cosa voldria dir que les dues cadenes carbonades enllaçades a la posició intercarbonílica són inequivalents, fet que probablement indica que tenim barreja de productes amb diferent coordinació. Aquest fet explicaria el desdoblament dels senyals respecte al compost monoalquilat. La Figura 3.4 mostra l'RMN de carboni on s'hi poden veure dos tipus diferents de cetones i dos d'èsters (zona entre 215 i 170 ppm).

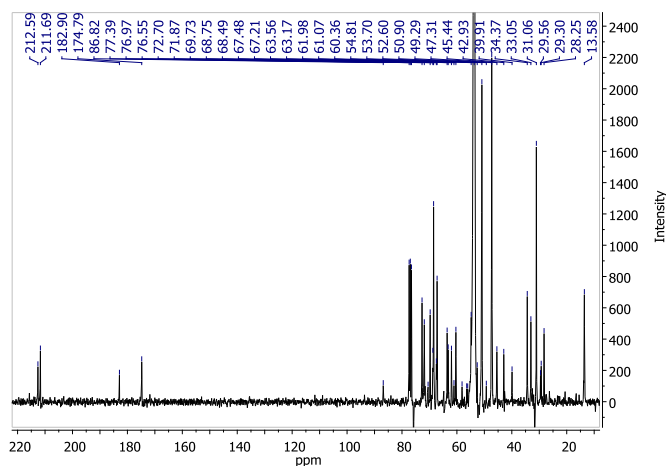


Figura 3.4. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de l'acetoacetat d'etil dialquilat amb cosà dioxanat (5).

Aquest espectre indica que tenim barreja de dos productes majoritaris (malgrat haver estat separats per capes fines preparatives). Cal notar que els pics de la cetona (camp més baix) només varien 1 ppm, mentre que els de l'èster (camp més alt) varien 8 ppm. Això ens fa pensar que l'èster es veu molt més influït pel sodi que no pas la cetona. La diferencia entre els dos productes pot estar en la forma de coordinació del sodi amb els grup èter o oxi dels lligands. Això també explicaria la gran quantitat de senyals que apareixen, ja que si les cues alquílques són inequivalents els senyals es desdoblen, augmentant-ne el nombre.

Per últim es van fer RMNs de sodi a temperatura ambient i a baixa temperatura però no es veuen dos sodis diferents. Això no exclou la nostra teoria, ja que el fet que el sodi afecti el desplaçament químic de l'èster no implica que la coordinació amb l'oxigen faci que els nuclis de sodi passin a ser inequivalents (pel que fa al seu RMN). Tenim previst treballar una mica més aquest aspecte i fer més proves.

Per acabar de confirmar inequívocament que el producte obtingut és el desitjat es va fer l'anàlisi de MALDI-TOF i la corresponent simulació. Ambdós espectres es presenten en la Figura 3.5 (el pic correspon a M-Na) amb l'ampliació a la Figura 3.5.b.

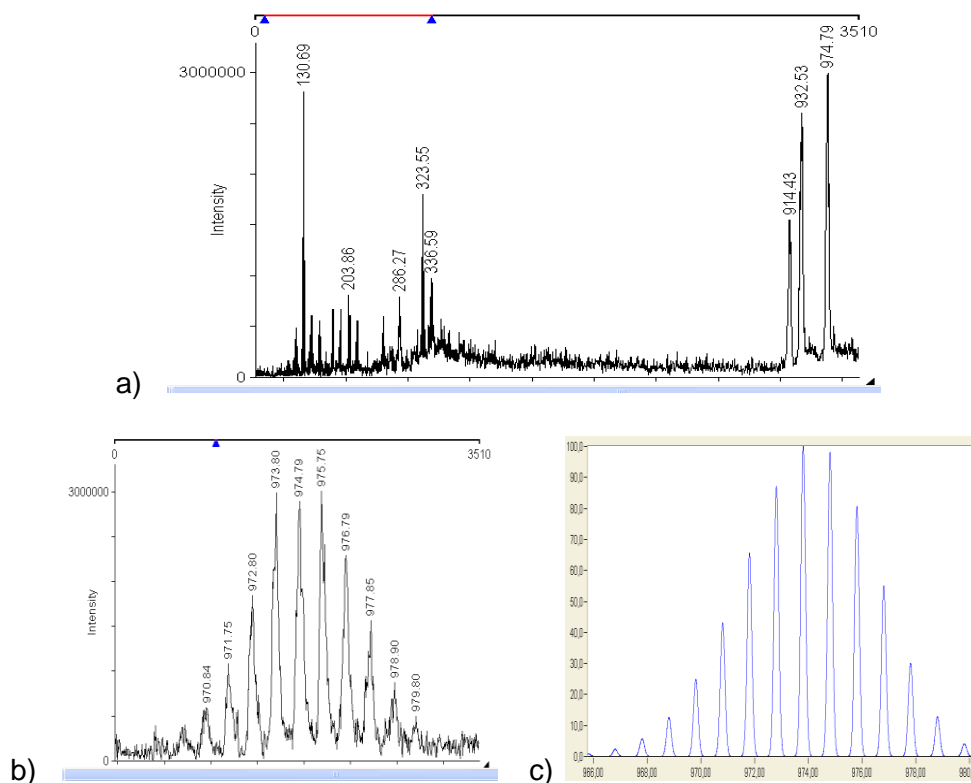


Figura 3.5. a) MALDI-TOF-MS de l'acetoacetat dialquilat amb cosà dioxanat. b) Ampliació del pic molecular. c) Simulació informàtica.

En tots vuit compostos (**1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **8** i **9** segons la Taula 3.1) s'utilitza el mateix sistema de separació/purificació. Com que el reactiu (cosà o fesà dioxanat) és una espècie zwitteriònica (neutre) i el producte final és iònic, és molt fàcil de separar la part que no ha reaccionat amb una cromatografia de capa fina preparativa de sílica, amb CH_2Cl_2 com a fase mòbil, ja que l'espècie zwitteriònica puja ràpidament mentre que el producte desitjat, que és iònic, queda molt més retingut.

► 3.3. Descarboxil·lació

Aquest apartat no ha anat tan de pressa com preveiem; li haurem de dedicar moltes més hores de treball. Es va intentar descarboxil·lar l'èster terminal dels diferents productes obtinguts a partir de l'acetoacetat d'etil. Buscant bibliografia es van trobar 3 possibles vies que a continuació es detallen:

Descarboxil·lació en medi àcid fort.³⁵ Es tractava de sotmetre al nostre producte (acetoacetat d'etil monoalquilat amb cosà dioxanat) a unes condicions d'àcid clorhídric 6 M i posar-lo a reflux durant 1 hora. Mitjançant el MALDI-TOF vam veure un pic a m/z 384, fet que ens demostrava que el nostre producte no era estable en aquestes condicions i el que s'obtenia era l'alcohol terminal (molècula ja sintetitzada i caracteritzada per altres vies al nostre grup), tal i com es mostra en la Figura 3.6.

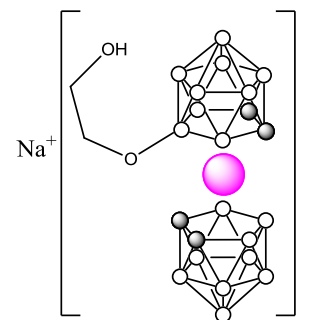


Figura 3.6. Trencament de l'anell de dioxà per donar l'alcohol terminal.

Descarboxil·lació de Krapcho.^{36,37} Aquest procediment és relativament modern i innovador, però ha resultat inefectiu amb les nostres molècules aniòniques. Es mesclen el producte a descarboxil·lar, tres equivalents de clorur de sodi, tres equivalents d'aigua i DMSO com a dissolvent. Es fa un reflux de 4h a 160°C. Com ja s'ha comentat, els resultats van ser negatius i vam desestimar aquesta via.

Descarboxil·lació en medi bàsic.³⁸ Aquesta és la descarboxil·lació clàssica de la química orgànica. Es tracta de basificar el producte amb hidròxid sòdic en aigua durant 4 hores per saponificar l'èster, per finalment neutralitzar i acidificar lleugerament amb àcid sulfúric a reflux. El rendiment no és excessivament bo, però mirant detingudament el MALDI-TOF veiem un pic (minoritari) que correspon a la descarboxil·lació de l'acetoacetat dialquilat amb cosà dioxanat i una aigua coordinada. Hem de treballar i perfeccionar més aquesta via. La Figura 3.7 mostra el MALDI-TOF en qüestió.

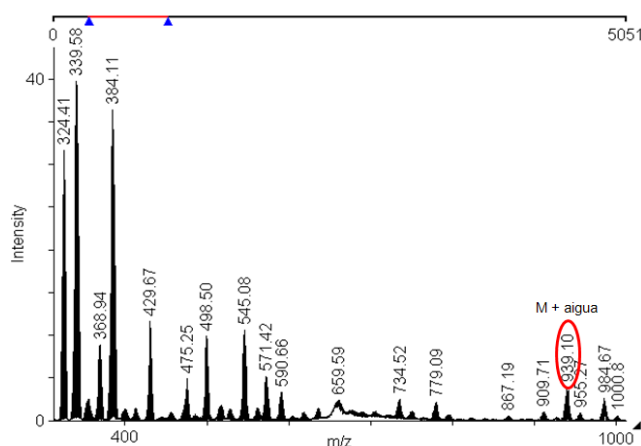


Figura 3.7. MALDI-TOF-MS de la descarboxil·lació del grup èster terminal de l'acetoacetat d'etil dialquilat amb cosà dioxanat.

Amb aquest resultat es va deixar el tema aparcat i vam centrar la nostra investigació en l'obtenció de productes heteroalquilats, tant en el mateix carboni (intercarbonílic) com en carbonis diferents (ambdues posicions α de l'acetoacetat d'etil).

► 3.4. Hetero dialquilació (cosà i fesà)

Un cop assolits els 8 productes homo (mateix metall en la molècula), el següent repte és obtenir un producte regioselectiu sobre la mateixa posició amb dos metalls diferents. Es busca l'obtenció de l'acetoacetat hetero dialquilat amb cosà i fesà dioxanat (**7**) (Figura 3.8).

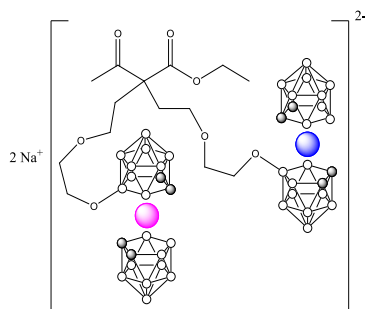


Figura 3.8. Acetoacetat d'etil hetero dialquilat amb cosà i fesà dioxanat (**7**).

S'escull l'acetoacetat d'etil en lloc del malonat de dietil ja que com que els rendiments són comparables, l'acetoacetat d'etil ja té un grup metil en posició α per seguir fent posteriors alquilacions, mentre que el malonat de dietil no el té. A més a més, l'acetoacetat d'etil ens ofereix la possibilitat de generar un nou sistema 1,3-dicarbonílic a la posició α (metil primari) mitjançant una reacció ja coneguda amb el carbonat de dietil,³⁹ fet que augmentaria més la regioselectivitat (aquesta via encara no ha estat explorada).

Les nostres premisses inicials són que la reactivitat d'ambdós reactius (cosà dioxanat i fesà dioxanat) són molt similars, tot i que sabem que el cosà dioxanat és més estable^{27,28,29,30,31} i això es reflecteix en els rendiments dels productes presentats en la taula anterior (Taula 3.1). Com que ja hem vist que la dialquilació no es pot fer de cop (one-pot), havíem de decidir quin metall "penjàvem" primer, o bé el cobalt o bé el ferro. Veient que els rendiments de la segona alquilació amb fesà dioxanat són més baixos, decidírem que la primera alquilació la faríem amb fesà dioxanat, i la segona, que és la més complicada degut a impediments estèrics evidents de la molècula, la faríem amb cosà dioxanat.

La reacció ha tingut un resultat satisfactori i un rendiment global (els 2 passos) del 66%. La Figura 3.9 mostra l'espectre MALDI-TOF del compost, que té exactament 3.21 unitats menys que l'espectre MALDI-TOF de l'acetoacetat dialquilat amb cosà dioxanat (mostrat anteriorment), fet que és coherent ja que l'única diferència és la presència d'un ferro en lloc d'un cobalt, i la diferència de pesos atòmics entre aquests dos metalls és de 3.088 g/mol.

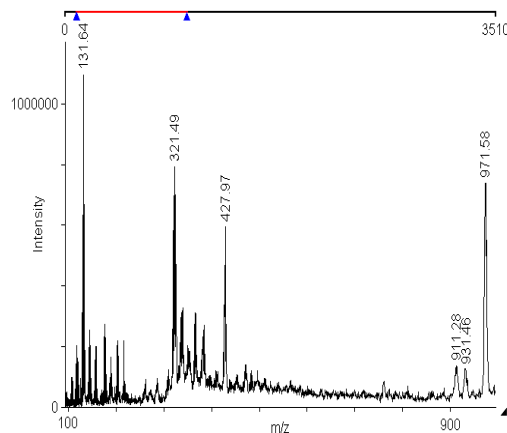


Figura 3.9. MALDI-TOF-MS de l'acetoacetat d'etil hetero dialquilat amb cosà i fesà dioxanat (**7**).

Si ens fixem en l'RMN de bor, veiem que l'RMN de l'hetero dialquilat és equivalent a la superposició dels espectres de bor dels monoalquilats amb cosà dioxanat i fesà dioxanat respectivament. En l'espectre de l'hetero dinuclear, els cercles roses corresponen als pics del cosà dioxanat, i els cercles blaus corresponen als pics del fesà dioxanat (Figura 3.10).

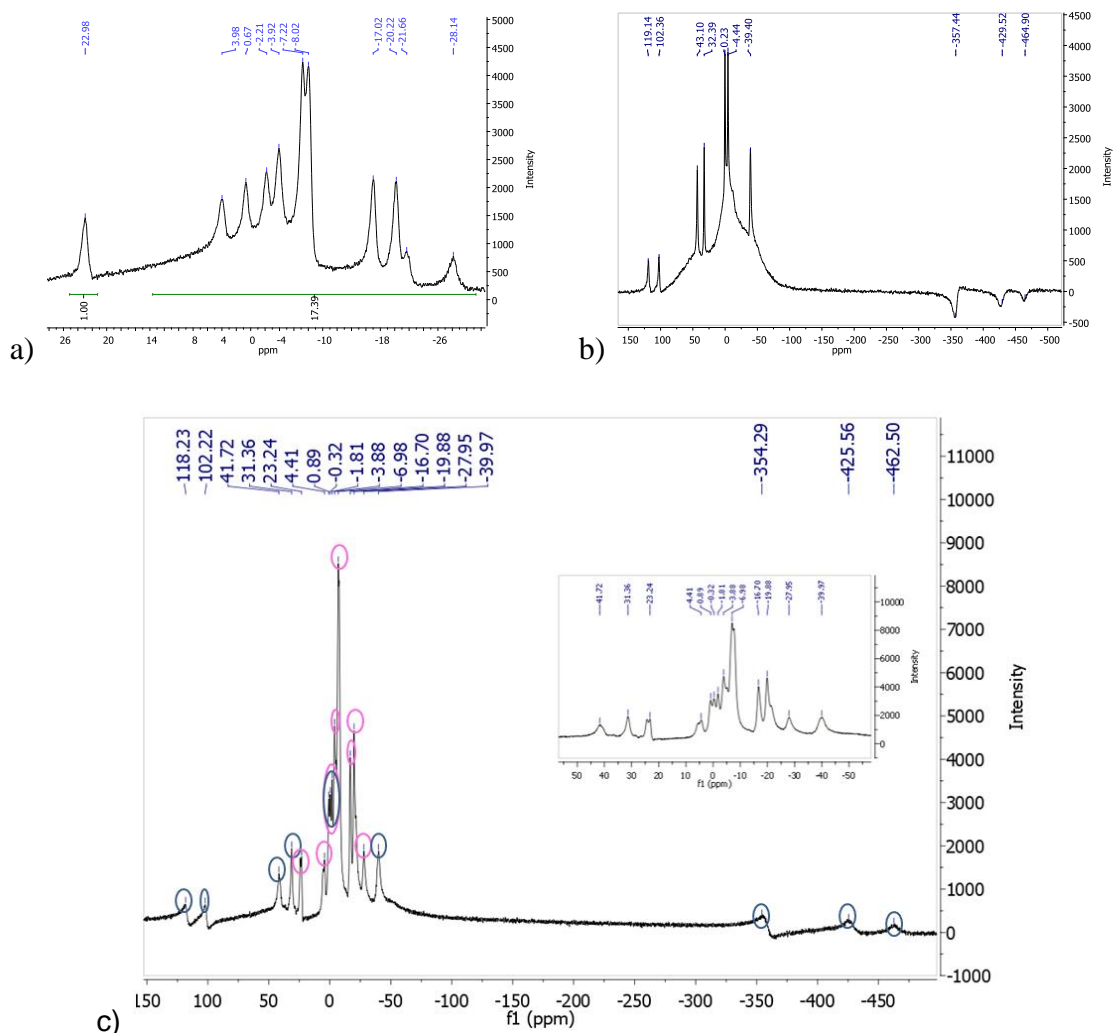


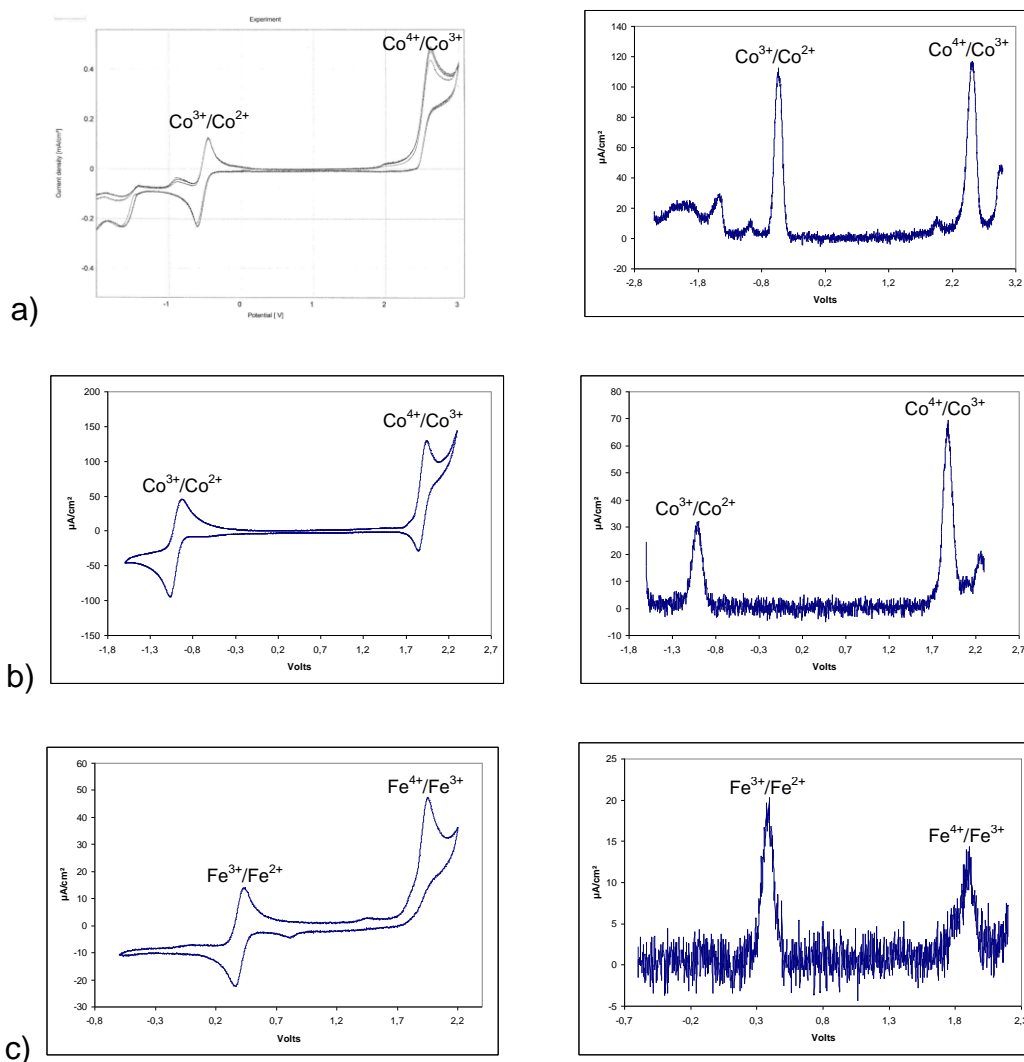
Figura 3.10. a) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de l'acetoacetat d'etil monoalquilat amb cosà dioxanat (1). b) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de l'acetoacetat d'etil monoalquilat amb fesà dioxanat (2). c) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de l'acetoacetat d'etil hetero dialquilat amb cosà i fesà dioxanat (7).

Un fet que no s'havia esmentat fins ara és que el fesà dioxanat en estat d'oxidació +3 és un metall d^5 , per la qual cosa és paramagnètic i els RMNs⁴⁰ no es veuen tan clars com en el cas del cosà dioxanat (d^6 , diamagnètic), perdent la multiplicitat dels senyals. Una altra característica dels compostos paramagnètics és que la finestra de l'espectre s'amplia molt. Pel cas dels espectres d'RMN de bor del cosà dioxanat la finestra era de 30 a -30 ppm, i pel fesà dioxanat és de 150 a -500 ppm, apareixent senyals en sentit negatiu respecte la línia base pel cas de les senyals a desplaçaments molt negatius.

► 3.5. Caracterització electroquímica (qualitativa i quantitativa)

Ja que teníem dos metalls electroactius diferents, vàrem considerar oportú emprar unes tècniques poc explorades al grup per conèixer la composició d'espècies di o polinuclears: la voltamperometria cíclica i la voltamperometria d'ona quadrada. Aquestes tècniques ens resulten de gran utilitat ja que ens permeten determinar de manera qualitativa i quantitativa⁴¹ la presència i quantitat de cosà i fesà present en una mostra, ja que són espècies electroactives. L'avantatge que tenen aquests dos metal-lacarborans és que presenten potencials d'oxidació-reducció prou allunyats com per poder distingir-los amb claredat.

Qualitatiu: En aquest apartat ens fixarem només en el potencial d'ona mitja ($E_{1/2}$) per tal de poder determinar quin metal-lacarborà es troba present a la mostra. La Figura 3.11 mostra les voltamperometries cícliques i d'ona quadrada del cosà dioxanat sol (a), de l'acetoacetat monoalquilat amb cosà dioxanat (b), del fesà dioxanat sol (c) i de l'acetoacetat monoalquilat amb fesà dioxanat (d).



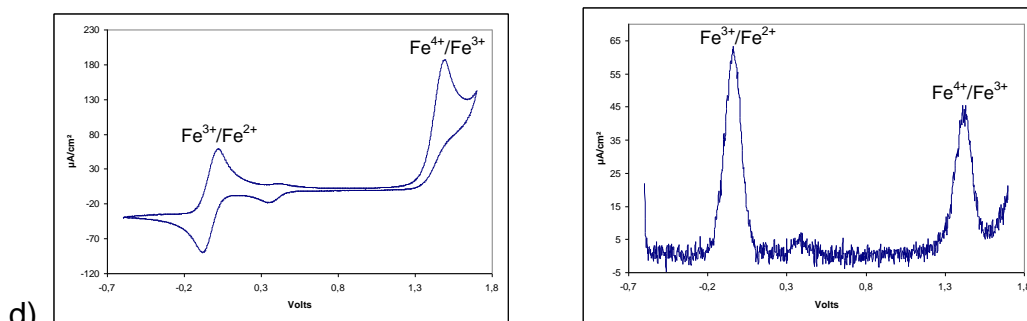


Figura 3.11. Voltamperometria cíclica i voltamperometria d'ona quadrada dels compostos a, b, c i d.

La Taula 3.2 mostra els potencials d'ona mitja ($E_{1/2}$)⁴² de cada metal·lacarborà en funció del seu entorn químic en front d'un elèctrode de referència de Ag/AgCl en una solució de [NBu₄]Cl 0.1 M en acetonitril, prenent el potencial de semionat del ferro ($E_{1/2} (M^{3+}/M^{2+}) = 0.761 \text{ V}$) com a patró de referència.

Taula 3.2. Potencials d'ona mitja dels compostos anteriors (a, b, c i d) respecte l'elèctrode de Ag/AgCl.

Producte	$E_{1/2} (M^{3+}/M^{2+}) \text{ (V)}$	$E_{1/2} (M^{4+}/M^{3+}) \text{ (V)}$	Metall
a)	-0.527	2.534	Cobalt
b)	-0.998	1.891	Cobalt
c)	0.392	1.902	Ferro
d)	-0.031	1.439	Ferro

La conclusió immediata que s'extreu de la taula és que la presència del catió oxoni proper al centre metàl·lic (casos a i c), desplaça el potencial de semionat aproximadament mig volt cap a la dreta (més fàcilment reductible). Aquest fet és coherent, ja que aplicant la llei de Coulomb en entorns químics semblants, sempre és més senzill reduir una espècie amb càrrega nul·la que una de molt semblant amb càrrega (-1).

La Figura 3.12 mostra una mescla de cosà i cosà dioxanat, on es pot veure bé la variació del potencial de semionat de cadascun dels cobalts presents en solució.

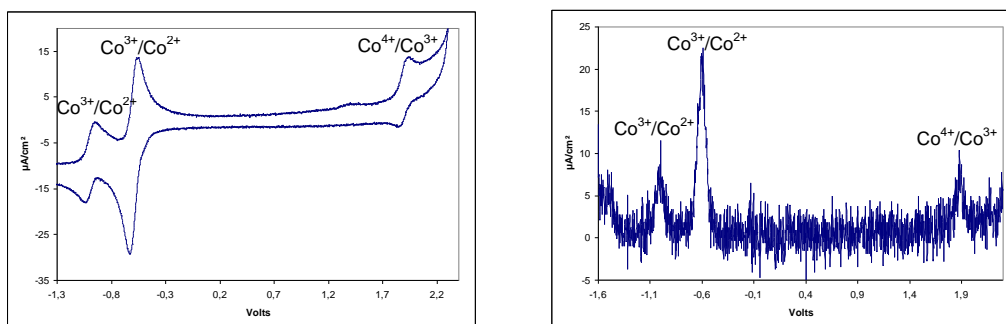


Figura 3.12. Voltamperometria cíclica i d'ona quadrada d'una mescla de cosà i cosà dioxanat.

Per acabar amb l'apartat qualitatiu, es mostra la voltamperometria d'ona quadrada de l'acetoacetat hetero dialquilat amb cosà dioxanat i fesà dioxanat (**7**) (Figura 3.13). Es poden distingir perfectament els 4 pics (el 1r i el 3r corresponen al cobalt, i el 2n i el 4rt al ferro). Això ens acaba de confirmar que hem obtingut el producte desitjat (presentat en l'apartat 3.4).

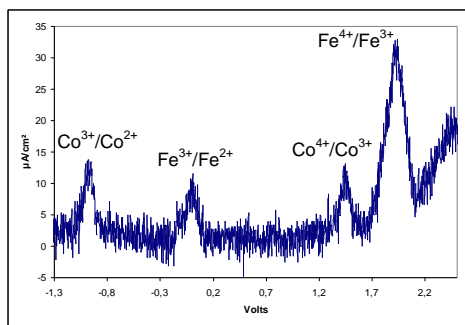


Figura 3.13. Voltamperometria d'ona quadrada de l'acetoacetat d'etil hetero dialquilat amb cosà i fesà dioxanat.

Quantitatiu: Un cop analitzats tots els compostos qualitativament, necessitàvem saber, a part del metall que teníem present en solució, la concentració del nostre centre electroactiu. S'han trobat estudis en que es quantifica un catió metàl·lic a partir de la voltamperometria cíclica,⁴³ però no en molècules polielectroactives. Per poder fer això, inicialment havíem de saber si la concentració d'espècie electroactiva era directament proporcional a la densitat de corrent que es transfereix a l'elèctrode de treball. S'han fet diverses proves patró mantenint totes les variables externes a l'experiment constants (tipus d'elèctrodes, nivell d'immersió de l'elèctrode en la solució, velocitat d'escombrat, finestra de treball, cubeta de treball i concentració d'electròlit inert). La Figura 3.14 exemplifica com es quantifica la densitat de corrent a partir d'un exemple real d'una molècula sintetitzada.

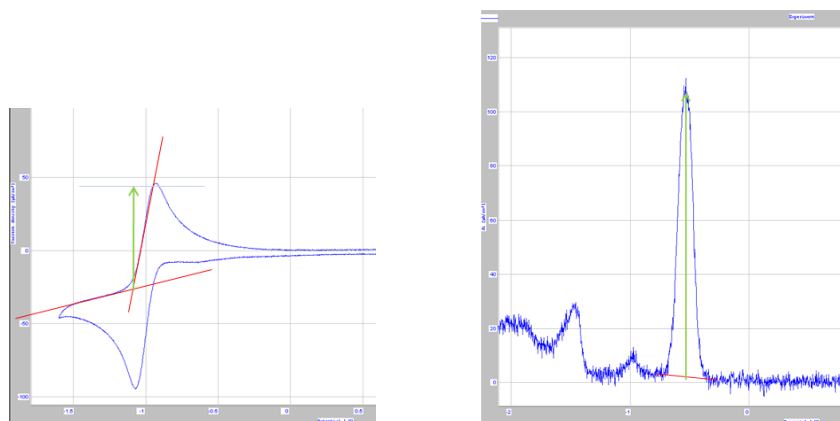


Figura 3.14. Metodologia emprada per a mesurar l'alçada dels pics de les voltamperometries cícliques i d'ona quadrada respectivament.

Per poder fer això amb el màxim de correcció possible és important acotar la finestra de treball, ja que si anem a voltatges molt alts (3 V) o molt baixos (-3 V), el dissolvent (acetonitril) s'oxida o es redueix respectivament, i aquest fet s'ha comprovat que altera la intensitat dels pics i a vegades en fa aparèixer de nous provinents de reaccions secundàries indesitjades (reaccions paràsites). La Figura 3.15 mostra un exemple d'una mostra d'acetoacetat monoalquilat amb cosà dioxanat en que degut al fet de treballar a potencials massa negatius, apareix un pic indesitjat a 0.7 volts aprox.

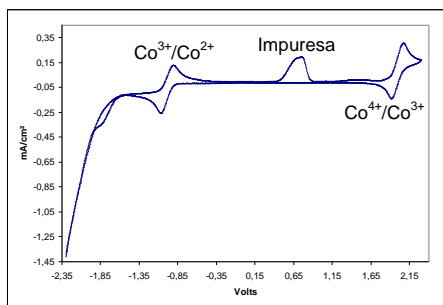


Figura 3.15. Voltamperometria cíclica d'acetoacetat d'etil monoalquilat amb cosà dioxanat (1), però amb una finestra d'escombrat de potencial massa extensa, fet que fa que apareguin pics indesitjats (0.7 V).

Un cop fixades totes aquestes variables, la densitat de corrent que passa per l'elèctrode només depèn única i exclusivament de la concentració de l'analit en qüestió, de la seva transferència electrònica, i del seu coeficient de difusió. Un cop ja hem comprovat aquesta relació lineal entre la concentració i la densitat de corrent, es decideix fer una recta de calibrat amb acetoacetat monoalquilat amb cosà dioxanat (1) i una altra amb acetoacetat monoalquilat amb fesà dioxanat (2) a 0.5, 1, 2, 3 i $5 \cdot 10^{-3}$ M. S'agafen els dos productes monoalquilats perquè els tenim perfectament ben caracteritzats per diverses tècniques, i és el producte que més s'assembla als di-, tri- i tetraalquilats que s'exposaran posteriorment.

Com que disposem de dues tècniques (la voltamperometria cíclica i la d'ona quadrada), dos metalls a analitzar, i dos pics corresponents a dos potencials de semionat diferents per a cadascun d'ells; tindrem 8 variables, per tant, vuit rectes de calibrat. Ens quedarem amb la millor recta pel cobalt i pel al ferro (Figures 3.16 i 3.17).

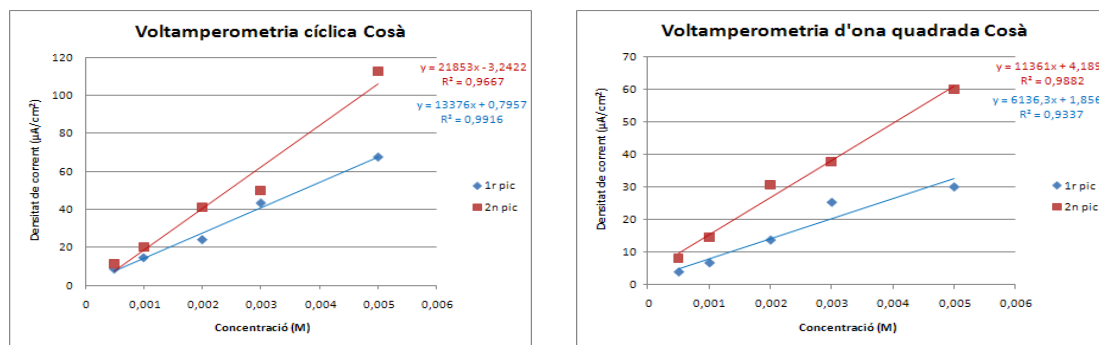


Figura 3.16. Recta patró de l'acetoacetat monoalquilat amb cosà dioxanat (1).

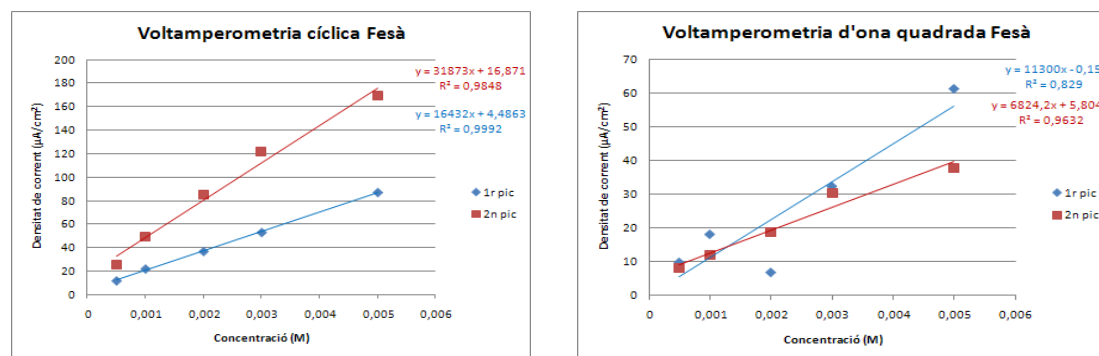


Figura 3.17. Recta patró de l'acetoacetat monoalquilat amb fesà dioxanat (2).

En ambdós casos ens quedem amb la recta del primer pic de la voltamperometria cíclica, ja que són les rectes que millor coeficient de regressió tenen i, per tant, les més fiables i reproductibles (tenen major linealitat). Aplicant els valors de densitat de corrent d'alguns dels productes dialquilats sintetitzats, comprovem que la nostra recta patró es pot aplicar amb uns resultats bons, tenint en compte les baixes concentracions amb les que es treballa (Taula 3.3). En tots els casos hem fet la suposició de que la variació del coeficient de difusió entre les diferents mostres és mínima, depenent la intensitat només de la concentració de l'espècie electroactiva.

Taula 3.3. Concentracions trobades dels compostos (5), (6) i (7) a partir de la recta patró.

Producte	Metall	Densitat de corrent ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Concentració teòrica molècula (mM)	Concentració teòrica metall (mM)	Concentració metall segons la recta calibrat (mM)
Homo dicosà (5)	Cobalt	28.94	1	2	2.10
Homo difesà (6)	Ferro	35.89	1	2	1.91
Hetero cosà-fesà (7)	Cobalt	15.01	1	1	1.06
	Ferro	19.77	1	1	0.93

► 3.6. Tri- i tetraalquilacions (homo i hetero)

Un cop ja tenim preparada i verificada la recta de calibrat electroquímica, estem en disposició de seguir treballant en la tri- i tetraalquilació del nucli cetònic, pel metil α que queda lliure de la cetona. Per fer això, s'han tingut en compte els experiments de l'apartat 3.1 d'aquest mateix treball, en els que es demostrava que la millor base per alquilar una cetona era el $^t\text{BuOK}$. Es segueix el mateix procediment per aconseguir una tercera i una quarta alquilació de l'acetoacetat d'etil amb cosà dioxanat tal i com es veu en les següents Figures 3.18 i 3.19.

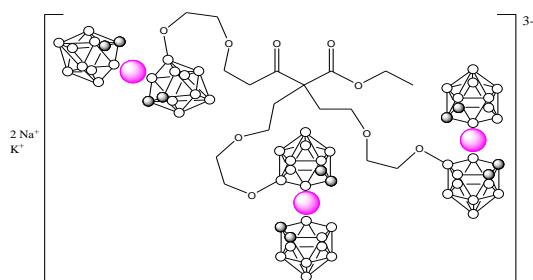


Figura 3.18. Acetoacetat d'etil trialquilat amb cosane dioxanat (10).

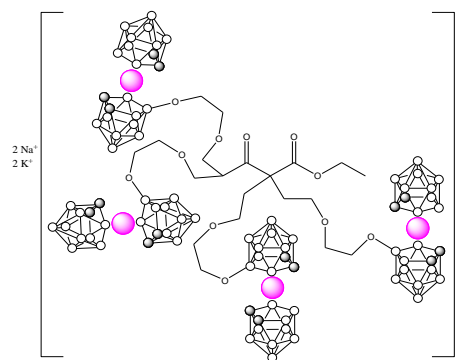


Figura 3.19. Acetoacetat d'etil tetraalquilat amb cosane dioxanat (12).

En aquest punt, les caracteritzacions més útils que havíem utilitzat ja deixen de ser-ho. L'espectre d'RMN de protó presenta massa multiplicitat de senyals (probablement degut a les inequivalències explicades amb anterioritat) i no ens permet afirmar categòricament que tenim la molècula que es buscava (Figura 3.20). L'altre tècnica que ens anava bé, però que pels tri- i tetraalquilats no ens és útil, és el MALDI-TOF, ja que els compostos són tri- i tetraaniónics, i interpretem que no volen bé a l'hora de fer l'anàlisi (degut a l'acumulació de càrregues), per la qual cosa no ens apareixen els pics que esperàriem.

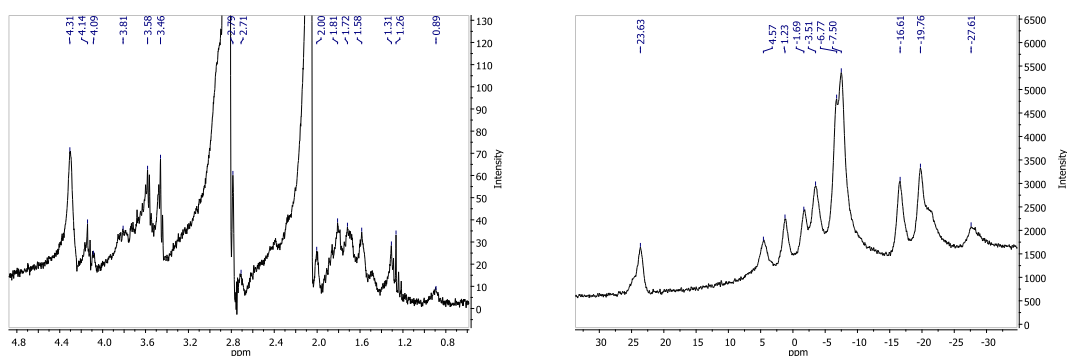


Figura 3.20. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de l'acetoacetat trialquilat amb cosà dioxanat (10).

Segons la bibliografia sobre dendrímers,^{44,45} temptativament es pot utilitzar l'espectroscòpia UV/Vis per determinar el nombre d'unitats de compostos de coordinació en una mostra. Seguint la llei de Lambert-Beer ($\text{Abs}=\epsilon \cdot l \cdot c$), on ϵ és el coeficient d'absortivitat molar, l el camí òptic i c la concentració. L'absorbància és proporcional a la concentració del complex, sempre que l'absortivitat molar i el camí òptic de la mostra sigui el mateix. D'aquesta manera es pot determinar el nombre de metalls presents (Figura 3.21).

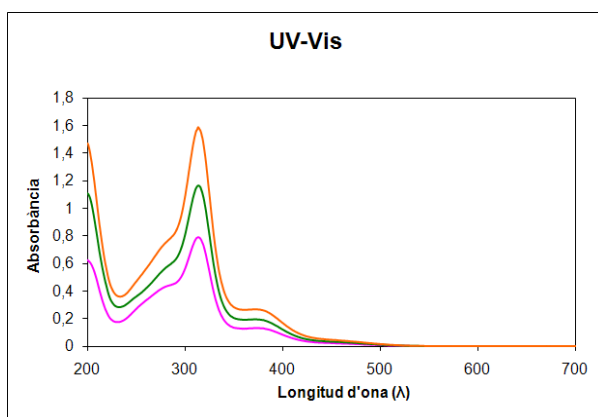


Figura 3.21. UV/Vis de l'acetoacetat d'etil dialquilat (5) (rosa), trialquilat (10) (verd) i tetraalquilat (12) (taronja), amb cosà dioxanat.

Aquest mètode és força bo i complementari a la VC, però presenta problemes en les molècules heteroalquilades (les que contenen cobalt i ferro alhora), ja que hi ha solapament de bandes i es fa molt més difícil poder quantificar quelcom amb certa exactitud. Es requeriria un tractament matemàtic de deconvolució que faria baixar la precisió dels resultats.

Es va sintetitzar l'acetoacetat hetero trialquilat amb dos cosans i un fesà (**11**), molècula que demostra clarament que es pot assolir una síntesi completament regioselectiva (principal objectiu d'aquesta investigació), tot i que amb uns rendiments realment molt baixos. Aquesta síntesi s'ha d'acabar d'estudiar i desenvolupar bé el mètode, ja que és una molècula de gran interès per a nosaltres. S'adjunta la voltamperometria cíclica del mateix producte (Figura 3.22).

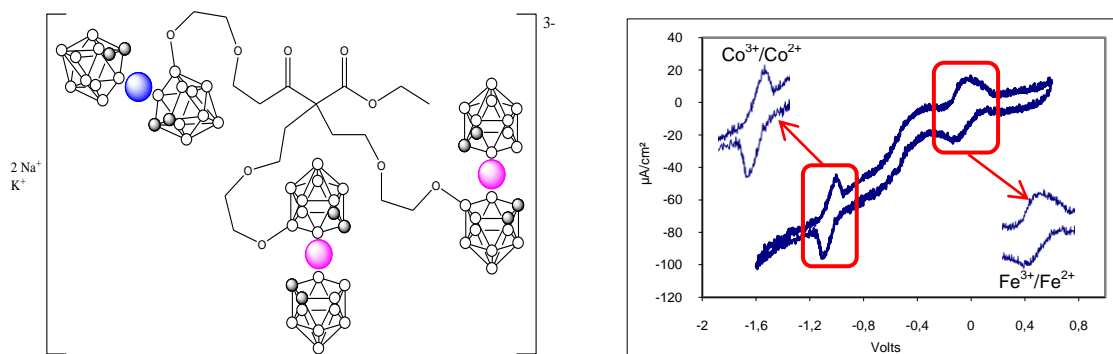


Figura 3.22. Acetoacetat d'etil heterotrialquilat amb cosà i fesà dioxanat (**11**), i la seva voltamperometria cíclica.

Per poder caracteritzar aquesta molècula es va utilitzar la recta de calibrat electroquímica. La Taula 3.4 mostra les concentracions trobades a partir de la recta de calibrat de l'acetoacetat homo trialquilat amb cosà (**10**) i l'hetero trialquilat amb dos cosans i un fesà (**11**). Els resultats són acceptables, el mètode sembla que pot ser interessant i útil per a les nostres molècules.

Taula 3.4. Concentracions trobades dels compostos (**10**) i (**11**) a partir de la recta patró.

Producte	Metall	Densitat de corrent (μA/cm ²)	Concentració teòrica molècula (mM)	Concentració teòrica metall (mM)	Concentració metall segons la recta calibrat (mM)
Homo tricosà (10)	Cobalt	41.96	1	3	3.08
Hetero dicosà-fesà (11)	Cobalt	26.67	1	2	1.94
	Ferro	20.10	1	1	0.95

Es seguirà treballant i perfeccionant tant la recta de calibrat (comprovant l'aplicabilitat del mètode en successives alquilacions de l'acetoacetat d'etil o altres molècules similars), com tot el procés de síntesi de les molècules, especialment les heteroalquilades, ja que són les que més interès presenten per a futures aplicacions en processos de transferència electrònica.

4. Conclusions

- 1- L'acetona no és una bona plataforma inicial per a funcionalitzar-la amb elements electroactius, ja que presenta moltes reaccions secundàries indesitjades, com les reaccions aldòliques, que fan disminuir els rendiments dels productes esperats.

- 2- S'han sintetitzat molècules electroactives monoaniòniques basades en metal-lacarborans mitjançant les síntesis malònica i acetoacètica amb bons rendiments.

- 3- Molècules polielectroactives fetes de metal-lacarborans homo dianiòniques s'han sintetitzat mitjançant les síntesis malònica i acetoacètica amb rendiments elevats.

- 4- S'ha assolit la síntesi de molècules polielectroactives hetero dianiòniques basades en metal-lacarborans a partir de la síntesi acetoacètica amb rendiments satisfactoris.

- 5- S'han sintetitzat molècules polianióniques i polielectroactives homo i hetero tri- i tetraalquilades basades en metal-lacarborans, de manera regioselectiva.

- 6- S'ha demostrat la gran regioselectivitat que té l'acetoacetat d'etil en la posició intercarbonílica. La reactivitat de l'altre posició (la del metil lliure) és molt més difícil de controlar i presenta rendiments molt menors generant diversos subproductes, com ja s'ha vist en el cas de l'acetona. S'estan buscant sistemes intercarbonílics complementaris al ja presentat.

- 7- El fet de generar polianions polieterats augmenta molt el grau de dificultat en la síntesi dels productes i, molt especialment, en la caracterització dels mateixos.

- 8- Aquest treball és pioner en l'ús de la voltamperometria cíclica i la d'ona quadrada com a mètode electroquímic per quantificar la composició d'elements electroactius d'una molècula.

Part experimental

► 5.1. Tècniques experimentals i instrumental emprat

Totes les molècules presentades en aquest treball de Màster han estat sintetitzades utilitzant tècniques de Schlenk i línies de buit. Les tècniques analítiques emprades per caracteritzar els productes han estat la ressonància magnètica nuclear (RMN) de ^1H , $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$, ^{11}B , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectroscòpia de masses MALDI-TOF, espectroscòpia infraroja, espectroscòpia ultraviolat/visible, anàlisi elemental, voltamperometria cíclica (annex) i voltamperometria d'ona quadrada (annex).

Tots els espectres d'**RMN** van ser enregistrats en un aparell Bruker ARX 300 WB equipat amb accessoris desacobladors. El dissolvent emprat ha estat l'acetona deuterada (CD_3COCD_3) i cloroform deuterat (CDCl_3) en alguns casos. També s'han emprat tubs dobles amb acetona deuterada en el tub interior per fixar el camp, i un dissolvent no deuterat en el tub exterior. La referència pels RMNs de ^1H , $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ha estat el tetrametilsilà (TMS), mentre que pels RMNs de ^{11}B , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ s'ha emprat $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$. Tots els espectres han estat obtinguts a 295 K. Els desplaçaments químics (δ) es donen en parts per milió (ppm) i les constants d'acoblament (J) en Hz. El bor presenta dos isòtops, ^{10}B i ^{11}B , amb una abundància natural del 19.9% i del 80.1% i un moment d'espín de 3 i 3/2 respectivament. L'isòtop ^{11}B és el més favorable per investigacions de RMN, ja que l'àrea del pic és directament proporcional al nombre d'àtoms de bor presents. Els espectres $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ ens permeten distingir els nuclis de hidrogen que estan directament enllaçats a un nucli de bor. El mateix passa amb els RMN de ^{11}B i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, ja que ens permeten veure quins àtoms de bor estan enllaçats a hidrogen i quins ho estan a algun altre element, simplificant-ne molt més el seu anàlisi.

L'espectroscòpia de masses emprada és **MALDI** (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*) amb un sistema de detecció **TOF** (*Time of Flight*). S'ha analitzat el mode negatiu amb un instrument Bruker Biflex MALDI-TOF (N_2 laser; λ_{exc} 337 nm, pulsos de 0.5 ns), font d'ions de 20.000 kV (Uis1) i 17.500 kV (Uis2), sense matriu.

Els espectres **IR** s'han obtingut amb un espectrofotòmetre SHIMADZU FTIR-8300, en pastilles de KBr. S'ha estudiat el rang de longituds d'ona de 4.000 a 400 cm^{-1} .

Els espectres **UV/Vis** han estat obtinguts amb un espectrofotòmetre UV-Visible SHIMADZU UV-1700. Es treballa a concentracions de $2\cdot 10^{-5}\text{ M}$ en acetonitril sec.

