



Els clústers
de bor com a
integrants
d'estructures
dendrimèriques
i materials
híbrids



Arántzazu González Campo



**ELS CLÚSTERS DE BOR COM A
INTEGRANTS D'ESTRUCTURES
DENDRIMÈRIQUES I MATERIALS
HÍBRIDS**

TESI DOCTORAL

Arántzazu González Campo

2006



Consejo Superior de Investigaciones Científicas
INTITUT DE CIÈNCIA DE MATERIALS DE BARCELONA
Campus de la UAB. E-08193-Bellaterra. España
Tel. +34 93 580 18 53 Fax +34 93 580 57 29

Na. M^a ROSARIO NÚÑEZ AGUILERA, Científica Titular del Consejo Superior de Investigaciones Científicas a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona

CERTIFICA:

Que n'ARÁNTZAZU GONZÁLEZ CAMPO, llicenciada en Ciències Químiques, ha realitzat sota la seva direcció el treball que porta per títol **“Els clústers de bor com a integrants d'estructures dendrimèriques i materials híbrids”** que queda recollit en aquesta Mèmorria per optar al títol de Doctora en Ciències Químiques.

I, perquè així consti i tingui els efectes corresponents, signa aquest certificat.

Bellaterra, 24 d'abril del 2006.

Dra. M^a Rosario Núñez Aguilera

Aquest treball de recerca ha estat finançat per la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología, CICYT, mitjançant els projectes MAT2001-1575 i MAT2004-01108, la Generalitat de Catalunya, 2001/SGR/00337, i s'ha pogut realitzar gràcies a una beca predoctoral per a la formació de personal investigador concedida en el marc del projecte MAT2001-1575.

*"La fuerza no proviene de la capacidad física sino de la
voluntad indomable."*

Mahatma Gandhi

A Alberto

A mi hermana Ana

A mis padres

AGRAÏMENTS

Primero de todo quiero dar las gracias a la Dra. Rosario Núñez, mi directora de Tesis, por su dedicación y preocupación durante este tiempo que han hecho que todo haya salido adelante. Por todos sus consejos, experiencia y constante apoyo, muy importantes para mí, motivándome en todo momento. Gracias por tu interés continuo tanto en el trabajo diario como a nivel personal, para mí has sido mucho más que mi directora.

A en Prof. Francesc Teixidor, per tots els seus consells, per les seves idees que sempre m'han ajudat i per tot el que he après d'ell, que ha estat molt i que sempre tindrè present. Per sempre tenir la porta oberta del seu despatx per qualsevol cosa i estar tant pendent de nosaltres. Li vull agrair també totes les converses que hem tingut de temes variats i que enyoraré. A la Prof. Clara Viñas, pel seu constant interès i preocupació, i sempre tenir paraules d'ànims. Li vull donar les gràcies per haver pogut gaudir durant tot aquest temps de la seva ajuda i experiència.

Vull agrair a tots tres per haver-me permès descobrir aquest món d'investigació, que és tant fantàstic alhora que dur, i de tenir la possibilitat d'aprendre tantes coses de tots tres. Gràcies per tot.

Agraeixo a en Jordi, "Blue", per preocupar-se que tot estigués en ordre al laboratori. Per tots els seus patiments amb els destil·ladors i fer que no ens falti de res. A l'Ana Fernández per tots els mals de cap que li he donat sobre tot amb els RMN de silici. Quants cops t'he fet canviar la sonda. Gràcies per l'enregistrament dels nostres espectres i "MALDIS", tant importants per nosaltres.

Agraeixo al Dr. Raikko Kivekäs (Universitat de Hèlsinki, Finlàndia) i al Dr. Reijo Sillanpää (Universitat de Jyväskylä, Finlàndia) per la resolució de les estructures cristal·lines presentades en aquest Treball.

Al Prof. Bruno Boury per acceptar-me al seu grup a França i el seu constant interès tant quan hi era allà com ara a la distància.

Al Dr. Carles Miratvilles, director de l'Institut de Ciència dels Materials de Barcelona del C.S.I.C., per la seva cordialitat i acollir-me al centre.

També vull agrair al Dr. Lluís Escriche per acceptar la tutoria d'aquest treball i per la seva amabilitat i ajuda durant tots aquests anys.

A la Universitat Autònoma de Barcelona, per deixar-me fer ús de les seves instal·lacions i serveis científic-tècnics, especialment a l'Alba del servei d'espectrometria de masses i a l'Emma del servei de microscòpia electrònica.

Bé, ara arriba a tota la gent del grup, amb aquells que he passat tantes hores i amb els quals he compartit tants moments i experiències, que han fet que aquests anys hagin passat molt ràpid. A en Jordi, "Blue", per la seva constant preocupació, protecció i inigualable amicitat, sempre has aconseguit que tot funcioni molt bé i sigui perfecte, te echaré mucho de menos. A l'Ana Fernández per la seva alegria, optimisme i constants ànims. A en Pepe, per su interés continuo tanto profesionalmente como personalmente. A en Fred pel seu optimisme i ajuda tant a França com ara aquí. A la Laia, la meua companya en el camp dels materials, per la seva amicitat, xerrades i moments viscuts que enyoraré, però que de ben segur uns nous vindran. Al meu company de laboratori, l'Albert, per la seva gran generositat, ara ja no el faré patir amb la música i la calefacció. A en Pau, per la seva constant preocupació i recolzament. A en Sasi, pels bons moments i les delicatesses mallorquines. A Mila, una amiga y confidente, por todo lo que me has ayudado este tiempo, por todo lo vivido y que ha sido el inicio de una gran amistad que nuevos momentos inolvidables nos traerá. A Emilio por ser tan genuino, echaré de menos tus comentarios y conversaciones. A l'Ariadna, per la seva alegria, sinceritat i disposició a ajudar. A la Danna i Christian, els nous vinguts de Romania, per la seva constant participació i alegria en les coses del grup. A tots aquells que han passat pel laboratori i que ja han marxat. A l'Anna Laromaine, l'Óscar, la Gemma, la Isabel, l'Alex, en Vasile, la Iulia, l'Ana Virginia, en Sébastián, l'Aurèlie, en Jonathan, en Carles i en Yoyo. I finalment a en "siscu" per les seves visites al migdia i a la Palmira per la seva alegria.

A tot el personal del centre pel dia a dia, tant necessaris per a que tot funcioni. En especial a la Mónica de Benito pels seus consells en dendrímers. A en Jordi per la seva

peculiar amistat. A en Nans per les converses en francès i la seva preocupació i interès en tot moment. A en Jesús per les molèsties ocasionades i ensenyaments en TEM. A la Judith per la seva ajuda en utilitzar els forns. A la Belen, per la seva ajuda i interès constant. I a en Julio per la seva amabilitat.

A tota la gent de Montpel·lier que van fer que les meves estades allà fossin meravelloses, en especial al Yohan, al Laurent, al Guillem, a la Sophie i a la Mònica, ara ja a Barcelona, que em van ajudar en tot moment.

A l'Anna Laromaine, no només una companya de grup sinó una gran amiga, per la seva amistat que ha estat molt important per mi des de que la vaig conèixer. Gràcies per ser-hi en tot moment, pel teu inigualable recolzament i preocupació, sens dubte la nostra amistat serà per sempre i em sento molt agraïda que així sigui.

A les meves amigues de tota la vida, la Cris Ramírez, la Cris Troya, la Liana, la Laura, la Diana, la Eli, la Jéssica, la Maribel, la Eva, la Núria i la Lídia, quants anys portem juntes i encara ens queda molt camí per recórrer i compartir. Totes vosaltres heu estat i sereu molt important a la meua vida, hem anat canviant i aconseguint tots els nostres somnis, sempre juntes fent que tot sigui molt especial. Us vull dir que em sento molt afortunada de tenir-vos al meu costat. Vull agrair especialment a la Laura, per la portada que ha dissenyat per aquesta tesi al igual que per tota la dedicació i preocupació per a que tot sortís perfecte.

Als nous amics descoberts al llarg d'aquest temps, a l'Isaac qui sempre ha estat preocupat per mi. A la Gemma, per tots els anys que ens coneixem. A en Jordi Macanás, per que encara que ens veiem poc, sempre hem estat quan qualsevol dels dos ha necessitat alguna cosa. A l'Esteve per la seva particular visió de les coses que ha fet que descobreixi a una gran persona. A Fernando, el mejor guía de Galicia, por su gran sencillez y generosidad.

A mi hermana Ana, el mejor regalo de mi vida, no sé que haría si no estuvieses. Gracias por regalarme tantos momentos maravillosos y por consolarme en los malos mostrándome que realmente todo es más sencillo de lo que parece. En estos años has dejado de ser una niña para convertirte en una gran mujercita, aunque para mí siempre

serás mi niña, que conseguirá todo lo que se proponga en esta vida. Yo siempre estaré aquí para apoyarte y ayudarte en todo momento, te quiero.

A mis padres, gracias por todos vuestros esfuerzos y sacrificios. Si yo he llegado hasta aquí ha sido por todo lo que vosotros habéis luchado y ayudado. Vuestro amor, apoyo y comprensión son indispensables en mi vida y hacen que sea capaz de enfrentarme a todo. Siempre seréis un modelo a seguir para mí, gracias por ser como sois, os quiero.

A Cosme, Mary, Esther, Rosario y Domingo por acogerme y hacerme sentir desde el primer momento como uno más de su familia. Gracias por vuestra ayuda, preocupación e interés durante todo este tiempo.

Finalmente, a ti Alberto por todos estos increíbles años, me haces sentir la persona más importante del mundo. Por el día a día, por todos los momentos que pasamos juntos, por hacerme reír cuando veo todo negro, por apoyarme y animarme en todo momento, y lo que es más importante por hacerme sentir lo maravillosa que es la vida cuando estás a mi lado. Sin ti todo esto no lo habría logrado. Hemos compartido y aprendido muchas cosas y un largo camino aun nos queda por recorrer pero seguro que todas nuestras ilusiones y sueños juntos alcanzaremos. Gracias por estar siempre a mi lado. Te quiero.

ORGANITZACIÓ DEL MANUSCRIT

D'acord amb la normativa vigent i prèvia acceptació de la comissió de Doctorat de la Universitat Autònoma de Barcelona, aquesta Memòria es presenta com a compendi d'articles publicats i presentats a la comissió de Doctorat de la UAB el mes de Febrer de 2006 i amb l'interès de presentar una Memòria més completa possible, s'han inclòs en forma d'annex, treballs realitzats en el marc d'aquesta Tesi Doctoral que han estat publicats posteriorment i d'altres que estan en procés d'elaboració. Els treballs inclosos a la memòria són:

1. "Approaches to the Preparation of Carborane-Containing Carbosilane Compounds", Rosario Núñez, Arántzazu González, Clara Viñas, Francesc Teixidor, Reijo Sillanpää, Raikko Kivekäs, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 231.

2. "Boron-Functionalized Carbosilane: Insertion of Carborane Clusters into Peripheral Silicon Atoms of Carbosilane Compounds", Rosario Núñez, Arántzazu González-Campo, Clara Viñas, Francesc Teixidor, Reijo Sillanpää, Raikko Kivekäs, *Organometallics*, **2005**, 24, 6351.

ANNEX I-Treballs publicats posteriorment a la comissió de Doctorat:

3. "Synthetic approaches to the preparation of hybrid network materials incorporating carborane clusters", Arántzazu González-Campo, Rosario Núñez, Clara Viñas, Bruno Boury, *New. J. Chem.*, **2006**, 30, 546.

ANNEX II-Treballs enviats o pendents de publicació:

4. "Carboranyl units bringing unusual thermal and structural properties to hybrid materials prepared by Sol-Gel process", Arántzazu González-Campo, Bruno Boury, Francesc Teixidor, Rosario Núñez. Enviat a *Chem. Mater.*

5. “Synthesis of small carboranyl-silane dendrons as scaffold for multiple functionalizations”, Rosario Núñez, Arántzazu González-Campo, Anna Laromaine, Francesc Teixidor, Clara Viñas, Reijo Sillanpää, Raikko Kivekäs. En preparació.

6. “Modular construction of neutral and anionic carborane-containing carbosilane based dendrimers”, Arántzazu González-Campo, Rosario Núñez, Clara Viñas, Francesc Teixidor, Reijo Sillanpää, Raikko Kivekäs. En preparació.

7. “Synthesis, characterization and reactivity of carboranylsilsesquioxanes”, Arántzazu González-Campo, Rosario Núñez, Bruno Boury, Clara Viñas, Francesc Teixidor. En preparació.

ANNEX III-Reconeixement científic:

1. Accèssit al Premi de la Societat Catalana de Química corresponent al LXXIII cartell de Premis i de borses d'estudi pel treball “Els clústers de bor com a integrants d'estructures dendrimèriques”.

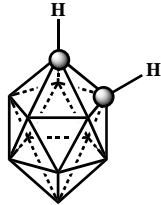
2. En revistes de divulgació del treball “Approaches to the Preparation of Carborane-Containing Carbosilane Compounds.”:

A. Science & Technology, *Chemical & Engineering News*, **2005**, 10 de Gener, 37.

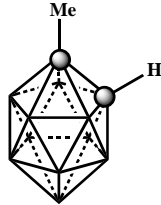
B. Noticias Científicas Relevantes. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, **2005**, 101, 77.

RELACIÓ DELS COMPOSTOS

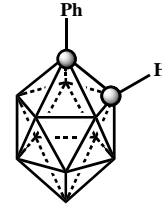
0. REACTIUS DE PARTIDA



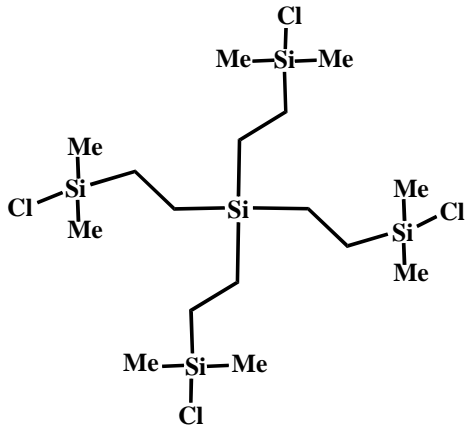
o-carborà



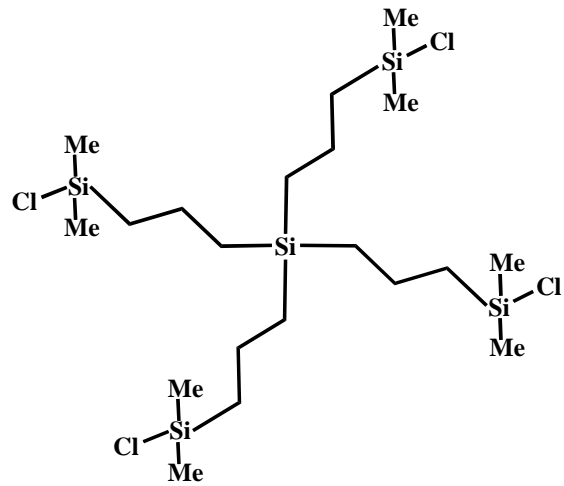
Me-*o*-carborà



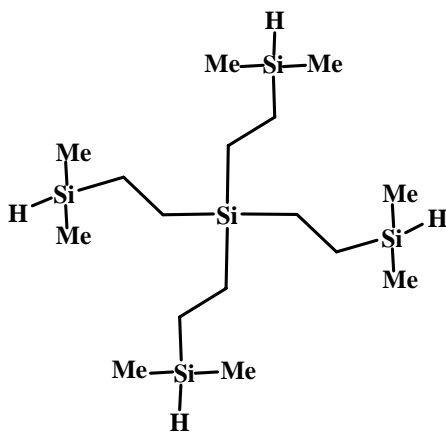
Ph-*o*-carborà



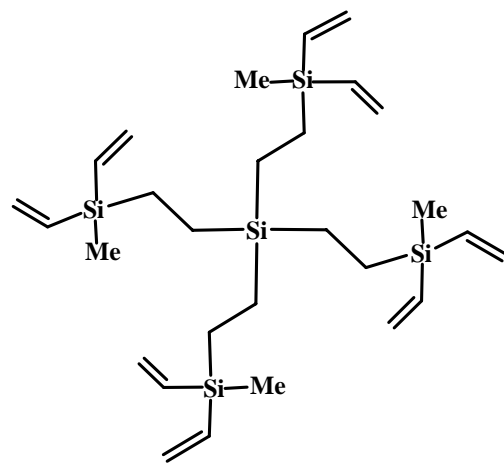
1G_v-Cl



1G_A-Cl

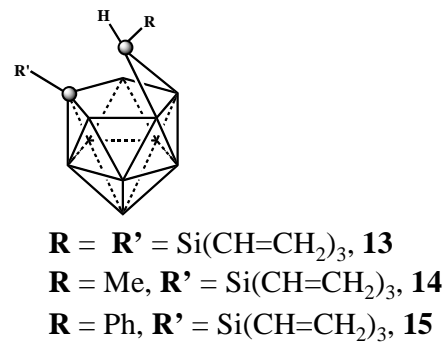
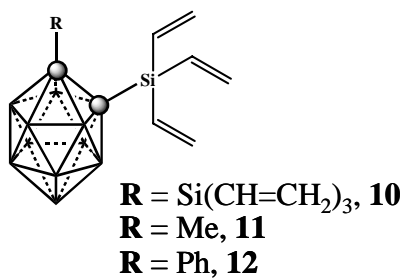
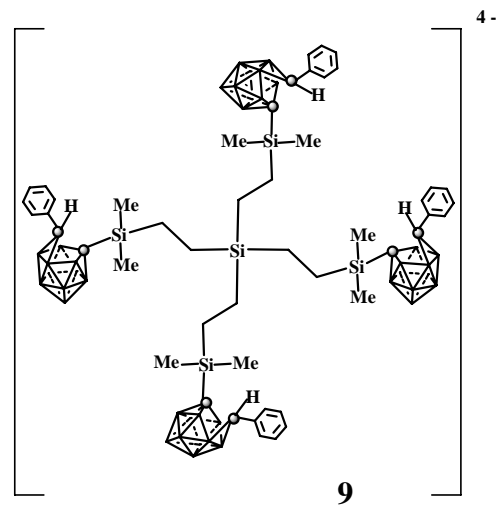
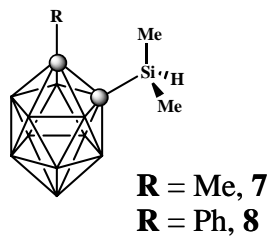
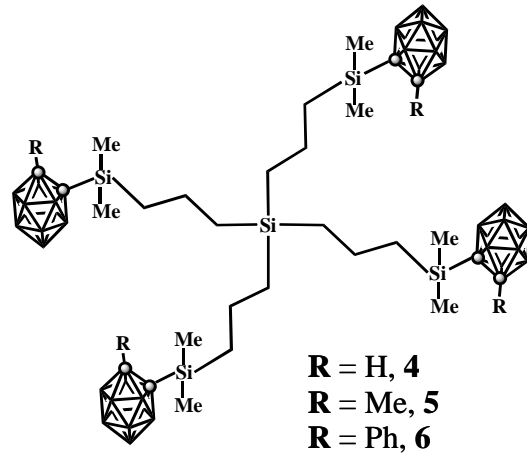
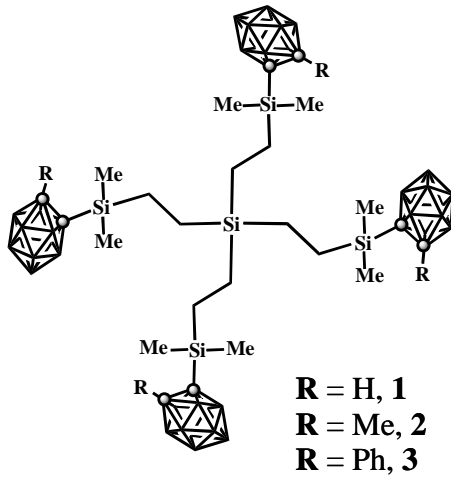


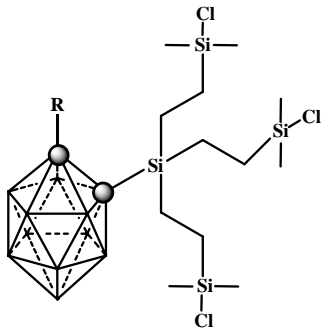
1G_v-H



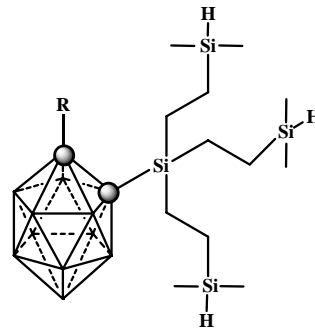
1G_v-(CH=CH₂)₂

1. MONÒMERS, DÍMERS I DENDRÍMERS

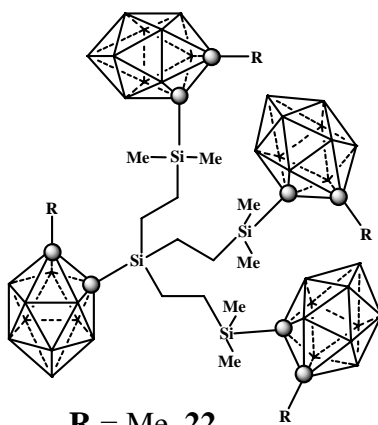




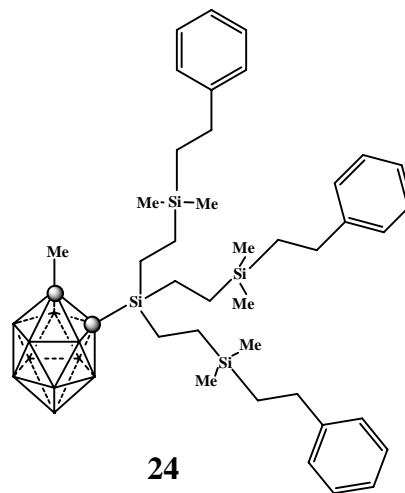
R = Si[CH₂CH₂(Me)₂SiCl]₃, 16
R = Me, 17
R = Ph, 18



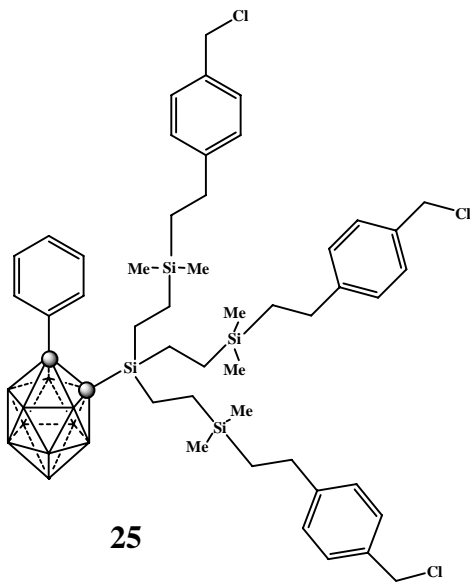
R = Si[CH₂CH₂(Me)₂SiH]₃, 19
R = Me, 20
R = Ph, 21



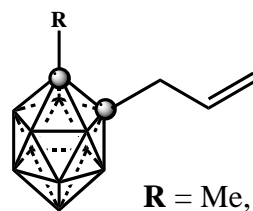
R = Me, 22
R = Ph, 23



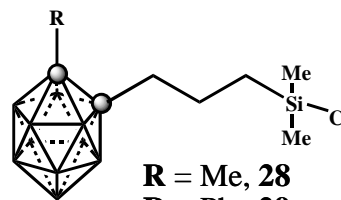
24



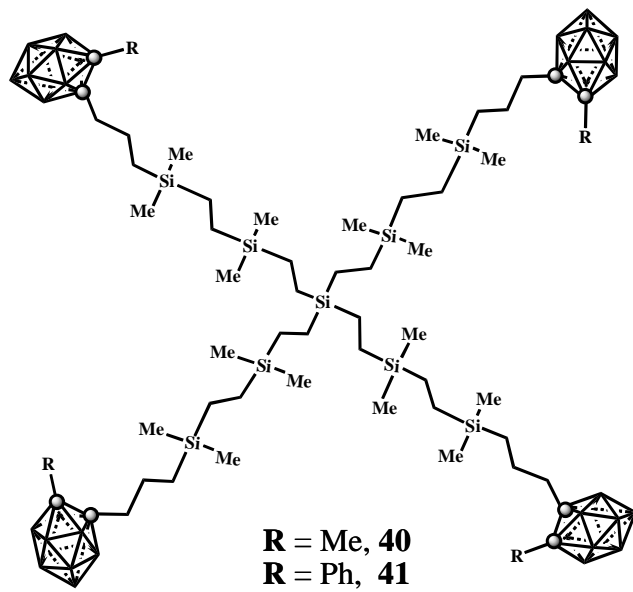
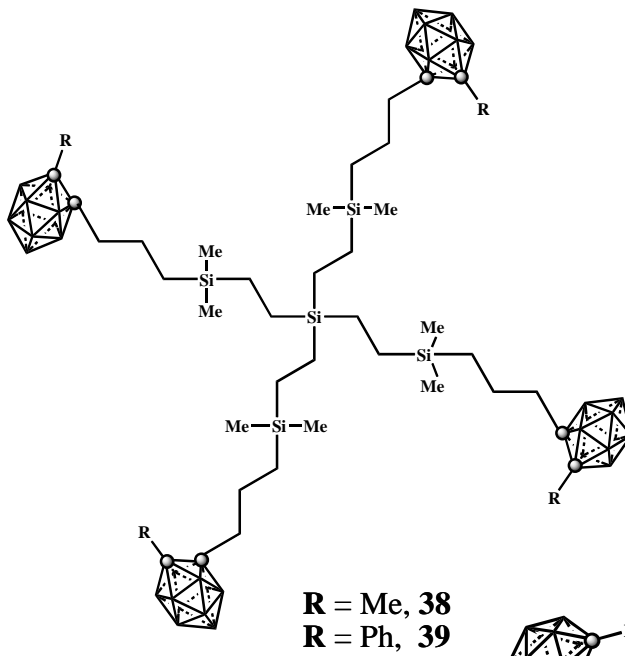
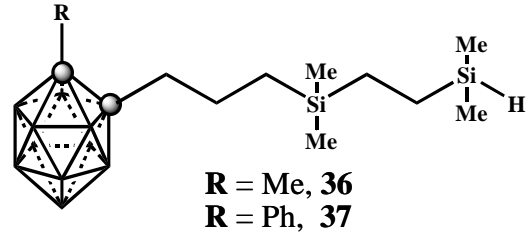
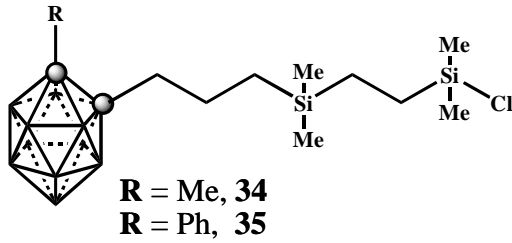
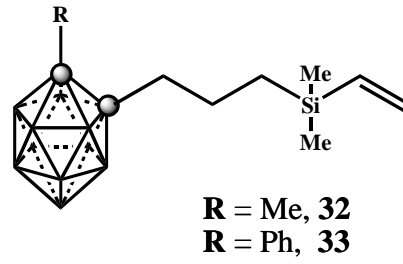
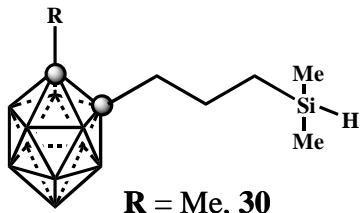
25

