



UAB
Universitat Autònoma
de Barcelona



DESARROLLO DE UN MÉTODO PARA ACOPLAR ARENOS A METALACARBORANOS

Máster Oficial en Ciencia y Tecnología Químicas
(CiTEQ)

Área de Química Inorgánica

Bellaterra, septiembre de 2011

DIRECTOR

ALUMNO

Francesc Teixidor i Bombardó

Jose M^a Muñoz Martín



Any Internacional de la
QUÍMICA
2011

Memòria presentada per superar el mòdul d'Iniciació a la
Recerca i treball fi de màster corresponent al Màster
Universitari Ciència i tecnologia químiques

Jose M^a Muñoz Martín

Vist i plau del director

Francesc Teixidor i Bombardó

Bellaterra, 1 de setembre de 2011

Este trabajo de investigación está financiado por la Generalitat de Catalunya (2009/SGR/00279) y por el Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2010-16237).

"Il faut faire de la vie un rêve et faire d'un rêve une réalité"

Pierre Curie

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera agradecer este trabajo de máster al Profesor Francesc Teixidor, por la dirección y corrección del mismo, por sus conocimientos como científico y por abrirme las puertas de este grupo. También quisiera agradecerle a la Profesora Clara Viñas su disponibilidad y total entrega por este grupo. A la Dra. Rosario Núñez y al Dr. Pepe Giner por la atención dedicada.

Este trabajo es continuación de un estudio realizado por el doctorando David Olid, a quien quiero agradecer todos los conocimientos de química que me ha aportado. Gracias también por las tutorías y por hacerme de guía en el laboratorio.

Por otro lado, quisiera agradecerle a Jordi Cortés su labor en el laboratorio. Será difícil encontrar otro laboratorio tan bien ordenado. A Ana Fernández por la realización de los espectros de RMN y de MALDI-TOF y a Mireia Rius por la realización de una parte de los espectros de RMN.

Al director de *l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB-CSIC), el Profesor Xavier Obradors, por su acogida en el centro. También gracias a todo el personal que forma parte de este centro sin los cuales, no gozaríamos de esta magnífica organización.

Agradezco al Dr. Joan Suades, profesor de la *Universitat Autònoma de Barcelona* (UAB), por la aceptación de la tutoría de este trabajo de máster.

Respecto a mis compañeros de grupo, quisiera mencionar primeramente a Víctor Sánchez por darme a conocer el grupo, ya que sin él, muy probablemente hoy no estaría aquí. Además quiero agradecerle toda la amistad ofrecida y las largas charlas que tenemos. Te deseo toda la suerte del mundo en esta nueva etapa. Un especial agradecimiento a Ariadna Pepiol, mi compañera de vitrina, de alegrías, de risas, de penas, de música, de pitis... En realidad es poco el tiempo vivido pero sí muy intenso. Gracias por estar siempre ahí, en los buenos y en los malos momentos. Cuesta mucho encontrar personas tan validas y entregadas, me llevo una gran amiga. ¡Siempre podrás contar conmigo! Mucha suerte en tu recta final del doctorado y recuerda que cuando menos piensas, sale el Sol.

También a todos/as mis compañeros/as de laboratorio: a las doctoras Arancha y Flor, por sus grandes consejos tanto a nivel profesional como personal. Gracias por ayudarme a resolver todas mis inquietudes científicas, por las charlas, risas, confesiones y sobre todo, amistad. Se os va a echar mucho de menos "pequeñas". A

Patricia, Albert, Radu, Ana Cioran, Marius Lupu, Ana Daniela, Marius Tarrés, Adnana, Jordi Balagué, Mireia, Noe, Ana Dobrita, Beatriz, Yan y Will. Me he sentido muy querido en este grupo por parte de todos vosotros. Gracias por estar siempre ahí, cuando os he necesitado. En realidad sólo tengo palabras buenas para aportar en estas líneas, pero me gustaría destacar las risas, los cantos y el cariño que me llevo de todos/as vosotros/as.

Seguidamente, quiero agradecer de todo corazón este máster a mis padres y hermano, el cual es un referente de valores y superación. Sin ellos hoy no estaría donde estoy; son las personas que siempre han estado ahí apoyándome, en lo bueno y en lo malo, los que me han dado los medios y los valores para que hoy esté escribiendo estas líneas. Por confiar en mí y llevarme de la mano en este duro viaje, este trabajo va íntegramente dedicado a vosotros. ¡OS QUIERO! A mi cuñada Anna, por sus consejos y apoyo. A mi prima María Lourdes, por ser como es, una persona admirable, ejemplar. Gracias por estar siempre ahí *cosina*. Y porque nunca me olvido de él, a mi abuelo Juan, que en paz descanse. Espero que estés orgulloso de mí.

Por otro lado, me gustaría agradecer este máster a mis grandes amigos: Aida, Clara, Dani, Silvia García y Silvia Torres. Sois mis pilares, los que conocéis todos mis secretos, toda mi vida y de la cual vosotros ocupáis un gran tiempo. Gracias por todo vuestro cariño, amistad, risas, noches de fiesta y apoyo incondicional. ¡Sois los mejores! También a mis muchos compañeros de fiestas y no fiestas, y en especial a Rubén, por estar ahí.

Tampoco querría olvidarme de la voz que me ha acompañado a lo largo de más de 10 años, la cual hace que cambie el *chip*. Y como diría ella, "*Hay imposibles que un día consigues sin darte cuenta*", A. Montero.

Y bien, no quiero acabar sin agradecer a todas aquellas personas que con más o menos suerte me han ayudado y han formado parte de mi vida.

ABREVIATURAS

Cosane: cobalto-bis(dicarballuro)	mmol: milimoles
DCM: Diclorometano	K: grados Kelvin
DCE: Dicloroetano	mg: miligramos
Mesitileno: 1,3,5-trimetilbenceno	mL: mililitros

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

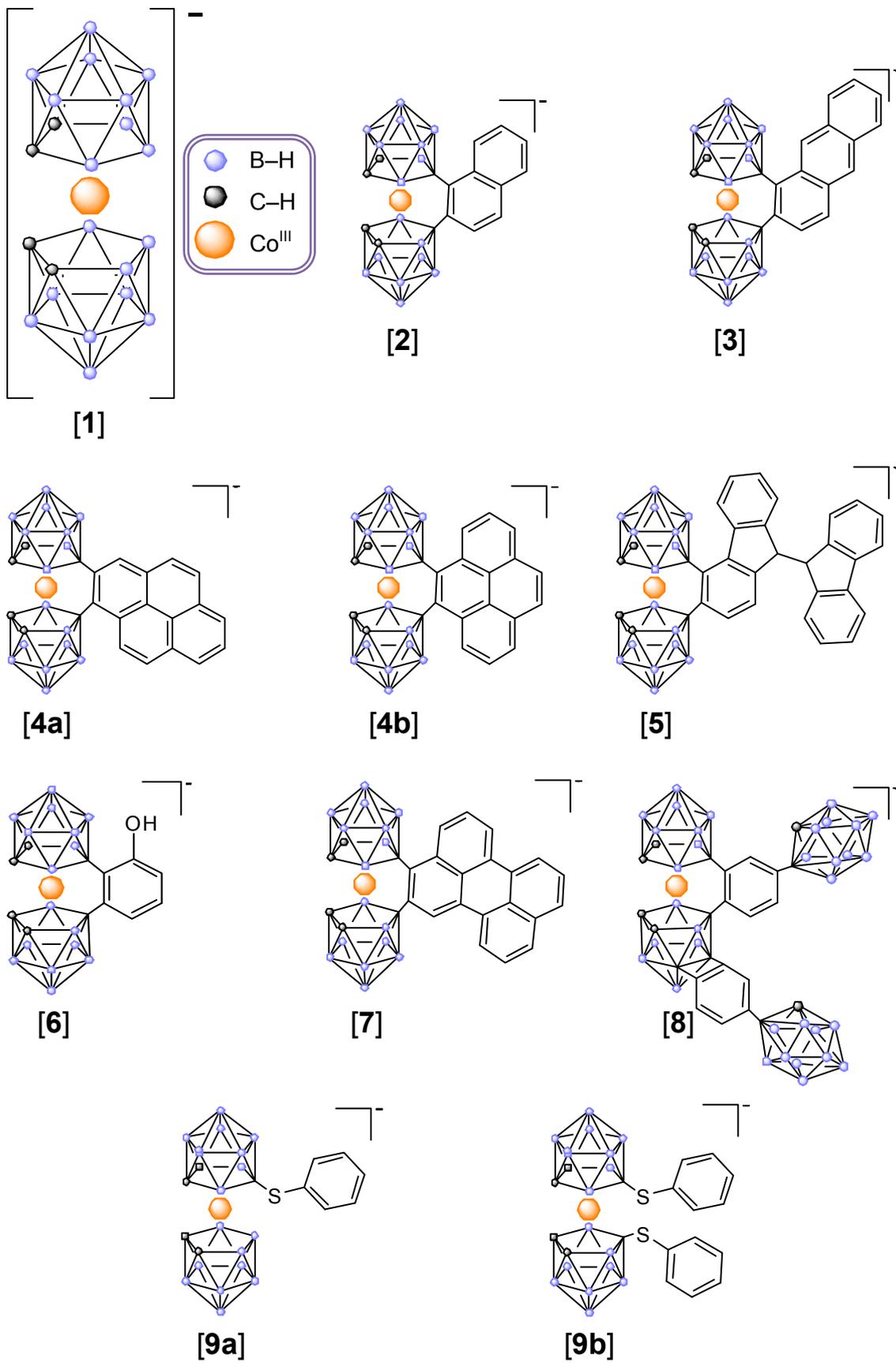
δ : desplazamiento químico	ppm: partes por millón
$^nJ(A,B)$: constante de acoplamiento entre núcleos A y B a n enlaces	Hz: Hercios
I: <i>spin</i> nuclear	s: singlete
C _c : Carbono clúster cosane	d: doblete
B _c : Boro clúster cosane	dd: doble doblete
C _{o-carb} : Carbono clúster 1-C ₆ H ₅ -1,2-closo-C ₂ B ₁₀ H ₁₁	m: multiplete
B _{o-carb} : Boro clúster 1-C ₆ H ₅ -1,2-closo-C ₂ B ₁₀ H ₁₁	(a): ancho
Ar: Aromáticos	CD ₃ COCD ₃ : Acetona deuterada
	TMS: Trimetilsilano
	BF ₃ ·Et ₂ O: Trifluoruro de boro en dietil éter

IR: Infrarrojo

ATR: <i>Attenuated Total Reflection</i>	s: intensa (<i>strong</i>)
ν : frecuencia/vibración de tensión	m: media (<i>medium</i>)
δ : vibración de deformación	w: débil (<i>weak</i>)
	cm: centímetro

MS: Espectrometría de masas (*Mass Spectrometry*)

MALDI-TOF: <i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionization – Time Of Flight</i>	m/z: masa/carga
--	-----------------

FIGURAS

RESUMEN

El uso de metalacarboranos en la síntesis de compuestos aril-cobalto-bis(dicarballuro) ha despertado un nuevo tema de interés y de estudio en el grupo de *Síntesi Inorgànica i Catàlisi* del ICMAB-CSIC. Los metalacarboranos presentan diversas aplicaciones innovadoras como la BNCT (*Boron Neutron Capture Therapy*),¹ el tratamiento de aguas residuales,² actividades catalíticas,³ como agentes dopantes en membranas poliméricas conductoras,^{4a} y como integrantes en sensores potenciométricos,^{4b} entre otros.

El principal objetivo de este trabajo de investigación ha consistido en desarrollar un método de acoplamiento B–C sobre el anión sándwich $[3,3'\text{-Co-(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{]}^-$ para la formación de nuevos derivados aril-cobalto-bis(dicarballuro); éstos se han sintetizado por su posible capacidad fotoactiva.

Este acoplamiento transcurre mediante una reacción de sustitución electrófila aromática ($S_{\text{E}}\text{Ar}$) sobre el anillo aromático o desde la óptica del metalacarborano, mediante una sustitución nucleófila inducida electrofílicamente (EINS). Dicha reacción requiere el uso de un ácido de Lewis como catalizador. El hecho que se haya utilizado AlCl_3 como catalizador, hace que la reacción que se desarrolla en este trabajo recuerde de alguna manera a una reacción de Friedel-Crafts, pese a que la reacción está dirigida a la formación de un enlace B–C mediado por un ácido de Lewis.

El principal problema de las reacciones de Friedel-Crafts es la elevada cantidad de areno que se precisa para llevar a cabo la reacción, debido a que el disolvente empleado puede actuar como fuente de electrófilos. El procedimiento empleado en nuestro caso utiliza el mesitileno como disolvente, el cual posee un gran impedimento estérico y un alto punto de ebullición. De esta manera, se puede realizar esta reacción utilizando entre 1.5 y 10 equivalentes de areno respecto al cobalto-bis(dicarballuro) sin que el disolvente actúe como reactivo.

Se han estudiado y optimizado las condiciones experimentales para que el método sintético que genera el enlace B–C sea lo más universal posible para cualquier tipo de anillo aromático. Se han probado una gran diversidad de anillos aromáticos, desde anillos aromáticos fuertemente activados a los más desactivados, así como anillos aromáticos heterocíclicos.

Finalmente, las condiciones de síntesis extraídas de este estudio son muy satisfactorias para los anillos activados probados y para los anillos débilmente desactivados. En cambio, para los arenos fuertemente desactivados, los rendimientos de la reacción han sido bajos. Por otro lado, las pruebas realizadas sobre los anillos heterocíclicos no han sido exitosas y no se ha producido el acoplamiento B–C.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Contextualización histórica	1
1.2. Boranos, Carboranos y Metalocarboranos	2
1.3. Cobalto-bis(dicarballuro), [1]	3
1.4. Sustitución electrófila aromática, S _E Ar	4
2. OBJETIVOS	6
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	7
3.1. Preparación de compuestos aril-cobalto-bis(dicarballuro)	7
3.2. Optimización de las condiciones de síntesis	8
3.2.1. Acoplamiento B–C sobre anillos activados	11
3.2.2. Acoplamiento B–C sobre anillos desactivados	18
3.2.3. Acoplamiento B–C sobre anillos heterocíclicos	20
4. CONCLUSIONES	22
5. PARTE EXPERIMENTAL	23
5.1. Técnicas experimentales e instrumental utilizado	23
5.2. Reactivos y Disolventes utilizados	24
5.3. Caracterización de los compuestos de Boro de partida	24
5.4. Síntesis y caracterización de compuestos aril-cobalto-bis(dicarballuro)	25
6. BIBLIOGRAFÍA	32
7. ANEXO	I

1. INTRODUCCIÓN:

El boro es el primer elemento del grupo 13 de la tabla periódica. Dentro de este grupo, el boro es el único que está clasificado como no metal, ya que es un semimetal. Sin embargo, en base a la extensa química de sus oxoaniones y sus hidruros, es igualmente válido considerarlo como no metal, debido a su gran tendencia a formar compuestos moleculares covalentes.

El boro elemental es un sólido oscuro, muy duro y semiconductor. Además, es muy inerte frente al oxígeno, la humedad y los medios ácidos. Es un elemento electrodeficiente, es decir, posee más orbitales atómicos que electrones tiene para enlazar, por lo que busca solventar este problema adquiriendo estructuras alotrópicas. Los elementos en esta situación suelen adoptar enlaces metálicos, pero debido a su pequeño tamaño y a sus altas energías de ionización, se enlaza de manera covalente. Su estructura alotrópica más común es el dodecaborano.

Por lo tanto, la naturaleza química del boro es influenciada principalmente por su pequeño tamaño y sus altas energías de ionización. Si esto se une a la similitud de electronegatividad que tiene con el C y el H, el resultado es una extensa e inusual química covalente, frontera entre Química Orgánica y Química Inorgánica.

1.1. Contextualización histórica:

Los compuestos de boro (del árabe *buraq* y éste del persa *burah*) y su uso se extienden desde las civilizaciones antiguas como la egipcia, la romana y la china. Ya en el antiguo Egipto se utilizaba natrón para las momificaciones, mineral que contenía boratos y otras sales comunes. En China se utilizaban cristales de bórax hacia el 300 a.C. y en la antigua Roma se utilizaron compuestos de boro para la fabricación de cristal. El boro puro fue aislado por primera vez por el químico norte-americano W. Weintraub en 1909.⁵

El interés por la química del boro a nivel práctico surgió cuando en 1912 el científico alemán Alfred Stock⁶ publicó el primer artículo sobre los hidruros de boro, sin embargo, había descubierto los boranos unos años antes, en 1909. A mitades del siglo XX, tanto el ejército de los EEUU como el de la antigua URSS invirtieron mucho capital en la síntesis de nuevos compuestos de boro, como el gas diborano (B_2H_6), el líquido pentaborano (B_5H_9) o el sólido decaborano ($B_{10}H_{14}$), con el fin de poder utilizar sus propiedades energéticas para combustibles. Finalmente esta aplicación no prosperó, pero sí que sirvió para asentar unas bases sólidas sobre el conocimiento de este tipo

de compuestos.⁷ Después de muchos años de estudios, en 1943 Longuet-Higgins formuló el enlace puente B–H–B tricéntrico a dos electrones ($3c-2e^-$), hecho que supuso explicar la estructura electrónica de los compuestos simples de boro e hidrogeno (como el B_2H_6).⁸ Gracias a William N. Lipscomb se pudieron solventar grandes incógnitas sobre las estructuras de los boranos; esto lo hizo merecedor del Premio Nobel en 1976.⁹ Sólo tres años más tarde, en 1979, Herbert C. Brown recibió el Premio Nobel por sus estudios sobre los organoboranos.¹⁰

1.2. Boranos, Carboranos y Metalocarboranos:

El borano más simple conocido es el BH_3 en forma gas, pero éste dimeriza rápidamente a B_2H_6 . Los boranos de más de 5 átomos de boro forman clústeres poliédricos de caras triangulares, donde cada vértice está ocupado por una unidad B–H (Figura 1.1).¹¹ Cuando se sustituye alguna unidad de boro por otro elemento, se generan unos nuevos compuestos llamados heteroboranos,¹² de entre los que se pueden destacar los carboranos, los cuales contienen uno o más átomos de carbono en su estructura.

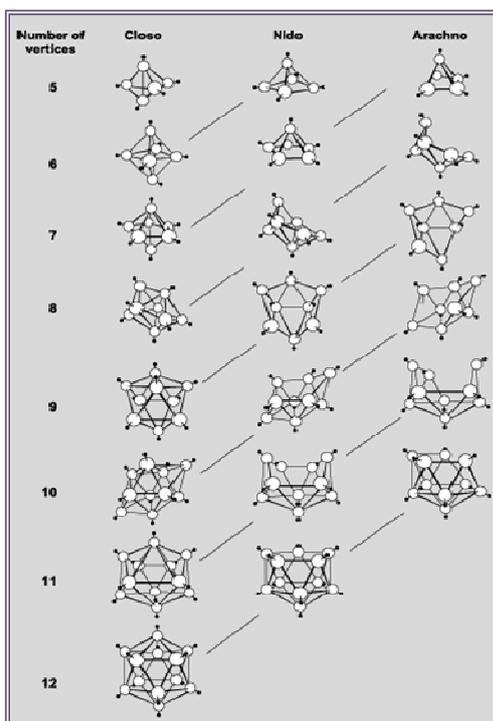
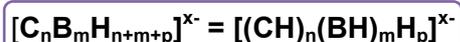


Figura 1.1. Estructura de los clústeres de boro.

La formula empírica de estos compuestos es:



n: número de átomos de carbono en el clúster.

m: número de átomos de boro en el clúster.

p: número de átomos de hidrogeno pontales.

x: carga del clúster.

Los clústeres de boranos y carboranos cumplen unos requisitos electrónicos, los cuales fueron estudiados por Wade, Rudolph, Mingos y Williams^{11,13} y que son conocidos como **Las reglas de Wade**.¹⁴ Gracias a ellas, se puede predecir tanto la estructura tridimensional del clúster como el número de electrones esqueletales del mismo.

Dichas reglas describen tanto el tipo de clúster como el número de electrones que se deslocalizan en éste; así, si el clúster es cerrado se denomina *closso* ($2n+2$ electrones, donde n es el número de vértices del clúster), si es abierto debido a la

eliminación de uno de los vértices se denomina *nido* ($2n+4$ electrones) y si se han eliminado dos vértices es *arachno* ($2n+6$ electrones). En el año 1976, R. W. Rudolph descubrió otro grupo de boranos llamados *hypo-boranos*, que para formarse requiere de $2n+8$ electrones y de la pérdida de tres vértices del correspondiente *closo*.¹⁵

Entre todos los compuestos de boro que existen se destaca, por su estabilidad térmica y su resistencia química, el carborano, clúster icosaédrico que contiene dos de los vértices ocupados por carbonos. Éste, de fórmula molecular $C_2B_{10}H_{12}$, tiene tres isómeros en los que los átomos de carbono ocupan posiciones diferentes: 1,2-*orto*-carborano, 1,7-*meta*-carborano y 1,12-*para*-carborano.

Si se degrada un clúster *closo* $C_2B_{10}H_{12}$ arrancando el boro más próximo a los dos carbonos y se desprotona, se obtiene el anión dicarballuro ($[7,8\text{-}nido\text{-}C_2B_9H_{11}]^{2-}$).¹⁶ Aprovechando la similitud de este anión con el anión ciclopentadienuro (Figura 1.2), Hawthorne y colaboradores sintetizaron en 1965 el primer metalocarborano, clúster de boro, carbono e hidrógeno que contiene un metal en su estructura.

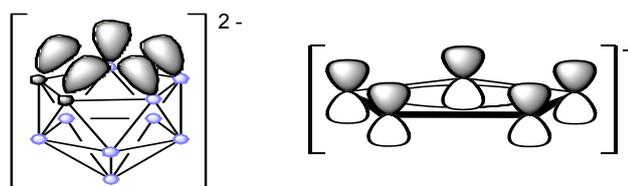


Figura 1.2. Similitud entre las estructuras del anión dicarballuro (izquierda) y del anión ciclopentadienuro (derecha).

Este primer metalocarborano sintetizado contenía un ión hierro(III) coordinado a dos aniones dicarballuro ($[Fe(C_2B_9H_{11})_2]^-$),¹⁷ estructura que recuerda a la del ferroceno. Unos meses más tarde, los mismos autores publicaron un complejo análogo al anterior pero con el ión cobalto(III) como metal, obteniéndose así el anión cobalto-bis(dicarballuro), $[3,3'\text{-Co-(1,2-C}_2B_9H_{11})_2]^-$, nombrado en el argot de la química de los boranos como *cosane*, **[1]**.¹⁸

1.3. Cobalto-bis(dicarballuro), **[1]**:

El presente apartado se centrará en la química del *cosane*, debido a que ha sido éste el compuesto de partida en todas las reacciones que se han realizado en este trabajo de investigación.

Éste es un compuesto que contiene un átomo de cobalto central en estado de oxidación III, unido η^5 a dos ligandos dicarballuro, formándose así una estructura tipo sándwich monoaniónica, debido a que cada uno de los dicarballuros contiene dos cargas negativas. La carga negativa está deslocalizada por toda la molécula, por lo que es un anión de baja densidad de carga. En la Figura 1.3 se muestra la estructura del compuesto **[1]**¹⁹ con la numeración de los vértices presente en la IUPAC.

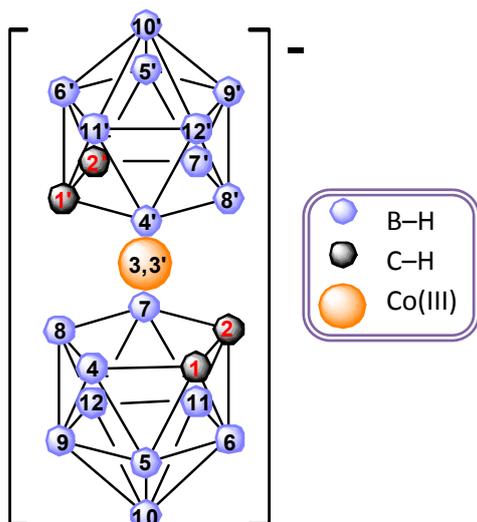


Figura 1.3. Estructura del $[3,3'\text{-Co-(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$. [1].

El cosane presenta dos grupos bien diferenciados en cuanto a reactividad se refiere. Por un lado, se encuentran los vértices C–H y por otro lado, los vértices B–H; este trabajo se centrará en el estudio de la reactividad de los vértices B–H. El hecho que el clúster sea un heteroborano, en concreto un carborano, hace que la reactividad de los diferentes vértices B–H sea diferente. Los más reactivos son aquellos que tienen una mayor densidad de

carga negativa, es decir, los que están más alejados de los vértices de carbono. Estas posiciones son las 8, 9 y 12 y, por tanto, son los puntos preferentes de ataque electrófilo.²⁰ Así, se conocen derivados clorados,^{21,22} bromados^{21,22,23} y yodados^{21,24} del cosane en las posiciones 8- (monosustituido), 8,8'- (disustituido) y 8,8',9,9',12,12'- (hexasustituido). Los derivados clorados son más estables que su precursor, el cobalto-bis(dicarballuro).

Por otro lado, se sabe que una de las características de la química del cosane es la posibilidad de formar derivados con puente entre los átomos de boro 8 y 8'. De esta manera, por tratamiento de cobalto-bis(dicarballuro) con benceno, se obtiene una especie con un puente benceno entre las dos cajas de carborano (ver Figura 1.4).²⁵ A este tipo de puente comúnmente se le denomina pinzamiento.

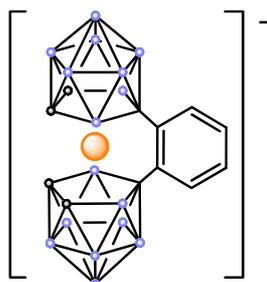


Figura 1.4. Estructura del $[8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2''-C}_6\text{H}_4\text{)-3,3'\text{-Co-(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$.

1.4. Sustitución electrófila aromática, S_{EAr} :

De acuerdo con los criterios de Hückel para la aromaticidad, una molécula para ser aromática debe ser cíclica, conjugada (esto es, ser casi plana y tener un orbital p en cada carbono) y tener $4n+2$ electrones π , donde n es un número entero.²⁶

La reacción más común de los compuestos aromáticos es la sustitución electrófila aromática (S_{EAr}). En ésta, un electrófilo reacciona con un anillo aromático y sustituye a uno de los hidrógenos. La reacción es característica para todos los anillos aromáticos, no sólo benceno y bencenos sustituidos; de hecho, la habilidad de un compuesto para experimentar la sustitución electrófila es una buena prueba de la aromaticidad. Pueden introducirse varios tipos de sustituyentes diferentes en un anillo aromático a través de las reacciones de sustitución electrófila.^{27,28}

El mecanismo de la S_{EAr} transcurre en dos etapas, tal y como muestra la Figura 1.5.

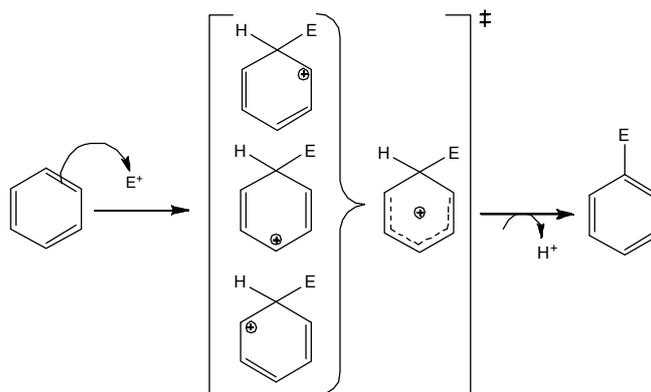


Figura 1.5. Mecanismo de la reacción de sustitución aromática electrofílica (S_{EAr}).

En la primera etapa del mecanismo se produce una adición en la que el electrófilo interacciona con un par de electrones del sistema aromático, que en el caso más simple, es el benceno. Esta etapa requiere, en general, de una activación, por lo que debe ser catalizada con un ácido de Lewis. Esta adición conduce a la formación de un intermedio de Wheland, que es un carbocatión inestable debido a la presencia de una carga positiva sobre la molécula y la pérdida de la aromaticidad. Sin embargo, esta inestabilidad es compensada por la deslocalización de la carga positiva por resonancia.

En la segunda etapa, la base conjugada del ácido de Lewis arranca el protón del carbono que contiene el electrófilo, por lo que el par de electrones del enlace C–H vuelve al sistema π , recuperándose nuevamente la aromaticidad del anillo.

En este trabajo de investigación, en concreto, los puntos electrófilos que interaccionan con el anillo aromático generalmente son los boros 8 y 8' del anión cobalto-bis(dicarballuro). De esta manera, se genera la formación de dos enlaces B–C, por lo que el anillo aromático actúa de puente (se pinza) entre los dos clústeres del compuesto [1].²⁵

2. OBJETIVOS:

- Desarrollar un método de acoplamiento B–C sobre el $\text{Cs}[3,3'\text{-Co}-(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ para la formación de nuevos derivados aril-cobalto-bis(dicarballuro).
- Optimización y estudio de las condiciones experimentales para que el método sintético que genere el enlace B–C sea aplicable para cualquier tipo de anillo aromático.
- Síntesis y caracterización de nuevos productos aril-cobalto-bis(dicarballuro).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Tal y como se ha indicado en el apartado de los objetivos de este trabajo de investigación, el principal propósito ha consistido en forzar un acoplamiento B–C mediado por un ácido de Lewis. Aunque el tipo de acoplamiento es distinto (B–C en vez de C–C) y el origen del electrófilo también (B–H en vez de R–X o RC(O)–X), así como el disolvente empleado (mesitileno en vez de DCM, DCE o uno de los propios reactivos), el hecho que se haya utilizado AlCl_3 como catalizador hace que la reacción desarrollada en este trabajo recuerde de alguna manera a una reacción de Friedel-Crafts. Es, sin embargo, una reacción dirigida a la formación de un acoplamiento B–C mediante un ácido de Lewis. En Inglés la llamaríamos *Lewis acid mediated B–C cross coupling*. La formación del enlace B–C se ha realizado sobre el anión sándwich $\text{Cs}[3,3'\text{-Co-(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$, $\text{Cs}[1]$, el cual es electroactivo y tiene una estructura semejante al cobaltoceno.²⁹ Los primeros pasos de esta investigación se habían llevado a cabo por el doctorando David Olid, que demostró que tal reacción podía ser factible. La tarea de la presente investigación consiste en poner a punto un método sintético con el que la formación del enlace B–C sea lo más universal posible para cualquier tipo de anillo aromático. Debido a la diversidad de tipos de compuestos aromáticos que se han probado y sus diferentes reactividades, la formación del enlace B–C se dividirá en tres apartados: sobre anillos activados, sobre anillos desactivados y sobre anillos heterocíclicos.³⁰

3.1. Preparación de compuestos aril-cobalto-bis(dicarballuro):

En este apartado se discutirá el estudio de la síntesis de nuevos compuestos aril-cobalto-bis(dicarballuro). La síntesis de estos compuestos se ha llevado a cabo mediante una reacción de sustitución electrófila aromática ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$) sobre el anillo aromático o desde la óptica del metalacarborano, es una reacción de sustitución nucleófila inducida electrofílicamente (EINS).

Como ya se ha mencionado anteriormente, sobre los grupos B–H que se encuentran en los vértices 8 y 8' del cosane es donde existe la mayor densidad electrónica. De esta manera, un electrófilo o ácido de Lewis, como el AlCl_3 , interacciona con este grupo B–H, generándose un aducto. También puede considerarse que se ha generado un enlace tricéntrico a dos electrones. La eliminación de la unidad $[\text{Cl}_3\text{AlH}]^-$ deja al descubierto un B^+ que es susceptible de un ataque nucleófilo. Si el nucleófilo es un anillo aromático, se obtiene un aril-cobalto-bis(dicarballuro). El mecanismo propuesto se puede observar en la Figura 3.1.