Les **Anàlisis Elementals** has estat realitzades pel Servei de Microanàlisi de la Universitat Autònoma de Barcelona, amb un microanalitzador CARLO ERBA EA1108.

Les Voltamperometries cícliques (VC) (duració pas: 0.02 s; amplitud de pas: 2 mV; vel. d'escombrat: 100 mV/s) i **d'ona quadrada (VOQ)** (temps de la rampa: 2.5 s; amplitud: 0.1 mV; vel d'escombrat: 0.04 mV/s; pols: 25 mV) han estat obtingudes amb un Radiometer Analytical VoltaLab PGZ 402 Universal Pulse Dynamics – EIS Voltammetry, amb Ag/AgCl en [NBu₄]Cl 0.1 M com a elèctrode de referència, Un elèctrode auxiliar de platí i un elèctrode de vidre de carboni com a elèctrode de treball. El dissolvent és CH₃CN sec i TBAPF₆ (tetrabutilamoni hexafluorofosfat) 0.1 M com a electròlit inert. Es sol treballar a concentracions 1·10⁻³ M de mostra.

► 5.2. Reactius i dissolvents

Els reactius de partida emprats en aquesta investigació han estat: cosà, subministrat per Katchem; dioxà anhidre, acetoacetat d'etil, malonat de dietil, ^tBuOK (95%), NaH (dispersió oliosa del 57.7%), n-BuLi (solució 1.6 M en hexà) i BF₃·Et₂O, subministrats per Sigma-Aldrich. El cosà dioxanat s'ha sintetitzat³¹ seguint les indicacions de la literatura. El dissolvent emprat ha estat el THF, subministrat per Panreac i assecat amb sodi i benzofenona (indicador), tractat sota atmosfera inert (N₂).

► 5.3. Síntesi de productes

5.3.1. Monoalquilacions:

Síntesi de (1): En un baló de 25 mL amb acoblador per entrada de nitrogen es prepara una solució de NaH (8.9 mg, 0.21 mmols) en THF sec (15 mL) sota nitrogen i a temperatura ambient. S'addiciona gota a gota acetoacetat d'etil (29 µL, 0.20 mmols) i s'agita la solució durant 1 hora. Posteriorment s'afegeix cosà dioxanat (100 mg, 0.24 mmols) i es deixa la solució agitant 2 hores (sota atmosfera de N₂). S'evapora el dissolvent al buit i el residu sòlid es redissol en CH₂Cl₂. Es purifica fent una separació amb capa fina preparativa de sílica amb CH₂Cl₂ com a fase mòbil. S'obté un sòlid taronja. Rendiment: 108 mg, 95%. ¹H-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.17 (s(a), 2H, C_c-H), 4.13 (q, 2H, ³J(H,H)=7.5 Hz, -OCH₂CH₃), 3.69 (t, 1H, ³J(H,H)=7.5 Hz, -COCRHCOO-), 3.55 (t, 2H, -OCH₂CH₂-), 3.42 (q, 2H, -OCH₂CH₂O-), 3.33 (s(a), 2H, C_c-H), 3.00-1.30 (s(a), 17 B-H), 2.21 (s, 3H, CH₃COCH-), 1.21 (t, 3H, ³J(H,H)=7.5 Hz, -OCH₂CH₃). ¹H{¹¹B}-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.17 (s(a), 2H, C_c-H), 4.13 (q, 2H, ³J(H,H)=7.5 Hz, -OCH₂CH₃), 3.69 (t, 1H, ³J(H,H)=7.5 Hz, -COCRHCOO-), 3.55 (t, 2H, -OCH₂CH₂-), 3.42 (dt, 2H, -OCH₂CH₂O-), 3.33 (s(a), 2H, C_c-H), 2.86 (s(a), 3H, B-H), 2.68 (s(a), 2H, B-H), 2.65 (s(a), 1H, B-H), 2.49 (s(a), 1H, B-H), 2.21 (s, 3H, CH₃COCH-), 1.94 (s(a), 2H, B-H), 1.73 (s(a), 2H, B-H), 1.66 (s(a), 1H, B-H), 1.60 (s(a), 2H, B-H), 1.50 (s(a), 2H, B-H), 1.43 (s(a), 1H, B-H), 1.21 (t, 3H, ³J(H,H)=7.5 Hz, -OCH₂CH₃). ¹¹B-RMN (CD₃COCD₃, 96 MHz, BF₃·Et₂O) δ (ppm): 23.94 (s, 1B, B_c-O-),

5.04 (d, 1B, $^1J(\text{B,H})=129.6$ Hz, **B_c-H**), 1.14 (d, 1B, $^1J(\text{B,H})=143$ Hz, **B_c-H**), -1.71 (d, 1B, $^1J(\text{B,H})=154.6$ Hz, **B_c-H**), -3.69 (d, 2B, **B_c-H**), -6.68 (d, 3B, **B_c-H**), -7.20 (d, 3B, **B_c-H**), -16.54 (d, 2B, $^1J(\text{B,H})=148.8$ Hz, **B_c-H**), -19.69 (d, 3B, $^1J(\text{B,H})=147.8$ Hz, **B_c-H**), -27.66 (d, 1B, **B_c-H**). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) δ (ppm): 202.35 ($\text{CH}_3\text{COCRH-}$), 169.46 ($-\text{CRHCOO-}$), 71.56, 68.20, 60.65, 56.04, 54.51, 53.96, 46.37, 13.43. MALDI-TOF-MS (m/z): 540.60 (M-Na, 100%). IR (KBr, cm^{-1}): 2926.09 (m, $\nu(\text{C-H})_{\text{alquil}}$), 2562.62 (i, $\nu(\text{B-H})_{\text{clúster}}$), 1731.77 (m, $\nu(\text{C=O})_{\text{èster}}$), 1705.60 (m, $\nu(\text{C=O})_{\text{cetona}}$). UV/Vis, λ (nm): 372.5, 313.0. Anàl. elem. calculat (%): C, 30.00; H, 6.60. Anàl. elem. trobat (%): C, 31.58; H, 7.03.

Síntesi de (2): Idèntic a la síntesi de (1). NaH (4.5 mg, 0.11 mmols); acetoacetat d'etil (14.9 μL , 0.10 mmols); fesà dioxanat (50 mg, 0.12 mmols). Sòlid marró fosc. Rendiment: 31.1 mg, 91%. ^1H -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 3.28 (s), 2.84 (s), 2.78 (s), 2.59 (s), 2.13 (s), 2.11 (s), 1.27 (s), 1.19 (s), 0.88 (s(a)), 0.34 (t), -0.12 (s), -0.67 (s(a)), -1.58 (s(a)). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): Idèntic. ^{11}B -RMN (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) δ (ppm): 119.14 (s), 102.36 (s), 43.10 (s), 32.39 (s), 0.23 (s), -4.44 (s), -39.40 (s), -357.44 (s(a)), -429.52 (s(a)), -464.90 (s(a)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) δ (ppm): 199.92 ($\text{CH}_3\text{COCRH-}$), 167.24 ($-\text{CRHCOO-}$), 73.92, 68.90, 60.35, 59.55, 54.33, 53.87, 52.38, 26.14, 23.93, 12.65. MALDI-TOF-MS (m/z): 537.55 (M-Na, 100%). IR (KBr, cm^{-1}): 2925.09 (m, $\nu(\text{C-H})_{\text{alquil}}$), 2539.60 (i, $\nu(\text{B-H})_{\text{clúster}}$), 1731.27 (m, $\nu(\text{C=O})_{\text{èster}}$), 1704.94 (i, $\nu(\text{C=O})_{\text{cetona}}$). UV/Vis, λ (nm): 312.5, 280.5. Anàl. elem. calculat (%): C, 30.00; H, 6.60. Anàl. elem. trobat (%): C, 34.99; H, 7.29.

Síntesi de (3): Idèntic a la síntesi de (1). NaH (9.1 mg, 0.22 mmols); malonat de dietil (32 μL , 0.21 mmols); cosà dioxanat (103 mg, 0.25 mmols). Sòlid taronja. Rendiment: 109 mg, 87%. ^1H -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.27 (s(a), 2H, **C_c-H**), 4.15 (q, 4H, $^3J(\text{H,H})=7.5$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.55 (t, 1H, $^3J(\text{H,H})=4.5$ Hz, $-\text{COOCRHCOO-}$), 3.45 (m, 3H), 3.00-1.30 (s(a), 17 **B-H**), 2.10 (t, 1H), 1.23 (t, 3H, $^3J(\text{H,H})=7.5$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.27 (s(a), 2H, **C_c-H**), 4.15 (q, 2H, $^3J(\text{H,H})=7.5$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.55 (t, 1H, $^3J(\text{H,H})=4.5$ Hz, $-\text{COOCRHCOO-}$), 3.45 (m, 3H), 2.91 (s(a), 2.69 (s(a), 2H, **B-H**), 2H, **B-H**), 2.36 (s(a), 1H, **B-H**), 2.10 (t, 1H), 1.78 (s(a), 2H, **B-H**), 1.67 (s(a), 2H, **B-H**), 1.55 (s(a), 2H, **B-H**), 1.46 (s(a), 2H, **B-H**), 1.23 (t, 6H, $^3J(\text{H,H})=7.5$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 0.86 (s(a), 2H, **B-H**). ^{11}B -RMN (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) δ (ppm): 22.97 (s, 1B, **B_c-O-**), 3.78 (d, 1B, $^1J(\text{B,H})=150.7$ Hz, **B_c-H**), 0.62 (d, 1B, $^1J(\text{B,H})=134.4$ Hz, **B_c-H**), -2.36 (d, 1B,

$^1\text{J}(\text{B},\text{H})=124.8$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), -4.06 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=134.4$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), -7.37 (d, 3B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=82.6$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), -8.25 (d, 3B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=96$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), -17.16 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=160.3$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), -20.38 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=130.6$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), -28.61 (d, 1B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=173.8$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN, 75 MHz, TMS) δ (ppm): 169.04 (-CRHCOO-), 71.58, 68.21, 67.93, 60.72, 54.60, 48.75, 46.36, 13.46. MALDI-TOF-MS (m/z): 570.79 (M-Na, 100%). IR (KBr, cm^{-1}): 2926.93 (m, $\nu(\text{C-H})_{\text{alquil}}$), 2564.52 (i, $\nu(\text{B-H})_{\text{clúster}}$), 1725.52 (i, $\nu(\text{C=O})_{\text{èster}}$). UV/Vis, λ (nm): 372.5, 313.0. Anàl. elem. calculat (%): C, 30.40; H, 6.60. Anàl. elem. trobat (%): C, 32.23; H, 7.15.

Síntesi de (4): Idèntic a la síntesi de (1). NaH (6.3 mg, 0.15 mmols); malonat de dietil (21.7 μL , 0.14 mmols); fesà dioxanat (70 mg, 0.17 mmols). Sòlid marró fosc. Rendiment: 77.5 mg, 92%. ^1H -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 3.78 (s), 3.00 (s(a)), 2.59 (s), 2.13 (s), 2.13 (s), 1.27 (s), 1.19 (s), 0.87 (s(a)), 0.57 (s), 0.45 (t), -0.47 (s(a)), -1.51 (s(a)). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): Idèntic. ^{11}B -RMN (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) δ (ppm): 118.38 (s), 102.18 (s), 43.30 (s), 32.35 (s), 0.23 (s), -4.66 (s), -39.70 (s), -356.94 (s(a)), -426.61 (s(a)), -462.78 (s(a)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) δ (ppm): 166.78 (-CRHCOO-), 68.80, 59.87, 59.58, 54.53, 54.22, 53.97, 45.50, 31.02, 24.53, 12.56. MALDI-TOF-MS (m/z): 567.68 (M-Na, 100%). IR (KBr, cm^{-1}): 2928.57 (m, $\nu(\text{C-H})_{\text{alquil}}$), 2562.92 (i, $\nu(\text{B-H})_{\text{clúster}}$), 1712.04 (i, $\nu(\text{C=O})_{\text{èster}}$). UV/Vis, λ (nm): 312.0, 280.5. Anàl. elem. calculat (%): C, 30.50; H, 6.70. Anàl. elem. trobat (%): C, 35.42; H, 7.53.

5.3.2. Dialquilacions:

Síntesi de (5): En un baló de 50 mL amb acoblador per entrada de nitrogen es prepara una solució de NaH (55.7 mg, 1.34 mmols) en THF sec (25 mL) sota nitrogen i a temperatura ambient. S'addiciona acetoacetat monoalquilat amb cosà dioxanat (1) (377 mg, 0.67 mmols) i s'agita la solució durant 1 hora. Posteriorment s'afegeix cosà dioxanat (330 mg, 0.80 mmols) i es deixa la solució agitant 2 hores (sota atmosfera de N_2). S'evapora el dissolvent al buit i el residu sòlid es redissol en CH_2Cl_2 . Es purifica fent una separació amb capa fina preparativa de sílica amb CH_2Cl_2 com a fase mòbil. S'obté un sòlid taronja. Rendiment: 569 mg, 86%. ^1H -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.20 (s(a), 4H, $\text{C}_c\text{-H}$), 4.12 (q, 2H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=7.5$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.54 (dt, 4H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=18$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=6$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 3.42 (dt, 8H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=15$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=6$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.28 (s(a), 4H, $\text{C}_c\text{-H}$), 3.00-1.30 (s(a), 34 B-H), 2.18 (t, 4H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=6$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-CR}_2-$), 2.11 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{COCR}_2-$), 1.22 (t, 6H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=7.5$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.20 (s(a), 4H, $\text{C}_c\text{-H}$),

4.12 (q, 2H, $^3J(\text{H,H})=7.5$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.54 (dt, 8H, $^3J(\text{H,H})=18$ Hz, $^3J(\text{H,H})=6$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 3.42 (dt, 8H, $^3J(\text{H,H})=15$ Hz, $^3J(\text{H,H})=6$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.28 (s(a), 4H, $\text{C}_c\text{-H}$), 2.87 (s(a), 6H, B-H), 2.70 (s(a), 4H, B-H), 2.65 (s(a), 2H, B-H), 2.43 (s(a), 2H, B-H), 2.18 (t, 4H, $^3J(\text{H,H})=6$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-CR}_2-$), 2.11 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{COCR}_2-$), 1.95 (s(a), 4H, B-H), 1.75 (s(a), 4H, B-H), 1.62 (s(a), 6H, B-H), 1.52 (s(a), 4H, B-H), 1.43 (s(a), 2H, B-H), 1.22 (t, 6H, $^3J(\text{H,H})=7.5$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). ^{11}B -RMN (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$) δ (ppm): 23.90 (s, 2B, $\text{B}_c\text{-O-}$), 5.01 (d, 2B, $^1J(\text{B,H})=121.9$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), 1.27 (d, 2B, $^1J(\text{B,H})=142.1$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), -1.65 (d, 2B, $^1J(\text{B,H})=145$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), -3.56 (d, 4B, $\text{B}_c\text{-H}$), -6.60 (s(a), 12B, $\text{B}_c\text{-H}$), -16.43 (d, 4B, $^1J(\text{B,H})=144$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), -19.59 (d, 6B, $^1J(\text{B,H})=137.3$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), -27.56 (d, 2B, $\text{B}_c\text{-H}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3 , 75 MHz, TMS) δ (ppm): 212.59 ($\text{CH}_3\text{COCR}_2-$), 211.69 ($\text{CH}_3\text{COCR}_2-$), 182.90 ($-\text{CR}_2\text{COO-}$), 174.79 ($-\text{CR}_2\text{COO-}$), 86.82, 72.70, 71.87, 70.49, 69.73, 68.75, 68.49, 67.48, 67.21, 63.56, 63.17, 61.98, 61.07, 60.36, 58.12, 56.44, 56.06, 54.81, 52.60, 50.90, 49.29, 47.31, 45.44, 42.93, 39.91, 34.37, 33.05, 31.06, 29.56, 29.30, 28.25, 13.58. MALDI-TOF-MS (m/z): 974.79 (M-Na, 100%). IR (KBr, cm^{-1}): 2964.02 (m, $\nu(\text{C-H})_{\text{alquil}}$), 2561.95 (i, $\nu(\text{B-H})_{\text{clúster}}$), 1704.90 (b, $\nu(\text{C=O})_{\text{carbonil}}$). UV/Vis, λ (nm): 372.5, 313.5. Anàl. elem. calculat (%): C, 26.60; H, 6.50. Anàl. elem. trobat (%): C, 29.51; H, 7.32.

Síntesi de (6): Idèntic a la síntesi de (5). NaH (4.6 mg, 0.11 mmols); acetoacetat monoalquilat amb fesà dioxanat (2) (31.1 mg, 0.055 mmols); fesà dioxanat (27.2 mg, 0.067 mmols). Sòlid marró fosc. Rendiment: 36.2 mg, 66%. ^1H -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 3.77 (s (a)), 3.53 (s(a)), 3.26 (s(a)), 2.80 (s), 2.59 (s), 2.13 (s), 1.27 (s), 1.18 (s), 0.86 (s(a)), 0.82 (s), 0.62 (s(a)), 0.44 (s(a)), 0.32 (s(a)), -0.27 (s(a)), -1.29 (s(a)). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): Idèntic. ^{11}B -RMN (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$) δ (ppm): 115.68 (s), 100.19 (s), 87.90 (s(a)), 48.49 (s), 40.79 (s), 30.78 (s), 3.91 (s), -0.68 (s), -5.51 (s), -13.82 (s), -40.27 (s), -52.65 (s(a)), -356.65 (s(a)), -407.17 (s(a)), -426.75 (s(a)), -459.91 (s(a)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) δ (ppm): 209.58 ($\text{CH}_3\text{COCR}_2-$), 198.38 ($\text{CH}_3\text{COCR}_2-$), 168.18 ($-\text{CR}_2\text{COO-}$), 167.34 ($-\text{CR}_2\text{COO-}$), 78.79, 70.07, 69.55, 69.24, 68.87, 68.67, 68.23, 65.59, 64.80, 64.35, 63.55, 62.84, 62.38, 61.30, 60.83, 60.35, 59.82, 59.43, 59.26, 58.95, 58.04, 57.88, 57.56, 57.39, 57.12, 56.34, 55.66, 54.61, 54.35, 54.24, 53.78, 52.75, 31.06, 26.37, 25.75, 25.44, 25.21, 24.93, 24.75, 24.21, 31.32, 21.20, 21.07, 18.62, 18.36, 13.37, 12.72, 12.14, 11.04, 10.96, 7.12, 1.55. MALDI-TOF-MS (m/z): 1097.90 (M+2H₂O+THF, 17%). IR (KBr, cm^{-1}): 2925.37 (m, $\nu(\text{C-H})_{\text{alquil}}$), 2543.36 (i, $\nu(\text{B-H})_{\text{clúster}}$), 1705.18 (b, $\nu(\text{C=O})_{\text{carbonil}}$). UV/Vis, λ (nm): 312.0, 280.5. Anàl. elem. calculat (%): C, 26.70; H, 6.70. Anàl. elem. trobat (%): C, 30.77; H, 7.24.

Síntesi de (7): Idèntic a la síntesi de (5). NaH (3.67 mg, 0.088 mmols); acetoacetat monoalquilat amb fesà dioxanat (2) (24.7 mg, 0.044 mmols); cosà dioxanat (21.7 mg, 0.053 mmols). Sòlid marró. Rendiment: 31.9 mg, 73%. ^1H -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.29 (s), 4.19 (s), 4.08 (s), 4.00 (s), 3.81 (s), 3.78 (s), 3.70 (s), 3.58 (s), 2.87 (s), 2.72 (s(a)), 2.59 (s), 2.42 (s(a)), 2.13 (s), 1.82 (s(a)), 1.63 (s(a)), 1.35 (s(a)), 1.26 (s), 1.18 (s), 0.86 (s(a)), 0.17 (s(a)), 0.03 (s(a)), -0.49 (s(a)), -0.69 (s(a)), -1.20 (s(a)), -3.90 (s(a)). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): Idèntic. ^{11}B -RMN (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) δ (ppm): 118.23 (s(a)), 102.22 (s(a)), 41.72 (s), 31.36 (s), 23.24 (s), 4.41 (s), 0.89 (s), -0.32 (s), -1.81 (s), -3.88 (s), -4.90 (s), -6.98 (s), -16.70 (s), -19.88 (s), -21.31 (s), 27.95 (s), -39.97 (s), -354.29 (s(a)), -425.56 (s(a)), -462.50 (s(a)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) δ (ppm): 209.14 ($\text{CH}_3\text{COCR}_2^-$), 200.87 ($\text{CH}_3\text{COCR}_2^-$), 173.12 ($-\text{CR}_2\text{COO}^-$), 169.47 ($-\text{CR}_2\text{COO}^-$), 71.95, 71.71, 70.85, 68.86, 68.40, 67.50, 64.77, 60.71, 59.23, 58.77, 56.92, 54.50, 54.15, 53.31, 46.60, 46.23, 31.08, 27.43, 23.46, 12.08. MALDI-TOF-MS (m/z): 971.58 (M-Na, 70%). IR (KBr, cm^{-1}): 2922.01 (m, $\nu(\text{C-H})_{\text{alquil}}$), 2544.84 (i, $\nu(\text{B-H})_{\text{clúster}}$), 1702.30 (b, $\nu(\text{C=O})_{\text{carbonil}}$). UV/Vis, λ (nm): 313.5, 235.5. Anàl. elem. calculat (%): C, 26.60; H, 6.70. Anàl. elem. trobat (%): C, 30.22; H, 7.28.

Síntesi de (8): Idèntic a la síntesi de (5). NaH (17.5 mg, 0.42 mmols); malonat monoalquilat amb cosà dioxanat (3) (125 mg, 0.21 mmols); cosà dioxanat (103 mg, 0.25 mmols). Sòlid taronja. Rendiment: 142.6 mg, 66%. ^1H -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.25 (s(a), 4H, $\text{C}_c\text{-H}$), 4.13 (q, 4H, $^3\text{J}(\text{H,H})=7.5$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.80-3.30 (m, 12H), 3.00-1.30 (s(a), 34 B-H), 2.82 (s(a), 4H, $\text{C}_c\text{-H}$), 2.20 (t, 4H, $^3\text{J}(\text{H,H})=6$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CR}_2^-$), 1.22 (t, 6H, $^3\text{J}(\text{H,H})=7.5$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.25 (s(a), 4H, $\text{C}_c\text{-H}$), 4.13 (q, 4H, $^3\text{J}(\text{H,H})=7.5$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.80-3.30 (m, 12H), 2.93 (s(a), 2H, B-H), 2.89 (s(a), 4H, B-H), 2.82 (s(a), 4H, $\text{C}_c\text{-H}$), 2.76 (s(a), 4H, B-H), 2.68 (s(a), 4H, B-H), 2.20 (t, 4H, $^3\text{J}(\text{H,H})=6$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CR}_2^-$), 1.97 (s(a), 4H, B-H), 1.77 (s(a), 4H, B-H), 1.66 (s(a), 4H, B-H), 1.59 (s(a), 2H, B-H), 1.55 (s(a), 4H, B-H), 1.45 (s(a), 2H, B-H), 1.22 (t, 6H, $^3\text{J}(\text{H,H})=7.5$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). ^{11}B -RMN (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) δ (ppm): 22.97 (s, 2B, $\text{B}_c\text{-O}$), 3.79 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})=146.9$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), 0.55 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})=139.2$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), -2.33 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})=144$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), -4.10 (d, 4B, $^1\text{J}(\text{B,H})=148.8$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), -7.25 (d, 6B, $^1\text{J}(\text{B,H})=86.4$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), -8.11 (d, 6B, $^1\text{J}(\text{B,H})=80.6$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), -17.06 (d, 4B, $^1\text{J}(\text{B,H})=149.8$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), -20.39 (d, 6B, $^1\text{J}(\text{B,H})=145.9$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$), -28.61 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})=170.9$ Hz, $\text{B}_c\text{-H}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) δ (ppm): 171.02 ($-\text{CR}_2\text{COO}^-$), 71.65, 70.18, 69.59, 68.72, 68.12, 67.46, 66.67, 60.97, 60.70, 54.61,

54.34, 53.97, 46.41, 32.39, 31.03, 26.51, 13.46. MALDI-TOF-MS (m/z): 1004.9 (M-Na, 20%). IR (KBr, cm^{-1}): 2926.41 (m, $\nu(\text{C-H})_{\text{alquil}}$), 2563.58 (i, $\nu(\text{B-H})_{\text{clúster}}$), 1708.86 (i, $\nu(\text{C=O})_{\text{èster}}$). UV/Vis, λ (nm): 372.5, 313.5. Anàl. elem. calculat (%): C, 27.00; H, 6.50. Anàl. elem. trobat (%): C, 29.59; H, 7.12.

Síntesi de (9): Idèntic a la síntesi de (5). NaH (11.9 mg, 0.29 mmols); malonat monoalquilat amb fesà dioxanat (4) (139.0 mg, 0.14 mmols); fesà dioxanat (70 mg, 0.17 mmols). Sòlid marró fosc. Rendiment: 91.8 mg, 63%. ^1H -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 3.74 (s), 3.37 (s), 3.08 (s), 2.80 (s), 2.59 (s), 2.13 (s), 1.55 (s), 1.25 (s), 1.17 (s), 0.87 (s), 0.50 (s), 0.29 (s), 0.13 (s), -0.06 (s), -1.23 (s), -1.46 (s), -3.81 (s), -4.13 (s), -5.46 (s), -10.54 (s), -10.82 (s), -11.58. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): Idèntic. ^{11}B -RMN (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) δ (ppm): 117.19 (s), 101.29 (s), 41.10 (s), 36.41 (s), 30.84 (s), -0.52 (s), -5.35 (s), -10.15 (s), -14.41 (s), -20.31 (s), -22.84 (s), -39.87 (s), -358.93 (s(a)), -428.02 (s(a)), -465.99 (s(a)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) δ (ppm): 167.94 (- CR_2COO -), 167.30 (- CR_2COO -), 71.15, 70.63, 70.13, 69.88, 69.30, 66.00, 65.26, 63.30, 62.59, 61.08, 60.85, 58.71, 58.34, 55.66, 55.34, 49.33, 46.61, 32.64, 32.10, 27.44, 27.10, 26.82, 25.87, 25.58, 25.38, 23.34, 20.13, 14.41, 13.75, 11.98. MALDI-TOF-MS (m/z): 1001.10 (M-Na, 7%). IR (KBr, cm^{-1}): 2924.31 (m, $\nu(\text{C-H})_{\text{alquil}}$), 2542.20 (i, $\nu(\text{B-H})_{\text{clúster}}$), 1711.79 (m, $\nu(\text{C=O})_{\text{èster}}$). UV/Vis, λ (nm): 313.0, 280.0. Anàl. elem. calculat (%): C, 27.10; H, 6.70. Anàl. elem. trobat (%): C, 33.56; H, 7.59.

5.3.3. Tri i tetraalquilacions:

Síntesi de (10): En un baló de 50 mL amb acoblador per entrada de nitrogen es prepara una solució de $t\text{BuOK}$ (35.6 mg, 0.30 mmols) en THF sec (25 mL) sota nitrogen i a temperatura ambient. S'addiciona acetoacetat dialquilat amb cosà dioxanat (5) (150 mg, 0.15 mmols) i s'agita la solució durant 1 hora. Posteriorment s'afegeix cosà dioxanat (74.2 mg, 0.18 mmols) i es deixa la solució agitant 2 hores (sota atmosfera de N_2). S'evapora el dissolvent al buit i el residu sòlid es redissol en CH_2Cl_2 . Es purifica fent una separació amb capa fina preparativa de sílica amb CH_2Cl_2 com a fase mòbil. S'agafa la línia base i se'n fa una altra capa fina preparativa de sílica, aquest cop amb THF com a fase mòbil. S'obté un sòlid taronja. Rendiment: 128 mg, 59%. ^1H -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.31 (s(a), 6H, $\text{C}_c\text{-H}$), 4.14 (q, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 4.09 (m), 3.81 (m), 3.58 (m), 3.46 (m), 3.00-1.30 (s(a), 51 B-H), 1.31 (m), 1.26 (t, 3H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 0.91 (m). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.31 (s(a), 6H, $\text{C}_c\text{-H}$), 4.14 (q, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 4.09 (m), 3.81 (m), 3.58 (m),

3.46 (m), 2.71 (s(a), B-H), 2.39 (s(a), B-H), 2.26 (s(a), B-H), 2.00 (s(a), B-H), 1.81 (s(a), B-H), 1.72 (s(a), B-H), 1.58 (s(a), B-H), 1.49 (s(a), B-H), 1.31 (m), 1.26 (t, 3H, -OCH₂CH₃), 0.91 (m). ¹¹B-RMN (CD₃COCD₃, 96 MHz, BF₃·Et₂O) δ (ppm): 23.63 (s, 3B, B_c-O-), 4.50 (d, 3B, ¹J(B,H)=110.4 Hz, B_c-H), 1.23 (d, 3B, ¹J(B,H)=143 Hz, B_c-H), -1.83 (d, 3B, ¹J(B,H)=162.2 Hz, B_c-H), -3.51 (d, 6B, ¹J(B,H)=159.4 Hz, B_c-H), -6.77 (d, 9B, B_c-H), -7.50 (d, 9B, B_c-H), -16.61 (d, 6B, ¹J(B,H)=153.6 Hz, B_c-H), -19.76 (d, 9B, ¹J(B,H)=155.5 Hz, B_c-H), -27.61 (d, 3B, ¹J(B,H)=184.3 Hz, B_c-H). ¹³C{¹H}-RMN (CD₃COCD₃, 75 MHz, TMS) δ (ppm): 209.24 (-CH₂COCR₂-), 175.52 (-CR₂COO-), 71.98, 71.82, 71.54, 70.10, 69.65, 69.44, 68.72, 68.24, 60.88, 59.87, 54.43, 53.34, 52.89, 46.43, 39.77, 32.30, 26.49, 26.30, 13.76. IR (KBr, cm⁻¹): 2924.93 (b, ν(C-H)_{alquil}), 2543.09 (i, ν(B-H)_{clúster}), 1702.38 (b, ν(C=O)_{carbonil}). UV/Vis, λ (nm): 372.0, 314.0. Anàl. elem. calculat (%): C, 24.90; H, 6.60. Anàl. elem. trobat (%): C, 24.39; H, 6.99.

Síntesi de (11): Idèntic a la síntesi de (10). ^tBuOK (23.7 mg, 0.20 mmols); acetoacetat dialquilat amb cosà dioxanat (5) (100 mg, 0.10 mmols); fesà dioxanat (49.1 mg, 0.12 mmols). Sòlid verd fosc. Rendiment: 4.3 mg, 3%.

Síntesi de (12): Idèntic a la síntesi de (10). ^tBuOK (13.7 mg, 0.12 mmols); acetoacetat trialquilat amb cosà dioxanat (10) (82.6 mg, 0.056 mmols); cosà dioxanat (28.5 mg, 0.070 mmols). Sòlid taronja. Rendiment: 18.9 mg, 18%. ¹H-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.23 (s(a), 6H, C_c-H), 4.12 (q, 2H, ³J(H,H)=7.5 Hz, -OCH₂CH₃), 3.80-3.30 (m, 18H), 3.06 (s(a), 6H, C_c-H), 3.00-1.30 (s(a), 51 B-H), 2.19 (t, 2H, ³J(H,H)=6 Hz, -CH₂CH₂COCR₂-), 2.12 (t, 4H, ³J(H,H)=3 Hz, -OCH₂CH₂-CR₂-), 1.86 (m, 3H), 1.74 (m, 3H), 1.58 (s(a), 2H), 1.23 (t, 3H, ³J(H,H)=7.5 Hz, -OCH₂CH₃). ¹H{¹¹B}-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.23 (s(a), 6H, C_c-H), 4.12 (q, 2H, ³J(H,H)=7.5 Hz, -OCH₂CH₃), 3.80-3.30 (m, 18H), 3.06 (s(a), 6H, C_c-H), 2.89 (s(a), 9H, B-H), 2.73 (s(a), 6H, B-H), 2.68 (s(a), 3H, B-H), 2.45 (s(a), 3H, B-H), 2.40 (s(a), 3H, B-H), 2.19 (t, 2H, ³J(H,H)=6 Hz, -CH₂-CH₂COCR₂-), 2.12 (t, 4H, ³J(H,H)=3 Hz, -OCH₂CH₂-CR₂-), 1.97 (s(a), 6H, B-H), 1.86 (m, 3H), 1.76 (s(a), 9H, B-H), 1.74 (m, 3H), 1.64 (s(a), 6H, B-H), 1.58 (s(a), 2H), 1.53 (s(a), 6H, B-H), 1.45 (s(a), 3H, B-H), 1.23 (t, 3H, ³J(H,H)=7.5 Hz, -OCH₂CH₃). ¹¹B-RMN (CD₃COCD₃, 96 MHz, BF₃·Et₂O) δ (ppm): 23.69 (s, 3B, B_c-O-), 4.66 (d, 3B, ¹J(B,H)=127.7 Hz, B_c-H), 1.17 (d, 3B, ¹J(B,H)=141.1 Hz, B_c-H), -1.72 (d, 3B, ¹J(B,H)=156.5 Hz, B_c-H), -3.61 (d, 6B, ¹J(B,H)=169 Hz, B_c-H), -6.72 (d, 9B, ¹J(B,H)=91.2 Hz, B_c-H), -7.43 (d, 9B, ¹J(B,H)=104.6 Hz, B_c-H), -16.57 (d, 6B, ¹J(B,H)=156.5 Hz, B_c-H), -19.79 (d, 9B, ¹J(B,H)=149.8 Hz, B_c-H), -27.88 (d, 3B, ¹J(B,H)=106.6 Hz, B_c-H). UV/Vis, λ (nm): 372.5, 313.5.

5. Bibliografia

¹ a) Soloway, A.H.; Zhuo, J.C.; Rong, F.G.; Lunato, A.J.; Ives, D.H.; Barth, R.F.; Anisuzzaman, A.K.M.; Barth, C.D.; Barnum, B.A.; *J. Organometal. Chem.* **1999**, *581*, 150; b) Hawthorne, M.F.; *Mol. Med. Today* **1998**, *4*, 174; c) Hawthorne, M.F.; Maderna, A.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515.

² Rais, J.; Krys, M.; Hermanek, S.; *Czech. Patent.* **1974**, *153*, 933.

³ a) Behnken, P.E.; Busby, D.C.; Delaney, M.S.; King, R.E.; Kreimendahl, C.W.; Marder, T.B.; Wilczynski, J.J.; Hawthorne, M.F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7444 and references therein. b) Kang, H.C.; Hawthorne, M.F.; *Organometallics* **1990**, *9*, 2327; c) Crowther, D.J.; Baenziger, N.C.; Jordan, R.F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1455; d) Teixidor, F.; Flores, M.A.; Vinas, C.; Kivekas, R.; Sillanpaa, R.; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2388; e) Vinas, C.; Flores, M.A.; Nunez, R.; Teixidor, F.; Kivekas, R.; Sillanpaa, R.; *Organometallics* **1998**, *17*, 2278; f) Teixidor, F.; Flores, M.A.; Vinas, C.; Sillanpaa, R.; Kivekas, R.; *Organometallics* **1998**, *17*, 4675; g) Kang, Y.; Lee, J.; Kong, S.O.; Ko, J.; *Chem. Commun.* **1998**, 2343; h) Kang, Y.; Lee, J.; Kong, S.O.; Ko, J. *Organometallics.* **2000**, *19*, 1722; i) Simal, F.; Sebillé, S.; Demonceau, A.; Noels, A.F.; Nunez, R.; Abad, M.; Teixidor, F.; Vinas, C.; *Tet.Lett.* **2000**, *41*, 5347; j) Teixidor, F.; Flores, M.A.; Vinas, C.; Kivekas, R.; Sillanpaa, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*(9), 1963.

⁴ a) Masalles, C.; Borros, S.; Vinas, C.; Teixidor, F.; *Advanced Materials.* **2000**, *12*, 1199; b) Masalles, C.; Borros, S.; Vinas, C.; Teixidor, F.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *372*, 513; c) Masalles, C.; Teixidor, F.; Borros, S.; Vinas, C.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, *657*, 239; d) Masalles, C.; Borros, S.; Vinas, C.; Teixidor, F.; *Advanced Materials* **2002**, *14*(6), 449. e) Masalles, C.; Llop, J.; Vinas, C.; Teixidor, F.; *Advanced Materials* **2002**, *14*(11), 826-829. f) Zine, N.; Bausells, J.; Ivorra, E.; Aguilo, J.; Zabala, M.; Teixidor, F.; Vinas, C.; Errachid, A.; *Sensors and Actuators B.* **2003**, *91*, 76.

⁵ Bihovsky, R.; Kumar, M.U.; Ding, S.; Goyal, A.; *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4291.

⁶ Greenwood, N.N.; Earnshaw A.; *Chemistry of the Elements.* 2nd Edition. Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**.

⁷ Laubengayer, A. W.; Hurd, D.T.; Newkirk, A.E.; Hoard, J.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1924.

- ⁸ Beall, H.; Gaines, D.F.; *Boron Hydrides in Encyclopedia of Physical Science and Technology. Inorganic Chemistry*. 3rd Edition. Ed. R.A. Meyers. Academic Press. **2001**.
- ⁹ Hermanek, S.; *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 175.
- ¹⁰ http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1976/index.html (2008).
- ¹¹ http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1979/index.html (2008).
- ¹² a) Stock, A.; Massanez, C.; *Ber.* **1912**, *45*, 3539. b) Stock, A.; *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1933**.
- ¹³ Longuet-Higgins, H.C.; *Phys. Chem.* **1949**, *46*, 275.
- ¹⁴ Grimes, R.N.; *Carbaboranes*, Academic Press, New York, **1971**.
- ¹⁵ Wade, K.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- ¹⁶ Williams, R.E.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 67.
- ¹⁷ Wade, K.; *Electron Deficient Compounds*, Nelson, **1971**.
- ¹⁸ Rudolph, R.W.; *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446.
- ¹⁹ a) Hawthorne, M.F.; Young, D.C.; Andrews, T.D.; Howe, D.V.; Pilling, R.L.; Pitts, A.D.; Reintjes, M.; Warren, L.F.; Wegner, P.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 879; b) Vinas, C.; Pedrajas, J.; Bertran, J.; Teixidor, F.; Kivekas, R.; Sillanpaa, R.; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2482.
- ²⁰ Hawthorne, M. F.; Young, D.C.; Andrews, T.D.; Howe, D.V.; Pilling, R.L.; Pitts, A.D.; Reintjes, M.; Warren, L.F. Jr.; Wegner, P.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 879.
- ²¹ Hawthorne, M.F.; Young, D.C.; Wegner, P.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1818.
- ²² Kathuria, A.; Gupta, A.; Priya, N.; Singh, P.; Raj, H.G.; Prasad, A.K.; Parmar, V.S.; Sharma, S.K.; *Bioinorg. Chem. Chem.* **2009**, *17*, 1550.
- ²³ Perkin, W.H. Jr.; *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1883**, *16*, 2, 1787.
- ²⁴ Wittig, G.; Schollkopf, U.; *Chemische Berichte* **1954**, *87*, 1318.
- ²⁵ Grignard, V.; *Compt. Rend.* **1900**, *130*, 1322.
- ²⁶ Juarez-Perez, E.J.; Mutin, P.H.; Granier, M.; Teixidor, F.; Nunez, R.; *Langmuir* **2010**, *26*, 14, 12185.

- ²⁷ Shemioshkin, A.A.; Sivaev, I.B.; Bregadze, V.I.; *Dalton Trans.* **2007**, 977.
- ²⁸ Farras, P.; Cioran, A.M.; Sicha, V.; Teixidor, F.; Stibr, B.; Gruner, B.; Vinas, C.; *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 17, 8210.
- ²⁹ Sicha, V.; Farras, P.; Stibr, B.; Teixidor, F.; Gruner, B.; Vinas, C.; *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 11, 1599.
- ³⁰ Farras, P.; Teixidor, F.; Kivekas, R.; Sillanpaa, R.; Vinas, C.; Gruner, B.; Cisarova, I.; *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 20, 9497.
- ³¹ Teixidor, F.; Pedrajas, J.; Rojo, I.; Vinas, C.; Kivekas, R.; Sillanpaa, R.; Sivaev, I.; regadze, V.; Sjoberg, S.; *Organometallics* **2003**, *22*, 3414.
- ³² Taube, H.; *Final Technical Report of Research*. Stanford University, United States Department of Energy. **1972**.
- ³³ Li, Y.; Josowicz, M.; Tolbert, L.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**.
- ³⁴ Mujumdar, R.B.; West, R.M.; *Chiral indole intermediates and their fluorescent cyanine dyes containing functional groups for application to biomolecules*. PCT Int. Appl. (patent). **2004**.
- ³⁵ Nejman, M.; Sliwinska, A.; Zwierzak, A.; *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8536.
- ³⁶ Krapcho, A.P.; Glynn, G.A.; Grenon, B.J.; *Tet. Lett.* **1967**, *3*, 215.
- ³⁷ Martin, C.J.; Rawson, D.J.; Williams, J.M.; *Tet. Asymm.* **1998**, *9*, 3723.
- ³⁸ Johnson, J.R.; Hager, F.D.; *Org. Synth.* **1941**, 351.
- ³⁹ Crombie, L.; Jones, R.C.; Palmer, C.J.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1987**, 317.
- ⁴⁰ Pennanen, T.O.; Machacek, J.; Taubert, S.; Vaara, J.; Hnyk, D.; *Phys. Chem.* **2010**.
- ⁴¹ Gonzalez-Cardoso, P.; Stoica, A.I.; Farras, P.; Pepiol, A.; Vinas, C.; Teixidor, F.; *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 22, 6660.
- ⁴² Kazheva, O.N.; Alexandrov, G.G.; Kravchenko, A.V.; Starodub, V.A.; Sivaev, I.B.; Lobanova, I.A.; Bregadze, V.I.; Buranov, L.I.; Dyachenko, O.A.; *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5033.
- ⁴³ Issa, A.A.; Al-Degs, Y.S.; Al-Rabady, N.A.; *Eurasian J. Anal. Chem.* **2009**, *4*(3), 245.

⁴⁴ a) Kim, C.; Jung, I.; *Organomet. Chem.* **2000**, 599, 208; b) Ornelas, C.; Ruiz, J.; Belin, C.; Astruc, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 590; c) Ornelas, C.; Ruiz, J.; Astruc, D.; *Organometallics* **2009**, 28, 2716.

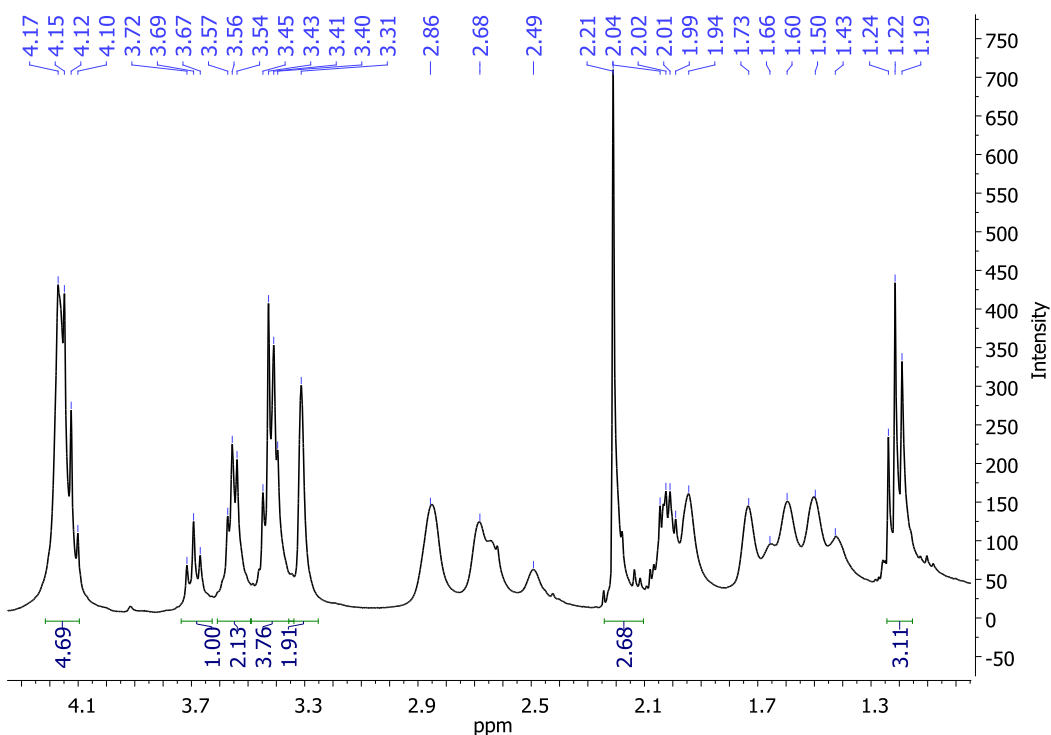
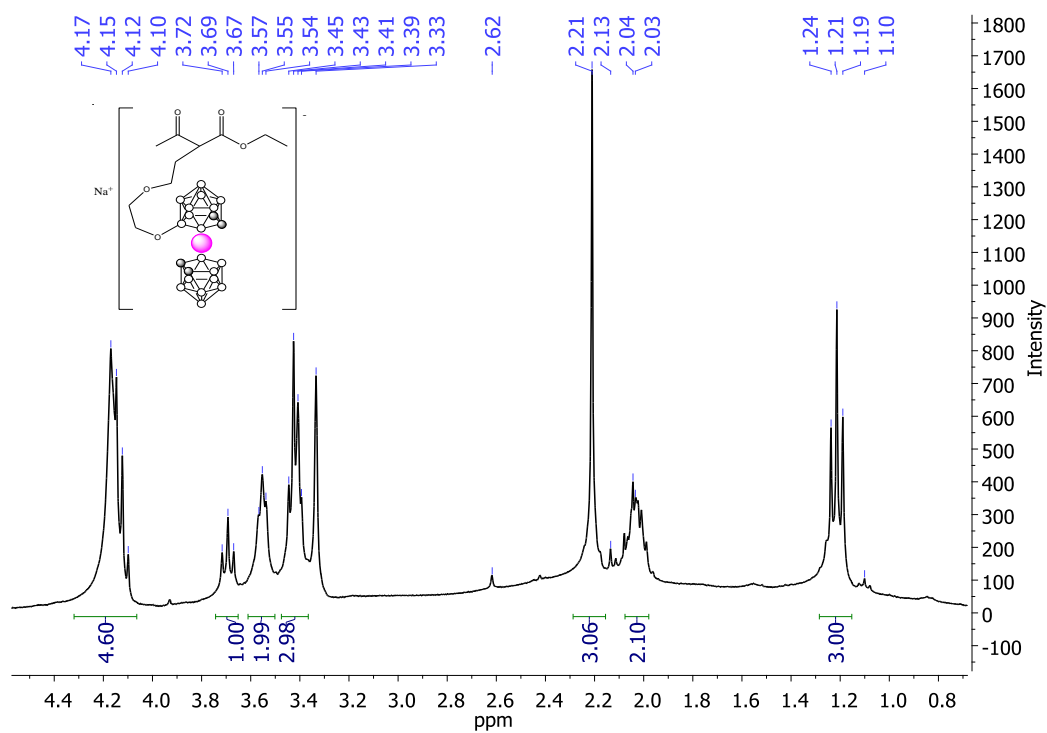
⁴⁵ Juarez-Perez, E.J.; Vinas, C.; Teixidor, F.; Nunez, R.; *Organometallics* **2009**, 28, 18, 5550.