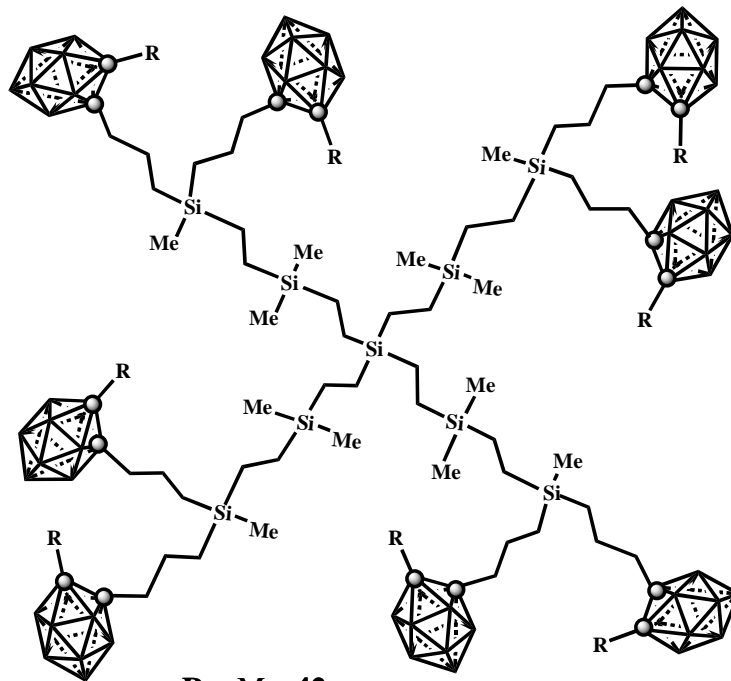


R = Me, 26
R = Ph, 27

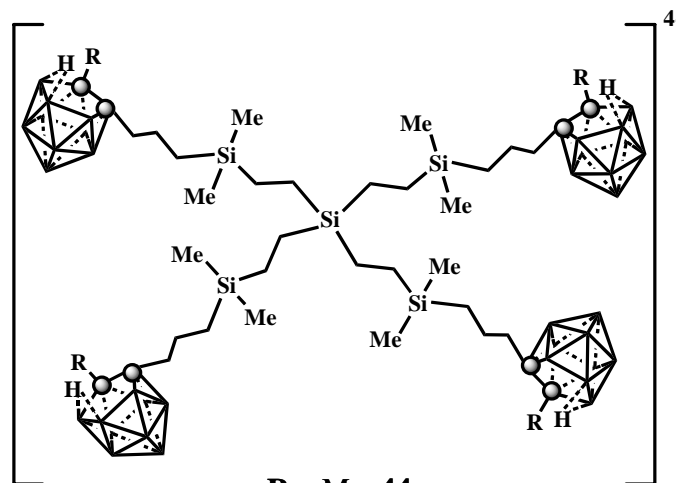


R = Me, 28
R = Ph, 29

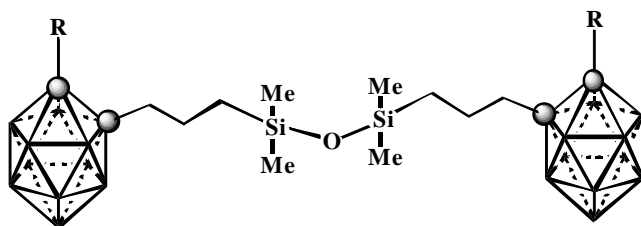




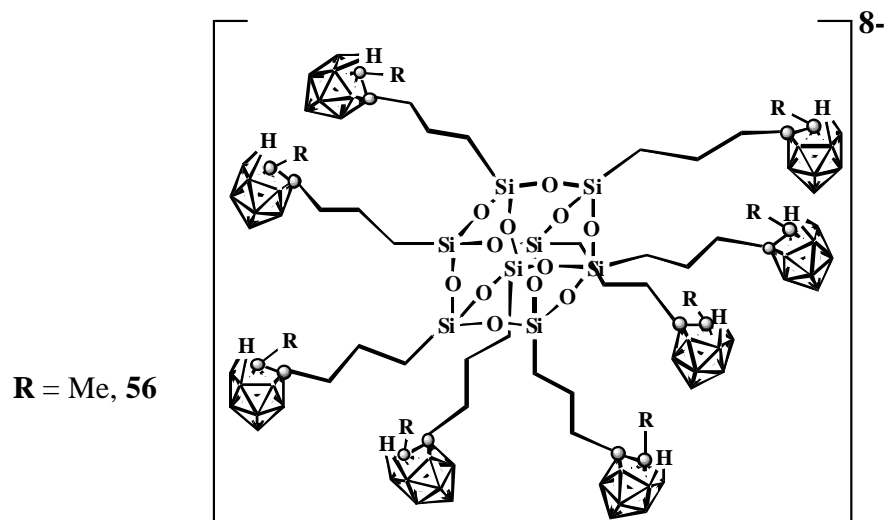
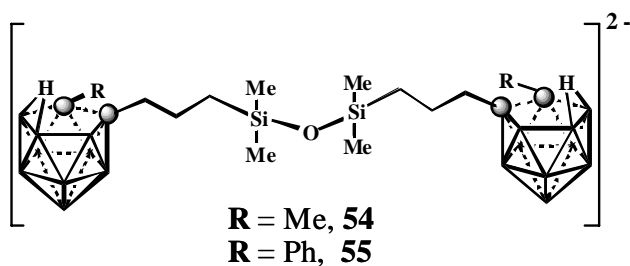
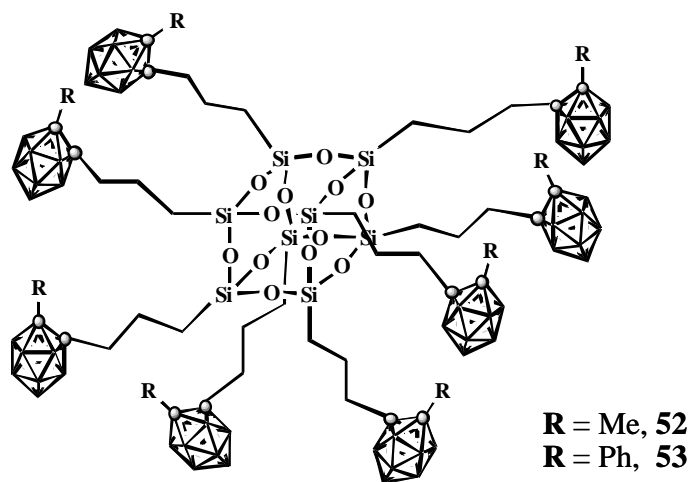
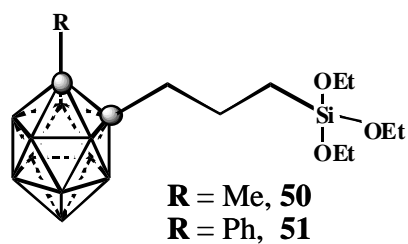
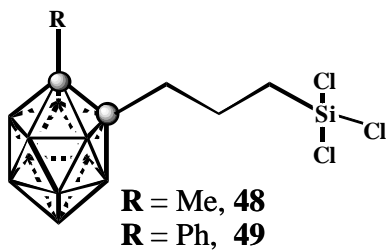
R = Me, 42
R = Ph, 43



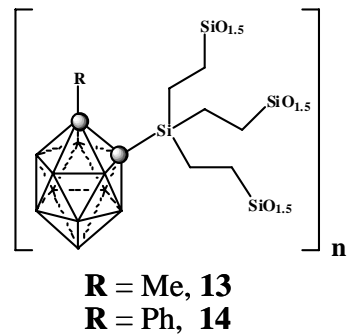
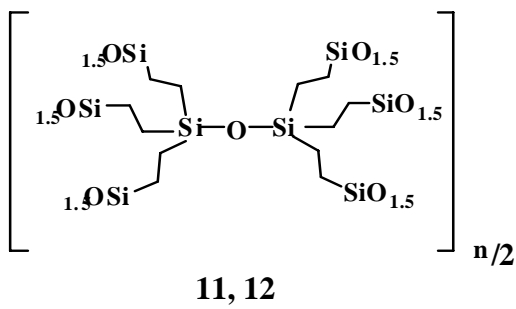
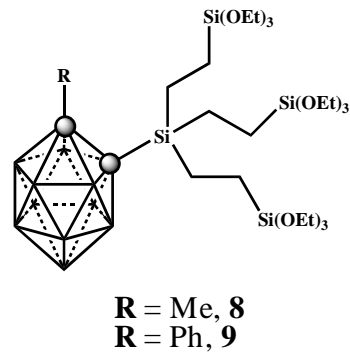
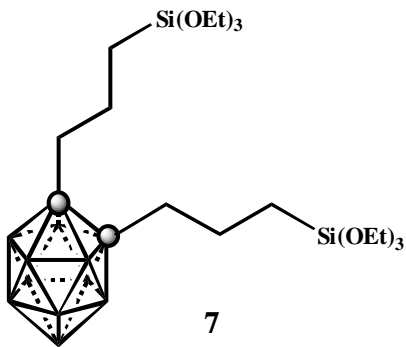
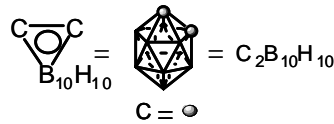
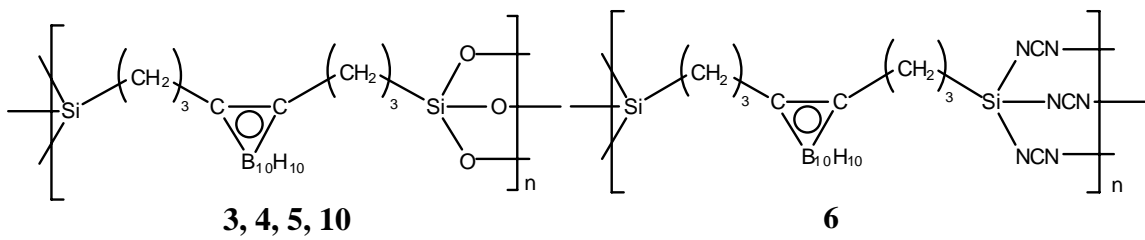
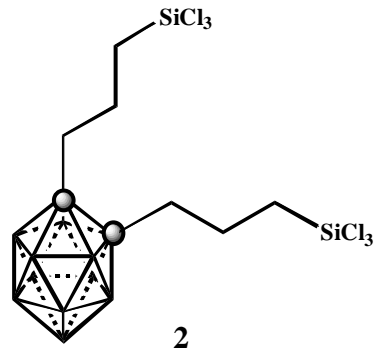
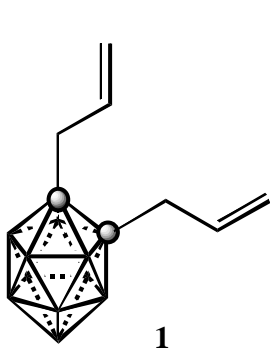
R = Me, 44
R = Ph, 45



R = Me, 46
R = Ph, 47



2. PRECURSORS I MATERIALS HÍBRIDS



ABREUJAMENTS

Me: grup metil

Et: grup etil

Ph: fenil

ⁱPr: grup isopropil

TBAF: fluorur de tetrabutylamoni

DMSO: dimetilsulfòxid

TMDEA: tetrametilendiamina

EtOH: etanol

EtO⁻: ió etòxid

THF: tetrahidrofurà

Et₂O: èter etílic

K⁺[^tBuO]⁻: tert-butòxid potàssic

n-BuLi: *n*-Butilliti

C_c: àtom de carboni del clúster de carborà

B(n): àtom de bor situat al vèrtex n del clúster

Cat.: catalitzador

MALDI-TOF-MS: Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation-Time Of Flight-Mass Spectrometry.

COSY: COrrrelation SpectroscopY

ESI: Electrospray Ionisation

POSS: Polyhedral oligomeric soluble silsesquioxane

SEM: Microscòpia Electrònica de Rastreig

TEM: Microscòpia Electrònica de Transmissió

XRD: Difracció de Raigs X

XPS: Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X

ATG: Anàlisi Termogravimètric

BET: Brunauer-Emmett-Teller

CP-MAS: Cross Polarization-Magic Angle Spinning

HPDEC-MAS: High Power Decoupling-Magic Angle Spinning

ATR: Reflectància Total Atenuada

IR: Infraroig

En espectres de RMN

δ (ppm): desplaçament químic en ppm

s: singlet

d: doblet

t: triplet

q: quadruplet

quint.: quintuplet

m: multiplet

sept: septuplet

br: ampla

${}^nJ(A,B)$: constant d'acoblament entre els àtoms A i B a n enllaços

TMS: tetrametilsilà

ABSTRACT OF THE THESIS

This work has opened new strategies in the synthesis of large molecules and materials in the boron chemistry field. New carborane-containing carbosilane dendrimers (C-Si) and siloxane (O-Si) derivatives have been prepared. In addition, the incorporation of these clusters into *Class II* organic-inorganic hybrid materials have been studied.

Dendrimers are described as macromolecules with interesting synthesis and applications due to their monodispersity and highly branched three-dimensional controllable structures, that provide a high degree of surface functionality. In this way, since carborane clusters have a great versatility, and thermal and chemical stability, their integration on the carbosilane dendrimers surface has been studied. In this respect, the functionalization of the periphery has been carried out using two different approaches, through a direct C_c-Si bond or introducing an alkyl spacer between these two atoms. The first alternative has allowed to obtain one family of dendrimers with four *closo*-carboranes on the periphery by two synthetic strategies: a) using hydrosilylation reactions with carboranilsilane compounds and the tetravinyl or tetraallylsilane as core, b) by nucleophilic substitution reactions of Si-Cl functions in chlorosilane dendrimers with the lithium salts of the carboranes. The integrated carborane reactivity has been studied towards nucleophiles and reducing agents. In all cases, the C_c-Si bond has been cleaved, except when Mg is used as reducing agent, from which the reduced *nido*-carborane is obtained. Subsequently, the expected anionic dendrimer has been isolated and characterized.

In order to avoid the direct C_c-Si bond, new carborane-containing carbosilane dendrimers with a spacer between these two atoms have been developed. Thus, different approaches have been used in order to prepare several generations of dendrimers with different number (four or eight) of carborane clusters on the periphery. The subsequent reaction of these dendrimers with nucleophiles has allowed to obtain the corresponding polyanionic dendrimers with peripheral *nido*-carboranes. This opens an alternative way to prepare new metallodendrimers.

In addition, carborane-containing siloxane derivatives have been also prepared. In a first approach several dimeric species with a Si-O-Si bond have been prepared in order to study its stability versus cluster's degradation reactions. The good results encouraged

us to synthesize “*in situ*” carborane clusters functionalized silsesquioxanes using the hydrolysis-polycondensation of trichlorosilane and triethoxysilane precursors. This method has opened a new synthetic way to prepare carborane-containing siloxane dendrimers with silsesquioxane as a core.

A family of carbosilane dendrons in which the carborane cluster is the core of the molecule have been prepared. These dendrons have been functionalized at the periphery with different groups which provide potential reactivity to the molecule. Additionally, the modification of the focal point or core has been also achieved by reduction of the carborane cluster using Mg.

In parallel, *Class II* silicon-based organic-inorganic hybrid materials with carborane-containing units have been prepared from trichlorosilyl and triethoxysilyl-carborane-containing precursors. The trichlorosilanes have allowed the formation of hybrid materials by either hydrolytic or non-hydrolytic Sol-Gel process, solid-state and carbodiimide Sol-Gel process. Two different triethoxysilane precursors have been used: a) precursors with a C_c-Si bond or b) precursor with an alkylic spacer between the C_c and the Si atoms. Several materials have been prepared by hydrolysis-polycondensation or Sol-Gel process using different experimental conditions. The C_c-Si bond cleavage has been observed when nucleophilic or basic conditions were used. The resulting solids have been studied in terms of porosity, specific surface area, level of condensation, macro- and microstructure and thermal stability. A thermal evolution of these materials at different temperatures have been carried out in order to study the possible carborane isomerization.

ÍNDEX

ÍNDEX

1.- INTRODUCCIÓ	pàg. 1
1.1.- Els clústers de bor	pàg. 1
1.2.- Els dendrímers	pàg. 6
1.3.- Els materials híbrids	pàg. 11
1.4.- Bibliografia	pàg. 15
2.- OBJECTIUS	pàg. 23
3.- RESULTATS I DISCUSSIÓ	pàg. 25
3.1.- Integració i reactivitat de clústers de bor en estructures dendrimèriques basades en silici	pàg. 25
3.2.- Integració de clústers de bor en materials híbrids basats en silici	pàg. 75
3.3.- Bibliografia	pàg. 96
4.- CONCLUSIONS	pàg. 101
5.- ARTICLES PUBLICATS	pàg. 105
(Comissió de Doctorat de febrer del 2006)	
ANNEXOS	
ANNEX I. Articles publicats (Posterior Comissió de Doctorat)	pàg. 117
ANNEX II. Articles enviats o pendents de publicació	pàg. 125
ANNEX III. Reconeixement científic	pàg. 205

INTRODUCCIÓ

1. INTRODUCCIÓ

1.1. ELS CLÚSTERS DE BOR

▣ Antecedents històrics

Els compostos de bor i la seva utilització es coneixen des de fa aproximadament 6000 anys, començant pels babilonis, però no fou fins a l'any 1808 quan es va conèixer el bor en estat elemental, gràcies a la reducció de l'àcid bòric amb potassi feta per Humphry Davy, Gay-Lussac i Thenard.¹ Anys més tard, al 1909, Alfred Stock descobrí els primers borans, resultats que publicà al 1912 en el seu primer article sobre els hidrurs de bor i que ha estat considerat com l'inici de la química del bor.² A partir d'aquell moment fins el final de la segona Guerra Mundial, aquesta química només va ésser d'interès acadèmic. Però la situació va canviar quan al 1946, tant l'exèrcit dels Estats Units com el de l'antiga URSS, invertiren gran quantitat de diners en la síntesi del B_2H_6 (gas), B_5H_9 (líquid) i $B_{10}H_{14}$ (sòlid) per la seva aplicació com a combustible per aeronaus. Malgrat que els resultats no foren satisfactoris i la idea fou abandonada, el gran esforç i la injecció econòmica feta van servir per establir unes bases sòlides de la nova química. El punt culminat va arribar el 1976, quan W.N. Lipscomb³ rebé el Premi Nobel de Química pels seus estudis sobre l'estructura dels borans.⁴ Des de llavors, l'interès per aquests compostos de bor i la seva aplicació en un ampli rang i varietat d'àrees de la ciència ha anat en augment, com demostra el nombre creixent d'articles publicats.

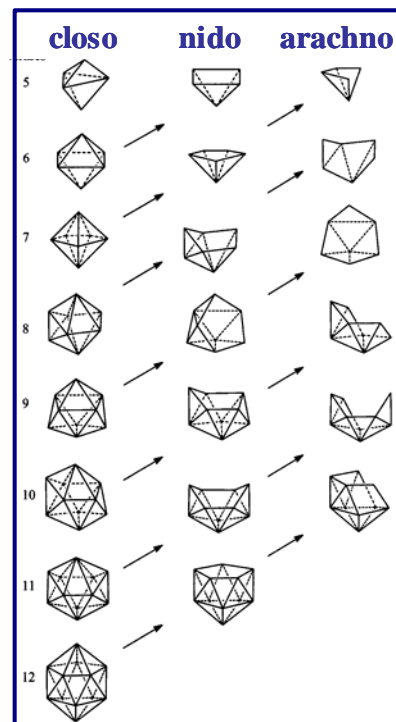
▣ Generalitats dels Borans i Carborans

Els borans són compostos neutres o aniónics que contenen únicament bor i hidrogen, amb fórmula empírica $[B_nH_n]^{-x}$. La seva estructura es basa en políedres de cares triangulars que contenen en cada vèrtex la unitat B-H. Si es substitueix un o més àtoms de bor per heteroàtoms com pot ésser C, P, Al, S,..., s'obtenen una gran varietat de compostos anomenats heteroborans.⁵ De tots aquests, els més estudiats són els anomenats **carborans**, on àtoms de bor han estat substituïts per àtoms de carboni. Aquests clústers compleixen les regles electròniques anomenades de Wade i que foren elaborades per Wade, Mingos, Rudolph i Williams.^{5a,5c,6} Aquestes regles permeten predir l'estructura del clúster en funció del nombre d'electrons que el manté unit. Si el número d'electrons és $2n+2$, on n és el nombre de vèrtexs del políedre, el compost té

una estructura *closo*, si és $2n+4$ es tracta d'un compost *nido*, i si és $2n+6$ tenim una espècie *arachno*, **Figura 1**. Un vèrtex constituït per una unitat B-H aporta dos e^- al clúster, provinents de l'àtom de bor. En canvi, si està format per la unitat C-H o C-R participa amb tres e^- , provinents de l'àtom de carboni. Finalment, cada H_{pontal} aporta un electró a l'esquelet de la caixa.

Així mateix, els clústers de bor, denominats també "deficients en electrons", presenten una arquitectura molecular i un tipus d'enllaç (tres centres-dos electrons ($3c-2e^-$)) peculiars,⁷ que concedeixen als clústers propietats particulars que no es troben en els seus homòlegs orgànics.⁸

Figura 1. Principals xarxes de borans i heteroborans.



▣ Closo-carborans

De tots els carborans el més estudiat és el dicarba-*closo*-dodecaborà ($C_2B_{10}H_{12}$). Depenen de la posició relativa dels àtoms de carboni en el clúster existeixen tres isòmers de posició: 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborà (*o*-carborà), els àtoms de carboni es troben en posició adjacent o *orto* (**Figura 2a**); 1,7-dicarba-*closo*-dodecaborà (*m*-carborà), els àtoms de carboni estan separats per un àtom de bor o posició relativa *meta* (**Figura 2b**); i 1,12-dicarba-*closo*-dodecaborà (*p*-carborà), en el qual els dos àtoms de carboni estan en posició antípoda o *para* (**Figura 2c**).

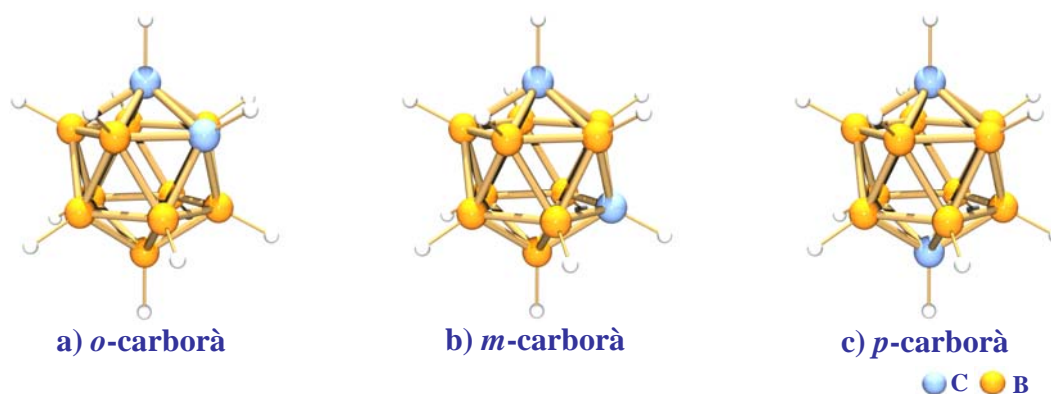


Figura 2. Estructures dels isòmers del dicarba-*closo*-dodecaborà.

Tots tres isòmers i els seus derivats presenten una remarcable estabilitat tèrmica, versatilitat química, resistència als atacs d'àcids i inactivitat davant sistemes

biològics,^{8b,9} degut a la deslocalització electrònica en tota l'estructura. L'*o*-carborà, **Figura 3**, presenta una gran estabilitat davant l'atac d'agents oxidants, alcohols i àcids, i a més presenta una estabilitat tèrmica extraordinària fins a 400 °C, per sobre de la qual isomeritza en atmosfera inert a *m*-carborà, el qual isomeritza al voltant dels 600 °C a *p*-carborà.^{5c,10}

Un dels punts reactius d'aquest clúster són els àtoms d'hidrògens units als àtoms de carboni, que presenten una acidesa superior als units als àtoms de bor, degut a la major electronegativitat del carboni respecte el bor (2.5 i 2.0, respectivament segons l'escala de Pauling). Aquest fet permet eliminar aquests hidrògens amb relativa facilitat, utilitzant bases com el *n*-BuLi o NaH,^{5c-d,11} per poder introduir nous grups al clúster, modulant així les seves propietats. Una gran varietat d'elements s'han utilitzat com: C, P,¹² S,¹³ Se,¹⁴ Ge,¹⁵ Au,^{13b,16} Si,¹⁷ entre altres. Respecte els àtoms de bor, es poden realitzar reaccions de substitució electrofílica,^{8,18} alquilació,^{5c,10b} sulfidrilació¹¹ i metal·lació.^{11,19}

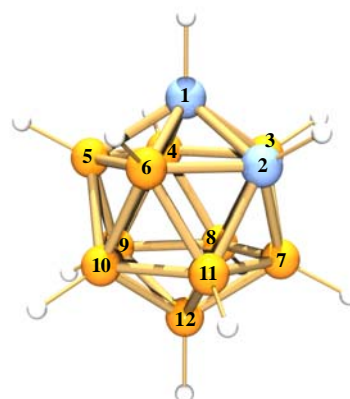


Figura 3. Estructura icosaèdrica del clúster *o*-carborà i la numeració dels vèrtexs d'acord amb les normes de la I.U.P.A.C

▣ Nido-Carborans

Els *nido*-carborans són clústers aniónics i s'obtenen a partir d'un clúster *closo*-carborà. Existeixen dos mètodes diferents que permeten obtenir compostos *nido*-carborans: A) decapitació o degradació parcial del clúster *closo* i B) reducció del clúster *closo*.

A) Degradació del clúster

La degradació o decapitació del clúster mitjançant nucleòfils és una de les reaccions més importants i estudiades, dins de la química dels carborans, que fou descoberta per Hawthorne i col·laboradors l'any 1964, **Figura 4**.²⁰

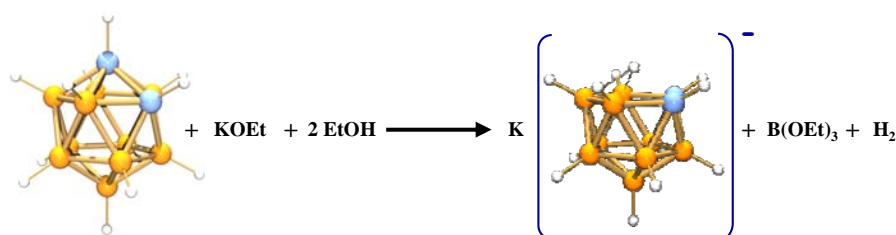


Figura 4. Esquema de degradació parcial de l'*o*-carborà mitjançant l'ió etòxid.

La major electronegativitat dels àtoms de carboni respecte els àtoms de bor provoca una polarització dels enllaços C-B, deixant una major densitat de càrrega positiva sobre els àtoms de bor units simultàniament als dos àtoms de carboni, B(3) i B(6), que els fan més susceptibles a l'atac nucleofílic per part de bases de Lewis. A més d'utilitzar l'ió etòxid o metòxid com nucleòfils, s'utilitzen d'altres compostos com la piperidina,^{12d,13,21} pirrolil potàssic,²² HNP(NMe₂)₃²³ i CsF.²⁴ Com a conseqüència d'aquest atac es produeix l'eliminació formal d'un fragment B⁺, donant lloc a la formació del clúster *nido*-carborà, 7,8-dicarba-*nido*-undecaborat(1-), [C₂B₉H₁₂]⁻. El clúster icosaèdric resultant és monoaniònic i conté una cara pentagonal oberta C₂B₃ on es situa l'anomenat hidrogen pontal, **Figura 5**. Aquest hidrogen és prou àcid per ésser extret amb una base forta, com *n*-BuLi, NaH o K^{[t}BuO], formant-se un clúster dianiònic denominat dicarballur, [C₂B₉H₁₁]²⁻, **Figura 5**.^{20a,25}

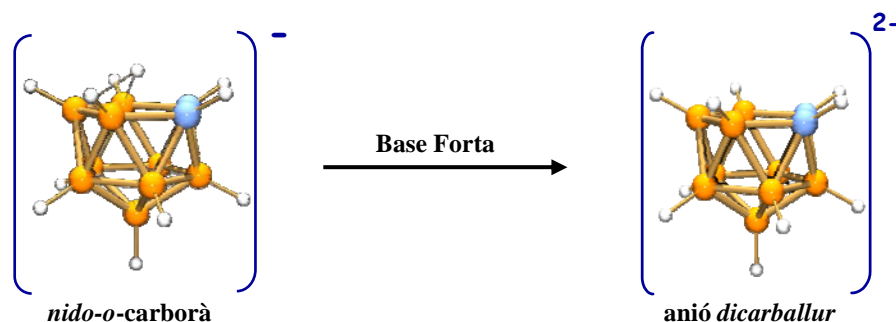


Figura 5. Esquema de preparació de l'anió dicarballur.

L'anió dicarballur s'assembla, tant estructuralment com electrònicament, a l'anió ciclopentadienur, (C₅H₅)⁻, i té una gran capacitat per complexar metalls de forma η⁵ mitjançant la cara oberta C₂B₃ del clúster, donant lloc als denominats metal·lacarborans tipus sandwich.²⁶

B) Reacció de reducció

La reacció de reducció del clúster *closo* consisteix en l'obertura del poliedre per l'addició de dos electrons i fou utilitzada per primer cop l'any 1963.²⁷ Aquesta obertura comporta el trencament de l'enllaç C_c-C_c, formant-se la corresponent espècie *nido*, on es mantenen tots els vèrtexs inicials. Aquesta reducció es pot realitzar mitjançant la utilització de metalls alcalins com agents reductors essent el Na o K els més utilitzats. Recentment, s'ha desenvolupat un nou mètode de reducció on el reductor és el Mg, facilitant així la manipulació de la reacció i disminuint la perillositat que comporta l'ús

del Na o del K.^{14a,28} De la reacció de reducció es poden obtenir dos isòmers diferents: A) el termodinàmic, $[\mu-(9,10\text{-CHR}')\text{-R-7-nido-CB}_{10}\text{H}_{10}]^-$ i B) el cinètic, $[7,9\text{-nido-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{13}]^-$, **Figura 6**. D'ambdós isòmers el cinètic ha estat el més estudiat mitjançant la seva complexació amb metalls, sense la necessitat d'aïllar-lo.²⁹

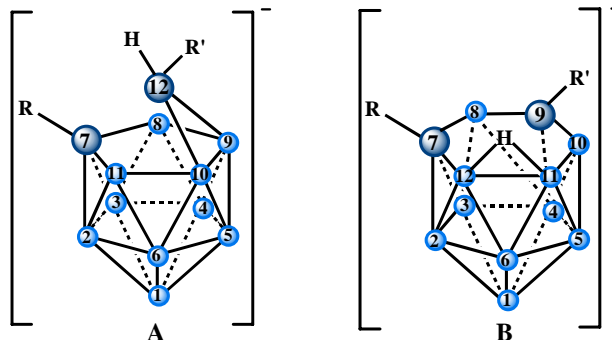


Figura 6. Estructura dels isòmers: A) termodinàmic, B) cinètic.