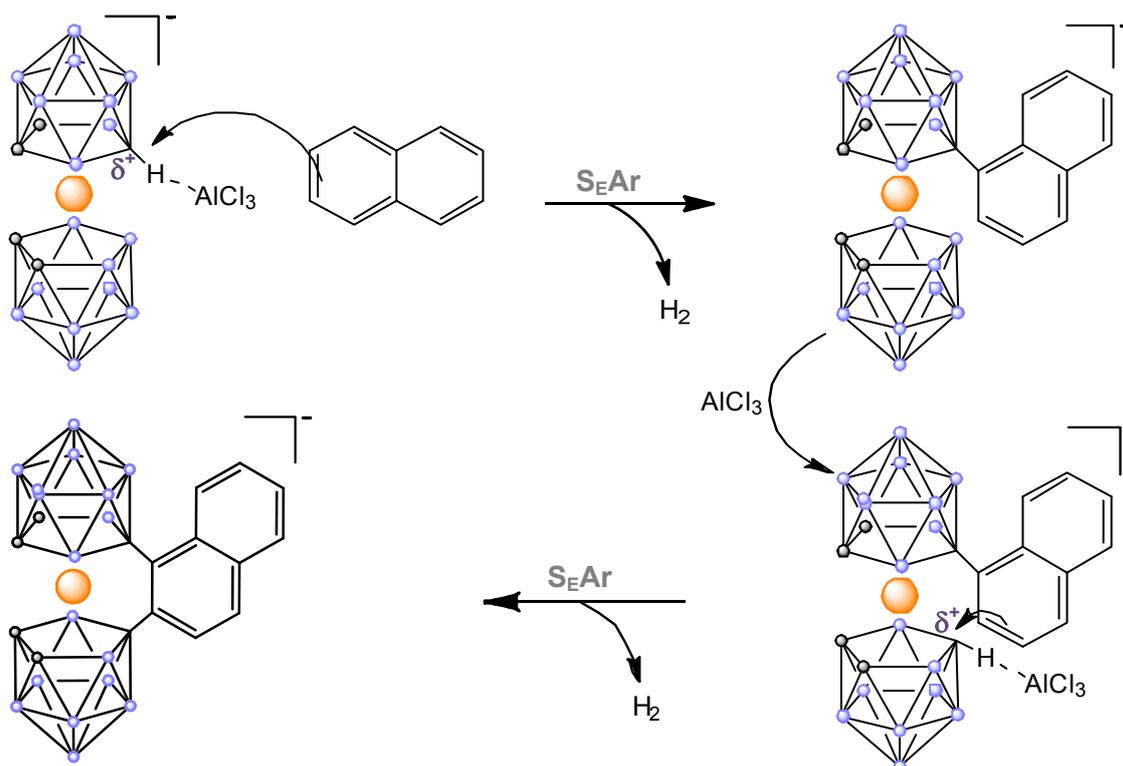


Figura 3.1. Ejemplo de mecanismo para la formación del enlace B-C. En este caso se observa el ataque del naftaleno sobre el cosano para la obtención del compuesto NMe₄[2].

El principal problema de este tipo de reacciones es la elevada cantidad de areno que se precisa para llevar a cabo la reacción. Los disolventes R-X empleados en la reacción pueden actuar como fuentes de electrófilos y, de esta manera, insertarse el grupo -R en el anillo aromático. En general, en las reacciones de Friedel-Crafts se utiliza una cantidad muy elevada de areno para que actúe al mismo tiempo como reactivo y como disolvente. A parte de la gran cantidad de areno requerida, la temperatura también es un factor limitante, especialmente con arenos que tengan una temperatura de fusión elevada. El procedimiento empleado en nuestro caso utiliza el mesitileno como disolvente. Éste, posee un gran impedimento estérico y un alto punto de ebullición. De esta manera, se puede realizar esta reacción utilizando entre 1.5 y 10 equivalentes de areno respecto al cosano sin que el disolvente actúe como reactivo.

3.2. Optimización de las condiciones de síntesis:

En primer lugar, se realizó la síntesis a temperatura ambiente probando como arenos el naftaleno y el antraceno (en 2.5 equivalentes). Se añadió 1 equivalente de AlCl₃ y 3 mL de disolvente y se dejó reaccionar durante 24h bajo flujo constante de N₂. Se pudo observar que a temperatura ambiente se producía únicamente la cloración del

cosane en vez del acoplamiento B–C. La cloración se genera debido al AlCl_3 que hay en el medio de reacción. Cuando el ácido de Lewis extrae uno de los hidruros (B–H) del cosane, a temperatura ambiente es más favorable que uno de los cloruros de éste actúe como nucleófilo y ataque sobre el boro empobrecido en electrones. En el MALDI-TOF-MS de la Figura 3.2 se pueden observar los picos pertenecientes a los diferentes productos clorados formados.

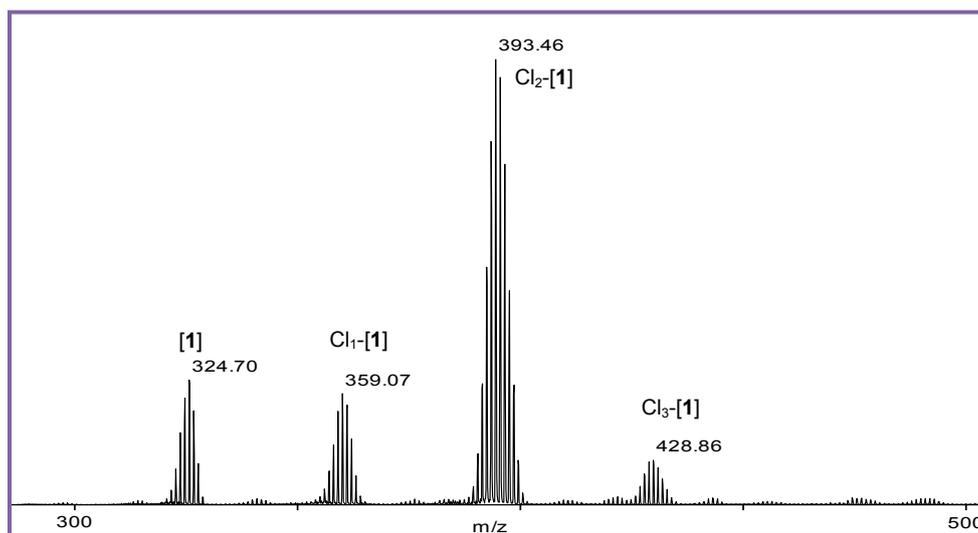


Figura 3.2. MALDI-TOF-MS de la reacción a temperatura ambiente entre Cs[1] y naftaleno.

Se pudo solventar el problema de las cloraciones realizando la reacción a reflujo (150°C) bajo flujo constante de N_2 . Subiendo la temperatura, conseguimos superar la energía de activación necesaria para realizar la $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$. Posteriormente, se modificó el factor tiempo, pudiendo obtener la total conversión de ambos arenos en tan sólo 4h.

También se intentó la reacción dejando el sistema cerrado con un globo lleno de N_2 . En este caso, se observó que se producían cloraciones debido a que se genera HCl en la reacción. A raíz de esta observación, se decidió seguir haciendo la reacción bajo flujo constante de N_2 ya que, de esta manera, el HCl puede ser evacuado del sistema.

Otro parámetro por determinar era el número de equivalentes de areno que se necesitaban para realizar con éxito la reacción. Éste ha sido un factor variante que se ha ido modificando en función de los resultados obtenidos. Se empezó partiendo de 2.5 equivalentes de areno respecto a cosane. Si la reacción era efectiva se fijaba el número de equivalentes, en caso contrario se modificaban.

Por otro lado, se volvieron a observar problemas de cloración cuando se sustituyó el AlCl_3 anhidro inicial por un AlCl_3 hidratado. Es fácil pensar que si el ácido de Lewis está hidratado, el orbital vacío del AlCl_3 deja de estarlo y, en consecuencia, éste pierde su función de ácido de Lewis. Por lo tanto, es muy importante pesar el ácido de Lewis en bolsa de guantes y mantenerlo totalmente anhidro. El problema se solucionó cuando se volvió a utilizar el AlCl_3 anhidro.

Además, se probó de utilizar el FeCl_3 como ácido de Lewis. Se pudo observar que, en este caso, el acoplamiento B–C también se daba pero de manera mucho menos eficiente, ya que en 4h el rendimiento era mucho menor. Debido a este hecho, se decidió continuar con el AlCl_3 como ácido de Lewis.

Finalmente, se hicieron pruebas disminuyendo los equivalentes de AlCl_3 . Se observó que entre 0.6 y 1.0 equivalentes, éste no era un factor que afectase a la reacción y si lo disminuíamos por debajo de 0.6 equivalentes sí que lo era, ya que disminuía el rendimiento.

A continuación se resume a modo de tabla los diferentes experimentos realizados a fin de determinar las condiciones óptimas con las que se ha llevado a cabo la reacción (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Tabla a modo resumen de la optimización de las condiciones de síntesis en 24h de reacción.

Areno	Temperatura (K)	Equivalentes Areno	Equivalentes AlCl_3 / ⁱⁱ FeCl_3	Flujo N_2	Conversión
Naftaleno	298	1.5	0.6-1.0 ⁱ	Sí	Muy baja
Antraceno	298	1.5	0.6-1.0 ⁱ	Sí	Muy baja
Naftaleno	423	1.5	0.6-1.0 ⁱ	Sí	Alta
Antraceno	423	1.5	0.6-1.0 ⁱ	Sí	Completa
Naftaleno	423	1.5	0.6-1.0 ⁱ	No	Baja
Antraceno	423	1.5	0.6-1.0 ⁱ	No	Baja
Naftaleno	423	1.5	1.0 ⁱⁱ	Sí	Media
Antraceno	423	1.5	1.0 ⁱⁱ	Sí	Media
Naftaleno	423	2.5	0.6-1.0 ⁱ	Sí	Completa
Antraceno	423	2.5	0.6-1.0 ⁱ	Sí	Polisustitución
Naftaleno	423	2.5	≤ 0.5 ⁱ	Sí	Media
Antraceno	423	1.5	≤ 0.5 ⁱ	Sí	Media

3.2.1. Acoplamiento B–C sobre anillos activados:

Llamamos anillos activados a aquellos que donan electrones al anillo, por lo que lo hacen más rico en electrones, estabilizan el carbocatión intermediario y disminuyen la energía de activación para su formación; es decir, aumentan la velocidad de la $S_{E}Ar$. De esta manera, un grupo activado es todo aquel rico en electrones que, por efecto inductivo atrae débilmente electrones del anillo, pero por efecto resonante es un poderoso dador de electrones. Por otro lado, los grupos alquilo son activadores debido a su efecto inductivo donador de electrones.²⁷

Con este tipo de arenos la reacción ha tenido lugar en un margen de entre 4 y 24 horas, obteniendo rendimientos muy elevados. A continuación, se nombran los diferentes anillos activados con los que se ha probado la reacción, con la numeración de los respectivos productos que se forman: naftaleno, $NMe_4[2]$; antraceno, $NMe_4[3]$; pireno, $NMe_4[4a]$ y $NMe_4[4b]$; fluoreno, $NMe_4[5]$; fenol, $NMe_4[6]$; perileno, $NMe_4[7]$ y difenildisulfuro, $NMe_4[9a]$ y $NMe_4[9b]$.

Tanto naftaleno, antraceno como pireno reaccionaron muy bien y se obtuvieron altos rendimientos en tan sólo 4 horas. En cambio, para los demás se tuvieron que hacer pequeñas modificaciones en las condiciones de reacción con el fin de obtener mayores rendimientos. Un caso aparte es el difenildisulfuro, del cual se hablará al final de este apartado.

Centrándonos ya en la reactividad, se puede observar en la Figura 3.1 como se produce un doble acoplamiento B–C sobre el cosane. Este hecho se produce gracias al desprendimiento de hidrogeno gas que se genera cuando hay una segunda sustitución y también debido al pinzamiento del cosane por las posiciones 8 y 8', convirtiéndose así en un compuesto mucho más estable.²¹ Se puede justificar dicho pinzamiento gracias a los espectros de RMN de $^{11}B\{^1H\}$ (Figura 3.3) y ^{11}B (Figura 3.4).

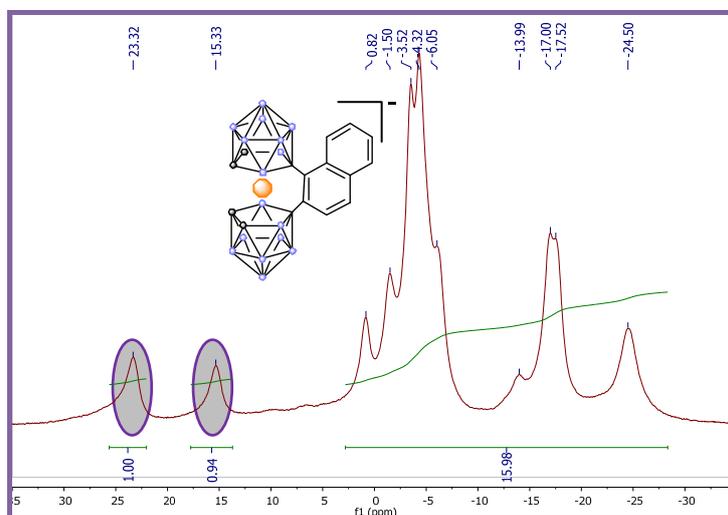


Figura 3.3. Espectro de RMN de $^{11}B\{^1H\}$ del compuesto $NMe_4[2]$. Se muestran señalados los boros 8 y 8'.

Tal y como se aprecia en la figura anterior (Figura 3.3), aparecen dos señales de boro, una a 23.32 ppm y la otra a 15.33 ppm, de la misma intensidad y cada una de ellas integrando uno. Estas dos resonancias aparecen a campo más bajo que los otros 16 boros pertenecientes a los B–H del cosane, hecho que explica el enlace B–C formado. El carbono es más electronegativo que el boro, por lo que lo desapantalla y hace que su señal se desplace a campos más bajos. Además, tal y como se muestra en la Figura 3.4, dichos picos no se desdoblan, por lo que podemos afirmar que estos dos boros no son B–H sino que son dos boros sustituidos, en este caso por B–C.

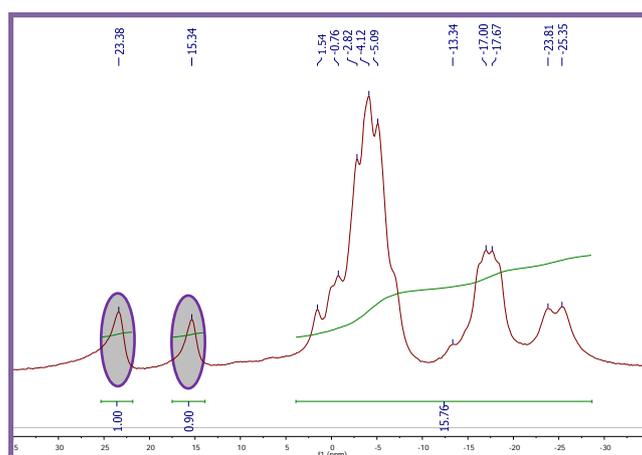


Figura 3.4. Espectro de RMN de ^{11}B del compuesto $\text{NMe}_4[2]$. Se muestran señalados los boros 8 y 8'.

Por otro lado, para reforzar dicho acoplamiento, los productos obtenidos se han caracterizado por MALDI-TOF-MS, en cuyos espectros podemos ver la aparición del pico base que es la suma del anión cobalto-bis(dicarballuro) junto con el anillo aromático, al cual se le restan cuatro hidrógenos. En la Figura 3.5 se puede ver el espectro de MALDI-TOF-MS perteneciente al compuesto $\text{NMe}_4[2]$.

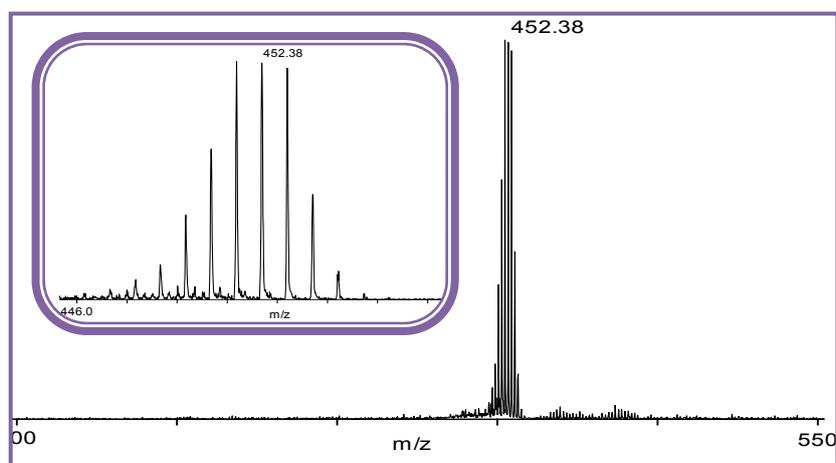


Figura 3.5. Espectro de MALDI-TOF-MS del compuesto $\text{NMe}_4[2]$.

También cabe destacar la forma en la cual el anillo aromático se pinza al cosane. El hecho de que aparezcan dos señales diferentes en los boros 8 y 8' en los RMN's de ^{11}B y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (ver Figura 3.3 y Figura 3.4) implica que el anillo aromático se encuentra pinzado de manera asimétrica (tal y como se muestra en la Figura 3.1), ya que si no fuese así, sólo deberíamos observar una única señal perteneciente a los boros 8 y 8', cuya integral sumase dos. Se puede explicar este hecho fijándonos en los intermedios de reacción del naftaleno (Figura 3.6).^{27,31}

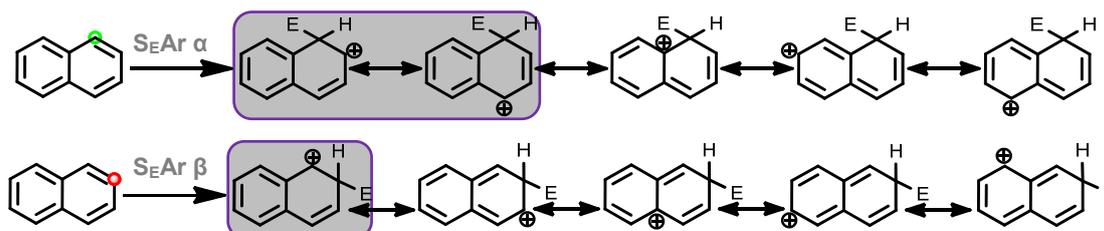


Figura 3.6. Formas resonantes de los intermedios de reacción de la S_{EAr} en el naftaleno sobre la posición α (en verde) y sobre la posición β (en rojo). En lila aparecen aquellas formas resonantes en las que no se pierde la aromaticidad de uno de los anillos aromáticos.

Se puede ver que cuando el ataque se produce en la posición α , el intermedio que se forma tiene dos formas resonantes en las cuales no se pierde la aromaticidad del segundo anillo aromático. Por lo tanto, el intermedio de reacción que se forma si se produce el ataque en α es más estable y, en consecuencia, de menor energía frente al intermedio que se formaría si el ataque fuese en β . Un primer ataque en α explica que el cosane se pinza de manera asimétrica, ya que el segundo ataque necesariamente tiene que ser en la posición β por distancia de enlace.

En cuanto a la reactividad de los arenos utilizados, cabe destacar el producto resultante de la reacción del fluoreno con el cosane. Buscando las condiciones óptimas de reacción, se vio que las mejores condiciones se obtenían cuando utilizábamos 10 equivalentes de fluoreno respecto a cosane. En estas condiciones, el pico molecular correspondiente al producto $\text{NMe}_4[6]$ en el MALDI-TOF-MS indica la entrada de dos fluorenos en el cosane (Figura 3.7).

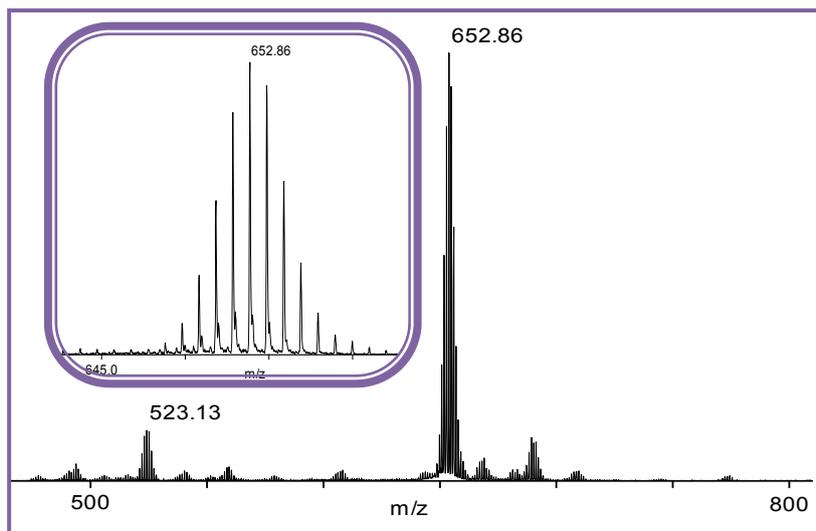


Figura 3.7. Espectro MALDI-TOF-MS del compuesto $\text{NMe}_4[5]$.

Por un lado, si observamos el RMN de ^{11}B y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.8), podemos ver que hay dos boros, uno que aparece a 24.59 ppm y otro a 14.50 ppm, que no se desdoblan.

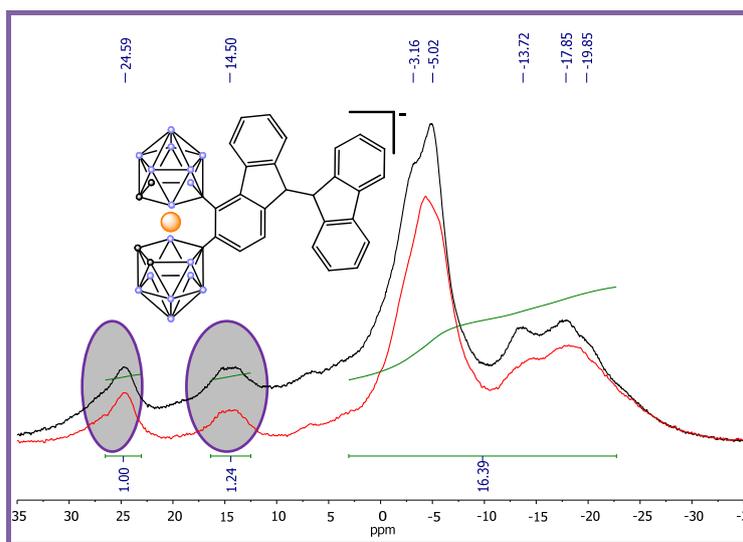


Figura 3.8. Espectro superpuesto de RMN de ^{11}B (en rojo) y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (en negro) del compuesto $\text{NMe}_4[5]$. Se muestran señalados los boros 8 y 8'.

Por otro lado, si observamos el RMN de ^1H (Figura 3.9), podemos ver que únicamente aparecen dos protones pertenecientes a los carbonos sp^3 del fluoreno (en vez de cuatro), hecho que nos hace pensar que el fluoreno que se pinza al cosane en realidad es un dímero del mismo. Estos dos protones aparecen a un desplazamiento químico de 4.90 y 4.95 ppm, por lo que se desplazan más de 1 ppm respecto al $-\text{CH}_2$ del fluoreno de partida. Además, si observamos la zona aromática, podemos ver que aparecen catorce protones aromáticos, reforzando así esta hipótesis.

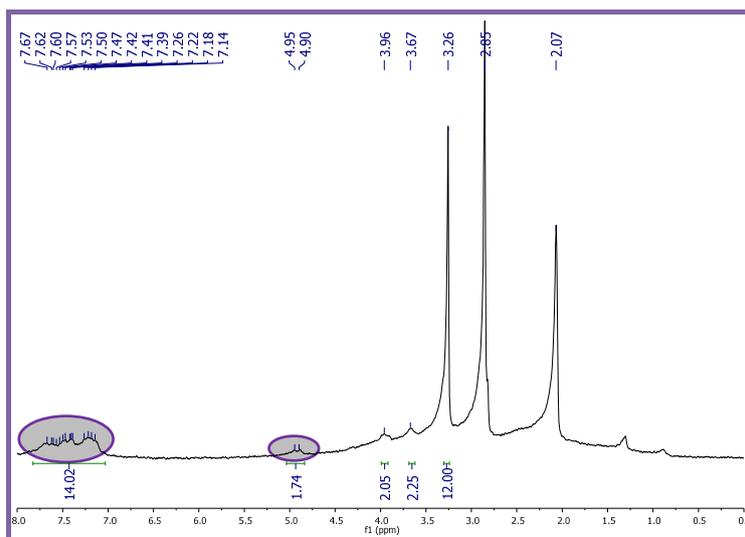


Figura 3.9. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{NMe}_4[5]$. Se muestran señalados los protones aromáticos y los dos protones no aromáticos del areno.

De esta manera y acorde con la hipótesis planteada, el compuesto que se debe formar en la síntesis entre cosane y fluoreno se representa en la Figura 3.10.

La formación de este compuesto la atribuimos a la rotura homolítica del enlace C–H perteneciente al Csp^3 del fluoreno, la cual se induce térmicamente.³² A 150°C es factible pensar en este tipo de rotura, ya que el radical 9-fluorenilo es muy estable. Dos radicales 9-fluorenilo pueden colisionar para formar el 9,9'-bifluoreno. En esta reacción también se desprende H_2 , el cual surge de la colisión de dos radicales H (H^*). Una vez se forma el 9,9'-bifluoreno, es éste el que sufre la $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$. Además, el RMN de ^1H (Figura 3.9) muestra que este 9,9'-bifluoreno no es una estructura rígida, ya que los dos picos pertenecientes a los protones del Csp^3 son anchos, por lo que hay libre rotación en el enlace 9,9' C–C.

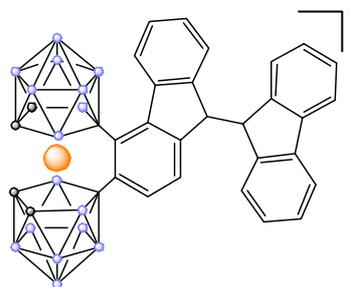


Figura 3.10. Estructura del compuesto $\text{NMe}_4[5]$.

Con el fin de justificar este mecanismo, se hizo reaccionar fluoreno en las mismas condiciones en las que se hizo la reacción y en el mismo tiempo (24h), pero en este caso no se añadió $\text{Cs}[1]$. Para determinar si era la temperatura, el AlCl_3 del medio de reacción o ambos los que daban lugar a esta reacción radicalaria, se realizaron una serie de experimentos que aparecen reflejados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Experimentos para determinar si el fluoreno sufre una reacción radicalaria.

Reactivo	Temperatura (K)	AlCl ₃	Producto	$\delta(C_{sp^3-H})$ (ppm)	Color disolución
Fluoreno	423	Sí	9,9'-bifluoreno	4.91	Amarilla
	423	No	9,9'-bifluoreno	4.91	Amarilla
	273	Sí	Fluoreno	3.63	Incolora
	273	No	Fluoreno	3.63	Incolora

Como se puede observar en la Tabla 3.2, el 9,9'-bifluoreno se forma a 423K, independientemente de la presencia de AlCl₃. Esto justifica que el 9,9'-bifluoreno se forme por una rotura homolítica térmica del enlace C–H del Csp³ del fluoreno.

A continuación se discutirá otra reacción peculiar y que, en este caso, no ha producido el acoplamiento B–C. Hablamos de la reacción en la que se utiliza el difenildisulfuro como areno. Si observamos el RMN superpuesto de ¹¹B y ¹¹B{¹H} (Figura 3.11), se puede ver rápidamente por los desplazamientos químicos que no se ha formado un enlace B–C sino un enlace B–S. El átomo de azufre tiene orbitales híbridos sp³ no enlazantes ocupados, hecho que lo hace actuar como σ donador- π donador, apantallando de esta manera el núcleo de boro y desplazando las resonancias correspondientes a los enlaces B–S hacia campo más alto que cuando se forman los enlaces B–C.

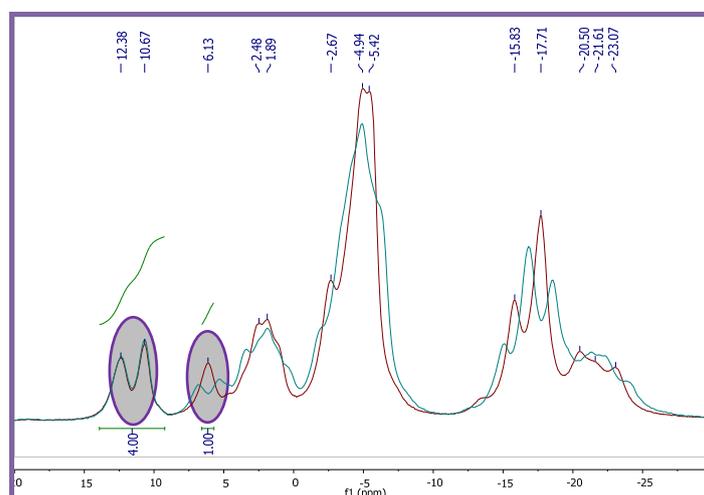


Figura 3.11. Espectro superpuesto de RMN de ¹¹B (azul) y ¹¹B{¹H} (rojo) de los compuestos NMe₄[**9a**] y NMe₄[**9b**]. Aparecen señalados los boros 8 y 8' de ambos compuestos.

El hecho que no se genere el acoplamiento B–C no es de extrañar, ya que el átomo de azufre neutro es más nucleófilo que un átomo de carbono neutro, lo que facilita la formación del enlace B–S. A continuación, en la Figura 3.12, se muestra una propuesta de mecanismo.

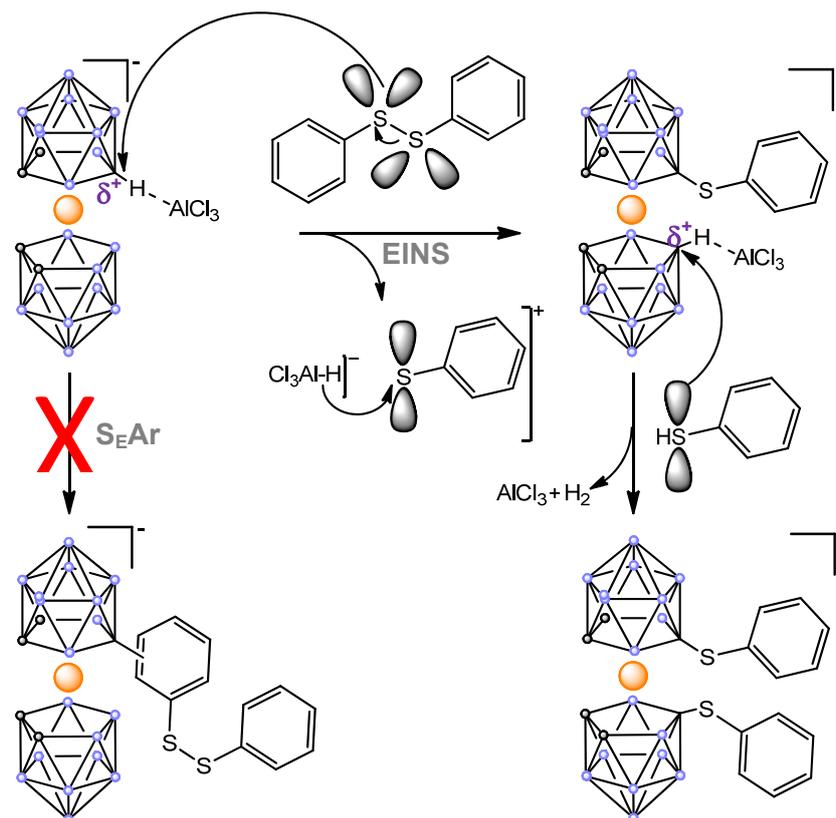


Figura 3.12. Propuesta de mecanismo por el cual transcurre la reacción entre cosane y difenilsulfuro; NMe₄[9a] y NMe₄[9b].

Por otro lado, el MALDI-TOF-MS de esta reacción (Figura 3.13) nos indica que aparecen ambos productos, el fenilsulfuro-cobalto-bis(dicarbolluro), NMe₄[9a] y el difenilsulfuro-cobalto-bis(dicarbolluro), NMe₄[9b], en una mezcla 37:63 respectivamente.