6. Annex

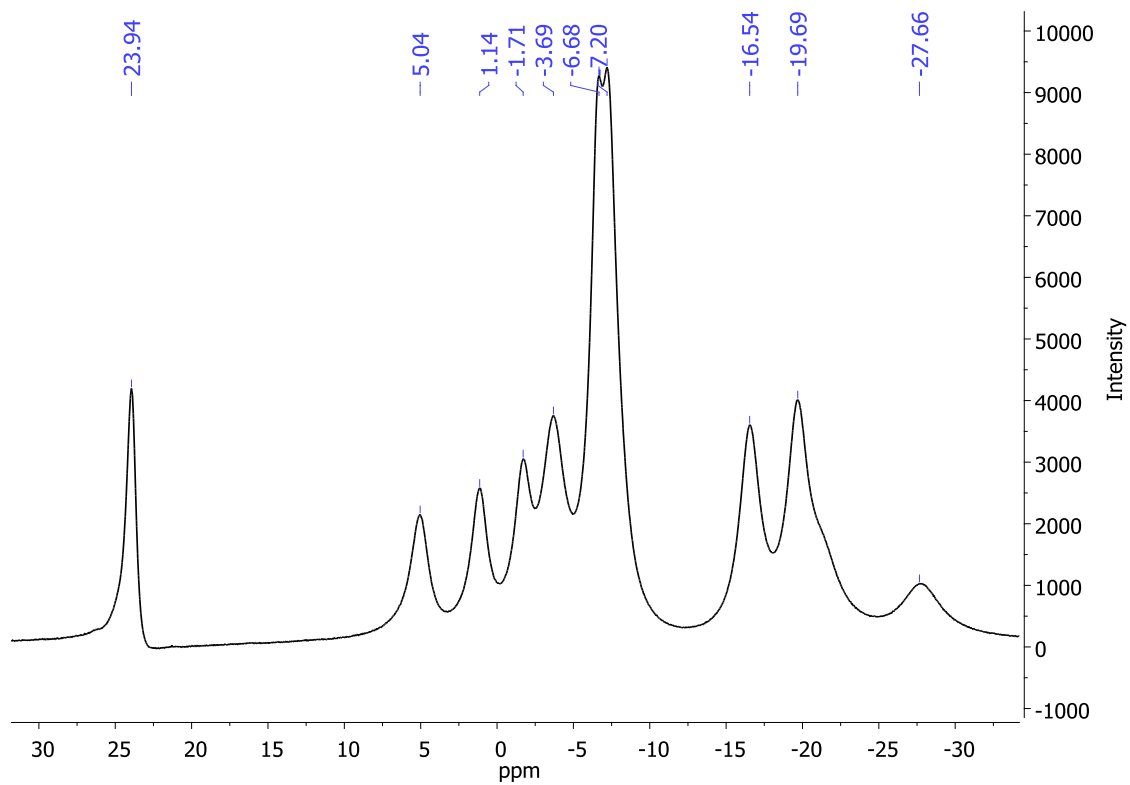
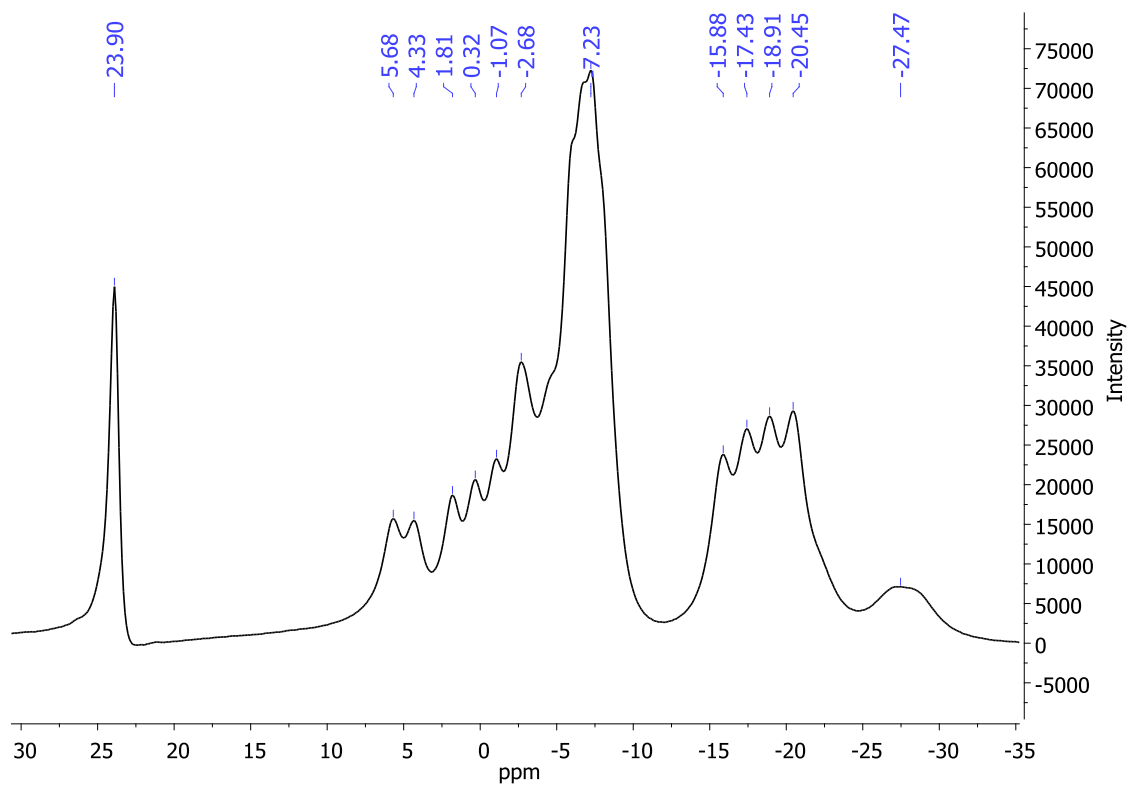
► 7.1. Espectres dels compostos sintetitzats

7.1.1. Acetoacetat d'etil monoalquilat amb cosà dioxanat (1):

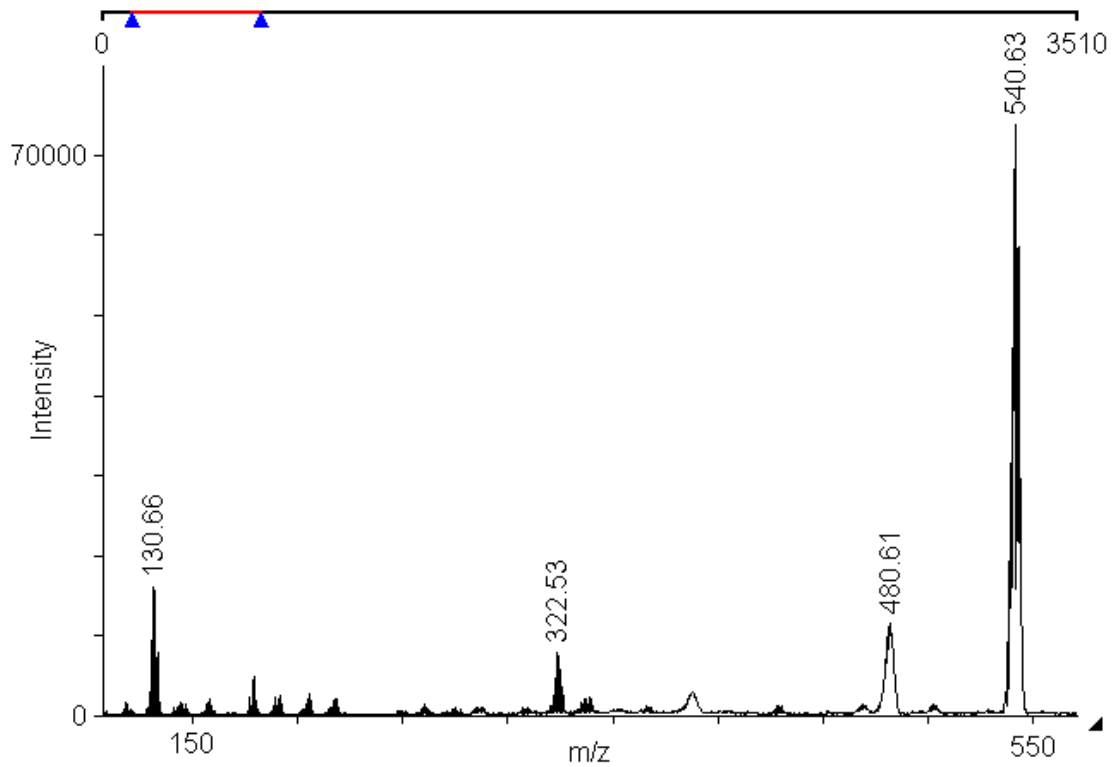
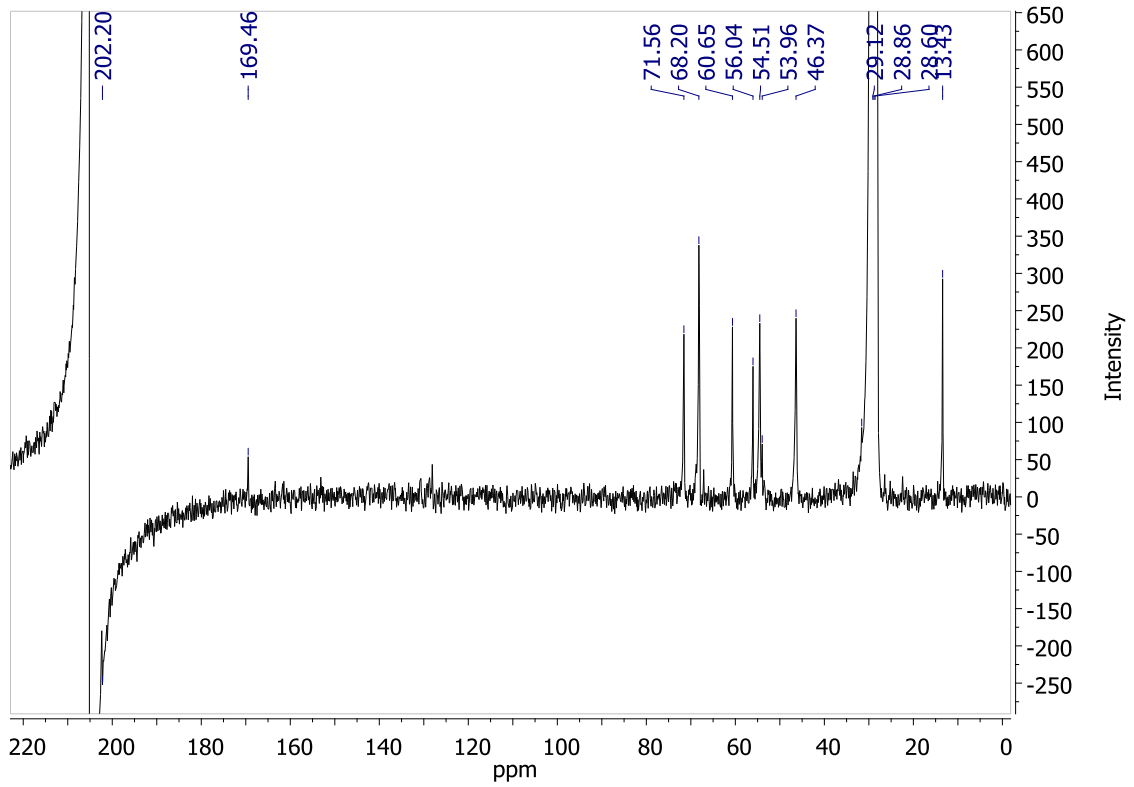
^1H -RMN i $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN



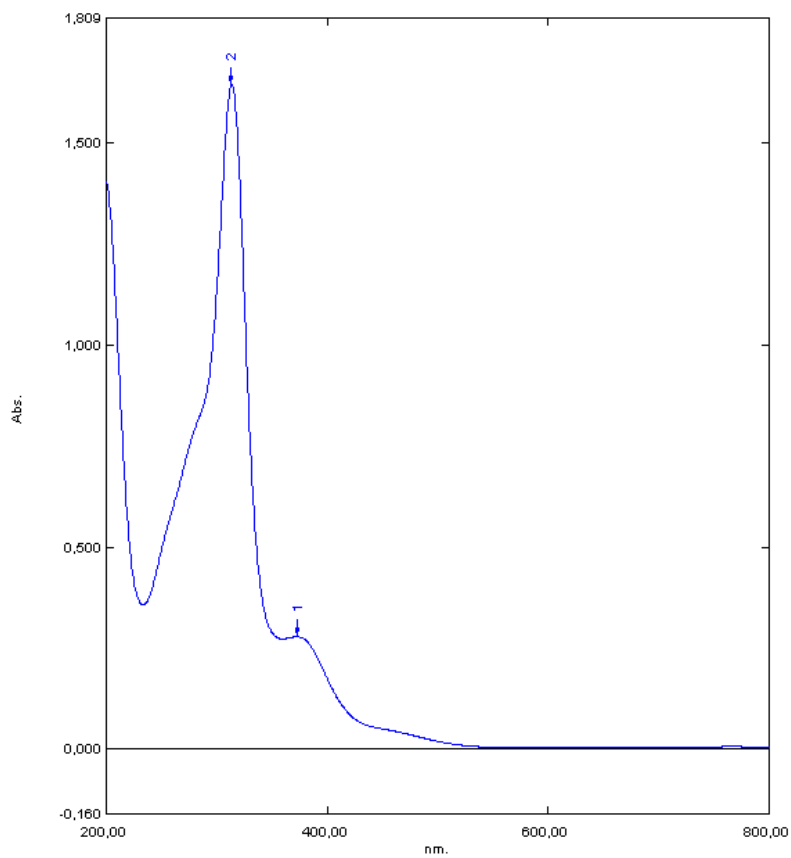
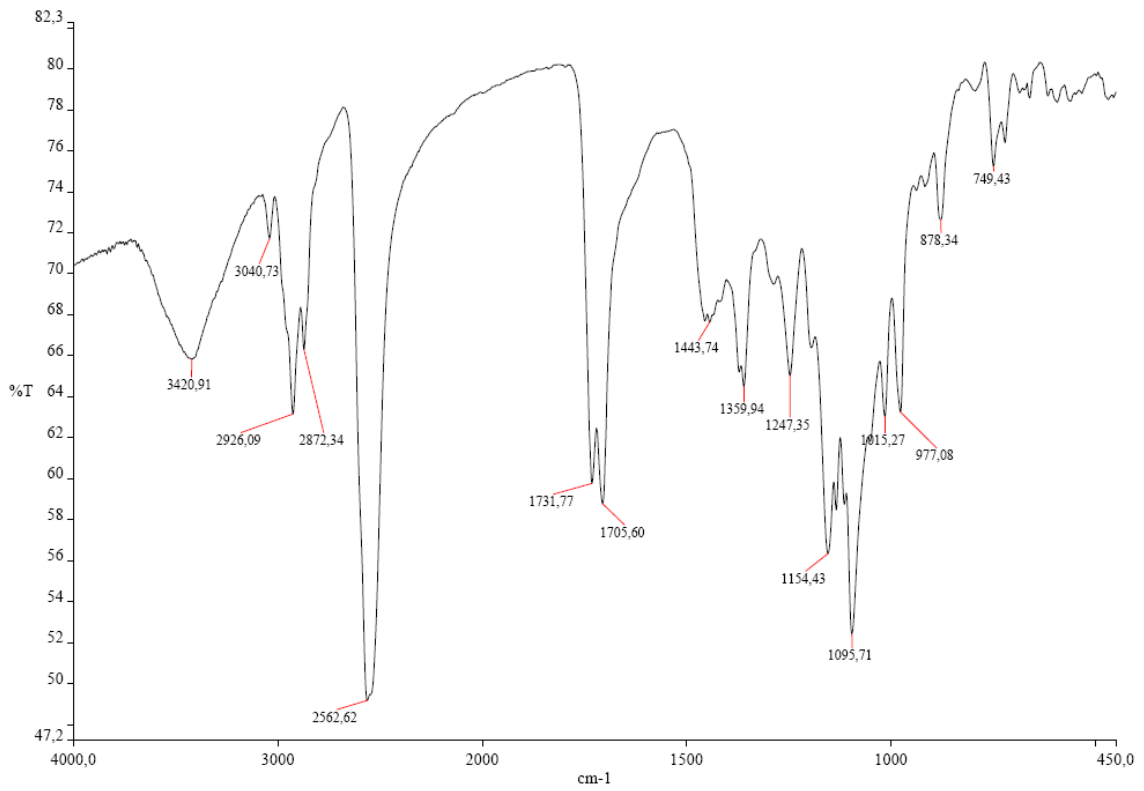
^{11}B -RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN



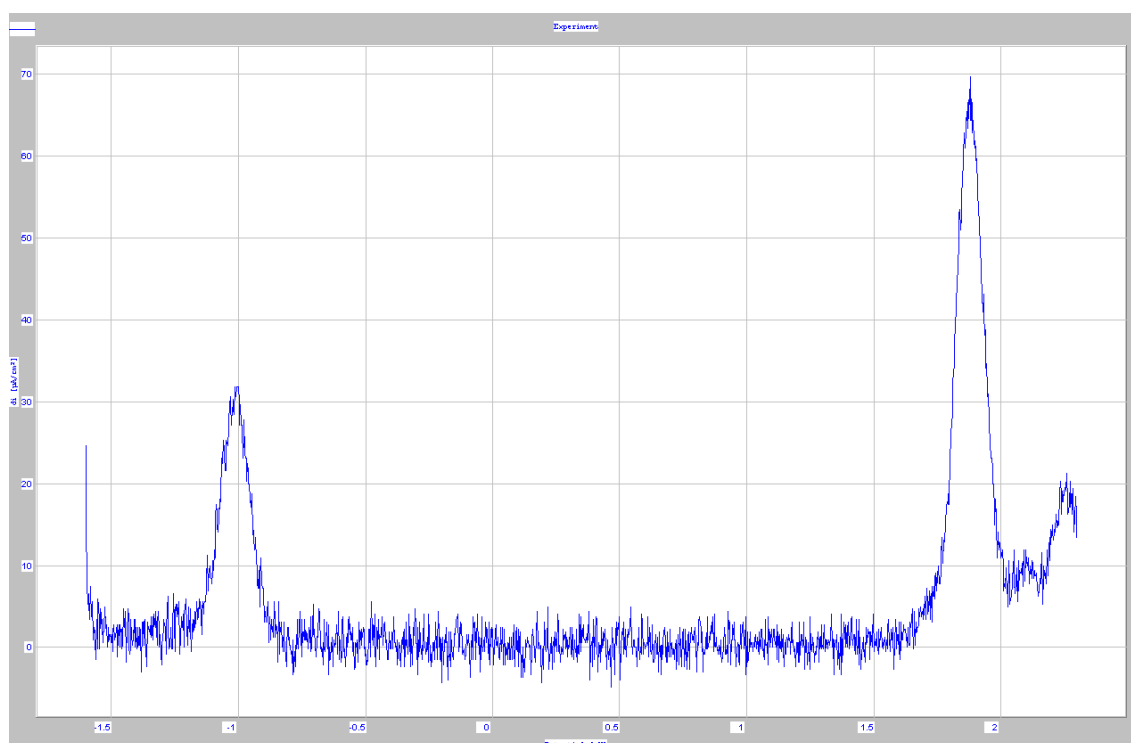
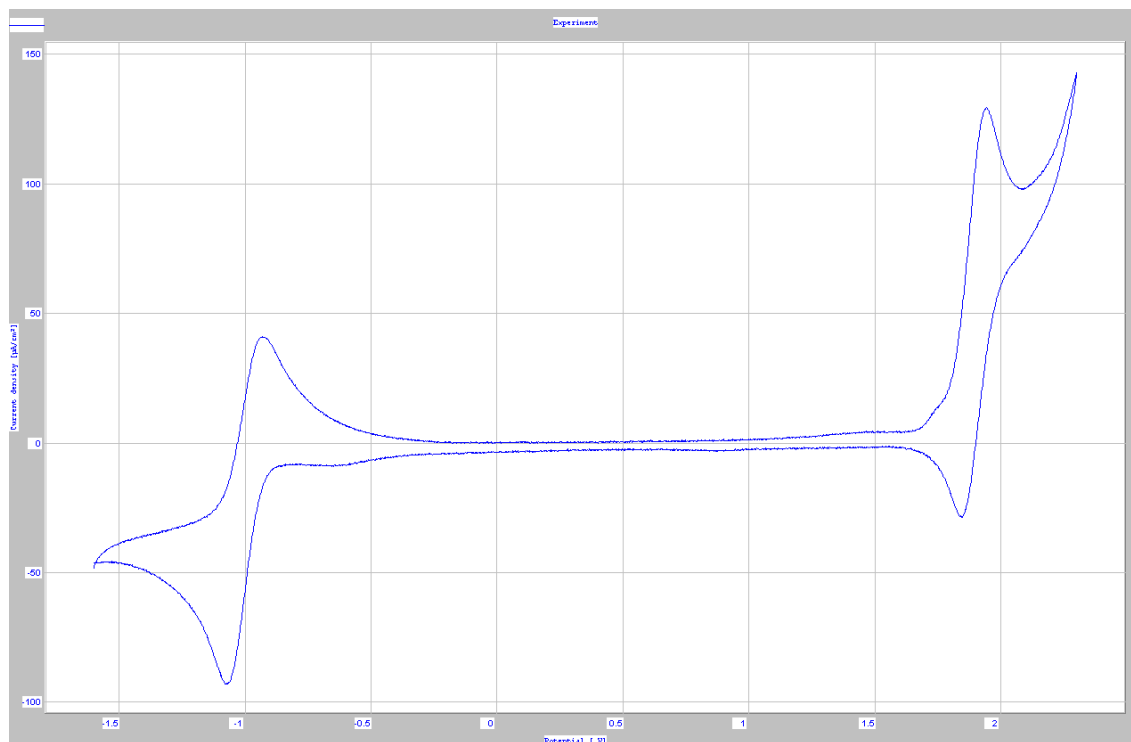
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN i MALDI-TOF-MS



IR i UV/Vis

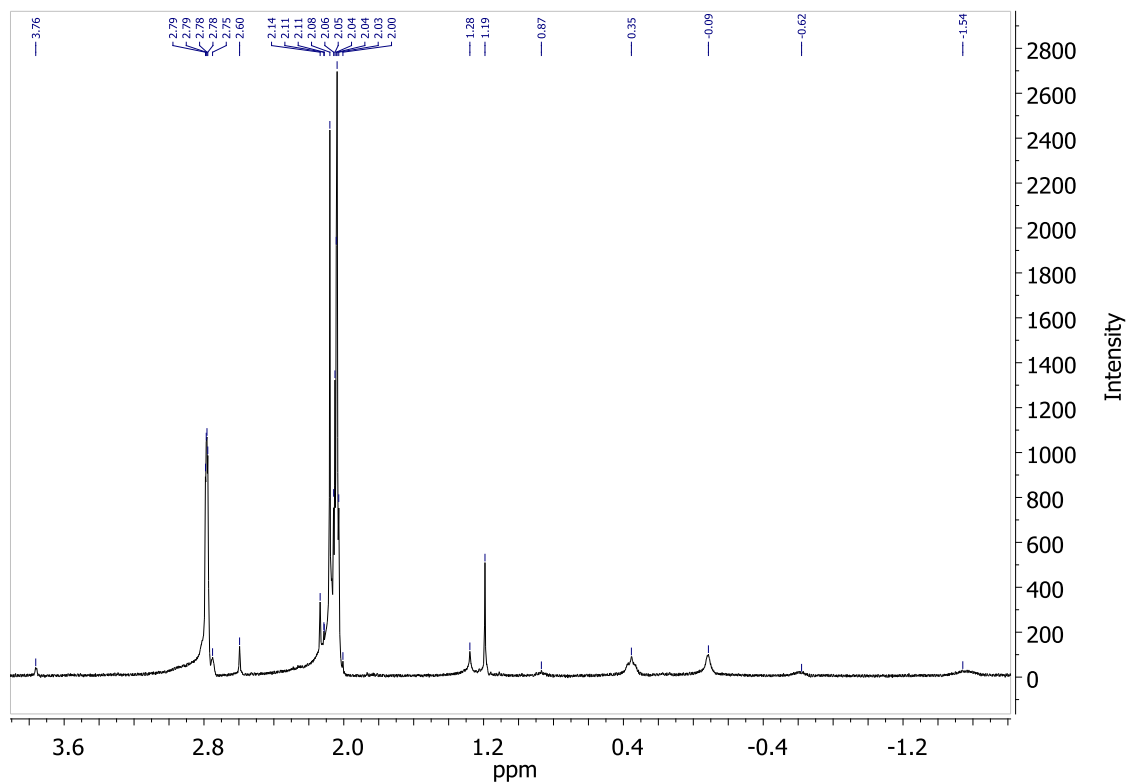
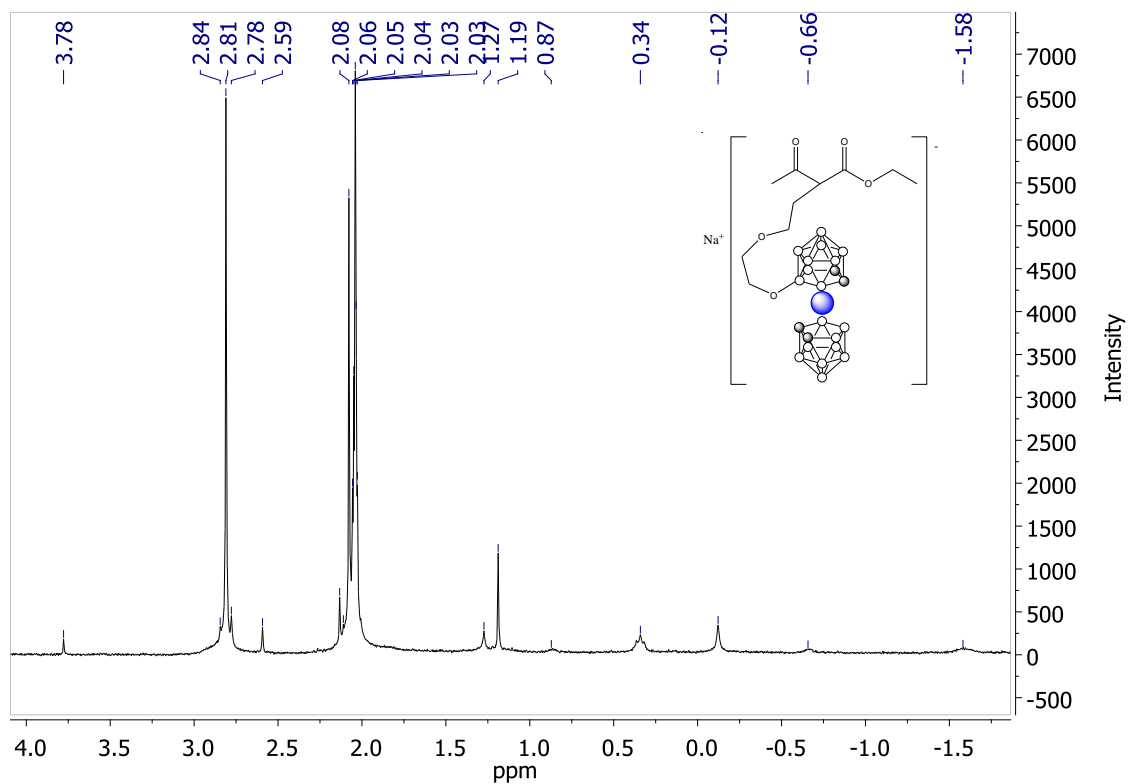


VC i VOQ

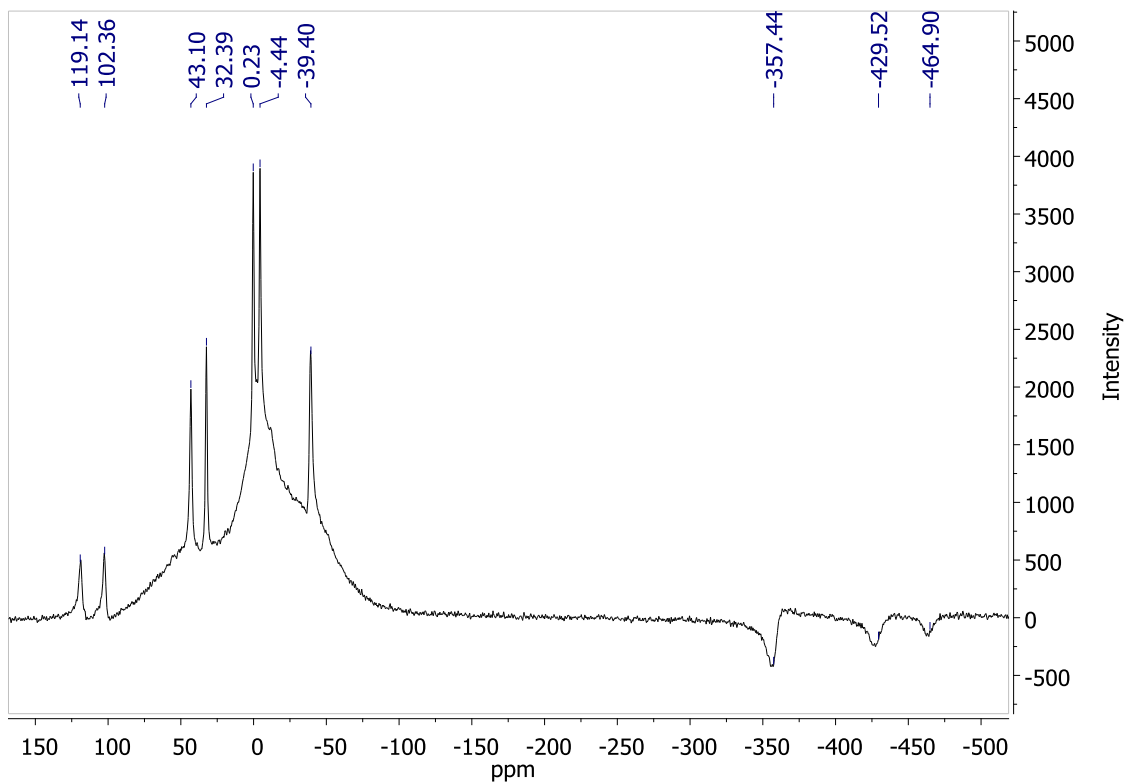
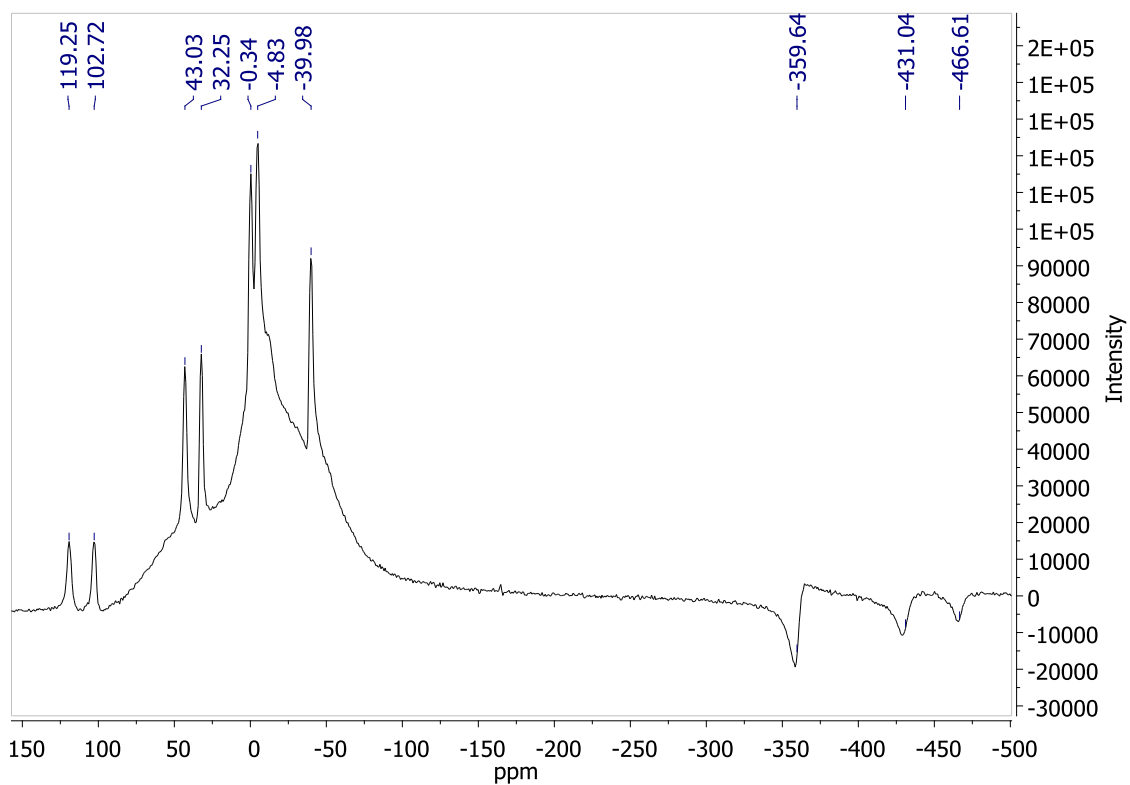


7.1.2. Acetoacetat d'etil monoalquilat amb fesà dioxanat (2):

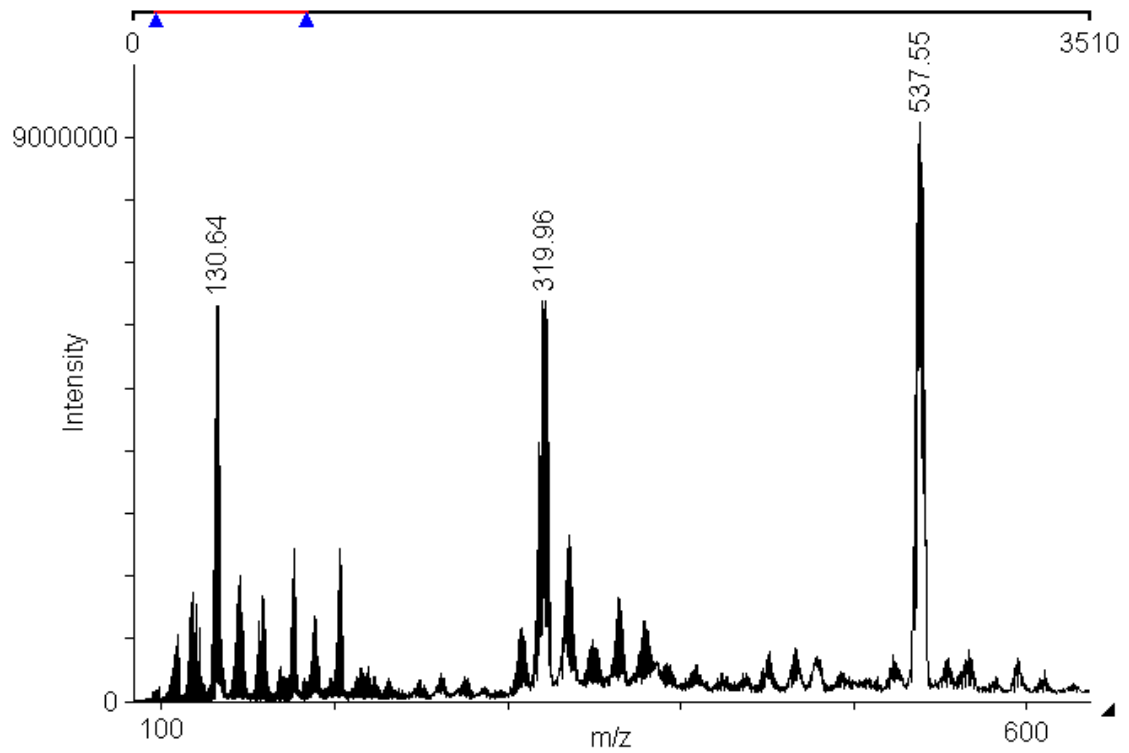
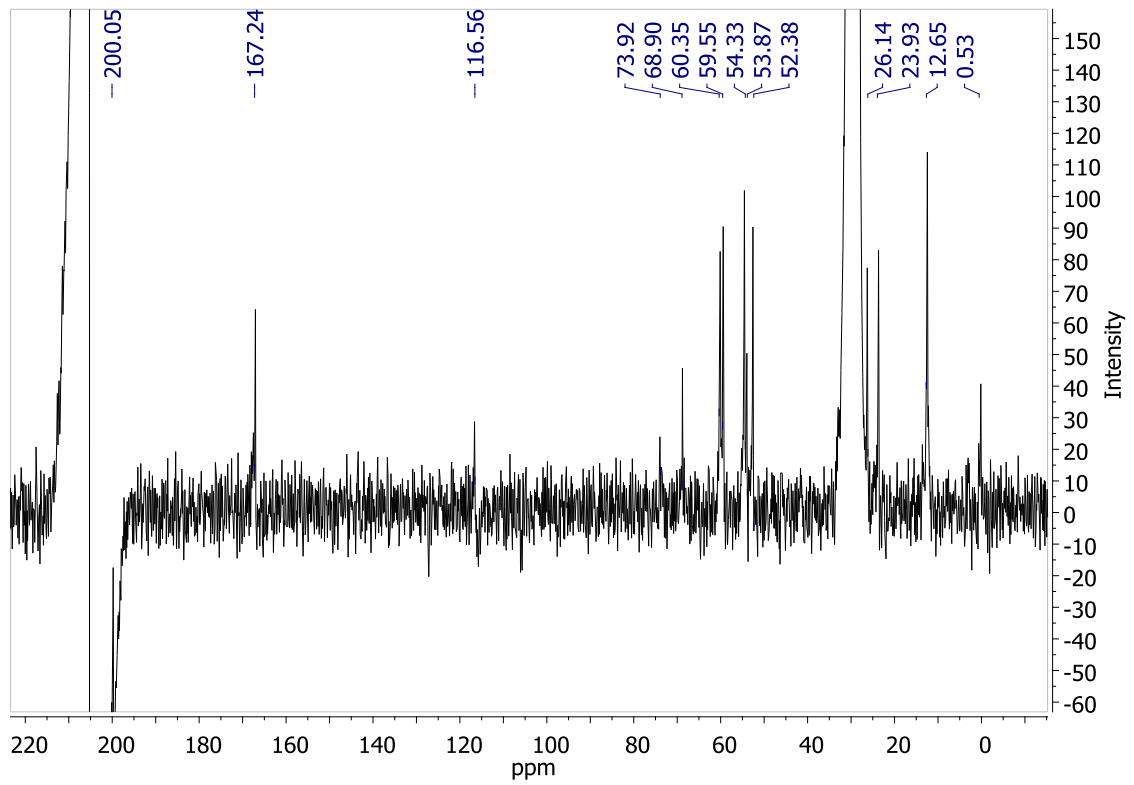
^1H -RMN i $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN



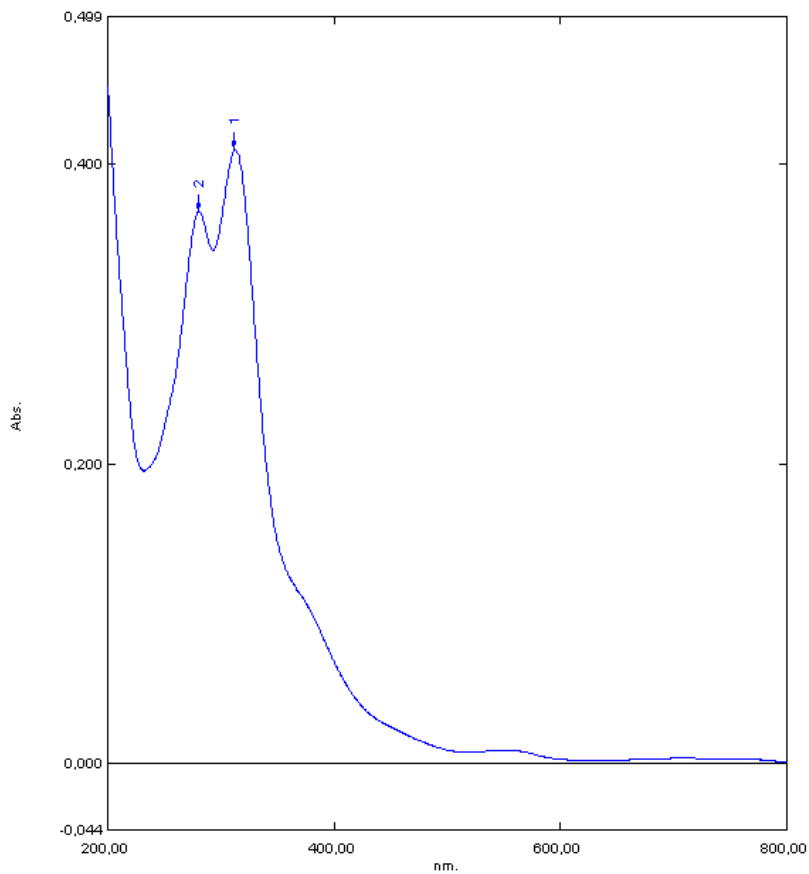
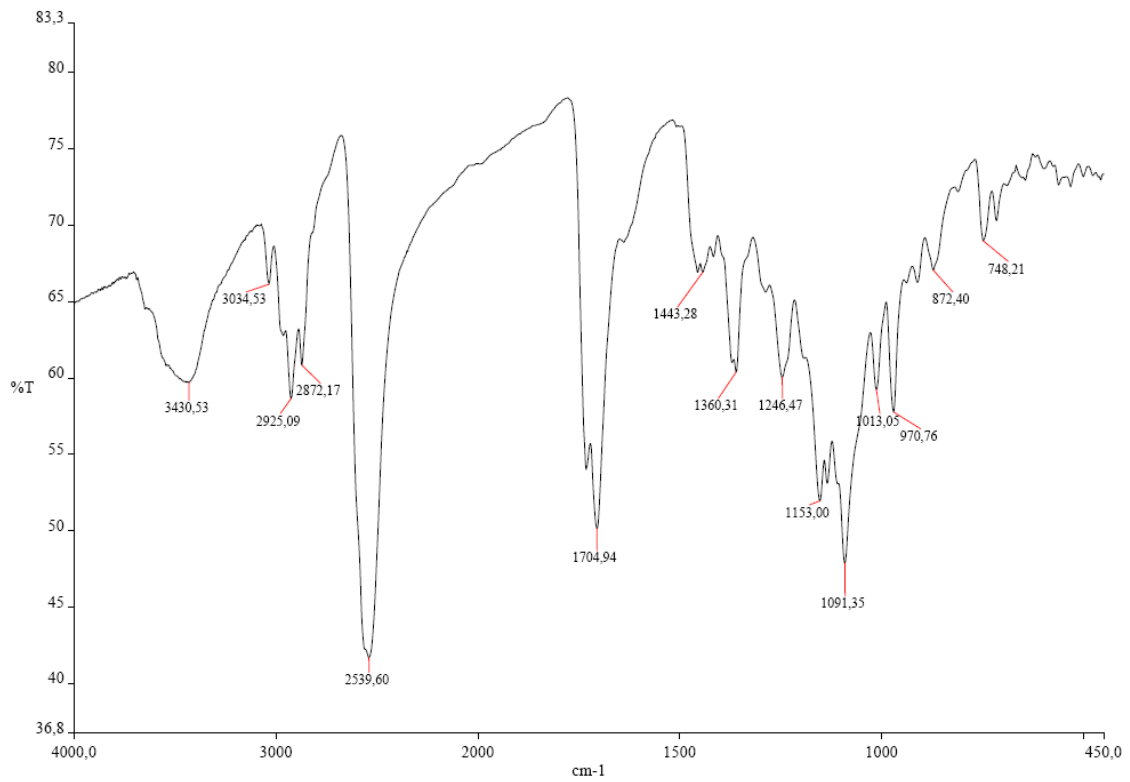
^{11}B -RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN



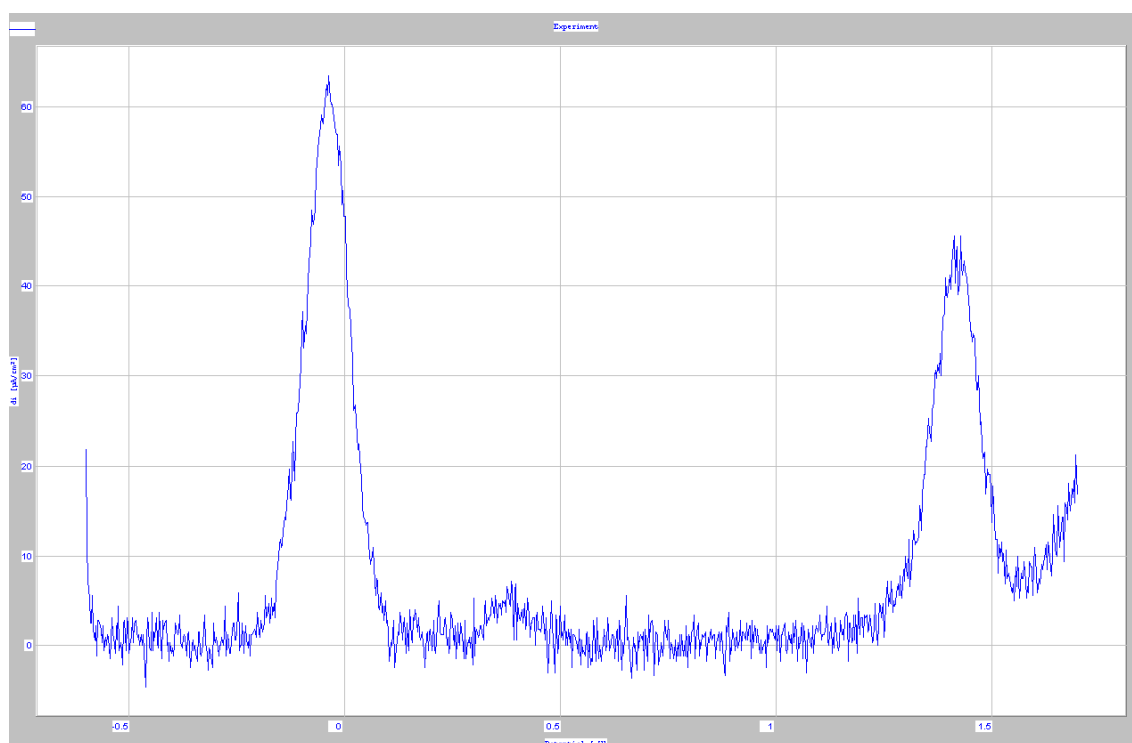
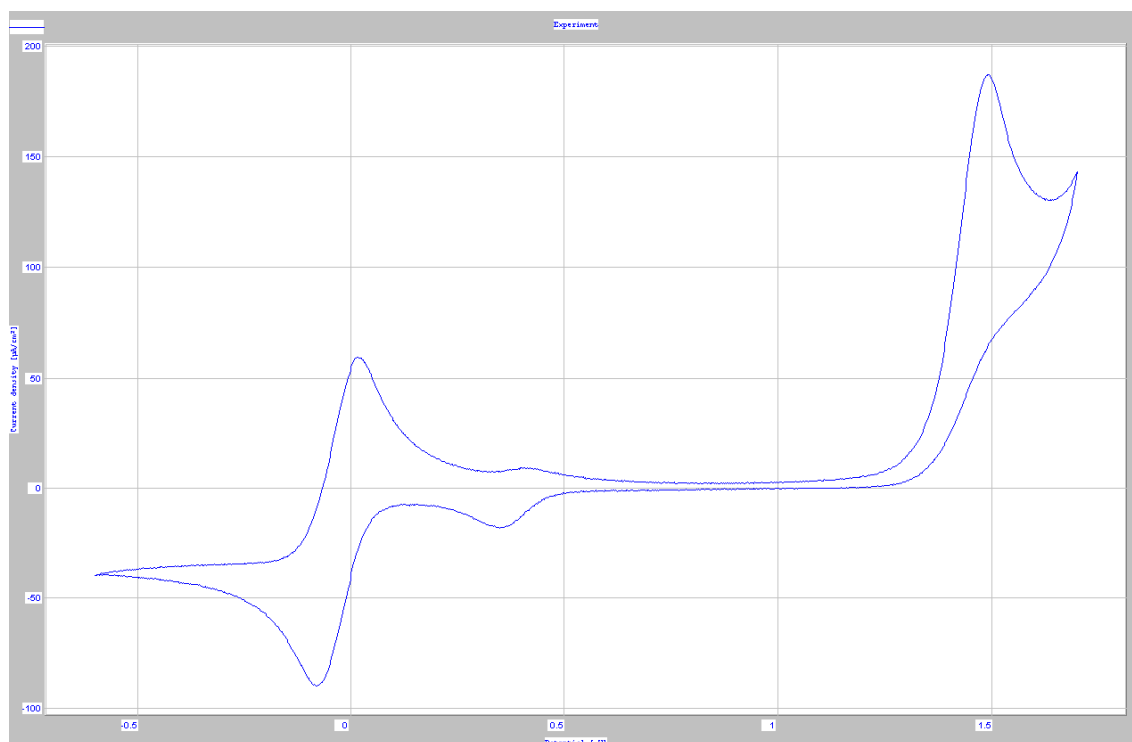
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN i MALDI-TOF-MS