Finalment, cal dir que aquesta reacció té un gran interès dins de la química del bor, donat que ha estat l'inici per poder fer l'expansió del clúster i poder obtenir clústers de 14 vèrtexs, considerats els més estables després dels de 12.³⁰

▣ Aplicacions dels clústers de bor

Degut a la seva estructura excepcional, la seva remarcable estabilitat tèrmica i química i la seva gran versatilitat sintètica, els clústers de carborà s'han utilitzat i estudiat en una gran varietat d'aplicacions en camps molt diferents.

En el camp de la medicina està sent molt estudiada la utilització dels clústers de bor en el tractament del càncer, mitjançant la teràpia de captura de neutrons o BNCT, (Boron Neutron Capture Therapy). Aquesta es basa en la utilització de compostos enriquits en l'isòtop de ^{10}B ,³¹ i es busca compostos que continguin una gran quantitat de clústers, que permetin tenir un gran nombre d'àtoms de bor per molècula.³² Altres aplicacions dins d'aquest camp són per exemple la utilització dels clústers iodats, com agents de contrast en la tècnica de raigs X,^{18b,33} o la utilització de metal·lacarborans amb cobalt com inhibidors de proteïnes.³⁴ En el desenvolupament de nous materials, l'aplicació del clústers de bor ha estat estudiada en una gran varietat de materials com: òptics no-lineals,³⁵ cristalls líquids,³⁶ polímers de flama retardant,³⁷ en polímers conductors,³⁸ polímers orgànics-inorgànics de tipus siloxà i precursors preceràmics,³⁹ sensors d'intercanvi selectiu d'ions,⁴⁰ microelectrodes⁴¹ i en la modificació de nanopartícules i monocapes d'or.⁴²

Respecte els metal·lacarborans,⁴³ a part d'ésser aplicats en el camp de la medicina i en materials òptics no-lineals abans indicats, alguns han estat utilitzats en l'extracció de radionúclids com el $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ i $^{152}\text{Eu}^{3+}$, d'aigües residuals de centrals nuclears,⁴⁴ on han demostrat unes excel·lents selectivitats. Els metal·lacarborans han estat utilitzat també com catalitzadors⁴⁵ en reaccions tant diverses com la hidrogenació d'olefines,⁴⁶ la hidrosililació,⁴⁷ la ciclopropanació,⁴⁸ l'addició de Kharasch⁴⁹ i la polimerització d'alquens.⁵⁰

1.2. ELS DENDRÍMERS

‡ Antecedents històrics

La química dels dendrímers va tenir els seus inicis a final dels anys 70, amb la descripció de síntesi en **cascada** de poliamides ramificades acícliques per part de Vögtle i col·laboradors.⁵¹ Posteriorment, Denkewalter i col·laboradors van patentar la síntesi de derivats polilisina ramificats.⁵² Però, fou Tomalia el primer a utilitzar el terme “**dendrimer**” el 1984, en la descripció detallada de la preparació de dendrímers de poli(amidoamina) (PAMAM).⁵³ Aquest treball va ésser publicat posteriorment el 1985,⁵⁴ coincidint amb la comunicació publicada de la síntesi “d'**arborols**” per Newkome.⁵⁵ Des de llavors fins a l'actualitat el camp dels dendrímers ha suscitat un gran interès dins del món científic, ja que, permeten obtenir macromolècules tridimensionals o polimèriques ramificades amb un gran control de la mida, forma i grau de funcionalització,⁵⁶ fet que s'ha vist reflectit en l'augment del número de publicacions relacionades amb aquest camp.⁵⁷

‡ Generalitats, estructura i nomenclatura dels dendrímers

El terme dendrímer deriva del grec *dendra*, que significa arbre, i de *méros*, que significa part. Aquest és sinònim d'*arborol*, del terme “arbor” per arbre, i de *cascada*, referint-se a les diferents etapes necessàries per fer créixer el dendrímer. Així doncs, els dendrímers són macromolècules tridimensionals i de mida controlada, idealment monodisperses amb una estructura ramificada perfectament definida. Aquestes característiques diferencien els dendrímers dels polímers ramificats, que presenten una ramificació aleatòria, polidispersió i normalment són sintetitzats en un únic pas.

L'estructura del dendrímer pot ser subdividida en tres regions, **Figura 7:**⁵⁸ (a) el “*core*” o nucli; (b) les branques, que es van repetint al llarg del dendrímer, ramificant-se

i augmentant la mida del mateix i (c) la perifèria, on es troben els grups funcionals que són els responsables d'algunes propietats i aplicacions. Aquesta estructura resta organitzada en el que s'anomena generacions, sent el nucli central la generació zero (G0), i el seu número ve donat pel nombre de punts focals que hi ha entre el nucli central i els grups de la superfície.

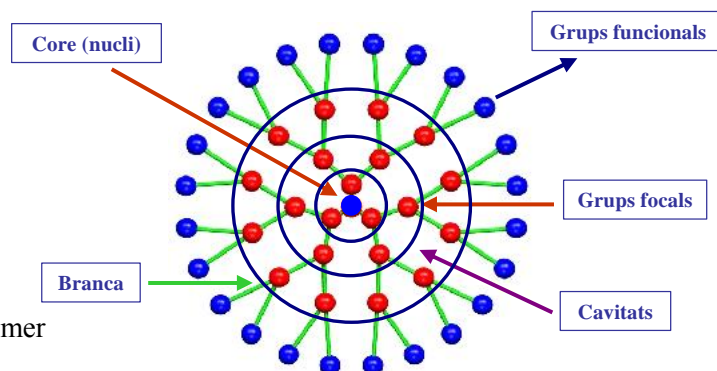


Figura 7. Estructura d'un dendrímer de tercera generació (G3)

Els dendrímers adopten conformacions globulars degut a l'augment de les generacions i l'impediment estèric de les diferents branques a la superfície,^{56c,59} la qual cosa també limita el nombre màxim de generacions. La situació més extrema és coneguda com a "congestió superficial", a partir de la qual el creixement deixa de ser monodispers, degut a la formació de defectes estructurals. La màxima generació a la qual s'arriba rep el nom de *límit starburst*.⁶⁰ Donat la complexitat de l'estructura dendrímica es fa difícil escriure el seu nom seguint l'IUPAC. Per això, a l'any 1993 G.R. Newkome va desenvolupar una nomenclatura específica anomenada "nomenclatura cascada",⁶¹ però aquesta no permet obtenir una correcta descripció en el cas dels dendrons. Motivats per aquest fet, recentment J.H. Friedhofen i F. Vögtle han proposat una ampliació de la feta per Newkome.⁶² Paral·lelament existeix una nomenclatura general que té en compte el número de generacions i els grups funcionals de la perifèria del dendrímer, essent la utilitzada en aquest treball.⁶³ En la **Figura 8** es mostra un exemple d'un dendrímer de tipus carbosilà,

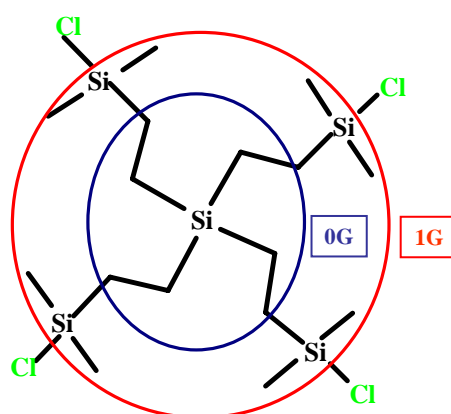


Figura 8. Estructura i nom corresponent al dendrímer 1G_v-Cl

1G_V-Cl, s'anomena així per ésser la primera generació (**1G**), i portar grups **Cl** a la perifèria. Concretament, depenent del nucli utilitzat s'ha afegit un subíndex, **V**, si els dendrímers provenen del tetravinilsilà o **A**, si provenen del tetraal·lilsilà.

▣ Mètodes de síntesi dels dendrímers.

Generalment, la síntesi implica repetir i alternar una reacció de creixement, que determina i controla la introducció de les branques, amb una altra d'activació del dendrímer. Les estratègies sintètiques principals seguides consisteixen en dos mètodes, el mètode *divergent* i el mètode *convergent*, o la combinació de tots dos.⁶⁴

1) Mètode Divergent: La síntesi comença per la molècula que actuarà com a nucli del dendrímer. Aquesta es fa créixer, fent reaccionar els seus grups funcionals actius amb unitats monomèriques, obtenint-se un dendrímer que no conté a la seva perifèria grups reactius pel creixement. Per això, cal realitzar la reacció d'activació, obtenint el dendrímer amb funcionalitats similars a les del nucli inicial i preparat pel seu creixement, **Figura 9**. En funció dels punts reactius que tingui la unitat monomèrica, cada generació del dendrímer augmentarà el nombre de branques.^{51,52,54,55,65}

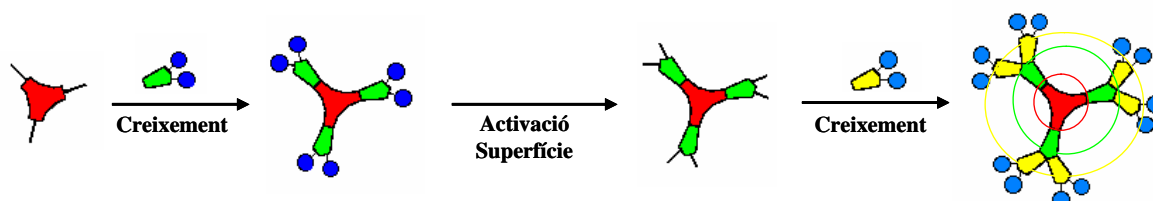


Figura 9. Mètode de síntesi divergent.

2) Mètode Convergent: Aquest mètode pren el camí oposat al divergent. L'esquelet del dendrímer es construeix per etapes, començant pels grups de la perifèria cap a l'interior. Es formen una sèrie de *dendrons* o molècules hiperramificades que contenen un grup reactiu en la posició focal, per on reaccionaran amb la molècula nucli multifuncional, obtenint-se així el dendrímer desitjat (**Figura 10**).⁶⁶

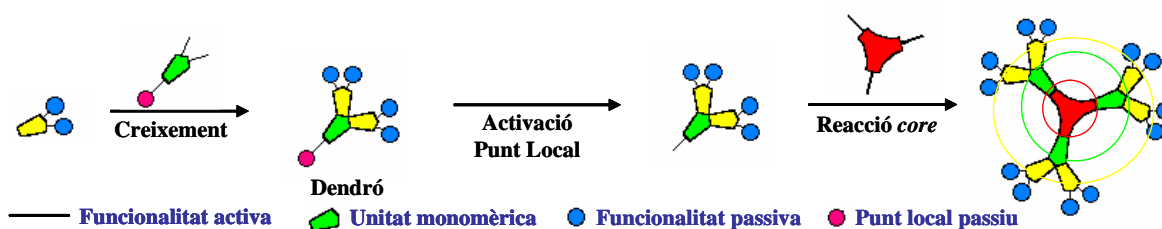


Figura 10. Mètode de síntesi convergent.

▣ Dendrímers de tipus Carbosilà i Siloxà

Els dendrímers basats en heteroàtoms ofereixen característiques peculiars, des de multiplicitat de branca variable, gran flexibilitat, fins a propietats electro-òptiques inusuals.⁶⁷ El major èmfasi en aquest camp ha estat en dendrímers basats en fòsfor⁶⁸ o silici.⁶⁹ L'avantatge d'utilitzar el silici en la construcció de dendrímers radica en la seva especial reactivitat, derivada del caràcter electrofílic que se li atribueix.⁷⁰ A més, la seva química ofereix varies reaccions idònies per la construcció de dendrímers perfectes: reaccions d'hidrosililació, reaccions amb reactius de Grignard, condensació controlada de silanols i aminolísis de clorosilans,⁷¹ segons el tipus de dendrímer a sintetitzar. S'han descrit dendrímers de tipus **carbosilans** (enllaços Si-C), **siloxans** (unitats Si-O), polisilans (enllaços Si-Si) i carbosilazans (enllaços Si-N).

1) Dendrímers de tipus Carbosilà: Actualment hi ha molt interès en aquest tipus de dendrímers donat que són molt estables, cinètica i termodinàmicament, gràcies a la baixa polaritat de l'enllaç Si-C i la energia de dissociació d'aquest (306 kJ/mol), similar a la de l'enllaç C-C (345 kJ/mol).^{71,72} L'inici d'aquests dendrímers es situa al 1978 quan Fetters va publicar la utilització d'estructures carbosilades ramificades, que es podria considerar com un dendrímer de primera generació.⁷³ Però no va ésser fins fa uns 10 anys, al 1992 i 1993, quan van der Made,⁷⁴ Roovers^{70,75} i Muzafarov⁷⁶ van publicar independentment les primeres síntesis de dendrímers de varies generacions amb l'esquelet carbosilà. La majoria dels dendrímers de tipus carbosilà publicats s'han sintetitzat seguint el mètode divergent, que comporta una seqüència repetitiva de dues etapes: 1) hidrosililació d'alquens utilitzant clorosilans, catalitzada per un metall de transició i 2) alquenilació amb reactius de Grignard, **Figura 11**.

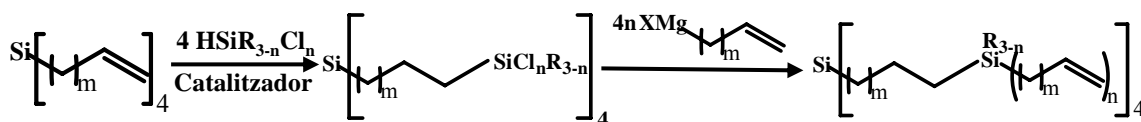


Figura 11. Síntesi divergent general de dendrímers de tipus carbosilà.

Aquesta ruta sintètica ofereix una gran flexibilitat i versatilitat, ja que, es pot modificar el grau de ramificació, la longitud de les branques, i la molècula “nucli”, sense haver de realitzar canvis dràstics en les condicions de la reacció. Les molècules més utilitzades com a base del “nucli” són el tetraal·lilsilà^{56g,74,77} i el tetravinilsilà,^{70,75,78} encara que també s'han descrit d'altres tipus.^{76,79}

2) **Dendrímers de tipus Siloxà:** Malgrat que els dendrímers de tipus siloxà van ésser sintetitzats abans que els carbo-silans, actualment són menys coneguts i estudiats que aquests últims.⁸⁰ L'inici d'aquests siloxans es situa el 1989 quan Muzafarov i col·laboradors van publicar la primera síntesi basada en el tractament del triclorometilsilà.⁸¹ Des d'aquell moment s'han sintetitzat diferents dendrímers d'aquest tipus siloxà.^{81,82} En aquest treball només es descriuran aquells que contenen el grup (R-SiO_{1.5})_n, coneguts amb el nom de silsesquioxans o “polyhedral oligomeric soluble silsesquioxans” (POSS), com a nucli.⁸³ Existeixen diferents tipus de silsesquioxans en funció del valor de *n*, obtenint alhora diferents estructures polièdriques. Així es té, el hexasilsesquioxà, T₆, que forma un prisma triangular; el octasilsesquioxà, T₈, amb simetria O_h que és el primer estable de tota la sèrie de POSS, **Figura 12**; les estructures polièdriques del T₁₀ i T₁₂, que exhibeixen similars estabilitats relatives.⁸⁴ Existeixen diferents estratègies alhora de funcionalitzar aquest tipus de dendrímers, mitjançant reaccions d'hidrosililació,⁸⁵ reaccions d'acoblaments utilitzant reactius de Grinard,⁸⁶ o la preparació *in situ* dels silsesquioxans funcionalitzats utilitzant la hidròlisi-condensació de derivats trialcoxisilans⁸⁷ o triclorosilans,⁸⁸ que es comentarà a l'apartat següent.

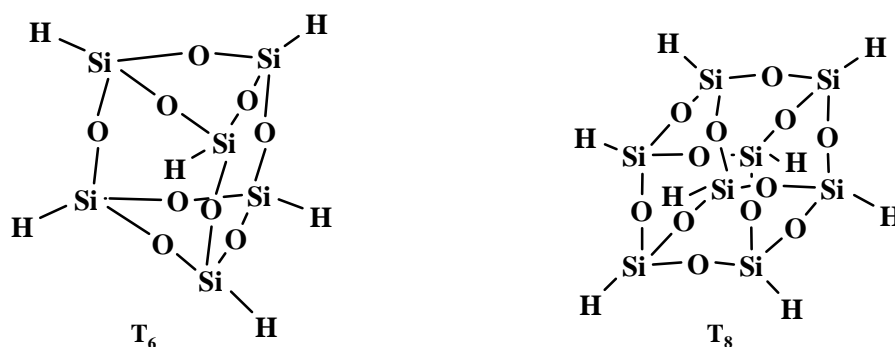


Figura 12. Representació esquemàtica dels silsesquioxans T₆ i T₈.

▣ Aplicacions dels Dendrímers

Inicialment l'interès suscitat pels dendrímers es va centrar en el desenvolupament tant de noves estructures dendrímèriques, com de noves vies de síntesi. Al llarg dels anys aquest interès ha anat canviant, essent actualment la funcionalització d'aquestes macromolècules encaminades a la seva aplicació, el motor del desenvolupament d'aquesta química.^{56b,57b,89} Donat la seva excepcional estructura són molts els punts possibles a modificar: el nucli, les cavitats que deixen les branques i els grups

funcionals de la perifèria o de l'interior. En el camp de la medicina,⁹⁰ són molts els estudis realitzats per conèixer la biocompatibilitat i toxicitat⁹¹ dels dendrímers per la seva aplicació com a biosensors,⁹² agents de contrast⁹³ i fàrmacs.⁹⁴ Per altra banda, gràcies a la presència de cavitats en l'estructura dendrímica, aquesta s'utilitza en la química *host-guest*, arribant a ésser molt selectiva en funció dels grups funcionals de la perifèria i de l'interior.⁹⁵ Existeixen molts altres camps d'aplicació com: cristalls líquids,⁹⁶ fotoquímica,⁹⁷ entre altres. Però possiblement un dels més desenvolupats i importants en el cas dels dendrímers de tipus carbosilà i siloxà són els metal·lodendrímers i la seva aplicació en catàlisi, ja que, permeten tenir un control sobre el nombre i estructura dels centres catalítics actius.⁹⁸ Són molts els metal·lodendrímers sintetitzats⁹⁹ i molt variades les reaccions on s'han estudiat aquests catalitzadors: hidrogenacions, addició de Kharasch, etc.^{69,100} Finalment, es vol destacar que es coneixen pocs exemples de dendrímers que contenen bor en la seva estructura. El primer exemple es pot considerar la síntesi de polialcohols en forma de "cascada" funcionalitzats amb *orto*-carborà, presentada pel grup de Y. Yamato.¹⁰¹ Des de llavors, s'han investigat la integració de clústers de bor en diferents tipus de dendrímers amb l'objectiu d'augmentar la solubilitat en aigua, biocompatibilitat i biodegradabilitat d'aquests per la seva aplicació en el tractament contra el càncer mitjançant BNCT. En aquest sentit, dendrímers de poli(amidoamina), PAMAM,¹⁰² poli(iminapropilè),¹⁰³ polilisina,¹⁰⁴ hidrocarburs,¹⁰⁵ poliester alifàtic¹⁰⁶ o basats en clústers de bor aniònics¹⁰⁷ han estat utilitzats.

1.3. ELS MATERIALS HÍBRIDS

La química dels materials híbrids orgànics-inorgànics ha obert noves vies en la síntesi de nous materials, ja que, presenten una gran versatilitat tant química com física.¹⁰⁸ Aquests materials es poden classificar en tres tipus:¹⁰⁹ compostos d'intercalació, resultats de la inserció intracristal·lina de compostos orgànics en sòlids laminars; derivats orgànics de sòlids inorgànics, produïts per la inserció de grups orgànics en superfícies inorgàniques; i materials híbrids preparats mitjançant el procés anomenat **Sol-Gel**.¹¹⁰ Dins d'aquest últims materials es pot realitzar una segona classificació en funció del tipus de forces que mantenen unides la part orgànica i inorgànica. Així, es consideren materials de *Class I*, aquells on els diferents components es troben units per ponts d'hidrogen, forces de van der Waals o enllaços iònics, és a dir,

interaccions febles. En canvi, en els materials de *Class II* la part orgànica i inorgànica es troben unides mitjançant enllaços forts, enllaços covalents.^{108a,109} En aquest treball aquests últims han el estat centre d'estudi, és per aquest motiu que aquesta part introductòria es basarà en materials de *Class II* sintetitzats segons el procés Sol-Gel.

El procés Sol-Gel consisteix en la hidròlisi i policondensació de precursors inorgànics tal com clorurs, nitrats, sulfits o precursor tipus alcòxids,^{110a} i es troba dins del concepte “Chimie Douce”, és a dir, tenir un control cinètic de la síntesi del material, ja que, es treballen en condicions suaus, com pot ésser temperatures baixes (25 °C).¹¹¹

Respecte els precursors, molts elements poden utilitzar-se com el Si, P, As, Ge i Sn, però de tots aquests el silici ha demostrat ésser un dels més convenients i productius per la preparació dels monòmers necessaris pel disseny i preparació dels materials híbrids.^{108b,112} Així doncs, en els precursors dels materials de *Class II* basats en silici, R-(SiX₃)_n o precursors tipus pont _n(X₃Si)-R-(SiX₃)_n, els grups orgànics es troben enllaçats de forma covalent a *n* grups -SiX₃ (X = OMe, OEt, H, Cl...), **Equació 1**.



Equació 1. Equació química ideal corresponent a la formació de polisilsesquioxans basats en silici.

En funció del valor de *n* en els precursors, R-(SiX₃)_n, aquests polisilsesquioxans es poden aïllar com oligosilsesquioxans polièdrics per *n* = 1, cas que correspondria a la preparació dels POSS prèviament comentat en l'apartat de derivats de tipus siloxà, o com polisilsesquioxans amorfs, tenint des d'oligòmers solubles fins a Gels insolubles per *n* > 1.¹¹³

La preparació dels gels pel procés Sol-Gel es pot dividir en diferent etapes, **Figura 13**: A) hidròlisi i policondensació química dels grups Si-X; B) Gelificació; C) Envelliment i D) Assecament.^{108b,110,113a,114}

A) Hidròlisi i Policondensació: El primer pas és la formació d'un “Sol” (solució) homogeni d'espècies polimèriques com a resultat de l'atac nucleofilic per part de l'aigua al silici, produint la formació de grups Si-OH (hidròlisi) i Si-O-Si (condensació). En el cas de treballar amb precursors alcoxisilans (SiOMe, SiOEt, ...) és necessària la utilització d'un catalitzador per tenir aquest procés, contràriament als clorosilans, degut que, l'enllaç Si-Cl és molt reactiu davant l'aigua.⁷¹ S'utilitzen diferents tipus de catalitzadors: àcids (HCl), bàsics (KOH, NaOH) i nucleofílics (TBAF, *N*-Metilimidazol,

etc).^{110a,115} La utilització d'un o altre catalitzador influeix en les propietats finals del sòlid, al igual que el dissolvent i concentració.¹¹⁶

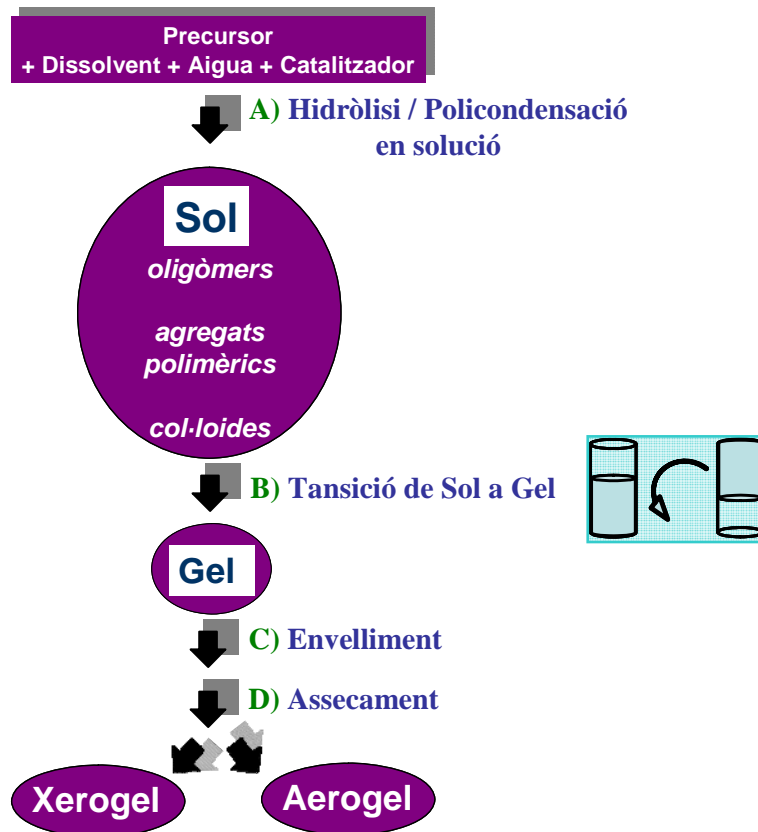


Figura 13. Procés Sol-Gel.

B) Gelificació: En aquest pas es forma l'anomenat Gel, resultat de la condensació total dels grups Si-O-Si. Aquest procés pot durar minuts, hores o inclòs dies en funció de les condicions utilitzades. En funció del catalitzador, el % de condensació també pot variar, restant grups alcòxid i silanol residuals.

C) Envelliment: Mentre que al gel els canvis físics són lents, en l'etapa d'envelliment és poden produir transformacions químiques i físiques en funció de la forma d'envellir el material, que afectaran a les propietats finals del material. Així per exemple, l'augment de la temperatura influeix en l'àrea superficial específica i en la mida dels porus.^{116,117}

D) Assecament: En funció del mètode utilitzat per l'assecament del gel s'obtenen **xerogels** si es realitza a l'aire o **aerogels**, si es substitueix el dissolvent inicial per CO₂ supercrític o directament polimeritzant els monòmers amb àcid fòrmic en CO₂ supercrític. En el cas dels xerogels, tant l'assecament com el rentat es realitzen a l'aire,

encara que qualsevol modificació segueix influint en les característiques del sòlid. Així de nou, l'augment de la temperatura produeix un augment en la condensació del material.¹¹⁷

Conegut el procés Sol-Gel, tots els esforços dins d'aquest camp es centren en la modificació dels grups orgànics enllaçats als àtoms de Si, ja que, poden ésser molt diferents en longitud, rigidesa i funcionalitat, modulant així les propietats del material final en terme de porositat, estabilitat tèrmica, reactivitat química, entre altres.¹¹⁸

Són moltes les aplicacions desenvolupades per aquests materials híbrids basats en polisilsesquioxans. Així per exemple en el camp dels materials òptics i electrònics, la introducció de grups orgànics com l'antracè o el fullerè ha estat utilitzada per obtenir làsers, sensors, i materials òptics no lineals.¹¹⁹ En el camp de les nanopartícules s'utilitza per evitar la seva agregació.¹²⁰ La possibilitat de tenir una gran àrea superficial específica i de funcionalitat química fa dels polisilsesquioxans excel·lents candidats com suports per catàlisi.¹²¹ Les mateixes funcionalitats que fan que siguin bons per la catàlisi es poden utilitzar com a adsorbents de metalls, compostos orgànics o biomolècules.