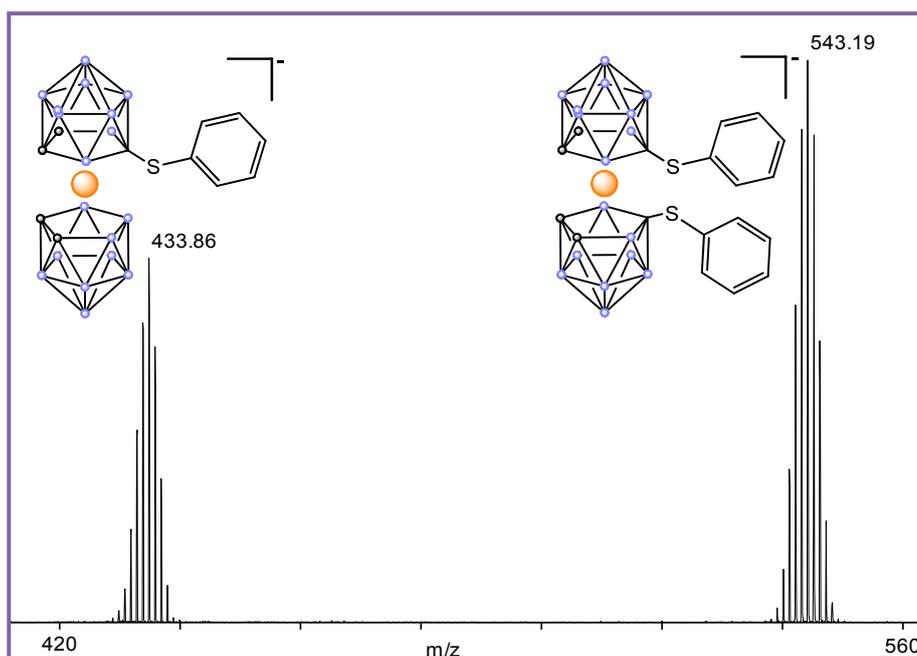


Figura 3.13. MALDI-TOF-MS de los productos NMe₄[9a] y NMe₄[9b].

3.2.2. Acoplamiento B–C sobre anillos desactivados:

La característica común de todos los grupos desactivantes es que atraen electrones del anillo, por lo que desestabilizan el carbocatión intermediario e incrementan la energía de activación para su formación.²⁷ Llamamos grupos desactivantes por un lado, a aquellos que tienen enlaces múltiples sobre el átomo que se enlaza al anillo y, por tanto, pueden atraer electrones por efecto resonante y, por otro lado, a los halógenos, los cuales desactivan el anillo por su poderoso efecto inductivo.

Se ha probado esta reacción con los siguientes arenos desactivados: 1-C₆H₅-1,2-closo-C₂B₁₀H₁₁, NMe₄[8]; antraquinona, ácido benzoico, ferroceno y benzonitrilo.

Estos grupos disminuyen de tal forma la cinética de la reacción que aun dejándolos reaccionar durante 7 días, la conversión de la misma sólo ha superado en dos casos el 5%. En los demás casos, hemos podido ver por MALDI-TOF-MS (ver anexo) que la reacción se produce pero con rendimientos muy bajos. Sólo se han obtenido rendimientos aceptables cuando se ha utilizado la antraquinona y el 1-C₆H₅-1,2-closo-C₂H₁₀B₁₁; para los demás se deberán modificar las condiciones de síntesis.

En cuanto a estos dos, resulta sorprendente la manera en la cual se ha insertado el 1-C₆H₅-1,2-closo-C₂B₁₀H₁₁ sobre el cosane para dar el compuesto NMe₄[8].

En primer lugar, si observamos el MALDI-TOF-MS de este producto (Figura 3.14), se puede ver que, tal y como pasaba en el producto NMe₄[5], entran dos moléculas aromáticas en el cosane.

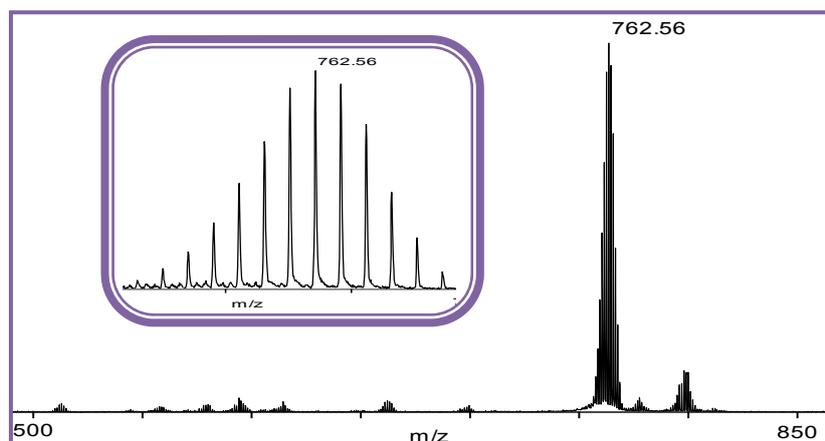


Figura 3.14. MALDI-TOF-MS del compuesto NMe₄[8].

Pero en este caso, ambas moléculas se encuentran enlazadas al cosane, tal y como se aprecia en los espectros de ^{11}B y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.15).

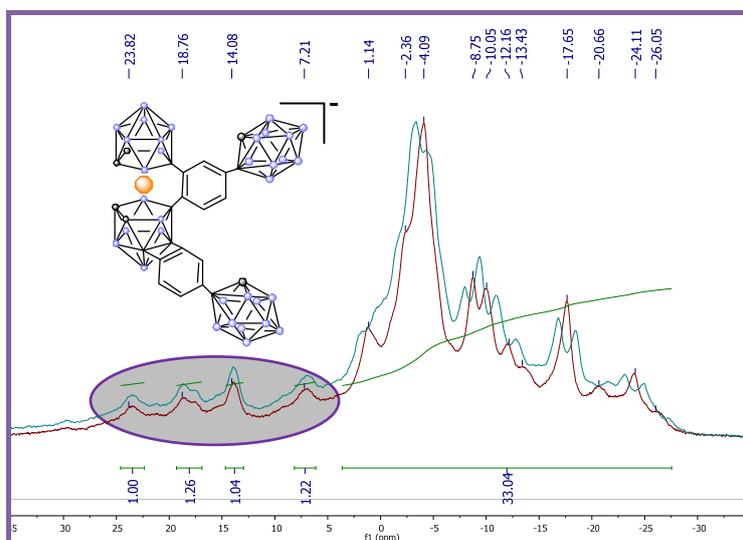


Figura 3.15. RMN superpuesto de ^{11}B (en azul) y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (en rojo) del compuesto $\text{NMe}_4[8]$. Aparecen señalados en lila los boros sustituidos (B-C).

Como se puede observar, hay cuatro átomos de boro que no desdoblan en el RMN de ^{11}B . Además, aparecen los dos picos característicos de la sustitución en los boros 8 y 8' (uno a 23.82 ppm y el otro a 14.08 ppm) y por otro lado aparecen dos picos (uno a 18.76 ppm y el otro a 7.21 ppm) cuyas integrales suman uno y que pertenecen al enlace B-C de otro de los $1\text{-C}_6\text{H}_5\text{-}1,2\text{-closo-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{11}$ al clúster del cosane. En este caso, los otros dos boros susceptibles a sufrir un ataque electrófilo son los boros 9 y 12 del cosane. Debido a la lejanía entre los dos clústeres, esta segunda molécula se debe enlazar a dos átomos de boro pertenecientes, ambos, a uno de los clústeres del cosane.

Puesto que la reacción se ha llevado a cabo en tan sólo 3 días, podemos decir que el o-carborano es un grupo débilmente desactivante.

Finalmente, para cerrar este capítulo, se adjunta como ejemplo tanto el MALDI-TOF-MS de la reacción entre $\text{Cs}[1]$ y ácido benzoico (Figura 3.16) como el RMN superpuesto de ^{11}B y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.17). Éste es un ejemplo de un grupo fuertemente desactivante, ya que aun habiéndose dejado reaccionar 7 días, prácticamente no se aprecia el aril-cobalto-bis(dicarballuro) formado.

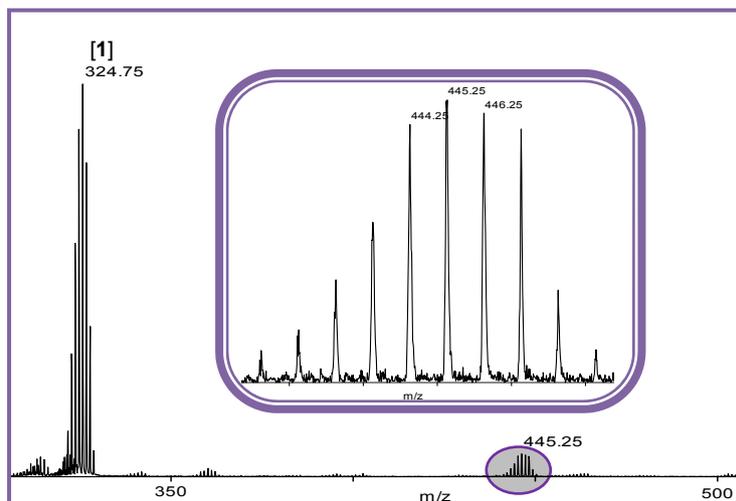


Figura 3.16. MALDI-TOF-MS en el que aparece señalado el producto resultante de la reacción entre Cs[1] y ácido benzoico.

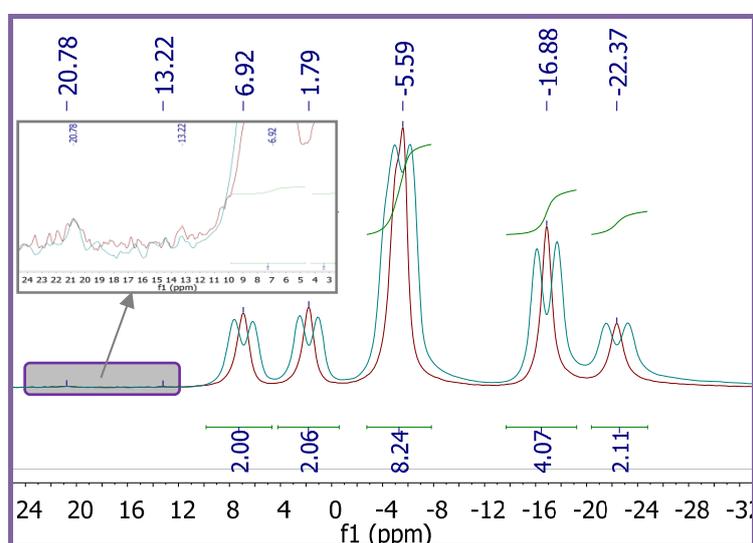


Figura 3.17. RMN superpuesto de ^{11}B y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ de la reacción entre Cs[1] y ácido benzoico.

3.2.3. Acoplamiento B–C sobre anillos heterocíclicos:

Los anillos heterocíclicos son aquellos en los que en su estructura poseen uno o más átomos diferentes del carbono. Las diferencias químicas entre los heterociclos y sus correspondientes análogos carbonados suelen girar alrededor de uno o ambos de los siguientes hechos: por un lado la diferencia de electronegatividad entre el heteroátomo y el átomo de carbono, dando lugar a enlaces polarizados en la molécula; y, por otro lado, a que los heteroátomos poseen pares de electrones no enlazantes.

En este apartado se estudia la reactividad de los anillos heterocíclicos como son la piridina y el indol en las condiciones anteriormente citadas.

En primer lugar se intentó acoplar la piridina al cosane en las condiciones ordinarias de reacción encontradas previamente. Ya que aquellas no dieron los resultados esperados, se fueron variando el número de equivalentes de piridina y se pudo comprobar por MALDI-TOF-MS (ver Figura 3.18) que en ningún caso hubo reacción. Se pensó que probablemente era debido a que el AlCl_3 formaba un complejo con el par de electrones no enlazantes del N que no se encuentra en resonancia con el anillo y, por tanto, se inhibía el ácido de Lewis.

Para contrastar esta hipótesis se realizó la reacción con dos equivalentes de AlCl_3 y, nuevamente, la reacción tampoco funcionó. Los carbonos de la piridina son π -deficientes (respecto al anillo de benceno) debido a la presencia del átomo de N del anillo. Por tanto, debe de considerarse que este tipo de heterociclos deben de comportarse como los arenos anteriormente descritos, es decir, altamente desactivados. Así pues, la cinética de la reacción debe de ser extraordinariamente lenta.

Vistos los malos resultados con la piridina, se probó este acoplamiento con el indol. Éste es π -excedente por lo que, *a priori*, debería de reaccionar bien frente a la $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$. En este caso, un par de electrones del N está en resonancia con el anillo y el otro forma un enlace N–H; por ello no se modificaron los equivalentes de AlCl_3 , ya que si no hubiera reacción no debería de atribuirse a la coordinación con el AlCl_3 . Se modificaron los equivalentes de areno y el tiempo de reacción, pero en ningún caso se produjo la $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$. Podemos concluir, aunque con pocos ejemplos disponibles, que la presencia de heteroátomos en los ciclos aromáticos disminuye notablemente la cinética de la reacción.

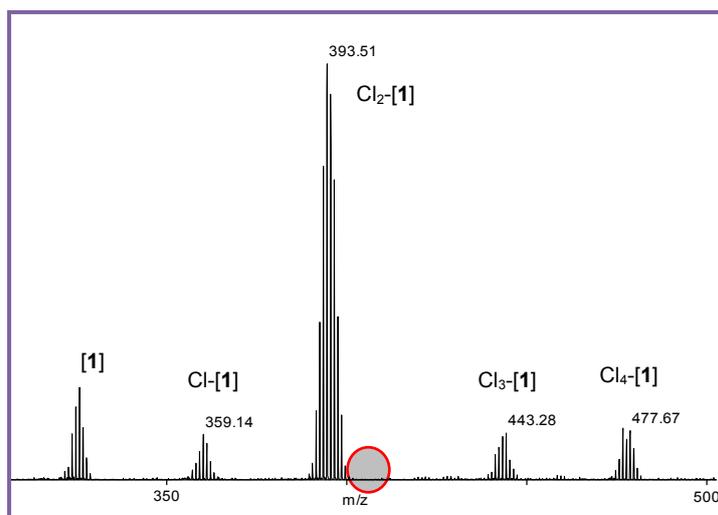


Figura 3.18. Espectro MALDI-TOF-MS de la reacción entre cosane y piridina.

El círculo rojo representa la zona en la cual debería de haber aparecido el posible compuesto formado.

4. CONCLUSIONES:

- Se han sintetizado nuevas moléculas aril-cobalto-bis(dicarballuro) mediante la utilización de un ácido de Lewis como catalizador para la formación de uno o más enlaces B–C sobre el Cs[3,3'-Co-(1,2-C₂B₉H₁₁)₂], Cs[1].
- Cuando la síntesis se realiza a temperatura ambiente, es más favorable la formación del enlace B–Cl que el enlace B–C. En cambio, a temperaturas altas es más favorable el acoplamiento B–C.
- Sólo se obtiene el acoplamiento B–Cl en vez del enlace B–C cuando el ácido de Lewis está hidratado.
- Debido a la estabilidad del derivado de [1] pinzado, los anillos aromáticos que se enlazan a la molécula de cosane lo hacen formando un puente entre los dos clústeres del sándwich.
- Se han conseguido buenos rendimientos empleando tiempos de reacción entre 4-24h para aquellas reacciones de S_EAr en las cuales se utilizan anillos aromáticos activados.
- El uso de anillos aromáticos con grupos fuertemente desactivantes conlleva la disminución drástica de los rendimientos de las reacciones de S_EAr.
- No se han obtenido acoplamientos B–C cuando se han utilizado anillos heterociclos.
- Es más favorable un acoplamiento B–S que un acoplamiento B–C en las condiciones de síntesis utilizadas.

5. PARTE EXPERIMENTAL:

5.1. Técnicas experimentales e instrumental utilizado:

Todas las moléculas que se presentan en esta memoria de Máster han sido sintetizadas bajo atmósfera inerte de N₂ utilizando técnicas Schlenk y línea de vacío/N₂. También se ha hecho uso de la bolsa de guantes para el manejo del ácido de Lewis. Para anhidrizarse el reactivo Cs[1], se ha secado a vacío durante 3 horas, suministrando cada 30 minutos una aportación de calor de 5 segundos con el *head-gun* a máxima potencia. Para anhidrizarse los compuestos aromáticos, se han dejado a vacío 1 hora y se les han suministrado cada 10 minutos una aportación de calor de 5 segundos con el *head-gun* a 80°C. Las purificaciones se han realizado mediante cromatografía preparativa, en la que se ha depositado sobre una superficie de vidrio una fina capa de sílice gel Merck 60 F₂₅₄ (0.5 mm de grosor). Para la caracterización de los productos sintetizados, se han utilizado las técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H, ¹H{¹¹B}, ¹¹B, ¹¹B{¹H} y ¹³C{¹H}, espectroscopia de masas MALDI-TOF y espectroscopia infrarroja (IR). Los espectros correspondientes a la caracterización de los productos sintetizados se encuentran en el anexo.

Todos los espectros de **Resonancia Magnética Nuclear (RMN)** han sido registrados con el aparato Bruker ARX 300 WB de *l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB-CSIC). Hay dos núcleos de boro con *spin* nuclear (I) diferente de 0 y, por tanto, pueden observarse por RMN. Estos dos son el ¹¹B, con I=3/2 y una abundancia natural del 80,22% y el ¹⁰B, con I=3 y un 19.78% de abundancia natural. El disolvente utilizado para el análisis de todos los compuestos sintetizados ha sido la acetona deuterada (CD₃COCD₃). La referencia para los espectros de RMN de ¹H, ¹H{¹¹B} y ¹³C{¹H} ha sido el tetrametilsilano (TMS), mientras que para los RMN de ¹¹B y ¹¹B{¹H} ha sido el BF₃·Et₂O. Los desplazamientos químicos (δ) están dados en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hercios (Hz). La nomenclatura de la multiplicidad es la siguiente: s, singlete; d, doblete; dd, doblete; (a), ancho; m, multiplete.

La técnica de espectrometría de masas utilizada ha sido el **MALDI** (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*) con un sistema de detección **TOF** (*Time Of Flight*). Ésta se ha realizado mediante un aparato BRUCKER BIFFLEX MALDI-TOF (N₂ laser; λ_{exc} 337 nm, pulsos de 0.5 ns), fuente de iones de 20.000 kV (Uis1) y 17.500 kV (Uis2), en *l'Institut de Biologia Fonamental*, en la *Universitat Autònoma de Barcelona* (UAB). Se ha analizado en modo negativo y en ningún caso se ha utilizado

matriz. Los espectros de MALDI-TOF-MS de los compuestos de boro no presentan señales únicas, sino distribuciones de señales, debido a que, tal y como se ha comentado anteriormente, coexisten dos isótopos diferentes de boro.

La **Espectroscopia Infrarroja (IR)** ha sido registrada por la técnica de ATR (*Attenuated Total Reflection*), mediante un espectrofotómetro SHIMADZU FTIR-8300, el cual abarca un rango de longitudes de ondas que va de los 4000 a los 400 cm^{-1} . La nomenclatura de la intensidad de las señales se define de la siguiente manera: s, intenso (*strong*); m, medio (*medium*) y w, débil (*weak*).

5.2. Reactivos y Disolventes utilizados:

En este trabajo se han utilizado los siguientes reactivos de partida comerciales: Cs[3,3'-Co-(1,2-C₂B₉H₁₁)₂], Cs[1], suministrado por Katchem; naftaleno, antraceno, pireno, fluoreno, difenildisulfuro, ferroceno, antraquinona, benzonitrilo y ácido benzoico suministrados por Sigma-Aldrich; perileno, piridina, indol y cloruro de tetrametilamonio suministrados por Acros Organics; fenol suministrado por Panreac; tricloruro de aluminio suministrado por Fluka y finalmente el 1-C₆H₅-1,2-closo-C₂B₁₀H₁₁ sintetizado por la Dra. Aránzazu González.

El disolvente utilizado ha sido el mesitileno, suministrado por Sigma-Aldrich. Otros disolventes utilizados han sido agua destilada y n-pentano para los lavados de los productos obtenidos.

5.3. Caracterización de los compuestos de Boro de partida:

5.3.1. Cs[3,3'-Co-(1,2-C₂B₉H₁₁)₂], Cs[1]:

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3042 (w, $\nu(\text{C}_c\text{-H})$), 2531, 2501 (s, $\nu(\text{B-H})$).

¹H-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz) δ (ppm): 3.94 (s, 4H, C_c-H), 3.37/1.56 (m, 18H, B_c-H).

¹H{¹¹B}-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz) δ (ppm): 3.94 (s, 4H, C_c-H), 3.37 (s(a), 1H, B_c-H), 2.93 (s(a), 1H, B_c-H), 2.69 (s(a), 4H, B_c-H), 1.91 (s(a), 4H, B_c-H), 1.57 (s(a), 8H, B_c-H).

¹¹B-RMN (CD₃COCD₃, 96 MHz) δ (ppm): 6.49 (d, 2B, B(8,8')), ¹J(B,H)= 141 Hz, 1.40 (d, 2B, B(10,10')), ¹J(B,H)= 139 Hz, -5.97 (d, 8B, B(4,4',7,7',9,9',12,12')), ¹J(B,H)= 132 Hz, -17.22 (d, 4B, B(5,5',11,11')), ¹J(B,H)= 153 Hz, -22.70 (d, 2B, B(6,6')), ¹J(B,H)= 165 Hz.

MALDI-TOF-MS (m/z): 324.24.

5.3.2. 1-C₆H₅-1,2-closo-C₂B₁₀H₁₁:

IR-ATR ν (cm⁻¹): 3084 (s, ν (C-H)), 3037 (w, ν (C_{Ar}-H)), 2602, 2567 (s, ν (B-H)), 1496, 1447 (s, δ (C_{Ar}-C_{Ar})).

¹H-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz) δ (ppm): 7.64 (dd, 2H, C_{Ar}-H), ³J(H,H)= 6.6 Hz, ³J(H,H)= 1.3 Hz, 7.42 (m, 3H, C_{Ar}-H), 5.16 (s(a), 1H, C_{O-carb}-H), 3.33/1.52 (m, 10H, B_{O-carb}-H).

¹H{¹¹B}-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz) δ (ppm): 7.64 (dd, 2H, C_{Ar}-H), ³J(H,H)= 6.6 Hz, ³J(H,H)= 1.3 Hz, 7.42 (m, 3H, C_{Ar}-H), 5.16 (s(a), 1H, C_{O-carb}-H), 2.55, 2.50, 2.35, 2.25 (m, 10B, B_{O-carb}-H).

¹¹B-RMN (CD₃COCD₃, 96 MHz) δ (ppm): -2.8 (d, 1B), ¹J(B,H)= 153 Hz, -4.7 (d, 1B), ¹J(B,H)= 148 Hz, -9.1 (d, 2B), ¹J(B,H)= 155 Hz, -10.8 (d, 4B), ¹J(B,H)= 190 Hz, -12.8 (d, 2B), ¹J(B,H)= 162 Hz.

5.4. Síntesis y caracterización de compuestos aril-cobalto-bis(dicarballuro):

5.4.1. [NMe₄][8,8'- μ -(1'',2''-C₁₀H₆)-3,3'-Co-(1,2-C₂B₉H₁₀)₂], NMe₄[2]:

En un balón Schlenk de 10 mL se introducen 50.0 mg (0.11 mmol) de Cs[1] y se deja a vacío durante 3h siguiendo el protocolo de secado anteriormente descrito. Transcurrido este tiempo, se introducen bajo atmósfera inerte de N₂, 35.1 mg (0.27 mmol) de naftaleno anhidro (secado según el procedimiento anteriormente explicado) y 8.8 mg (0.07 mmol) de tricloruro de aluminio, el cual se debe de pesar en bolsa de guantes. Se añaden 3 mL de mesitileno (cogiéndose bajo atmósfera inerte de N₂) y a continuación se realiza un montaje de reflujo en el cual el sistema quede bajo atmósfera inerte de N₂. Se introduce el balón en un baño de aceite a 150°C y se deja la solución en agitación magnética durante 4h. Transcurrido este tiempo y, a la misma temperatura, se elimina el disolvente a vacío utilizando una trampa para disolventes. A continuación se realizan tres extracciones consecutivas éter/HCl 0.1M para eliminar el tricloruro de aluminio del medio de reacción. Al añadir medio ácido, intercambiamos el catión Cs⁺ por el H⁺. Se recoge la fase etérea, se evapora a vacío el disolvente y se disuelve el producto aceitoso obtenido en la mínima cantidad de etanol. Después, se enfría el balón en un baño de agua a 0°C y se añade gota a gota una solución saturada de cloruro de tetrametilamonio por tal de intercambiar el catión H⁺ por el catión NMe₄⁺. De esta manera obtenemos, en vez de un producto aceitoso, un sólido. El sólido obtenido se filtra en placa filtrante y se lava 3 veces con agua destilada (para eliminar el exceso de cloruro de tetrametilamonio) y 3 veces con n-pentano (para eliminar el exceso de arilo sin reaccionar). Se obtienen 55.8 mg de un sólido de color naranja, en un rendimiento del 98%.

IR-ATR (dis. CH₃COCH₃) ν (cm⁻¹): 3037 (w, ν (C_{Ar}-H)); (m, ν (C_c-H)), 2532 (s, ν (B_c-H)), 2000-1800 (w, ν (Ar)).

¹H-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz) δ (ppm): 7.29 (d, 1H, C_{Ar}-H), ³J(H,H)=7.3 Hz, 7.22 (d, 1H, C_{Ar}-H), ³J(H,H)=7.3 Hz, 7.20 (s, 1H, C_{Ar}-H), 7.13 (dd, 1H, C_{Ar}-H) ³J(H,H)= 6.9 Hz, ³J(H,H)=6.0 Hz, 6.95 (dd, 1H, C_{Ar}-H), ³J(H,H)=6.9 Hz, ³J(H,H)= 6.0 Hz, 6.79 (s, 1H, C_{Ar}-H), 3.86 (s, 2H, C_c-H), 3.83 (s, 2H, C_c-H), 3.31 (s, 12H, N(CH₃)₄).

¹H{¹¹B}-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz) δ (ppm): 7.29 (d, 1H, C_{Ar}-H), ³J(H,H)=7.3 Hz, 7.22 (d, 1H, C_{Ar}-H), ³J(H,H)=7.3 Hz, 7.20 (s, 1H, C_{Ar}-H), 7.13 (dd, 1H, C_{Ar}-H) ³J(H,H)= 6.9 Hz, ³J(H,H)= 6.0 Hz, 6.95 (dd, 1H, C_{Ar}-H), ³J(H,H)=6.9 Hz, ³J(H,H)= 6.0 Hz, 6.79 (s, 1H, C_{Ar}-H), 3.86 (s, 2H, C_c-H), 3.83 (s, 2H, C_c-H), 3.31 (s, 12H, N(CH₃)₄), 2.05/1.64 (16H, B_c-H).

¹¹B-RMN (CD₃COCD₃, 96 MHz) δ (ppm): 23.32 (s, 1B, B₈-C_{Ar}), 15.33 (s, 1B, B₈'-C_{Ar}), 0.88 (d, 1B, B_c-H), ¹J(B,H)= 138 Hz, -1.50 (d, 2B, B_c-H), ¹J(B,H)= 198 Hz, -3.92 (m, 5B, B_c-H), -6.05(d, 2B, B_c-H), ¹J(B,H)= 183 Hz, -13.99 (d, 1B, B_c-H), ¹J(B,H)= 140 Hz, -17.26 (m, 3B, B_c-H), -24.50 (d, 2B, B_c-H), ¹J(B,H)= 148 Hz.

¹³C{¹H}-RMN (CD₃COCD₃, 75 MHz) δ (ppm): 150.56 (⁴C_{Ar}), 146.25 (⁴C_{Ar}), 127.75, 127.43, 126.76, 125.83, 125.23, 122.55, 122.18, 117.46, 55.12 (12C, N(CH₃)₄), 48.88/48.53 (3C, C_c-H), 43.38 (C_c-H).

MALDI-TOF-MS (m/z): 452.38.

5.4.2. [NMe₄][8,8'- μ -(1'',2'')-C₁₄H₈]-3,3'-Co-(1,2-C₂B₉H₁₀)₂], NMe₄[3]:

En un balón Schlenk de 10 mL se introducen 50.0 mg (0.11 mmol) de Cs[1] y se deja a vacío durante 3h siguiendo el protocolo de secado anteriormente descrito. Transcurrido este tiempo, se introducen bajo atmósfera inerte de N₂, 29.3 mg (0.17 mmol) de antraceno anhidro (secado según el procedimiento anteriormente explicado) y 8.8 mg (0.07 mmol) de tricloruro de aluminio, el cual se debe de pesar en bolsa de guantes. La síntesis y el tratamiento fueron idénticos al producto NMe₄[2]. Se obtienen 60.1 mg de un sólido de color rojizo, en un rendimiento del 95%.

IR-ATR (dis. CH₃COCH₃) ν (cm⁻¹): 3037 (w, ν (C_{Ar}-H)); (m, ν (C_c-H)), 2554 (s, ν (B_c-H)), 2000-1800 (w, ν (Ar)), 1480 (s, δ (C_{Ar}-C_{Ar})).

¹H-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz) δ (ppm): 7.93 (m, 1H, C_{Ar}-H), 7.84 (m, 1H, C_{Ar}-H), 7.72 (m, 1H, C_{Ar}-H), 7.58 (m, 1H, C_{Ar}-H), 7.51 (m, 1H, C_{Ar}-H), 7.33 (m, 2H, C_{Ar}-H), 7.19 (dd, 1H, C_{Ar}-H), ³J(H,H)= 6.4 Hz, 3.93 (s, 1H, C_c-H), 3.86 (s, 1H, C_c-H), 3.75 (s, 1H, C_c-H), 3.60 (s, 1H, C_c-H), 3.11 (s, 12H, N(CH₃)₄).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz) δ (ppm): 7.93 (m, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 7.84 (m, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 7.72 (m, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 7.58 (m, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 7.51 (m, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 7.33 (m, 2H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 7.19 (dd, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.4$ Hz, 3.93 (s, 1H, $\text{C}_{\text{c}}\text{-H}$), 3.86 (s, 1H, $\text{C}_{\text{c}}\text{-H}$), 3.75 (s, 1H, $\text{C}_{\text{c}}\text{-H}$), 3.60 (s, 1H, $\text{C}_{\text{c}}\text{-H}$), 3.11 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$). 2.21 (m, 6H, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$), 1.90/1.43 (10H, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$).

^{11}B -RMN (CD_3COCD_3 , 96 MHz) δ (ppm): 23.81 (s, 1B, $\text{B}_8\text{-C}_{\text{Ar}}$), 15.13 (s, 1B, $\text{B}_8\text{-C}_{\text{Ar}}$), -4.24 (m, 10B, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$), -13.90/-16.96 (m, 4B, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$), -24.56 (d, 2B, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$), $^1\text{J}(\text{B},\text{H}) = 127$ Hz.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 75 MHz) δ (ppm): 136.86, 133.56, 132.21, 131.79, 128.09 (2C), 127.48, 127.22, 126.32, 125.99, 125.61, 125.45, 124.96, 124.21, 55.14 (12C, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$), 48.98 ($\text{C}_{\text{c}}\text{-H}$), 48.86 ($\text{C}_{\text{c}}\text{-H}$), 45.11 ($\text{C}_{\text{c}}\text{-H}$), 44.66 ($\text{C}_{\text{c}}\text{-H}$).

MALDI-TOF-MS (m/z): 502.77.

5.4.3. $[\text{NMe}_4][8,8'\text{-}\mu\text{-}(4'',5''\text{-C}_{16}\text{H}_8)\text{-}3,3'\text{-Co-(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$, $\text{NMe}_4[4\text{a}]$ y $[\text{NMe}_4][8,8'\text{-}\mu\text{-}(1'',2''\text{-C}_{16}\text{H}_8)\text{-}3,3'\text{-Co-(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$, $\text{NMe}_4[4\text{b}]$:

En un balón Schlenk de 10 mL se introducen 50.0 mg (0.11 mmol) de Cs[1] y se deja a vacío durante 3h siguiendo el protocolo de secado anteriormente descrito. Transcurrido este tiempo, se introducen bajo atmósfera inerte de N_2 , 33.2 mg (0.17 mmol) de pireno (secado según el procedimiento anteriormente explicado) y 8.8 mg (0.07 mmol) de tricloruro de aluminio, el cual se debe de pesar en bolsa de guantes. La síntesis y el tratamiento fueron idénticos al producto $\text{NMe}_4[2]$. Se obtienen 61.7 mg de un sólido de color rojo, en un rendimiento del 94%. Por RMN de ^{11}B y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ se ha determinado que existe una mezcla de un 69% de isómero $\text{NMe}_4[4\text{a}]$ y 31% de isómero $\text{NMe}_4[4\text{b}]$, por lo que los rendimientos son de un 65% y 31% respectivamente.