IR i UV/Vis

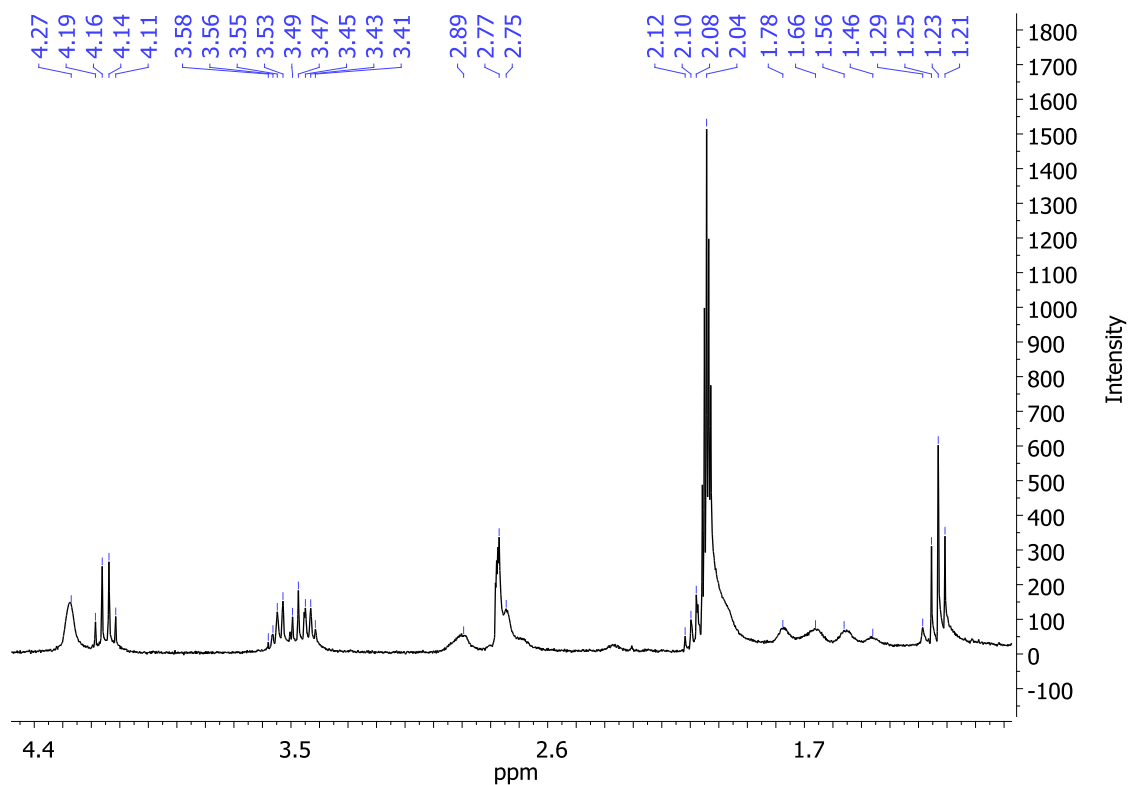
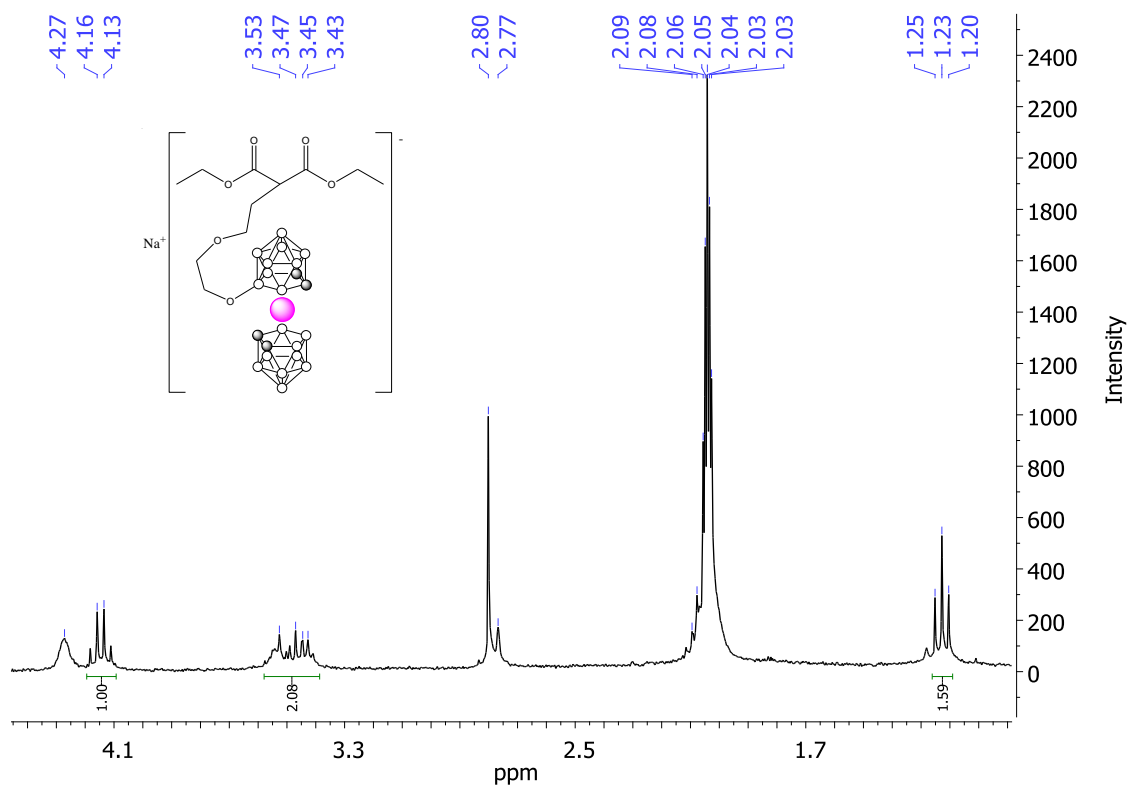


VC i VOQ

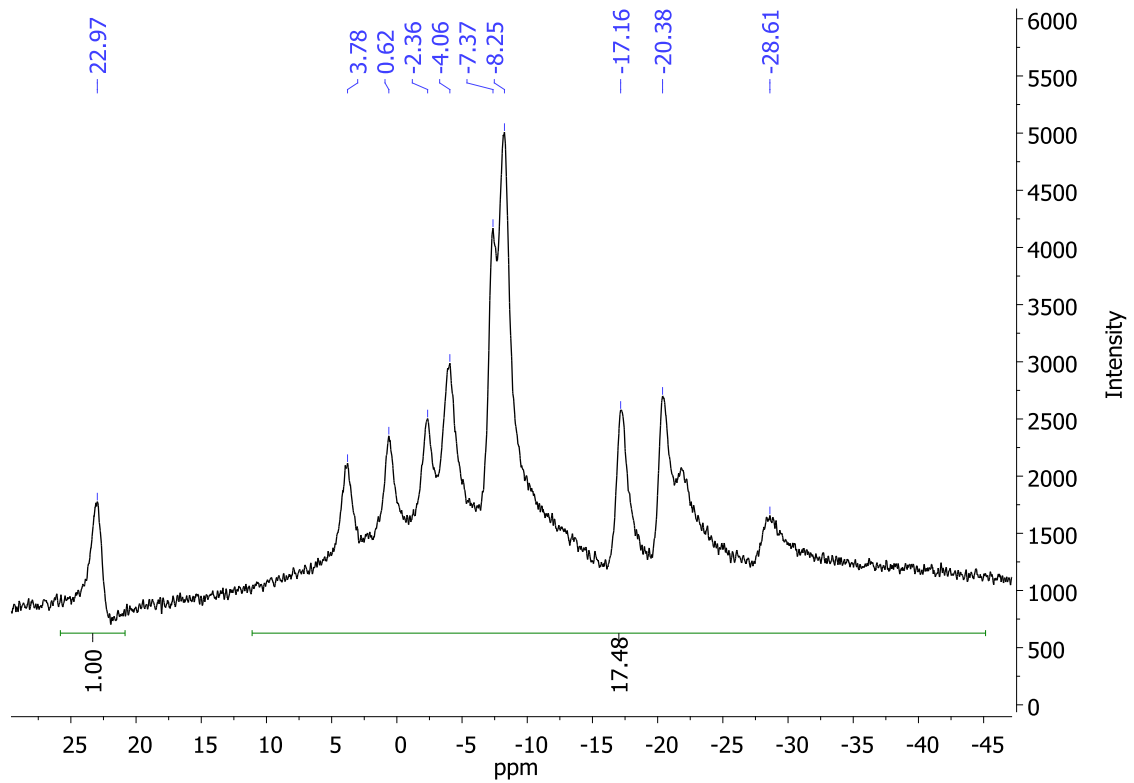
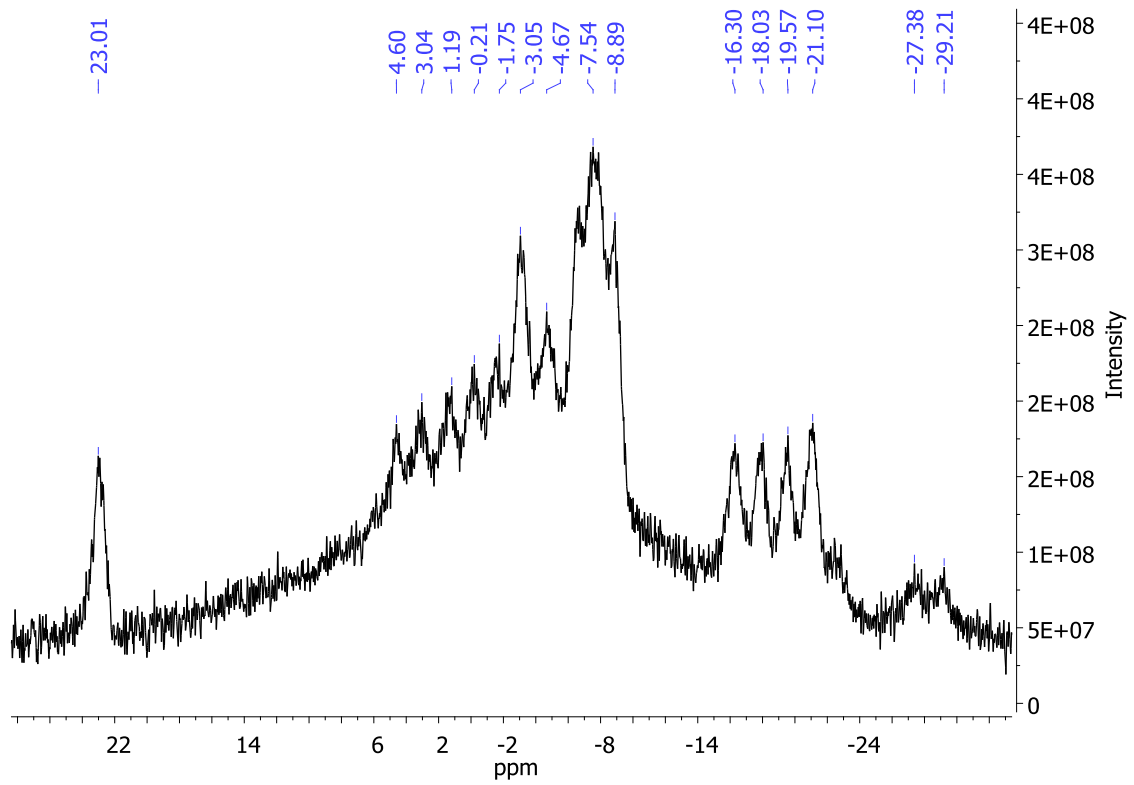


7.1.3. Malonat de dietil monoalquilat amb cosà dioxanat (3):

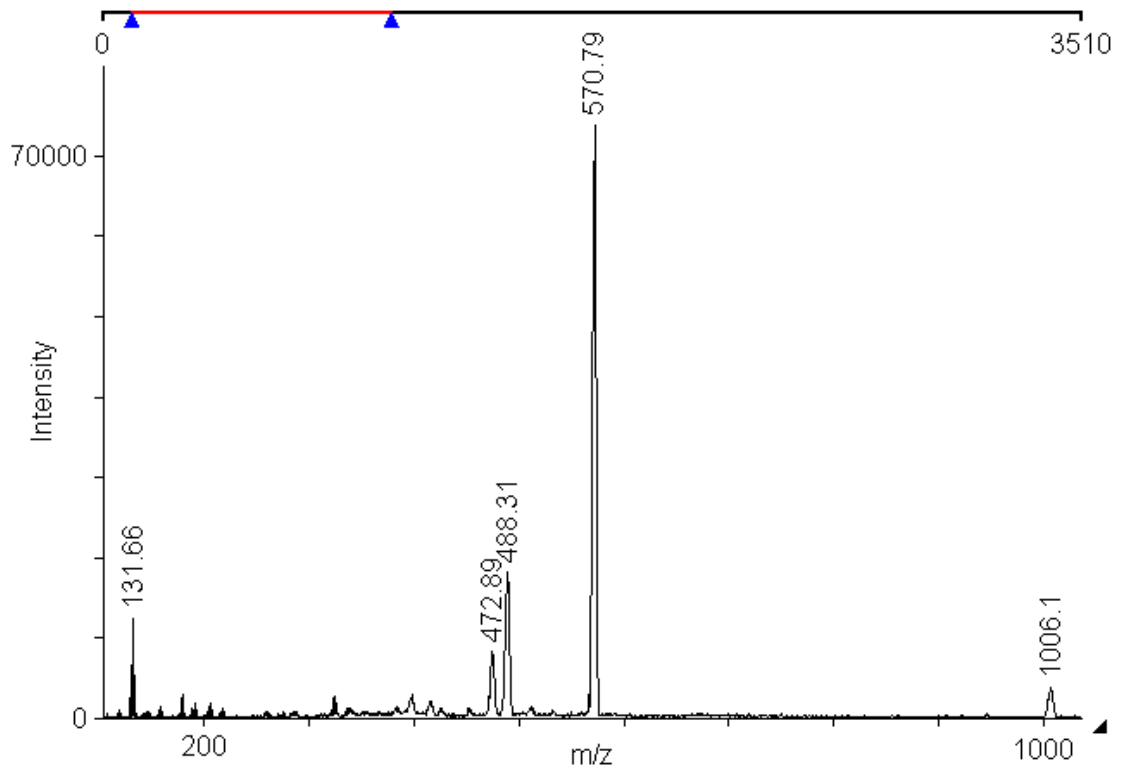
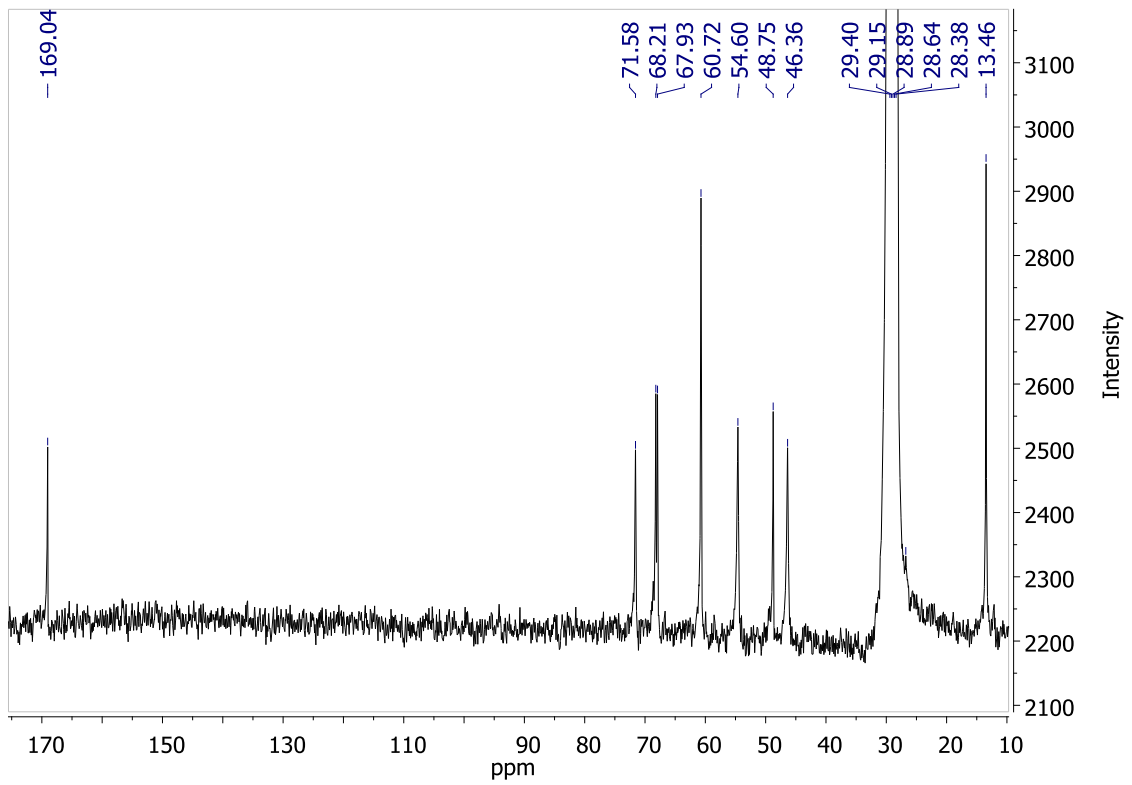
^1H -RMN i $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN



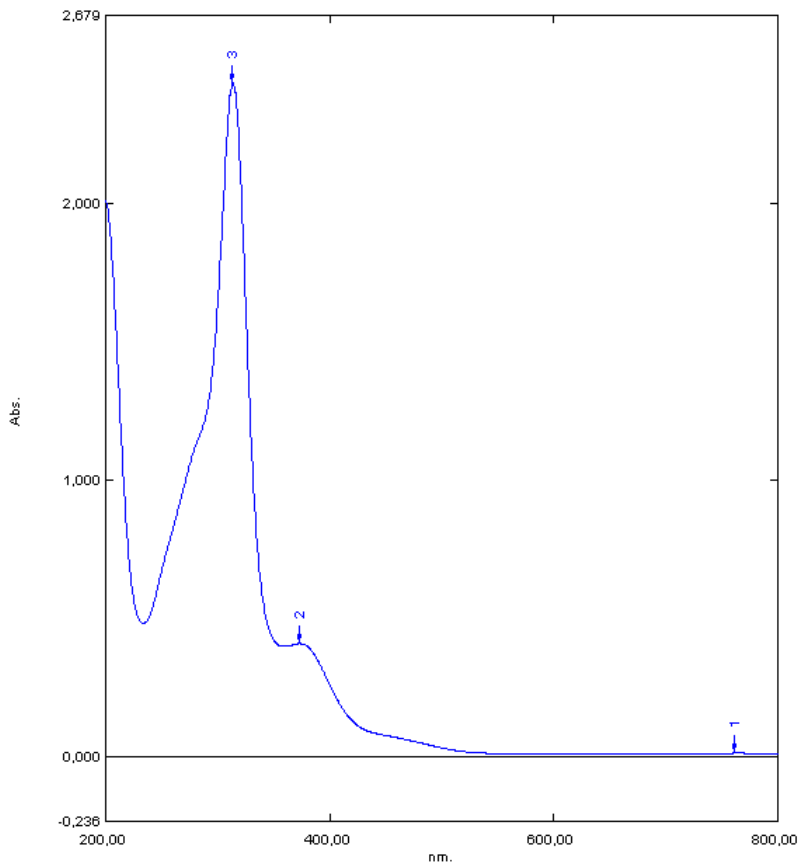
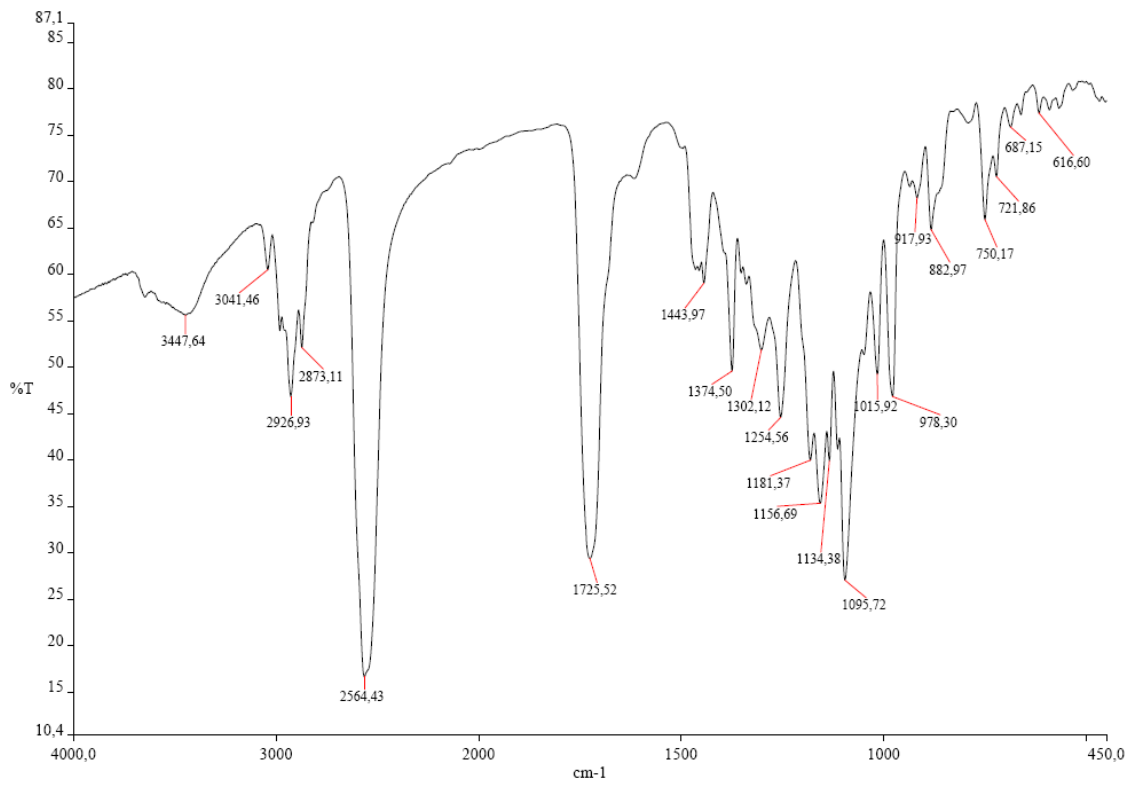
^{11}B -RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN



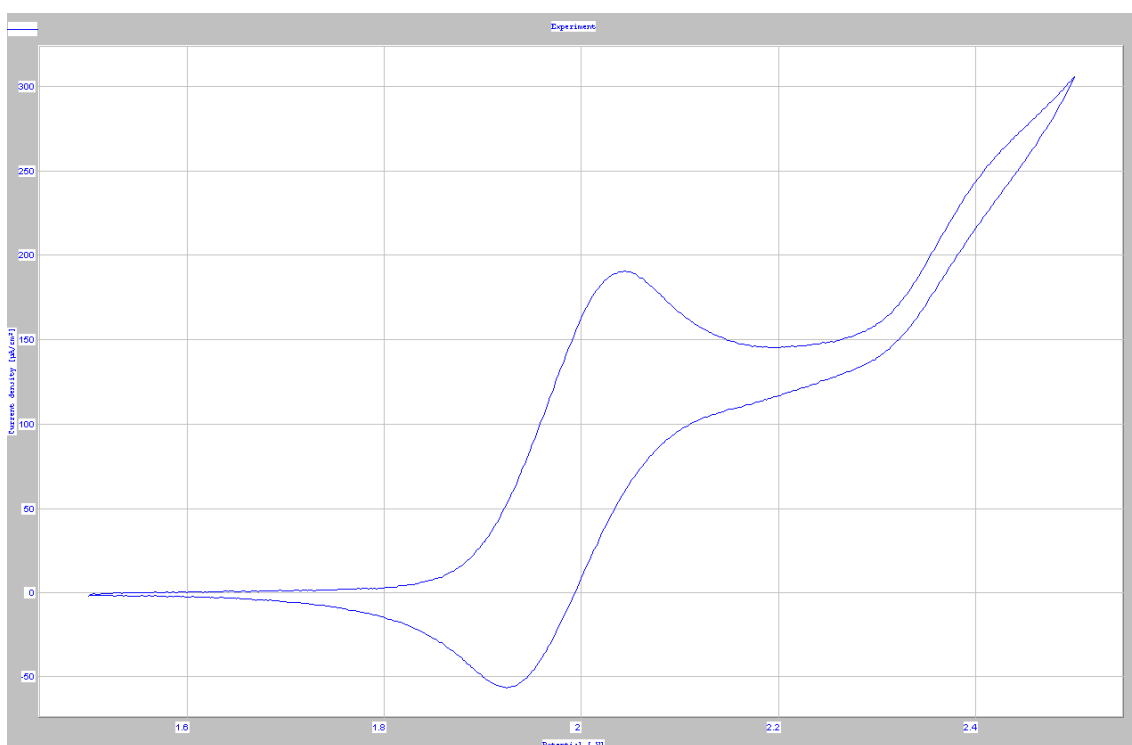
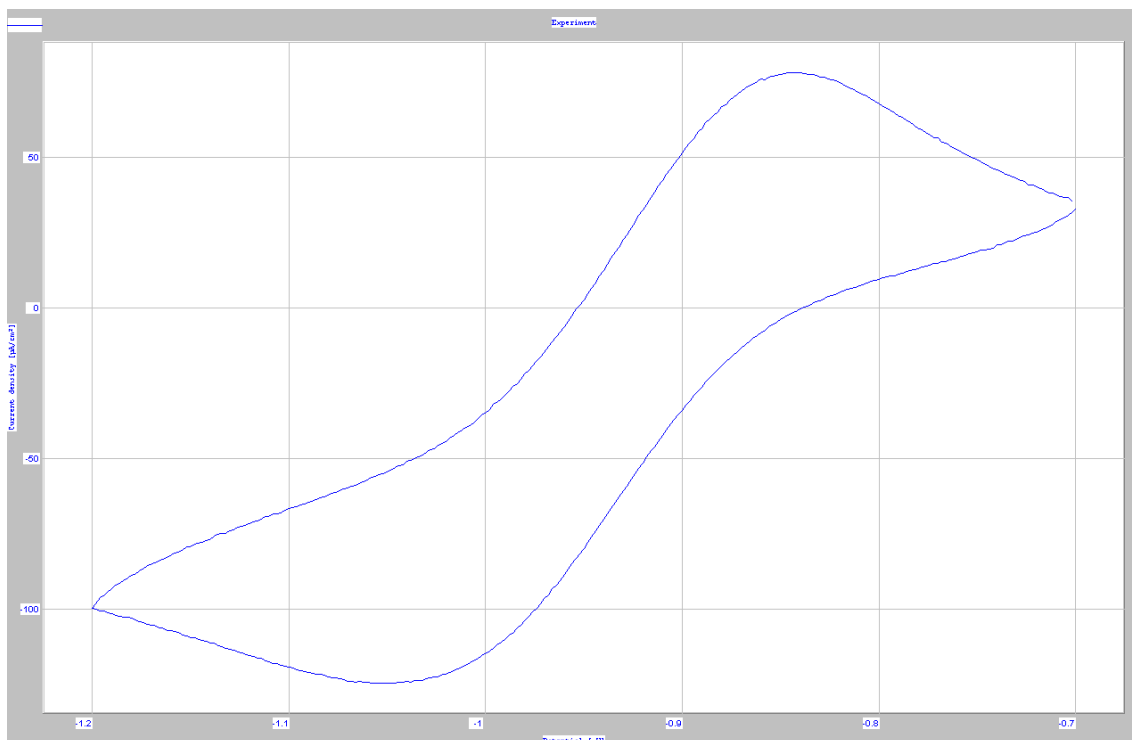
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN i MALDI-TOF-MS



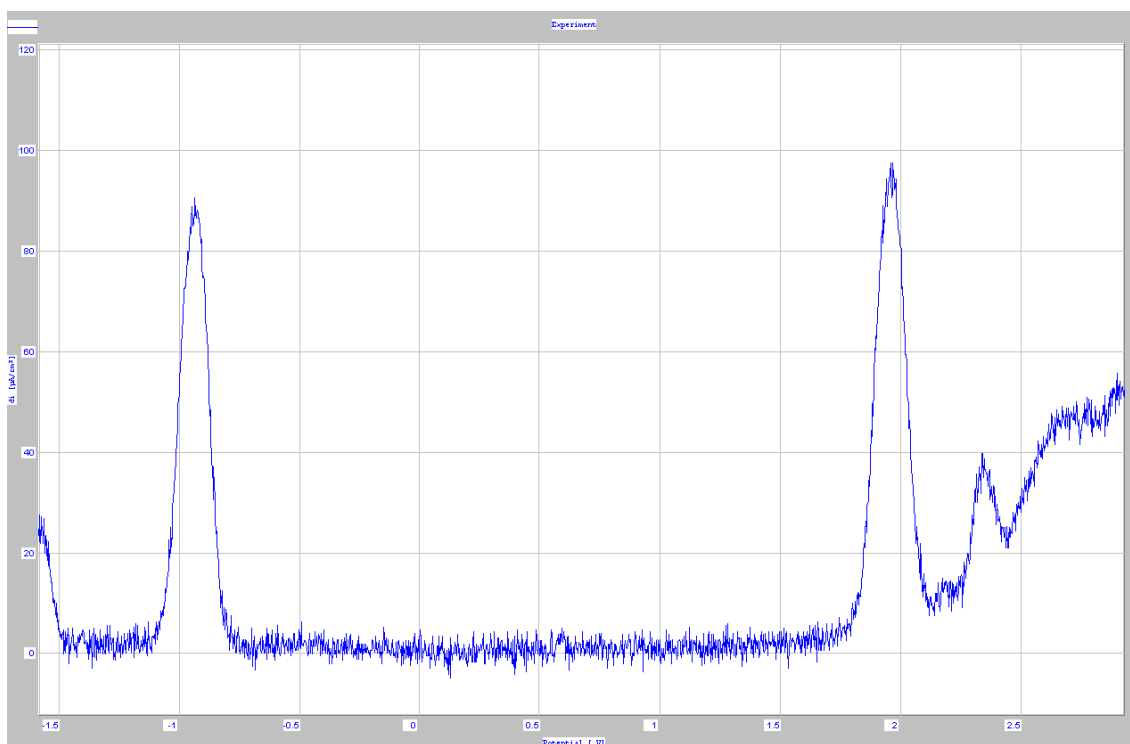
IR i UV/Vis



VC

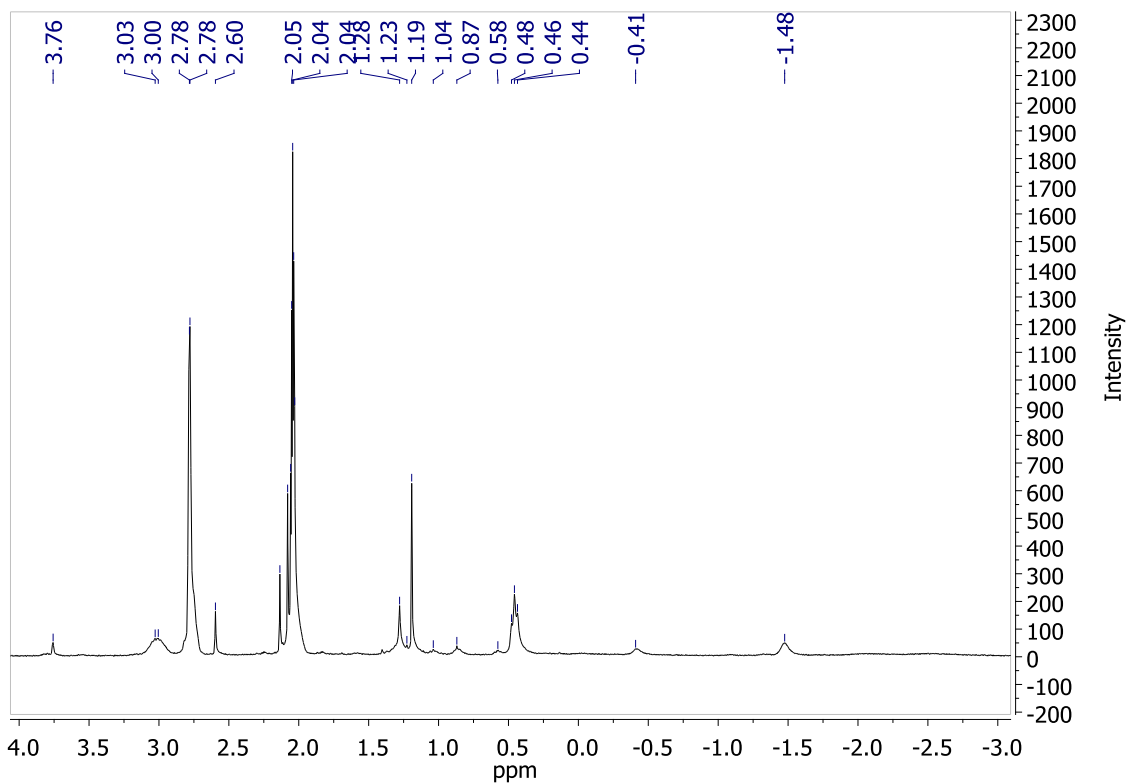
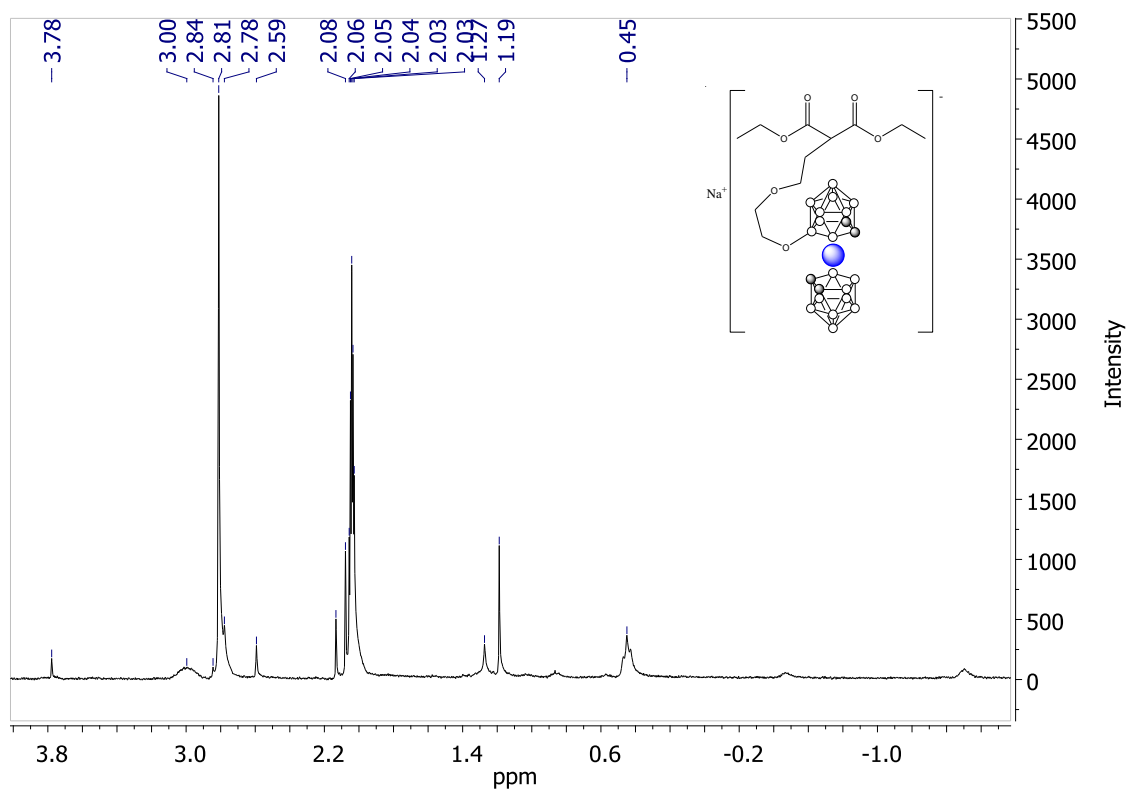


VOQ

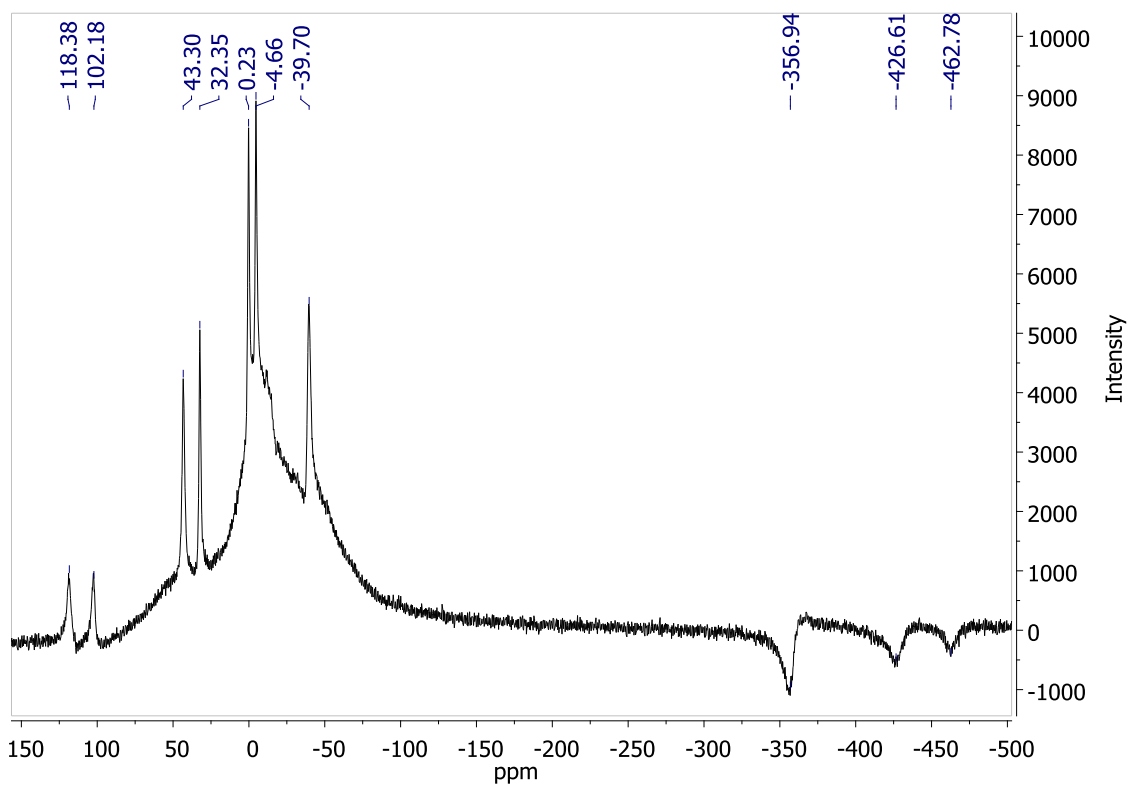
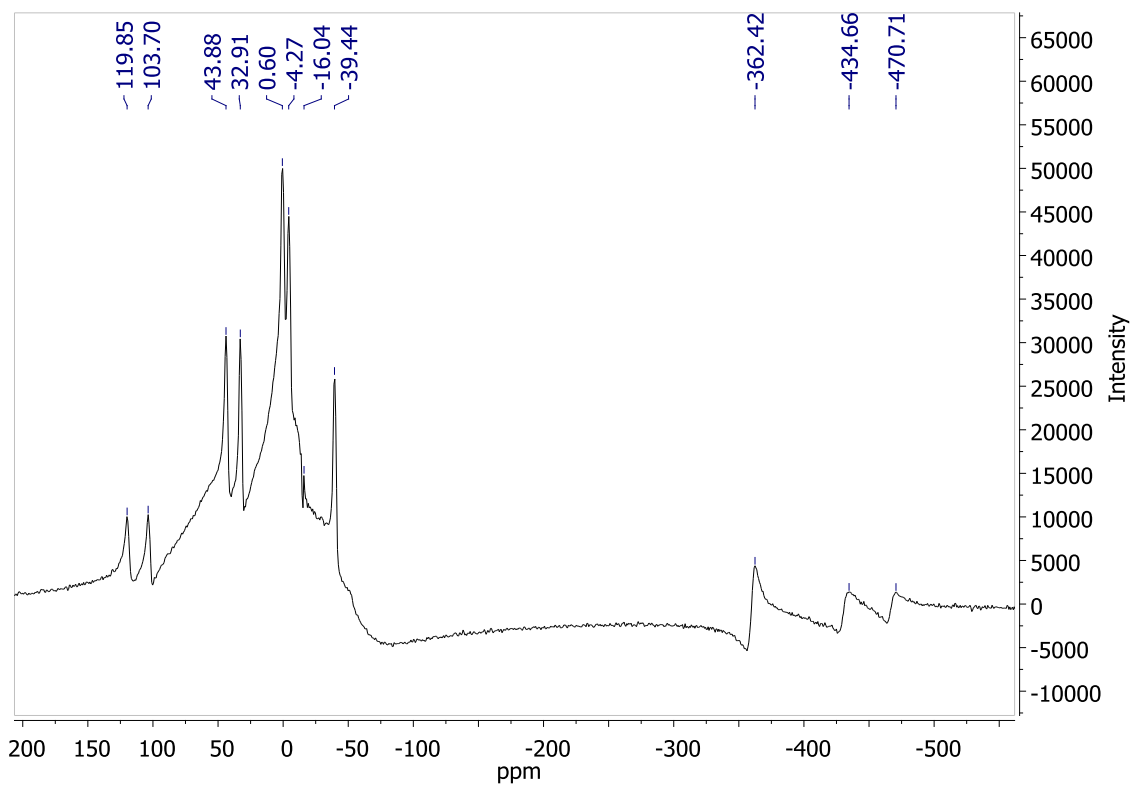


7.1.4. Malonat de dietil monoalquilat amb fesà dioxanat (4):

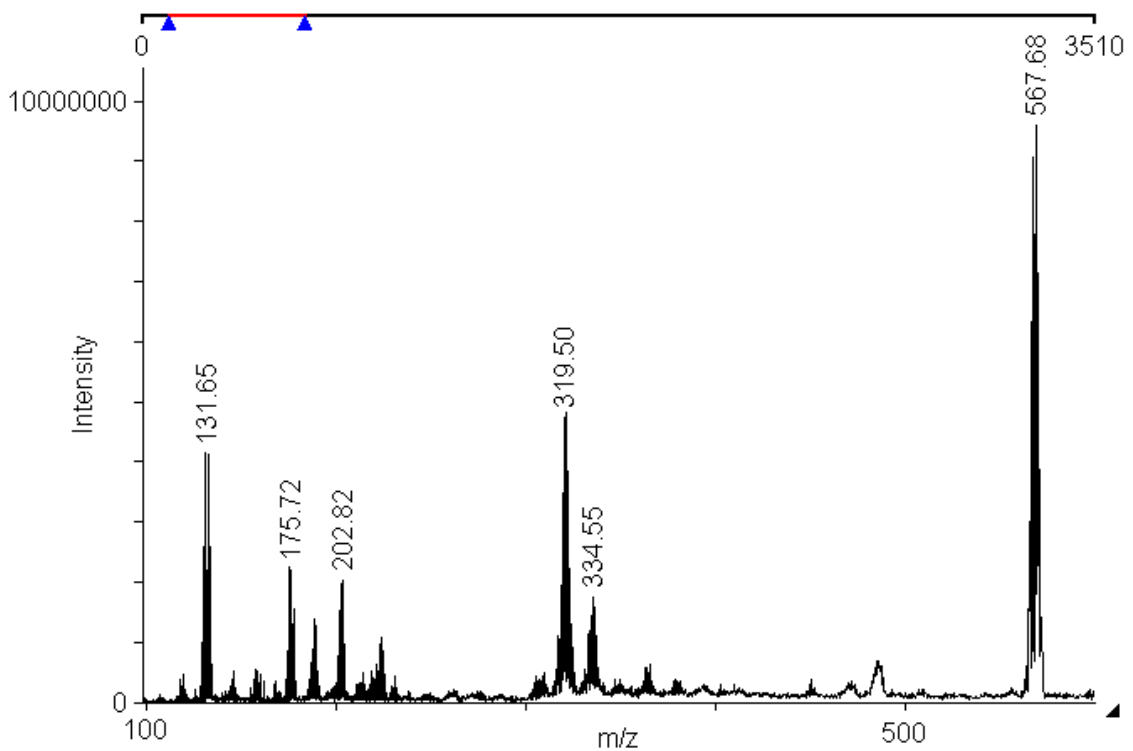
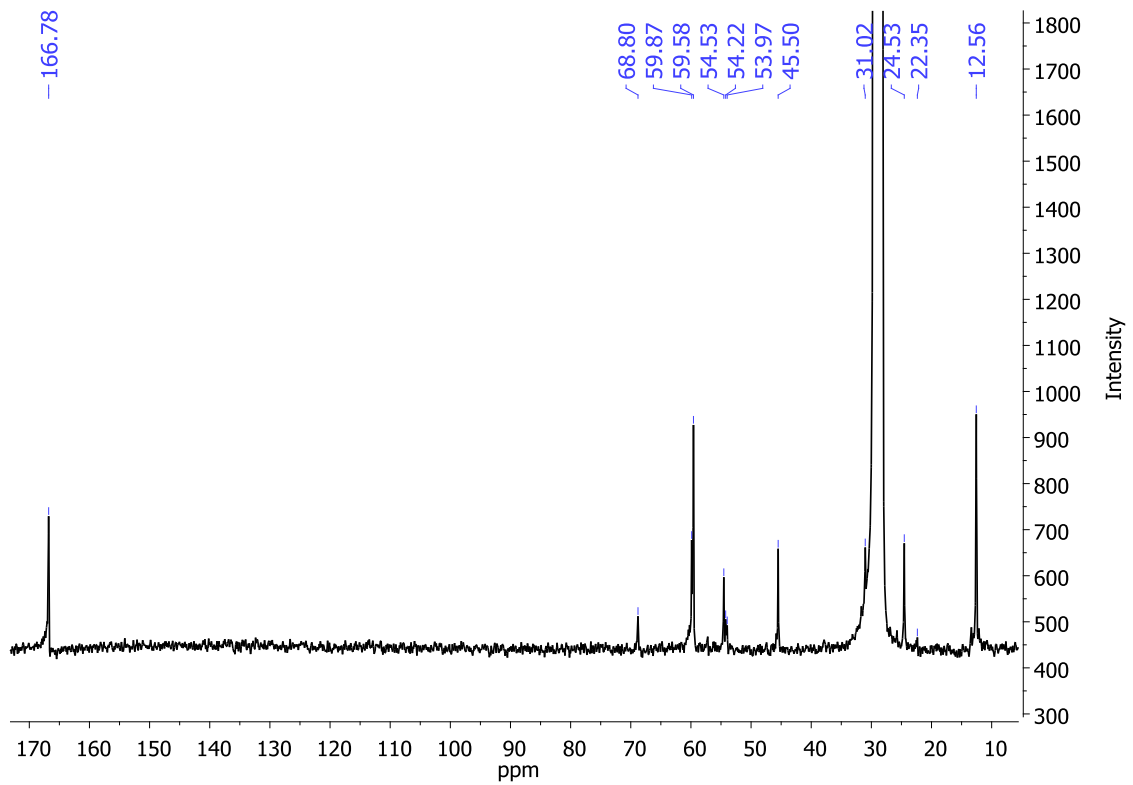
^1H -RMN i $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN



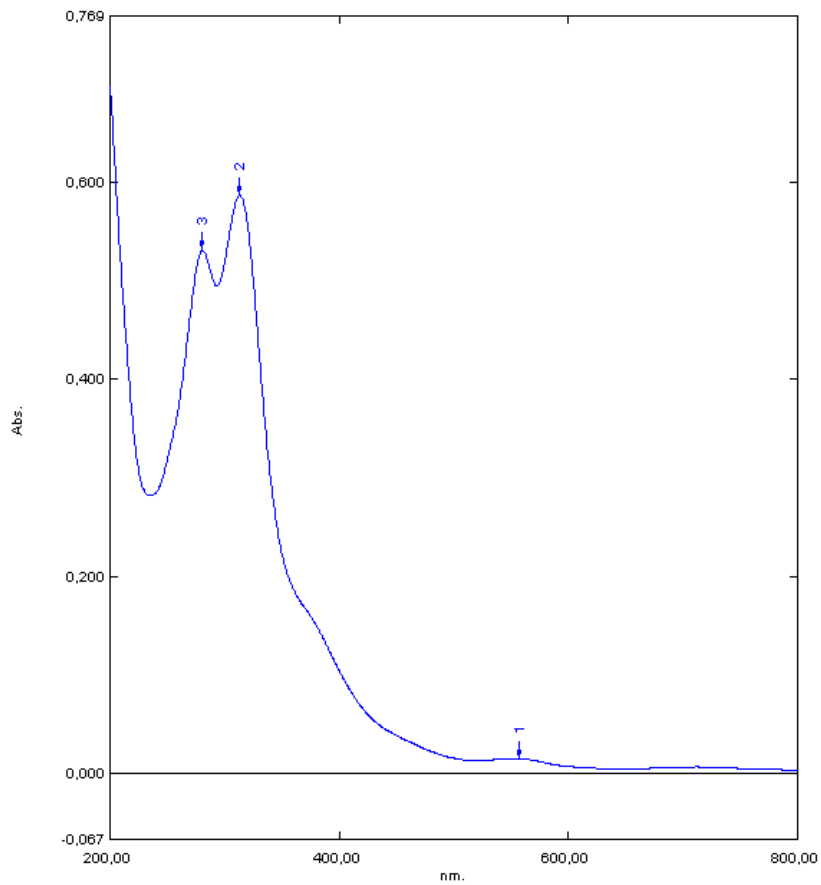
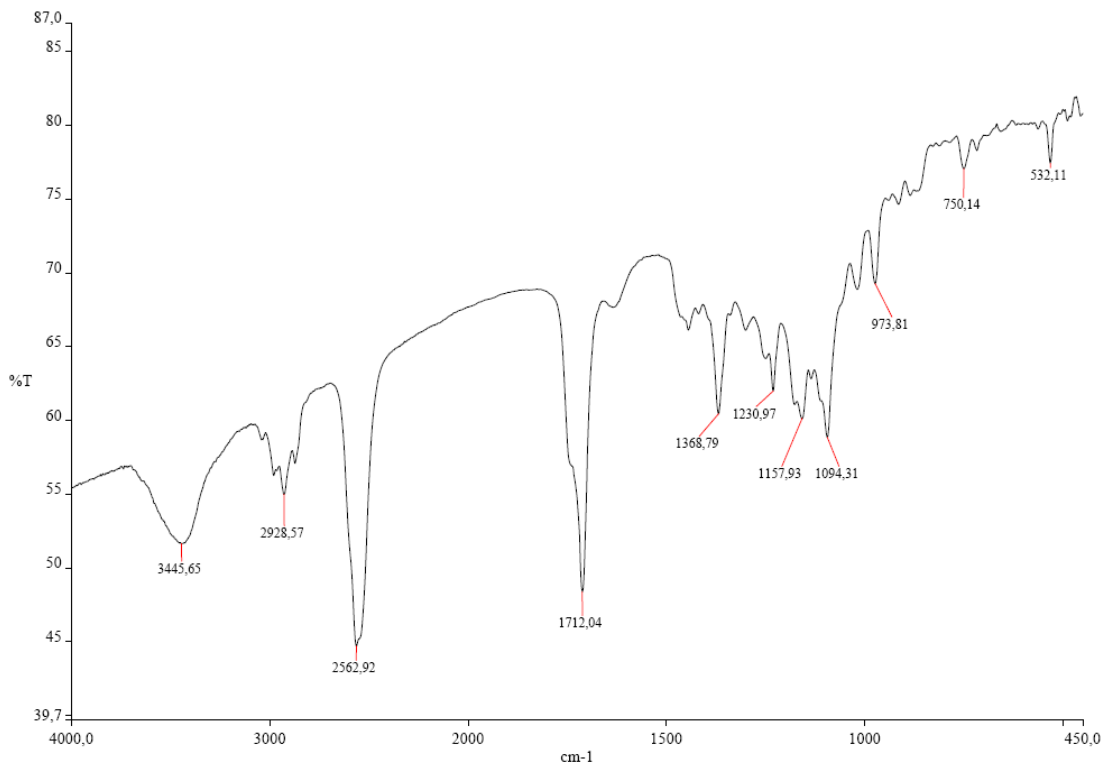
^{11}B -RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN



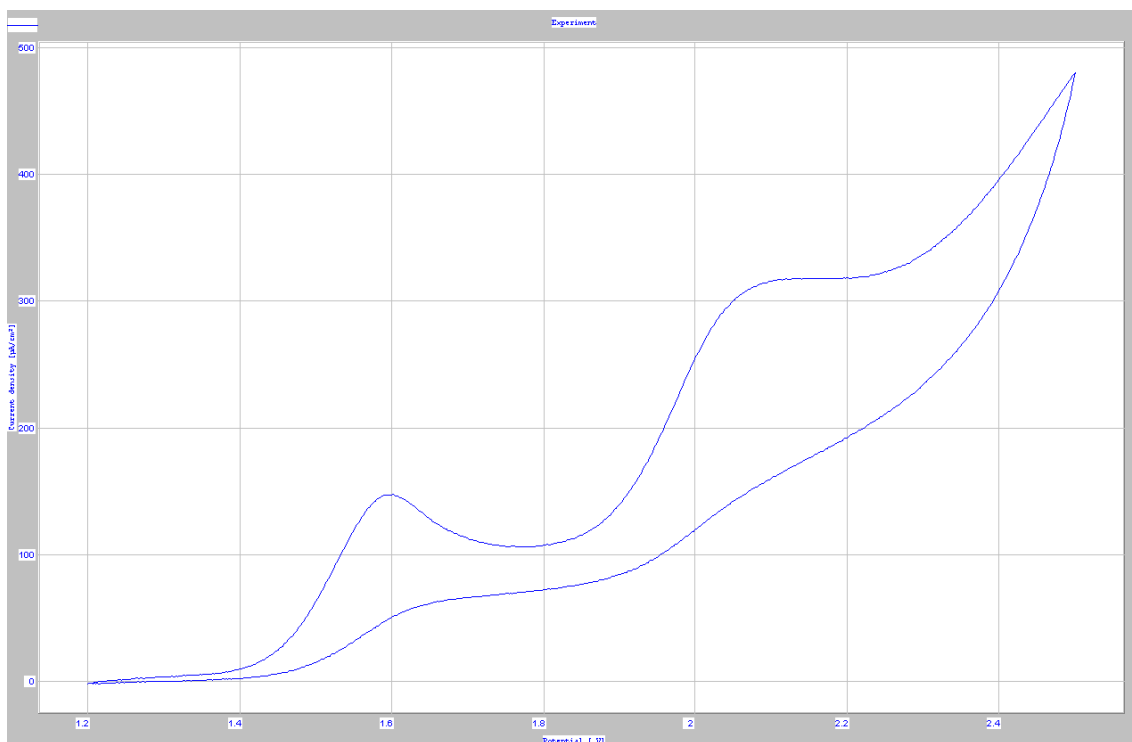
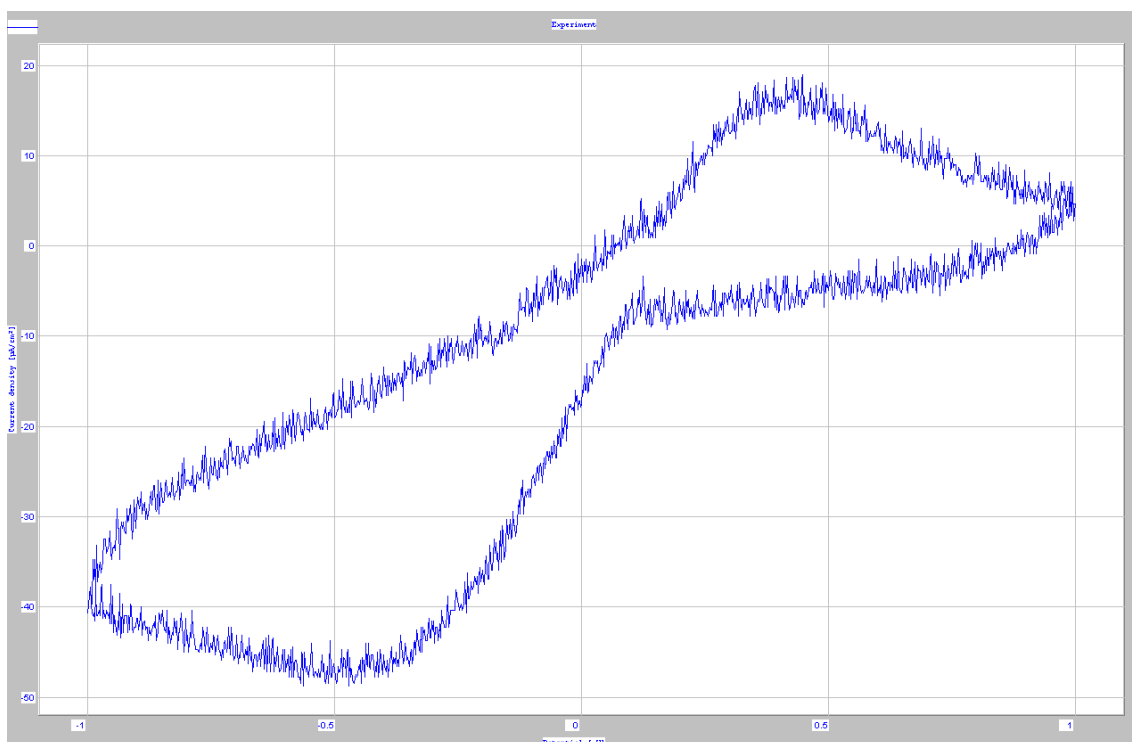
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN i MALDI-TOF-MS



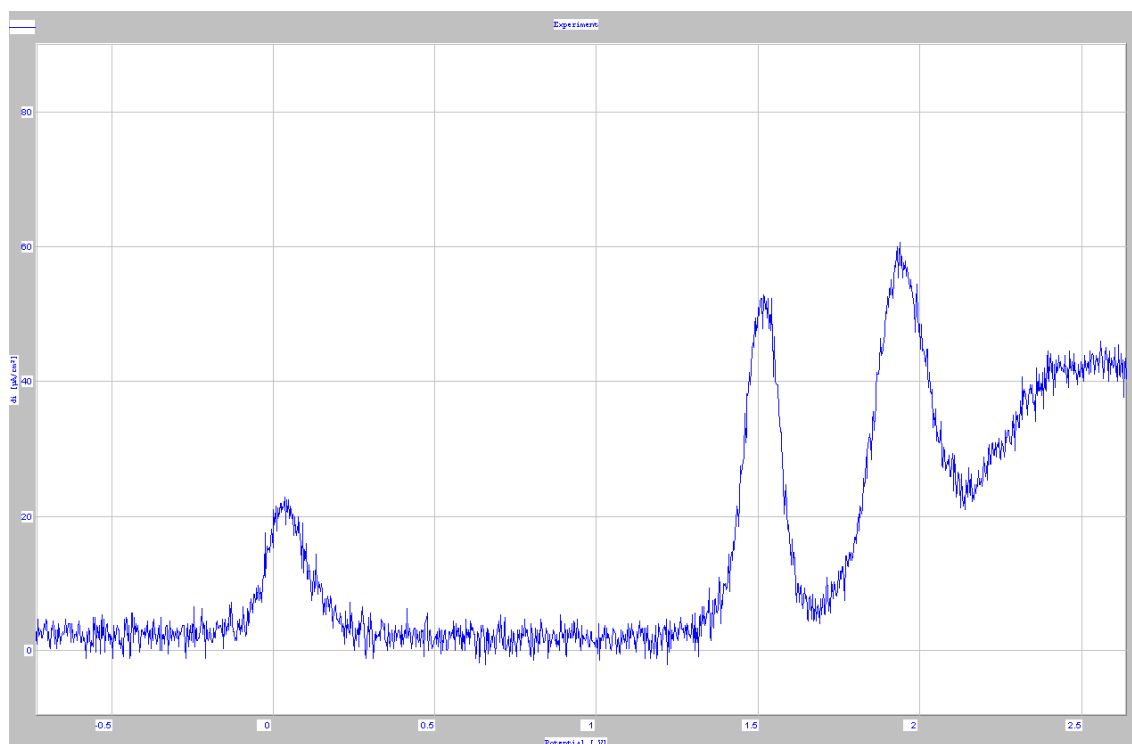
IR i UV/Vis



VC

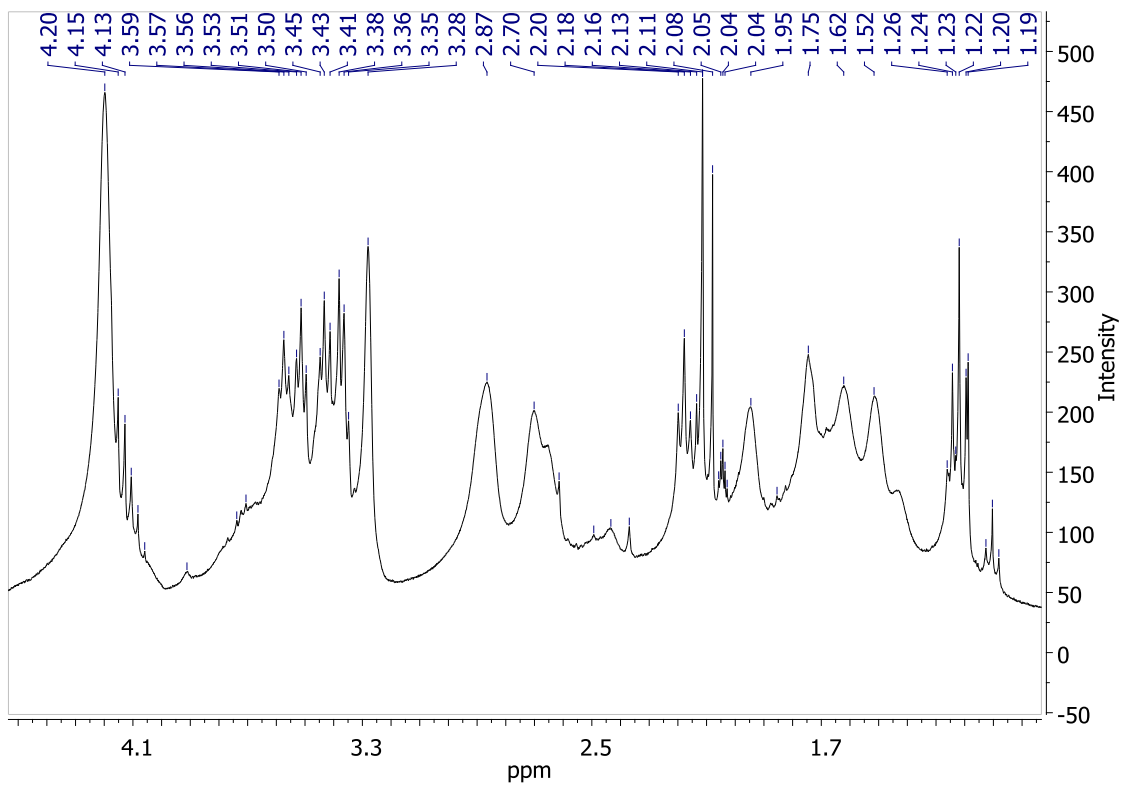
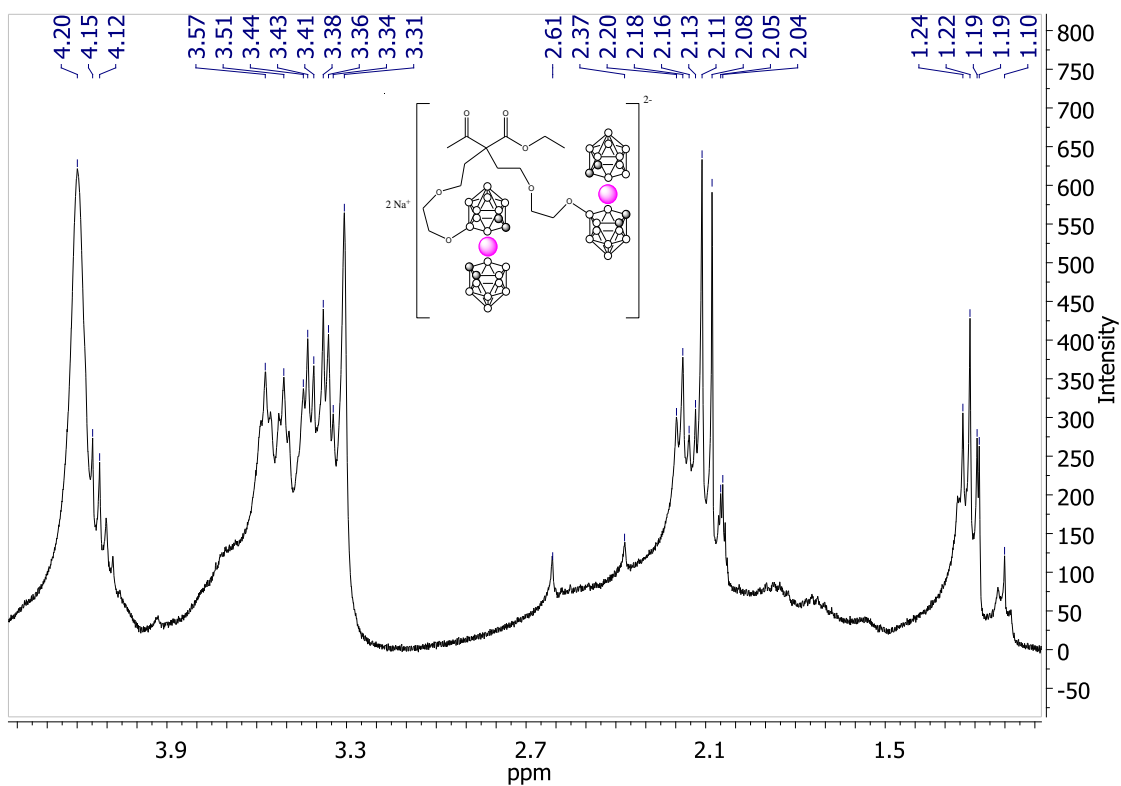


VOQ

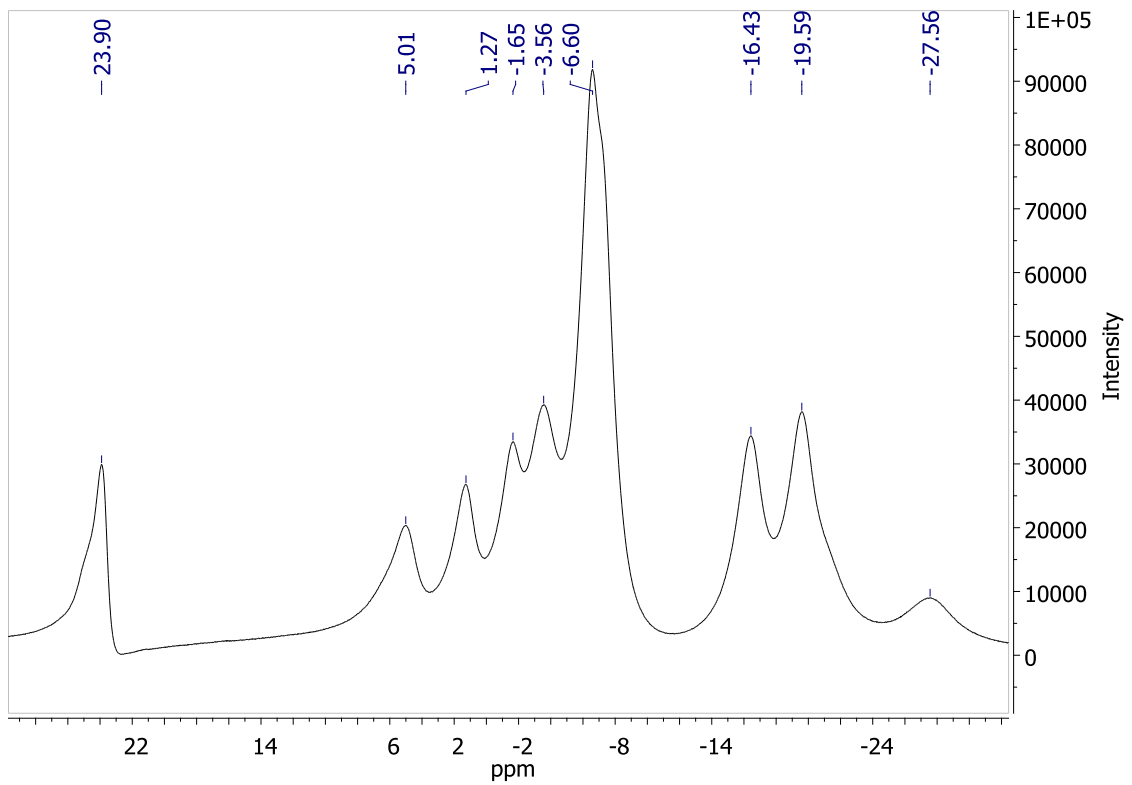
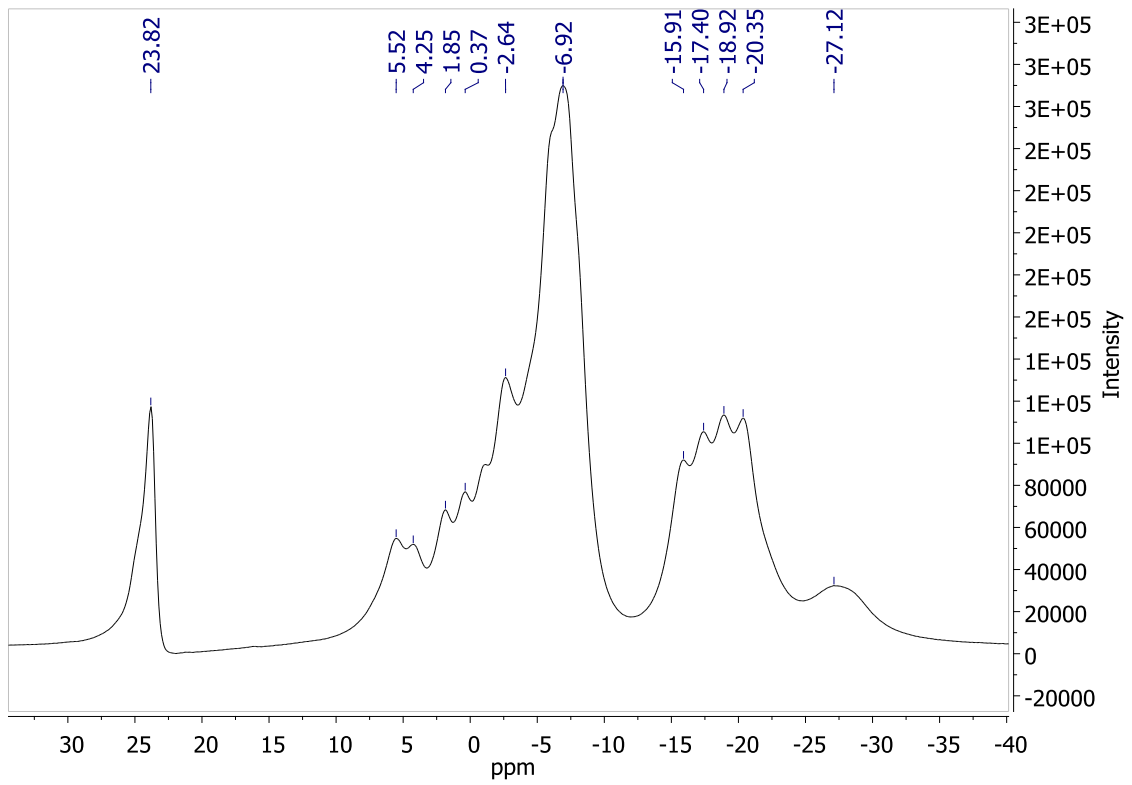


7.1.5. Acetoacetat d'etil homo dialquilat amb cosà dioxanat (5):

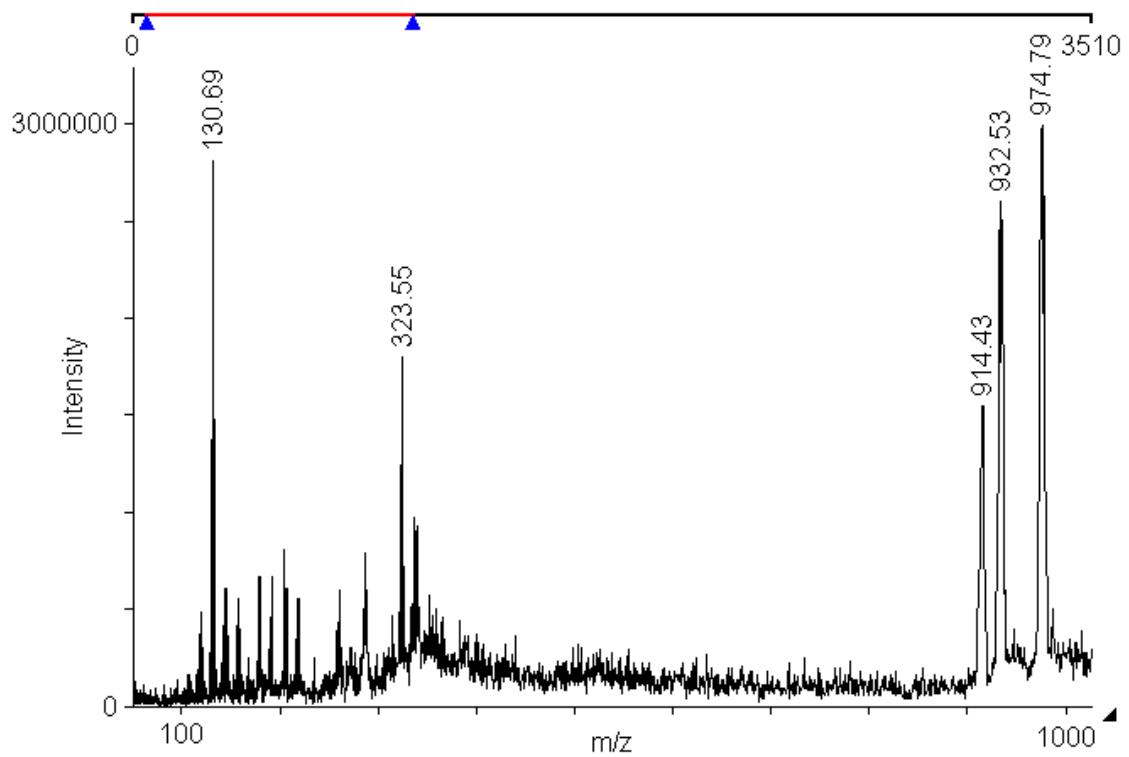
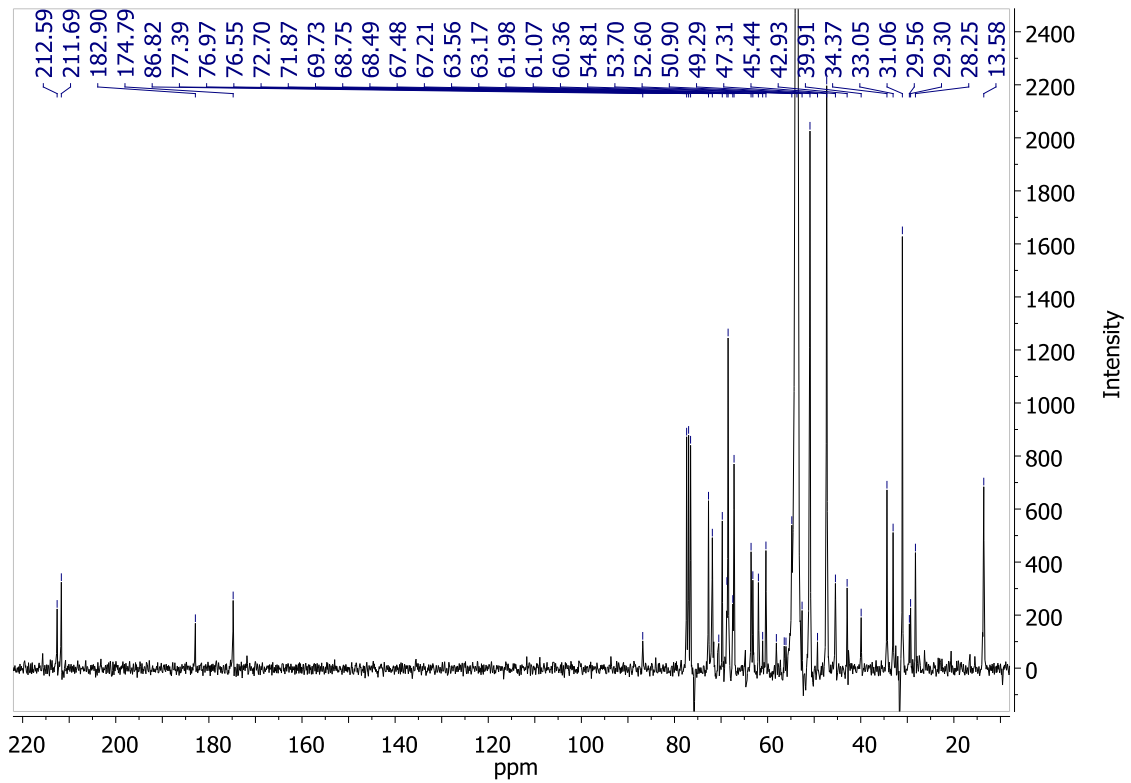
^1H -RMN i $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN



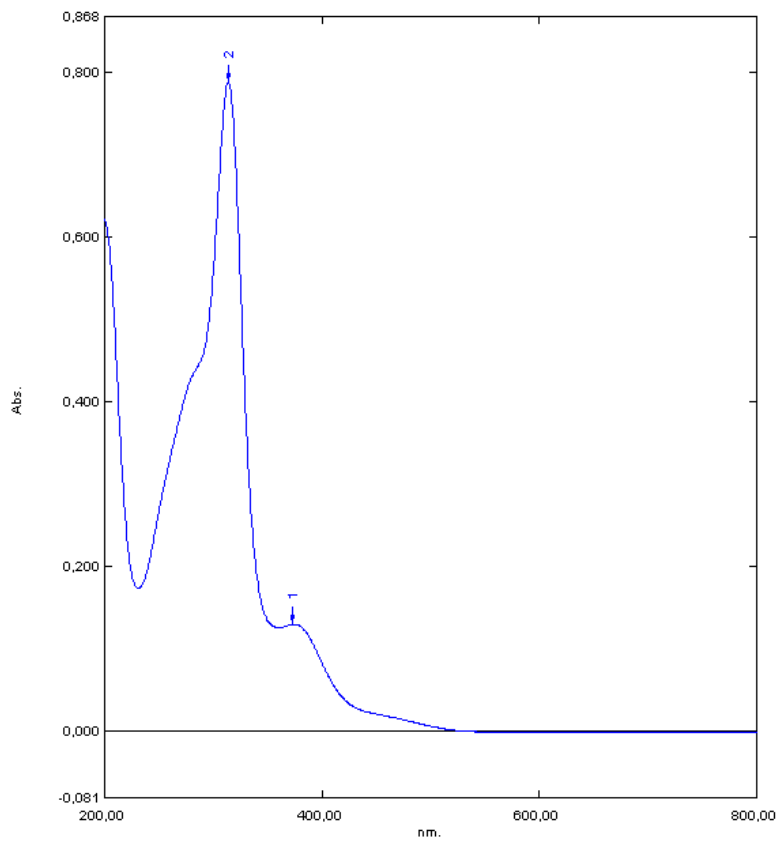
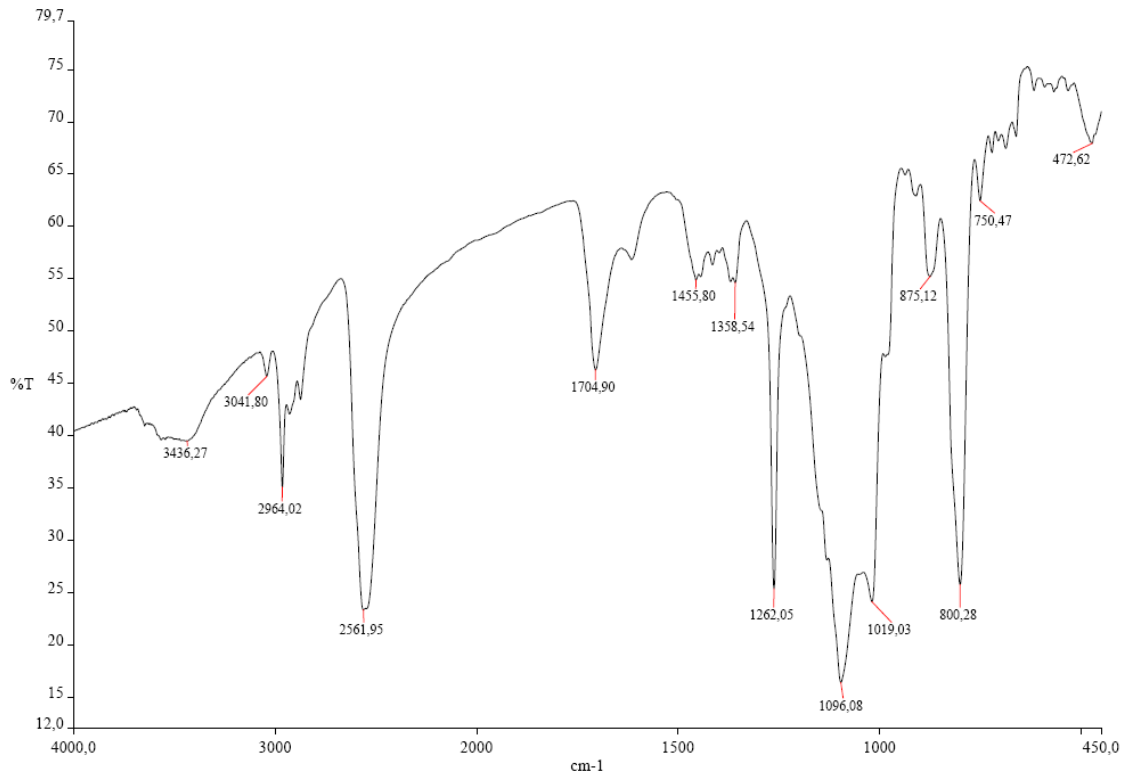
^{11}B -RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN



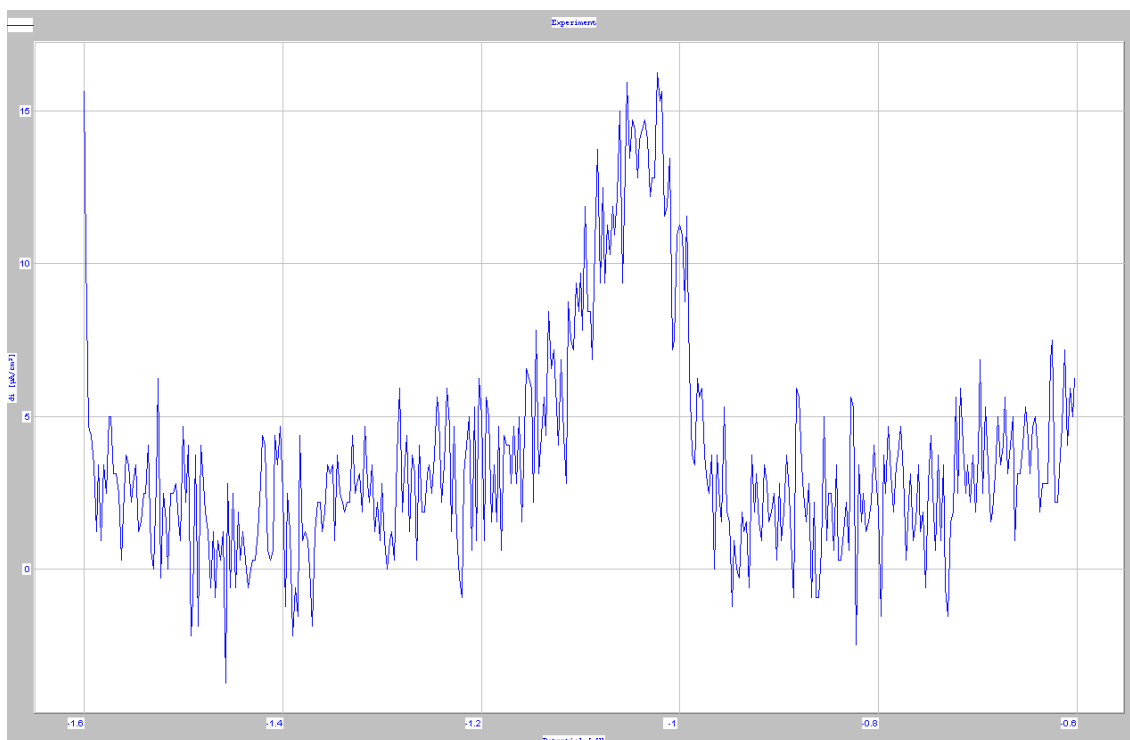
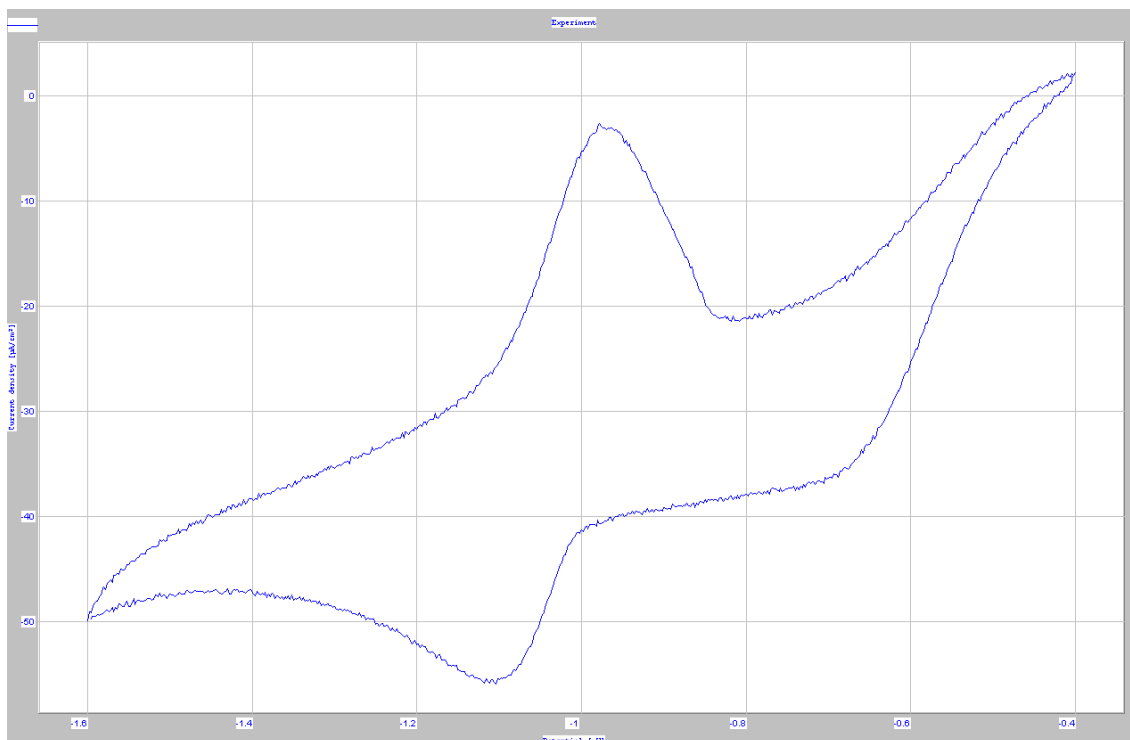
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN i MALDI-TOF-MS



IR i UV/Vis

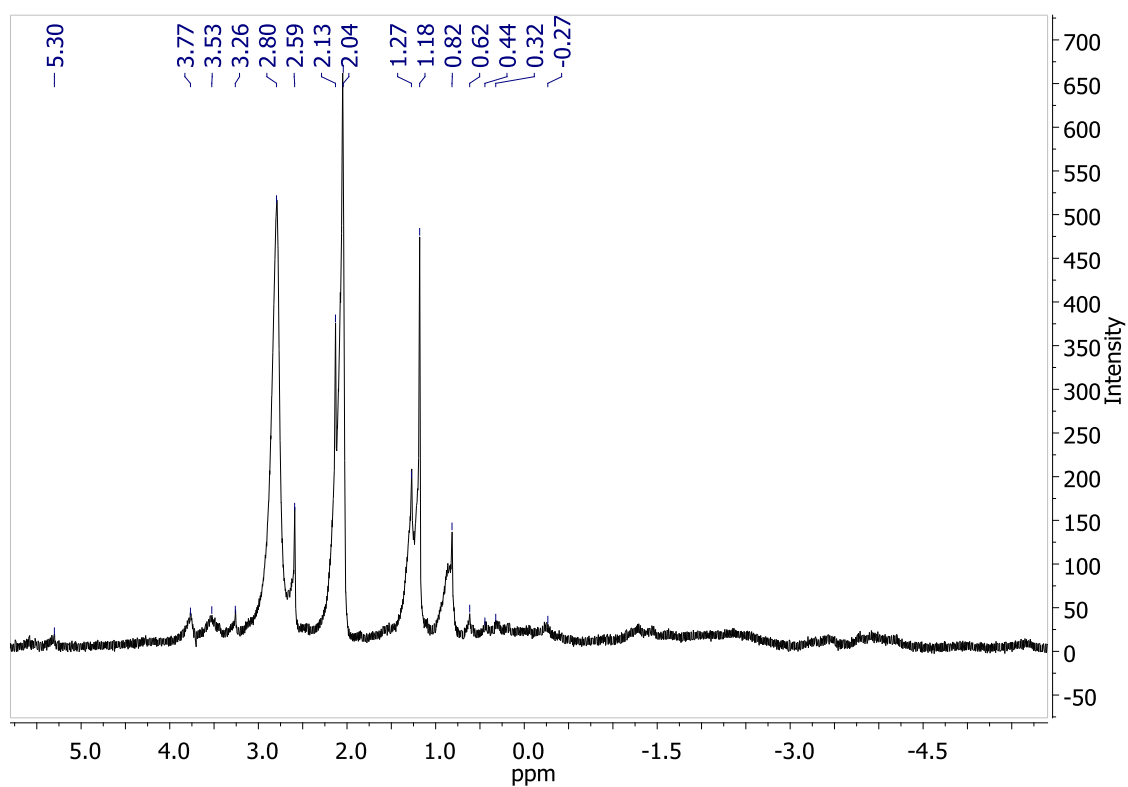
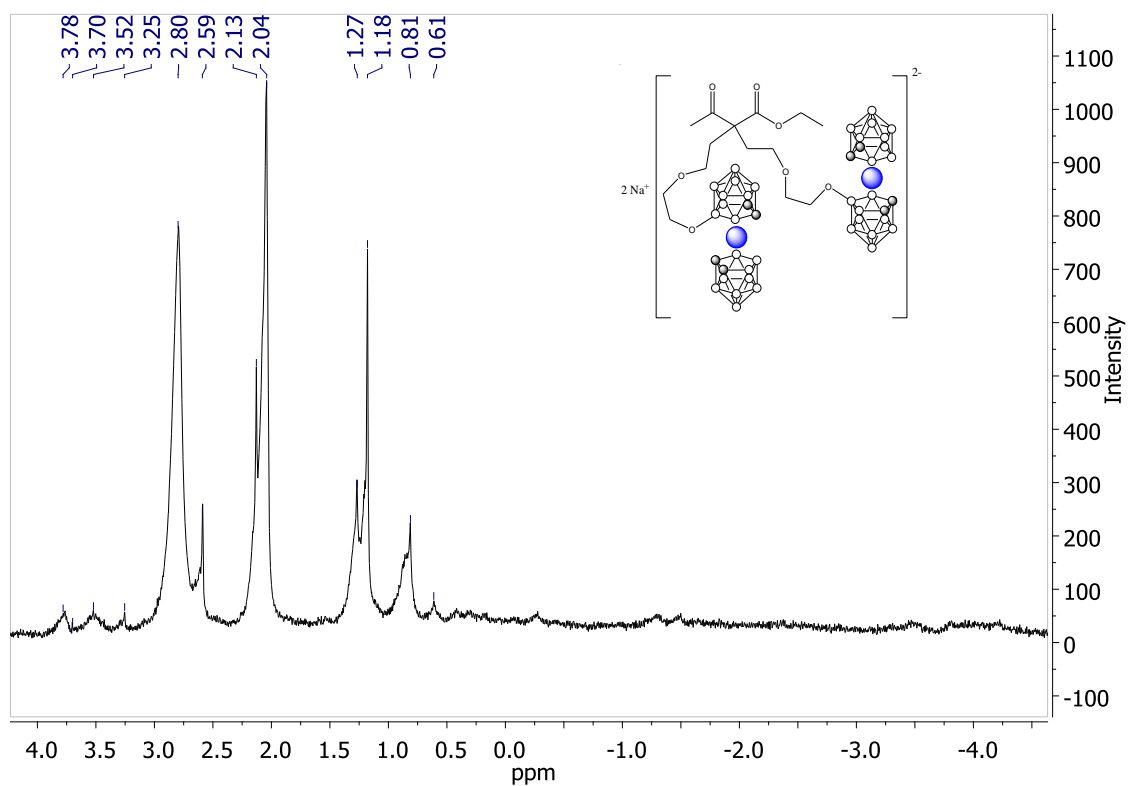


VC i VOQ

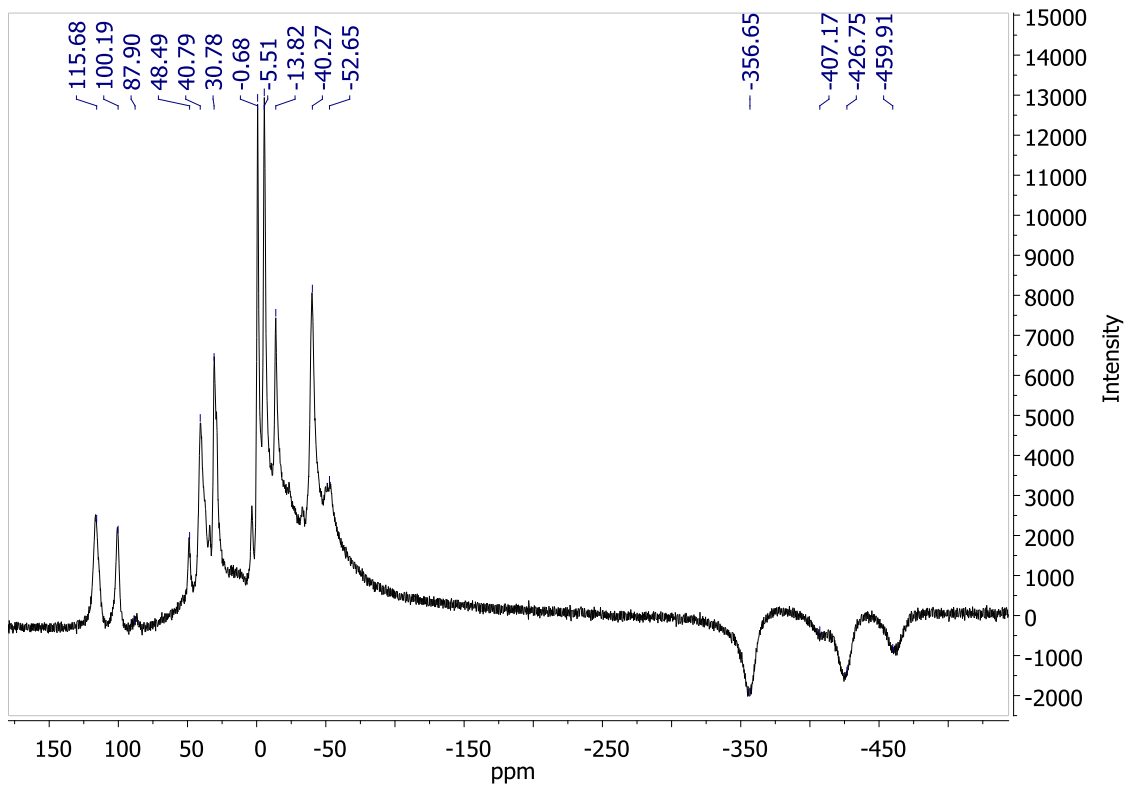
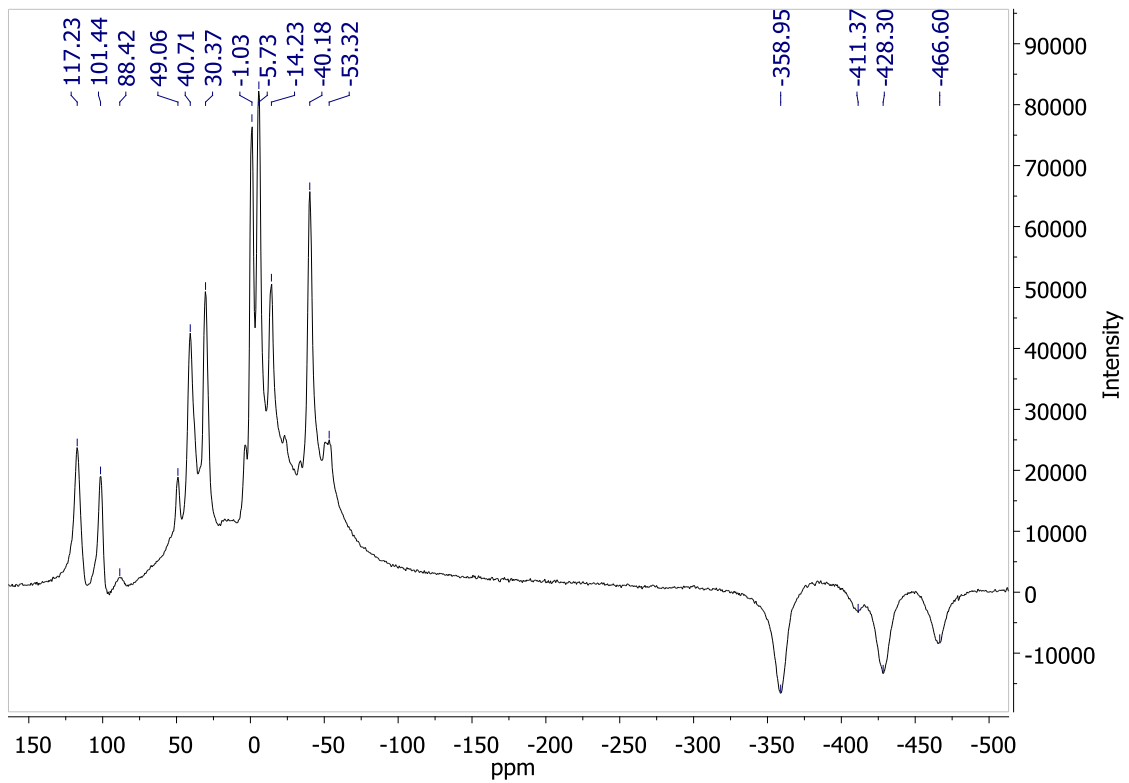