1.4. BIBLIOGRAFIA

1. H. Davy, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **1809**, 99, 39.
2. A. Stock, C. Massanez, *Chem. Ber.*, **1912**, 45, 3539.
3. W.N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 3443.
4. a) <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1976/index.html> b) W.N. Lipscomb, "Nobel Prize Lecture", *Science*, **1977**, 196, 1047.
5. a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 1. b) R.E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 67. c) R.N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press New York, **1970**. d) *Carboranes, Metallocarboranes and Heterocarboranes*. Comprehensive Organometallic Chemistry, **1982**, 1, 411.
6. a) K. Wade, *Electron Deficient Compounds*, Nelson, **1971**. b) R.W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 9, 446. c) D.M.P. Mingos, *Nature (Phy. Science)*, **1972**, 236, 99.
7. a) R.N. Grimes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1198. b) J. Plešek, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 269. c) W.H. Eberhardt, B. Crawford, Jr., W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 989.
8. a) F. Teixidor, G. Barberà, A. Vaca, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Oliva, C. Viñas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10158. b) R.B. King, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1119.
9. a) B.M. Gimarc, M. Zhao, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4, 825. b) G.A. Olah, G.K.S. Prasad, R.E. Williams, L.E. Fidd, K. Wade, *Hypercarbon Chemistry*, Ed. Wiley; New York, **1987**. c) V.I. Bregadze, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 177.
10. a) D. Grafstein, J. Dvork, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1128. b) S. Dunn, G.M. Rosair, R.L. Thomas, A.S. Weller, A.J. Welch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 645. c) S. Dunn, G.M. Rosair, A.S. Weller, A.J. Welch, *Chem. Commun.*, **1998**, 1065.
11. S. Hermánek, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 175.
12. a) R. Núñez, P. Farràs, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1270. b) Y-J. Lee, J-D. Lee, S-J., Kim, S. Keum, J. Ko, I-H. Suh, M. Cheong, S.O. Kang, *Organometallics*, **2004**, 23, 203. c) H. Wang, H. Wang, H-W. Li, Z. Xie, *Organometallics*, **2004**, 23, 875. d) F. Teixidor, R. Núñez, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2587. e) F. Teixidor, R. Núñez, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 4290; *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 4460.
13. a) A. Laromaine, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, R. Benakki, B. Grüner, C. Viñas, *Dalton Trans.*, **2005**, 1785. b) A.S. Batsanov, M.A. Fox, T.G. Hibbert, J.A.K. Howard, R. Kivekäs, A. Laromaine, R. Sillanpää, C. Viñas, K. Wade, *Dalton Trans.*, **2004**, 3822. c) Teixidor, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Casabó, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2645. d) C. Viñas, R. Benakki, F. Teixidor, J. Casabó, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 3844. e) F. Teixidor, C. Viñas, R. Benakki, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 1719.
14. a) Tesi Doctoral, A. Laromaine, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra (Barcelona), **2005**. b) S. Canales, O. Crespo, M.C. Gimeno, P.G. Jones, A. Laguna, P. Romero, *Dalton Trans.*, **2003**, 4525. c) M. Herberhold, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 1627.

15. A.A. Korlyukov, K.A. Lyssenko, M.Y. Antipin, N.V. Alekseev, S.P. Kniasev, E.A. Chernyshev, *J. Mol. Struct.*, **2003**, 655, 215.
16. B.D. Reid, A.J. Welch, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 438, 371.
17. a) Y-J. Lee, J.-D. Lee, S-J. Kim, B.W. Yoo, J. Ko, I-H. Suh, M. Cheong, S.O. Kang, *Organometallics*, **2004**, 23, 490. b) S.O. Kang, J. Lee, J. Ko, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 231, 47. c) Y. Wang, H. Wang, H-W. Li, Z. Xie, *Organometallics*, **2002**, 21, 3311. d) R. Kivekäs, A. Romerosa, C. Viñas, *Acta. Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, **1994**, C50, 638.
18. a) F. Teixidor, G. Barberà, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Inorg. Chem.*, **2006**, DOI: 10.1021/ic060124y. b) G. Barberà, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1511.
19. V.I. Bregadze, A.Ya. Usiatinsky, N.N. Godovikov, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 292, 75.
20. a) R. A. Wiesboeck, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86. b) M.F. Hawthorne, D.C. Young, P.M. Garret, D.A. Owen, S.G. Schwerin, F.N. Tebbe, P.A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90(4), 862.
21. F. Teixidor, C. Viñas, M.M. Abad, R. Núñez, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 503, 193.
22. a) M. Lamrani, S. Gómez, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *New J. Chem.*, **1996**, 20, 909. b) F. Teixidor, S. Gómez, M. Lamrani, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Organometallics*, **1997**, 16, 1278.
23. M.G. Davidson, M.A. Fox, T.G. Hibbert, J.A.K. Howard, A. Mackinnon, I.S. Neretin, K. Wade, *Chem. Commun.*, **1999**, 1649.
24. a) J. Yoo, J-V. Hwang, Y. Do, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 568. b) M.A. Fox, J.A. Hugh Mac Bride, K. Wade, *Polyhedron*, **1997**, 16, 2499.
25. C. Viñas, J. Pedradas, J. Bertran, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2482.
26. a) R. Núñez, O. Tutusaus, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 5637. b) J.G. Planas, C. Viñas, F. Teixidor, M.E. Light, M.B. Hursthouse, H.R. Ogilvie, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4193. c) J.G. Planas, C. Viñas, F. Teixidor, A. Comas-Vives, G. Ujaque, A. Lledós, M.E. Light, M.B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15976. d) F. Teixidor, C. Viñas, "Product Subclass 40: Carboranes and Metallacarborane", in *Science of Synthesis*, Eds.; D.S. Kaufmann, D.S. Matteson, Georg Thieme, Stuttgart, **2005**, 6, p. 1235. e) S. Tomlinson, C. Zheng, N.S. Hosmane, J. Yang, Y. Wang, H. Zhang, T.G. Gray, T. Demissie, J.A. Maguire, F. Baumann, A. Klein, B. Sarkar, W. Kaim, W.N. Lipscomb, *Organometallics*, **2005**, 24, 2177. f) O. Tutusaus, R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor, I. Mata, E. Molins, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6067. g) I. Rojo, F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 5376. h) M.F. Hawthorne, J.I. Zink, J.M. Skelton, M.J. Bayer, C. Liu, E. Livshits, R. Baer, D. Neuhauser, *Science*, **2004**, 303, 1849. i) M. Hata, J.A. Kautz, X.L. Lu, T.D. McGrath, F.G.A. Stone, *Organometallics*, **2004**, 23, 3590. j) F. Teixidor, J. Pedrajas, I. Rojo, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, I. Sivaev, V. Bregadze, S. Sjöberg, *Organometallics*, **2003**, 22, 3414.
27. M.M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N.N. Schwartz, M.S. Cohen, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1111.
28. a) Tesi Doctoral, G. Barberà, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra (Barcelona), **2002**. b) C. Viñas, G. Barberà, F. Teixidor, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 642, 16.

29. a) W-C. Kwong, H-S. Chan, Y. Tang, Z. Xie, *Organometallics*, **2004**, 23, 3098. b) G.F. Zi, H-W. Li, Z.W. Xie, *Organometallics*, **2002**, 21, 5415. c) G.F. Zi, H-W. Li, Z.W. Xie, *Organometallics*, **2002**, 21, 3464. d) G.F. Zi, H-W. Li, Z.W. Xie, *Chem. Commun*, **2001**, 1110. e) K. Chui, Q. Yang, T.C.W. Mak, W.H. Lam, Z. Lin, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5758.
30. L. Deng, H-S. Chan, Z. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2.
31. M.F. Hawthorne, A. Maderna, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3421.
32. a) T. Li, J. Hamdi, M.F. Hawthorne, *Bioconjugate Chem.*, **2006**, 17, 15. b) Z.J. Lesnilowski, E. Paradowska, A.B. Olejniczak, M. Studzinska, P. Seekamp, U. Shüßler, D. Gabel, R.F. Schinazi, J. Plešek, *Bioorg. Med. Chem.*, **2005**, 4168, 15. c) E. Hao, M.G.H. Vicente, *Chem. Commun*, **2005**, 1306. d) Z. Yinghuai, A.T. Peng, K. Carpenter, J.A. Maguire, N.S. Hosmane, M. Takagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9875. d) S. Raddatz, M. Marcello, H-C. Liem, H. Tröster, M.F. Trendelenburg, T. Oeser, C. Granzow, M. Wiessler, *ChemBioChem.*, **2004**, 5, 474. d) W. Mier, D. Gabel, U. Haberkorn, M. Eisenhut, *Z. Anorg. All. Chem.*, **2004**, 630, 1258. e) M. Neumann, M. Bergmann, D. Gabel, *Acta Neurochir.*, **2003**, 145, 971. f) J.F. Valliant, K.J. Guenther, A.S. King, P. Morel, P. Schafer, O.O. Sogbein, K.A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 232, 173.
33. a) R.R. Srivastava, D.K. Hamlin, D.S. Wilbur, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 9041.
34. P. Cigler, M. Kozisek, P. Rezacová, J. Brynda, Z. Otwinowski, J. Pokorná, J. Plešek, B. Grüner, L. Dolecková-Maresová, M. Mása, J. Sedláček, J. Bodem, H-G. Kräusslich, V. Král, J. Konvalinka, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2005**, 102, 15395.
35. a) R. Hamasaki, M. Ito, M. Lamrani, M. Mitsuishi, T. Miyashita, Y. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 21. b) J.T. Taylor, J. Carusso, A. Newlon, U. Englich, K. Ruhlandt-Sende, J.T. Spencer, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3381. c) M. Lamrani, R. Hamasaki, M. Mitsuishi, T. Miyashita, Y. Yamamoto, *Chem. Commun.*, **2000**, 1595.
36. a) K. Ohta, A. Januszko, P. Kaszynski, T. Nagamine, G. Sasnouski, Y. Endo, *Liq. Cryst.*, **2004**, 31, 671. b) W. Piecek, J.M. Kaufman, P. Kaszynsky, *Liq. Cryst.*, **2003**, 30, 39. c) P. Kaszynski, S. Pakhomov, K.F. Tesh, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6622. c) P. Kaszynsky, *Collect. Czech. Chem. Commun*, **1999**, 64, 895. d) A.G. Douglass, K. Czuprynski, M. Mierzwa, P. Kaszynski, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2399.
37. S-Y. Lu, I. Hamerton, *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27, 1661.
38. a) B. Fabre, J.C. Clark, M.G.H. Vicente, *Macromolecules*, **2006**, 39, 112. b) S. Gentil, E. Crespo, I. Rojo, A. Friang, C. Viñas, F. Teixidor, B. Grüner, D. Gabel, *Polymer*, **2005**, 46, 12218. c) C. Masalles, S. Borros, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 449. d) C. Masalles, J. Llop, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 826. e) C. Masalles, S. Borros, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2002**, 12, 1199.
39. a) M.K. Kolel-Veetil, T. Keller, *J. Polym. Sci., Part A*, **2006**, 44, 147. b) M.K. Kolel-Veetil, H.W. Beckham, T.M. Séller, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3162. c) H. Kimura, K. Okita, M. Ichitani, T. Sugimoto, S. Kuroki, I. Ando, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 355. d) M.K. Kolel-Veetil, T.M. Keller, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 1652. e) T.M. Keller, *Carbon*, **2002**, 225. f) M. Ichitani, K. Yonezawa, K. Okada, T. Sugimoto, *Polym. J.*, **1999**, 31, 908. g) E.J. Houser, T.M. Keller, *Macromolecules*, **1998**, 31, 4038.
40. Y. Qin, E. Bakker, *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 6002.
41. N. Zine, J. Bausells, F. Teixidor, C. Viñas, C. Masalles, J. Smitier, A. Errachid, *Mater., Sci. Eng., C*, **2006**, 26, 399.

42. a) M. Ito, T.X. Wei, P-L. Chen, H. Akiyama, M. Matsumoto, K. Tamada, Y. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 478. b) T. Baše, Z. Bastl, Z. Plzák, T. Grygar, J. Plešek, M.J. Carr, V. Malina, J. Šubrt, J. Boháček, E. Vecerníková, O. Kriz, *Langmuir*, **2005**, 21, 7776.
43. R.N. Grimes, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 200, 773.
44. a) C. Viñas, S. Gómez, J. Bertrán, J. Barron, F. Teixidor, J.F. Dozol, H. Rouquette, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 581, 188. b) C. Viñas, J. Bertrán, S. Gómez, F. Teixidor, J.F. Dozol, H. Rouquette, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 17, 677. c) C. Viñas, J. Bertrán, S. Gómez, F. Teixidor, J.F. Dozol, H. Rouquette, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 191. d) C. Viñas, J. Bertrán, S. Gómez, F. Teixidor, J.F. Dozol, H. Rouquette, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3640. e) J. Rais, M. Krys, S. Hermanek, Czech. Patent N° 153 933, **1974**; Chem. Abst. **1975**, 82 23370c.
45. F. Teixidor, R. Núñez, C. Viñas, *Contributions to Science*, **2000**, 1, 435.
46. a) F. Teixidor, M.A. Flores, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**. b) C. Viñas, M.A. Flores, R. Nuñez, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Organometallics*, **1998**, 17, 2278. c) F. Teixidor, M.A. Flores, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2251.
47. M.F. Hawthorne, *Advances on Boron and the Boranes*, eds. J.F. Liebman, A. Greenberg, R.E. Williams, VCH Publishers, New York, **1988**, Capítol 10, p. 225.
48. a) O. Tutusaus, S. Delfosse, A. Demonceau, A.F. Noels, R. Nuñez, C. Viñas, F. Teixidor, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 983. b) A. Demonceau, F. Simal, A.F. Noels, C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 7879.
49. a) O. Tutusaus, C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, A. Demonceau, S. Delfosse, A.F. Noels, I. Mata, E. Molins, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11830. b) F. Simal, S. Sebile, A. Demonceau, A.F. Noels, R. Nuñez, M. Abad, F. Teixidor, C. Viñas, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 5347.
50. O. Tutusaus, S. Delfosse, F. Simal, A. Demonceau, A.F. Noels, R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 5(11), 941.
51. E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis*, **1978**, 155.
52. R.G. Denkewalter, J. Kole, W.J. Lukasavage, U.S. Patent N° 4289872, **1981**, assigned to Allied Corp.; [*Chem. Abst.*, **1985**, 102, P79324q].
53. D.A. Tomalia, J.R. Dewald, M.R. Hall, S.J. Matin, P.B. Smith, Preprints of the 1st SPSJ International Polymer Conference, Society of Polymer Science Japan, Kyoto, **1984**, p. 65.
54. D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.*, **1985**, 17, 117.
55. G.R. Newkome, Z.Q. Yao, G.R. Baker, V.K. Gupta, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2003.
56. a) D.A. Tomalia, J.M.J. Fréchet, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2002**, 40, 2719 b) J.M. Fréchet., D.A. Tomalia, *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*, Eds.; Wiley Series in Polymer Science; Wiley: New York, **2001**. c) G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Synthesis, Applications*, Wiley, New York, **2002**. d) D. Astruc, F. Chardac, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 2991. e) I.P. Beletskaya, A.V. Chuchurjukin, *Russ. Chem. Rev.*, **2000**, 69, 639 f) M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 884. g) G.R. Newkome, *Advances in Dendritic Macromolecules*, JAI, Greenwich, **1996**, 3.

57. a) A.T. Florence, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, **2005**, 57, 2104. b) F. Vögtle, S. Gestermann, R. Hesse, H. Schwierz, B. Windisch, *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25, 987.
58. a) C. Schlenk, H. Frey, *Monatshefte für Chemie*, **1999**, 130, 3. b) A.W. Bosman, H.M. Janssen, E.W. Meijer, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1665. c) J. Roovers, B. Comanita, *Advances in Polymer Science*, **1999**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 180. d) O.A. Matthews, A.N. Shipaway, J.F. Stoddart, *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, 23, 1.
59. a) J.R. Parquette, *C.R. Chimie*, **2003**, 6, 779. b) A.M. Naylor, W.A. Goddard, G.E. Kiefer, D.A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2339. c) G.R. Newkome, Z. Yao, G.R. Baker, V.K. Gupta, P.S. Russo, J.M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 849. d) G.R. Newkome, Z. Yao, G.R. Baker, V.K. Gupta, *J. Org. Chem*, **1985**, 50, 2003.
60. P.G. de Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett.*, **1983**, 351.
61. a) G.R. Newkome, G.R. Baker, J.K. Young, J.G. Traynham, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1993**, A31, 641. b) G.R. Newkome, G.R. Baker, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **1994**, 35, 6.
62. J.H. Friedhofen, F. Vögtle, *New. J. Chem.*, **2006**, 30, 32.
63. Z. Xu, M. Kahr, K.L. Walker, C.L. Wilkins, J.S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4537.
64. a) M. Seco, I. Angurell, *Revista de la Societat Catalana de Química*, **2004**, 5, 27. b) N. Feuerbacher, F. Vögtle, *Topics in Current Chemistry*, **1998**, 197, Eds. Springer Verlag, p. 1.
65. D.A. Tomalia, D.R. Swanson, J.W. Klimash, H.M. Brothers, *Poly. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **1993**, 34, 52.
66. a) C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1010. b) C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7638. c) M. Sayaraman, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 12996.
67. J.P. Majoral, A.M. Caminade, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 845.
68. a) M. Séverac, J. Leclaire, P. Sutra, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 3019. b) A.-M. Caminade, V. Maraval, R. Laurent, C.-O. Turrin, P. Sutra, J. Leclaire, L. Griffe, P. Marchand, C. Baudoin-Dehoux, C. Rebout, J.-P. Majoral, *C.R. Chimie*, **2003**, 6, 791. c) A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 6, 341.
69. H. Frey, C. Schlenk, *Top. Curr. Chem.*, **2000**, 210, 69.
70. L. Zhou, J. Roovers, *Macromolecules*, **1993**, 26, 963.
71. M.A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, Wiley-Interscience publications, John Wiley & Sons, INC, **2000**.
72. H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 279.
73. N. Hadjichristidis, A. Guyot, L.J. Fetters, *Macromolecules*, **1978**, 11, 668.
74. a) A.W. van der Made, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1400. b) A.W. van der Made, P.W.N.M. van Leeuwen, J.C. de Wilde, R.A.C. Brandes, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 466.
75. J. Roovers, P.M. Toporowski, L.L. Zhou, *Poly. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **1992**, 33, 182.
76. A.M. Muzafarov, O.B. Gorbatshevich, E.A. Rebrov, G.M. Ignat'eva, T.B. Chenskaya, V.D. Myakushed, A.F. Bulkin, W.S. Papkov, *Polym. Sci. Ser. A*, **1993**, 35, 1575.

77. a) F. Lobete, I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso, M. Moran, J. Losada, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 509, 109. b) J.W.J. Knapen, A.W. van der Made, J.C. de Wilde, P.W.N.M. van Leeuwen, P. Wijkens, D.M. Grove, G. Koten, *Nature*, **1994**, 372, 659. c) B. Alonso, I. Cuadrado, M. Moran, J. Losada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2575.
78. a) S.W. Krska, D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 3604. b) G. Friedmann, Y. Guilbert, J.C. Wittmann, *Eur. Polym. J.*, **1997**, 33, 419. c) D. Seyferth, T. Kugita, A.L. Rheingold, G.P.A. Yap, *Organometallics*, **1995**, 14, 5362. d) D. Seyferth, D.Y. Son, A.L. Rheingold, R.L. Ostrander, *Organometallics*, **1994**, 13, 2682.
79. a) C. Kim, E. Park, E. Kang, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **1996**, 17, 419. b) C. Kim, K. An, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 547, 55. c) R. A. Gossage, E. M. Martínez, H. Frey, A. Bursgath, M. Lutz, A.L. Spek, G. van Koten, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 2191. d) P.A. Juffres, R.E. Morris, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2767. e) G.E. Oosteron, R.J. van Haares, J.N.H. Reek, P.G.J. Kamer, P.W.N.M. van Leuwen, *Chem. Commun.*, **1999**, 1119.
80. H. Lang, B. Lühmann, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1523.
81. E.A. Rebrov, A.M. Muzafarov, W.S. Papkov, A.A. Zhdanov, *Dolk. Akad. Nauk, SSSR*, **1989**, 309, 376.
82. a) E. Ramírez-Oliva, I. Cuadrado, C.M. Casado, J. Losada, B. Alonso, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 1131. b) C. Kim, H. Kim, K. Park, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 4794. c) V.K. Gupta, S. Chandra, S. Agarwal, H. Lang, *Sens. Actuators B*, **2005**, 107, 762. d) K.-H. Jung, H.-K. Shin, C. Kim, Y.-S. Kwon, *Mater. Sci. Eng. C*, **2004**, 24, 177. e) C. Kim, H. Kim, *C.R. Chimie*, **2004**, 7, 503. f) C. Kim, J. Park, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 629, 194. g) C. Kim, S. Son, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 99, 123. h) R. Bischoff, S.E. Cray, *Prog. Polym. Sci.*, **1999**, 185. i) C. Kim, Y. Jeong, I. Jung, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 570, 9.
83. a) L. Ropartz, R. E. Morris, D.F. Foster, D.J. Cole-Halmiton, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 182-183, 99. b) I.M. Saez, J.W. Goodby, R.M. Richardson, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 2758. c) L. Ropartz, R.E. Morris, G. P. Sachwarz, D.F. Foster, D.J. Cole-Halmiton, *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, 3, 714.
84. C.W. Earley, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 8693.
85. a) R. Elsäber, G.H. Mehl, J.W. Goodby, D.J. Photinos, *Chem. Commun.*, **2000**, 851. b) E.G. Shockey, A.G. Bolf, P.F. Jones, J.J. Schwab, K.P. Café, T.S. Haddad, J.D. Lichtenhan, *Appl. Organometal. Chem.*, **1999**, 13, 311. c) F.J. Feher, K.D. Wyndham, *Chem. Commun.*, **1998**, 323. d) P-A. Jaffrès, R.E. Morris, *J. Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2767. e) M. Morán, C.M. Casado, I. Cuadrado, *Organometallics*, **1993**, 12, 4327. f) P. Jutzi, C. Batz, A. Mutluay, *Z. Naturforsch.*, **1994**, 49b, 1689.
86. a) Y. Xiao, L. Liu, C. He, W.S. Chin, T. Lin, K.Y. Mya, J. Huang, X. Lu, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 829. b) C.B. He, Y. Xiao, J.C. Huang, T.T. Lin, A.K.Y. Jen, *Macromolecules*, **2004**, 37, 2335.
87. a) A.R. Bassindale, Z. Liu, I.A. Mackinnon, P.G. Taylor, Y. Yang, M.E. Light, H. Mori, M.G. Lanzendörfer, A.H.E. Müller, *Macromolecules*, **2004**, 37, 5228. b) A.R. Bassindale, D.J. Parker, M. Pourny, P.G. Taylor, P.N. Horton, M.B. Hursthouse, *Organometallics*, **2004**, 23, 4400. c) A.R. Bassindale, Z. Liu, I.A. Mackinnon, P.G. Taylor, Y. Yang, M.E. Light, P.N. Horton, M.B. Hursthouse, *Dalton Trans.*, **2003**, 2945. d) D.P. Fasce, R.J.J. Williams, R. Erra-Balsells, Y. Ishikawa, H. Nonami,

- Macromolecules*, **2001**, 34, 3534. e) I.E. dell' Erba, D.P. Fasce, R.J.J. Williams, R. Erra-Balsells, Y. Fukuyama, H. Noami, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 686, 42.
- 88.** a) A. Arkhireeva, J.N. Hay, M. Manzano, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 875. b) A.R. Bassindale, I.A. Mackinnon, M.G. Maesano, P.G. Taylor, *Chem. Commun.*, **2003**, 1382. c) M. Unno, S.B. Alias, H. Saito, H. Matsumoto, *Organometallics*, **1996**, 15, 2413.
- 89.** a) G.M. Dykes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2001**, 76, 903. b) D.C. Tully, J.M.J. Fréchet, *Chem. Commun.*, **2001**, 1229.
- 90.** a) D.C. Lee, J.A. McKay, J.M.J. Fréchet, F.C. Szoza, *Nat. Biotechnol.*, **2005**, 23, 1517. b) S. Svenson, D.A. Tomalia, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, **2005**, 57, 2106. c) S. E. Stiriba, H. Frey, R. Haag, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1329.
- 91.** R. Duncan, L. Izzo, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, **2005**, 57, 2215.
- 92.** B. Alonso, P.G. Armada, J. Losada, I. Cuadrado, B. González, C.M. Casado, *Biosens. Bioelectron.*, **2004**, 19, 1617.
- 93.** H. Kobayashi, M.W. Brechbiel, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, **2005**, 57, 2271.
- 94.** a) A. d'Emanuel, D. Attwood, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, **2005**, 57, 2147. b) U. Boas, P.M.H. Heegaard, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 43.
- 95.** a) W. Ong, M. Gómez-Kaifer, A.E. Kaifer, *Chem. Commun.*, **2004**, 15, 1677. b) A. W. Bosman, R. Vestberg, A. Heumann, J. M. J. Freechet, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 715. c) G. M. Dykes, D. K. Smith, G. J. Seeley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3254.
- 96.** a) J. Barberá, B. Donnio, L. Gehrienger, D. Guillon, M. Marcos, A. Omenat, J. L. Serrano, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 4093. b) R. Martín-Rapún, M. Marcos, A. Omenat, J. Barberá, P. Romero, J.L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7397. c) J. Liu, Q. zhang, J. Zhang, *Mater. Lett.*, **2005**, 59, 2531. d) I.M. Saex, J.W. Goodby, R.M. Richardsson, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 13, 2758.
- 97.** a) V. Balszani, P. Ceroni, M. Maestri, V. Vicinielli, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **2003**, 7, 657.
- 98.** R. van Heerbeek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, J.N.H. Reek, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3717.
- 99.** a) L-I. Rodríguez, O. Rossell, M. Seco, A. Grabulosa, G. Muller, M. Rocamora, *Organometallics*, **2006**, 25, 1368. b) I. Angurell, O. Rossell, M. Seco, E. Ruix, *Organometallics*, **2005**, 24, 6365. c) M.A. Casado, V. Hack, J.A. Camerano, M.A. Ciriano, C. Tejel, L.A. Oro, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9122. d) J.A. Camerano, M.A. Casado, M.A. Ciriano, F.J. Lahoz, L.A. Oro, *Organometallics*, **2005**, 24, 5147. e) R. Meijboom, M. J. Overett, J.R. Moss, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 987. f) Z.-J. Zheng, J. Chen, Y.-S. Li, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 3040. g) O. Rossell, M. Seco, I. Angurell, *C.R. Chimie*, **2003**, 803. h) A.W. Kleij, R.A. Gossage, J.T.B.H. Jastrzebski, J. Boersma, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 176.
- 100.** a) I. Angurell, G. Muller, M. Rocamora, O. Rossell, M. Seco, *Dalton Trans.*, **2004**, 2004. b) P.N.M. Botman, A. Amore, R. Van Heerbeek, J.W. Back, H. Hiemstra, J.N.H. reek, J.H. van Maarseveen, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 5999. c) D. de Groot, J. N.H. Reek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 1085. d) A.W. Kleij, R.J.M. Gebbink, P.A.J. van den Nieuwenhuijzen, G. Van Koten, *Organometallics*, **2001**, 20, 634.
- 101.** a) H. Nememoto, J.P. Cai, Y. Yamamoto, *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 577. b) H. Nememoto, J.G. Wilson, H. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 435.

102. R.F. Barth, D.M. Adams, A.H. Soloway, F. Alam, M.V. Darby, *Bioconjugate Chem.*, **1994**, 5, 58.
103. H.J. Yao, R.N. Grimes, M. Corsini, P. Zanello, *Organometallics*, **2003**, 22, 4381.
104. B. Qualmann, M.M. Kessels, H.J. Musiol, W.D. Sierralata, P.W. Jungblut, L. Moroder, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 909.
105. G.R. Newkome, C.N. Moorefield, J.M. Keith, G.R. Baker, G.H. Escamilla, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 666.
106. M.C. Parrot, E.B. Marchington, J.F. Valliant, A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12081.
107. J. Thomas, M.F. Hawthorne, *Chem. Commun.*, **2001**, 1884.
108. a) C. Sánchez, B. Julián, P. Bellevillet, M. Popall, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3559. b) B. Boury, R.J.P. Corriu, *Chem. Rec.*, **2003**, 3, 120.
109. E. Ruiz-Hitzky, *Organic-Inorganic Materials*, Eds.; C. Sánchez, P. Gómez-Romero, Wiley-VCH Verlag GmH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**, p. 15.
110. a) R.J.P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1420. b) C. Sanchez, F. Ribot, *New. J. Chem.*, **1994**, 18, 1007 c) C.J. Brinker, G.W. Sherer, *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, **1990**.
111. R.J.P. Corriu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1109.
112. C. Sanchez, G.J. de A.A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3061.
113. a) B. Boury, R.J.P. Corriu, *Chem. Commun.*, **2002**, 795. b) D.A. Loy, B.M. Baugher, C.R. Baugher, D.A. Scheneider, K. Rahimian, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3624.
114. K.J. Shea, J. Moreau, D.A. Loy, R.J.P. Corriu, B. Boury, *Organic-Inorganic Materials*, Ed.; C. Sanchez, P. Gómez-Romero, Wiley-VCH Verlag GmH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**, p. 50.
115. a) K.J. Shea, D.A. Loy, *Chem. Mater.*, **2001**, 3306. b) V. Le Strat, B. Boury, R.J.P. Corriu, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 162, 371.
116. G. Cervau, R.J.P. Corriu, E. Framery, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3373.
117. G. Cervau, R.J.P. Corriu, E. Framery, S. Ghosh, H.P. Mutin, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 3021,
118. a) N. Bellec, F. Lerouge, B. Pichon, G. Cerveau, R.J.P. Corriu, D. Lorcy, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 136. b) J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reyé, R.J.P. Corriu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11204. c) R. Corriu, A. Medi, C. Reyé, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 4437. d) G. Cerveau, R.J.P. Corriu, E. Framery, F. Lerouge, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 3019. e) F. Ben, B. Boury, R.J.P. Corriu, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 1081. e) B. Boury, R.J.P. Corriu, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 989 f) B. Boury, R.J.P. Corriu, P. Delord, V. Le Strat, *J. Non. Cryst. Solids*, **2000**, 265, 41.
119. a) R.J.P. Corriu, F. Embert, Y. Guari, C. Rey, R. Guillard, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 5732. b) Y.H. Li M. Choi, K.J. Seha, *Plast. Eng. (N.Y.)*, **1998**, 49, 437.
120. a) S. Martínez, A. Vallribera, C.L. Cotet, M. Popovici, L. Martín, A. Roig, M. Moreno-Mañas, E. Molins, *New. J. Chem.*, **2005**, 29, 1342. b) M. Gich, C. Frontera, A. Roig, J. Fontcuberta, E. Molins, N. Bellido, Ch. Simon, C. Fleta, *Nanotechnology*, **2006**, 17, 687.
121. a) C. Bied, D. Gauthier, J.J.E. Moreau, M.W.C. Man, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2001**, 20, 313. b) P. Hesemann, J.J.E. Moerau, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2000**, 11, 2183.