IR-ATR (dis. CH_3COCH_3) ν (cm^{-1}): 3034 (w, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H})$), (m, $\nu(\text{C}_{\text{c}}\text{-H})$), 2558 (s, $\nu(\text{B}_{\text{c}}\text{-H})$), 2000-1800 (w, $\nu(\text{Ar})$), 847, 834 (s, ($\delta(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H})$)).

^{11}B -RMN (CD_3COCD_3 , 96 MHz) δ (ppm): 23.38 (s, 2B, $\text{B}_8\text{-C}_{\text{Ar}}$, $\text{B}_8\text{-C}_{\text{Ar}}$, [4a]), (s, 1B, $\text{B}_8\text{-C}_{\text{Ar}}$, [4b]), 17.52 (s, 1B, $\text{B}_8\text{-C}_{\text{Ar}}$, [4b]), 8.16/-5.12 (m, 10B, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$, [4a], [4b]), -14.01/-17.19 (m, 4B, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$, [4a], [4b]), -21.20/-24.38 (m, 2B, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$, [4a], [4b]).

MALDI-TOF-MS (m/z): 527.18 [4a], [4b].

5.4.4. $[\text{NMe}_4][8,8'\text{-}\mu\text{-}(1'',2''\text{-C}_{26}\text{H}_{16})\text{-}3,3'\text{-Co-(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$, $\text{NMe}_4[5]$:

En un balón Schlenk de 10 mL se introducen 50.0 mg (0.11 mmol) de Cs[1] y se deja a vacío durante 3h siguiendo el protocolo de secado anteriormente descrito. Transcurrido este tiempo, se introducen bajo atmósfera inerte de N_2 , 182.3 mg (1.1 mmol) de fluoreno (secado según el procedimiento anteriormente explicado) y 8.8 mg (0.07 mmol) de tricloruro de aluminio, el cual se debe de pesar en bolsa de guantes.

La síntesis y el tratamiento fueron idénticos al producto NMe₄[**2**], pero en este caso se deja la reacción durante 24h a reflujo. Se obtienen 67.3 mg de un sólido de color marrón, en un rendimiento del 95%.

IR-ATR (dis. CH₃COCH₃) ν (cm⁻¹): 3045 (m, ν (C_c-H)), 3033 (w, ν (C_{Ar}-H)), 2558 (s, ν (B-H)), 2000-1800 (w, ν (Ar)), 1447 (m, δ (C_{Ar}-C_{Ar})).

¹H-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz) δ (ppm): 7.70/7.57 (m, 6H, C_{Ar}-H), 7.53/7.39 (m, 4H, C_{Ar}-H), 7.27/7.13 (m, 4H, C_{Ar}-H), 4.95 (s(a), 1H C_{sp3}-H), 4.90 (s(a), 1H C_{sp3}-H), 3.96 (2H, C_c-H), 3.67 (2H, C_c-H), 3.26 (s, 12H, N(CH₃)₄).

¹H{¹¹B}-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz) δ (ppm): 7.71/7.57 (m, 6H, C_{Ar}-H), 7.54/7.42 (m, 4H, C_{Ar}-H), 7.28/7.14 (m, 4H, C_{Ar}-H), 4.95 (m, 1H C_{Ar(sp3)}-H), 4.90 (m, 1H C_{Ar(sp3)}-H), 3.96 (2H, C_c-H), 3.67 (2H, C_c-H), 3.26 (s, 12H, N(CH₃)₄), 2.04/1.37 (16H, B_c-H).

¹¹B-RMN (CD₃COCD₃, 96 MHz) δ (ppm): 24.56 (s, 1B, B₈-C_{Ar}), 14.57 (s, 1B, B₈-C_{Ar}), 2.04/-9.95 (10B, B_c-H), -11.22/-24.86 (6B, B_c-H).

¹³C{¹H}-RMN (CD₃COCD₃, 75 MHz) δ (ppm): 144.80, 144.26, 143.71, 143.30, 142.63, 142.33, 142.13, 141.67, 128.71/123.18 (12C, C_{Ar}-H), 120.56, 119.78, 119.06 (2C, C_{Ar}-H), 54.89 (12C, N(CH₃)₄), 52.81 (1C, C_c-H), 52.44 (1C, C_c-H), 44.85 (1C, C_c-H), 44.42 (1C, C_c-H), 36.39 (1C, C_{sp3}), 35.97 (1C, C_{sp3}).

MALDI-TOF-MS (m/z): 652.86.

5.4.5. [NMe₄][8,8'- μ -(3'',4'')-C₆H₃OH)-Co-(1,2-C₂B₉H₁₀)₂], NMe₄[**6**]:

En un balón Schlenk de 10 mL se introducen 50.0 mg (0.11 mmol) de Cs[**1**] y se deja a vacío durante 3h siguiendo el protocolo de secado anteriormente descrito. Transcurrido este tiempo, se introducen bajo atmósfera inerte de N₂, 25.8 mg (0.27 mmol) de fenol (secado según el procedimiento anteriormente explicado) y 8.8 mg (0.07 mmol) de tricloruro de aluminio, el cual se debe de pesar en bolsa de guantes. La síntesis y el tratamiento fueron idénticos al producto NMe₄[**2**], pero en este caso se deja la reacción durante 24h a reflujo. Finalmente se realiza una separación por cromatografía preparativa, utilizando como fase móvil 98:2 diclorometano/metanol, para separar los subproductos formados. Finalmente se obtienen 38,7 mg de un sólido de color amarillo, en un rendimiento del 72%.

IR-ATR ν (cm⁻¹): 3305 (m(a), ν (O-H)), 3038 (m, ν (C_{Ar}-H, C_c-H)), 2563, 2519 (s, ν (B_c-H)), 2000-1800 (w, ν (Ar)), 1479 (s, δ (C-O-H)), 1267, 1230 (s, ν (C-O)), 847, 834 (s, δ (C_{Ar}-H)).

¹H-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz) δ (ppm): 6.94 (dd, 1H, C_{Ar}-H), ³J(H,H)= 7.2 Hz, ³J(H,H)= 6.6 Hz, 7.24 (d, 1H, C_{Ar}-H), ³J(H,H)= 6.6 Hz, 7.18 (d, 1H, C_{Ar}-H), ³J(H,H)= 7.2 Hz, 4.25 (s(a), 1H, C_{Ar}-OH), 3.87 (4H, C_c-H), 3.45 (s, 12H, N(CH₃)₄).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz) δ (ppm): 6.94 (dd, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), $^3\text{J}(\text{H,H})= 7.2$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,H})= 6.6$ Hz, 7.24 (d, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), $^3\text{J}(\text{H,H})= 6.6$ Hz, 7.18 (d, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), $^3\text{J}(\text{H,H})= 7.2$ Hz, 4.25 (s(a), 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OH}$), 3.87 (4H, $\text{C}_{\text{c}}\text{-H}$), 3.45 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$), 2.65/2.56 (m, 4H, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$), 2.31/2.23 (m, 4H, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$), 1.84/1.31 (8H, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$).

^{11}B -RMN (CD_3COCD_3 , 96 MHz) δ (ppm):): 27.58 (s, 1B, $\text{B}_8\text{-C}_{\text{Ar}}$), 15.41 (s, 1B, $\text{B}_8\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1.60/-6.82 (m, 8B, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$), -9.81 (d, 2B, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$), $^1\text{J}(\text{B,H})= 156$ Hz, -17.46 (d, 2B, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$), $^1\text{J}(\text{B,H})= 164$ Hz, -19.60 (d, 2B, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$), $^1\text{J}(\text{B,H})= 184$ Hz, -24.43 (d, 1B, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$), $^1\text{J}(\text{B,H})= 168$ Hz, -28.38 (d, 1B, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$), $^1\text{J}(\text{B,H})= 164$ Hz.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 75 MHz) δ (ppm): 163.72, 132.73, 126.49 (2C), 118.22, 118.10, 55.22 (12C, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$), 48.58 (2C, $\text{C}_{\text{c}}\text{-H}$), 46.65 (2C, $\text{C}_{\text{c}}\text{-H}$).

MALDI-TOF-MS (m/z): 415.08.

5.4.6. $[\text{NMe}_4][8,8'\text{-}\mu\text{-}(1'',2'')\text{-C}_{20}\text{H}_{10}\text{-}3,3'\text{-Co-(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$, $\text{NMe}_4[7]$:

En un balón Schlenk de 10 mL se introducen 50.0 mg (0.11 mmol) de Cs[1] y se deja a vacío durante 3h siguiendo el protocolo de secado anteriormente descrito. Transcurrido este tiempo, se introducen bajo atmósfera inerte de N_2 , 69.2 mg (0.27 mmol) de perileno anhidro (secado según el procedimiento anteriormente explicado) y 8.8 mg (0.07 mmol) de tricloruro de aluminio, el cual se debe de pesar en bolsa de guantes. Se añaden 3 mL de mesitileno (cogiéndose bajo atmósfera inerte de N_2) y a continuación se realiza un montaje de reflujo en el cual el sistema quede bajo atmósfera inerte de N_2 . Se introduce el balón en un baño de aceite a 150°C y se deja la solución en agitación magnética durante 24h. La disolución resultante adquiere un color azul metálico que surge cuando se mezcla perileno con AlCl_3 . El tratamiento de la muestra es idéntico al del producto $\text{NMe}_4[2]$. Finalmente se obtienen 56.7 mg de una mezcla 28:17:55 de [1], $\text{Cl}_2\text{-}[1]$ y [7] respectivamente, la cual hasta el momento no se ha logrado separar, en la que el producto de interés se obtiene en un rendimiento del 50%.

^{11}B -RMN (CD_3COCD_3 , 96 MHz) δ (ppm): 23.47 (s, 1B, $\text{B}_8\text{-C}_{\text{Ar}}$, [7]) 17.42 (s, 1B, $\text{B}_8\text{-C}_{\text{Ar}}$, [7]), 13.80 (s, 1B, $\text{B}_8\text{-Cl}$, $\text{Cl}_1\text{-}[1]$), 7.22 (s, 1B, $\text{B}_8\text{-H}$, $\text{Cl}_1\text{-}[1]$), (s, 2B, $\text{B}_8\text{-H}$, $\text{B}_8\text{-H}$, [1]), -0.39/24.12 (m, 16B, $\text{B}_{\text{c}}\text{-H}$, [7], $\text{Cl}_1\text{-}[1]$, [1]).

MALDI-TOF-MS (m/z): 324.75 [1], 393.51 $\text{Cl}_2\text{-}[1]$, 575.97 [7].

5.4.7. [NMe₄][8,8'-μ-(3'',4''-C₆H₃-1''',2''')-closo-C₂B₁₀H₁₁)-9,12-(3'',4''-C₆H₃-1''',2''')-closo-C₂B₁₀H₁₁)-3,3'-Co-(1,2-C₂B₉H₈)₂], NMe₄[8]:

En un balón Schlenk de 10 mL se introducen 50.0 mg (0.11 mmol) de Cs[1] y se deja a vacío durante 3h siguiendo el protocolo de secado anteriormente descrito. Transcurrido este tiempo, se introducen bajo atmósfera inerte de N₂, 121.3 mg (0.55 mmol) de 1-C₆H₅-1,2-closo-C₂B₁₀H₁₁ (secado según el procedimiento anteriormente explicado) y 8.8 mg (0.07 mmol) de tricloruro de aluminio, el cual se debe de pesar en bolsa de guantes. La síntesis y el tratamiento fueron idénticos al producto NMe₄[2], pero en este caso se deja la reacción durante 72h a reflujo. A continuación se separa por cromatografía en preparativa utilizando la misma fase móvil que en el caso del compuesto NMe₄[6], obteniéndose finalmente 46.1 mg de un sólido de color ocre, en un rendimiento del 51%.

IR-ATR ν (cm⁻¹): 3052, 3037 (m, ν (C_{Ar}-H, C_c-H)), 2539, 2519 (s, ν (B_c-H)), 2000-1800 (w, ν (Ar)), 1447, 1420 (s, δ (C_{Ar}-C_{Ar})).

¹H-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz) δ (ppm): 7.29 (m, 1H, C_{Ar}-H), 7.13 (m, 2H, C_{Ar}-H), 7.08 (m, 1H, C_{Ar}-H), 6.88, (m, 1H, C_{Ar}-H), 6.79 (m, 1H, C_{Ar}-H), 5.01 (s, 1H, C_{o-carb}-H), 4.83 (s, 1H, C_{o-carb}-H), 4.51 (s, 1H, C_c-H), 4.32 (s, 2H, C_c-H), 4.14 (s, 1H, C_c-H), 3.44 (s, 12H, N(CH₃)₄).

¹H{¹¹B}-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz) δ (ppm): 7.29 (m, 1H, C_{Ar}-H), 7.13 (m, 2H, C_{Ar}-H), 7.08 (m, 1H, C_{Ar}-H), 6.88, (m, 1H, C_{Ar}-H), 6.79 (m, 1H, C_{Ar}-H), 5.00 (s, 1H, C_{o-carb}-H), 4.83 (s, 1H, C_{o-carb}-H), 4.51 (s, 1H, C_c-H), 4.31 (s, 2H, C_c-H), 4.15 (s, 1H, C_c-H), 3.44 (s, 12H, N(CH₃)₄), 3.19 (m, 3H, C_{o-carb}-H), 2.23/2.11 (24H, C_{o-carb}-H/C_c-H), 1.75 (m, 7H, C_c-H).

¹¹B-RMN (CD₃COCD₃, 96 MHz) δ (ppm): 23.82 (s, 1B, B₈-C_{Ar}), 18.76 (s, 1B, B_c-C_{Ar}), 14.08 (s, 1B, B₈-C_{Ar}), 7.21 (s, 1B, B_c-C_{Ar}), 1.14 (d, 3B, B_c-H), ¹J(B,H)= 133 Hz, -3.87 (m, 13B, B_c-H/ B_{o-carb}-H), -8.75/-13.43 (10B, B_c-H/ B_{o-carb}-H), -17.65 (d, 4B, B_c-H), ¹J(B,H)= 158 Hz, -20.66/-26.05 (4B, B_c-H).

MALDI-TOF-MS (m/z): 762.56.

5.4.8. [NMe₄][8-(SC₆H₅)-Co-(1,2-C₂B₉H₁₀)₂], NMe₄[9a] y [NMe₄][8,8'-(SC₆H₅)₂-Co-(1,2-C₂B₉H₁₀)₂], NMe₄[9b]:

En un balón Schlenk de 10 mL se introducen 50.0 mg (0.11 mmol) de Cs[1] y se deja a vacío durante 3h siguiendo el protocolo de secado anteriormente descrito. Transcurrido este tiempo, se introducen bajo atmósfera inerte de N₂, 59.9 mg (0.27 mmol) de difenildisulfuro (secado según el procedimiento anteriormente explicado) y 8.8 mg (0.07 mmol) de tricloruro de aluminio, el cual se debe de pesar en bolsa de guantes. La síntesis y el tratamiento fueron idénticos al producto NMe₄[2]. Finalmente se obtienen 57.1 mg de un sólido de color rojo intenso. Por RMN de ¹¹B y ¹¹B{¹H} y espectrometría MALDI-TOF-MS se ha determinado que un 37% pertenece al producto NMe₄[9a] y un 63% pertenece producto NMe₄[9b], por lo que de la reacción se obtiene un 34% de rendimiento para el producto NMe₄[9a] y un 57% de rendimiento para el producto NMe₄[9b].

¹¹B-RMN (CD₃COCD₃, 96 MHz) δ (ppm): 12.38 (s, 1B, B₈-S, [9a]), 10.67 (s, 2B, B₈-S, B₈'-S [9b]), 6.13 (d, 1B, B₈'-H, [9a]), ¹J(B,H)= 143 Hz, 3.39/-23.71 (m, 16B, B_c-H, [9a], [9b]).

MALDI-TOF-MS (m/z): 433.86 [9a], 543.19 [9b].

6. BIBLIOGRAFÍA:

- ¹ a) A. H. Soloway, J. C. Zhuo, F. G. Rong, *et. al.*, *J. Organometal. Chem.*, **1999**, 581, 150. b) M. F. Hawthorne, *Mol. Med. Today*, **1998**, 4, 174. c) M. F. Hawthorne, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1515. d) R. F. Barth, J. A. Coderre, M. G. H. Vicente, *et. al.*, *Clin. Cancer Res.*, **2005**, 11, 3987. e) N. S. Hosmane, Z. Yinghuai, J. A. Maguire, *et. al.*, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 1690.
- ² a) J. Rais, M. Krys, S. Hermanek, *Czech. Patent.*, **1974**, 153, 933. b) C. Viñas, S. Gómez, J. Bertrán, *et. al.*, *Chem. Commun.*, **1998**, 191. c) C. Viñas, S. Gómez, J. Bertrán, *et. al.*, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3640. d) L. Mikulasek, B. Grüner, C. Dordea, *et. al.*, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4772.
- ³ a) P. E. Behnken, D. C. Busby, M. S. Delaney, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 7444. b) H. C. Kang, M. F. Hawthorne, *Organometallics*, **1990**, 9, 2327. c) D. J. Crowther, N. C. Baenziger, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1455 d) F. Teixidor, M. A. Flores, C. Viñas, *et. al.*, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 2388. e) C. Viñas, M. A. Flores, R. Núñez, *et. al.*, *Organometallics*, **1998**, 17, 2278. f) F. Teixidor, M. A. Flores, C. Viñas, *et. al.*, *Organometallics*, **1998**, 17, 4675. g) O. Tutusaus, C. Viñas, R. Núñez, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11830.
- ^{4a} a) C. Masalles, S. Borrós, C. Viñas, F. Teixidor, *Advanced Materials*, **2000**, 12, 1199. b) C. Masalles, S. Borrós, C. Viñas, F. Teixidor, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2002**, 372, 513. c) C. Masalles, F. Teixidor, S. Borrós, C. Viñas, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 657, 239. d) C. Masalles, S. Borrós, C. Viñas, F. Teixidor, *Advanced Materials*, **2002**, 14(6), 449. e) N. Zine, J. Bausells, E. Ivorra, *et. al.*, *Sensors and Actuators B.*, **2003**, 91, 76. f) E. Crespo, S. Gentil, C. Viñas, F. Teixidor, *J. Phys. Chem.*, **2007**, 111, 18381. g) A. Errachid, D. Caballero, E. Crespo, *et. al.*, *Nanotechnology*, **2007**, 18, 485301.
- ^{4b} a) A. L. Stoica, C. Viñas, F. Teixidor, *Chem. Commun*, **2008**, 48, 6492-6494. b) A. L. Stoica, C. Viñas, F. Teixidor, *Chem. Commun*, **2009**, 33, 4988-4990.
- ⁵ A. W. Laubengayer, D.T. Hurd, A.E. Newkirk, J.L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1943**, 65, 1924.
- ⁶ a) A. Stock, C. Massanez, *Ber.*, **1912**, 45, 3539. b) A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*. Cornell University Press, Ithaca, New York, **1933**, 86, 1642.
- ⁷ D. F. Shirver, P. W. Atkikns, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford, **1990**.
- ⁸ H. C. Longuet-Higgins, *J. Chim. Phys.*, **1949**, 46, 275.
- ⁹ N. W. Lipscom, *Science.*, **1977**, 196, 1047.

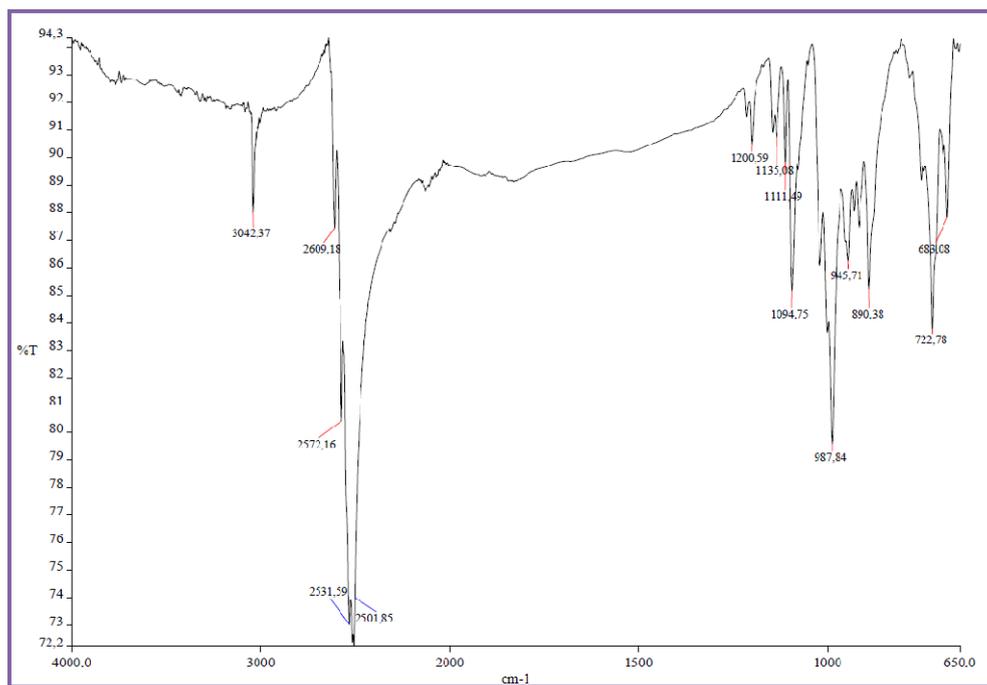
- ¹⁰ http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1979/index.html (2008).
- ¹¹ R. E. Williams, *Inorganic Chemistry.*, **1971**, 10, 210.
- ¹² R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, **1971**.
- ¹³ a) R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, *Inorganic Chemistry*, **1972**, 11, 1974. b) D. M. Mingos, *Nature.-phys. Sci.*, **1972**, 236, 99.
- ¹⁴ a) K. Wade, *Electron Deficient Compounds*, Thomas Nelson and Sons Ltd., London, **1971**. b) K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 792.
- ¹⁵ R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 9, 446.
- ¹⁶ a) M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 879. b) C. Viñas, J. Pedrajas, F. Teixidor, *et. al.*, *Inorganic Chemistry*, **1997**, 36, 2482.
- ¹⁷ M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 1818.
- ¹⁸ M. F. Hawthorne, T. D. Andrews, *J. Chem. Soc. Comm.*, **1965**, 443.
- ¹⁹ I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Collect. Czech. Commun.*, **1999**, 64, 783.
- ²⁰ L. Matel, R. Cech, F. Macásek, *et. al.*, *Radiochem. Radional. Letter*, **1978**, 35, 241.
- ²¹ L. Matel, F. Macásek, P. Rajec, *et. al.*, *Polyhedron*, **1982**, 1, 511.
- ²² P. K. Hurlburt, R. L. Miller, K. D. Abney, *et. al.*, *Inorganic Chemistry*, **1995**, 34, 5215.
- ²³ M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 862.
- ²⁴ I. Rojo, F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 4311.
- ²⁵ J. Plešek, S. Hermanek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1978**, 43, 1325.
- ²⁶ J. McMurry, *Química Orgánica*, Ed. 7, Cengage Learning, **2008**, 523-539.
- ²⁷ S. Ege, *Química Orgánica: estructura y reactividad*, Editorial Reverté, S.A., **2004**, 2, 835-881.
- ²⁸ a) X. F. Xu, S. Zilberg, Y. Hass, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114 (14), 4924-4933. b) G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.*, **1971**, 4 (7), 240-248.
- ²⁹ F. G. A. Stone, R. West, *Advances in Organometallic Chemistry*, Elsevier, **1964**, 2, 378-380.
- ³⁰ A. D. McNaught, *La nomenclatura de heterociclos*, Editum, **1992**, 105 p.
- ³¹ N. L. Allinger, *Química Orgánica*, Ed. 2, Editorial Reverté, S.A., **1984**, 516-534.
- ³² L. C. Lewis, L. S. Singer, *Carbon*, **1967**, 5, 373-381.

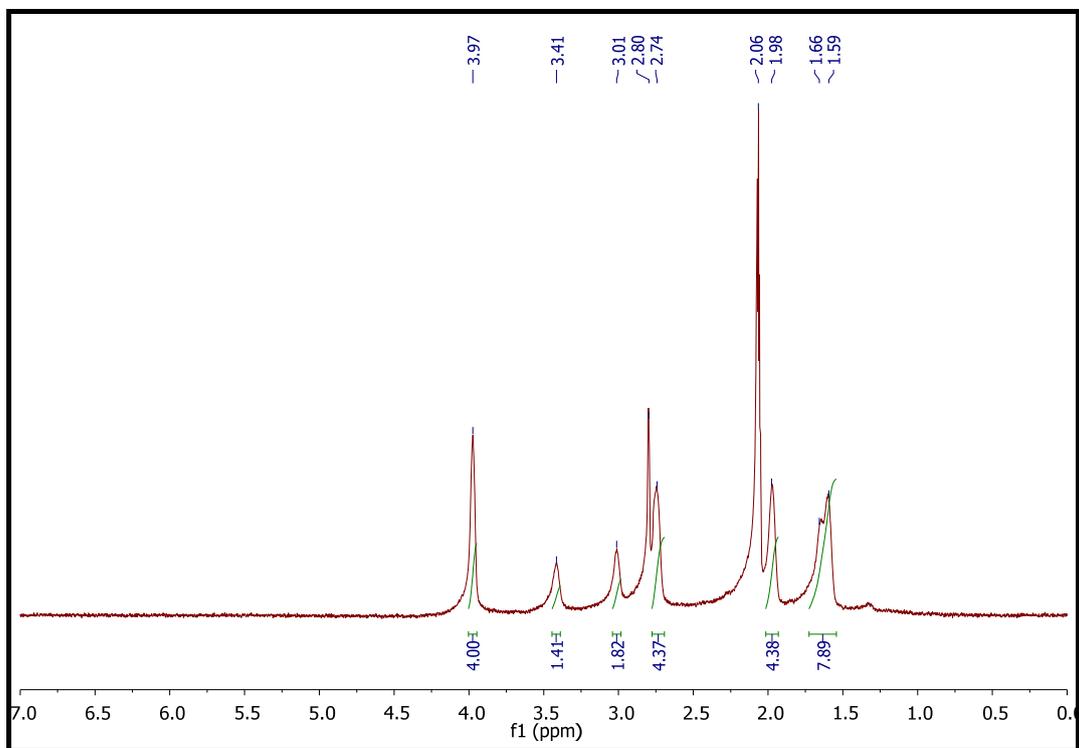
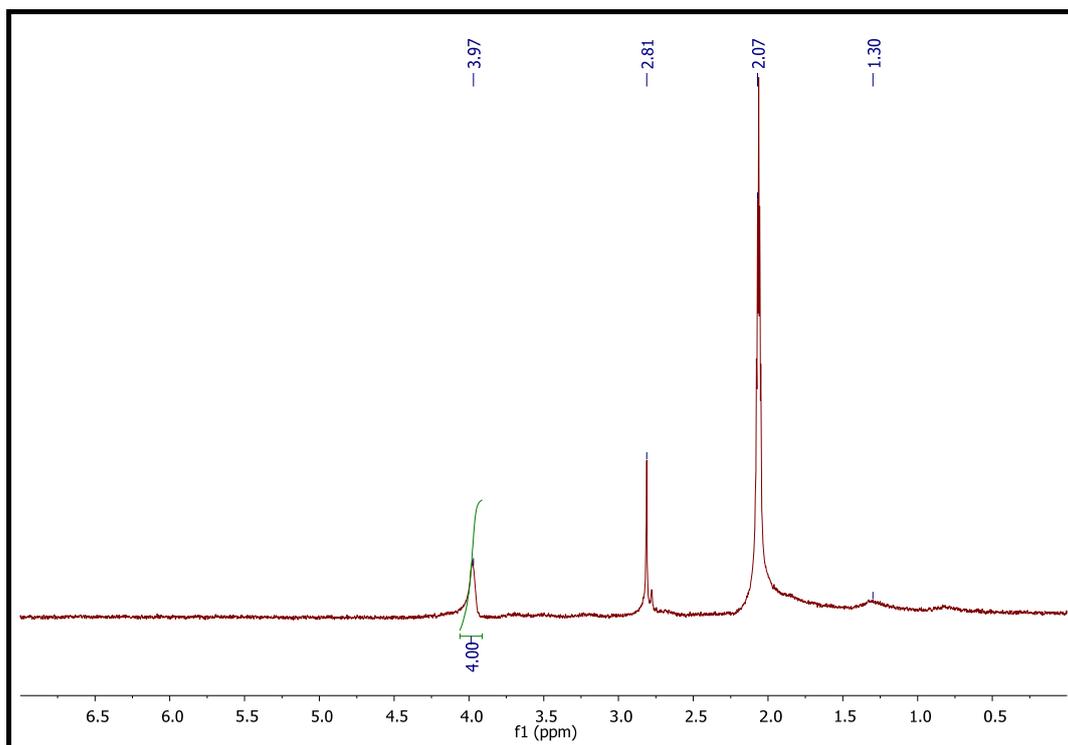
7. ANEXO:

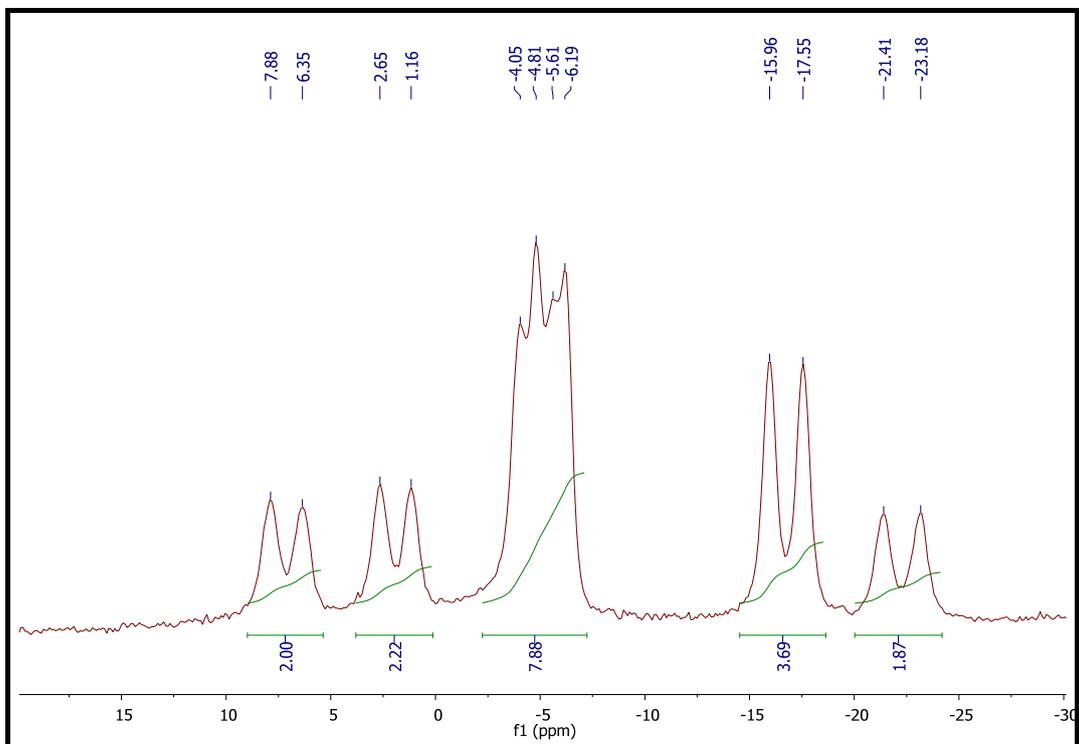
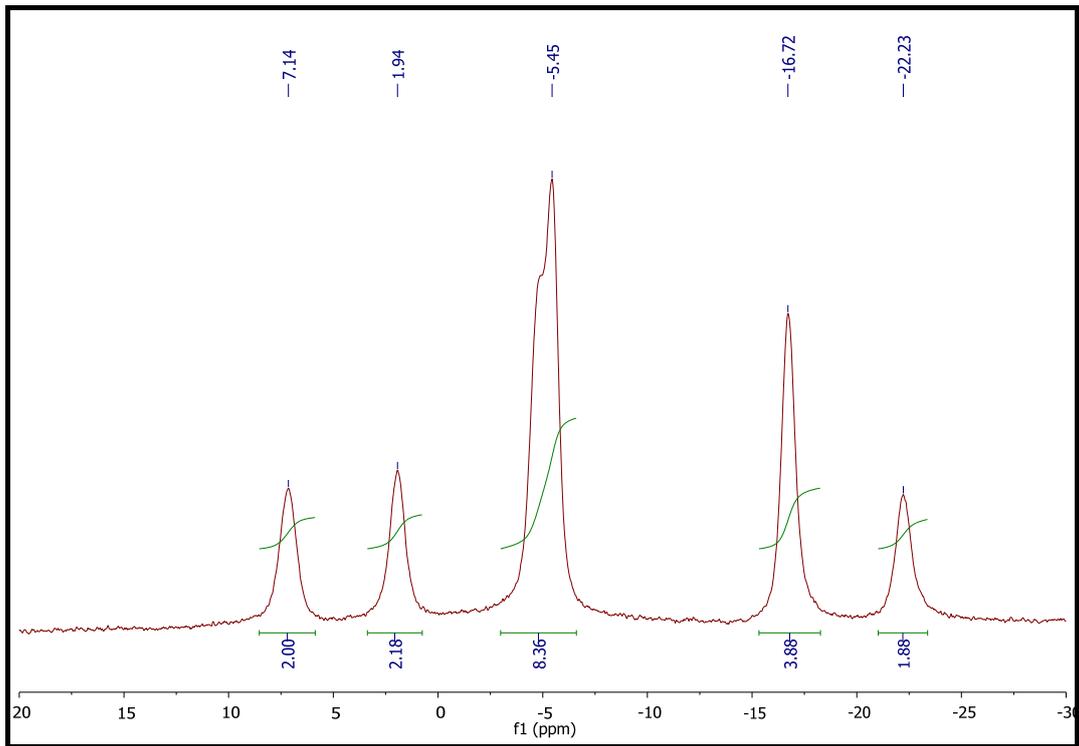
7.1. Caracterización de los compuestos de partida:

7.1.1. Cs[1]:

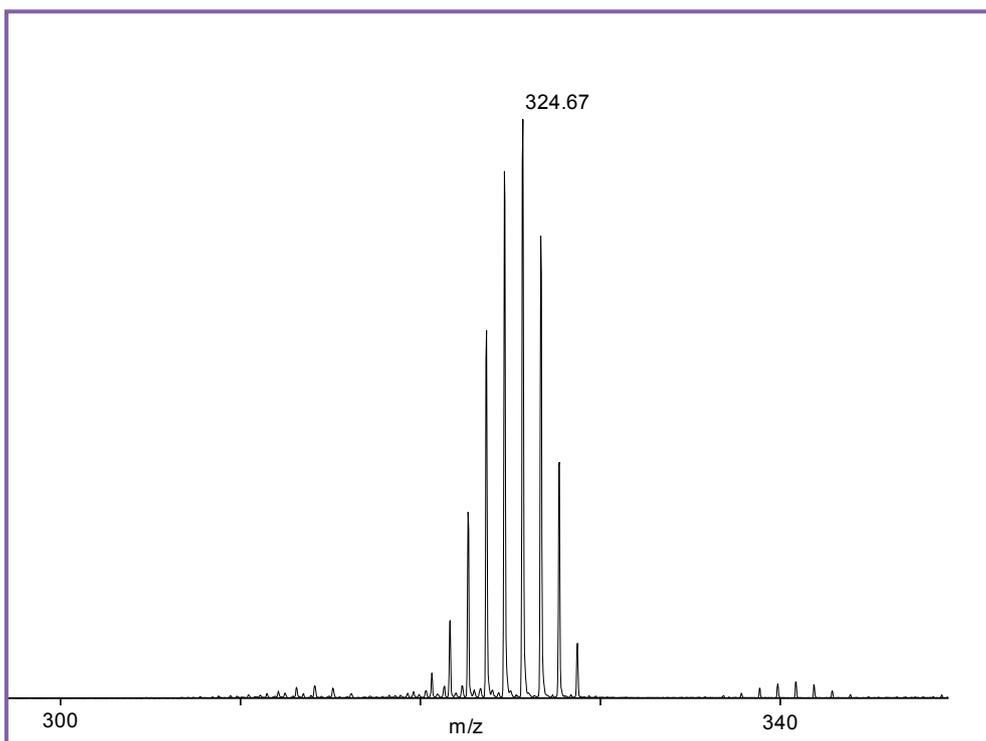
Espectro de IR



Espectro de ^1H -RMN y $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN

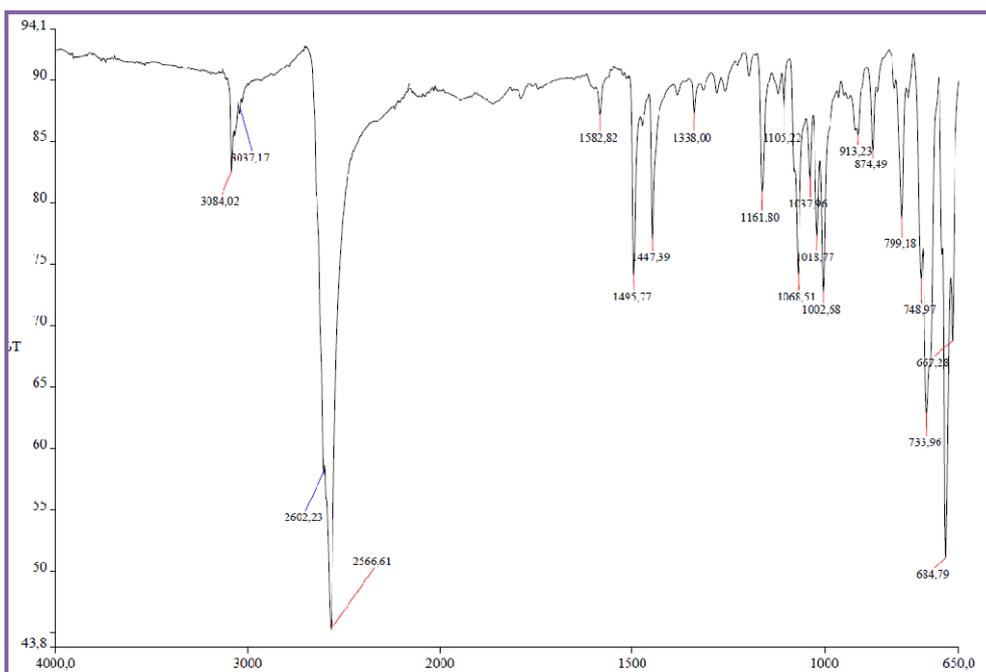
Espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN y ^{11}B -RMN

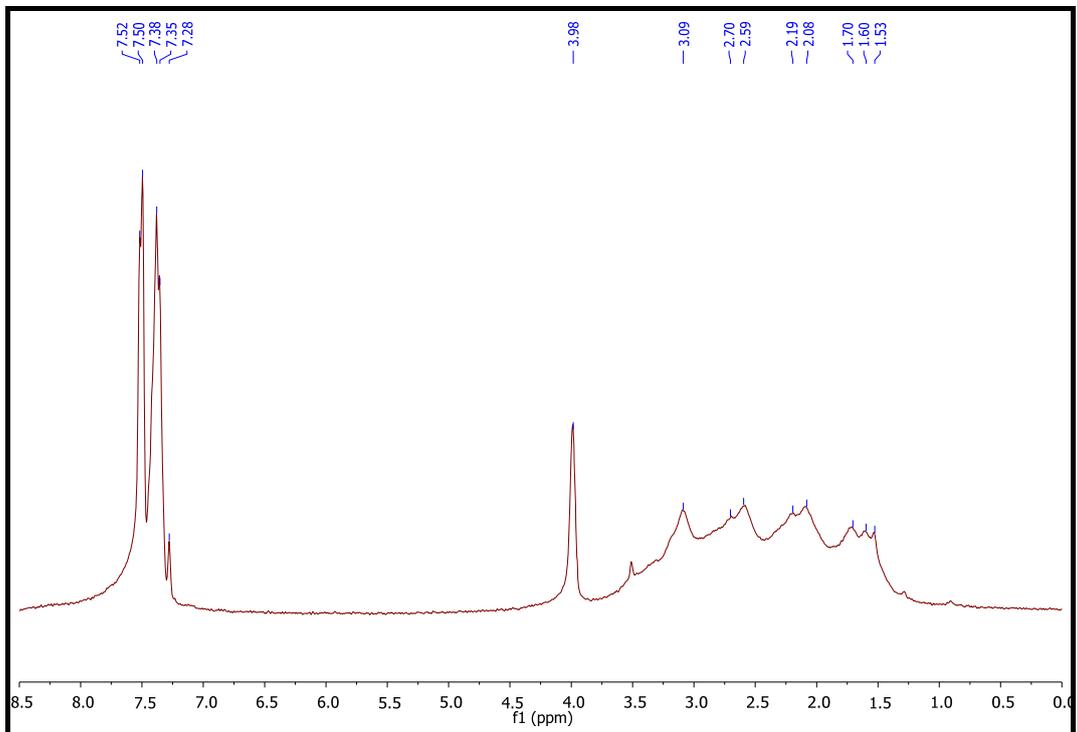
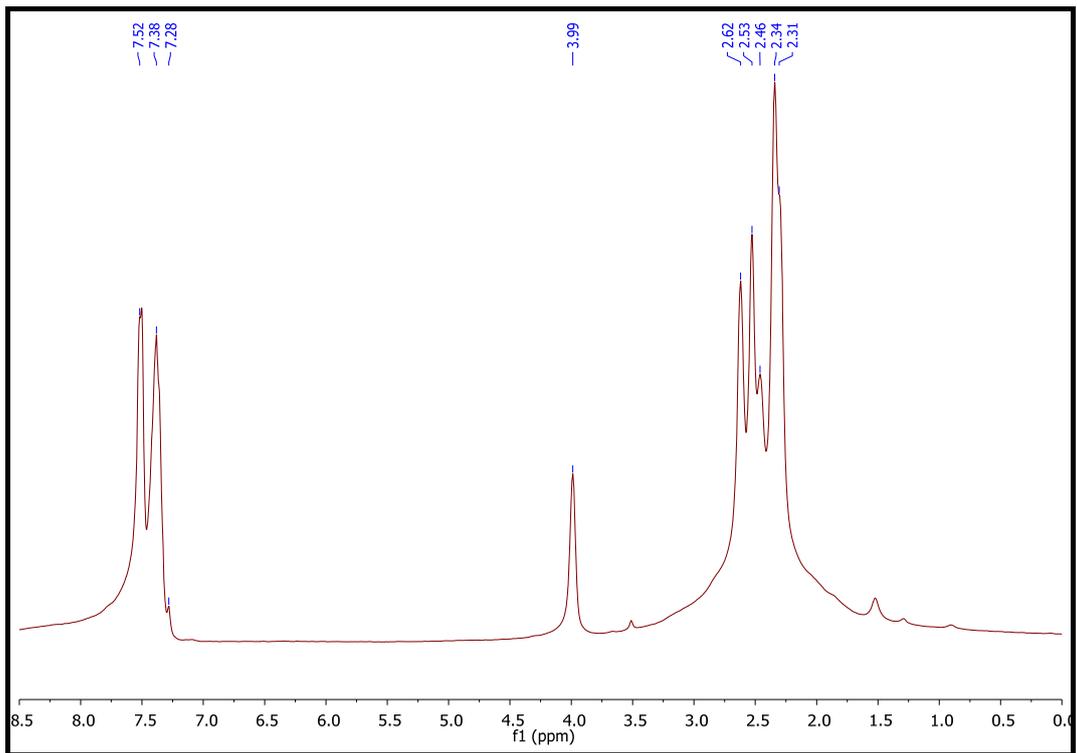
Espectro MALDI-TOF-MS

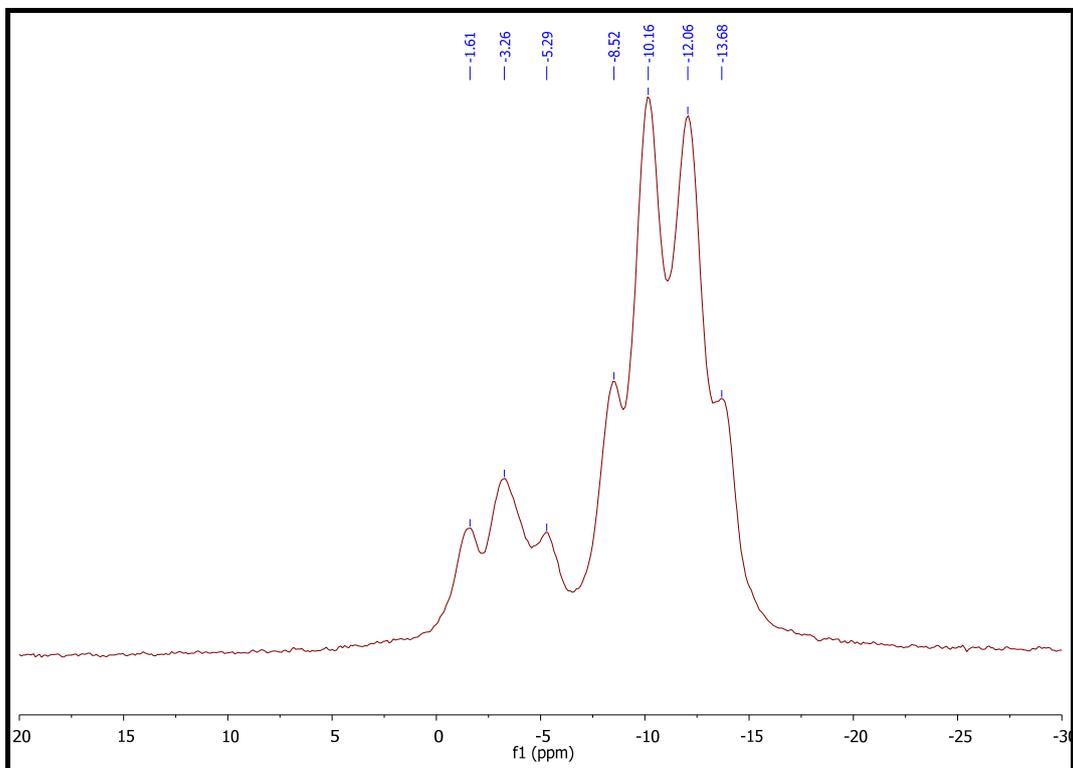
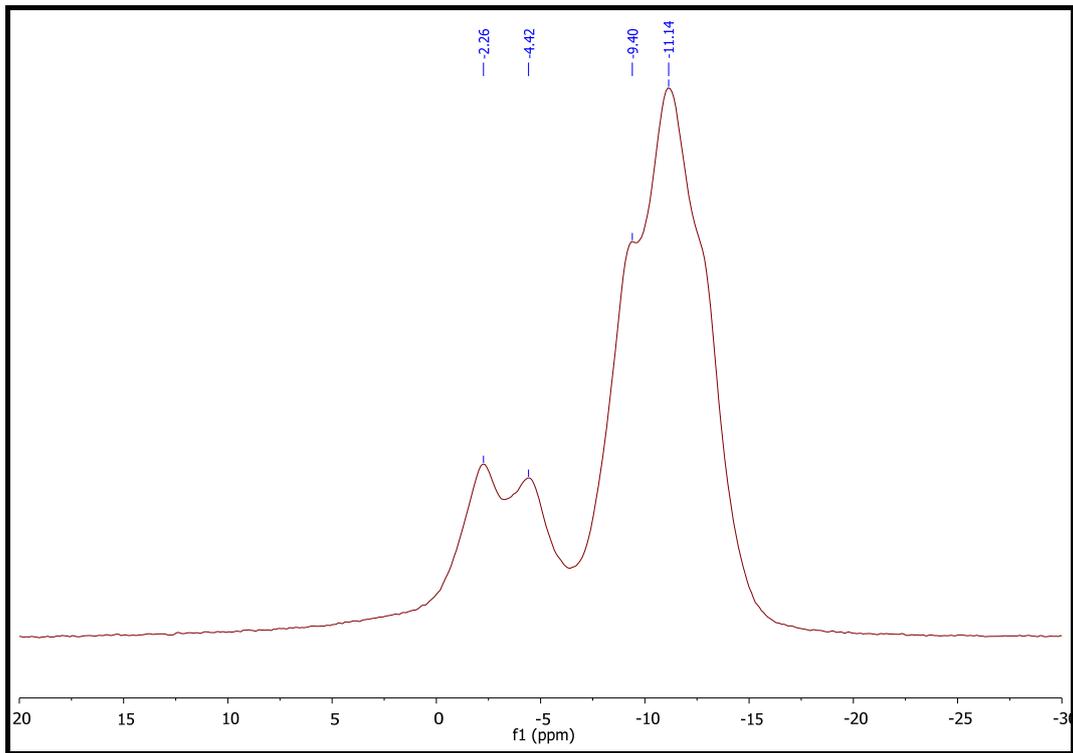


7.1.2. 1-C₆H₅-1,2-closo-C₂B₁₀H₁₁:

Espectro de IR



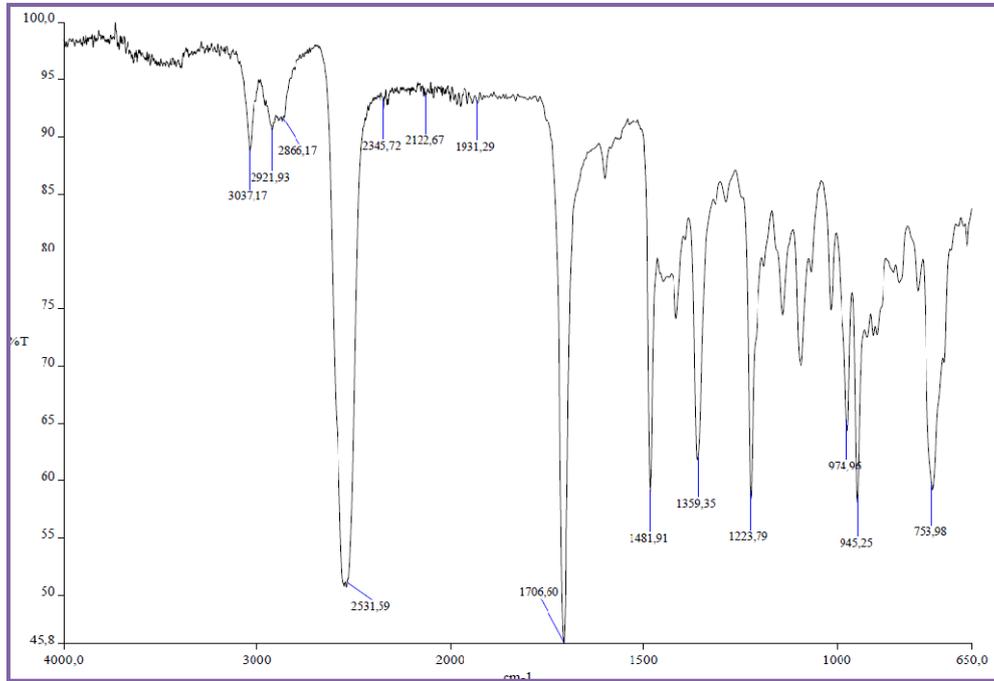
Espectro de ^1H -RMN y $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN

Espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN y ^{11}B -RMN

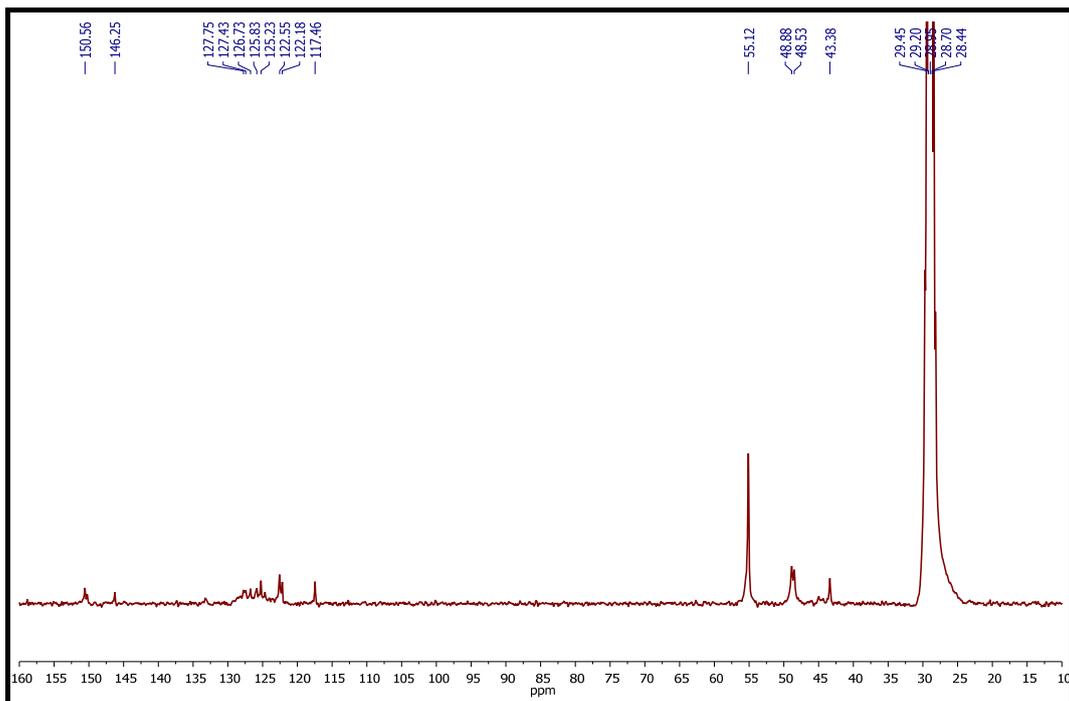
7.2. Caracterización los compuestos sintetizados:

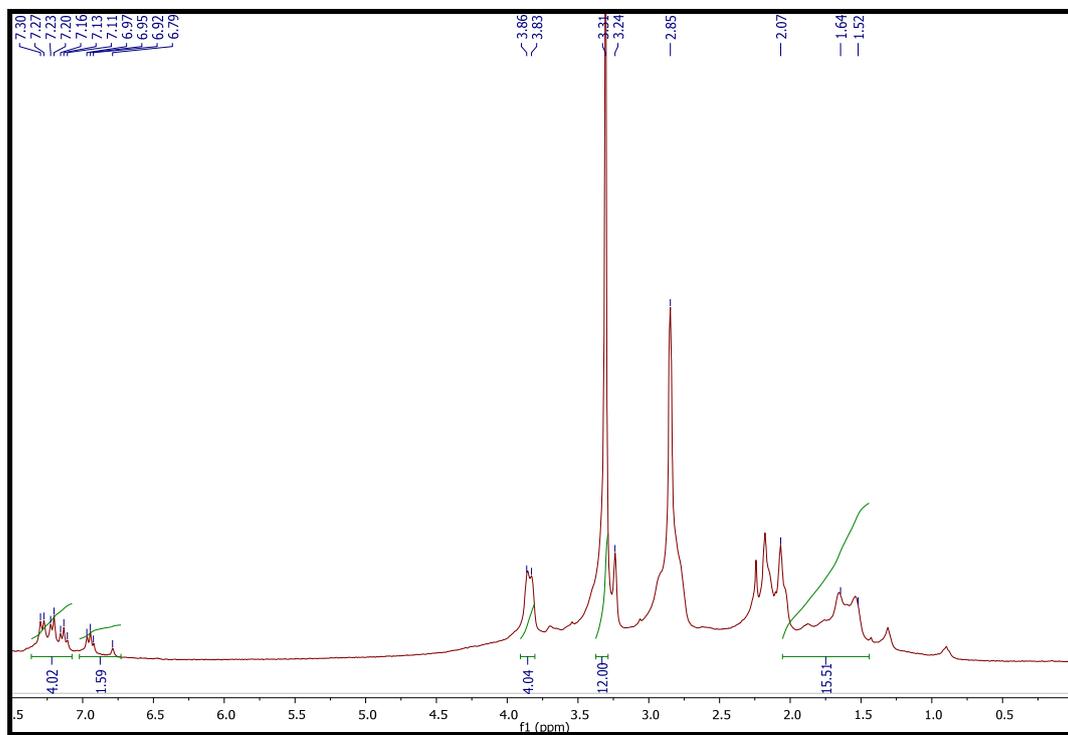
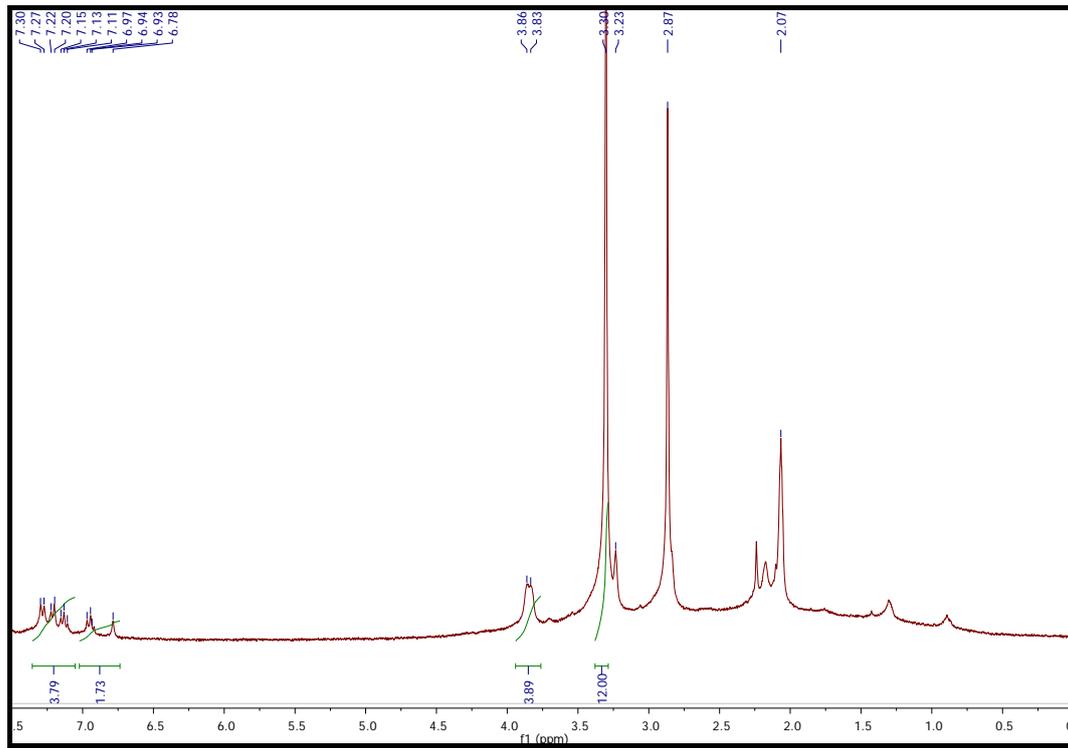
7.2.1. NMe₄[2]:

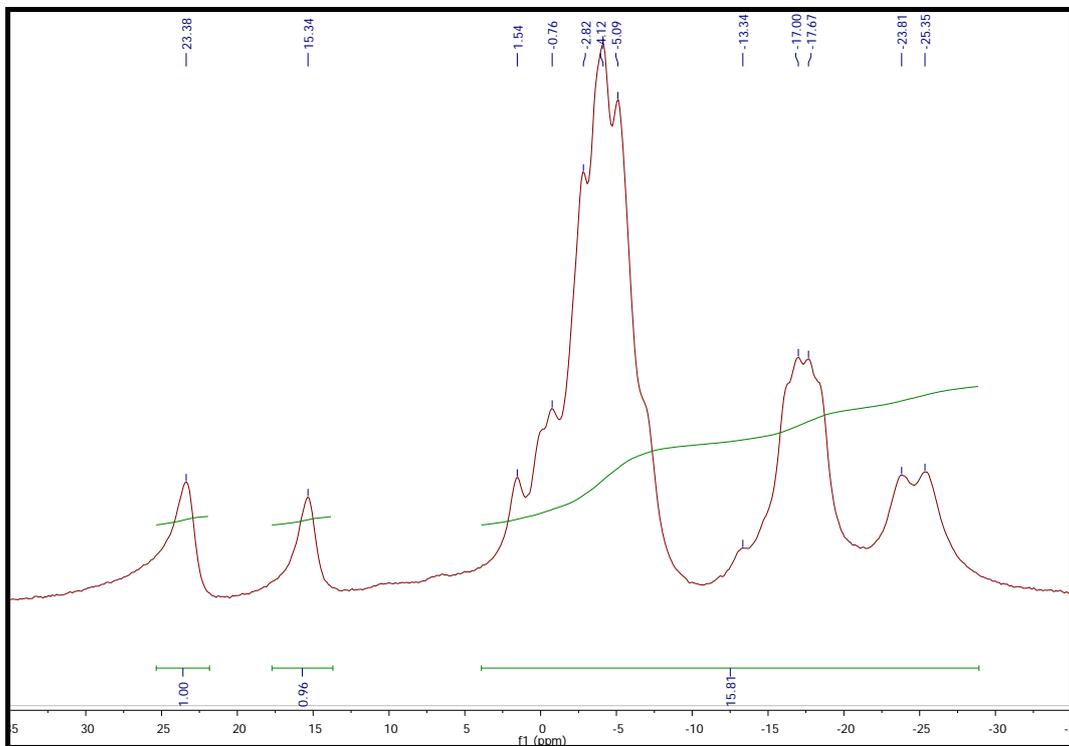
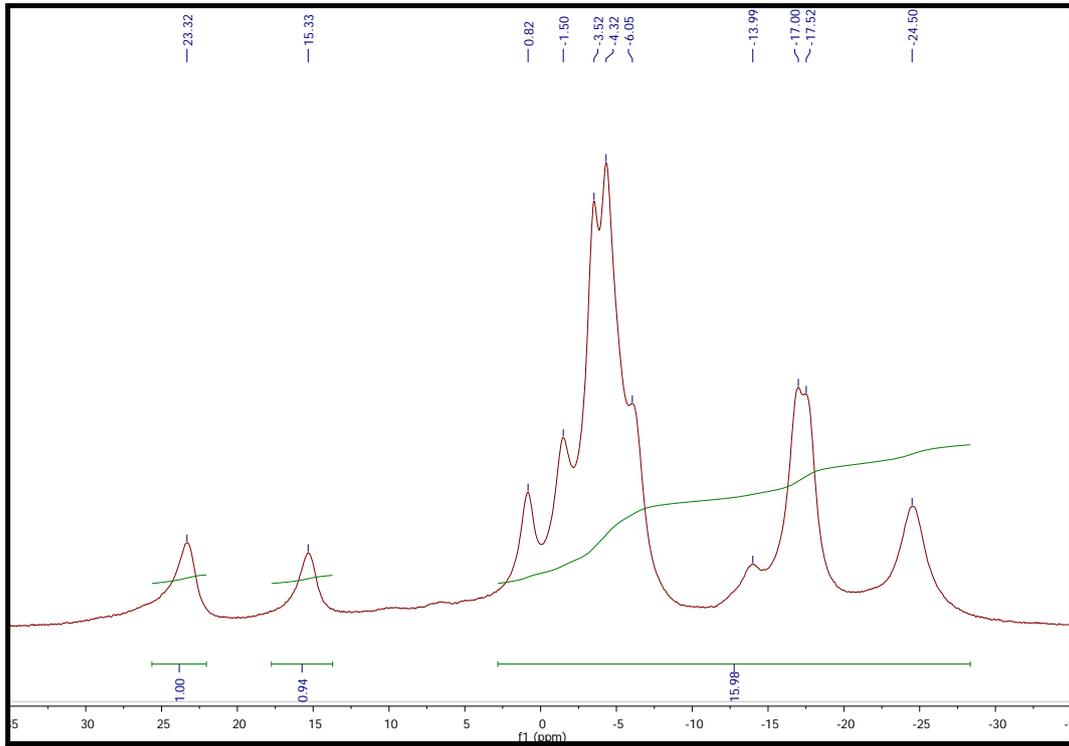
Espectro de IR