7.1.6. Acetoacetat d'etil homo dialquilat amb fesà dioxanat (6):

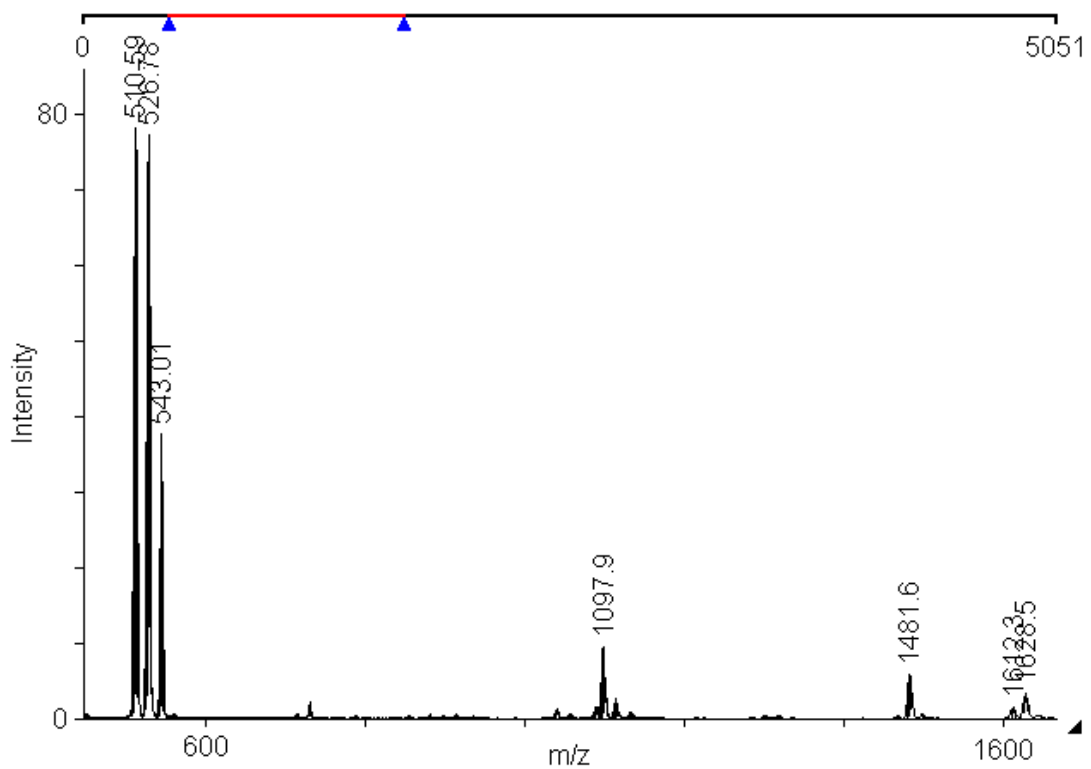
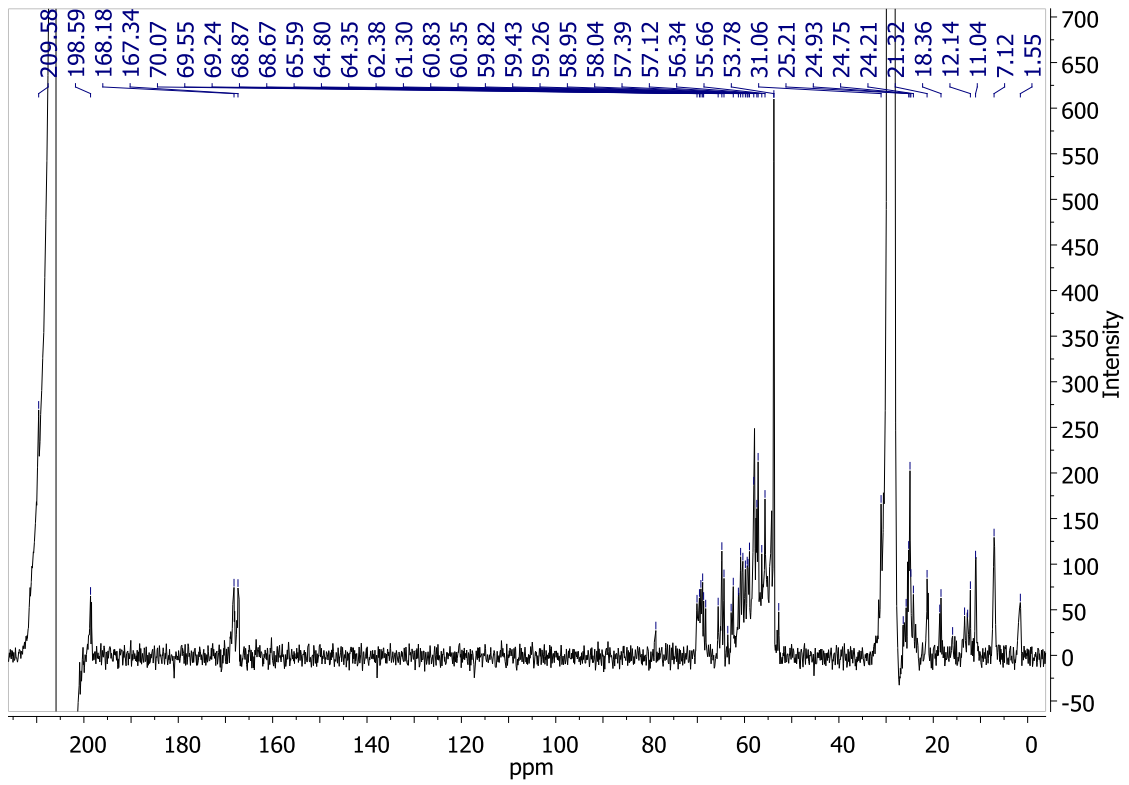
^1H -RMN i $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN



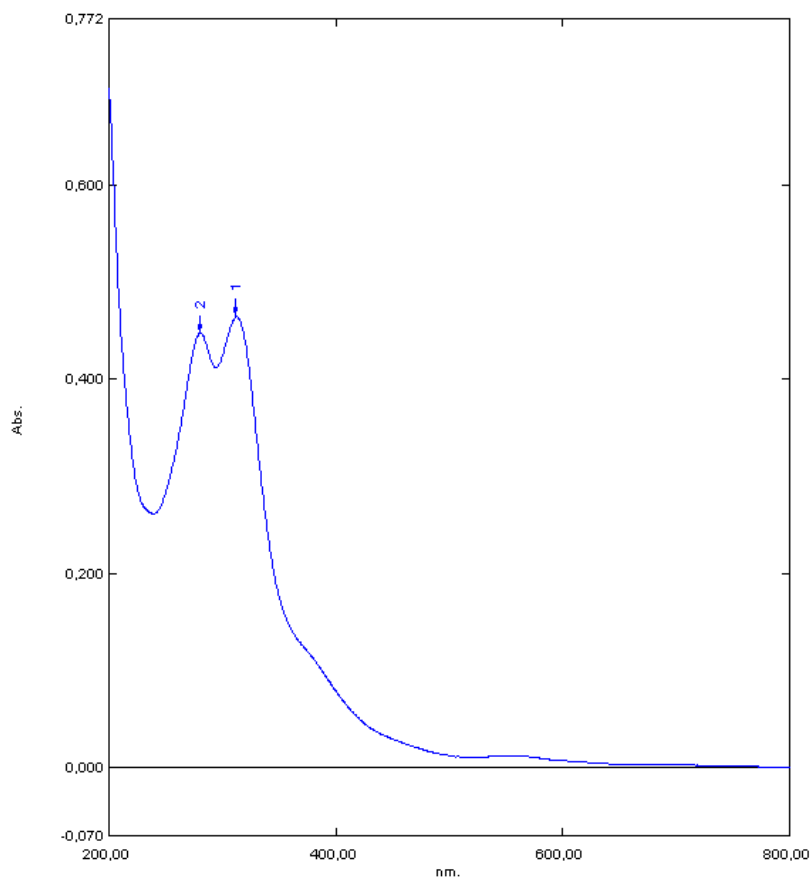
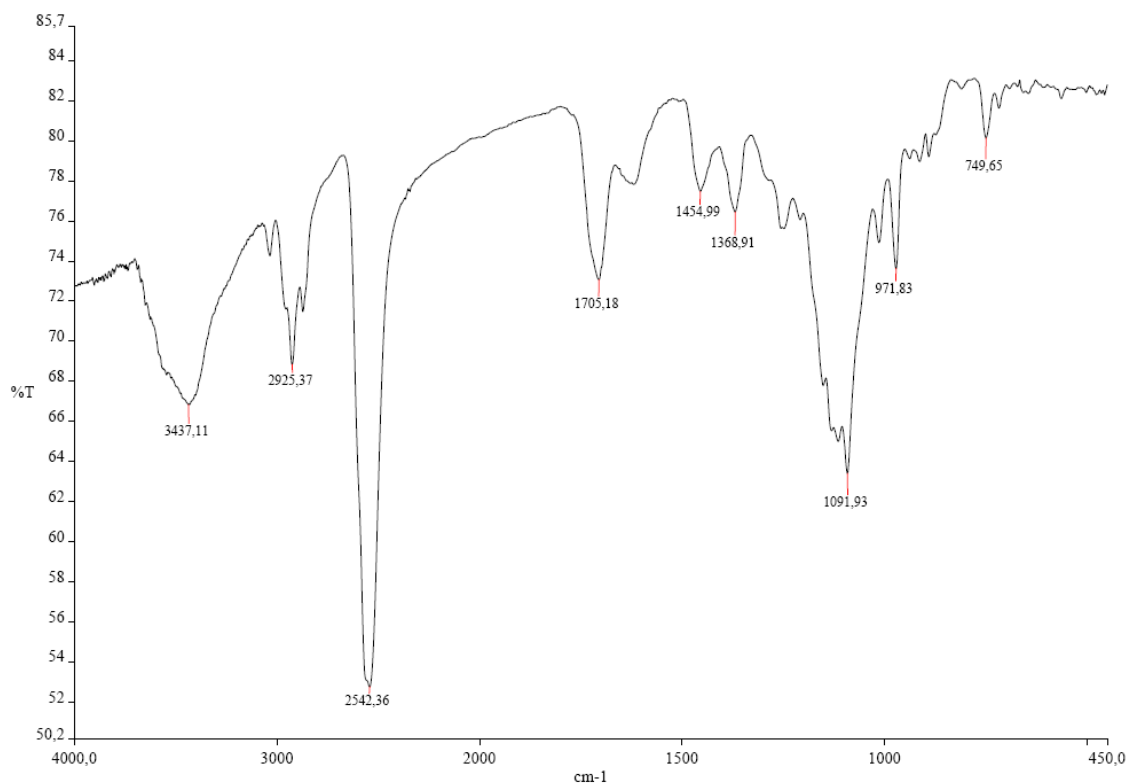
^{11}B -RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN



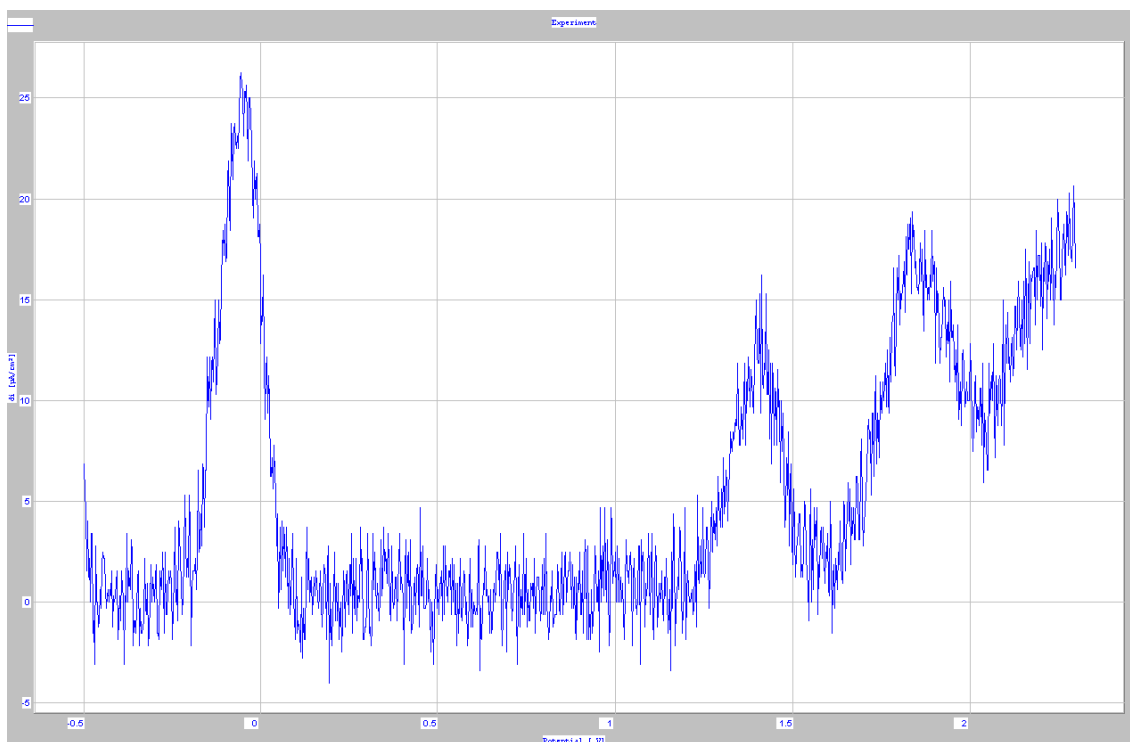
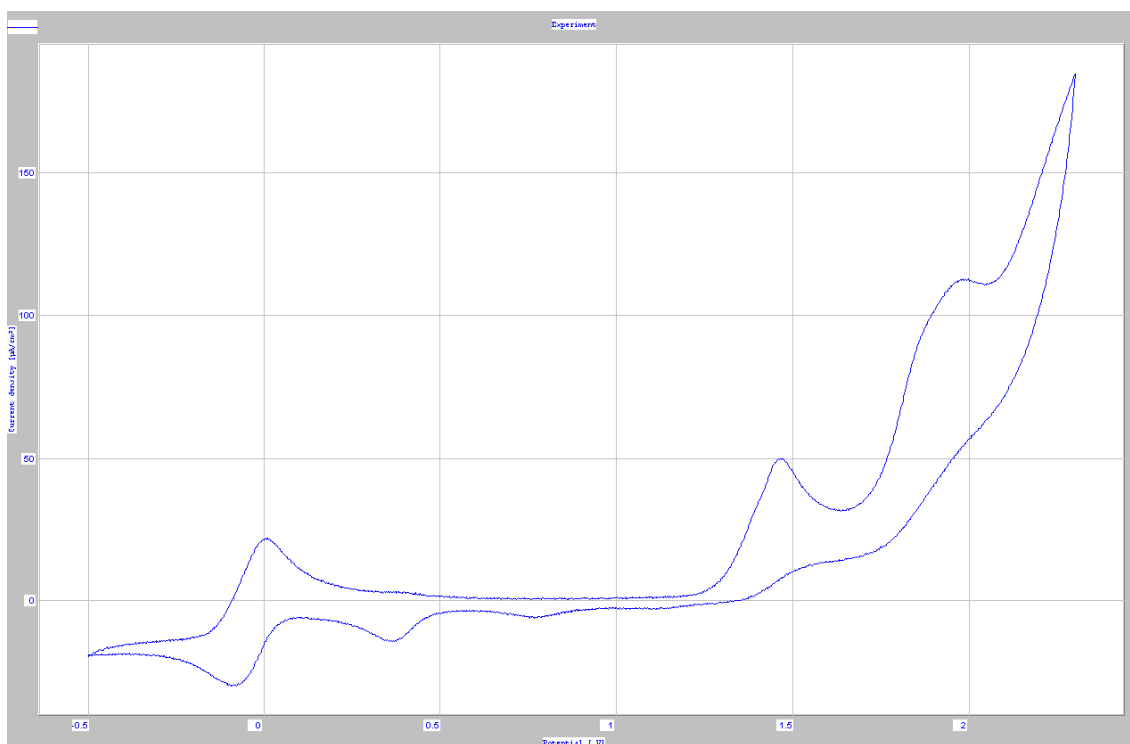
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN i MALDI-TOF-MS



IR i UV/Vis

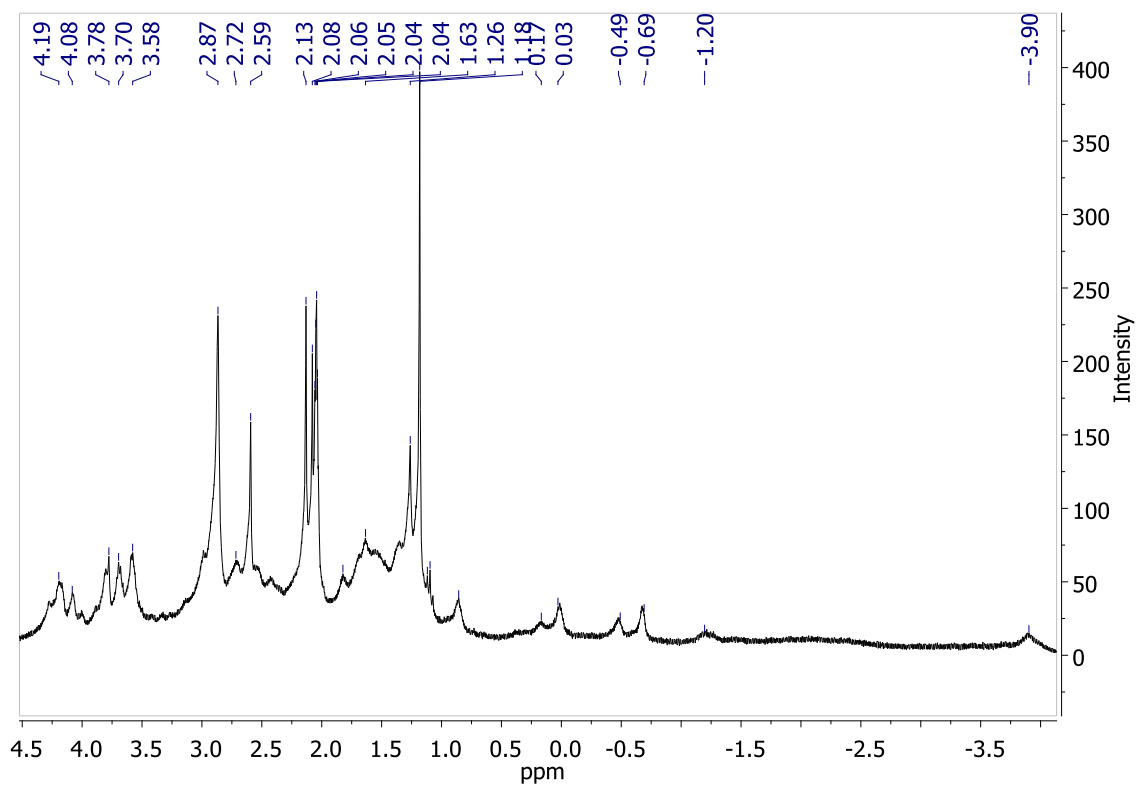
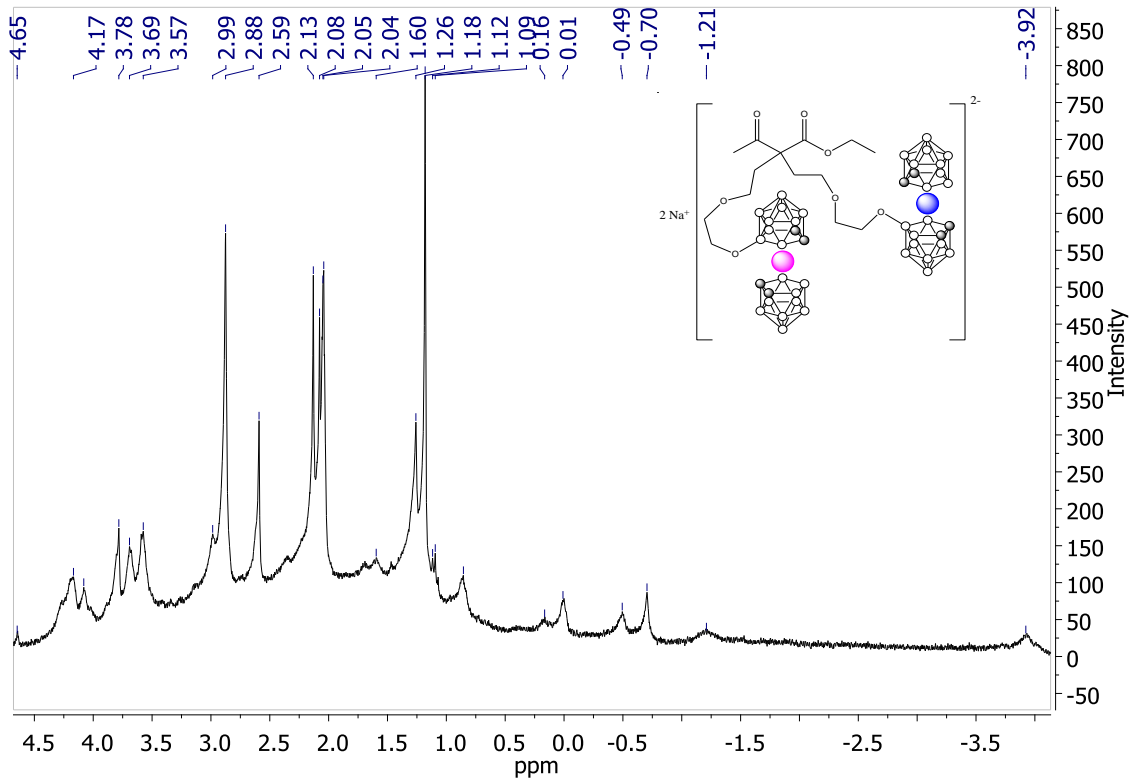


VC i VOQ

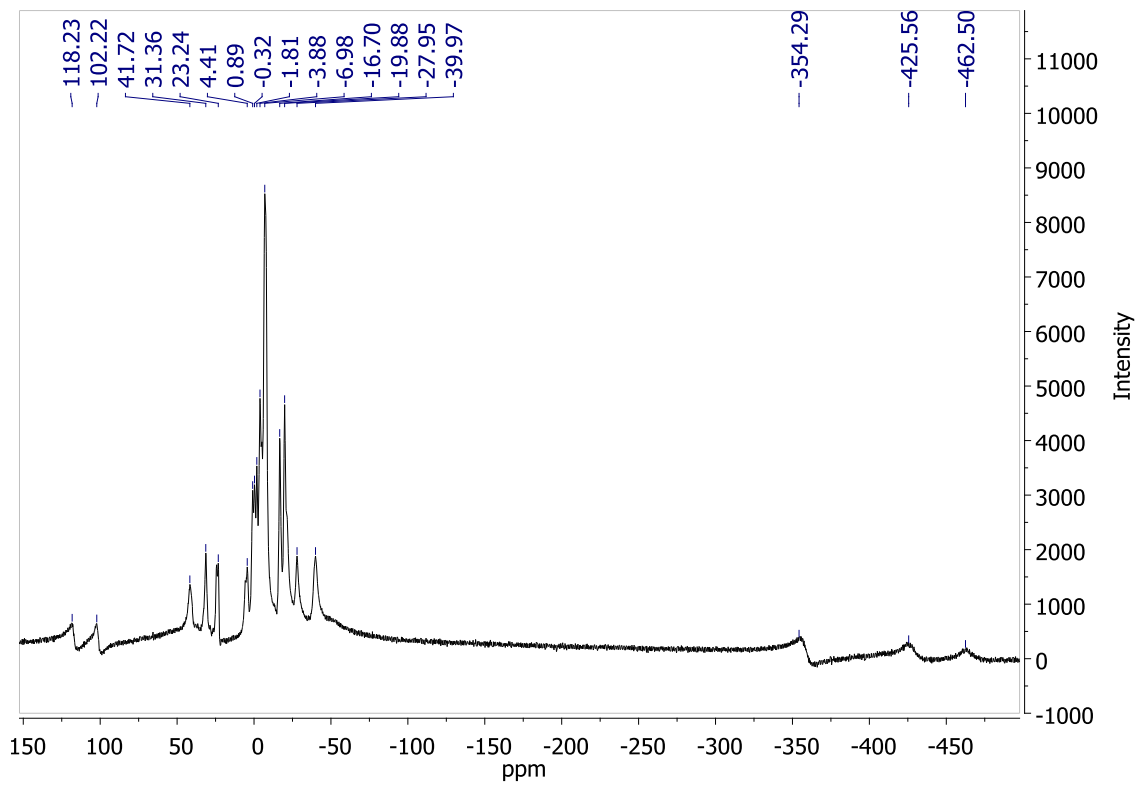
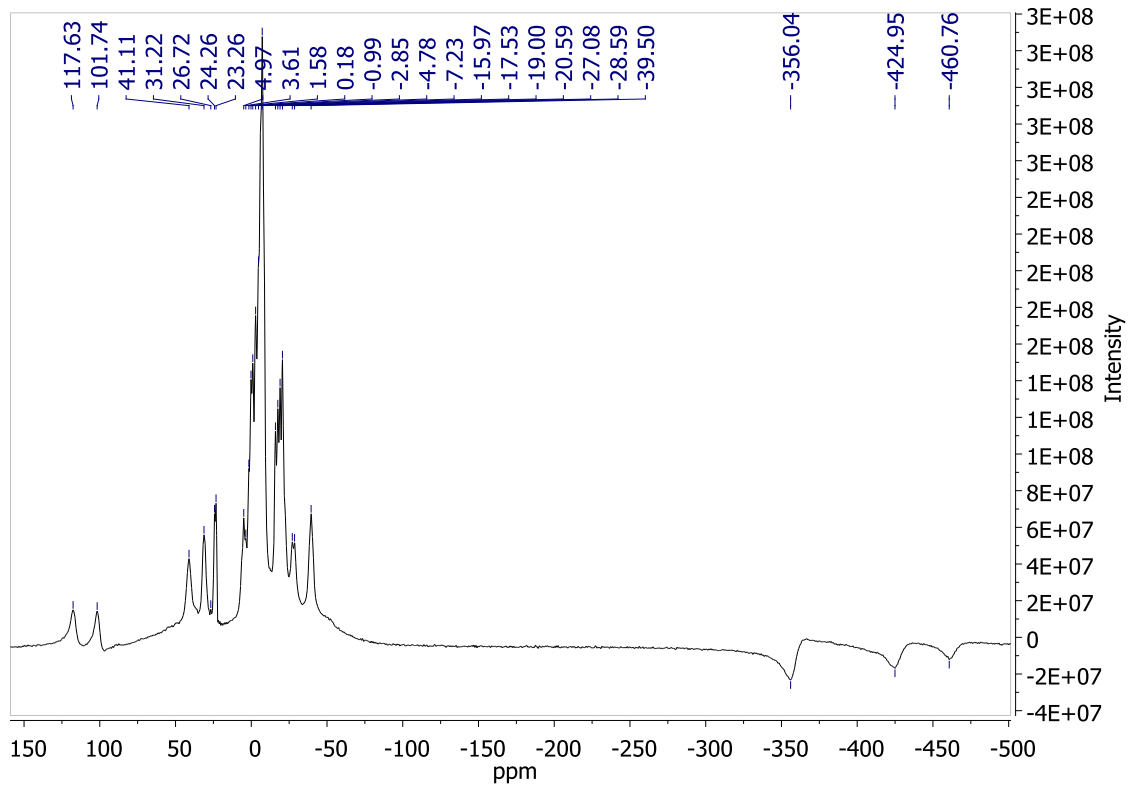


7.1.7. Acetoacetat d'etil hetero dialquilat amb cosà i fesà dioxanat (7):

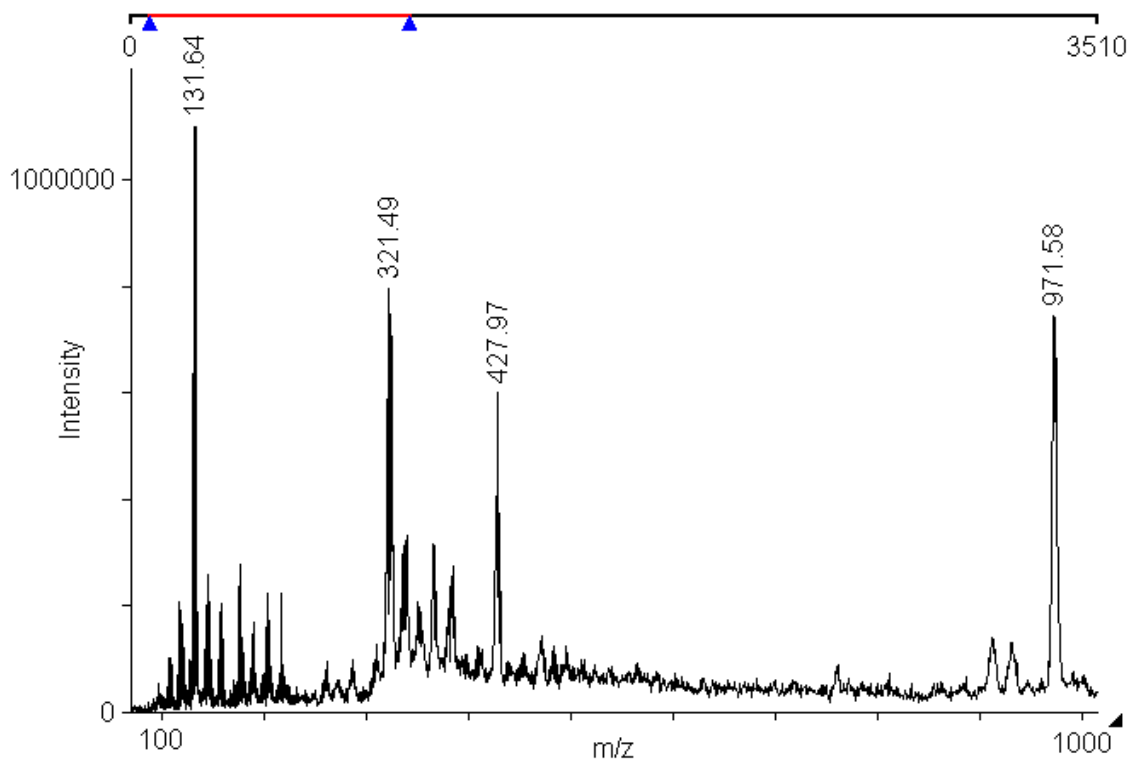
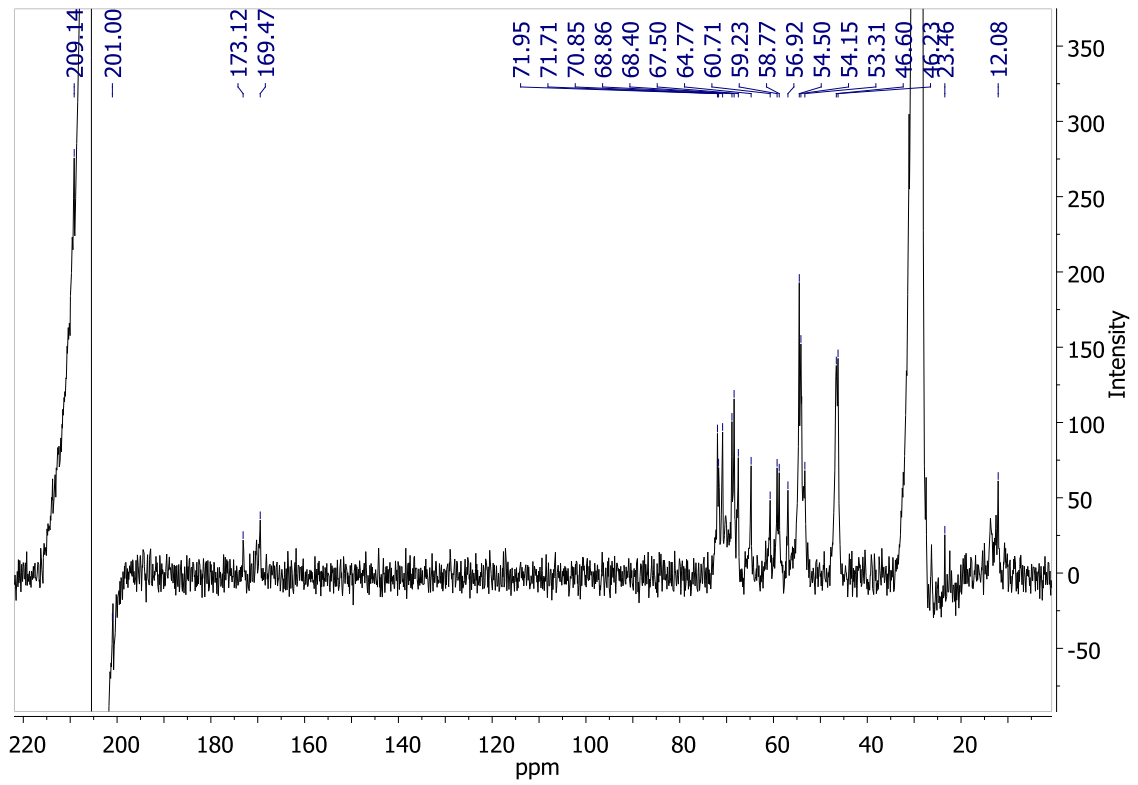
^1H -RMN i $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN



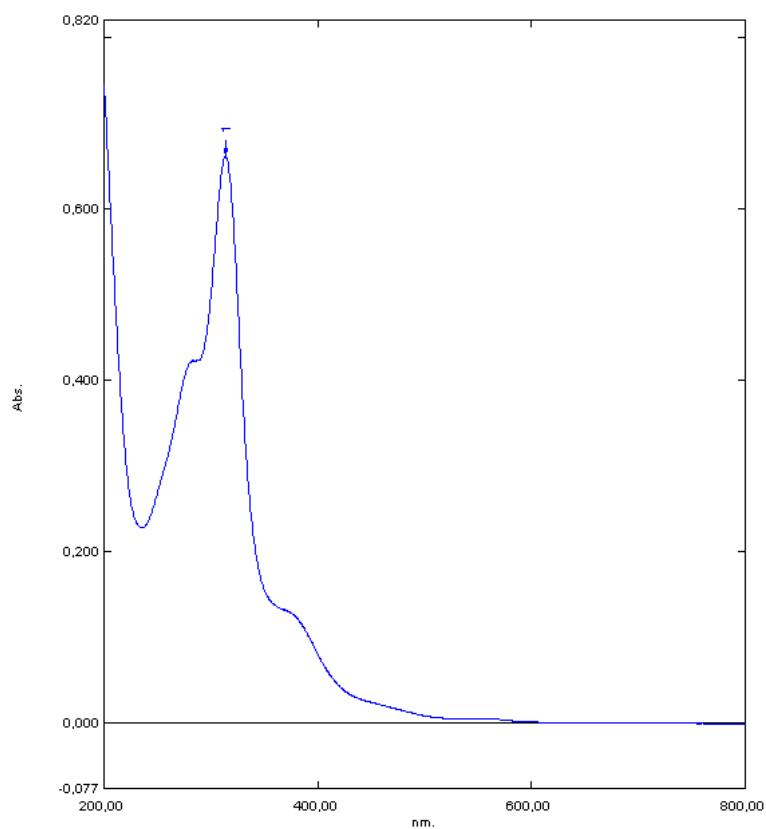
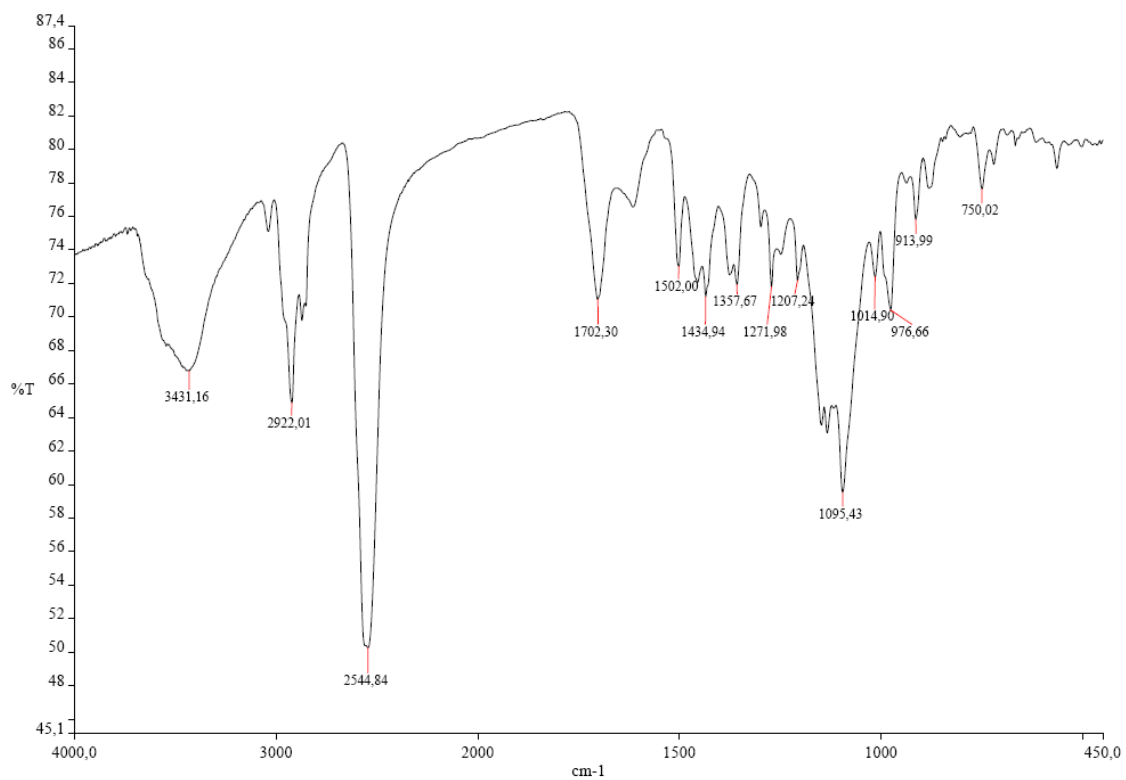
^{11}B -RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN



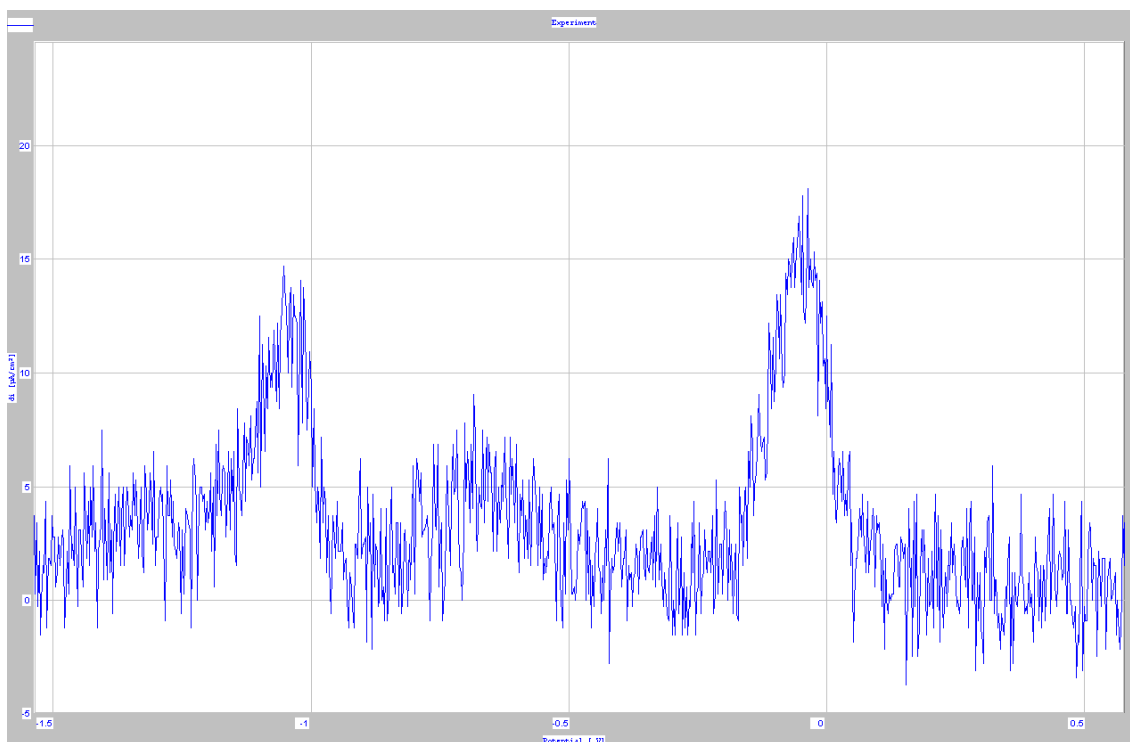
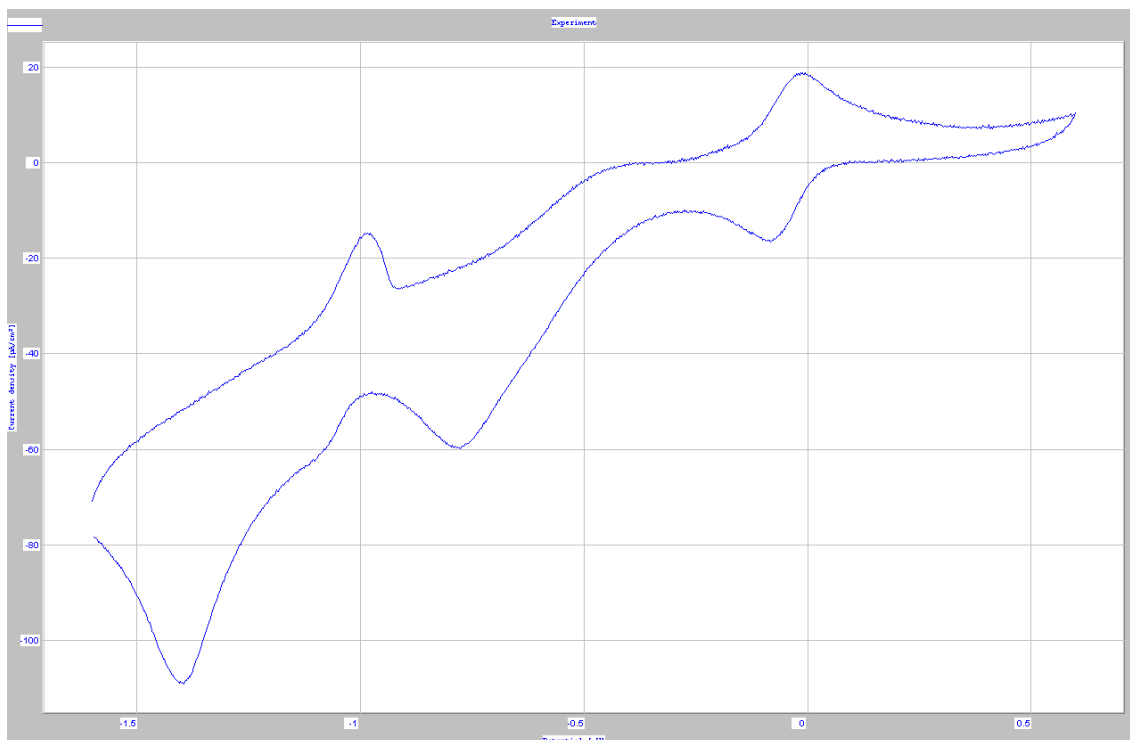
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN i MALDI-TOF-MS



IR i UV/Vis

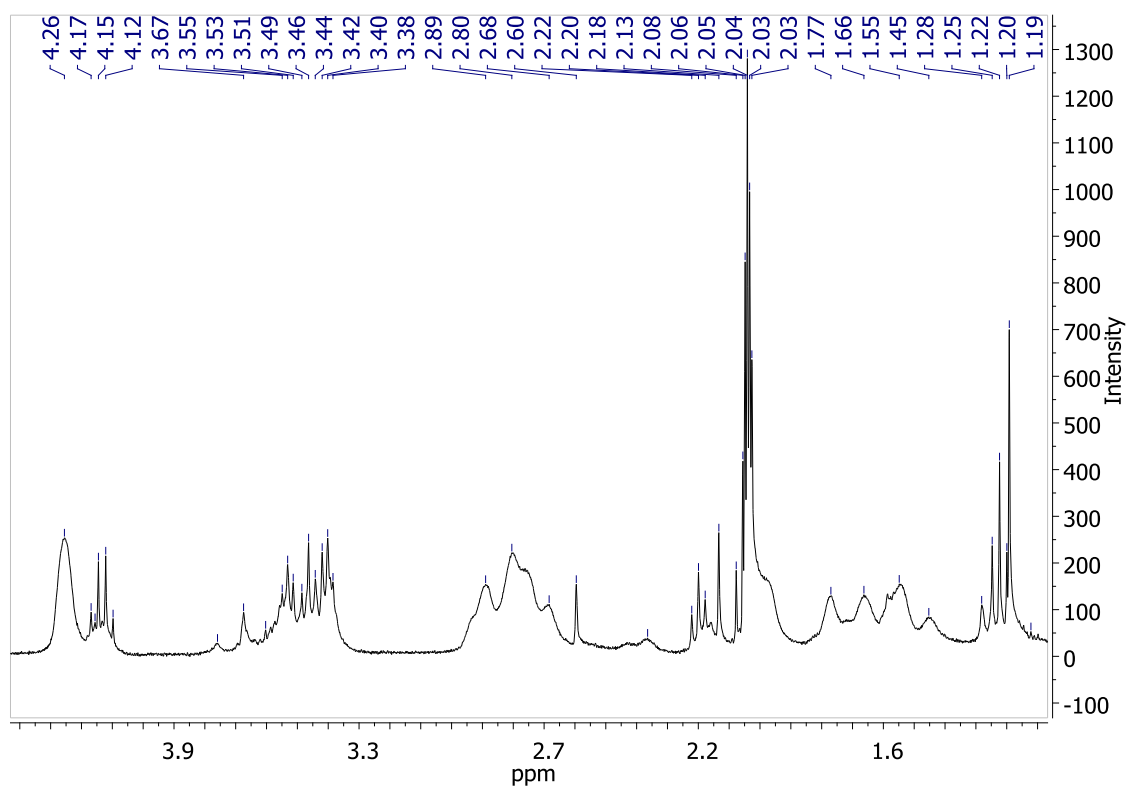
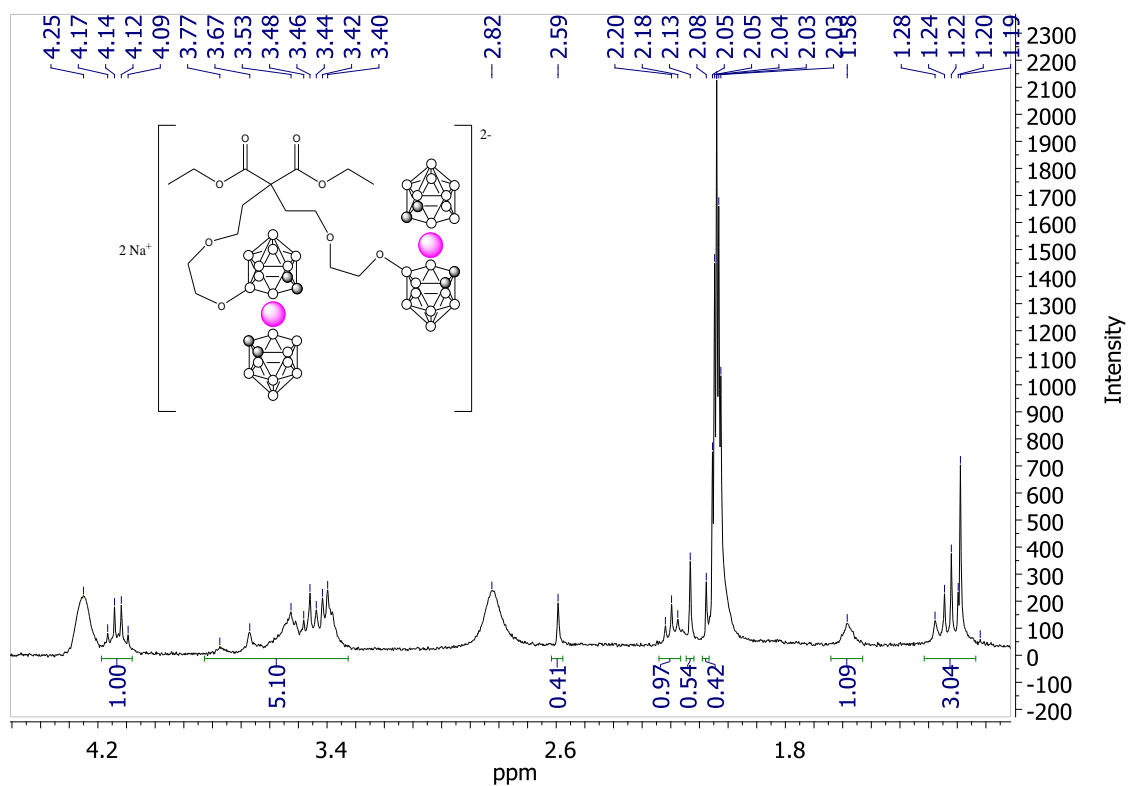