OBJECTIUS

2. OBJECTIUS

Els dendrímers i els materials híbrids han suscitat un gran interès científic per les seves estructures i propietats excepcionals, que han permès que s'utilitzin en un ampli rang d'aplicacions. Paral·lelament els clústers de bor ofereixen un ampli ventall de possibilitats degut a la seva gran estabilitat tèrmica i química, i la seva versatilitat sintètica. Però malgrat el gran nombre de dendrímers i de materials híbrids publicats, pocs són els exemples que incorporen el clúster de carborà. Per això, en aquest treball dos objectius principals han estat proposats:

1. Integració i reactivitat de clústers de carborà en estructures dendrimèriques basades en silici.

Primer de tot, es desenvoluparan diferents mètodes de síntesi que permetin la integració de clústers *closo*-carborà a la perifèria de dendrímers de tipus carbosilà, mitjançant un enllaç directe $C_{\text{clúster}}\text{-Si}$ ($C_c\text{-Si}$) o introduint un espaiador alquílic entre ambdós àtoms. S'estudiarà la reactivitat d'aquests clústers incorporats al dendrímer per aconseguir la seva modificació i obtenir dendrímers aniònics.

Paral·lelament, s'utilitzarà el clúster de carborà com "nucli" de dendrons per l'obtenció de noves macromolècules amb dos punts reactius diferents, que permetin fer reaccionar un o altre en funció de les necessitats.

Finalment, es pretén preparar *in situ* derivats de tipus siloxà amb enllaços Si-O-Si, com silsesquioxans polièdrics (POSS), funcionalitzats amb clústers de carborà. A més, s'estudiarà l'estabilitat d'aquest enllaç en reaccions de modificació del clúster de carborà, amb l'objectiu final de sintetitzar dendrímers de tipus siloxà que contenen aquests silsesquioxans com a nucli del dendrímer.

2. Obtenció de materials híbrids orgànics-inorgànics de Class II basats en silici que continguin clústers de carborà.

Per preparar aquests materials híbrids orgànics-inorgànics de *Class II* es sintetitzaran derivats del carborà que continguin grups triclorosilans o trietòxisilans susceptibles de patir hidròlisi-policondensació, o procés Sol-Gel. S'utilitzaran precursors que continguin un espaiador entre l'àtom de C_c i el Si o l'enllaç directe $C_c\text{-Si}$.

El procés Sol-Gel es durà a terme utilitzant diferents condicions d'hidròlisi-policondensació i diferents catalitzadors (TBAF, HCl, NaOH).

Un cop preparats els materials es passarà a estudiar les seves propietats en termes de nivell de condensació, estructura micro i macroscòpica, porositat, àrea superficial específica i estabilitat tèrmica, les quals variaran en funció del precursor, mètode i catalitzador utilitzat.

Per una millor comprensió dels resultats obtinguts dels objectius plantejats, el capítol corresponent a resultats i discussió s'estructurarà en dos grans blocs: 1) integració i reactivitat de clústers de bor en estructures dendrimèriques basades en silici i 2) integració de clústers de bor en materials híbrids basats en silici.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.1. INTEGRACIÓ I REACTIVITAT DE CLÚSTERS DE BOR EN ESTRUCTURES DENDRIMÈRIQUES BASADES EN SILICI.

Durant molts anys, tot el treball ha estat dedicat a la síntesi de nous tipus de dendrímers, obtenint-se una gran varietat de nous compostos. Actualment, però, l'esforç està encaminat a com funcionalitzar aquestes estructures i la seva aplicació en diverses àrees de la ciència. Malgrat que existeix un número elevat d'estructures dendrimèriques, en la literatura es troben pocs exemples on es tingui els clústers de carborà introduïts en aquests tipus de macromolècules com s'ha comentat a la introducció.

Vist l'interès creixent dels dendrímers¹ com una nova classe de macromolècules i la versatilitat que aporta el carborà, tant en síntesi com en aplicacions,² en aquest treball es presenten els resultats obtinguts en la preparació de dendrímers que basen el seu esquelet en àtoms de silici i que contenen diferents clústers de carborà. Així doncs, han estat desenvolupats dendrímers de tipus **carbosilà** (enllaços Si-C) i macromolècules de tipus **siloxà** (enllaços Si-O).

Degut a la versatilitat del clúster de carborà, existeixen varies alternatives a seguir per la incorporació d'aquest a un dendrímer: a) integrat en la perifèria del dendrímer o b) que sigui ell mateix el nucli o "core" de l'estructura dendrimèrica. S'han desenvolupat dos tipus de **dendrímers** amb clústers a la perifèria, un primer on el clúster està enllaçat directament a l'àtom de Si mitjançant el $C_{\text{clúster}}$ (enllaç $C_{\text{c}}\text{-Si}$), i un segon tipus en el qual s'ha interposat un espaiador de tres carbonis entre ambdós àtoms, C_{c} i Si. Treballant en les dues vies, a més a més d'obtenir els diferents dendrímers s'han sintetitzat una sèrie de compostos que es denominaran **arborols o dendrons**, on el clúster és precisament el propi nucli d'aquests.

3.1.1. Funcionalització de dendrímers de tipus carbosilà amb clústers de carborà mitjançant enllaç directe $C_{\text{clúster}}\text{-Si}_{\text{dendrímer}}$.

Els dendrímers de tipus carbosilà presenten una gran estabilitat cinètica i termodinàmica, com s'ha comentat en el capítol de la introducció, gràcies a l'energia de dissociació (345 kJ/mol) i baixa polaritat de l'enllaç Si-C.³ De la mateixa manera, la seva relativa facilitat de modificació segons l'aplicació requerida,⁴ va fer que fossin escollits en aquest treball com suports dendrimèrics, els quals seran funcionalitzats en la

perifèria pel clúster de carborà. Per dur a terme aquesta funcionalització s'han seguit dos camins sintètics diferents: a) a partir de **dendrímers clorosilà** i b) a partir de **carboranilsilans**.

A) A partir de Dendrímers Clorosilà

El primer camí sintètic escollit comporta la preparació prèvia de dendrímers de tipus carbosilà que incorporen grups Si-Cl en la seva perifèria. Per tal d'estudiar l'efecte de la mida, flexibilitat i reactivitat dels clorosilans davant els carborans, s'han preparat dos dendrímers que contenen dos o tres carbonis respectivament per branca, **1G_V-Cl** $\{\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_4\}$,⁵ i **1G_A-Cl**, $\{\text{Si}[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_4\}$.⁶ La síntesi d'aquests s'ha realitzat utilitzant els mètodes descrits a la bibliografia.

El clúster d'*o*-carborà i els seus derivats monosubstituíts, Me-*o*-carborà i Ph-*o*-carborà, tenen la característica de tenir protons àcids enllaçats als C_c, que poden ser arrencats amb relativa facilitat mitjançant una base forta com és el *n*-BuLi. Un cop formades les corresponents sals litiades dels diferents clústers, aquestes es fan reaccionar mitjançant una substitució nucleofílica amb els grups Si-Cl terminals del dendrímer **1G_V-Cl**, per obtenir els compostos 1G_V-*o*-carborà, **1**, 1G_V-Me-*o*-carborà, **2**, 1G_V-Ph-*o*-carborà, **3**, amb rendiments del 37.8, 44.2, i 62.0 %, respectivament. Igualment si es fan reaccionar amb els grups Si-Cl del **1G_A-Cl** s'obtenen els compostos 1G_A-*o*-carborà, **4**, 1G_A-Me-*o*-carborà, **5**, i 1G_A-Ph-*o*-carborà, **6**, amb rendiments del 21.9, 13.5 i 17.0 %, respectivament, **Figura 1**.⁷

Per augmentar els rendiments d'aquestes reaccions, s'ha optimitzat les condicions de reacció segons el clúster utilitzat. Com dissolvent s'ha fet servir sempre una mescla d'un èter i toluè, ja que, amb l'èter s'afavoreix la formació de les sals de liti i amb el toluè s'evita la precipitació dels dendrímers formats. Pel compost **1**, la reacció s'ha realitzat amb una mescla de glima/toluè (1:2), en canvi pels compostos **2** i **3** s'ha utilitzat una mescla Et₂O/toluè (1:2) i (1:1.5), respectivament. El paper de la glima en la preparació del compost **1** és desplaçar l'equilibri que existeix entre la sal monolitiada de l'*o*-carborà amb la sal dilitiada i amb el propi *o*-carborà,⁸ passant de tenir un 5 % de **1** a obtenir el 37.8 % definitiu. Pels dendrímers **2** i **3** es va intentar millorar els rendiments mitjançant l'addició de TMEDA juntament amb el *n*-BuLi,⁹ però no es va observar cap modificació en la reactivitat dels clústers de carborà.

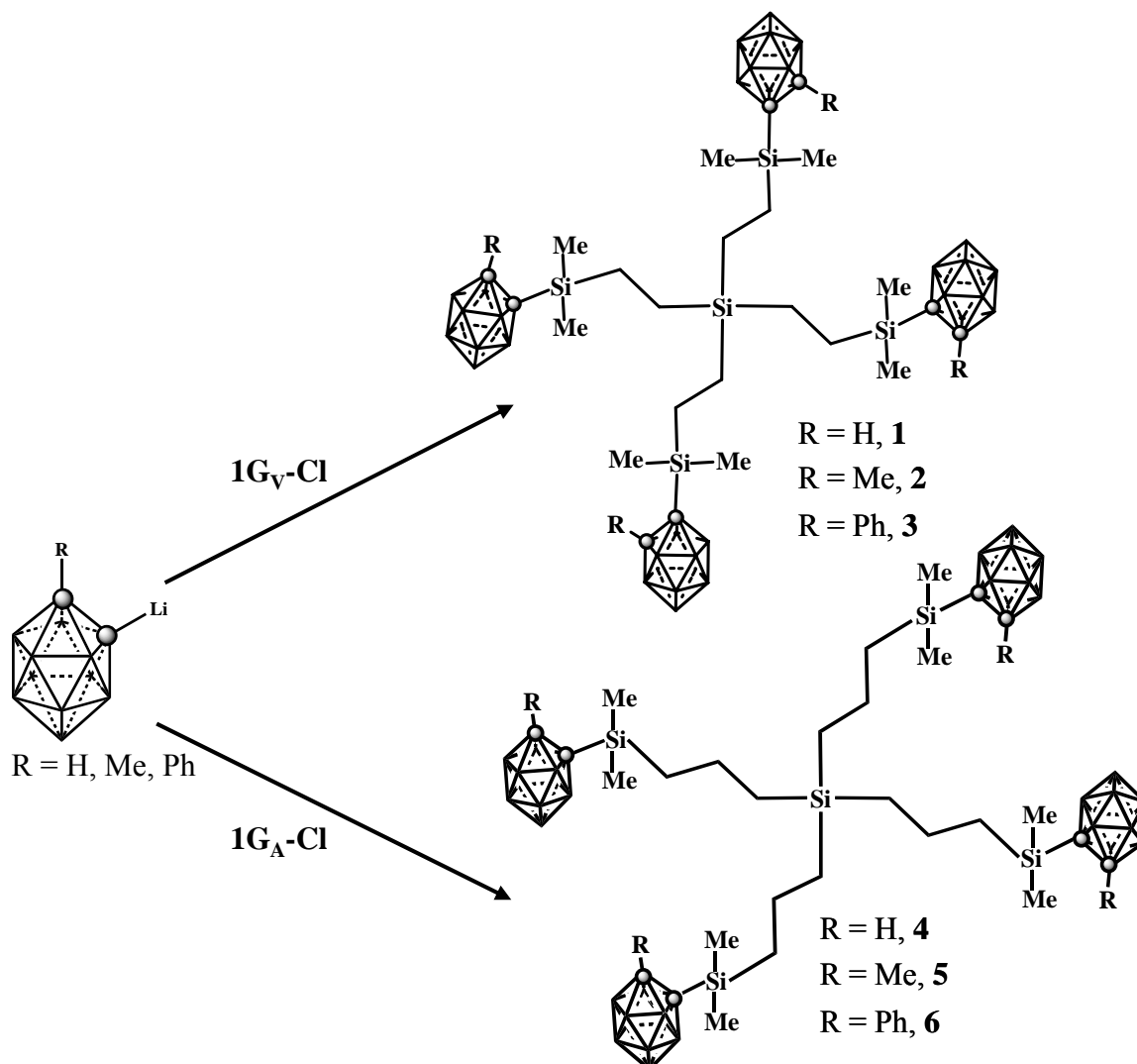


Figura 1. Esquema de la síntesi dels compostos 1-6.

En el cas dels compostos 4-6, malgrat utilitzar les mateixes condicions de reacció dels compostos 1-3, els rendiments obtinguts han estat inferiors. A més a més, tots els intents per millorar el rendiment (canvi de solvent, addició de TMEDA, etc) no han tingut èxit. La diferent naturalesa i reactivitat dels dos dendrímers de partida, **1G_V-Cl** i **1G_A-Cl**, podria explicar la diferència de rendiments, ja que, una simple variació de la longitud de les branques fa que els dendrímers tinguin propietats diferents.¹⁰

Les reaccions van ésser monitoritzades mitjançant $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Aquesta tècnica va permetre observar que l'addició dels dendrímers clorosilà sobre la corresponent sal de liti a 0° C condueix a la immediata formació dels dendrímers esperats. Un augment en el temps i/o temperatura de reacció no permet una millora en el rendiment, sinó contràriament a la generació de nou del carborà de partida. Una explicació a aquest fet

és la formació d'anions Cl^- en el medi que poden atacar als enllaços $\text{C}_c\text{-Si}$ formats, obtenint-se carborà de partida i “subproductes polimèrics de silici”.¹¹

La purificació dels productes sintetitzats, s'ha fet aprofitant la seva propietat d'ésser insolubles en Et_2O , obtenint-se els compostos **1-4** com a sòlids blancs i els compostos **5** i **6** com a olis, la qual cosa dificulta més la seva purificació i podria explicar també els baixos rendiments.⁷

B) A partir de Carboranilsilans

El segon mètode sintètic utilitzat es basa en una hidrosililació d'alquens, que consisteix en una addició de l'enllaç Si-H sobre un doble enllaç carboni-carboni, catalitzada per un metall de transició. Entre els catalitzadors utilitzats, els de Pt són excepcionalment eficients.¹² Dins d'aquests n'existeixen tres d'importants i utilitzats: el de Karstedt (complex de diviniltetrametildisiloxà de Pt, Pt^0),¹³ el de Speier, (H_2PtCl_6 , Pt^{II}) i finalment el PtO_2 (Pt^{II}).¹⁴ En les reaccions d'hidrosililació a més de la influència del catalitzador escollit, intervenen factors com la reactivitat dels enllaços π de l'olefina i la reactivitat dels hidrosilans.^{12a}

La reacció d'hidrosililació utilitzant carboranilsilans podria obrir un nou camí per obtenir els dendrímers **1-6** amb un millor rendiment, ja que, s'evita la presència dels Cl^- en el medi. S'han sintetitzat dos carboranilsilans derivats del Me-*o*-carborà i del Ph-*o*-carborà. La síntesi es basa en una substitució *exo*-clúster, mitjançant la formació de la sal litiada del clúster corresponent, amb *n*-BuLi a 0°C en THF, i la posterior reacció d'aquesta amb el dimetilclorosilà, **Figura 2**. El carboranilsilà **7** s'obté amb un 95 % de rendiment en forma d'oli groc i el carboranilsilà **8** amb un 96 % de rendiment en forma d'una cera blanca.

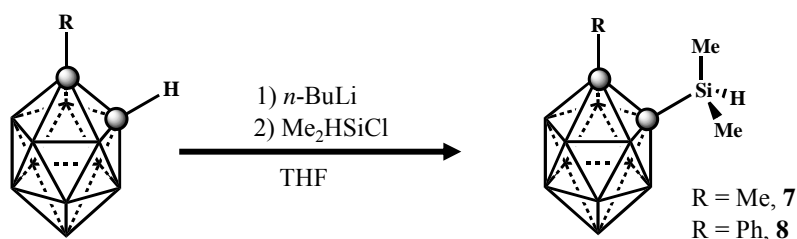


Figura 2. Esquema de la síntesi dels compostos **7** i **8**.

Per preparar els dendrímers **2** i **3** es porta a terme una hidrosililació del tetravinilsilà amb els carboranilsilans **7** i **8**, respectivament. S'han provat diferents

condicions de reacció utilitzades en la hidrosililació amb organosilans convencionals: diferents dissolvents (THF, toluè), diferents catalitzadors (catalitzador de Karstedt en xyle (2.1-2.4 % Pt⁰), Speier's i Pt/C), temperatura de reacció (reflux o temperatura ambient) i temps de reacció.^{4,5,15} El seguiment d'aquestes reaccions s'ha fet mitjançant IR en dissolució i l'espectre de ¹H-RMN. Per tal d'observar l'evolució, o millor dit, la desaparició del senyal del grup Si-H. Malgrat tots els canvis realitzats, en un primer moment no es va observar la formació dels compostos dendrimèrics esperats. Finalment, si es fa la reacció en absència total de dissolvent, a 50°C i utilitzant un catalitzador de Karstedt més ric en Pt⁰ (3.5 %), els compostos **2** i **3** s'obtenen amb un alt rendiment, 70 i 85 % respectivament, **Figura 3**.

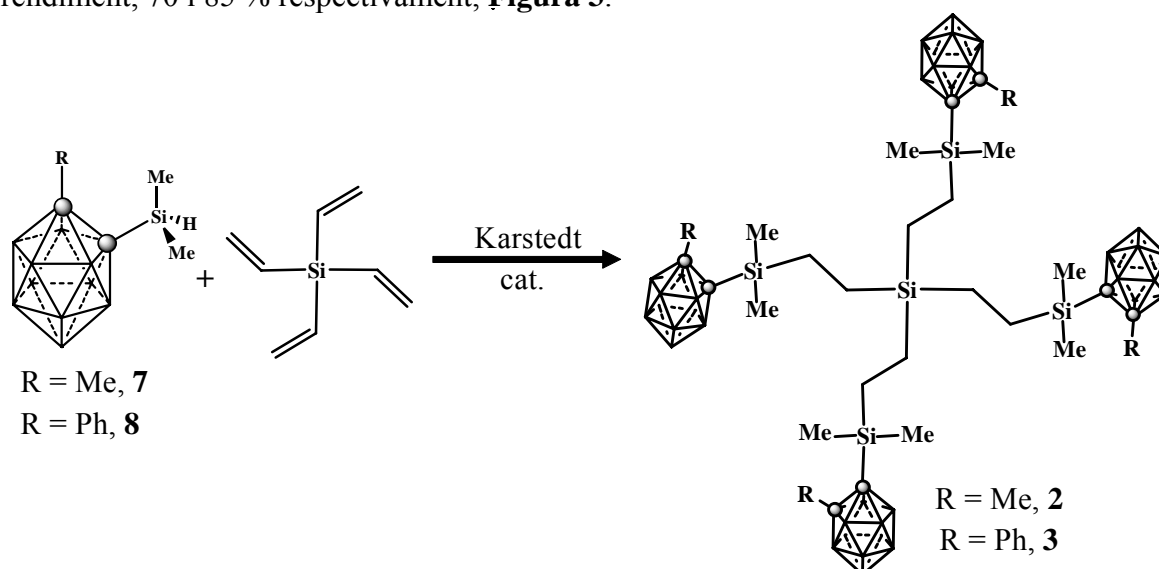


Figura 3. Síntesi dels compostos **2** i **3** via hidrosililació del tetravinilsilà

Com s'ha vist pels dendrímers **2** i **3**, han estat necessàries unes condicions de reacció molt més fortes que les utilitzades per organosilans convencionals. Aquest fet demostra clarament que els clústers de carborà posseeixen propietats i reactivitats diferents als compostos orgànics. Així mateix, per comprovar l'efecte diferent del clúster de carborà sobre la funció Si-H, s'ha fet un estudi teòric de la càrrega formal tant del Si⁺ com del H⁻, en els carboranilsilans 1-Me-2-SiMe₂H-1,2-C₂B₁₀H₁₀, **7**, 1-Ph-2-SiMe₂H-1,2-C₂B₁₀H₁₀, **8**, i els seus organosilans anàlegs (Me)₃SiH i Ph(Me)₂SiH. Els càlculs teòrics s'han realitzat utilitzant el programa GAUSSIAN98. S'ha optimitzat l'estructura i calculat les càrregues NPA (Natural Population Analysis) i Mulliken per tots 4 compostos, utilitzant el mètode i la base B3LYP/6-31G. Els resultats indiquen que els H^{δ-} dels compostos **7** i **8** presenten unes càrregues NPA de -0.196 i -0.189,

respectivament, comparats amb -0.210 i -0.216 per $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{SiH}$ i $(\text{Me})_3\text{SiH}$. Aquests resultats indiquen que pels organosilans estudiats la càrrega formal del $\text{H}^{\delta-}$ es superior que en els carboranilsilans, i per tant més reactius davant la hidrosililació. Per tant, en els carboranilsilans, el caràcter més electroatraient del clúster i el seu major volum fan que l'enllaç Si-H sigui menys reactiu i siguin necessàries condicions de reaccions més fortes.

Per preparar els compostos **5** i **6** es va realitzar la hidrosililació del tetraal·lilsilà amb els respectius carboranilsilans **7** i **8**, seguint les mateixes condicions de reacció que van ésser exitoses per la preparació de **2** i **3**. No obstant això, no s'han pogut obtenir els dendrímers **5** i **6** mitjançant aquest mètode. Aquest fet podria ser degut a la suma de dos factors; per un costat la baixa reactivitat de l'enllaç Si-H en **7** i **8** i per l'altre, la major deslocalització electrònica dels grups al·lílics del tetraal·lilsilà respecte el tetravinilsilà.

Tant els compostos dendrimèrics **1-6** com els carboranilsilans **7-8** han estat caracteritzats per espectroscòpia d'infraroig (IR), ressonància magnètica nuclear de ^1H , ^{11}B , ^{13}C i ^{29}Si , anàlisi elemental, espectrometria de masses i en alguns casos per difracció de raigs X.

▣ Espectroscòpia d'infraroig (IR)

Els espectres d'infraroig s'han enregistrat en pastilla de KBr pels compostos **1-4**, **7-8** i en pastilles de NaCl en el cas dels olis, **5-6**, fent servir un espectrofotòmetre que cobreix el rang de nombre d'ona entre 4000 i 500 cm^{-1} . L'espectre d'IR permet confirmar la substitució *exo*-clúster dels hidrògens units als carbonis del clúster, ja que, sinó, s'observaria una banda fina i intensa característica entre 3073 i 3062 cm^{-1} , corresponent a la vibració d'elongació de l'enllaç $\text{C}_c\text{-H}$. Només als compostos **1** i **4** s'observa aquesta banda degut a que el clúster d'*o*-carborà conté dos grups $\text{C}_c\text{-H}$ i només s'ha fet la funcionalització del dendrímer per un d'ells. Les freqüències de vibració dels enllaços B-H dels compostos **1-8** s'observen en forma de banda molt intensa entre 2590-2560 cm^{-1} , confirmant l'estructura *closo* de tots ells.¹⁶ Als carboranilsilans **7-8** es pot veure la banda característica de l'enllaç Si-H, al voltant de 2160 cm^{-1} . Finalment, es poden apreciar també les bandes característiques de vibració dels enllaços $(\text{C-H})_{\text{aril}}$, $(\text{C-H})_{\text{alquil}}$, i la d'elongació de l'enllaç Si- CH_3 que apareix en forma de banda molt intensa i fina entre 1275-1260 cm^{-1} .

■ ^1H -RMN

Els espectres de ^1H -RMN i $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN han estat enregistrats en cloroform deuterat. S'han enregistrat dos tipus d'espectres, el ^1H -RMN i el protó desacoblat de bor $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN, que permet observar més clarament els protons units als àtoms de bor del clúster, com es mostra a l'espectre del compost **8** a la **Figura 4**. En el ^1H -RMN, aquests protons apareixen al rang comprès entre 3.5 i 1.0 ppm acoblats amb el ^{11}B ($I=3/2$, 80% abundància), que fa que cada senyal es trobi desdoblada en quatre, i amb el ^{10}B ($I=3$, 20% abundància), que fa que es desdoblin en set, observant-se finalment a l'espectre una banda ampla (**Figura 4a**). Quan es realitza l'espectre de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN s'observen aquests senyals com singlets amples, dels quals es pot assignar un desplaçament químic (**Figura 4b**).

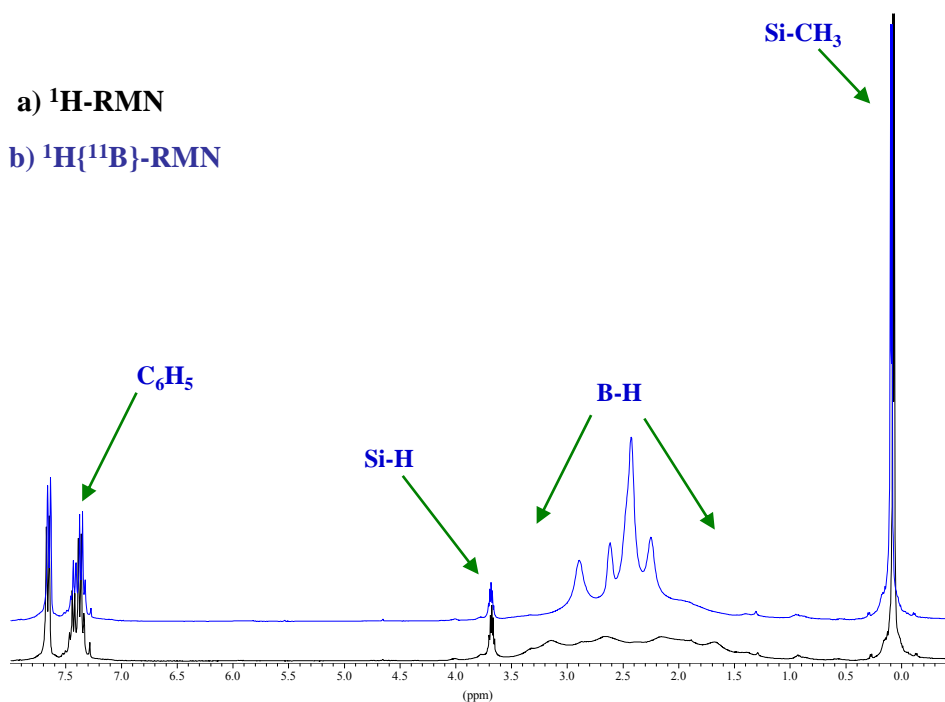


Figura 4. Espectres de protó del compost **8**: a) ^1H -RMN, b) $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN

A la **Taula 1** es presenten i s'assignen els diferents desplaçaments químic per als protons de tots els compostos descrits fins al moment. A efectes comparatius s'hi inclou els protons dels dendrímers clorosilà de partida **1G_V-Cl** i **1G_A-Cl**.

Compost	Grup _{clúster}	Si-H	B-H	CH ₂ -CH ₂	Si-CH ₂	Si-CH ₃
1G_V-Cl	-----	-----	-----	-----	0.65	0.44
1G_A-Cl	-----	-----	-----	1.45	0.90/0.64	0.41
1	3.36	-----	2.35-2.06	-----	0.59/0.51	0.27
2	2.02	-----	2.43-2.25	-----	0.66/0.54	0.35
3	7.64-7.31	-----	2.91-2.19	-----	0.14	-0.13
4	3.35	-----	2.32-2.06	1.34	0.80/0.61	0.26
5	2.02	-----	2.41-2.23	1.39	0.89/0.64	0.32
6	7.31-7.07	-----	2.90-2.18	1.11	0.51/0.39	-0.16
7	2.05	4.26	2.42-2.18	-----	-----	0.42
8	7.66-7.34	3.67	2.87-2.22	-----	-----	0.07

Taula 1. Desplaçament químic (δ , ppm) dels protons en l'espectre de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN dels compostos **1-8** en CDCl_3 .