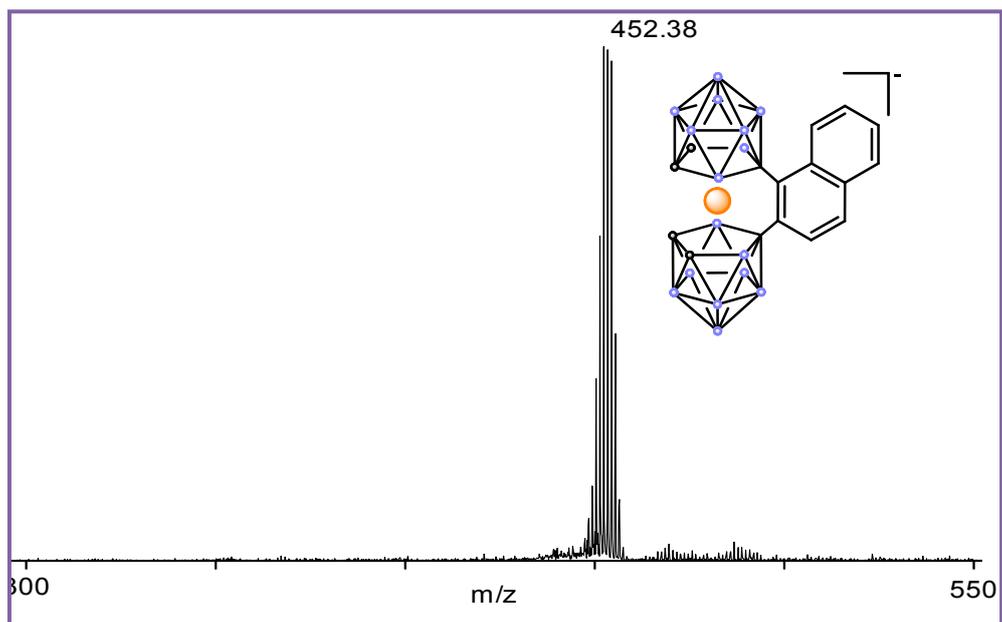
Espectro de ¹³C{¹H}-RMN



Espectro de ^1H -RMN y $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN

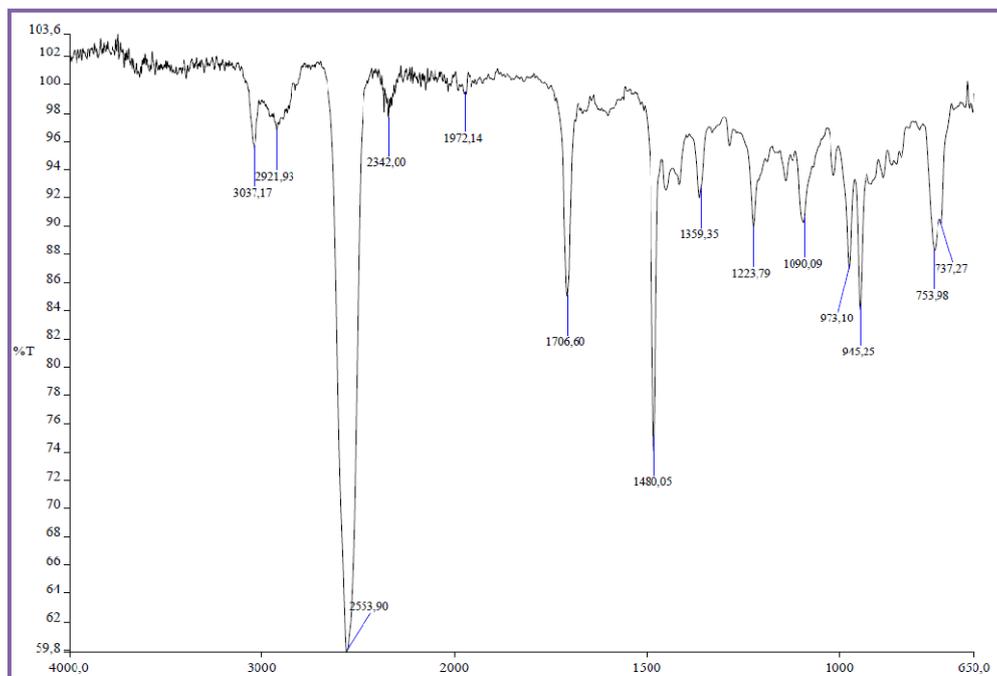
Espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN y ^{11}B -RMN

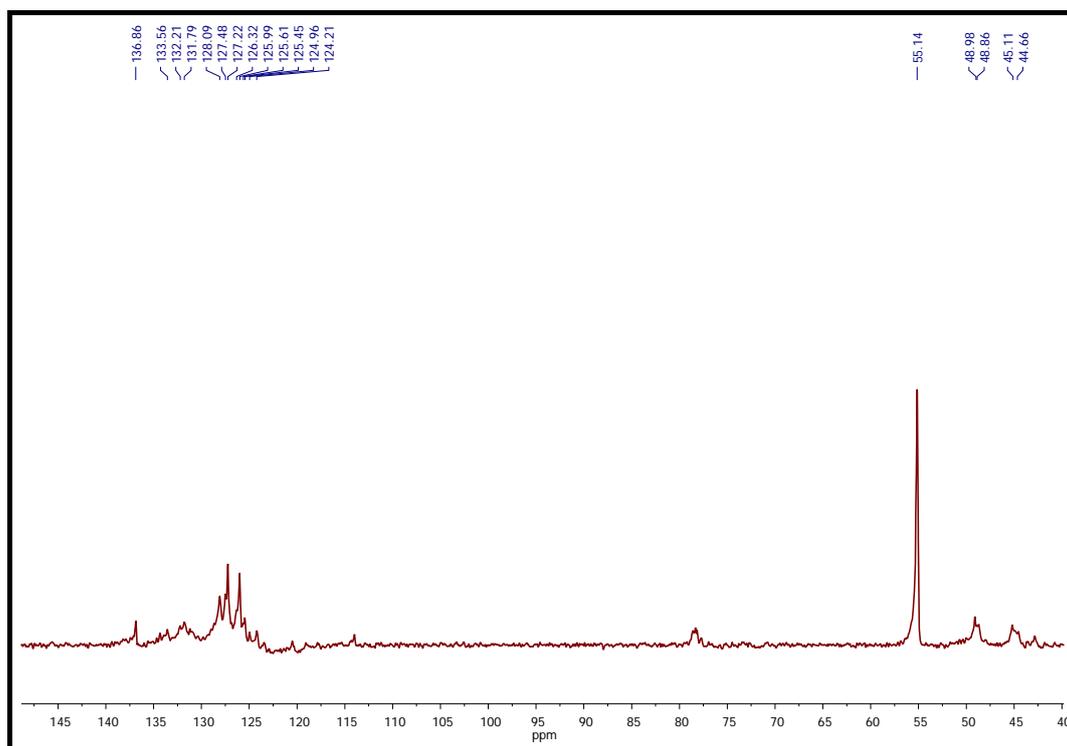
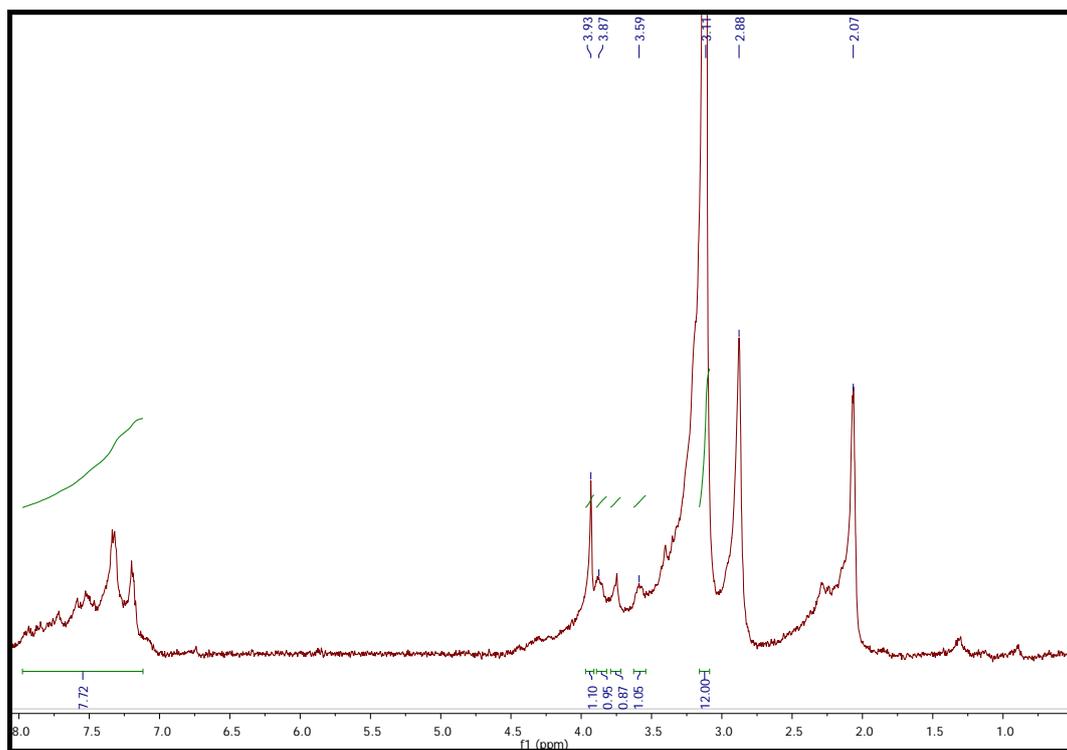
Espectro MALDI-TOF-MS

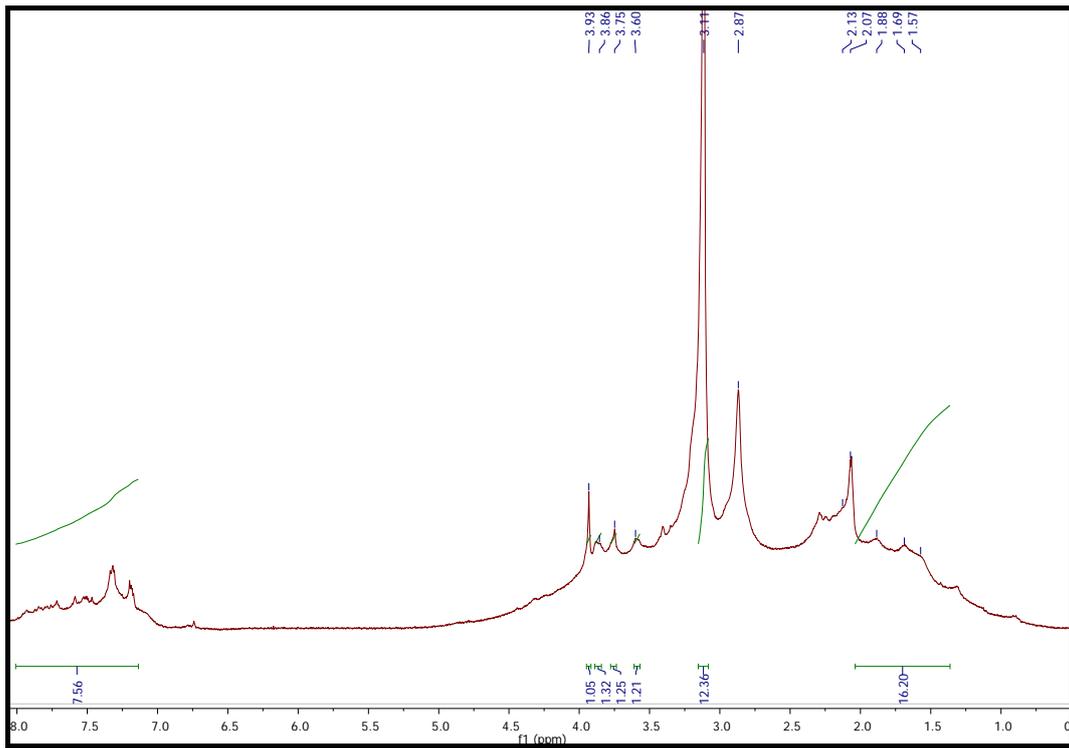
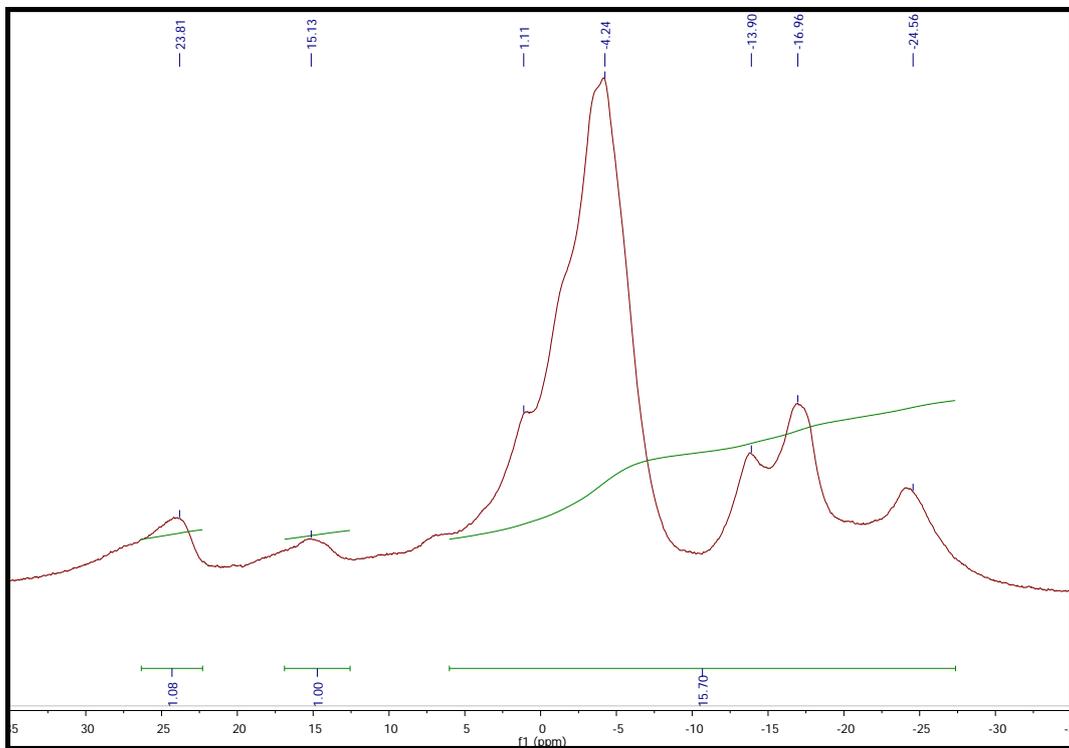


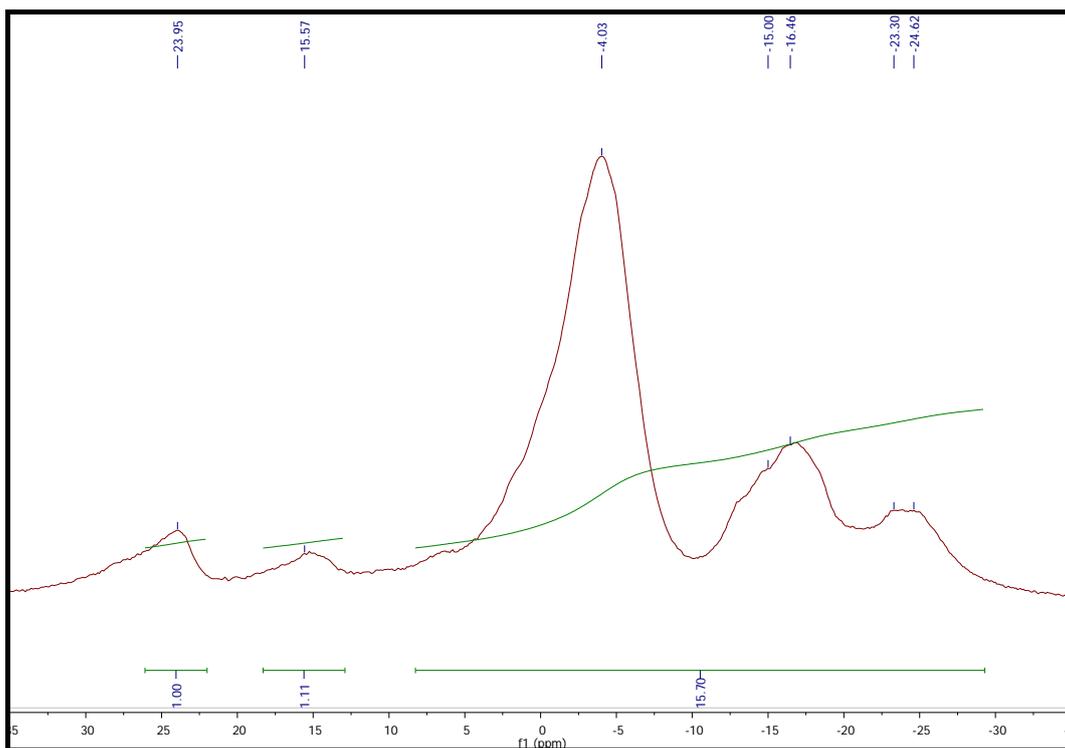
7.2.2. NMe₄[3]:

Espectro de IR

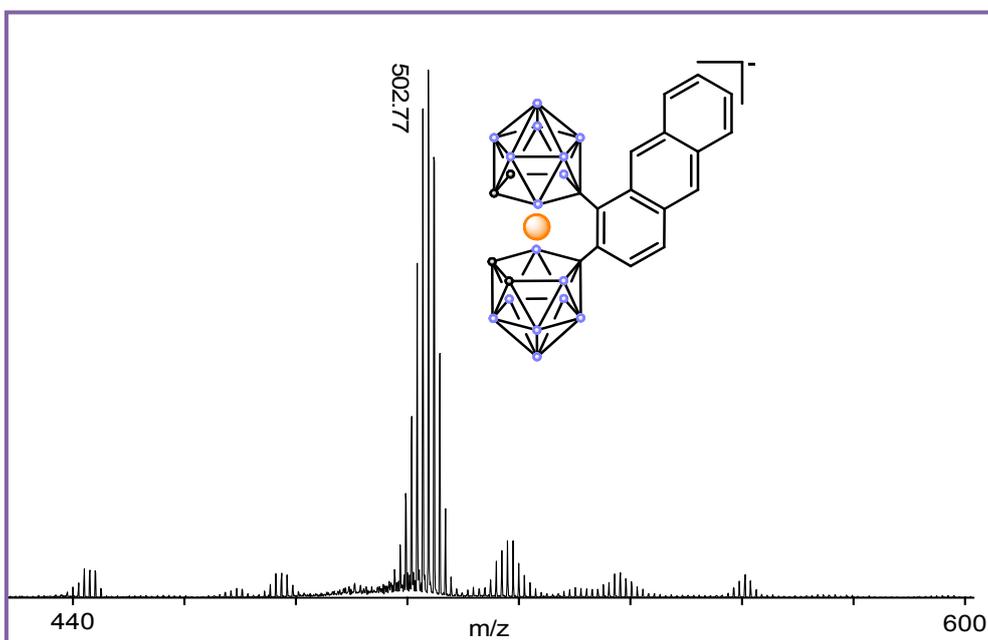


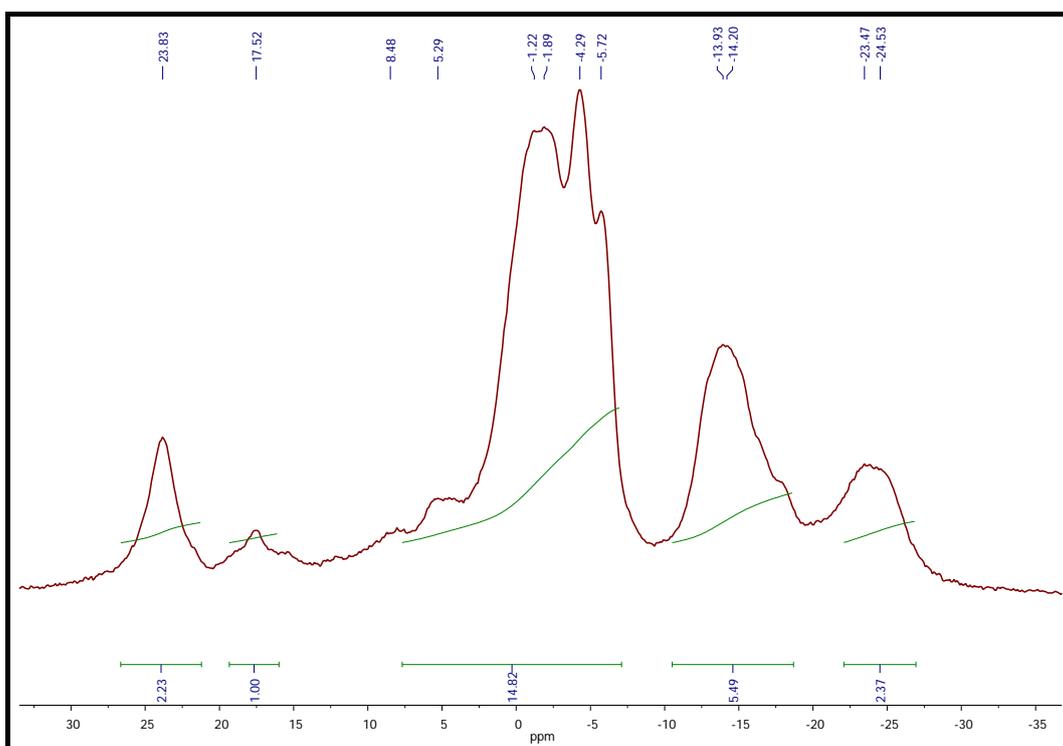
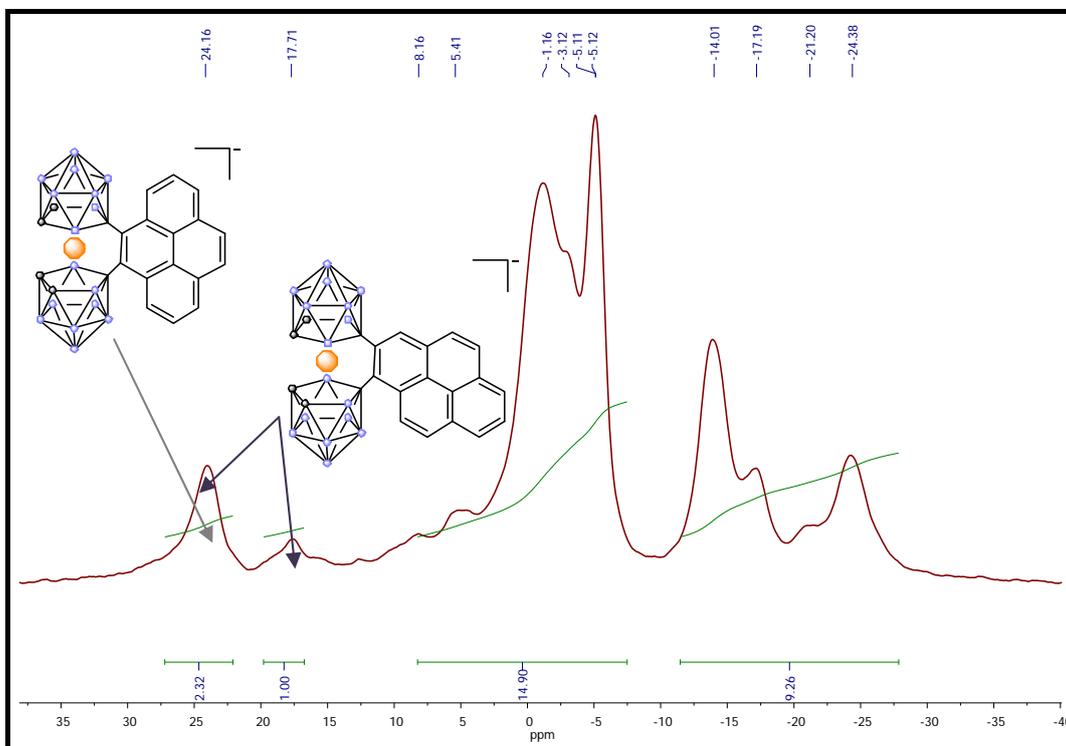
Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMNEspectro de ^1H -RMN y $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN

Espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN y ^{11}B -RMN

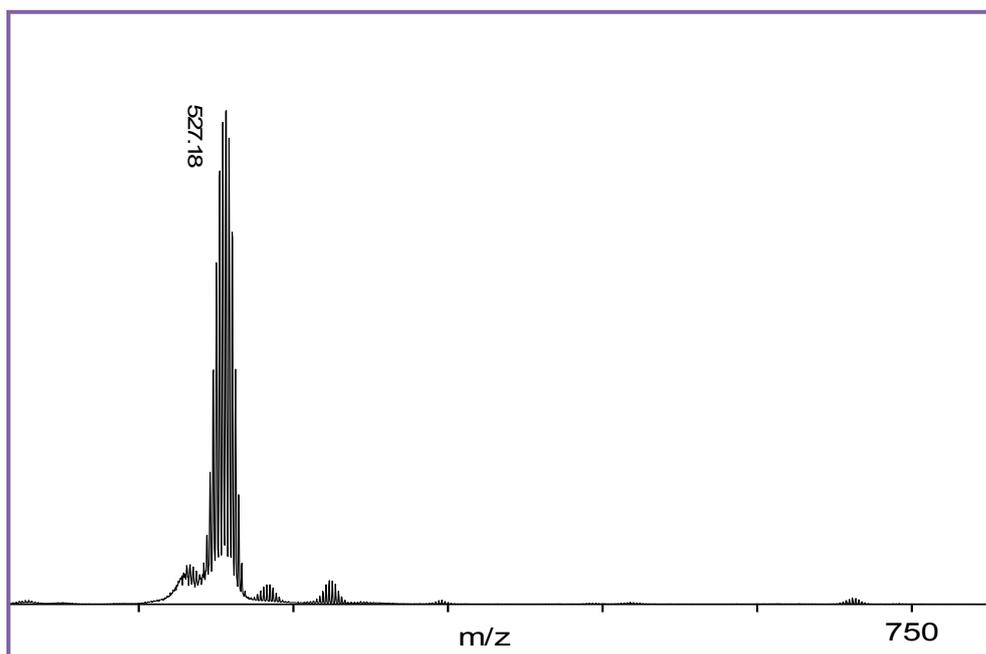


Espectro MALDI-TOF-MS



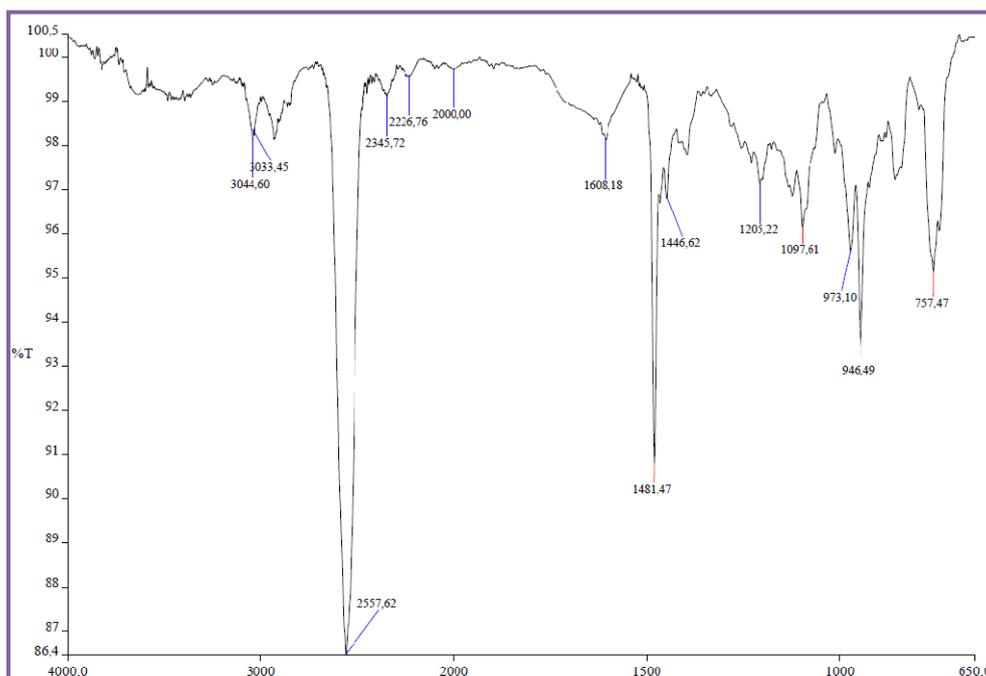
7.2.3. Mezcla isómeros NMe₄[4a] y NMe₄[4b]:Espectro de ¹¹B{¹H}-RMN y ¹¹B-RMN

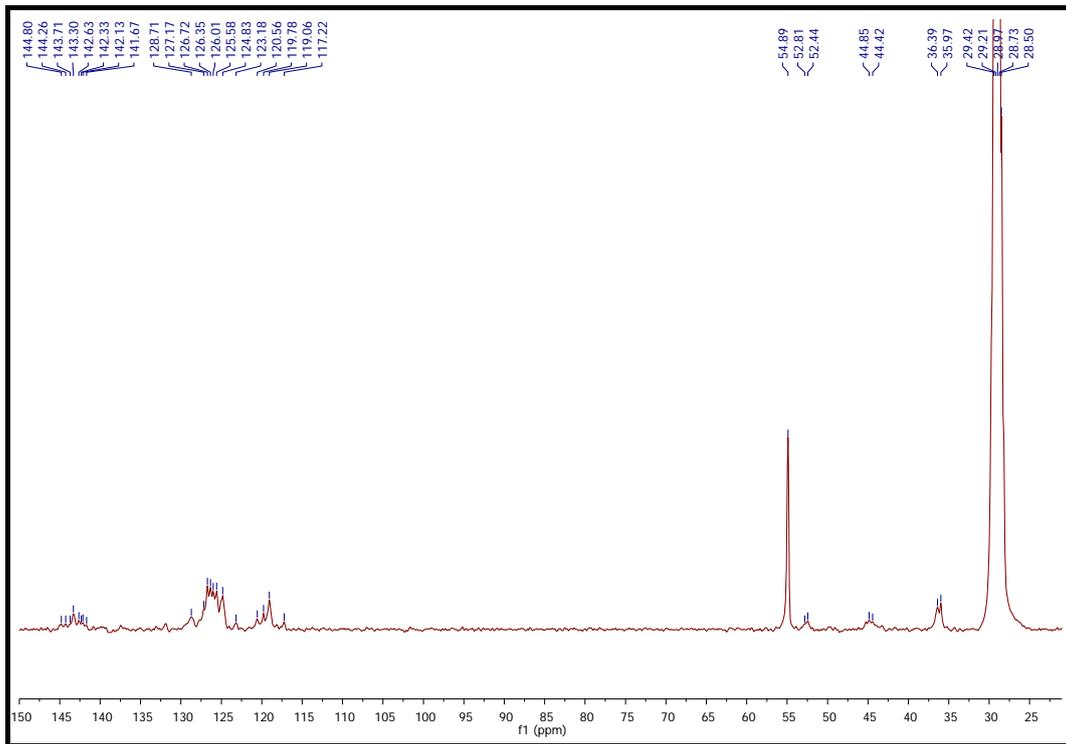
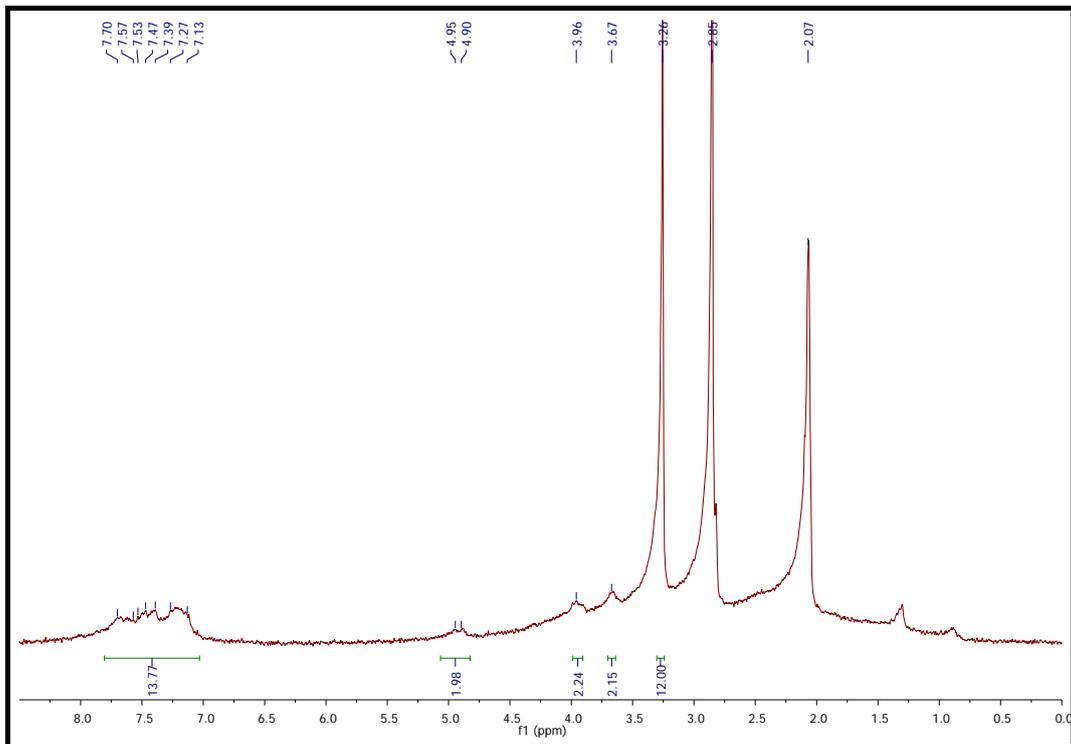
Espectro MALDI-TOF-MS