VC i VOQ

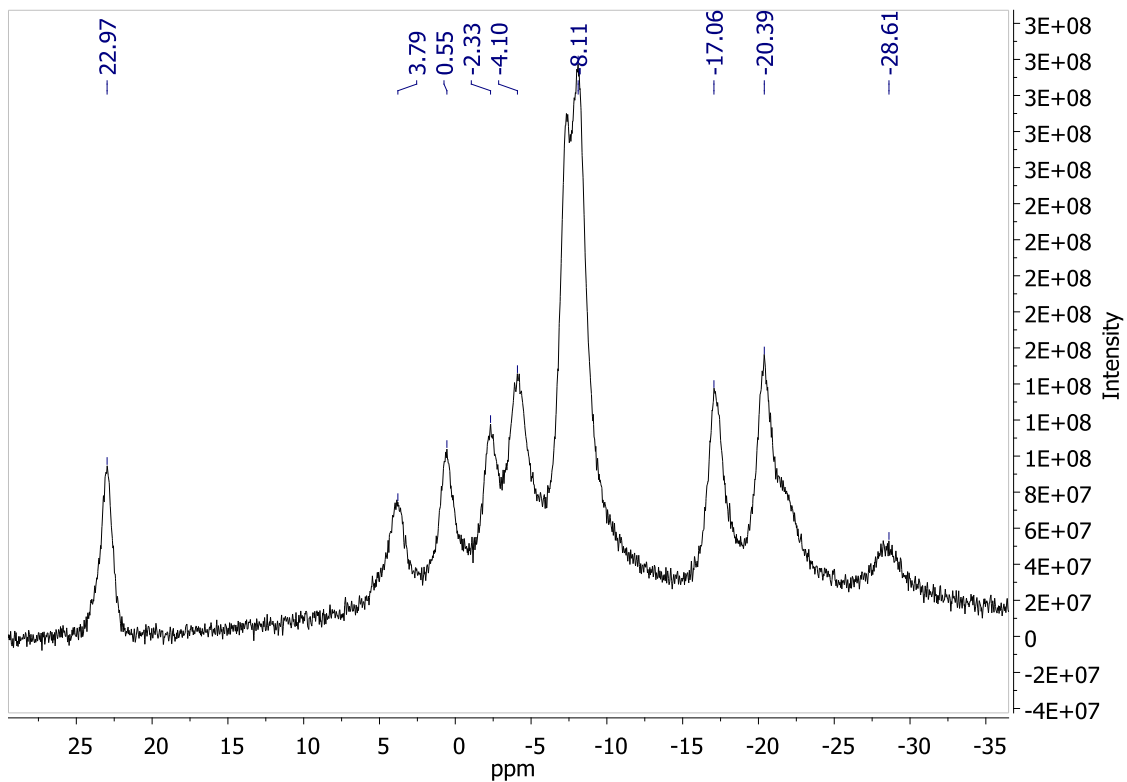
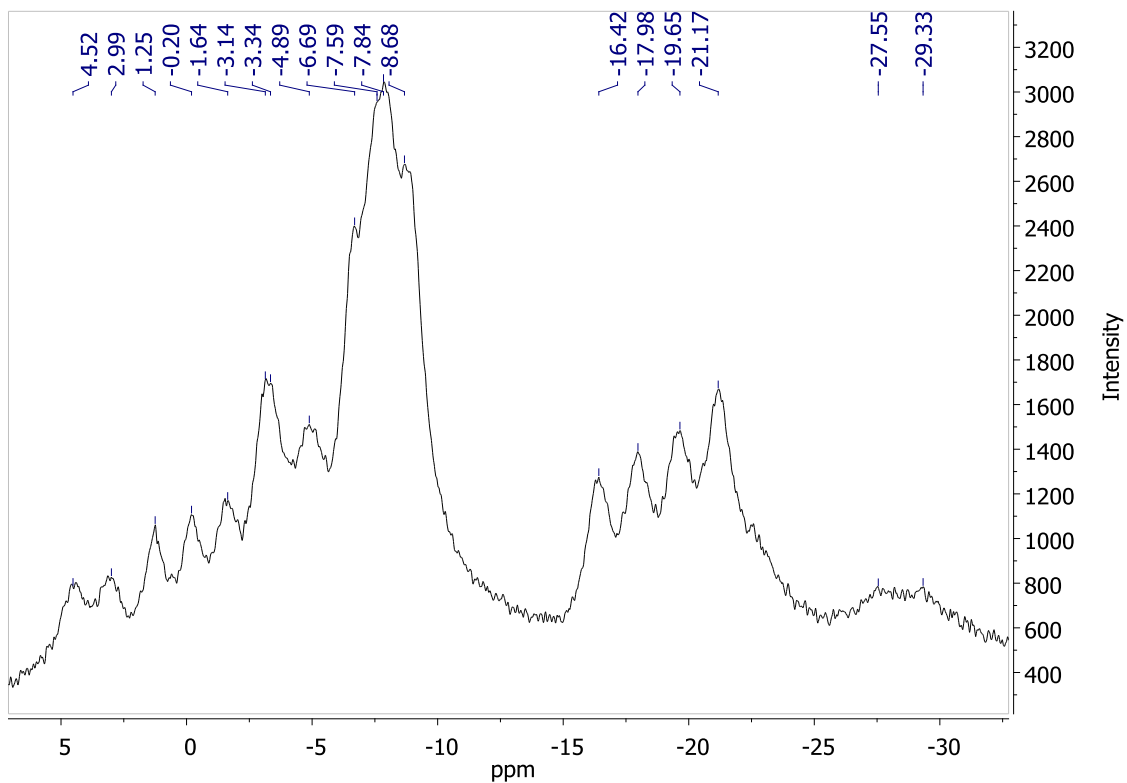


7.1.8. Malonat de dietil homo dialquilat amb cosà dioxanat (8):

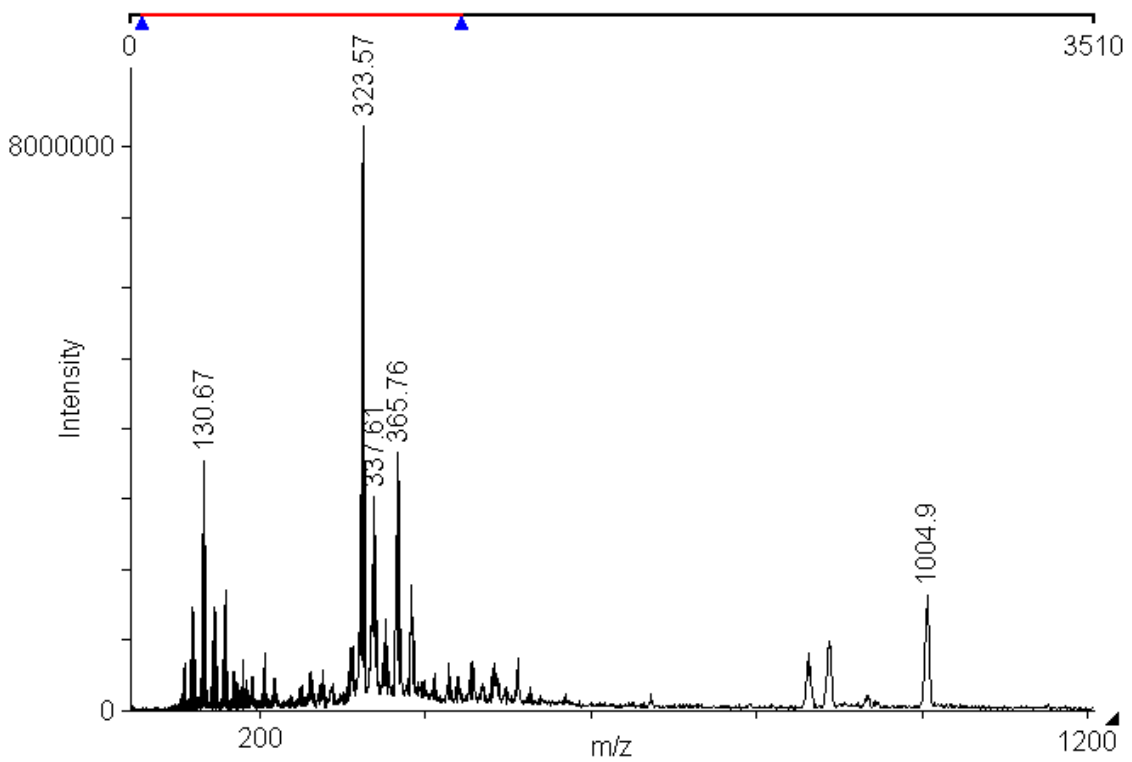
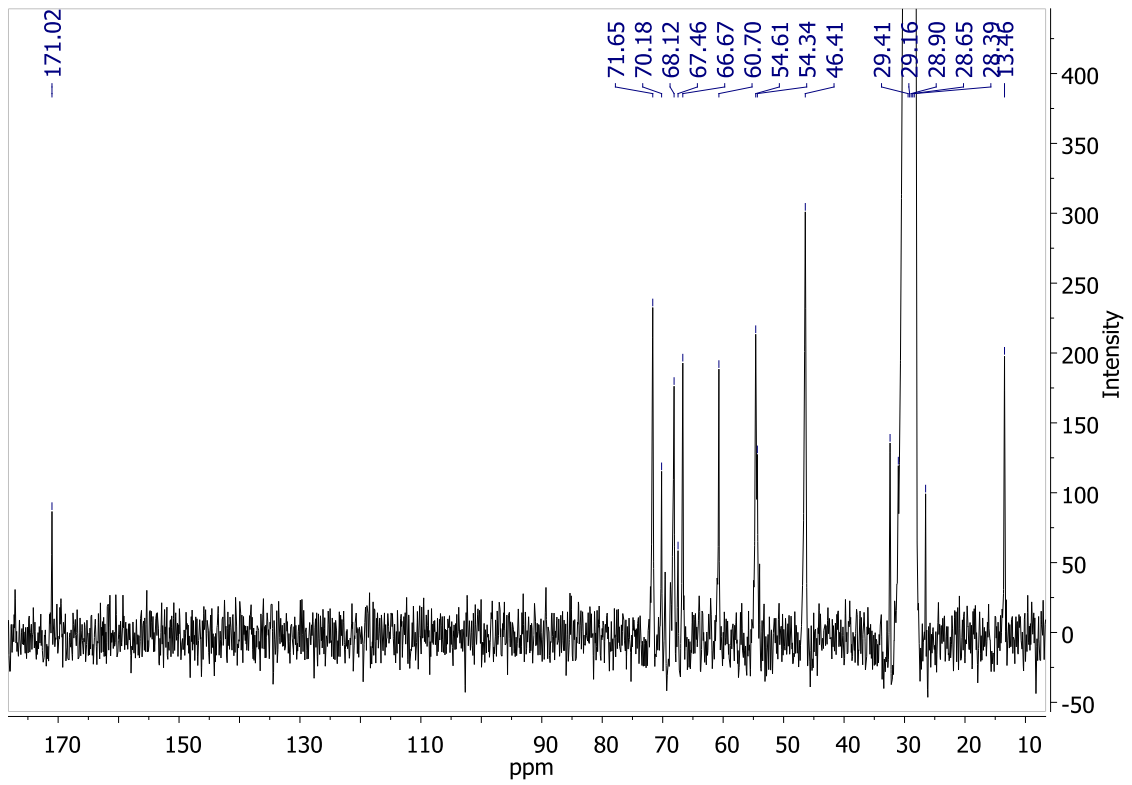
^1H -RMN i $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN



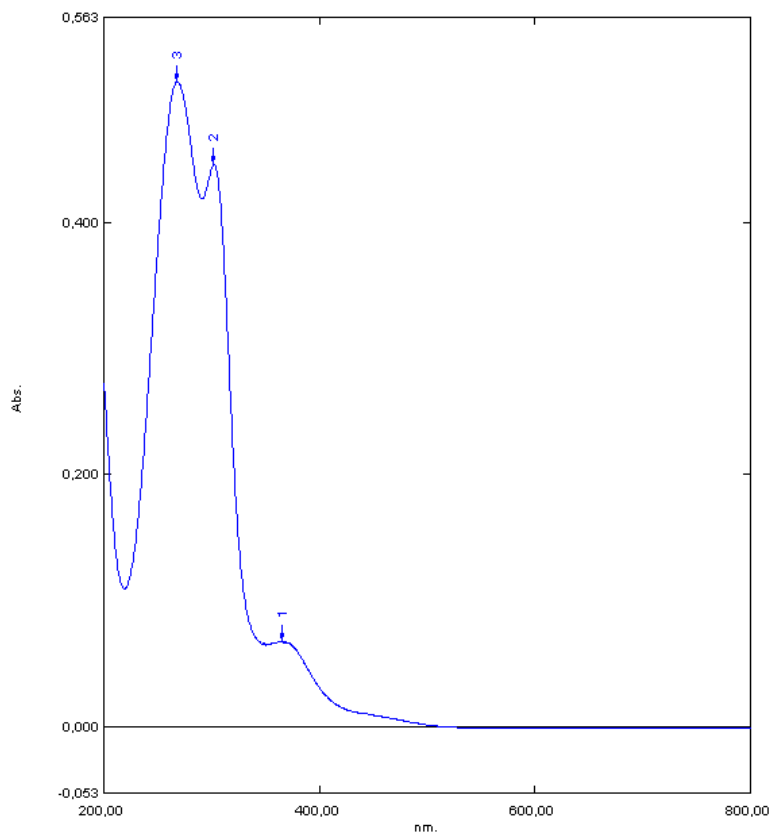
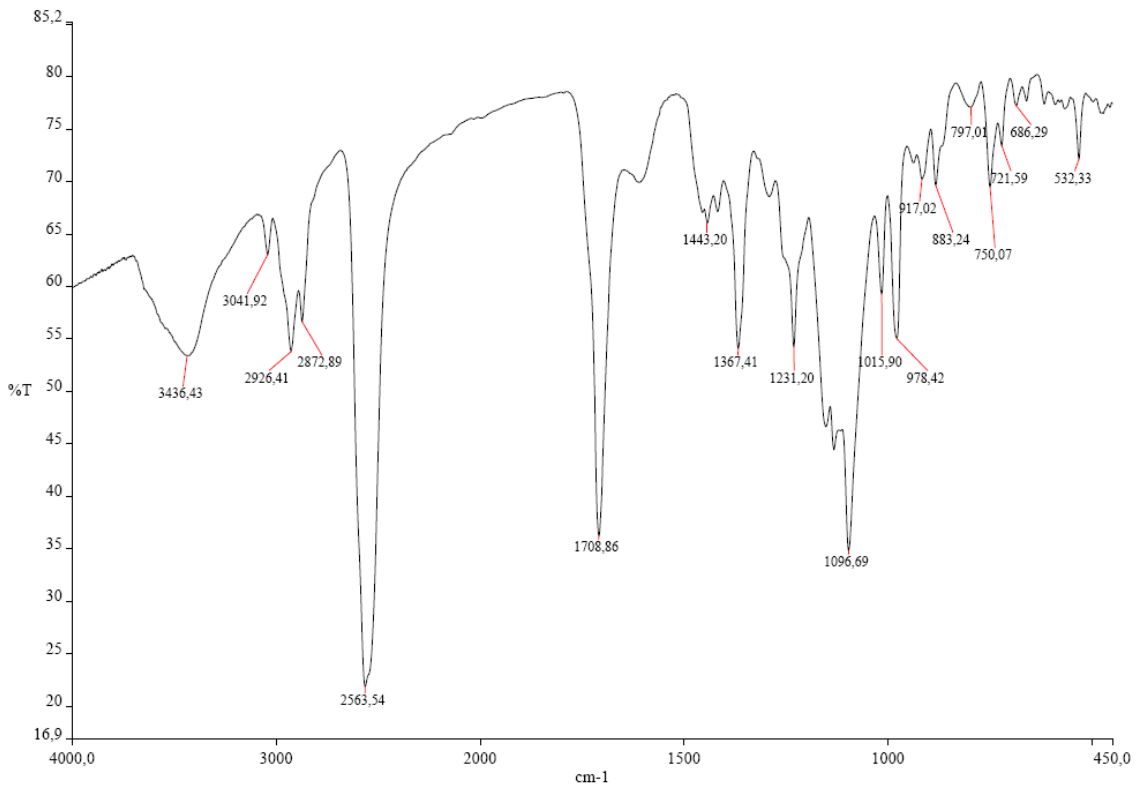
^{11}B -RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN



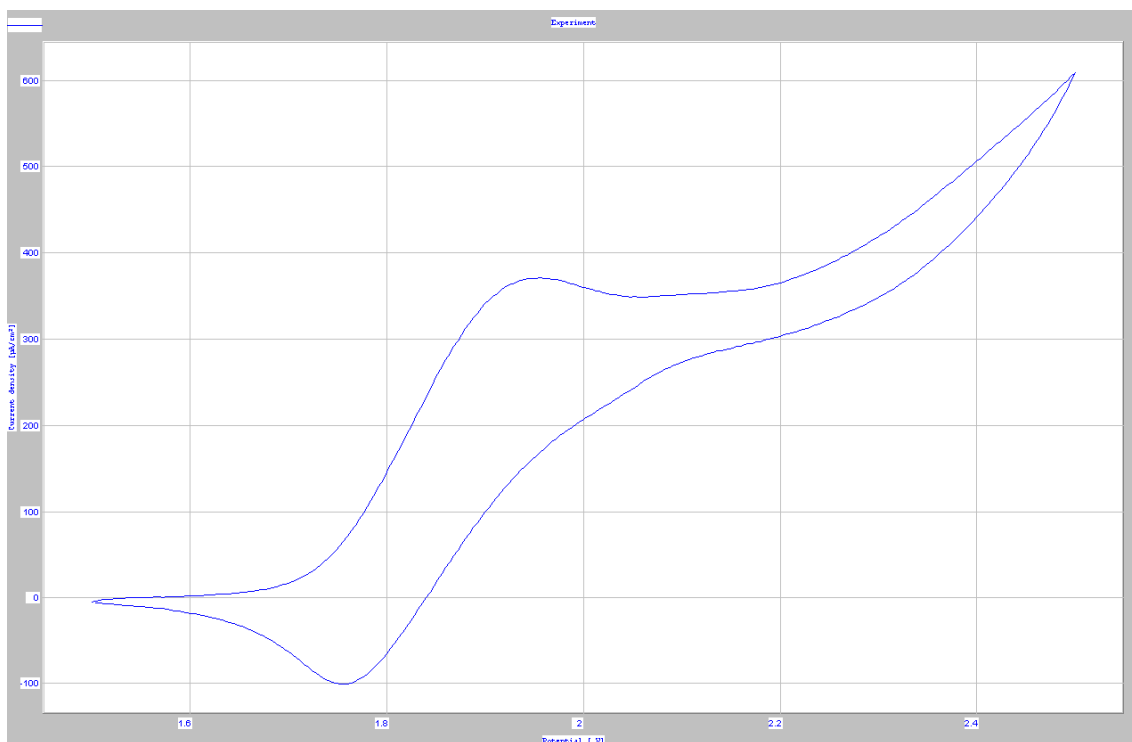
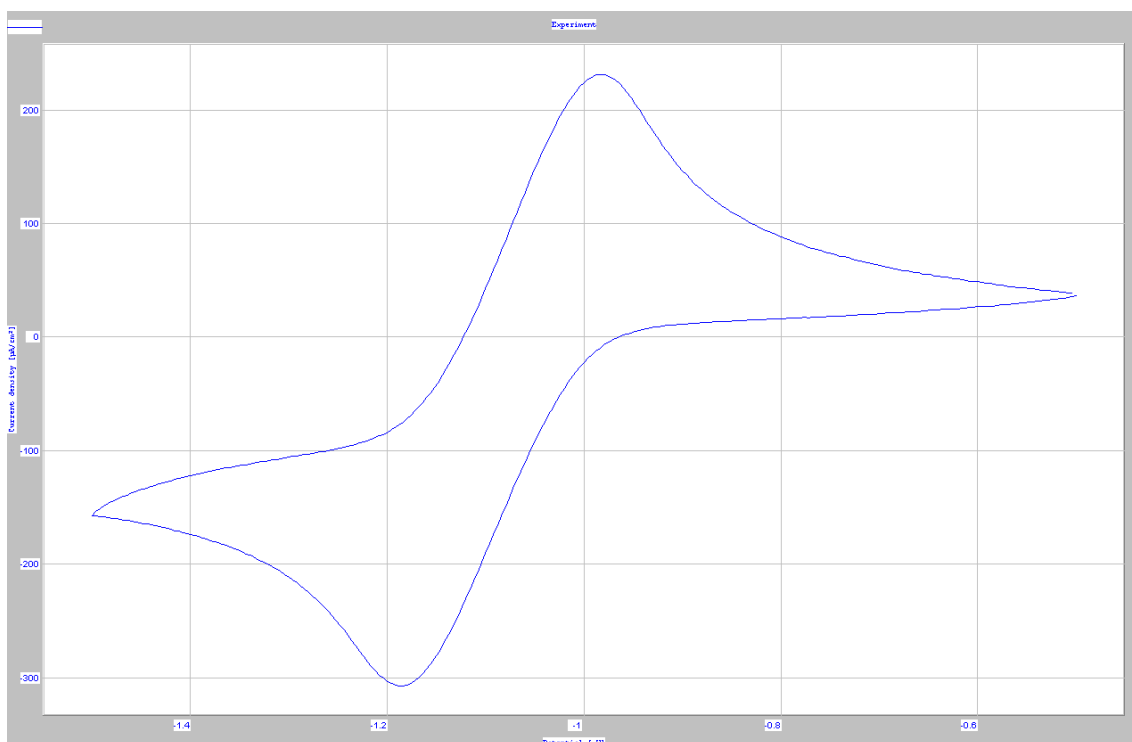
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN i MALDI-TOF-MS



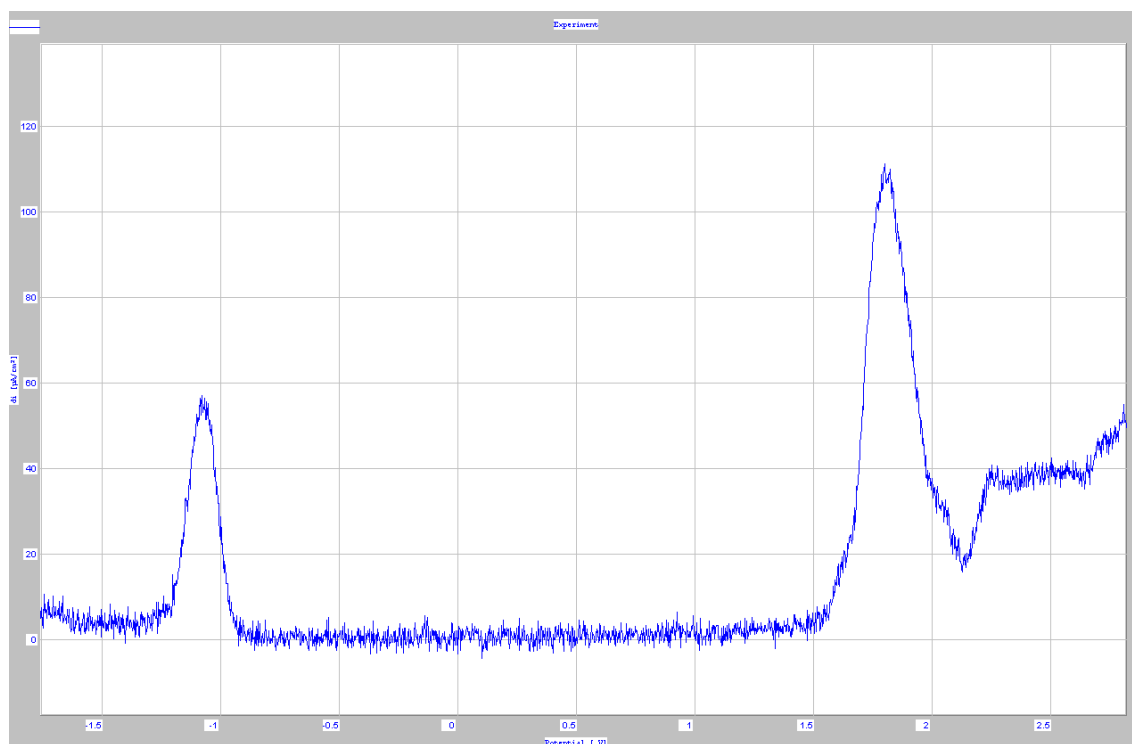
IR i UV/Vis



VC

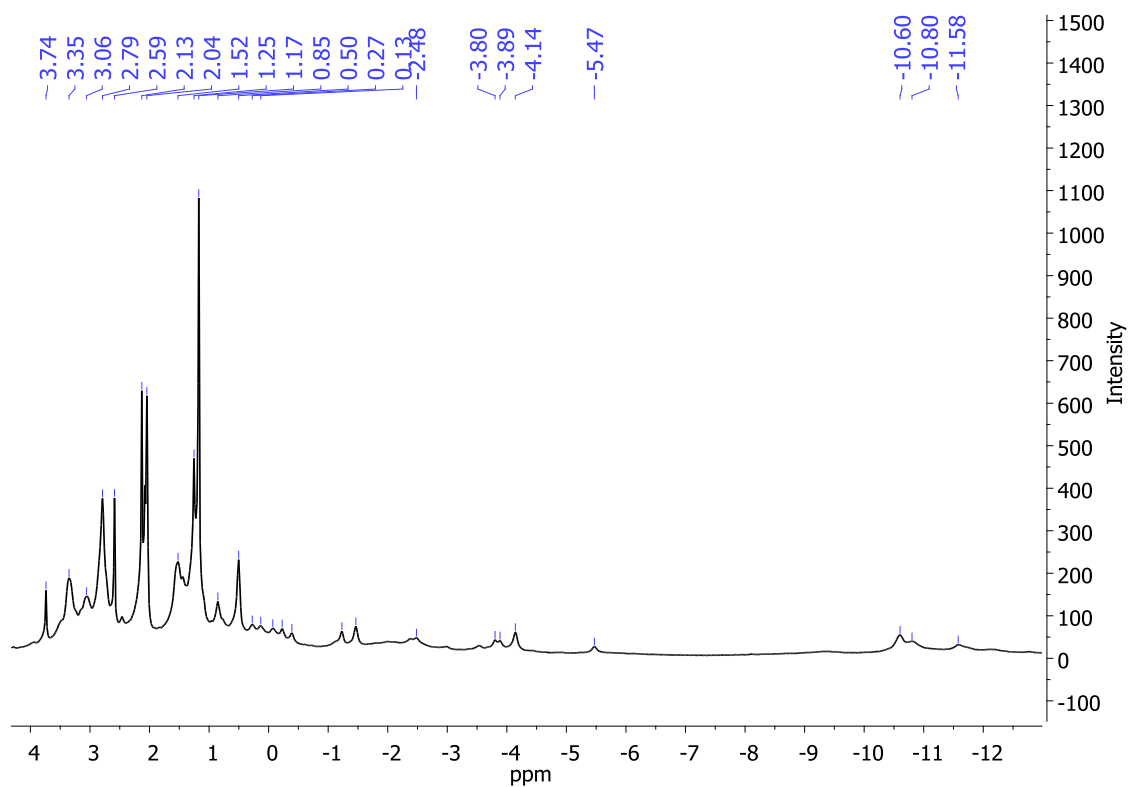
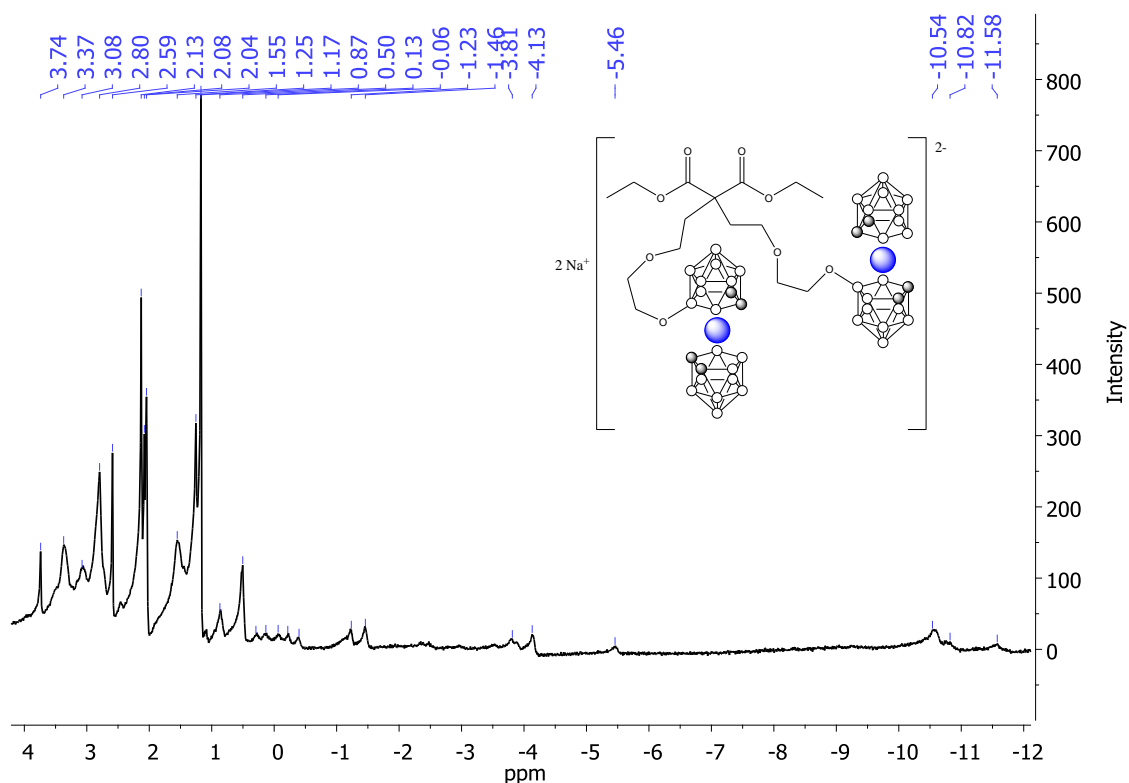


VOQ

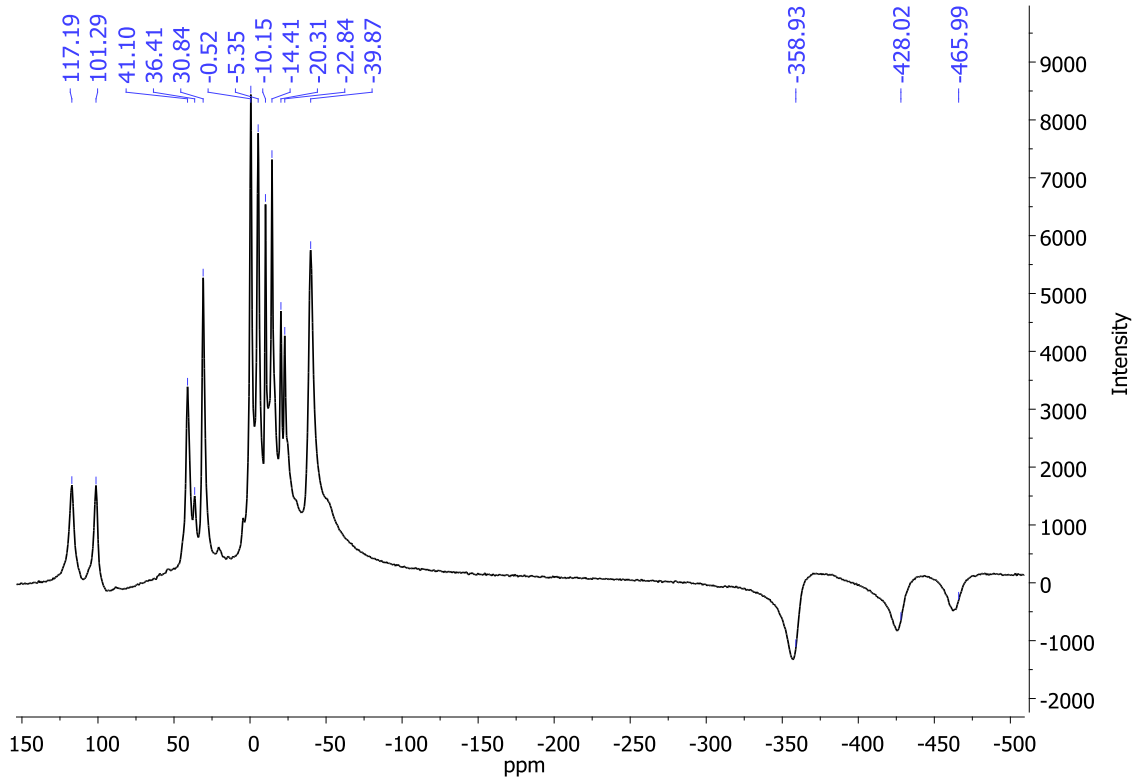
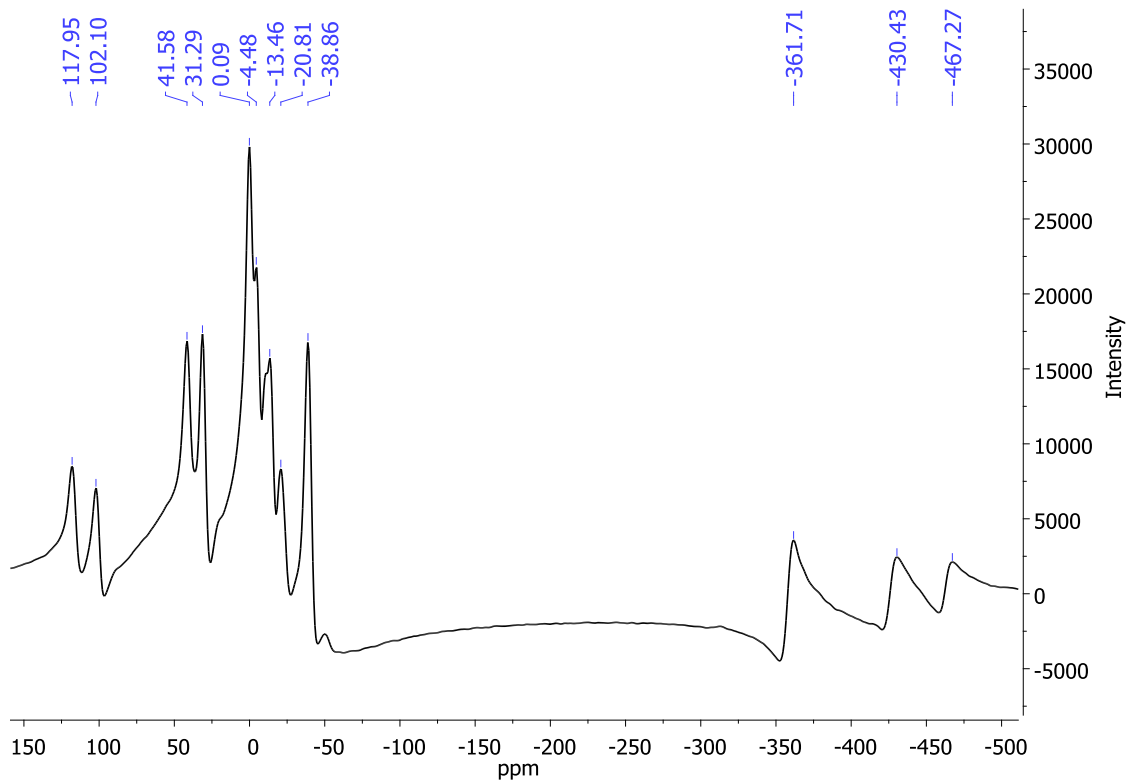


7.1.9. Malonat de dietil homo dialquilat amb fesà dioxanat (9):

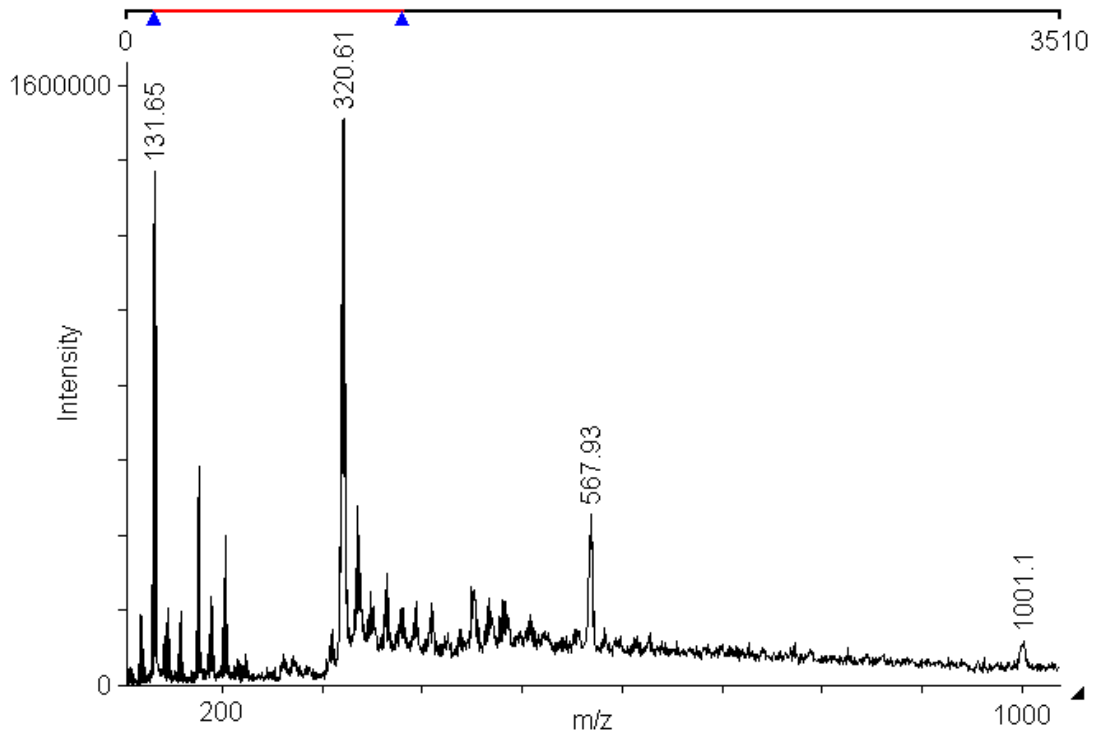
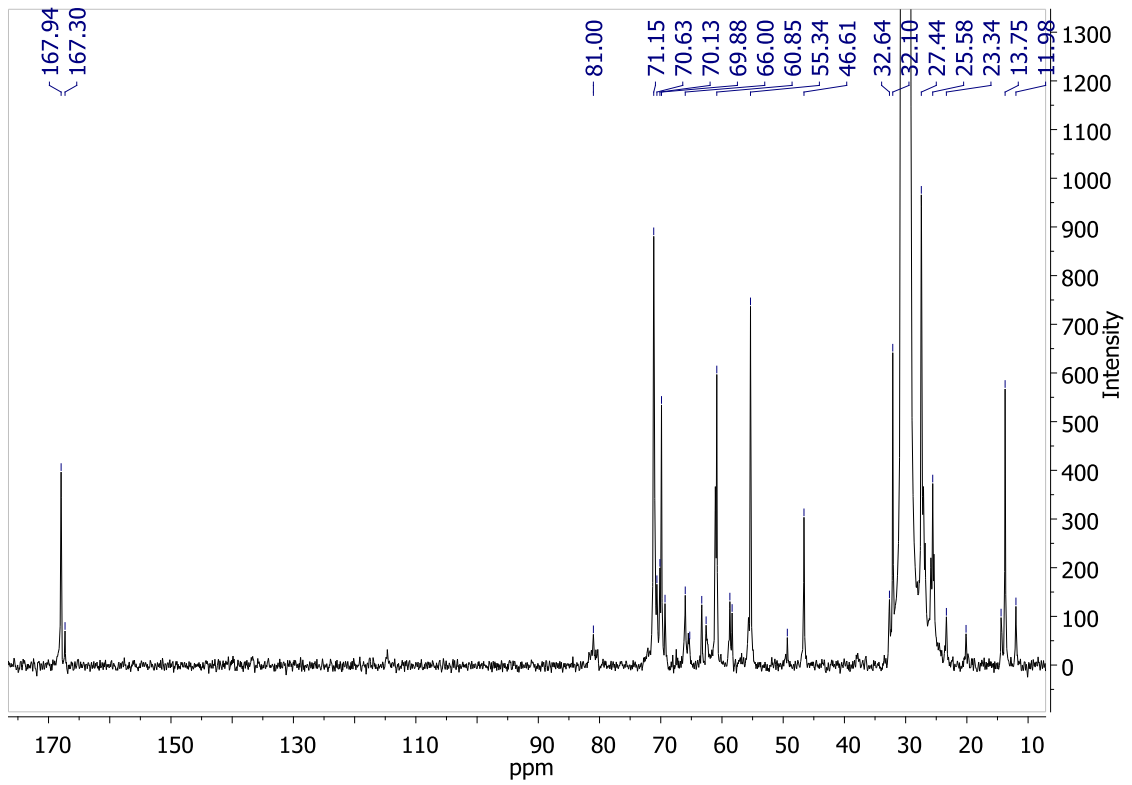
^1H -RMN i $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN



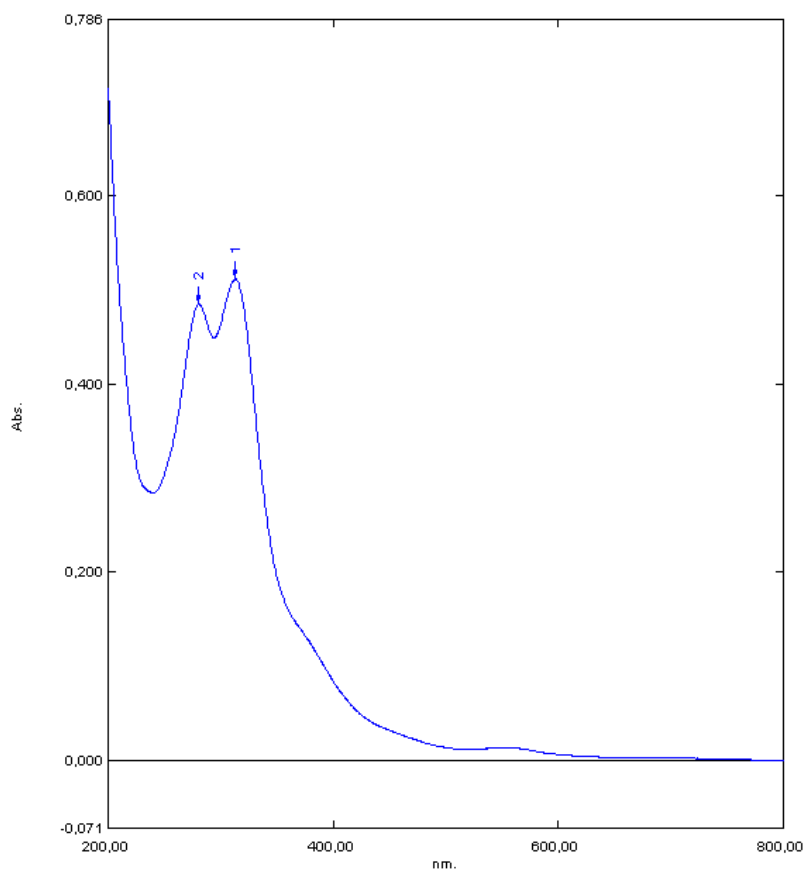
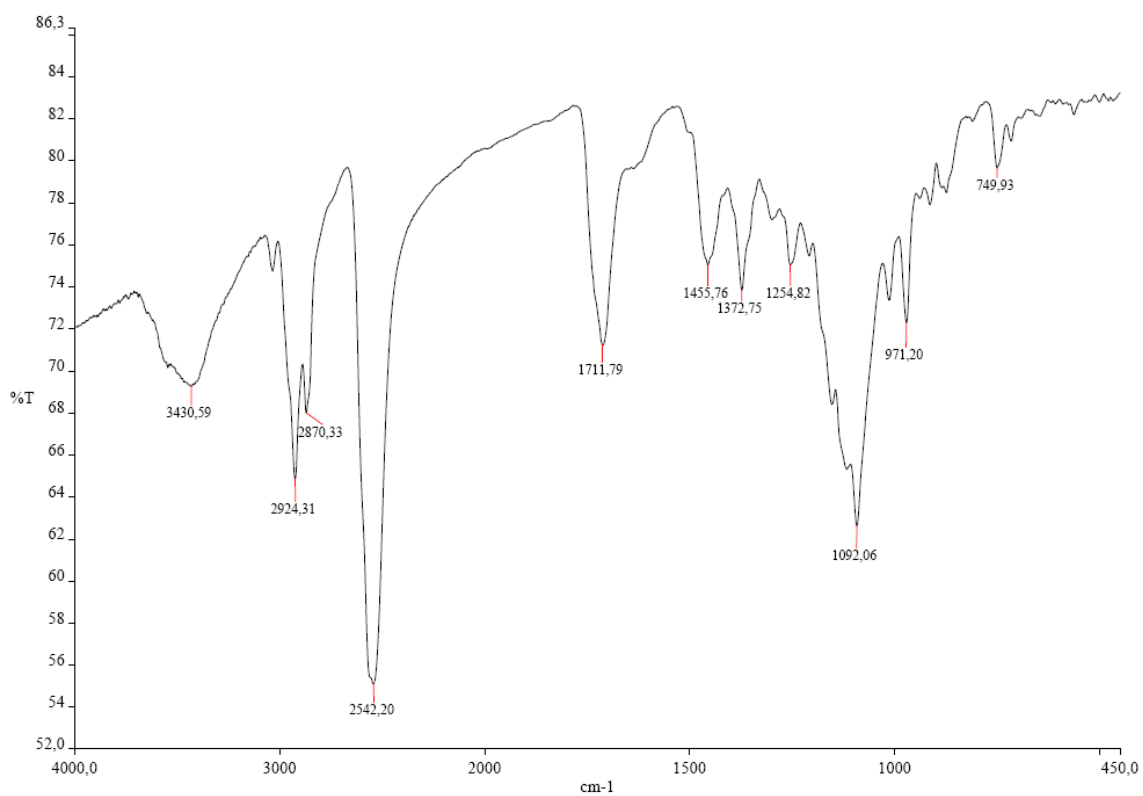
^{11}B -RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN



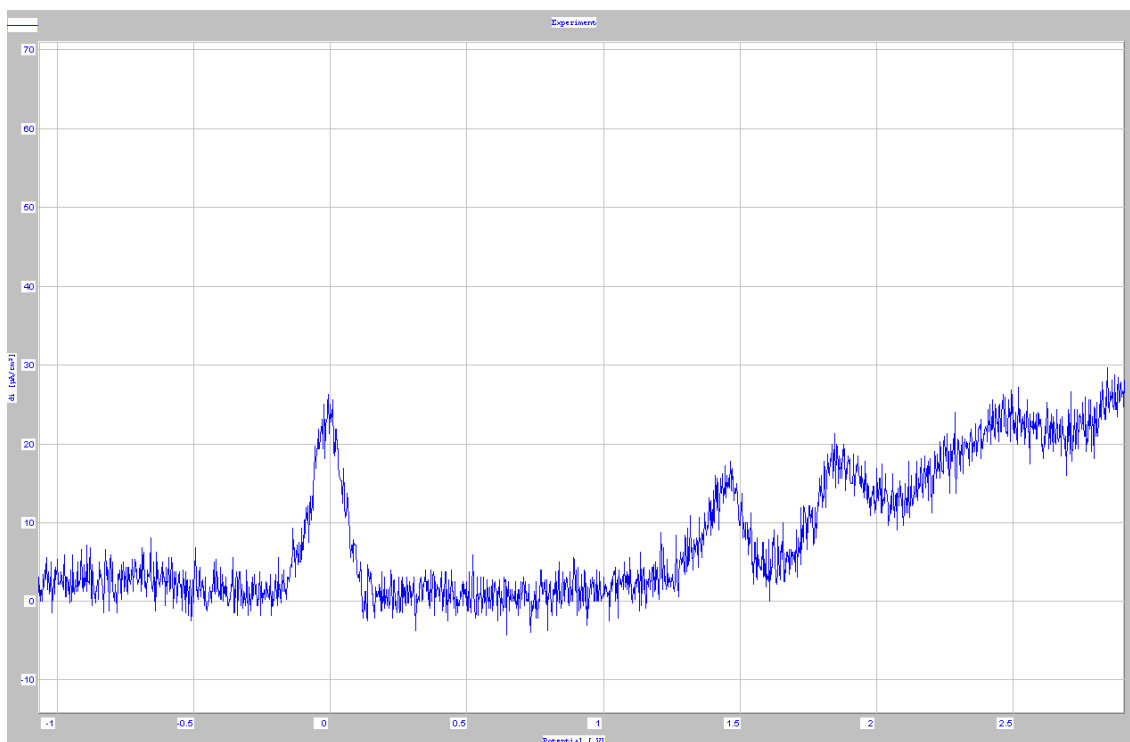
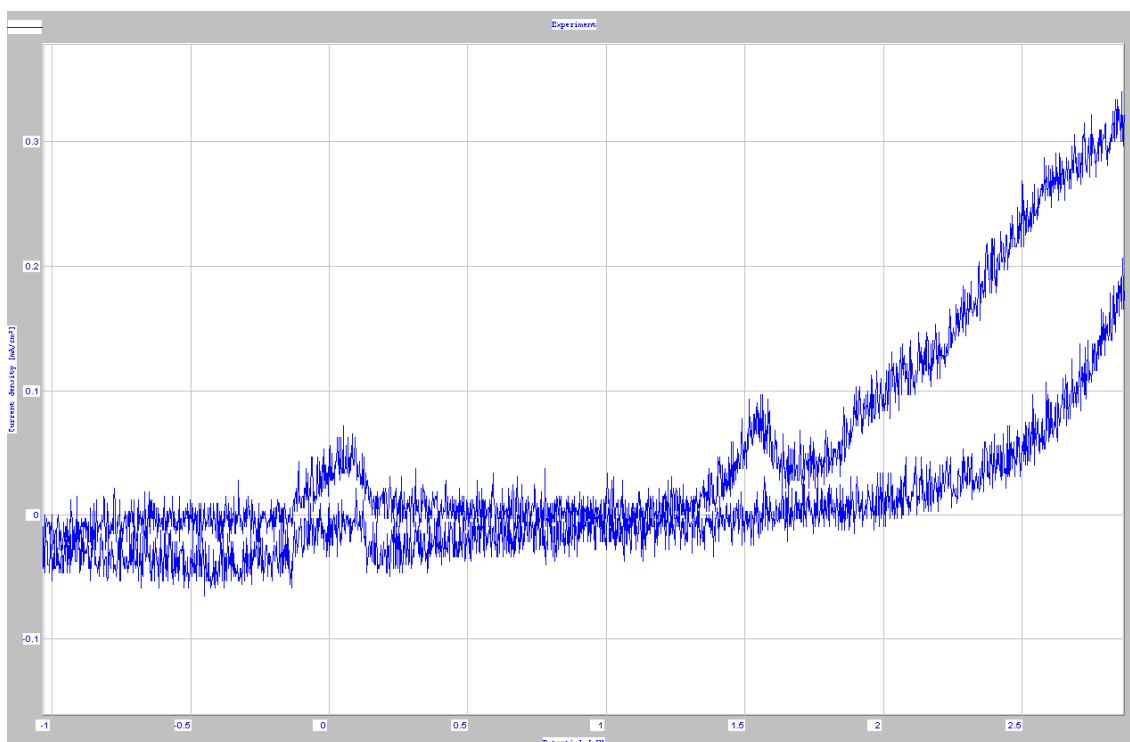
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN i MALDI-TOF-MS



IR i UV/Vis

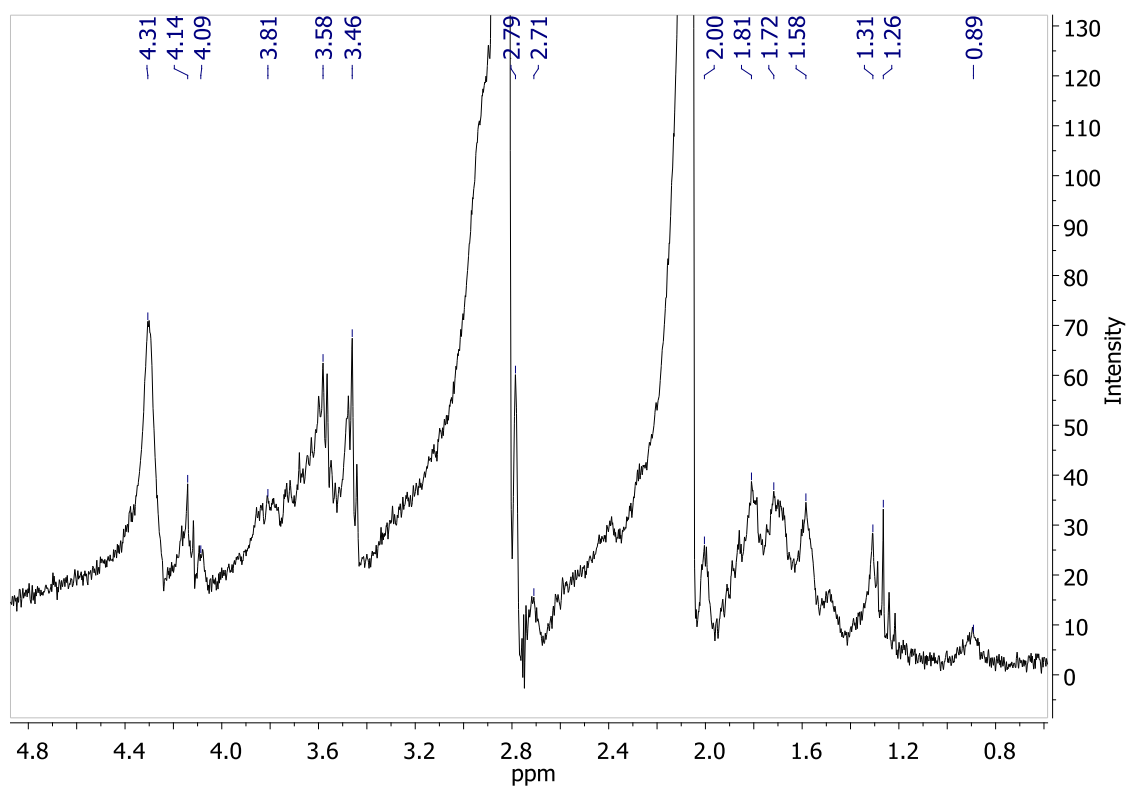
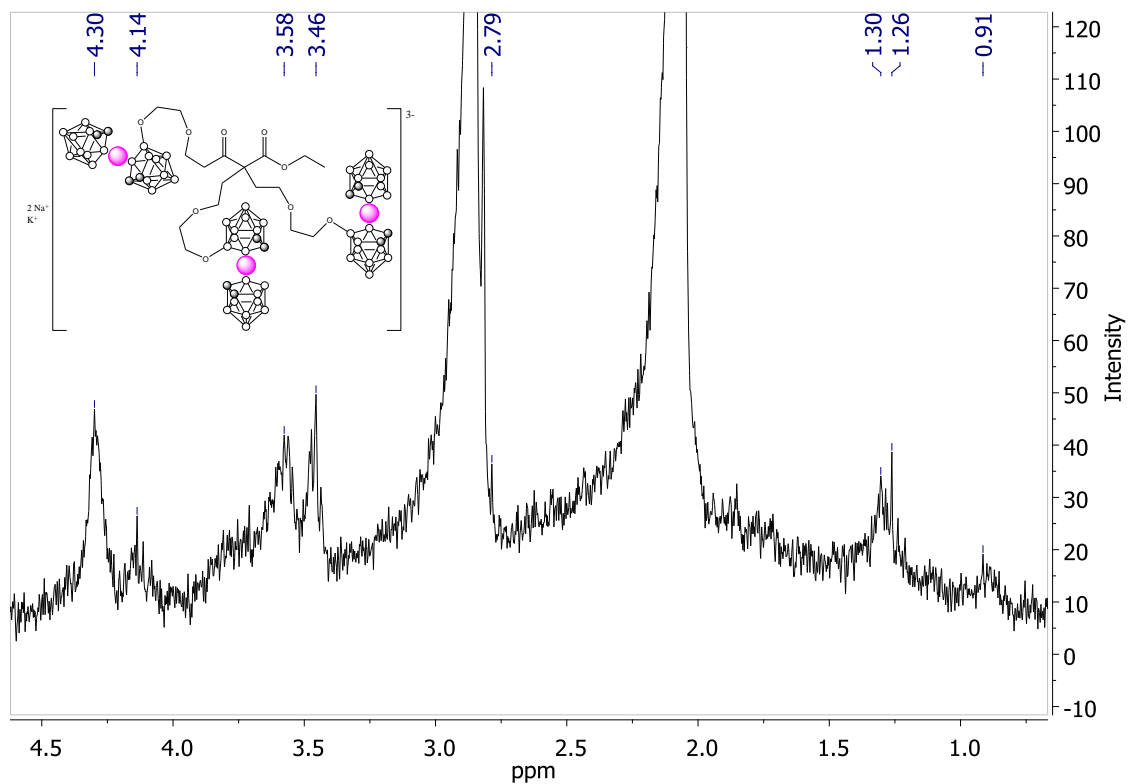


VC i VOQ

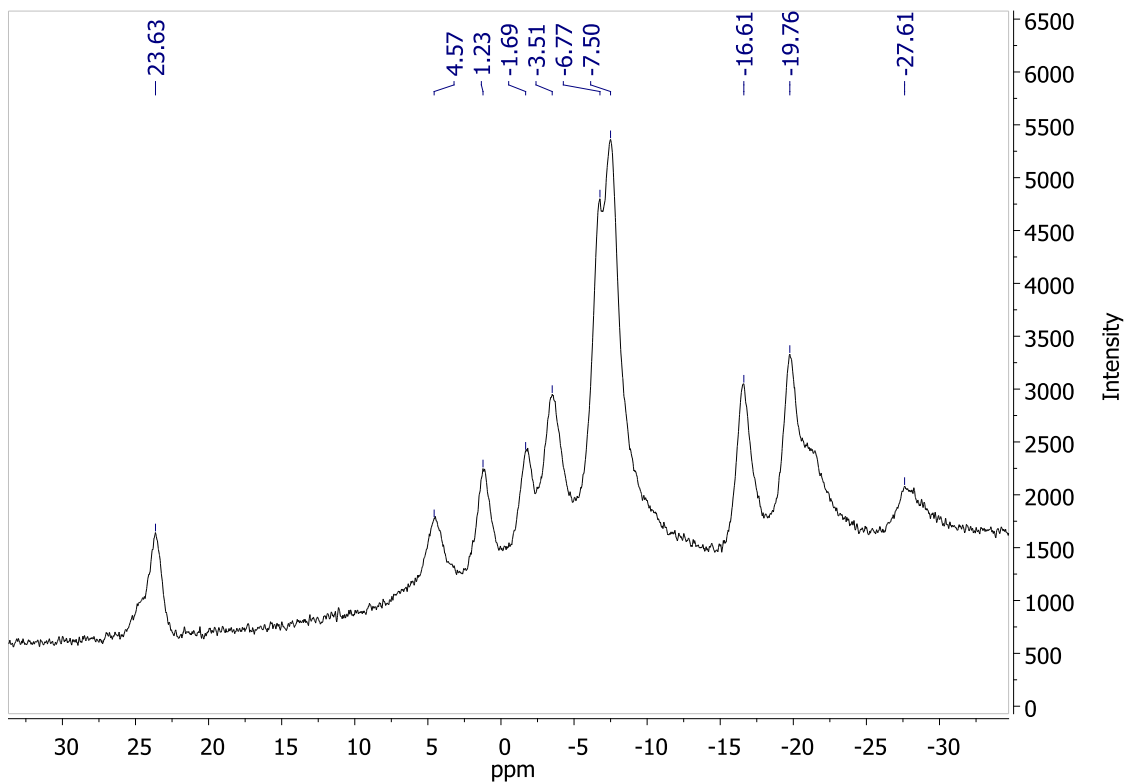
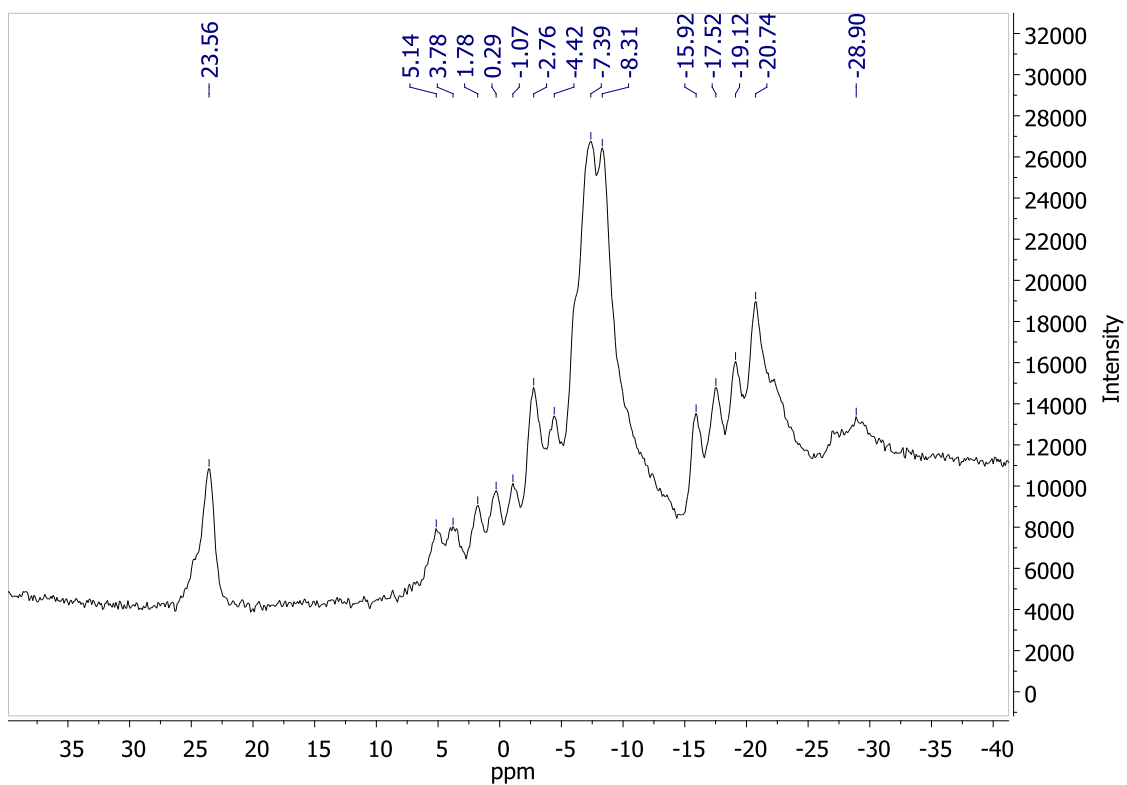


7.1.10. Acetoacetat d'etil homo trialquilat amb cosà dioxanat (10):

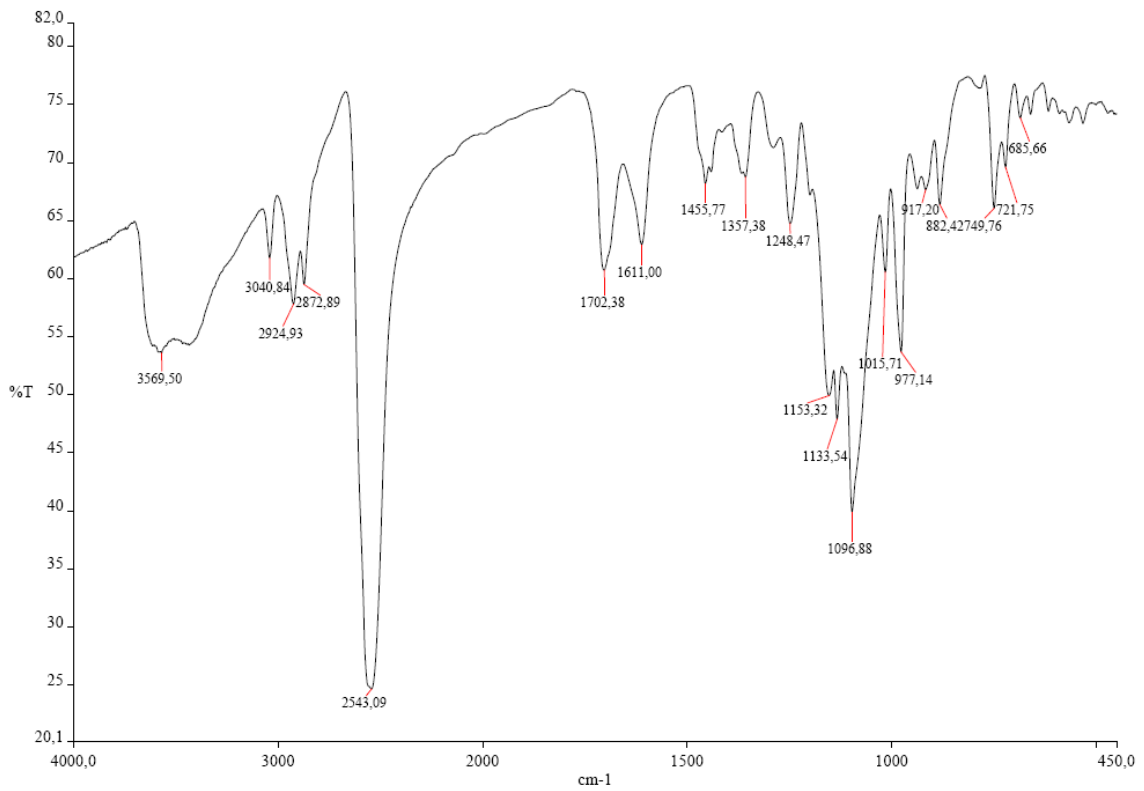
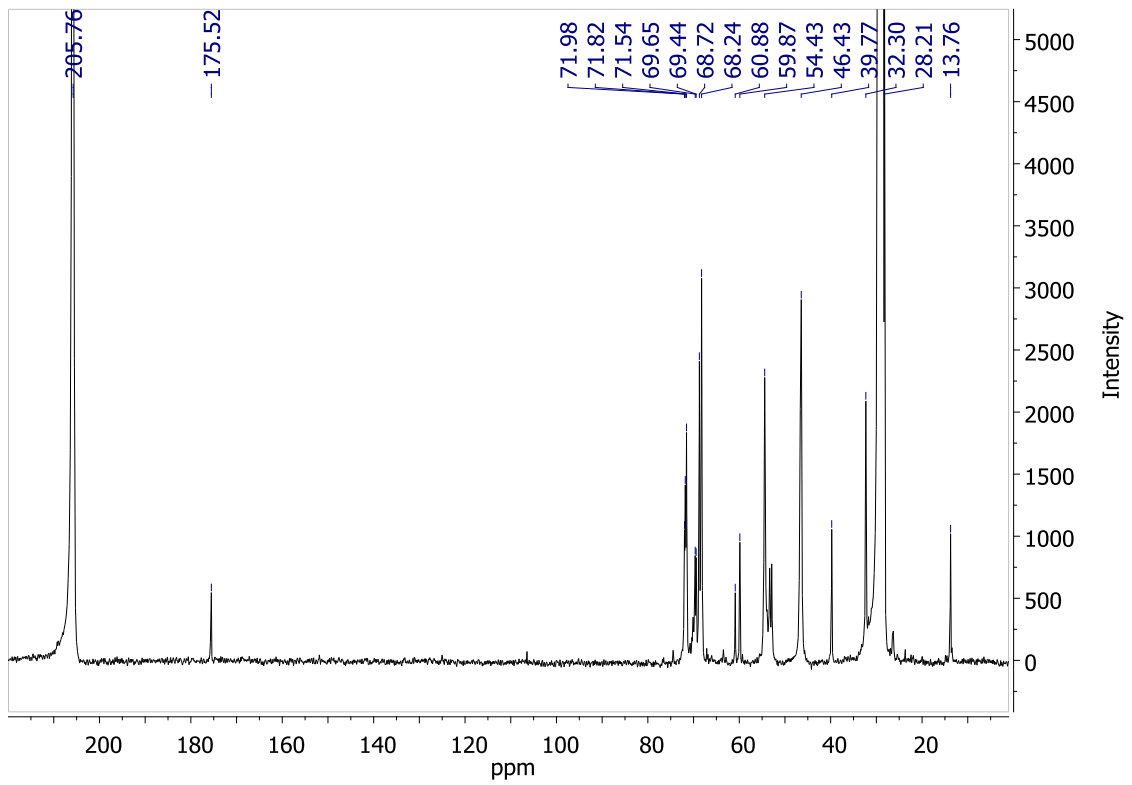
^1H -RMN i $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN



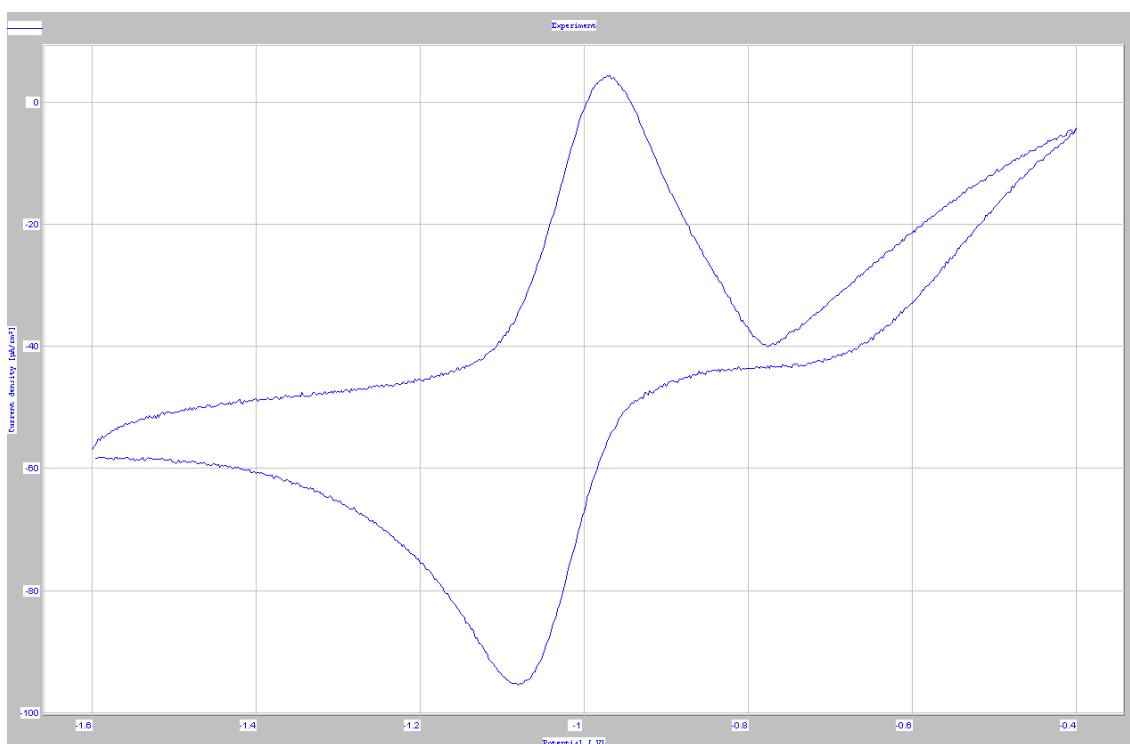
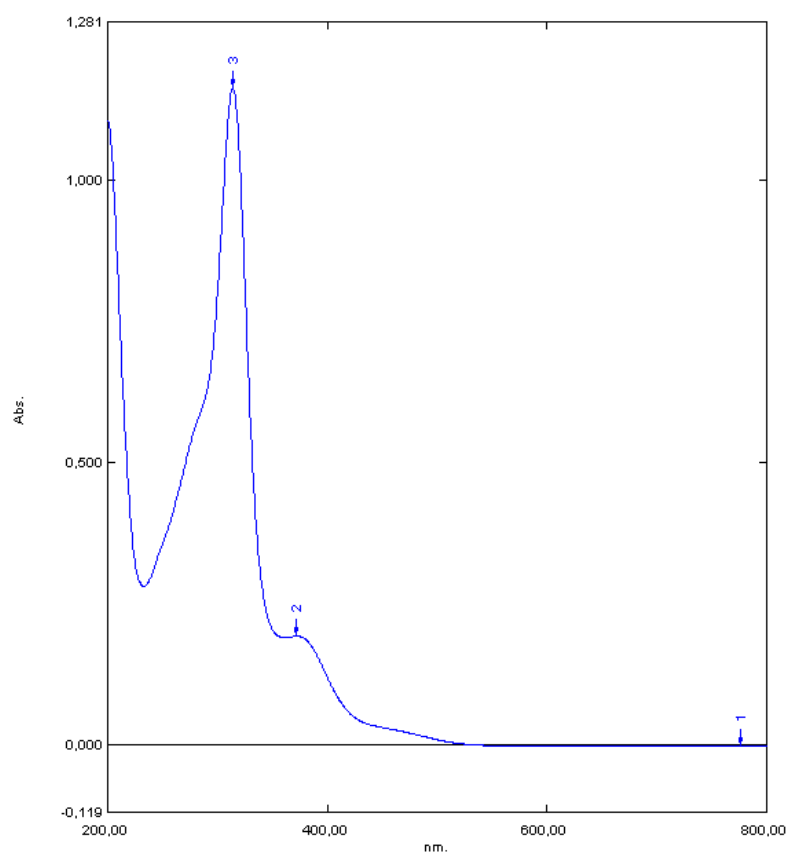
^{11}B -RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN



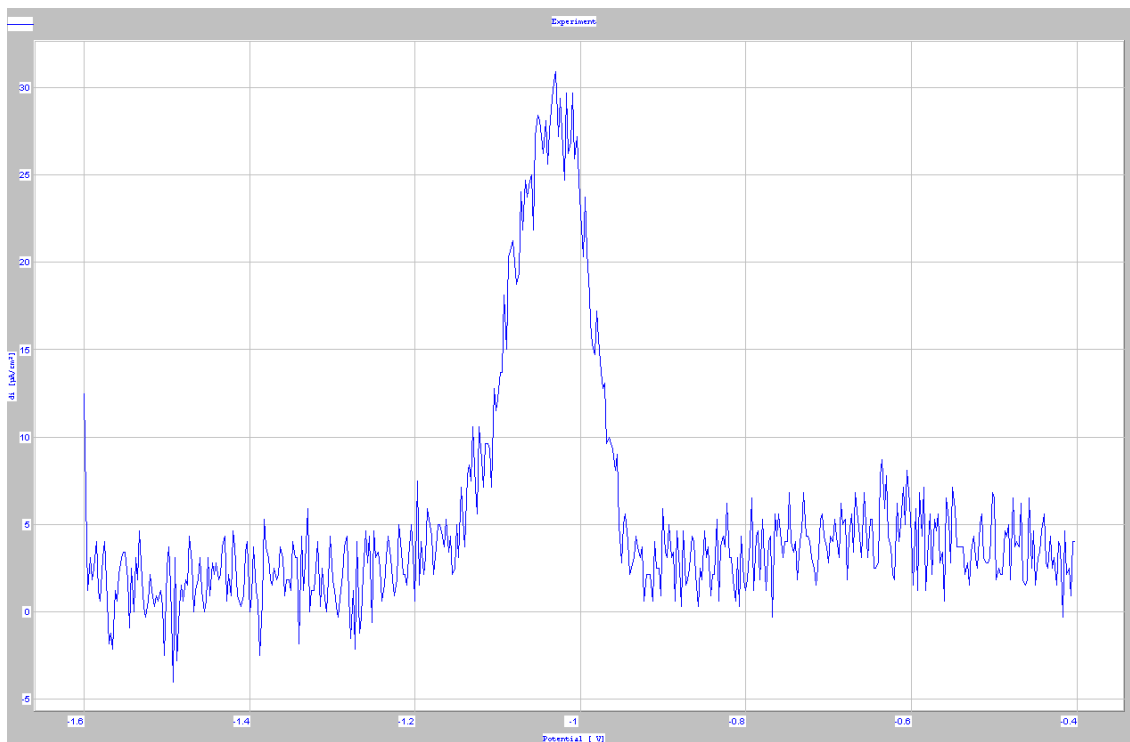
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN i IR



UV/Vis i VC

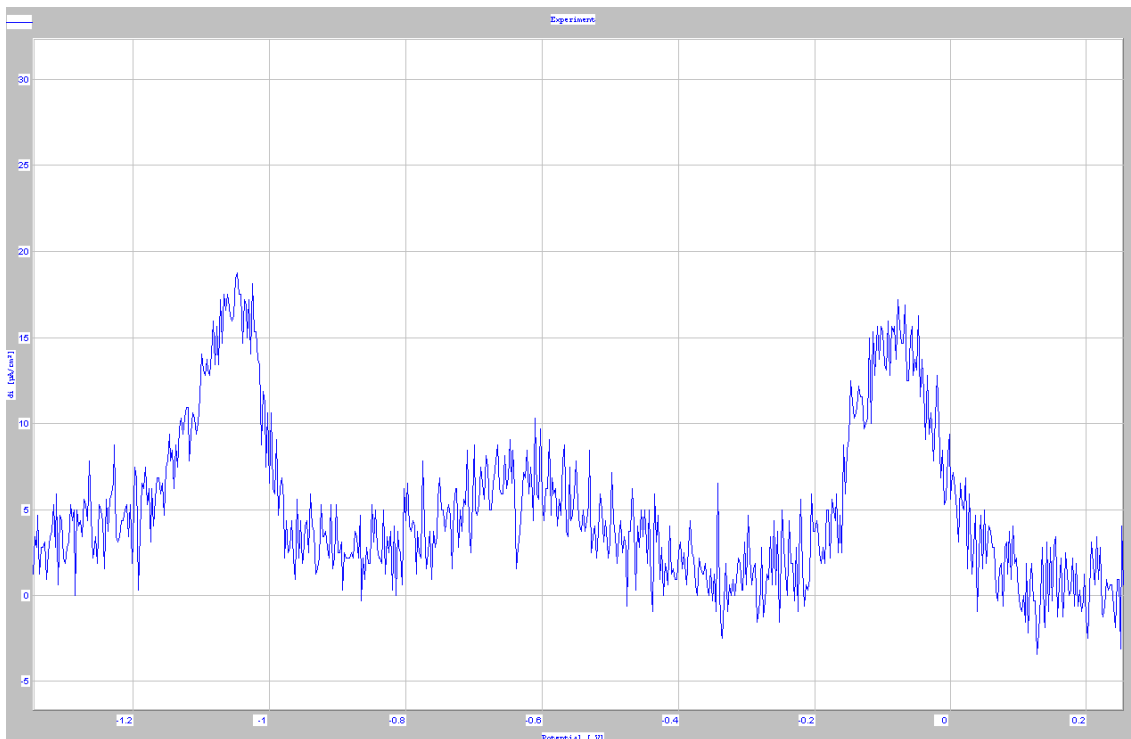
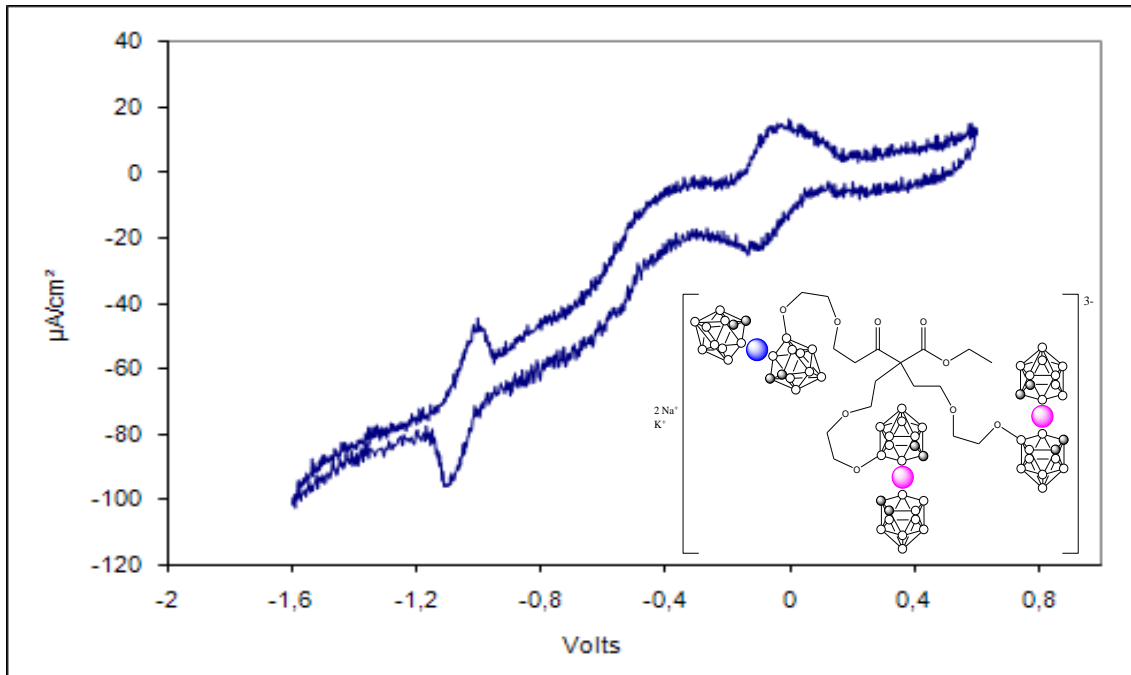


VOQ



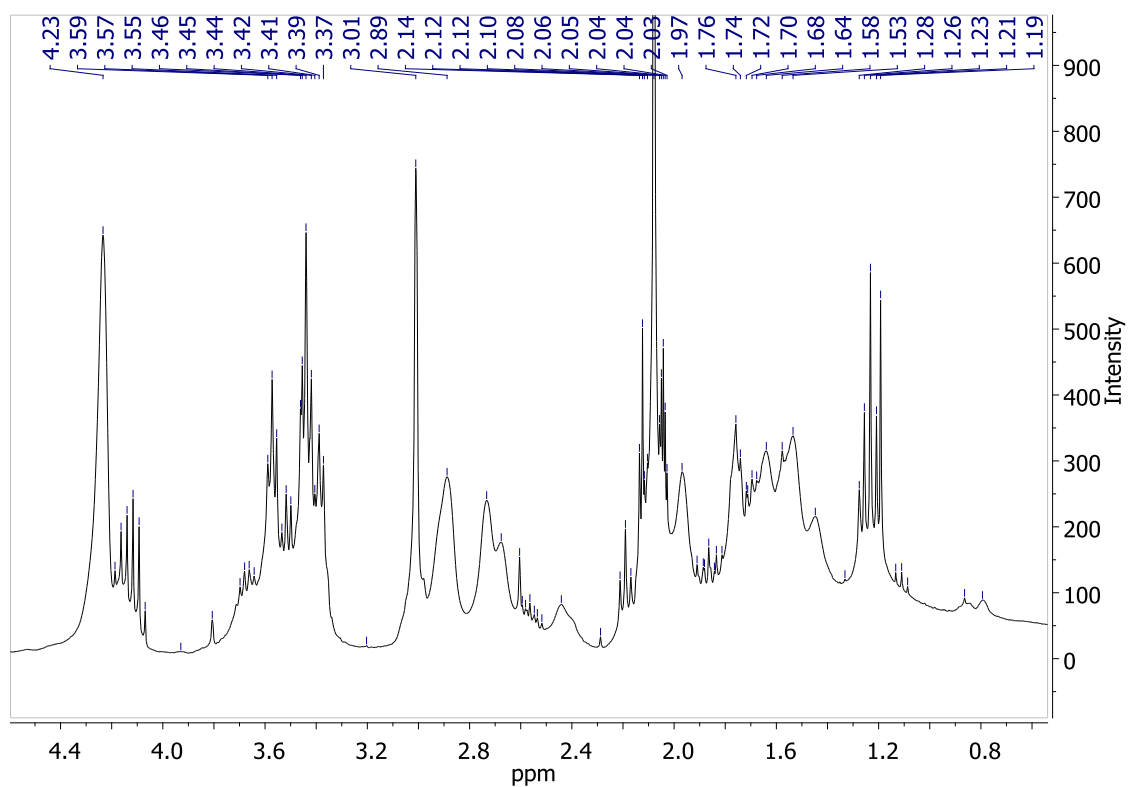
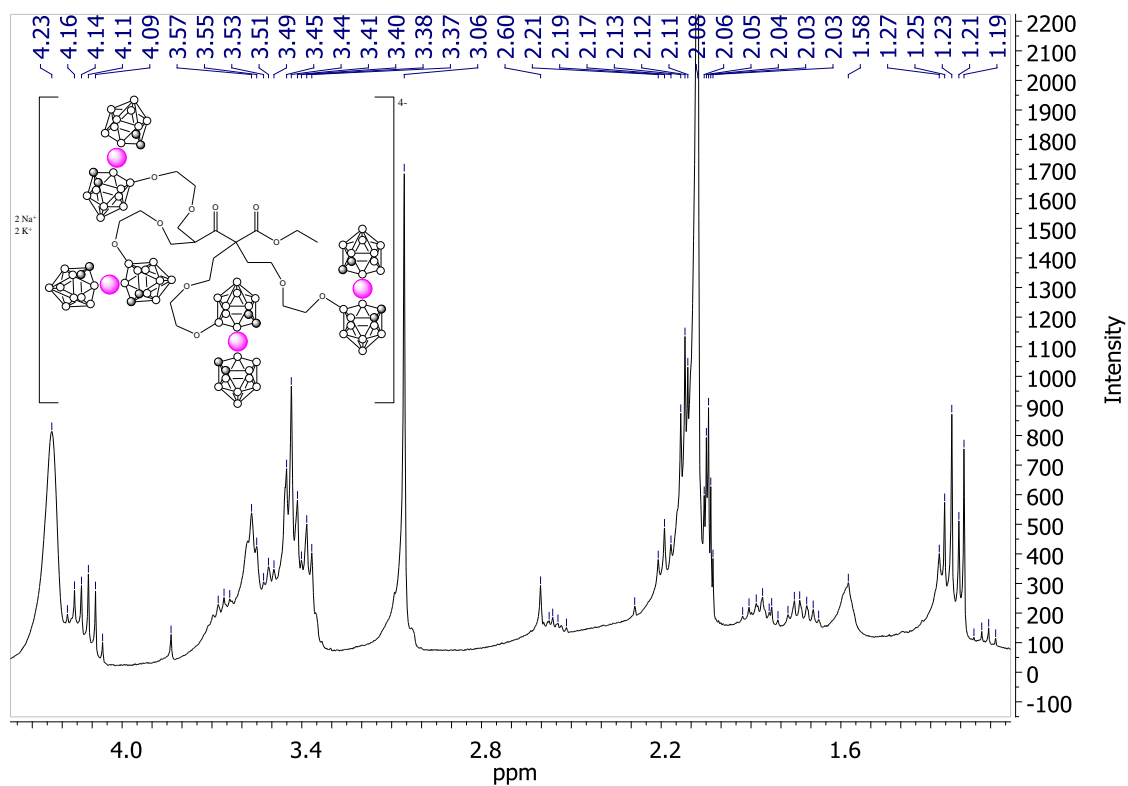
7.1.11. Acetoacetat d'etil hetero trialquilat amb dicosà i monofesà dioxanat (11):

VC i VOQ

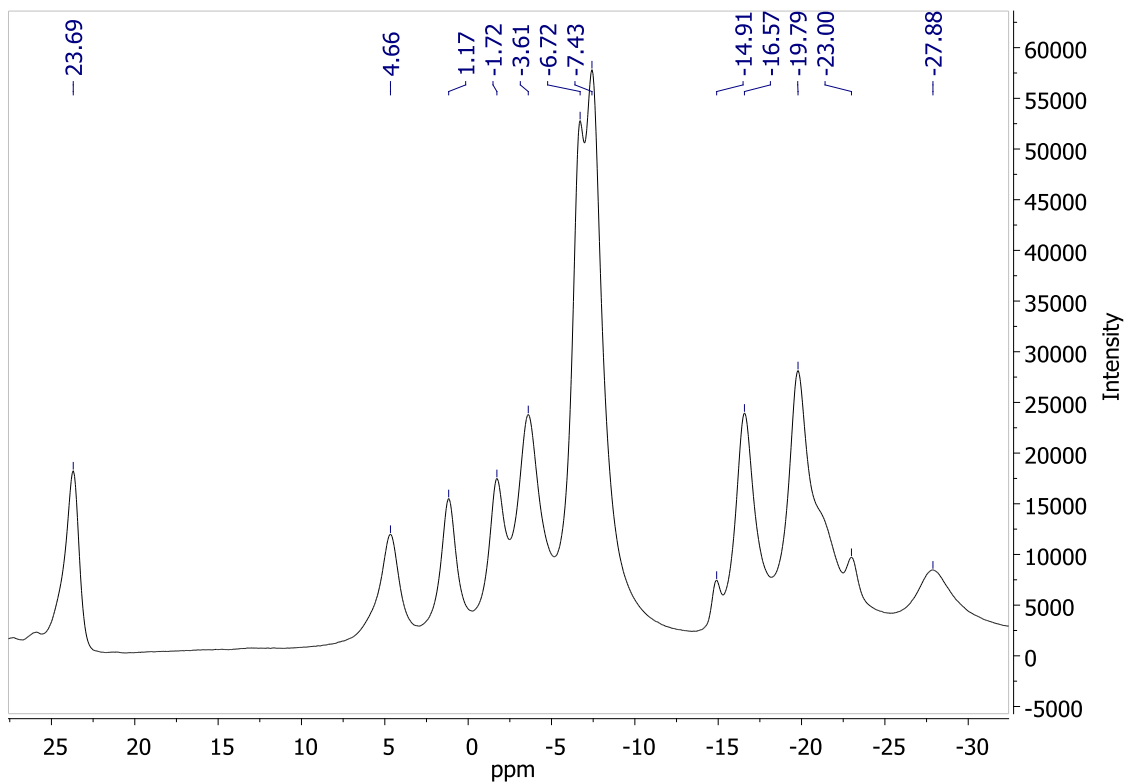
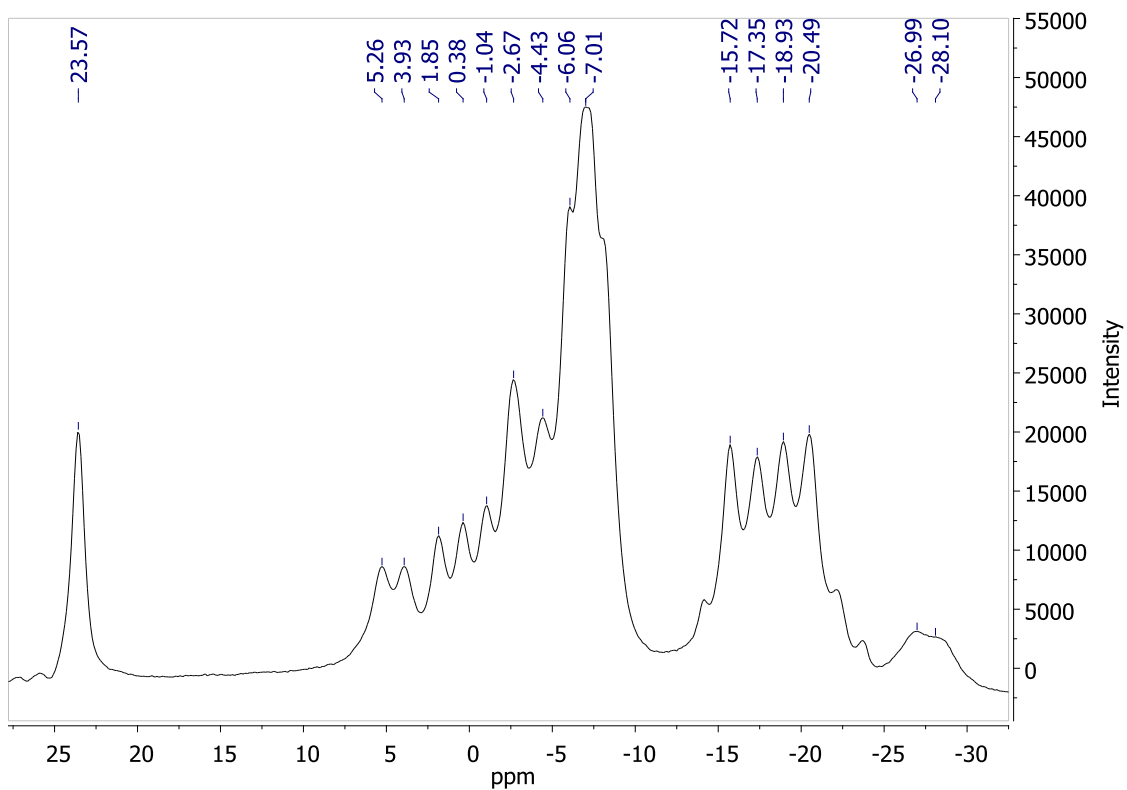


7.1.12. Acetoacetat d'etil homo tetraalquilat amb cosà dioxanat (12):

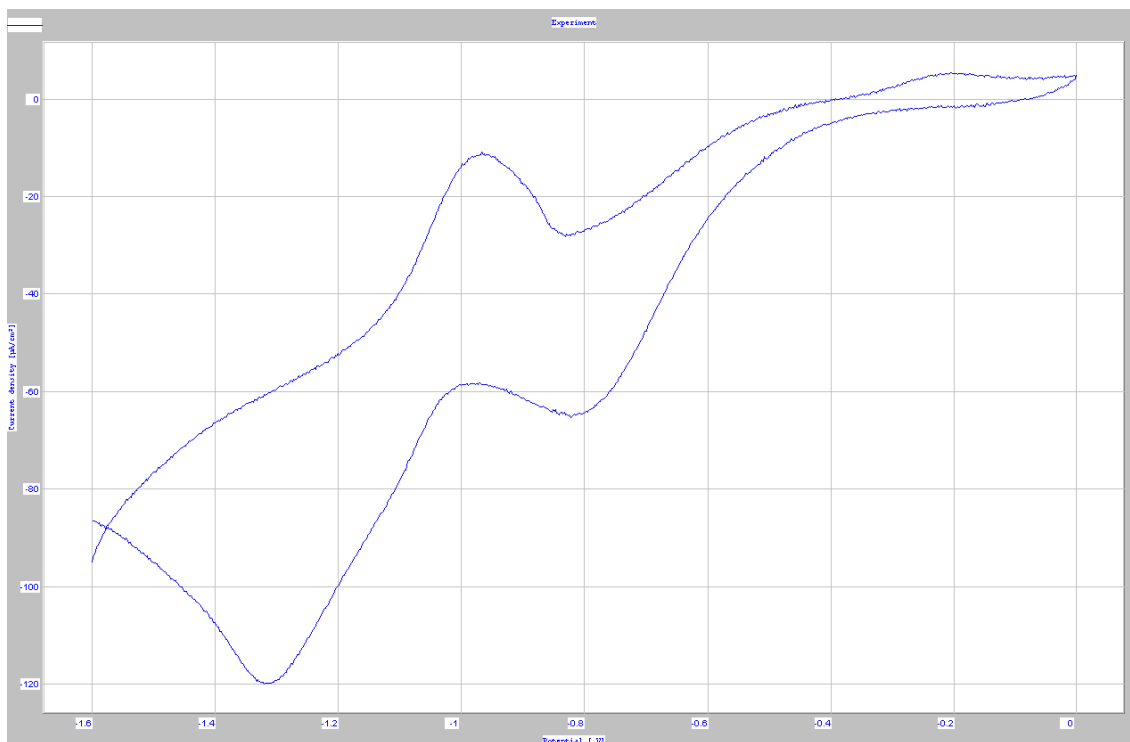
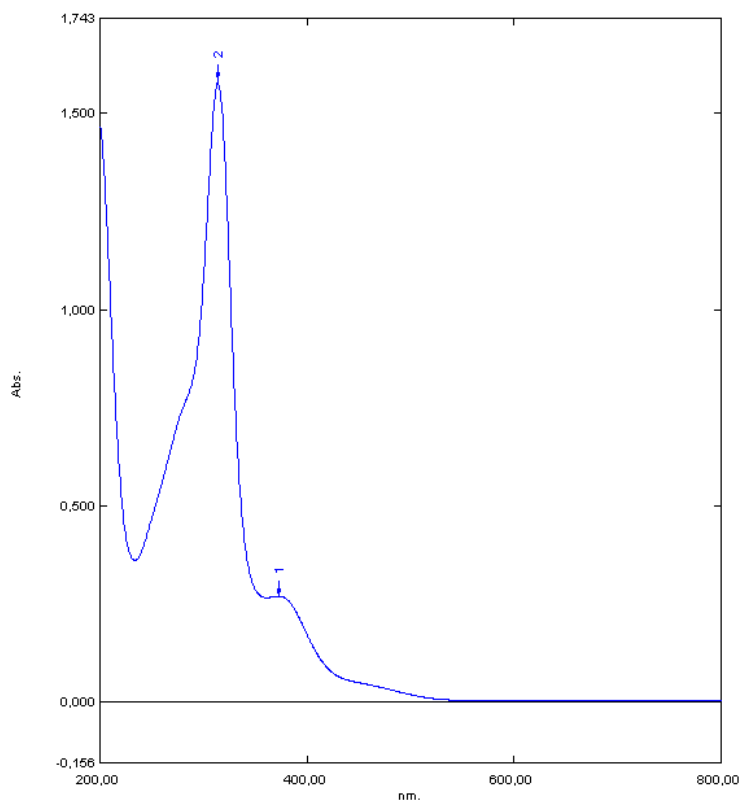
^1H -RMN i $^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ -RMN



^{11}B -RMN i $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN



UV i VC



VOQ