Els protons del CH_3 , CH_2 i H units directament a l'àtom de Si enllaçat a l'àtom de C_c en els compostos que deriven del Ph-*o*-carborà, **3**, **6** i **8**, apareixen a camp més alt que en la resta de compostos. Aquest fet s'atribueix a la situació d'aquests protons sota l'anell fenílic i al seu major apantallament degut als corrents electròniques d'aquest anell (interacció σ - π), **Figura 5**.¹⁷

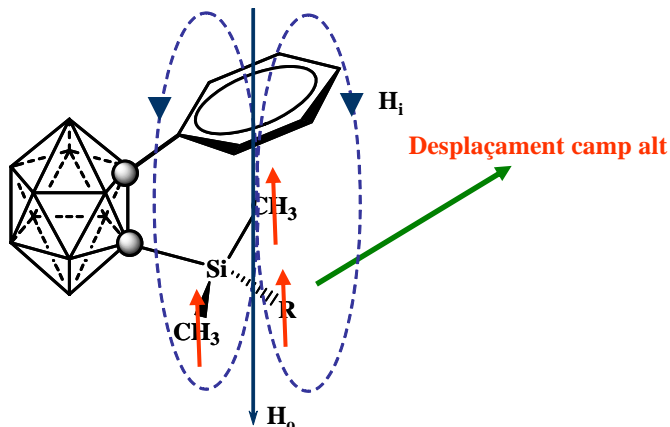


Figura 5. Esquematzació dels efectes produïts per l'anell electrònic del grup fenil sobre els protons en els compostos **3**, **6** i **8**.

Finalment, el fet d'introduir els clústers de carborà en el dendrímer afecta al desplaçament químic dels protons que formen part de l'estructura dendrímèrica, desplaçant-los a camp més alt. Aquest fet es degut al caràcter electronegatiu menor del clúster *closo*, si es compara amb el Cl dels dendrímers clorosilans.

■ ^{11}B -RMN

Els espectres de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN dels compostos **1-8** estan compresos entre +2.1 i -14.0 ppm, la seva amplada indica que es tracten de compostos *closo*.¹⁸ A més a més, l'espectre dels compostos **7** i **8** presenta cinc senyals amb una relació d'àrees 1:1:4:2:2, els compostos **1** i **4** presenten un patró 1:1:2:4:2 i els compostos **2**, **3**, **5** i **6** un patró 1:1:4:4. Cada senyal de l'espectre de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN esdevé un doblet quan s'enregistra l'espectre de ^{11}B -RMN, ja que, en tots ells s'aprecia els acoblaments amb el protó degut a l'enllaç B-H.

Per poder assignar a quin bor correspon cada senyal es realitza l'espectre bidimensional COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN- $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN dels compostos.¹⁹ Només s'ha pogut realitzar aquest espectre pels compostos **7** i **8** (**Figura 6**), degut al gran solapament dels senyals a la resta dels compostos, que impedeix observar les interaccions entre els àtoms de bor del clúster. Per analogia es farà extensible l'assignació realitzada pels compostos **7** i **8** a la resta de productes.

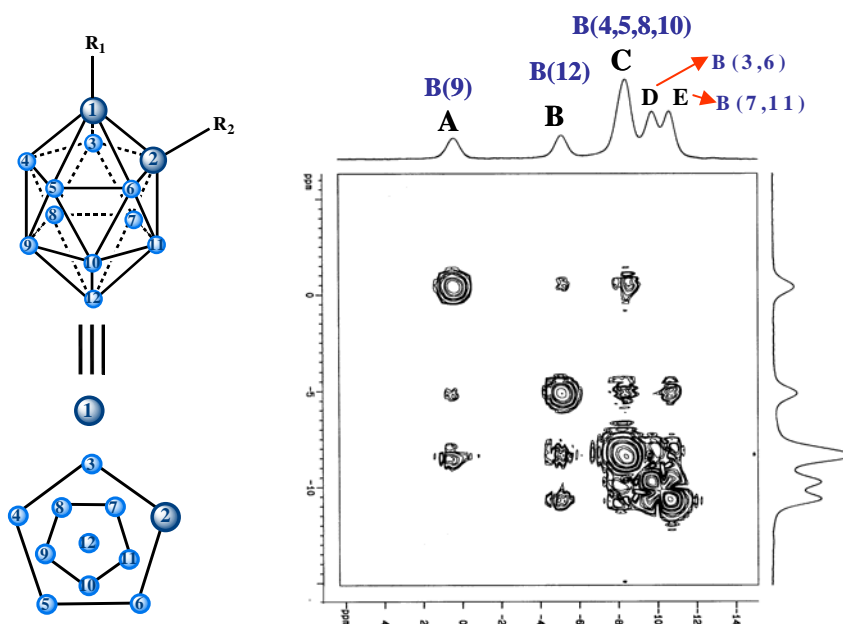


Figura 6. Espectre bidimensional COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN- $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del compost **7**, $\text{R}_1 = \text{Me}$; $\text{R}_2 = \text{SiMe}_2\text{H}$.

Un cop es té l'espectre bidimensional, primer de tot s'ha d'estudiar els plans de simetria presents al clúster. En el cas del compost **7**, que servirà de model, es pot veure l'existència d'un pla de simetria que passa pels àtoms de carboni del clúster i el B(9) i

B(12). Aquest fa que es tingui equivalents els bors B(4) i B(5), B(8) i B(10), B(7) i B(11), B(3) i B(6).

Generalment als compostos *closo* els dos senyals que surten a camp més baix corresponen al B(9) i B(12).¹⁸ Si es té en compte aquest fet i l'assignació dels clústers monosubstituïts ($R_1 = \text{Me}$ o Ph i $R_2 = \text{H}$), el **B(12)** correspondria al senyal **B** de la **Figura 6**, bor en posició antípoda al carboni que conté el grup R_1 *exo*-clúster. Per tant, el senyal **A** és el corresponent al **B(9)**, bor antípoda al grup $-\text{SiMe}_2\text{R}$. Estudiant els pics creuats d'aquests senyals ja assignats, juntament amb les interaccions que pateixen el B(9) i B(12) en el clúster, s'observa que el B(12) presenta un pic creuat amb el senyal **E** i que el B(9) no té. Així doncs, aquest senyal correspon als **B(7,11)**, que només interaccionen amb el B(12) i no pas amb el B(9). Per altra banda el senyal **D**, essent l'únic que presenta interaccions amb ell mateix, correspon als **B(3,6)**, ja que, es coneix que la intensitat dels pics creuats dels àtoms de bor connectats simultàniament amb els dos àtoms de carboni del clúster és menor o nul·la.²⁰ Finalment, el senyal **C** correspon als quatre bors restants que queden per assignar, **B(4,5,8,10)**. A la **Taula 2** es recullen tots els bors assignats utilitzant el COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN- $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

Assignació	1	2	3	4	5	6	7	8
B(9)	-0.52	0.54	1.41	-0.55	0.39	1.29	1.40	2.11
B(12)	-1.84	-4.98	-2.94	-1.91	-5.01	-2.95	-4.11	-1.83
B(8,10)	-7.21	-8.30	-8.09	-7.31	-8.38	-8.17	-7.36	-7.13
B(4, 5,)	-11.79	-8.30	-8.09	-11.98	-8.38	-8.17	-7.36	-7.13
B(7, 11)	-11.79	-10.28	-10.14	-11.98	-10.38	-10.89	-9.59	-9.35
B(3, 6)	-13.85	-10.28	-10.14	-13.93	-10.38	-10.89	-8.36	-10.56

Taula 2. Assignació i desplaçaments químics (δ , ppm) dels àtoms de bor dels compostos **1-8**.

Una vegada feta l'assignació, si es comparen els diferents desplaçaments químics dels àtoms de bor d'aquests compostos amb els respectius clústers de partida, *o*-carborà, Me-*o*-carborà i Ph-*o*-carborà, es pot observar el possible efecte dels grups *exo*-clúster sobre els diferents àtoms de bor. A la **Figura 7** es representa el diagrama de barres de l'*o*-carborà, Me-*o*-carborà i el compost **7** (1-CH₃-2-SiMe₂H-C₂B₁₀H₁₀), com a exemple, per poder observar l'efecte de la substitució d'un i/o dos àtoms de carboni del clúster.

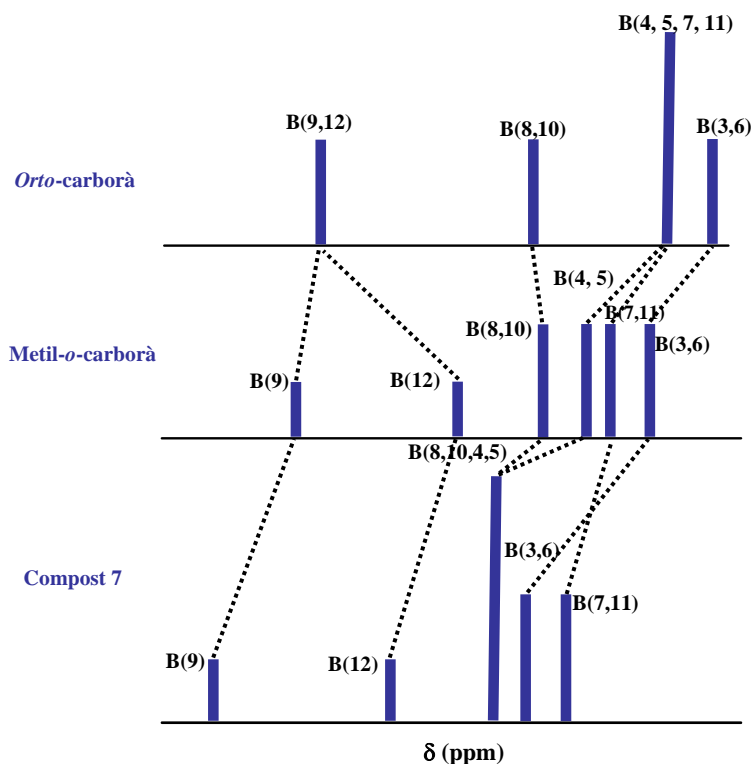


Figura 7. Diagrames de barres dels espectres de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN indicant l'assignació. L'alçada de les barres indica el nombre de bors que representen.

Quan s'introdueix un primer grup *exo*-clúster, com al Me-*o*-carborà, el trencament de la simetria es reflecteix en l'espectre, augmentat el nombre de senyals. Posteriorment, la introducció del grup $-\text{SiMe}_2\text{H}$ (compost **7**) com a segon grup, fa que tots els senyals es desplacin a camp més baix respecte els seus precursors. De tots els bors, el B(9) és qui pateix un desplaçament major, a causa de la seva posició antípoda a aquest grup. Igualment els B(3) i B(6), bors connectats directament als carbonis substituïts, pateixen un gran desplaçament.

■ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN

Per aquests compostos cal destacar que els carbonis dels grups CH_n units als àtoms de silici apareixen a camp molt alt, arribant fins a valors negatius de desplaçament químic. Així mateix, un dels carbonis del clúster apareix a camp més alt, sent aquest el C_c unit *exo*-clúster a l'àtom de Si. La raó d'aquest desplaçament és el major apantallament dels carbonis, degut a la diferència d'electronegativitat del C respecte al Si.

▣ ^{29}Si -RMN

Pels compostos **7** i **8** s'han realitzat els espectres de ^{29}Si -RMN i $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN per tal d'observar l'acoblament de l'enllaç Si-H. En el ^{29}Si -RMN s'observa un doblet amb una constant d'acoblament $^1J(\text{Si-H}) \approx 200.0$ Hz. Aquest doblet passa a ser un singlet quan s'enregistra el corresponent espectre desacoblat de protó. En el cas dels compostos dendrimèrics **1-6**, gràcies a la intensitat de pic, es pot distingir i assignar els dos tipus de Si presents: els de la perifèria enllaçats al clúster de carborà i l'àtom de Si del nucli (**Figura 8**).

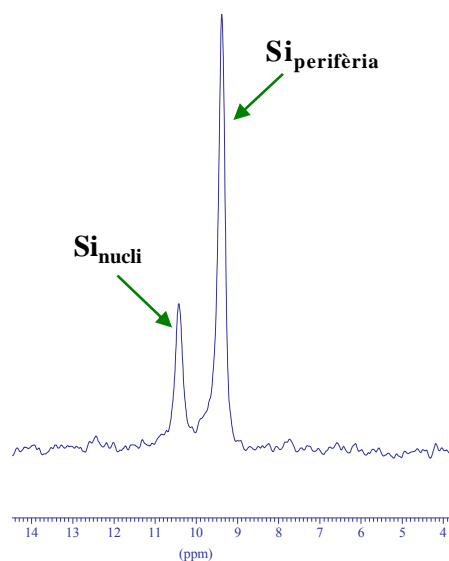


Figura 8. Espectre de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN del compost **2**.

Als compostos **1-3** el Si_{nucli} apareix en la regió 10.42-10.56 ppm, mentre que el $\text{Si}_{\text{perifèria}}$ apareix entre 9.38-10.36 ppm. Contràriament, als compostos **4-6** el Si_{nucli} apareix entre 0.45-0.79 ppm i el $\text{Si}_{\text{perifèria}}$ entre 8.09-9.02 ppm. Un cop assignats els diferents àtoms de Si, si es comparen amb els dels dendrímers clorosilans **1G_v-Cl** (10.09 i 32.71 ppm) i **1G_A-Cl** (1.95 i 32.70 ppm), es pot concloure que només els àtoms de Si de la perifèria pateixen l'efecte de canviar els àtoms de Cl pels diferents clústers.

▣ Espectrometria de masses

Com a conseqüència de la diferència de pes molecular dels dendrímers **1-6**, s'han utilitzat dues tècniques diferents: la ionització química (IC) pel compost **1**, de menor pes molecular, i l'electrosprai (ESI) per la resta de compostos.

L'espectre d'ionització química del compost **1** mostra un senyal que correspon a $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, on l'ió NH_4^+ prové del NH_3 utilitzat en enregistrar l'espectre. S'observen altres senyals que corresponen a diferents fragmentacions del dendrímer.

En els espectres ESI s'observen senyals corresponents a $[\text{M}+2(\text{CH}_3\text{OH})]^-$ pels compostos **2, 3** i **6** i $[\text{M}+2(\text{H}_2\text{O})]^-$ pel composts **4** i **5**. Tant les molècules de CH_3OH com les de H_2O provenen del dissolvent utilitzat, $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, per dissoldre la mostra i injectar-la. A l'ESI també s'observen diferents senyals, que corresponen a fragmentacions de les molècules.

En tots els casos els espectres de masses han confirmat l'estructura dels compostos **1-6**.

▣ Difracció de raigs X

La resolució de l'estructura cristal·lina d'un compost permet confirmar la seva estructura molecular.

El compost 1-Ph-SiMe₂H-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (**8**) ha cristal·litzat per l'evaporació lenta d'una solució d'Et₂O del mateix, obtenint-se monocristalls adequats per la resolució de la seva estructura cristal·lina mitjançant difracció de raigs X, **Figura 9**.

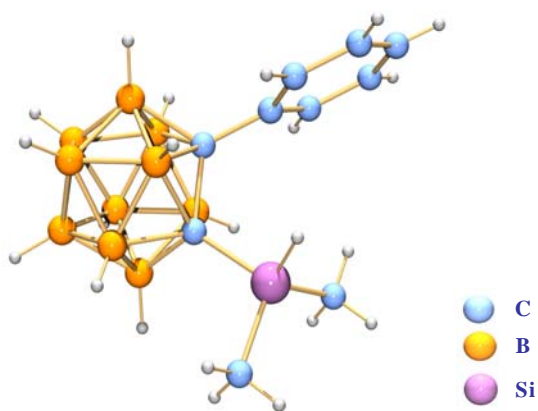


Figura 9. Estructura cristal·lina del compost **8**.

En aquest compost s'observa la disposició dels grups metil units a l'àtom de Si respecte l'anell fenílic del clúster de carborà. Aquests grups es troben dirigits cap al centre de l'anell aromàtic, com es mostra a la figura, i pateixen per tant l'efecte dels corrents electrònics del mateix.²¹ Aquest fet confirma doncs el desplaçament a camp alt en els espectres de RMN discutits anteriorment.

En general, la naturalesa polimèrica dels dendrímers fa que les estructures no tinguin suficient ordre i dificulti l'obtenció de cristalls adequats per la seva resolució.²² En aquest treball s'ha aconseguit obtenir les estructures cristal·lines dels compostos dendrimèrics **1**, **2** i **3**, mostrades a les **Figures 10**, **11** i **12**, respectivament. Els compostos s'han cristal·litzat per difusió de vapors d'hexà cap una solució de cada compost en cloroform.

Als compostos **1-3** la presència dels clústers de carborà dóna la rigidesa necessària a l'estructura per obtenir els diferents cristalls. Contràriament, als compostos **4-6** ha estat impossible l'obtenció de cap cristall. El fet de tenir una cadena alquíllica més llarga

en aquests compostos i la seva naturalesa oliosa dificulta encara més la seva cristal·lització.

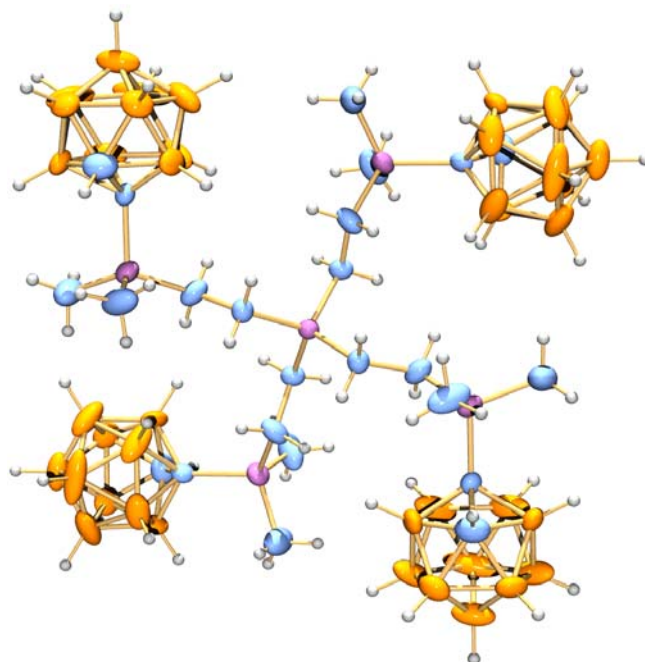


Figura 10. Estructura cristal·lina del compost 1G_v-*o*-carborà, **1**.

Malgrat que les estructures semblen molt semblants, cristal·logràficament són diferents, presentant cadascuna simetries diferents. La distància d'enllaç $\text{Si}_{\text{nucli}}\text{-C}_{\text{CH}_2}$ varia entre 1.869(5) i 1.878(3) Å, sent més curta que la trobada per l'enllaç Si-C_c , que varia entre 1.914(4) i 1.937(4) Å. L'única diferència significativa entre les tres estructures és la distància de l'enllaç $\text{C}_c\text{-C}_c$ [1.650(8)-1.720(5)], sent la del compost **3** la més llarga, fet observat prèviament en altres clústers de carborà.²³ Igualment, l'angle $\text{C}_c\text{-C}_c\text{-Si}$ varia lleugerament amb el clúster, sent 118.5° al compost **1**, 121.3° al **2** i 122.8° al **3**. Per tant s'observa que en augmentar el volum del substituent *exo*-clúster l'angle també augmenta, possiblement per evitar un impediment estèric.

Al compost **2**, en dos dels quatre clústers el metil que està unit al C_c ocupa dues posicions corresponents al C(1) i al B(4). Possiblement, aquest fet es degut a la coexistència en el cristall de dos tipus de molècules, on aquestes posicions es troben intercanviades.

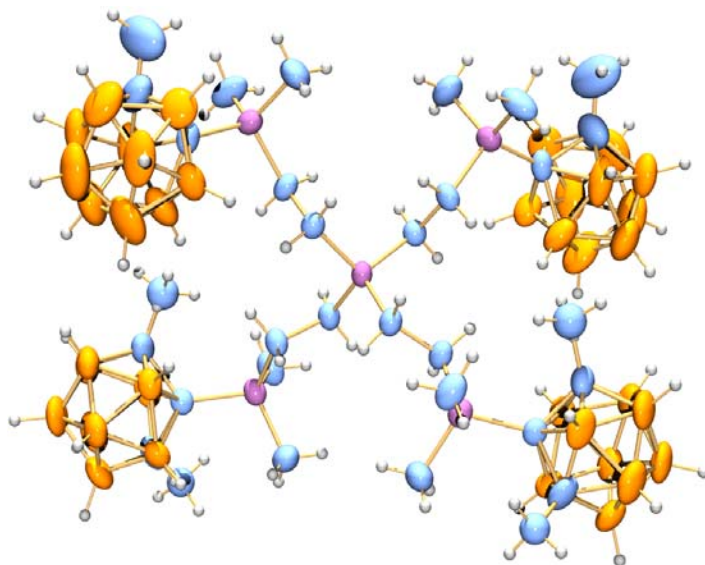


Figura 11. Estructura cristal·lina del compost 1G_v-Me-*o*-carborà, **2**.

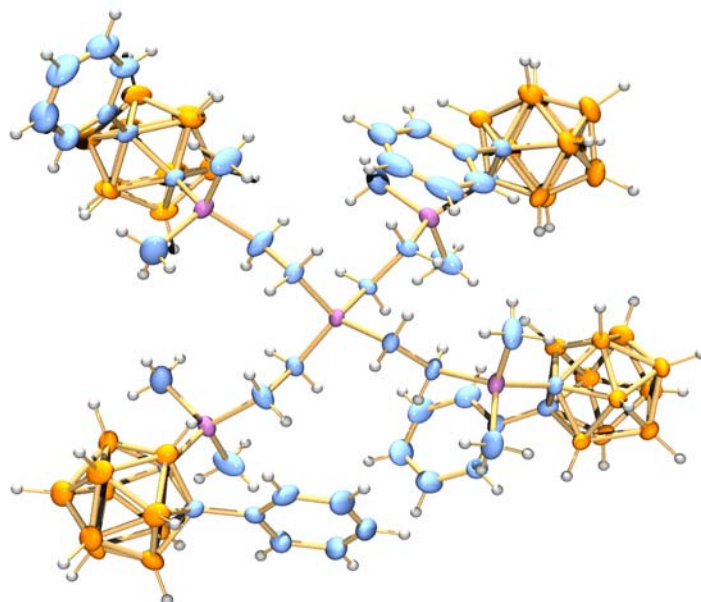


Figura 12. Estructura cristal·lina del compost 1G_v-Ph-*o*-carborà, **3**.

Al compost **3**, es torna a observar la disposició dels grups CH₃ i CH₂ units als àtoms de Si respecte l'anell fenílic del clúster, com en el cas del compost **8**.

3.1.1.1. Reactivitat dels carborans incorporats als dendrímers carbosilà.

Un cop s'ha aconseguit la funcionalització i caracterització dels dendrímers de tipus carbosilà amb clústers de carborà, es passa a estudiar la seva reactivitat: A) davant Nucleòfils i B) davant d'agents reductors.

A) Davant Nucleòfils

Una de les reaccions més importants dintre de la química dels clústers de carborà és la degradació o decapitació parcial del propi clúster. Com s'ha comentat a la introducció, aquesta reacció consisteix en l'atac nucleofílic mitjançant bases de Lewis als B(3) i B(6) del carborà, obtenint-se un clúster *nido* i monoaniònic. Per tant, en el cas dels compostos **1-6** es té la possibilitat d'obtenir dendrímers aniònics amb clústers degradats en la perifèria, per una posterior complexació amb metalls. S'han utilitzat diferents mètodes per dur a terme aquesta degradació controlada.

a) KOH/EtOH

La utilització de l'ió etòxid com nucleòfil, a partir d'una solució de KOH en EtOH a reflux,²⁴ és un mètode que consisteix en un atac nucleofílic fort per part d'aquest ió als B(3) o B(6) del clúster. En aquest cas, no s'ha pogut obtenir el clúster *nido* unit als àtoms de silici perifèrics del dendrímer, sinó que es produeix el trencament de l'enllaç C_c-Si provocat pel nucleòfil i la degradació del clúster lliure de partida corresponent. Cap canvi en les condicions de reacció, com temperatura, relacions molars, entre altres, van tenir èxit.

b) Piperidina

Per tal d'evitar unes condicions de reacció tant fortes i així el trencament de l'enllaç C_c-Si, es prova piperidina en toluè²⁵ o en EtOH,²⁶ per fer la degradació. En el cas d'utilitzar EtOH com a dissolvent, la piperidina actua com a base per la desprotonació de l'EtOH i la formació lenta de l'ió etòxid, no obstant s'observa de nou el trencament i la degradació del clúster. Si s'utilitza el toluè com a dissolvent, la piperidina actua en aquest cas com a nucleòfil menys fort que l'ió etòxid. El seguiment de la reacció mitjançant ¹¹B-RMN permet observar de nou el trencament de l'enllaç C_c-Si i l'obtenció del clúster de partida *closo* sense tenir la seva degradació.

c) Pirrolil Potàssic

El darrer mètode es basa en la utilització del pirrolil potàssic com a nucleòfil, que ha demostrat ser molt efectiu en una gran varietat de carborans.²⁷ Malauradament, als compostos dendrimèrics es torna a observar el trencament de la molècula per l'enllaç C_c-Si.

Vist els resultats de la reactivitat dels dendrímers **1-6** davant nucleòfils, es pot concloure que en aquests compostos l'àtom de Si a l'enllaç C_c-Si és més electròfil que els B(3) i B(6) del clúster. Per tant, qualsevol nucleòfil utilitzat ataca i trenca primer aquest enllaç per produir-se després la degradació del clúster *closo* lliure corresponent.²⁸

B) Davant Agents Reductors

Una altra reacció que permet obtenir clústers *nido* aniònics és la reducció del clúster mitjançant la introducció de dos electrons, produint el trencament de l'enllaç C_c-C_c i mantenint intacte el número de vèrtexs del mateix. Es coneix que els clústers neutres *closo* es poden reduir mitjançant metalls alcalins. D'aquests, la utilització de Na o K com agents reductors és la més estesa.^{28,29} Així mateix, la reducció del clúster permet obtenir dos isòmers diferents, l'isòmer termodinàmic i l'isòmer cinètic, que presenten diferències tant estructurals com de reactivitat, **Figura 13**.

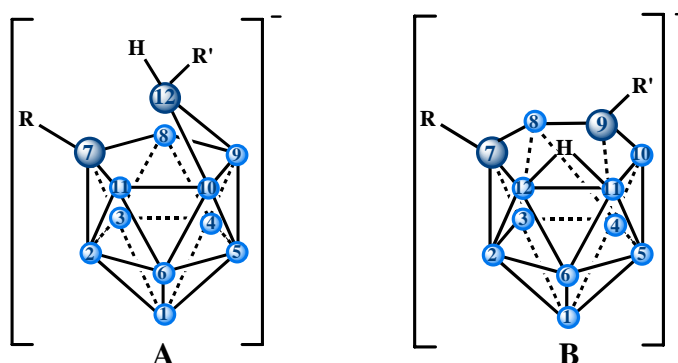


Figura 13. Estructura dels isòmers de la reacció de reducció: A) termodinàmic i B) cinètic.

En aquest treball s'han utilitzat diferents agents reductors i, com en el cas de la degradació, s'ha fet el seguiment de la reacció mitjançant ¹¹B-RMN, per estudiar l'evolució i estabilitat dels dendrímers. Les proves realitzades s'han dut a terme sobre el compost 1G_V-Ph-*o*-carborà, **3**.

a) Sodi/Naftalè

Es prepara una dissolució de Na/naftalè en THF sec a -84 °C,³⁰ seguidament s'afegeix sobre aquesta dissolució el compost dendrimèric **3** dissolt també en THF, amb una relació 8:1 (Na:3). Es deixa agitant a temperatura ambient durant tota la nit i es filtra sota nitrogen obtenint un sòlid de color groc. L'espectre de ¹¹B-RMN d'aquest

sòlid correspon al clúster *closo* Ph-*o*-carborà, la qual cosa indica que s'ha trencat de nou l'enllaç C_c-Si.

b) Potassi

La reacció del compost **3** amb K metàl·lic (1:8), en THF sec a temperatura ambient, es va seguir mitjançant ¹¹B-RMN, observant-se que amb el pas del temps es va trencant l'enllaç C_c-Si del dendrímer. Si es deixa reaccionant més temps (24 h) s'obté una barreja de productes *nido*, decapitat i reduït, del Ph-*o*-carborà.

c) Magnesi

Prèvia utilització del Mg metàl·lic, aquest es neteja amb hexà i THF sec. Un cop ben sec, es duu a terme la reacció del compost **3** amb Mg (1:120) en THF sec a temperatura ambient. Com en els casos anteriors es fa el seguiment de la reacció per ¹¹B-RMN i encara que més lentament, després de 54 h s'observa la total formació del Ph-*o*-carborà.

d) Magnesi/Dibromoetà

La utilització de magnesi i 1,2-dibromoetà per reduir clústers de carborà ha estat desenvolupada recentment en el nostre grup.^{31,32} Aquest mètode aporta significatius avantatges respecte els mètodes descrits fins al moment, com la separació i aïllament per primer cop de l'isòmer cinètic de la reacció. A més, la utilització del Mg com agent reductor disminueix la perillositat i dificultat en la manipulació de la reacció, ja que, tant el Na com el K reaccionen violentament amb qualsevol traça d'aigua present.