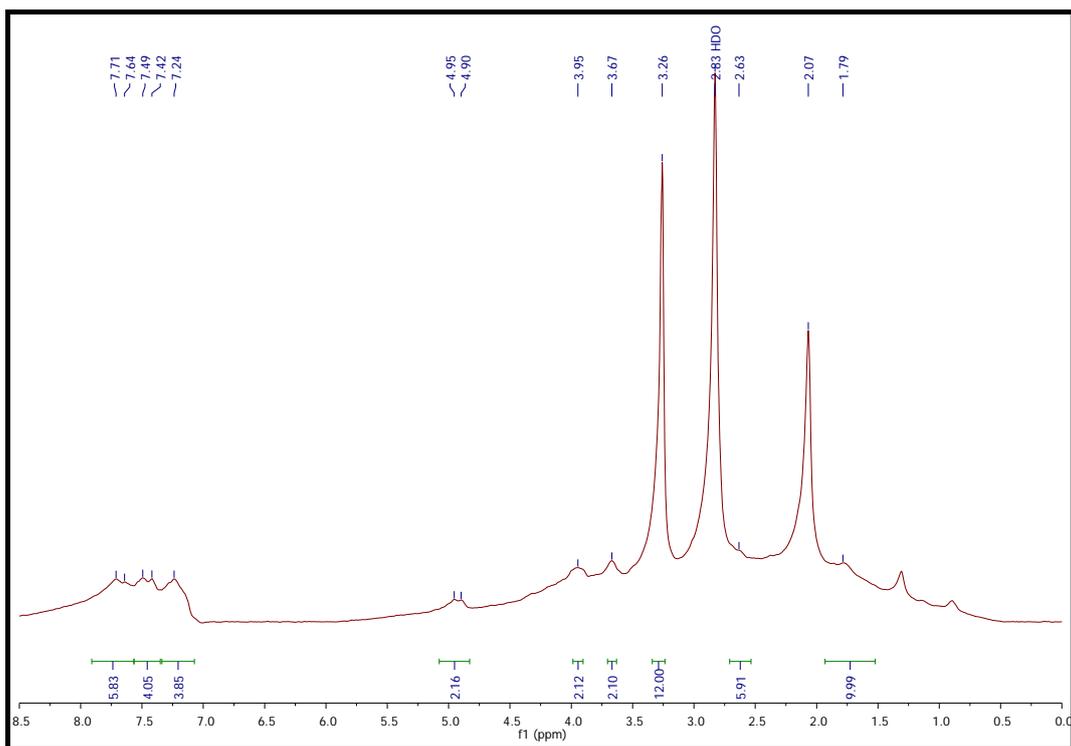


7.2.4. NMe₄[5]:

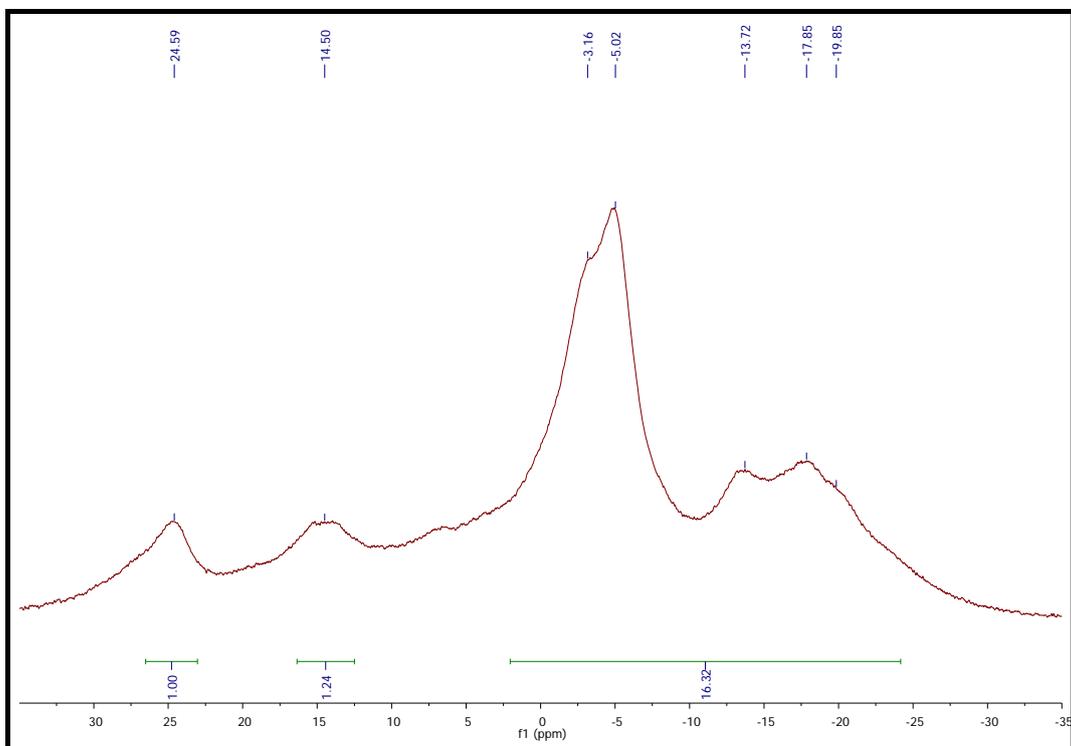
Espectro de IR

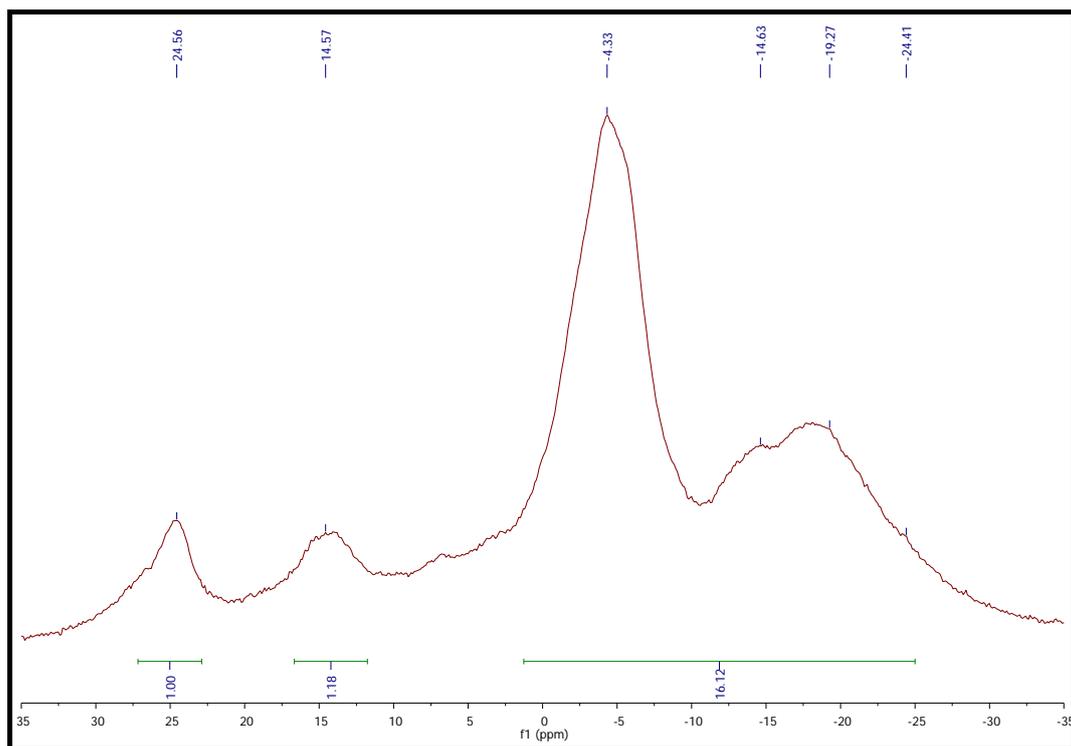


Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMNEspectro de ^1H -RMN y $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN

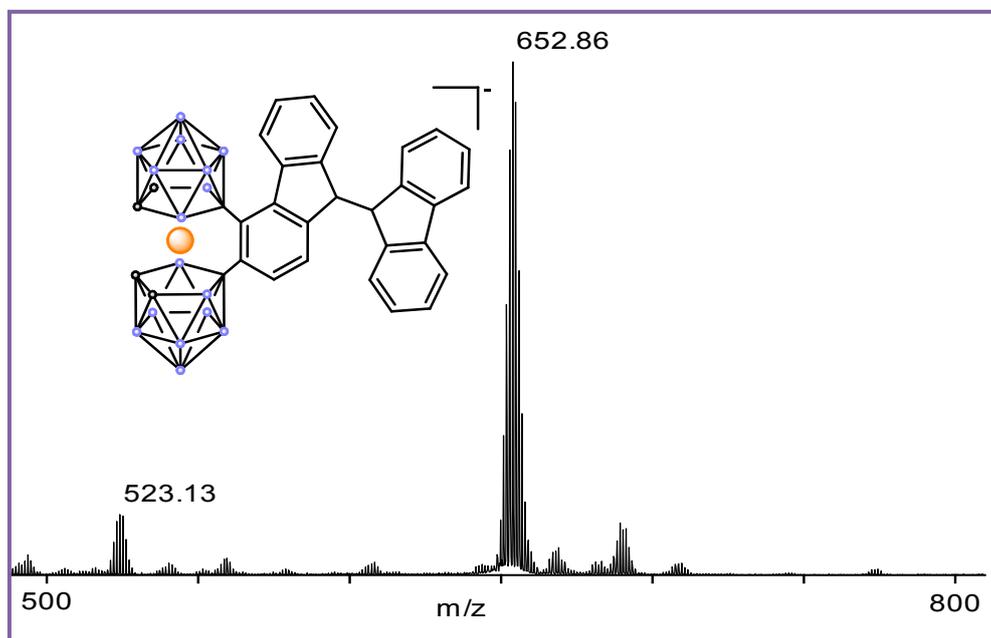


Espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN y ^{11}B -RMN



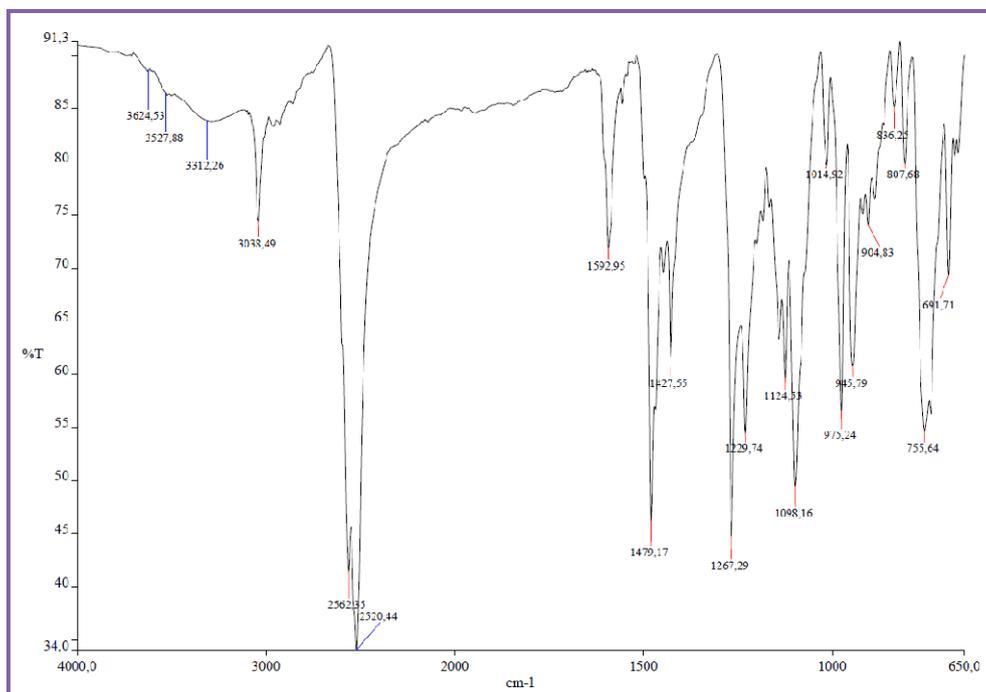
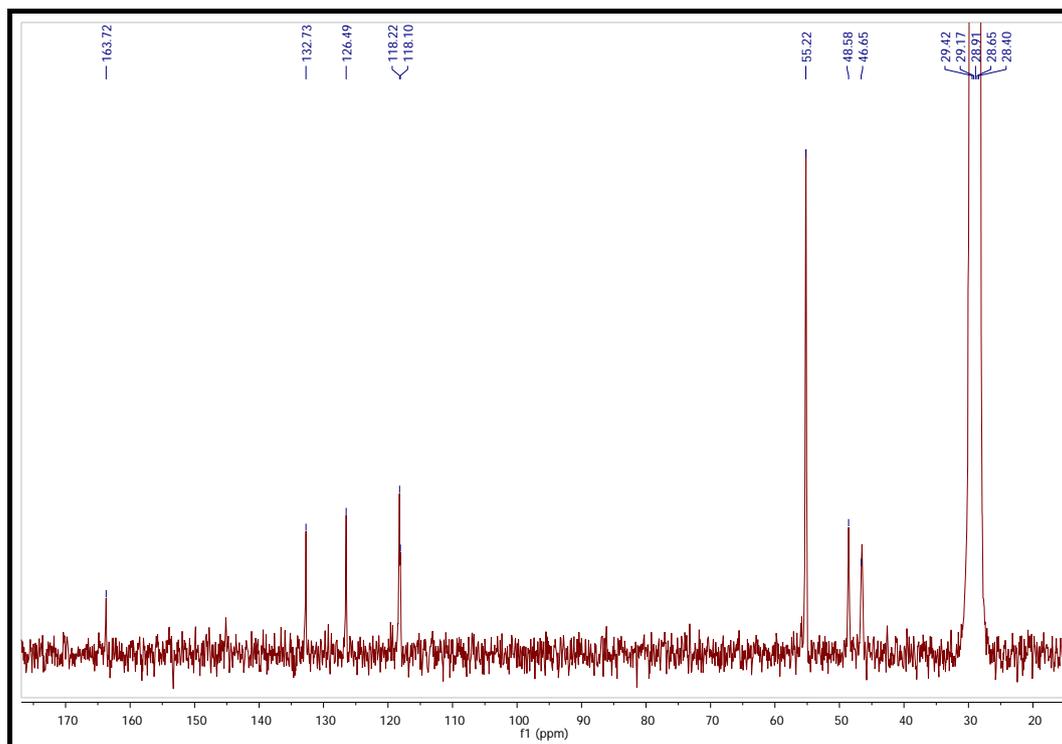


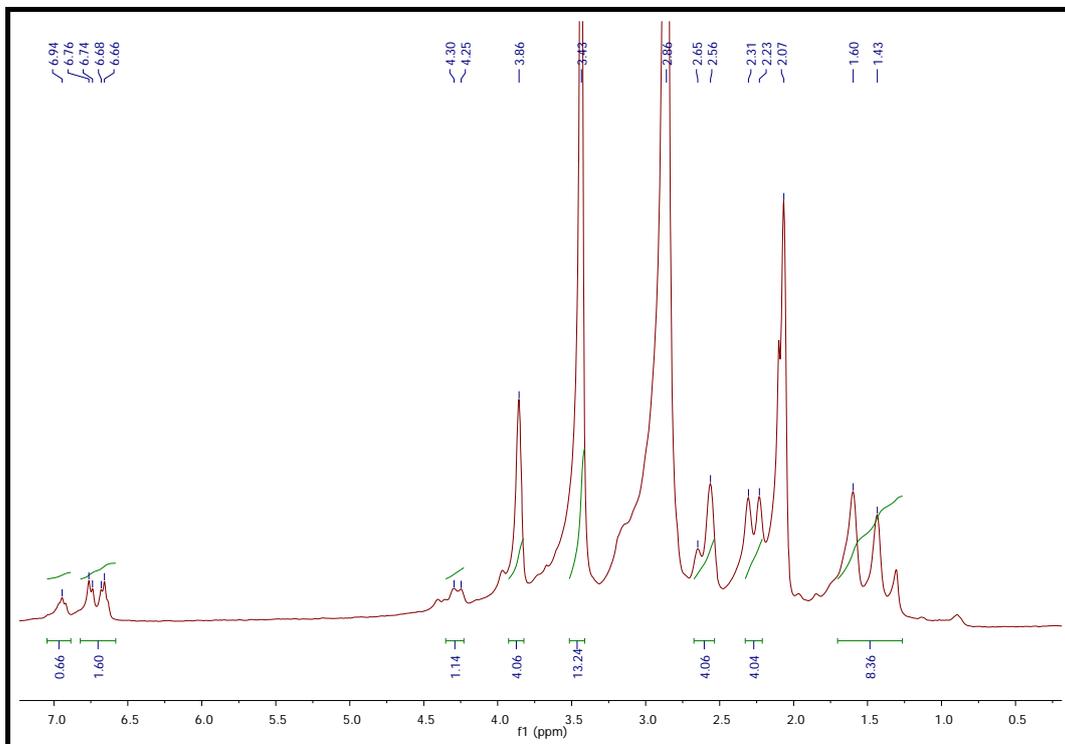
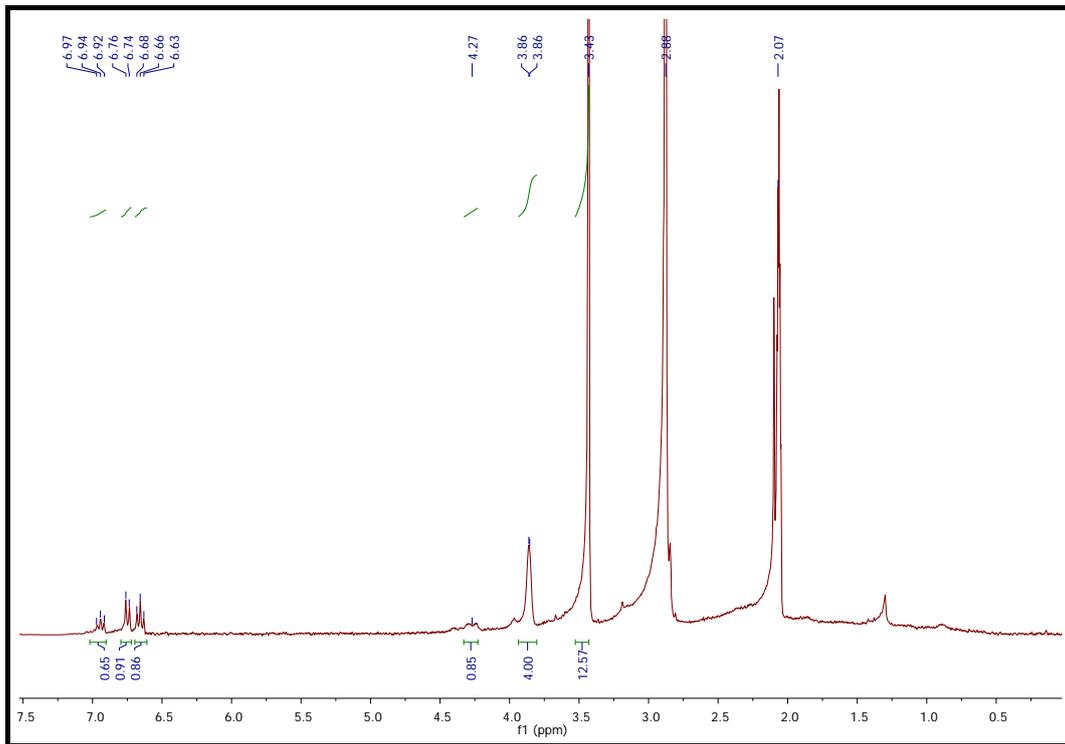
Espectro MALDI-TOF-MS

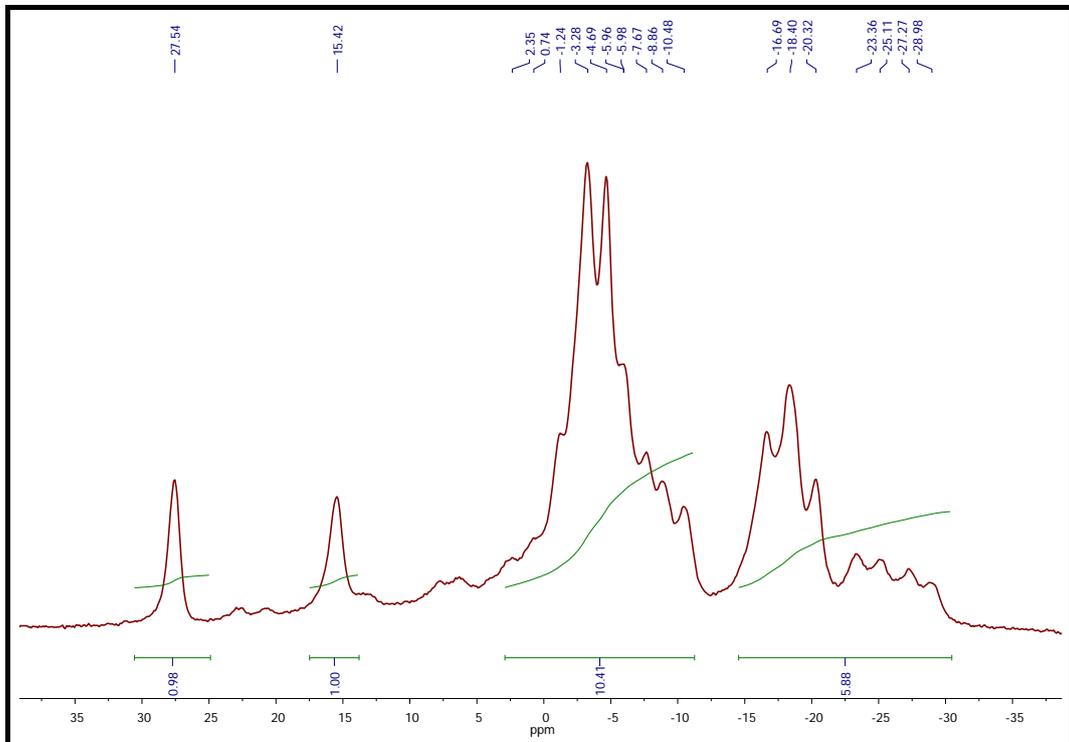
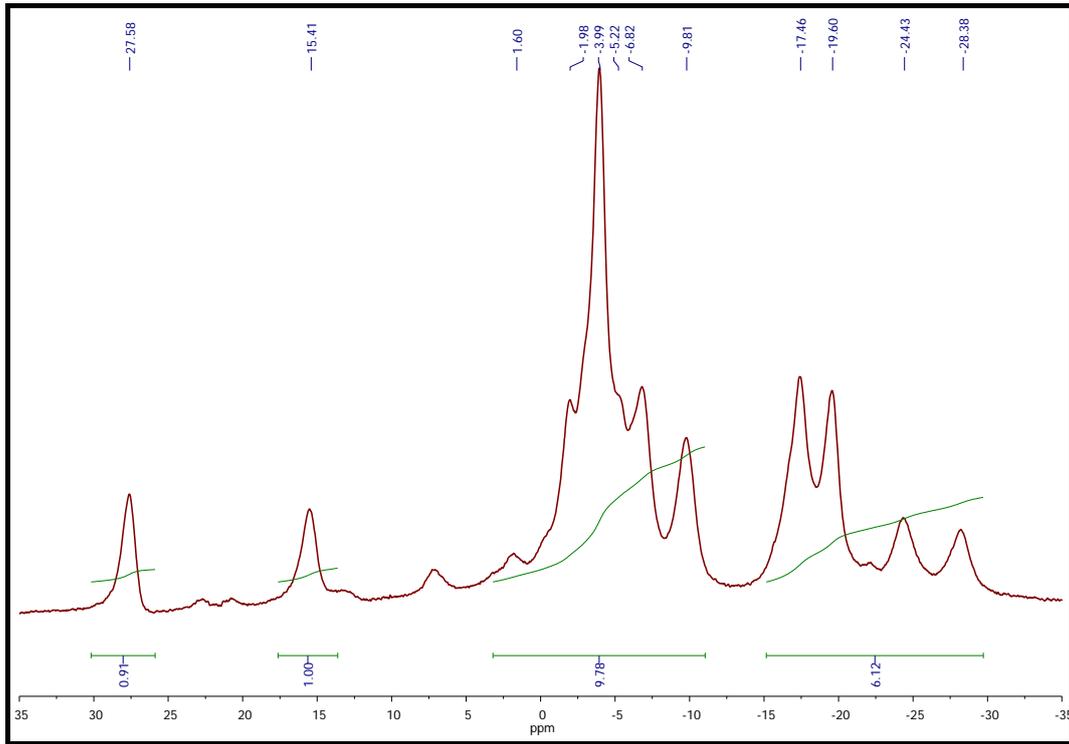


7.2.5. NMe₄[6]:

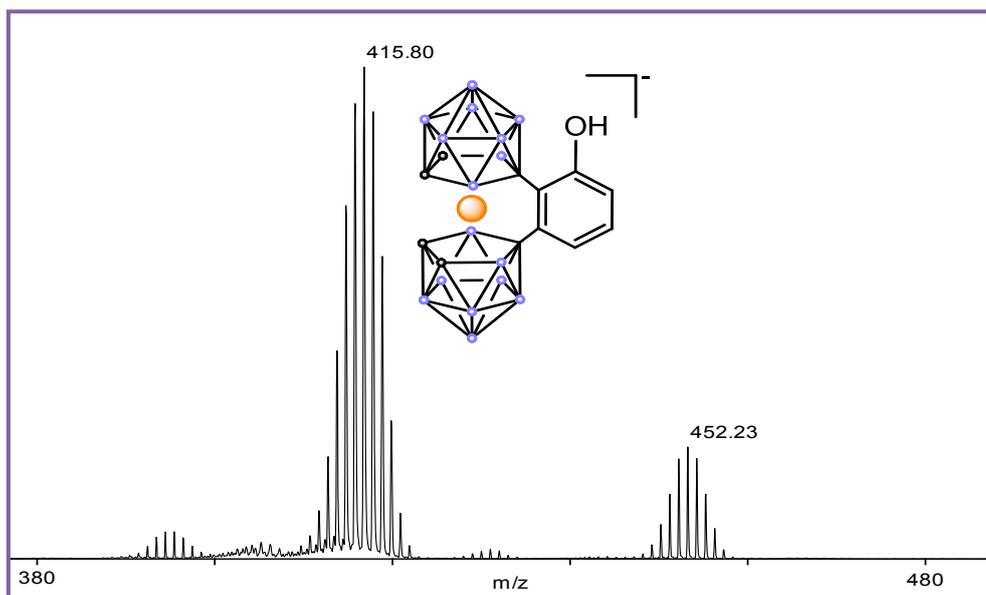
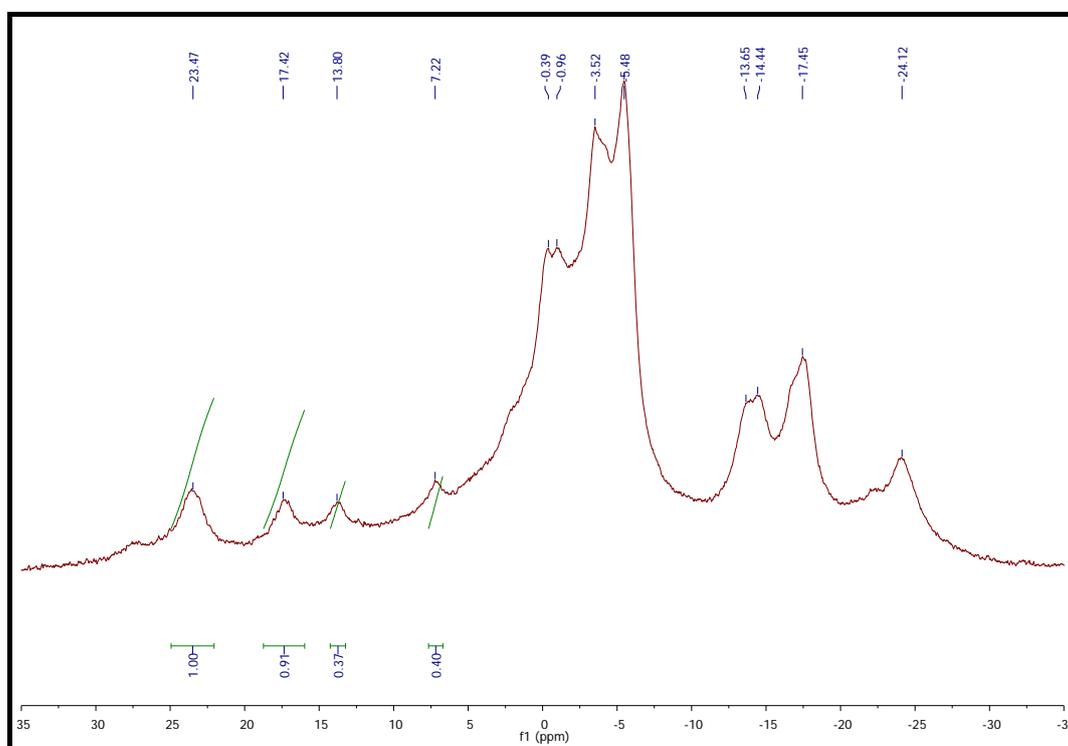
Espectro de IR

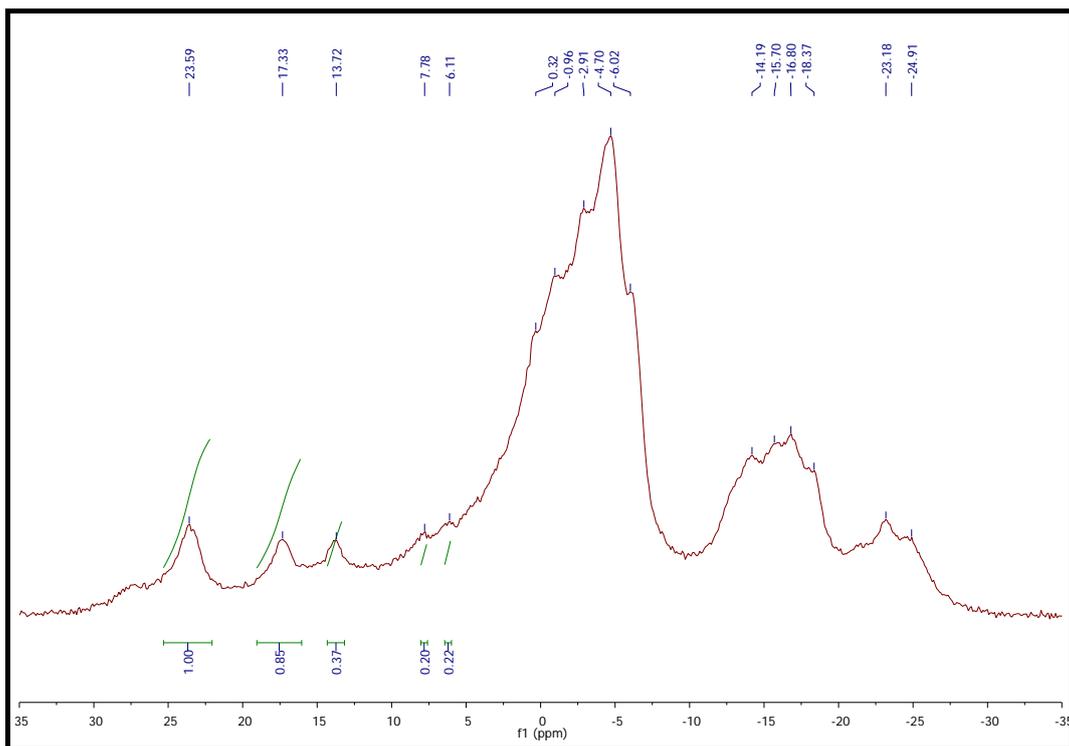
Espectro de ¹³C{¹H}-RMN

Espectro de ^1H -RMN y $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN

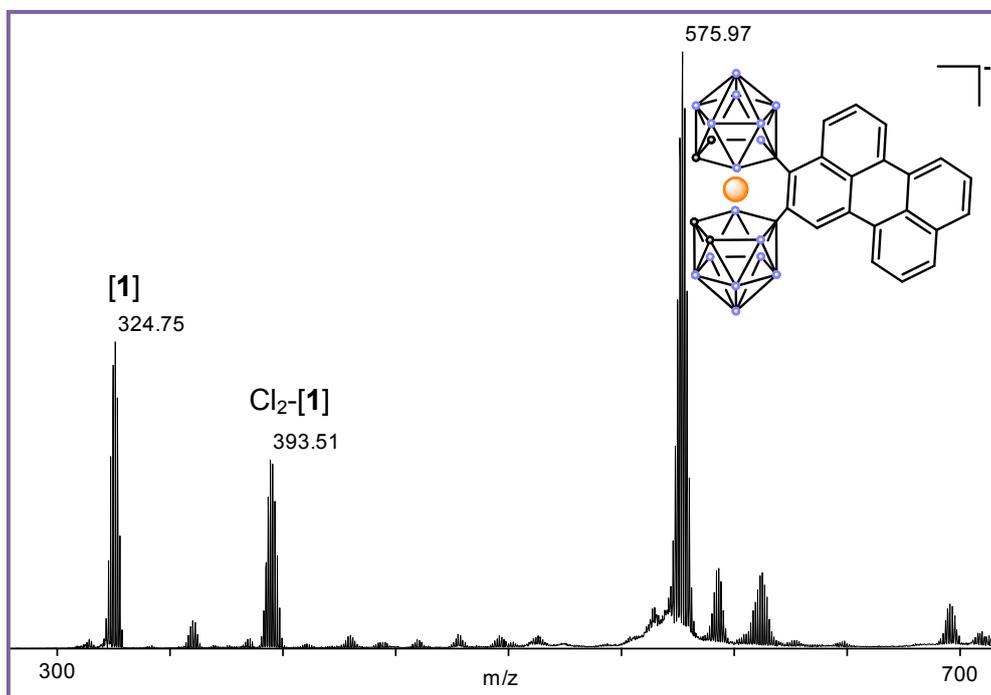
Espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN y ^{11}B -RMN