La reducció del compost **3** es realitza amb magnesi activat amb iode i excés de 1,2-dibromoetà en THF a reflux. L'addició del dendrímer sobre el magnesi és simultània a la del dibromoetà, **Figura 14**. Passades 15 hores de reflux, s'evapora tot el dissolvent i s'addiciona aigua al residu, restant un sòlid insoluble que es filtra i neteja amb aigua. L'addició gota a gota d'una dissolució saturada de [NMe₄]Cl a les aigües mares i de rentat porta a l'obtenció del compost **9**, com un sòlid blanc i amb un 70 % de rendiment. Es recupera producte *closo* dendrimèric, **3**, mitjançant el rentat amb acetona del sòlid inicial insoluble en aigua.

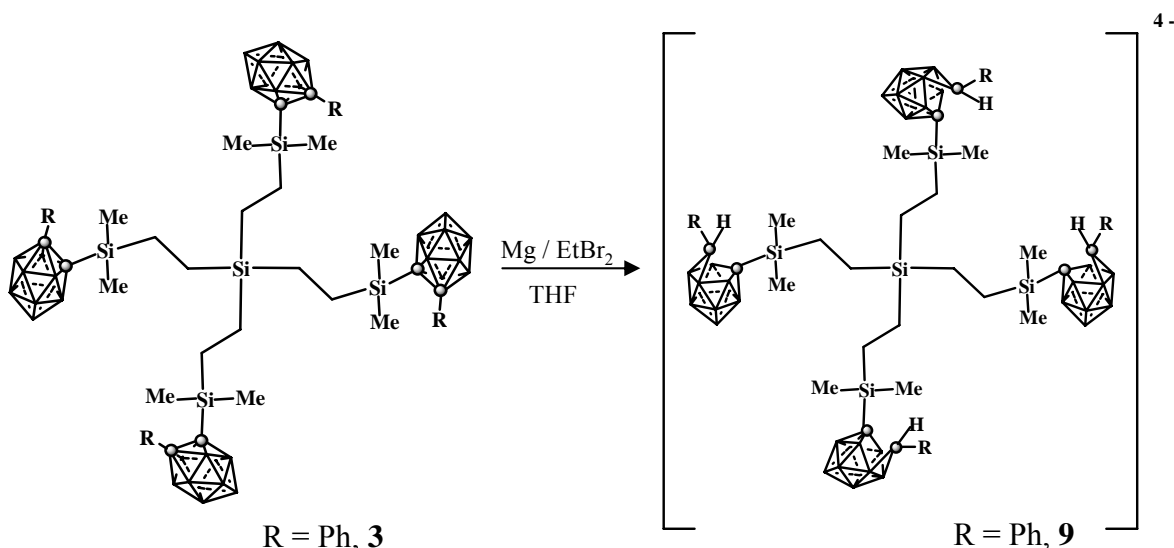


Figura 14. Esquema de preparació del compost **9** mitjançant una reacció de reducció amb Mg/EtBr₂.

El mecanisme de la reacció encara no és conegut i els intermedis de la reacció que fan possible que l'enllaç C_c-Si resti inalterat romanen desconeguts. Es suposa que el Mg aporta dos electrons i forma un "complex" amb molècules de THF i el clúster. El metall es situaria entre els dos carbonis del clúster, la qual cosa explica perquè en els dos isòmers formats no es tenen els dos carbonis connectats, veure **Figura 13**.

El compost **9** s'ha caracteritzat per espectroscòpia d'infraroig, ressonància magnètica nuclear de ¹H, ¹¹B, ¹³C i ²⁹Si i anàlisi elemental, per tal de poder estudiar quin isòmer s'obté de la reacció i comprovar el no trencament de l'enllaç C_c-Si.

▣ Espectroscòpia d'infraroig (IR)

A l'espectre d'IR es pot observar una banda d'absorció molt intensa a 2517 cm⁻¹ corresponent a la freqüència vibracional de l'enllaç B-H d'un clúster *nido*, contràriament als clústers *closo* que apareix a 2570 cm⁻¹, com s'ha vist anteriorment. Aquesta banda i l'absència de la corresponent als clústers *closo* corrobora la reducció de tots els clústers del dendrímer. S'observen també les bandes corresponents als diferents enllaços que constitueixen l'estructura dendrímica com ν (C-H)_{alquí} i δ (Si-CH₃).

▣ ¹¹B-RMN

Com s'ha comentat anteriorment, a la reacció de reducció es poden formar dos isòmers, el cinètic i el termodinàmic. Per saber a quin isòmer correspon el compost **9**,

s'ha fet un estudi del comportament del compost amb la temperatura, que s'ha seguit per ^{11}B -RMN, ja que, se sap que l'isòmer cinètic evoluciona al termodinàmic amb el temps i la temperatura. A la **Figura 15** es mostren els espectres realitzats del compost **9** a diferents temperatures.

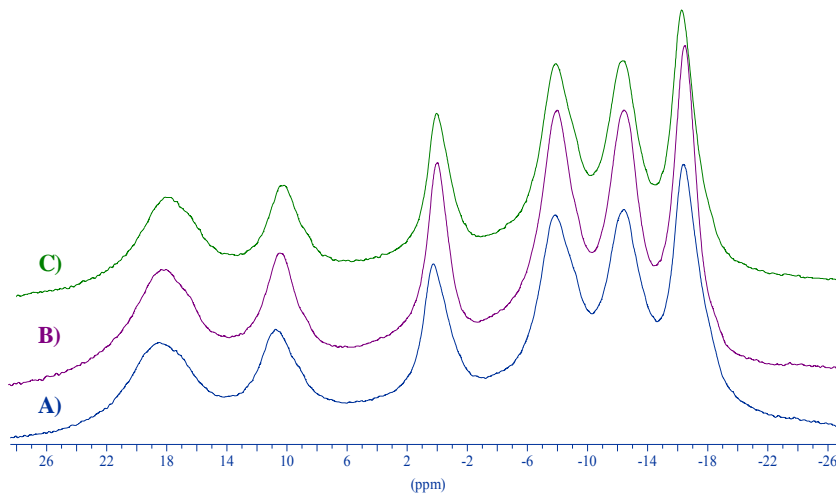


Figura 15. Evolució del compost **9** amb la temperatura: **A)** producte de la reacció, **B)** $T = 80^\circ\text{C}$ durant 2 hores, **C)** $T = 100^\circ\text{C}$ durant 1 hora.

S'observa que no hi ha cap canvi a l'espectre de bor amb la temperatura, indicant que l'isòmer que s'obté de la reacció és únicament el termodinàmic, és a dir, el més estable dels dos.^{32,33} Aquest isòmer, malgrat ésser el més estable i considerat durant molt de temps com inert, es pot fer reaccionar amb metalls com s'ha demostrat recentment en el nostre grup.^{32,34}

L'espectre de ^{11}B -RMN presenta sis senyals amb un patró d'intensitats 2:1:1:2:2:2 en un marge comprès entre 18.5 i -16.4 ppm. Cal dir que els isòmers termodinàmics presenten sempre aquest patró de senyals, degut a que en tots els compostos es té la mateixa simetria independent dels substituents, un pla de simetria que passa pels C(12), C(7), B(1) i B(5), veure **Figura 13**.

▣ ^1H -RMN

S'ha enregistrat l'espectre de ^1H -RMN i $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN en acetona deuterada per comprovar que l'estructura dendrimerica es manté intacta i que no hi ha hagut trencament de l'enllaç C_c-Si, **Figura 16**. A l'espectre s'observen els dos senyals corresponents a les branques del dendrímer, a 0.84 ppm el Si-CH₂ i a 0.22 ppm el Si-CH₃, desplaçats a camp més baix comparat amb el compost **3**, **Taula 2**. Aquest canvi en

el desplaçament químic indica que aquests grups ja no es troben sota la influència de les corrents electròniques del fenil. Igualment, es pot observar un senyal de poca intensitat i fi a 4.43 ppm que correspon al protó que està enllaçat al C(12). Aquest protó prové del tractament fet del cru de la reacció. Tant la posició com la forma (singlet) d'aquest protó indiquen que és l'anell fenílic el grup que resta exclòs del clúster i enllaçat al C(12) (**Figura 13A**).^{32a}

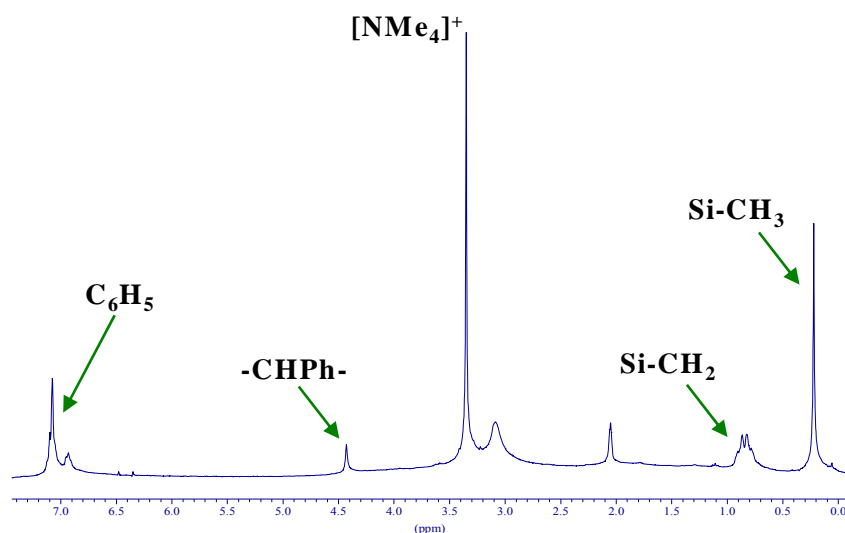


Figura 16. Espectre de ^1H -RMN del compost **9** en acetona.

■ ^{13}C -RMN

Pel compost **9** s'ha enregistrat tant el ^{13}C -RMN com el $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN, per poder distingir i assignar els C(7) i C(12) indicats a la **Figura 13A**. El C(7) és el C_c que resta formant part del clúster reduït. Contràriament, el C(12) és un dels dos C_c que en fer la reducció queda exclòs del clúster, sent llavors un àtom de carboni terciari i que pertany a un grup -CHR.

Com es pot observar a la **Figura 17**, en el ^{13}C -RMN tot els pics es desdoblen degut a l'acoblament amb els diferents protons, excepte dos senyals: a 151.15 ppm, que correspon al C_{ipso} de l'anell fenílic, i a 59.80 corresponent al C_c . Per altra banda el C(12), -CHPh, apareix a 89.53 ppm i es desdobla amb una constant $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 170.9$ Hz. La presència dels senyals corresponents als Si- CH_2 (7.43 i 2.94 ppm) i Si- CH_3 (-3.49 ppm) corroboren que l'estructura dendrímica no es trenca i per tant es té els clústers reduïts funcionalitzant la perifèria del dendrímer carbosilà.

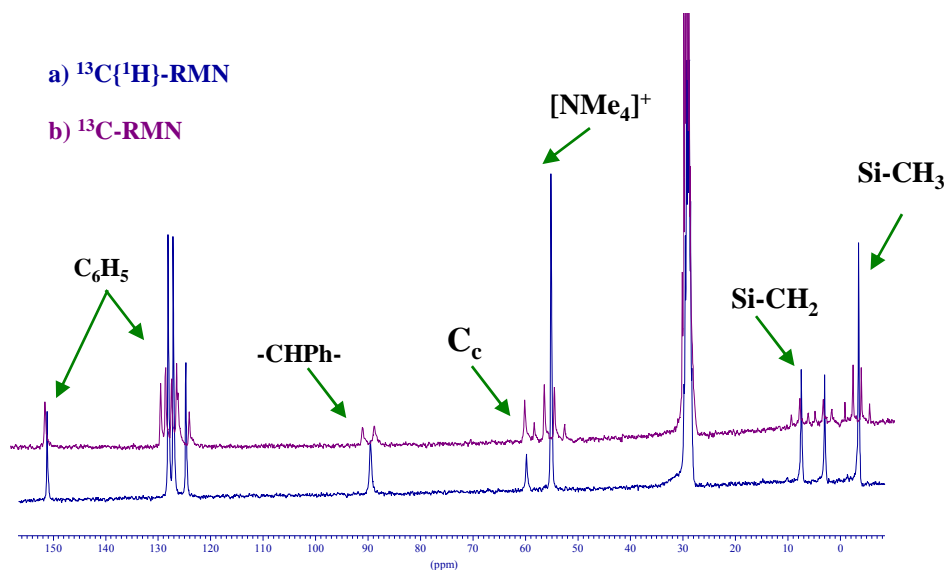


Figura 17. Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN i ^{13}C -RMN del compost **9**.

▣ ^{29}Si -RMN

L'espectre de ^{29}Si -RMN del compost **9** presenta dos senyals assignats gràcies a la intensitat de pic de cadascun. Així, el Si_{nucli} apareix a 16.95 ppm i el $\text{Si}_{\text{perifèria}}$ apareix a 9.28 ppm.

3.1.2. Síntesi d'arborols o dendrons de tipus carborà amb clústers de carborà com a nucli

En funció de la forma que assoleix l'estructura dendrimerica es solen utilitzar diferents noms per descriure-la.³⁵ En aquest sentit, el terme dendrímer indica una estructura més globular, pràcticament una esfera perfecta, en canvi si l'estructura té més forma d'arbre s'utilitza el terme arborol o dendrò. A l'apartat anterior el clúster de carborà s'ha utilitzat per funcionalitzar la perifèria de dendrímers de tipus carborà. Però com es mostrarà a continuació, aquest clúster s'ha utilitzat també com a nucli d'estructures de tipus arborol o dendrò.

El clúster de carborà presenta una gran versatilitat com a punt focal de dendrons, ja que, el creixement de l'estructura es pot realitzar tant pels àtoms de bor com pels àtoms de carboni. En aquest treball la ramificació s'ha realitzat a través dels àtoms de carboni, obtenint un punt de creixement si s'utilitza els derivats monosubstituïts, Me-*o*-carborà i Ph-*o*-carborà, o dos punts de creixement si s'utilitza directament l'*o*-carborà.

La preparació d'aquests dendrons ha comportat la síntesi prèvia de derivats del clúster de carborà, que puguin actuar com a nucli central de l'estructura d'aquests. S'han sintetitzat tres compostos que contenen un grup trivinilsilà enllaçat *exo*-clúster a través dels àtoms de carboni de l'*o*-carborà, Me-*o*-carborà i Ph-*o*-carborà; els compostos **10**, **11**, i **12** amb rendiments del 52, 86 i 80 %, respectivament (**Figura 18**). Així mateix, aquests compostos seran la generació 0, (G0), o nucli dels arborols següents.

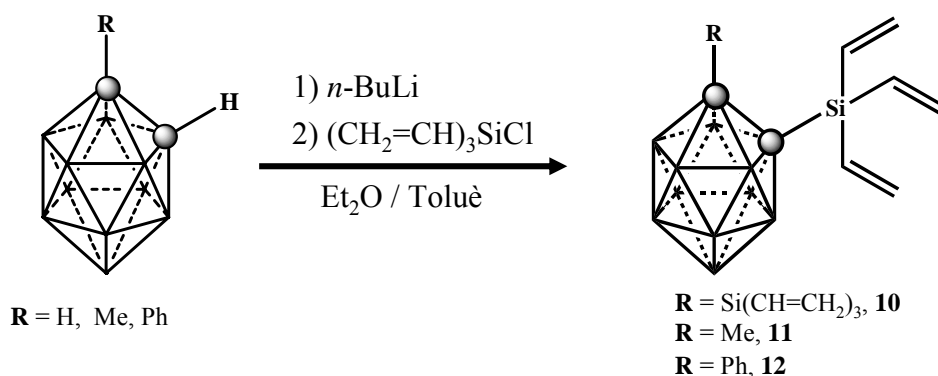


Figura 18. Esquema de la síntesi dels compostos **10**, **11** i **12**.

Aquests nuclis presenten dues possibles parts reactives: el clúster de carborà i els trivinilsilans. En aquest sentit, s'ha estudiat la posterior modificació dels mateixos mitjançant aquests dos punts reactius.

En primer lloc, s'ha estudiat una possible modificació del nucli mitjançant el clúster de carborà. Per això, aquests han estat reduïts utilitzant Mg/dibromoetà per comprovar que l'enllaç C_c-Si es manté intacte i es segueixen tenint els trivinilsilans disponibles. La reducció dels compostos **10**, **11** i **12** s'ha realitzat amb dibromoetà i Mg en excès, en THF a reflux durant 15 hores. El residu es neteja amb aigua i es tracta amb una solució saturada de [NMe₄]Cl, precipitant els compostos **13**, **14** i **15** com sòlids blancs, amb rendiments del 32 %. Mitjançant els espectres de ¹H-RMN s'ha pogut saber quin grup *exo*-clúster resta formant part del clúster i quin queda exclòs juntament amb un dels àtoms de carboni. A la **Figura 19** es presenta l'esquema de preparació d'aquests compostos indicant en cada cas la situació de cada grup. S'observa que als compostos **14** i **15** els corresponents grups Me i Ph es situen fora del clúster i el grup –Si(CH=CH₂)₃ es manté enllaçat en tot moment al C_c. Aquesta reacció de reducció ha permès poder realitzar la modificació desitjada en el nucli, sense trencar l'enllaç C_c-Si.

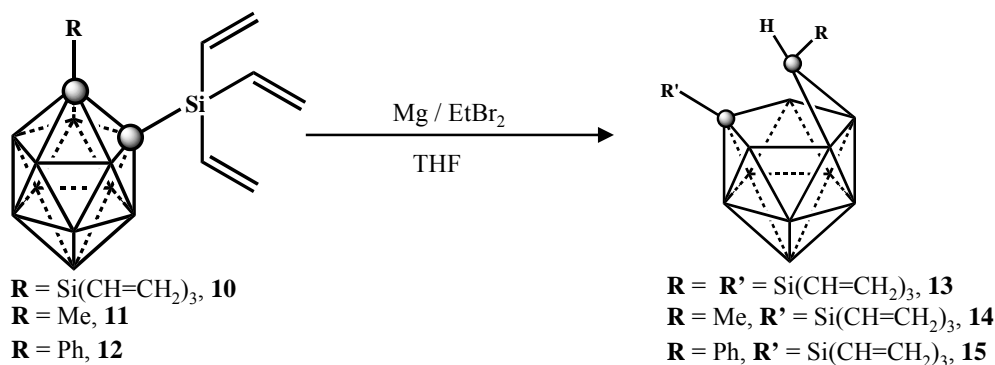


Figura 19. Esquema de la preparació dels compostos **13**, **14** i **15**.

Per altra banda, la presència dels trivinilsilans permetrà realitzar diferents reaccions, com la polimerització; o bé, funcionalitzacions a la superfície dels dendrons de la mateixa manera que es fa en dendrimsers de tipus carbosilà, que ha estat l'objectiu d'aquest treball.

El creixement del nucli del dendró es realitza mitjançant una hidrosililació dels grups trivinilsilà amb Me_2HSiCl , obtenint-se els compostos **16**, **17** i **18** amb rendiments del 80, 91 i 95 %, respectivament, **Figura 20**. Aquests compostos contenen sis o tres grups reactius Si-Cl, en funció del clúster amb el qual es treballa, i són la primera generació dels corresponents dendrons. Els grups Si-Cl permetrien fer créixer de forma divergent el dendró cap a generacions més grans mitjançant una seqüència repetitiva d'alquenilació i hidrosililació, com s'ha comentat en l'apartat d'introducció. En canvi, si es realitza la reducció dels grups Si-Cl amb LiAlH_4 en Et_2O s'obtenen els compostos **19**, **20** i **21** amb rendiments del 50, 60 i 79 %, respectivament, **Figura 20**. Aquests compostos contenen sis o tres grups Si-H a la superfície, els quals es poden fer reaccionar posteriorment.

S'ha intentat realitzar el mateix esquema de reacció pels compostos que contenen el clúster reduït *nido*, **13-15**, però no s'ha pogut dur a terme la reacció d'hidrosililació amb èxit. Així doncs, per obtenir l'estructura ramificada amb aquest clúster *nido* com a nucli, s'hauria de fer créixer el dendró que conté el clúster *closo* fins a la generació desitjada, per després dur a terme la reacció de reducció, tal com es va fer pel compost **9**.

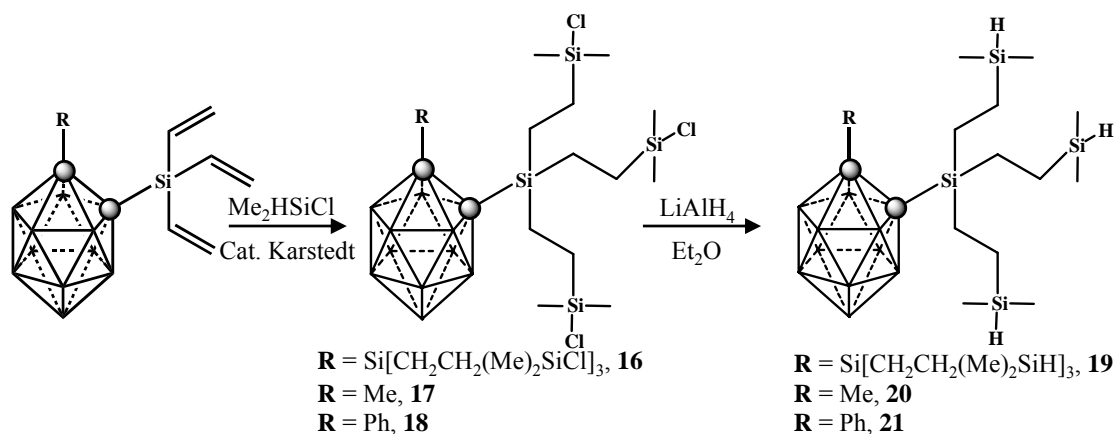


Figura 20. Esquema de reacció dels compostos **16-21**.

La funcionalització de la perifèria dels dendrons s'ha realitzat per dos camins sintètics diferents:

a) Mitjançant els grups Si-Cl dels compostos **17** i **18**, que es fan reaccionar amb les sals de liti del Me-*o*-carborà i Ph-*o*-carborà, per obtenir una estructura dendrimerica amb quatre clústers, un que actua com nucli i tres a la superfície. La reacció s'ha fet seguint les mateixes condicions que les utilitzades pels dendrimeres **2-3** de l'apartat anterior, formant-se els compostos **22** i **23** amb rendiments del 20 i 25 %, respectivament, **Figura 21**. En aquesta reacció s'observa un trencament parcial de l'enllaç C_c-Si.

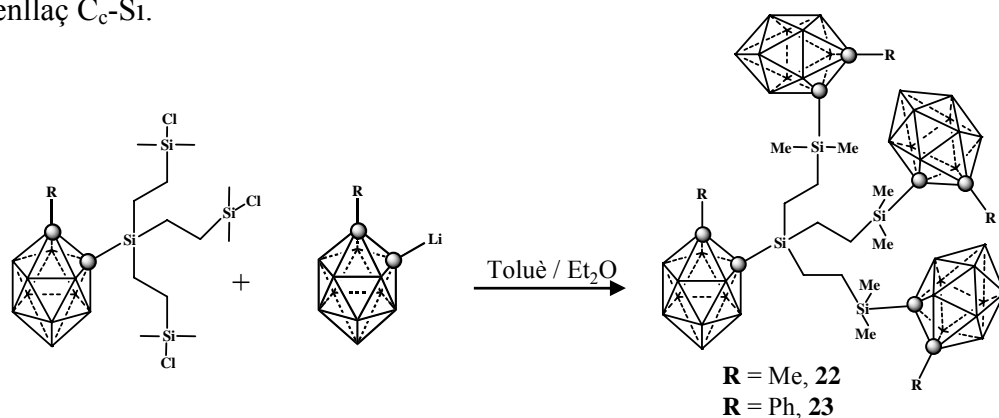


Figura 21. Esquema de síntesi dels compostos **22** i **23**.

b) Mitjançant els grups Si-H dels compostos **20** i **21**, que es fan reaccionar via hidrosililació amb l'estirè (C₆H₅CH=CH₂) o clorometilèstirè [(CH₂=CH)C₆H₄CH₂Cl], obtenint-se els compostos **24** i **25** purs, amb rendiments del ~ 99 % i sense observar cap trencament en l'enllaç C_c-Si, **Figura 22**. El compost **24**, amb grups fenil a la perifèria, podrà ésser utilitzat per preparar complexos amb metalls de transició mitjançant

enllaços de tipus η^6 .³⁶ La utilització del clorometilèstirè ha permès demostrar que la presència del grup $-\text{CH}_2\text{Cl}$ no interfereix en la reacció d'hidrosililació, i resta inalterat en el compost **25**. Així, aquest compost es converteix en un bon precursor per posteriors reaccions, com les d'acoblament de Suzuki.³⁷

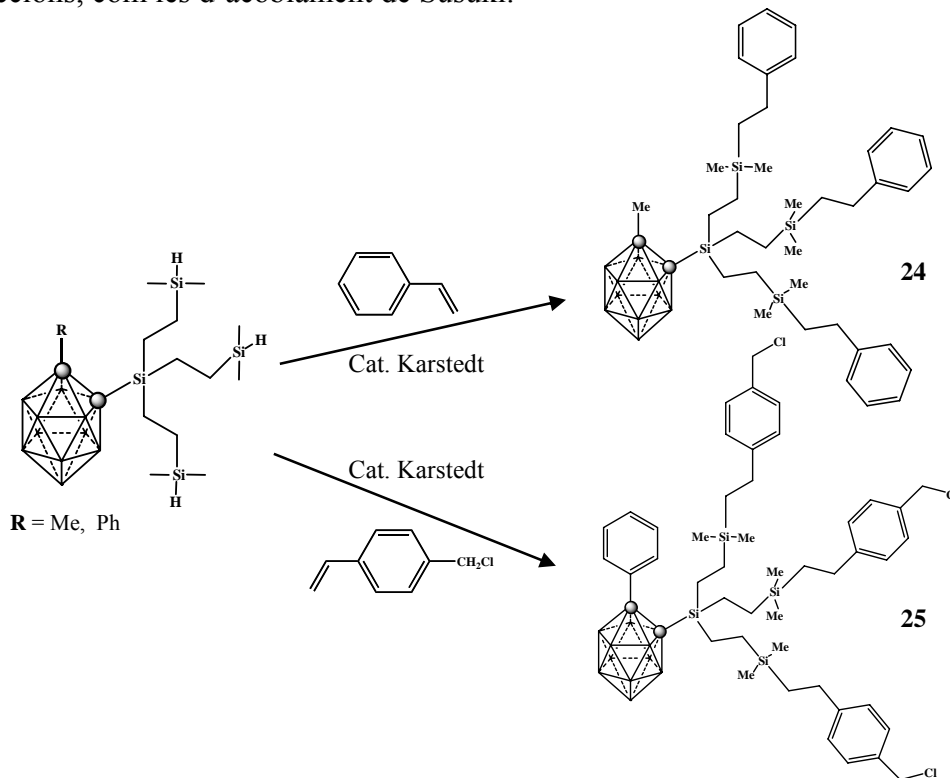


Figura 22. Esquema de síntesi dels compostos **24** i **25**.

La introducció de funcionalitats com punt focal del dendró, que posteriorment es poden fer reaccionar o ésser eliminades de forma selectiva, ha obert un nou camí per la síntesi de nous compostos dendrimèrics,³⁸ i nanomaterials controlables.³⁹ Dins dels dendrons de tipus carborilà, s'ha utilitzat el grup fenílic per aquest objectiu, ja que, l'enllaç Si-Ph es pot trencar amb àcid triflic ($\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$) i convertir en grups triflatoxilà ($\text{Si-O}_3\text{SCF}_3$), que són bons grups sortints i poden bescanviar-se per un gran número de nucleòfils.⁴⁰

La reactivitat demostrada pels dendrons sintetitzats en aquest treball, juntament amb la reactivitat de l'enllaç $\text{C}_c\text{-Si}$, ha fet que s'obri la possibilitat d'utilitzar el clúster de carborà com a suport davant reaccions d'hidrosililació i com bon grup sortint en presència de nucleòfils en el medi.^{28,41} En aquest sentit, es va fer una prova preliminar amb el compost **12** i el pirrolil potàssic com a nucleòfil, observant-se el trencament total de l'enllaç $\text{C}_c\text{-Si}$ però sense veure's afectat el grup $-\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$. Mitjançant el ^1H i

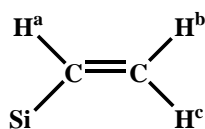
^{11}B -RMN es va observar la formació total del Ph-*o*-carborà de partida i la possible formació del compost $\text{C}_4\text{H}_4\text{N-Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$, que no es va poder aïllar.

Vista aquesta prova inicial, l'aplicació del carborà com a grup sortint s'ha dut a terme en la preparació de materials híbrids basats en silici. El trencament de l'enllaç $\text{C}_c\text{-Si}$ davant nucleòfils, com el TBAF, ha permès obtenir materials amb propietats interessants recuperant tot el carborà utilitzat, com es comentarà posteriorment més àmpliament. Per tant, aquest trencament obre un camí, tant en el camp de la síntesi de nous compostos dendrímèrics, com en la funcionalització de superfícies. La presència en aquestes darreres de grups que puguin actuar com nucleòfils, com pot ésser $-\text{SiO}^-$ a la sílice, poden atacar l'enllaç $\text{C}_c\text{-Si}$, funcionalitzant la superfície amb els grups perifèrics que formaven l'estructura inicial dels dendrons, com ha estat publicat per dendrons de tipus carbosilà terminats amb Si-Cl .⁴²

Els compostos **10-25** s'han caracteritzat mitjançant IR, ressonància magnètica nuclear de ^1H , ^{11}B , ^{13}C i ^{29}Si , anàlisi elemental, espectrometria de masses i en els casos que ha estat possible per difracció de raigs X. A continuació es comentaran els aspectes més rellevants de la caracterització realitzada.