Espectro MALDI-TOF-MS

7.2.6. Mezcla NMe₄[7]:Espectro de ¹¹B{¹H}-RMN y ¹¹B-RMN

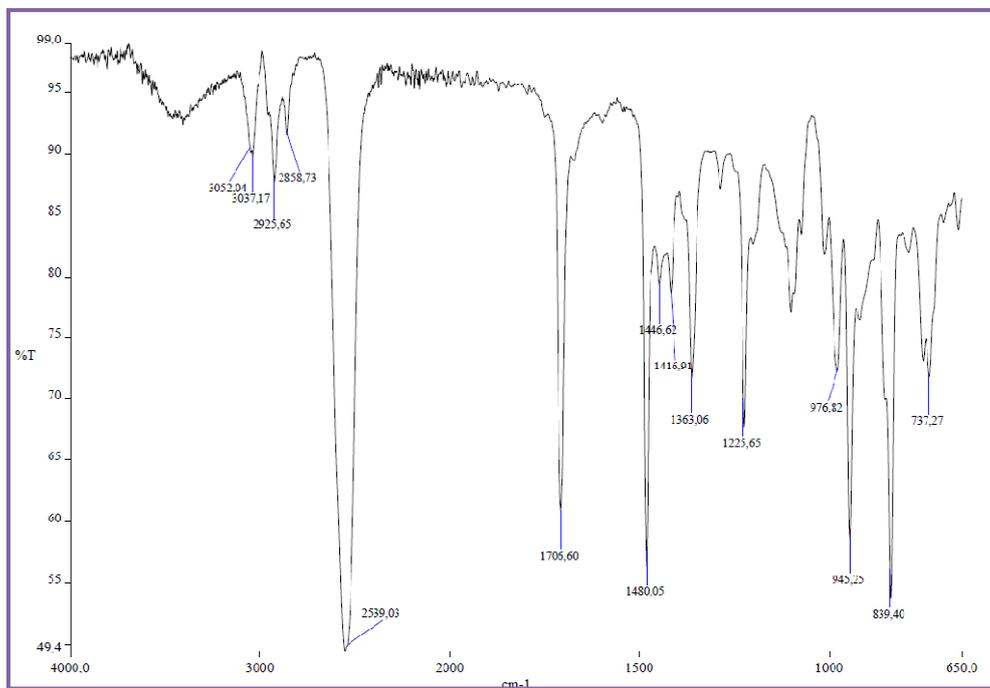
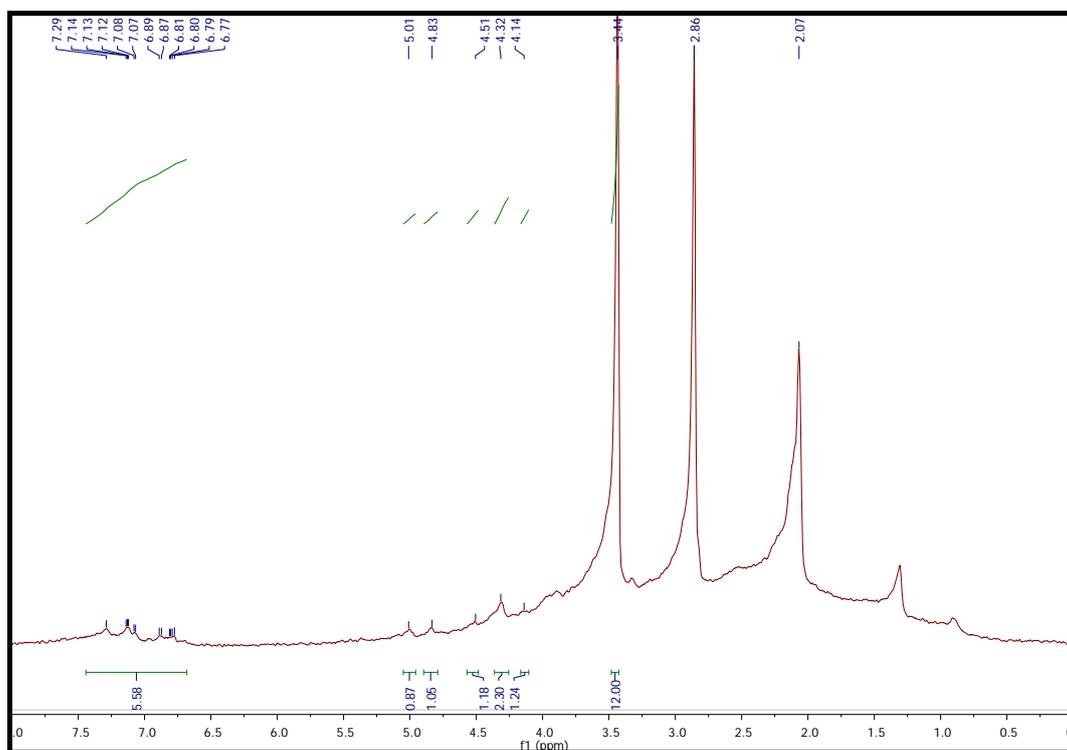


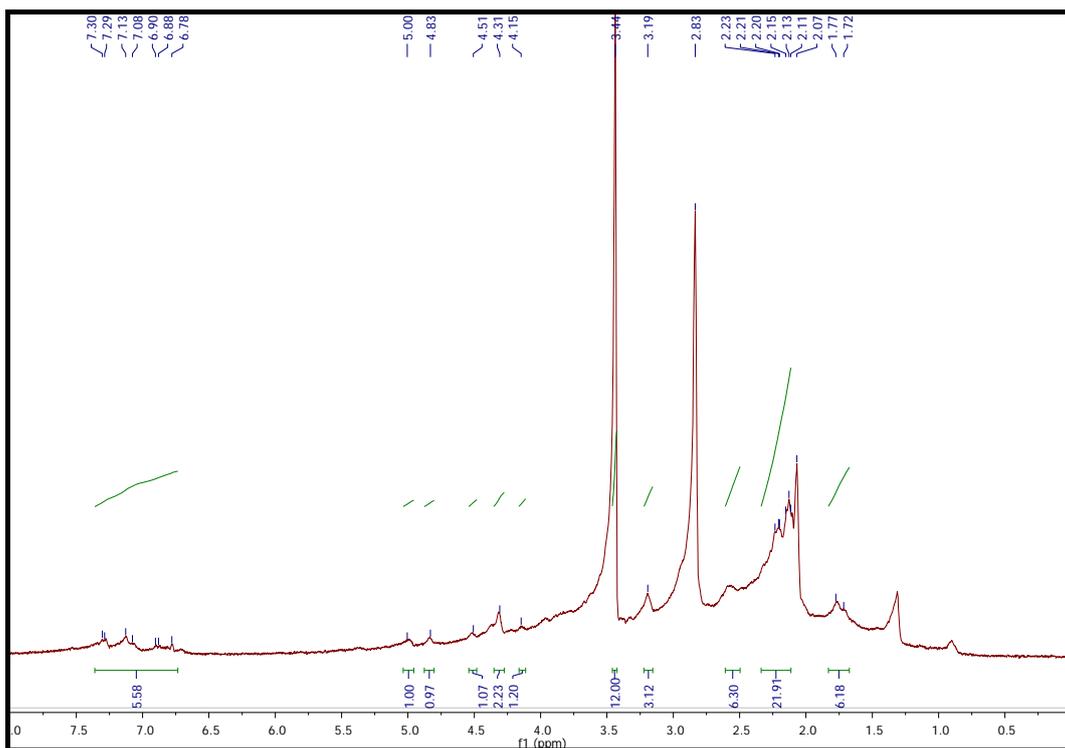
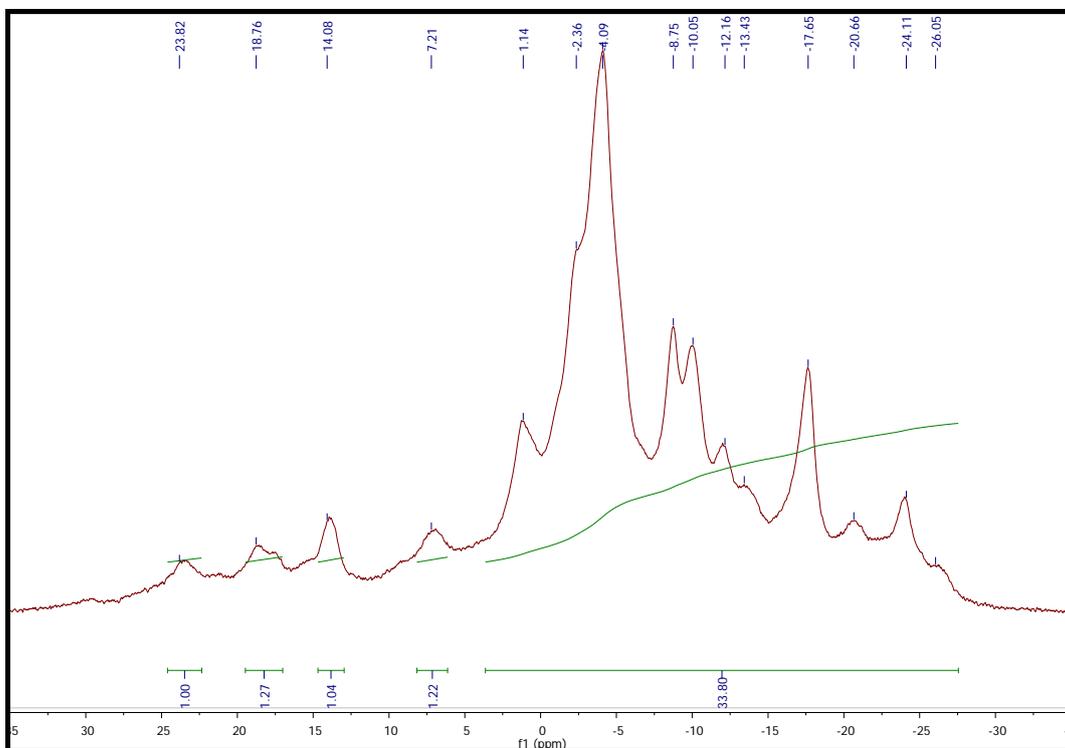
Espectro MALDI-TOF-MS

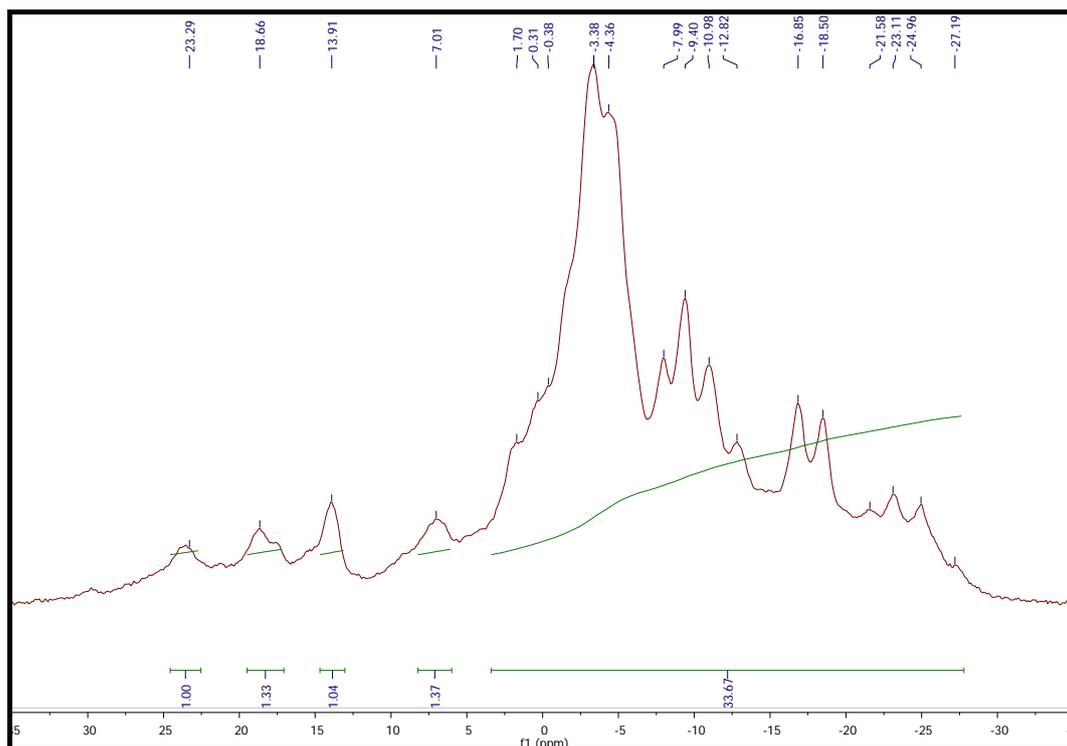


7.2.7. NMe₄[8]:

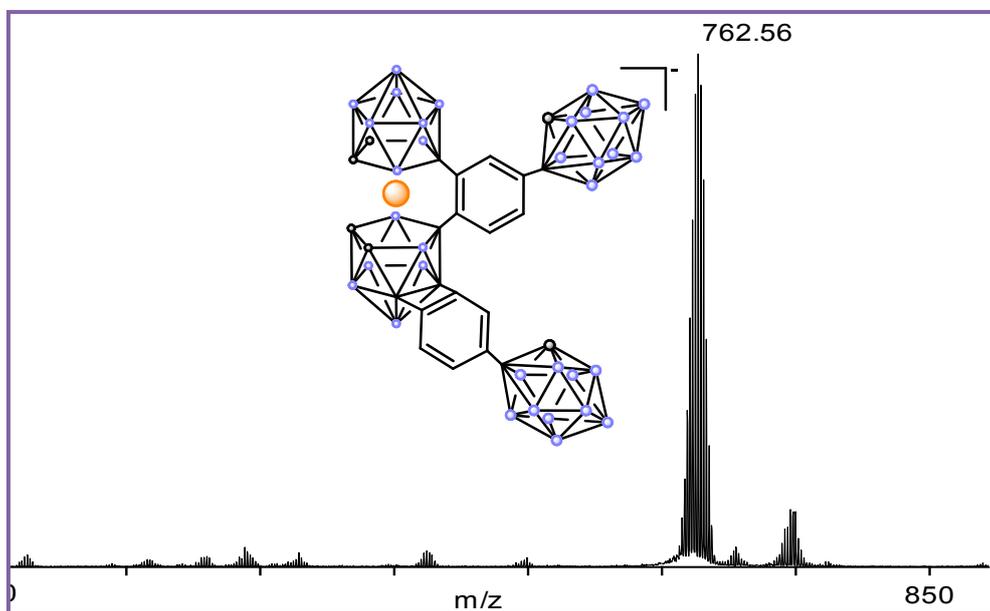
Espectro de IR

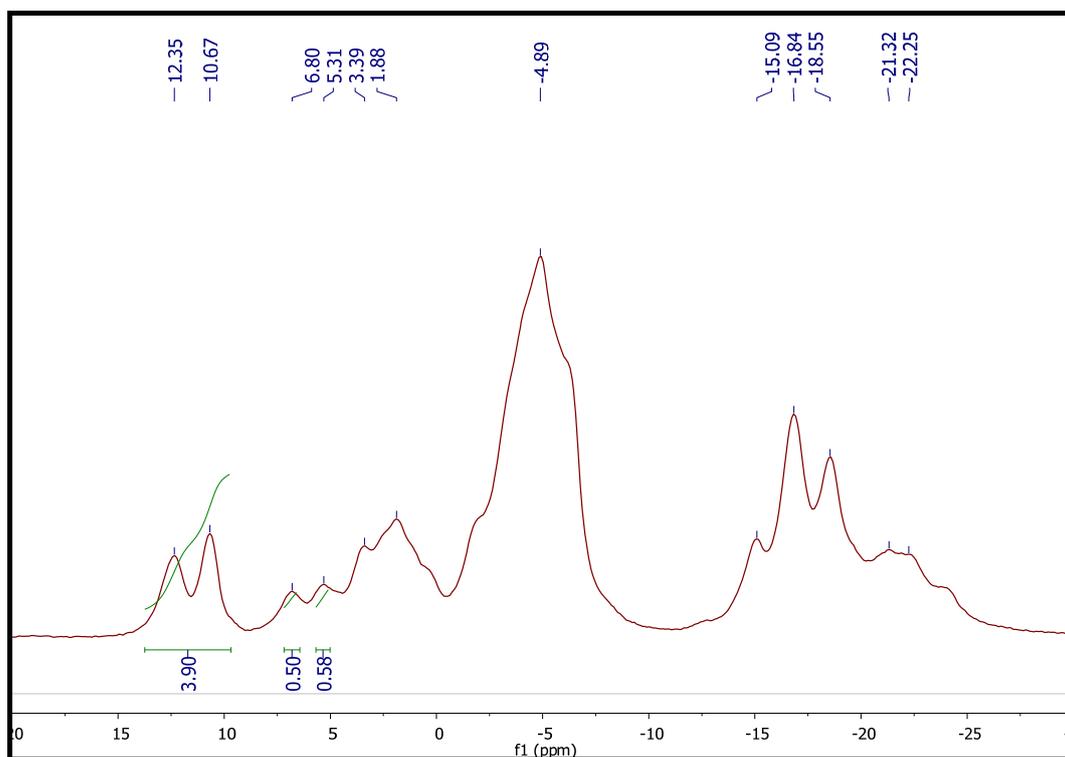
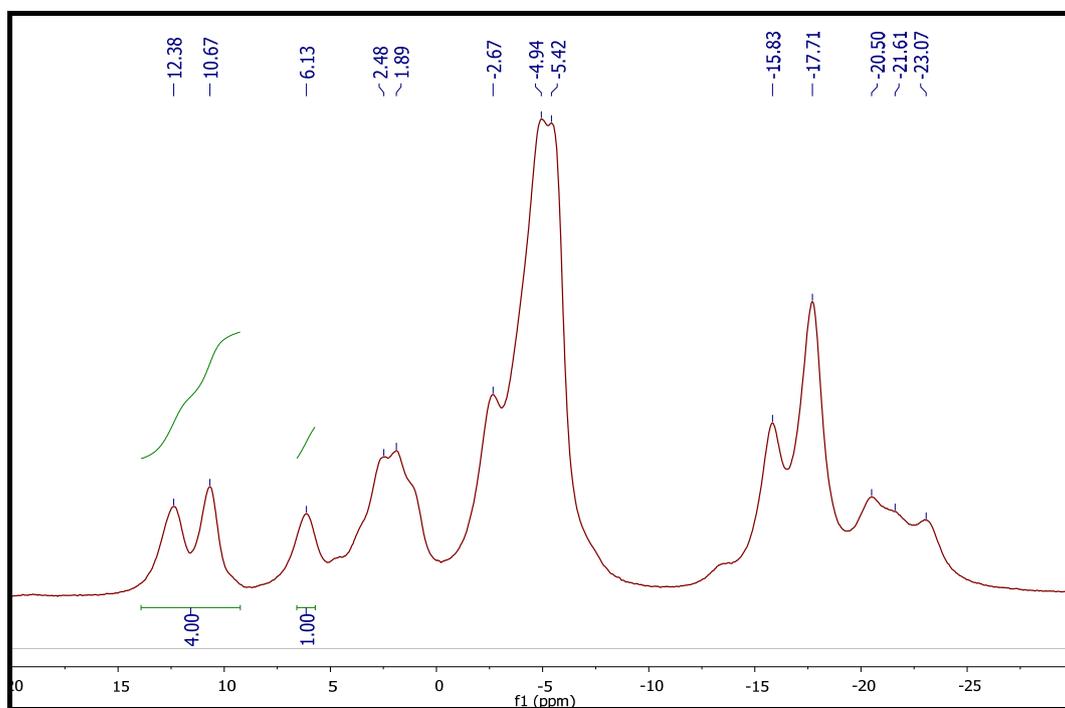
Espectro de ¹H-RMN y ¹H{¹¹B}-RMN

Espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN y ^{11}B -RMN

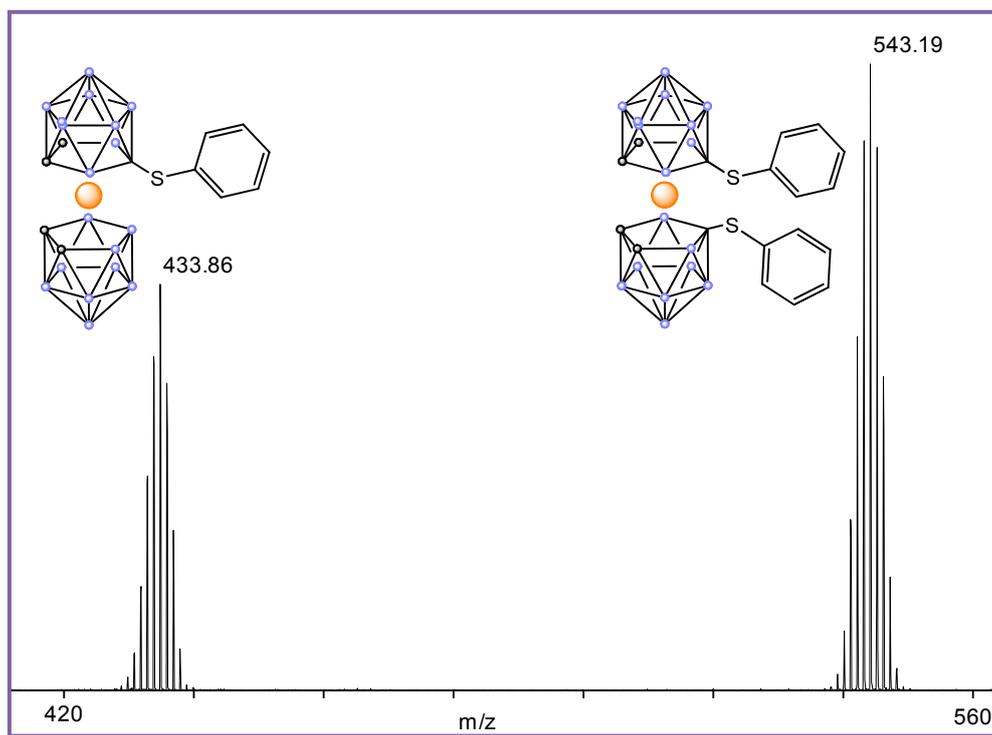


Espectro MALDI-TOF-MS



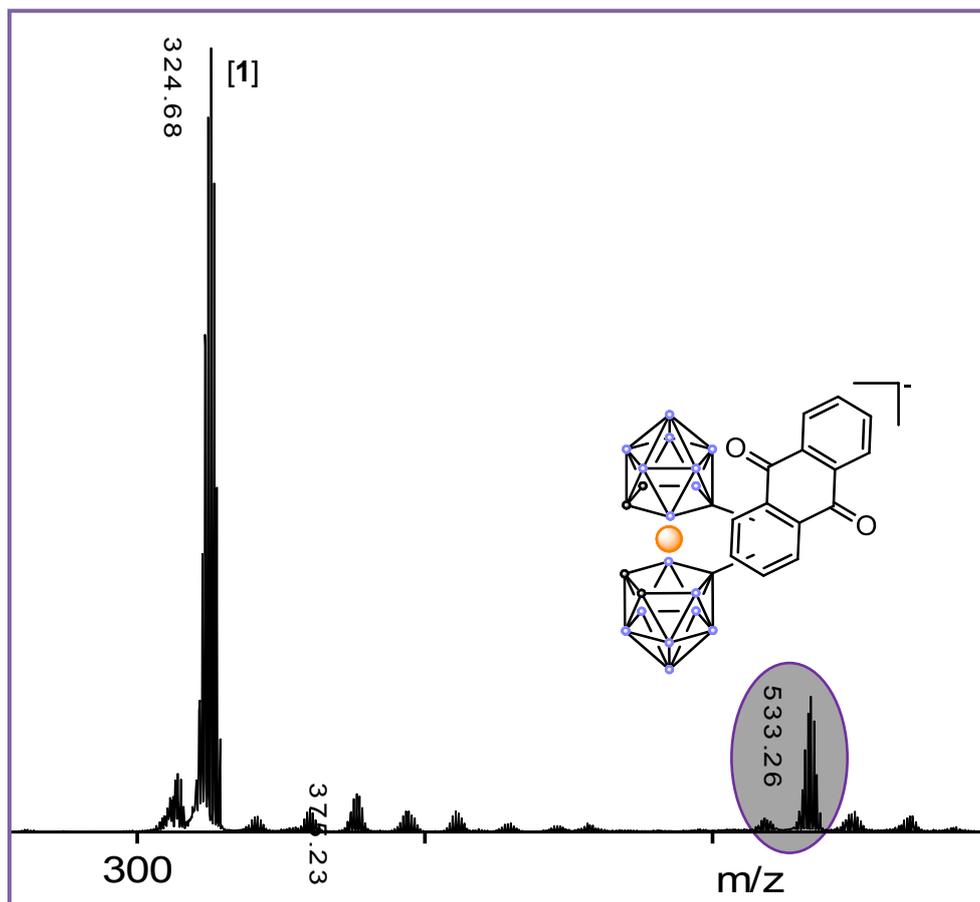
7.2.8. Compuestos NMe₄[9a] y NMe₄[9b]:Espectro de ¹¹B{¹H}-RMN y ¹¹B-RMN

Espectro MALDI-TOF-MS

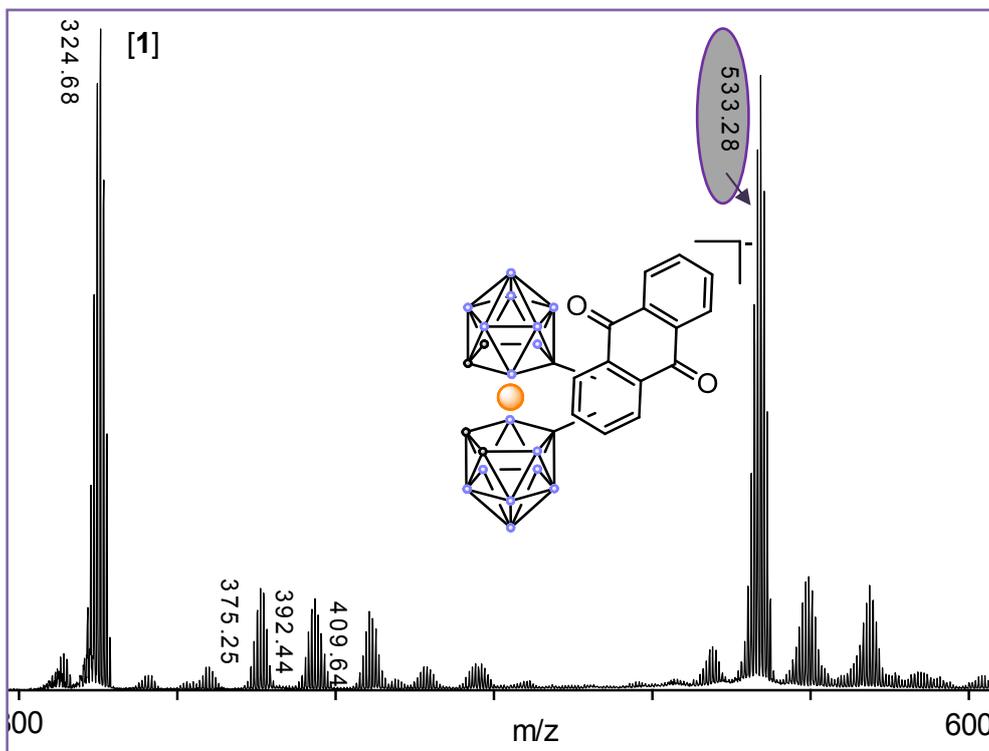


7.3. Caracterización por MALDI-TOF-MS de los aril-cobalto-bis(dicarballuro) de anillos aromáticos fuertemente desactivados:

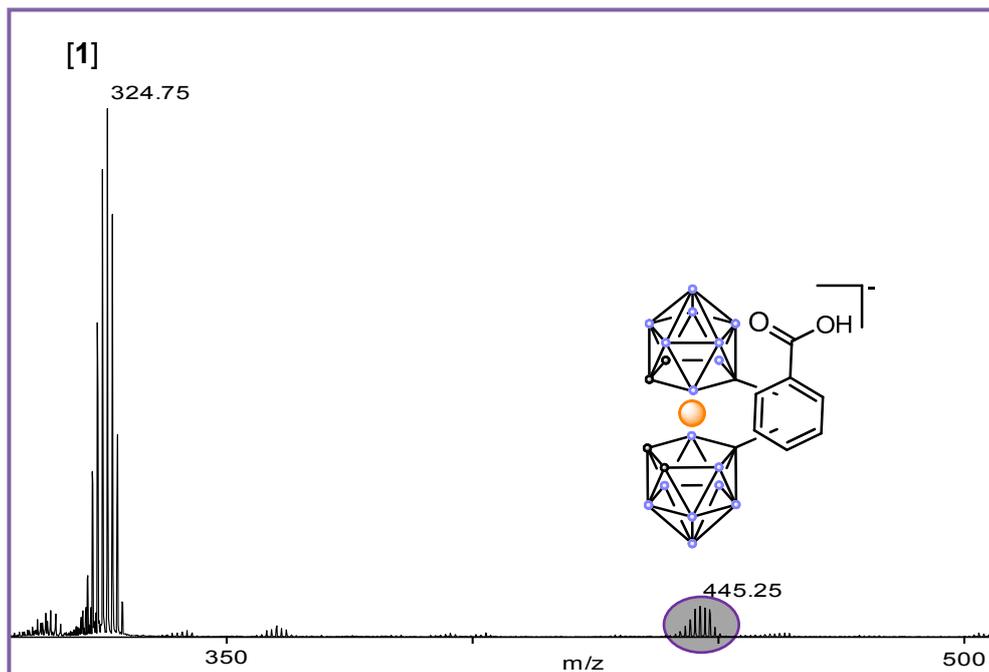
7.3.1: Producto resultante de la síntesis de antraquinona y cosane (24h):



7.3.2: Producto resultante de la síntesis de antraquinona y cosane (7 días):



7.3.3: Producto resultante de la síntesis de ácido benzoico y cosane (7 días):



7.3.4: Producto resultante de la síntesis de ferroceno y cosane
(7 días):