▣ ^1H -RMN

Els espectres de ^1H -RMN i $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN d'aquests compostos han estat enregistrats en cloroform deuterat, excepte pels compostos **13-15** que s'han enregistrat en acetona deuterada, per ésser compostos aniònics i insolubles en cloroform. Els compostos **10-15** presenten els senyals corresponents als diferents protons dels vinils, en la regió compresa entre 5.58-6.39 ppm i ha estat possible assignar el desplaçament químic de cada protó, **Taula 3**. Al compost **12**, la presència de l'anell fenílic fa que tots els senyals es desplacin a camp més alt. Respecte als compostos *nido*, al compost **13** no es poden diferenciar els protons dels dos grups $-\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$, un es manté enllaçat al C_c i l'altre a l'àtom de carboni exclòs del clúster. Als compostos **14** i **15** és necessari el desplaçament químic i aparença del protó del grup $-\text{CHR}$ per confirmar la situació dels diferents grups.³² Al compost **14** aquest protó apareix com un multiplet a 3.68 ppm degut a que s'acobla amb el CH_3 , en canvi en el compost **15** apareix com un singlet a 4.47 ppm, posició coneguda quan el Ph resta exclòs del clúster, com s'ha indicat a la **Figura 19**.



Compost	H ^a	H ^b	H ^c
10	6.27-6.17	6.27-6.17	5.84
11	6.22	6.34	5.92
12	5.77	6.07	5.58
13	6.34-5.79	6.34-5.79	6.34-5.79
14	6.28	6.03	5.71
15	6.39	6.13	5.81

Taula 3. Desplaçaments químics (δ , ppm) dels protons vinílics dels compostos **10-15**.

Els protons vinílics dels compostos **10-12** han estat utilitzats pel seguiment de la reacció d'hidrosililació per $^1\text{H-RMN}$ en la preparació dels compostos **16-18**. En aquests **16-18** s'observa la total desaparició dels protons dels grups vinílics, juntament amb l'aparició de dos multiplets corresponents als $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ formats i un singlet atribuït als metils del grup $-\text{Me}_2\text{SiCl}$. La posterior reducció dels Si-Cl per l'obtenció dels compostos **19-21** va ser confirmada per la presència del senyal corresponent a l'enllaç Si-H, com a multiplet a $\delta = 3.87$ ppm ($^3\text{J}(\text{H,H}) = 3.7$ Hz) pels **19-20** i $\delta = 3.77$ ppm pel **21**. Finalment, la síntesi dels compostos **24** i **25** s'ha seguit mitjançant la desaparició d'aquest senyal i l'aparició dels corresponents CH_2 deguts a la hidrosililació de l'estirè i el clorometilestirè, respectivament.

■ $^{11}\text{B-RMN}$

Els espectres de $^{11}\text{B-RMN}$ dels compostos *closo*, **10-12** i **16-25**, apareixen en la regió compresa entre 1.5 i -11.0 ppm. Igualment s'observa un desplaçament a camp baix del B(9), bor en posició antípoda del $\text{C}_c\text{-Si}$, com s'ha observat anteriorment en els compostos **1-9**. El compost **10** i els que deriven d'ell (**16**, **19**) presenten un patró 2:2:6. En el cas del compost **11** i els seus derivats s'observen patrons diferents: 1:1:4:4 (**11**), 1:1:6:2 (**17**, **20**), 1:1:4:2:2 (**22**) i 1:1:8 (**24**). En el compost **12** i els seus derivats (**18**, **21**, **23**) s'observa sempre el mateix patró 1:1:4:2:2, excepte en el compost **25** que és 1:1:8. Respecte als compostos *nido*, **13-15**, tots tres apareixen en la mateixa zona de l'espectre

entre 20.0 i -20.0 ppm, i presenten el mateix patró 2:1:1:2:2:2, que correspon a l'isòmer termodinàmic.

▣ ^{29}Si -RMN

En el cas dels compostos on hi ha dos àtoms de silici diferents s'ha pogut assignar a quin silici ($\text{C}_c\text{-Si}$ o $\text{CH}_2\text{-Si}$) correspon cada pic, mitjançant la intensitat d'aquest, **Taula 4**.

El desplaçament químic dels àtoms de silici als compostos **10**, **11** i **12**, a -18.49, -19.29 i -19.80 ppm respectivament, demostra que aquests es troben força apantallats, és a dir, incrementen la seva densitat electrònica degut a la interacció entre els àtoms de silici i els grups vínilics, per la presència en el silici d'orbitals *d* buits i accessibles. Als compostos **16-18**, els àtoms de clor enllaçats als àtoms de silici fan que aquests es desplacin a camp més baix (≈ 32 ppm) degut a un major desapantallament. Als compostos **19-21**, la presència del grup -Si-H fa que els àtoms de silici es trobin més apantallats, i es desplacin a camp més alt (≈ -10 ppm). Finalment, als compostos **22-23** els dos àtoms de silici tenen un desplaçament molt similar, degut a que tots dos estan enllaçats a C_c .

	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$\text{C}_c\text{-Si}$	10.75	9.45	10.28	9.60	9.30	10.27	8.06	10.02	9.37	10.38
$\text{CH}_2\text{-Si}$	32.43	32.24	32.20	-9.62	-9.82	-10.04	9.00	10.32	4.73	4.72

Taula 4. Desplaçaments químics (δ , ppm) dels àtoms de silici dels compostos **16-25**.

▣ Espectrometria de Masses

A la caracterització d'aquests compostos mitjançant espectrometria de masses, a més d'utilitzar la tècnica d'electrosprai (ESI) s'ha utilitzat la tècnica de MALDI-TOF. En aquest últim cas s'han enregistrat els espectres corresponents sense la utilització d'una substància matriu en la mostra, ja que, els compostos es carreguen formant anions que volen i es detecten, només per l'efecte del làser. Pels compostos *closo*, **10**, **20** i **21**, el pic molecular (m/z) és el corresponent a $[\text{M}-1]^-$. Als cas dels compostos *nido*, **13-15**, es determina directament el pic molecular (m/z) corresponent a M , ja que són compostos aniónics. Com es mostra a la **Figura 23**, la distribució isotòpica

experimental dels diferents pics concorda amb la teòrica. A l'espectre del compost **10**, a més del pic molecular apareixen diferents pics que provenen de la fragmentació de la molècula. De tots ells s'ha pogut assignar el pic a 250.1 (m/z), que correspon a la pèrdua d'un grup $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ i el pic que apareix a 141.9 (m/z), que correspon al clúster d'*o*-carborà.

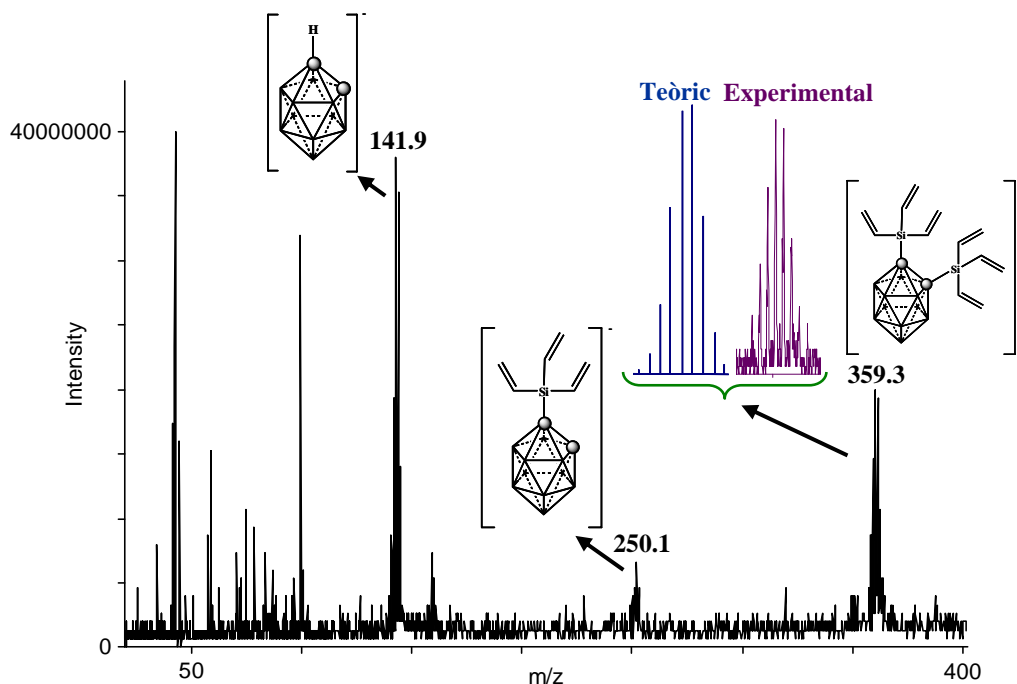


Figura 23. Espectre de MALDI-TOF del compost **10**.

▣ Difracció del Raigs X

S'han obtingut monocristalls adequats per la resolució de l'estructura cristal·lina dels compostos **10**, **11** i **12**, **Figures 24** i **25**. Tots tres s'han cristal·litzat mitjançant l'evaporació lenta d'una dissolució dels productes en Et_2O .

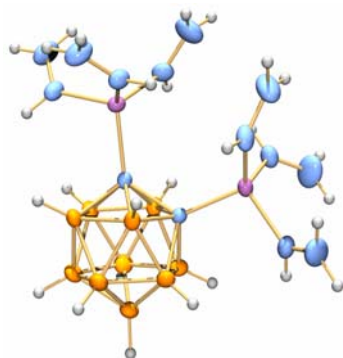


Figura 24. Estructura cristal·lina del compost **10**.

Les distàncies trobades pels diferents enllaços C_c-Si, Si-CH i C_c-B en les tres estructures cristal·lines són similars a les observades en els dendrímers de tipus carbosilà **1-3**. La distància C_c-C_c varia en funció del compost, sent 1.715 Å pel **10**, 1.674 pel **11** i 1.713 pel compost **12**. La diferència d'aquests valors es degut al volum dels substituents, ja que, l'enllaç C_c-C_c s'allarga per evitar impediments estèrics entre els dos grups, sent en els compostos **10** i **12** on es troba el valor més gran.

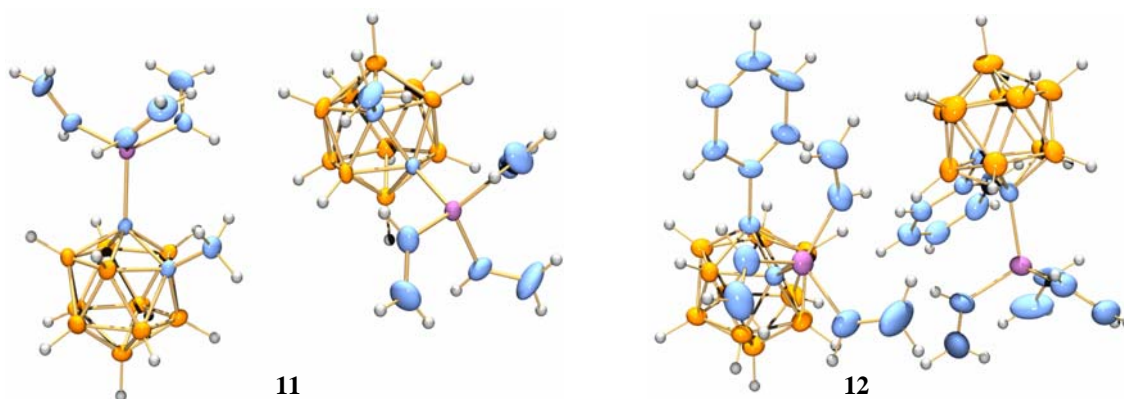


Figura 25. Estructures cristal·lines dels compostos **11** i **12**.

3.1.3. Preparació de dendrímers de tipus carbosilà amb clústers de carborà que contenen un espaiador entre el C_c i el Si_{dendrimer}.

Com s'ha vist a l'apartat **3.1.1**, el fet de tenir l'enllaç directe C_c-Si en els dendrímers dificulta la posterior modificació del clúster de carborà. Per poder eludir aquest enllaç s'han sintetitzat dendrímers de tipus carbosilà amb un intermedi entre aquests dos àtoms. Inicialment es va pensar en la interposició d'un grup -CH₂-, però es va observar com encara es trencava el dendrímer en presència d'un nucleòfil en el medi de reacció. En canvi, la utilització d'un propil com intermedi va permetre obtenir tota una família de nous compostos dendrimèrics de tipus carbosilà, que contenen diferents clústers de carborà a la perifèria. En aquest treball es presenten els resultats obtinguts tant en la síntesi dels dendrímers, com en la posterior reactivitat dels clústers incorporats. S'han preparat diferents generacions del dendrímer i variat el número de clústers a la perifèria, utilitzant diferents aproximacions sintètiques per aquesta finalitat. A la **Figura 26** es representa un esquema general de reacció de tots els compostos preparats per obtenir les diferents generacions dendrimèriques, que ha estat desenvolupat després al llarg de la discussió.

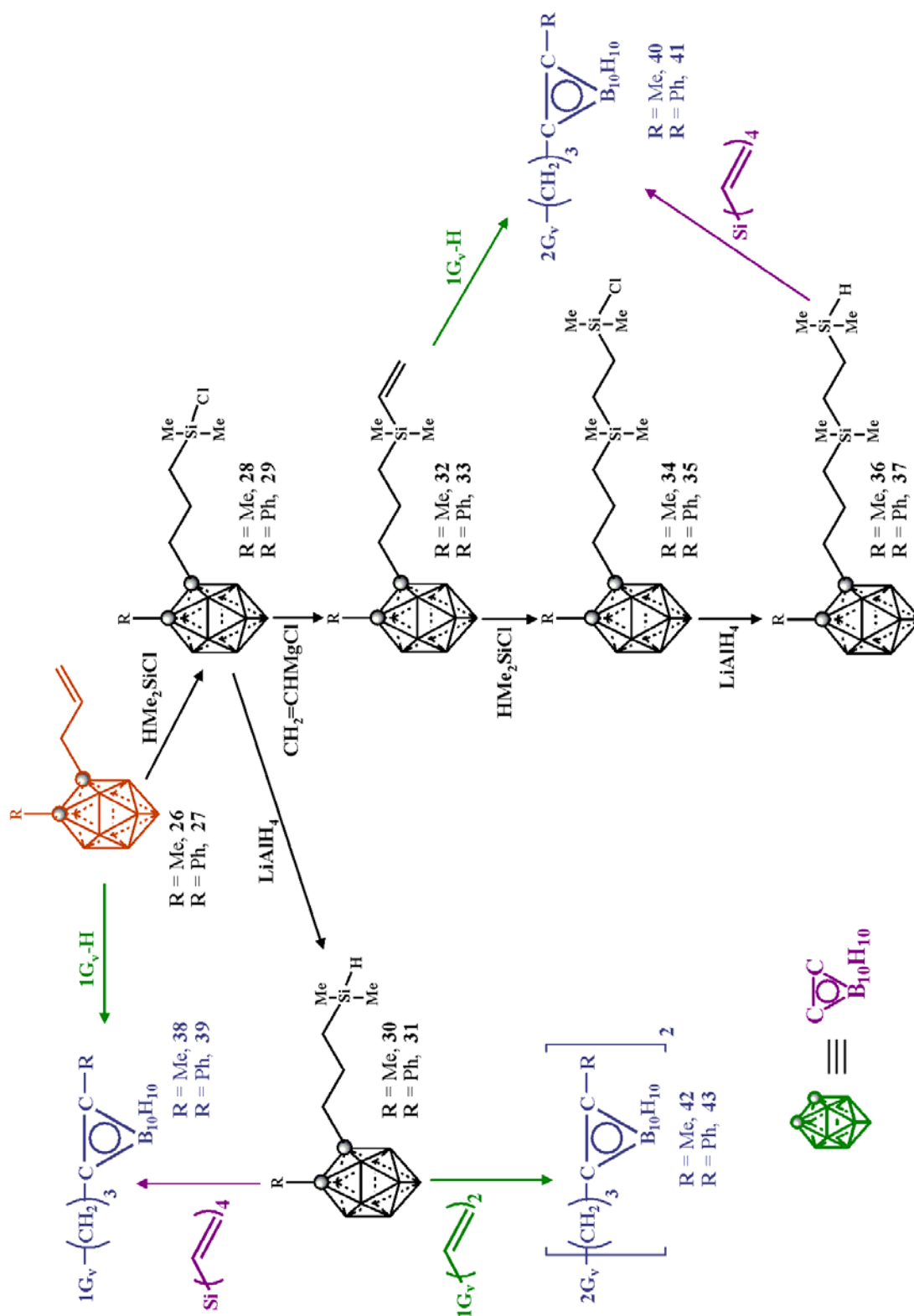


Figura 26. Esquema de síntesi dels compostos dendrímerics amb un propil com intermedi entre el C_c i l'àtom de Si.

El primer pas és la preparació de derivats de l'*o*-carborà que continguin una cadena al·lílica com substituent *exo*-clúster. Aprofitant l'acidesa dels H units als C_c, es fan reaccionar els carborans amb *n*-BuLi formant-se les corresponents sals de liti, que reaccionen posteriorment amb bromur d'al·lil, obtenint-se els compostos **26** i **27** amb rendiments del 88 i 82 %, respectivament, **Figura 27**.

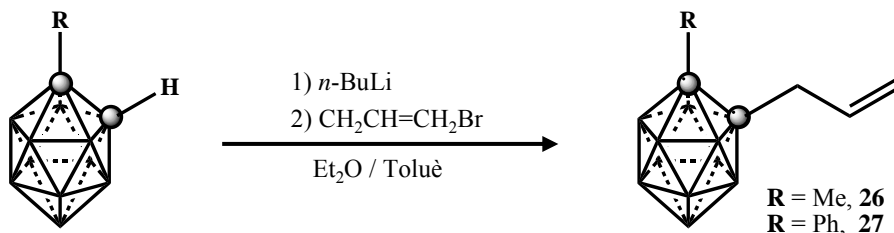


Figura 27. Esquema de síntesi dels compostos **26** i **27**.

La preparació de la primera generació dels compostos dendrimèrics s'ha realitzat emprant els dos mètodes de síntesi més coneguts en la química dels dendrims: el divergent i el convergent. El primer mètode consisteix en fer créixer el dendrímer carbosilà fins a la generació desitjada i funcionalitzar la perifèria del mateix amb clústers de carborà. Així, utilitzant la primera generació del dendrímer carbosilà amb grups Si-H, **1G_v-H**,^{5a} es realitza la reacció d'hidrosilització sobre els grups al·lílics dels compostos **26** i **27**, en presència del catalitzador de Karstedt, obtenint-se els corresponents dendrims **38** i **39** amb rendiments del 37 i 36 %, respectivament, **Figura 28A**. Pel compost **27** és necessari la utilització de THF per solubilitzar i tenir una barreja homogènia dels reactius, contràriament al compost **26**, que degut a la seva naturalesa oliosa fa que es tingui un bon contacte entre els reactius. La utilització del mètode convergent suposa sintetitzar uns derivats del carborà que continguin una funcionalitat Si-H, per poder realitzar a l'últim moment una hidrosililació sobre el nucli del dendrímer, el tetravinilsilà. Pel creixement dels dendrons, s'han sintetitzat els compostos **28** i **29** que contenen grups Si-Cl, mitjançant una reacció d'hidrosililació dels compostos **26** i **27**, respectivament, amb Me₂HSiCl i catalitzada amb platí, **Figura 28**. La reducció d'aquests amb LiAlH₄ permet obtenir els corresponents compostos **30** i **31** amb rendiments del 72 i 93 %, respectivament. Aquests compostos contenen grups Si-H que es fan reaccionar amb el tetravinilsilà a temperatura ambient, en presència del catalitzador de Karstedt i THF, obtenint-se de nou els dendrims **38** i **39**, amb rendiments de ≈ 99 %, **Figura 28B**.

La utilització del mètode convergent permet obtenir els dendrímers amb un alt rendiment, sense necessitat d'una purificació posterior i amb temps de reacció inferiors. La diferència entre els dos mètodes rau en la reactivitat de les olefines a hidrosililar, ja que, les olefines riques en electrons, ($\text{CH}=\text{CH}_2$), reaccionen més ràpidament que les que tenen deslocalització dels electrons al llarg de la cadena ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).^{12a} Igualment al mètode convergent es minimitzen els defectes estructurals, ja que, en cada pas només reacciona una unitat monomèrica, contràriament al divergent on han de reaccionar quatre grups reactius, Si-H.

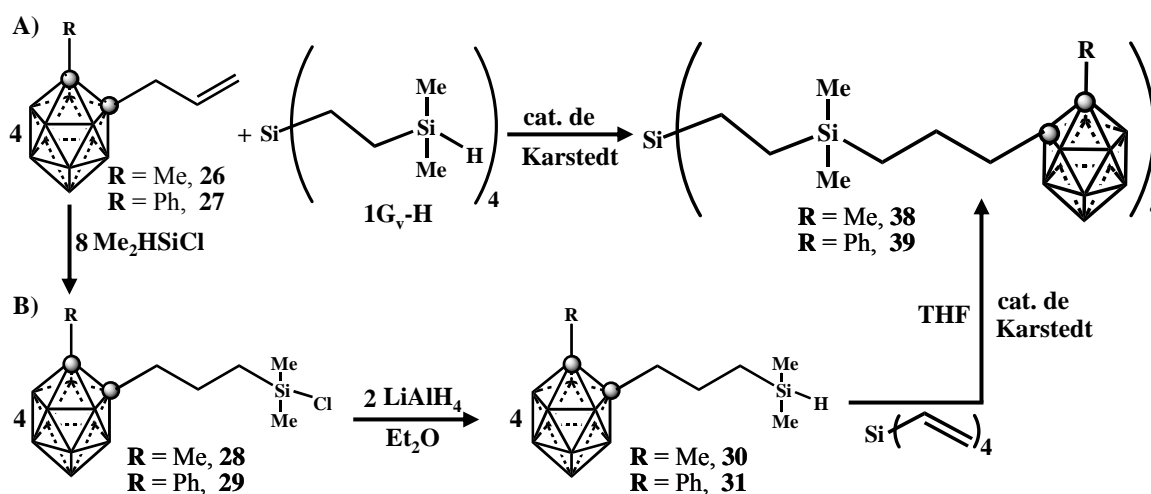


Figura 28. Esquema de síntesi dels compostos **38** i **39**: A) mètode divergent, B) mètode convergent.

La reactivitat demostrada pels compostos **30** i **31** difereix de l'observada prèviament en els compostos **7** i **8**, on es tenia l'enllaç directe $\text{C}_c\text{-Si}$, ja que, la hidrosililació sobre el tetravinilsilà es produeix en condicions més suaus, en presència de THF i utilitzant un catalitzador de Karstedt amb un percentatge de Pt més baix (2.1-2.4 % Pt). Aquest fet demostra que l'enllaç Si-H és més reactiu i no pateix l'efecte del clúster de carborà. Per corroborar aquest resultat, es van calcular les càrreges formals del compost **31**, i es van comparar les càrreges del Si^+ i del H^- amb el seu anàleg amb enllaç directe $\text{C}_c\text{-Si}$, compost **8**. Els resultats indiquen que el $\text{H}^{\delta-}$ del compost **31** presenta una càrrega NPA de -0.216, sent superior a la trobada pel compost **8**, de -0.189 i similar a la calculada pels organosilans convencionals (apartat **3.1.1**). Igualment tant la càrrega del $\text{Si}^{\delta+}$ com la del $\text{C}_c^{\delta-}$ es veuen afectades, observant que el silici és menys

electròfil. Aquest fet explicaria els bons resultats obtinguts per la reacció d'hidrosililació amb el compost **31**.

S'ha sintetitzat una segona generació de dendrímers mitjançant dos camins diferents. En un primer moment es va pensar en seguir el mateix esquema de síntesi divergent dels compostos **38** i **39**, fent reaccionar una segona generació, **2G_v-H**, amb la cadena al·lílica *exo*-clúster dels dendrons **26** i **27**. Però finalment, es va voler desenvolupar un nou camí sintètic, que consistís en una barreja dels mètodes divergent i convergent, fent créixer paral·lelament tant el dendrímer cabosilà com el dendró. Per aquest objectiu, en primer lloc es fa reaccionar els grups Si-Cl dels compostos **28** i **29** amb el magnesià vinílic corresponent, obtenint-se els compostos **32** i **33** amb rendiments del 78 i 91 %, respectivament (**Figura 29**). Aquests tenen com a punt reactiu una cadena vinílica, que es fa reaccionar amb **1G_v-H** per obtenir la segona generació del dendrímer carbosilà, funcionalitzat amb quatre clústers de carborà a la perifèria, **40** i **41**, amb rendiments del 45 i 40 %, respectivament, **Figura 29**. El segon camí escollit es basa en el mètode convergent, fent créixer els compostos **28** i **29**, mitjançant una seqüència repetitiva de varies etapes: una alquenilació amb reactius de Grignard per formar **32** i **33**, una hidrosililació d'alquens utilitzant el Me₂HSiCl per obtenir **34** i **35** i una reducció dels grups Si-Cl terminals a grups Si-H, per donar lloc als compostos **36** i **37**, **Figura 29**. Finalment, mitjançant una reacció d'hidrosililació dels dendrons **36** i **37** sobre el tetravinilsilà, s'obtenen de nou els dendrímers de segona generació, **40** i **41**, amb rendiments del 61 i 58 %, respectivament, **Figura 29**. Com en el cas de la primera generació, **38** i **39**, utilitzant el mètode convergent s'obtenen els compostos dendrímèrics de segona generació amb més rendiment alhora que també més purs.

Fins ara tots els dendrímers que s'han sintetitzat o funcionalitzat tenien quatre clústers de carborà a la perifèria independentment de la generació. Per augmentar el número de clústers de carborà a la perifèria, s'ha començat a preparar una segona generació que conté el doble de carborans que els compostos **40** i **41**. Per aquest objectiu, s'ha fet una hidrosililació de la primera generació d'un dendrímer carbosilà que conté dos grups vinil per cada branca, **1G_v-(CH=CH₂)₂**,^{5c} amb els compostos **30** i **31** en presència de toluè i catalitzador de Karstedt, obtenint-se els dendrímers **42** i **43** amb rendiments del 58 i 60 %, respectivament, **Figura 30**. La purificació amb èter de petroli o hexà ha permès obtenir aquests dendrímers purs.

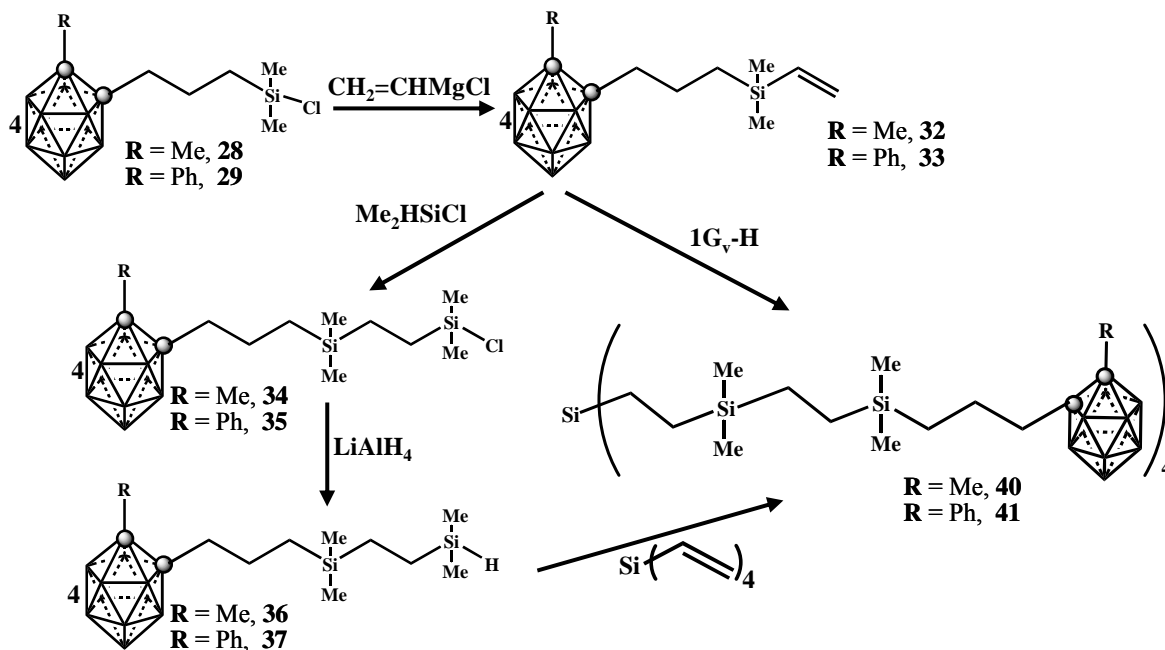


Figura 29. Esquema de síntesi de la segona generació dels dendrímers 40 i 41.

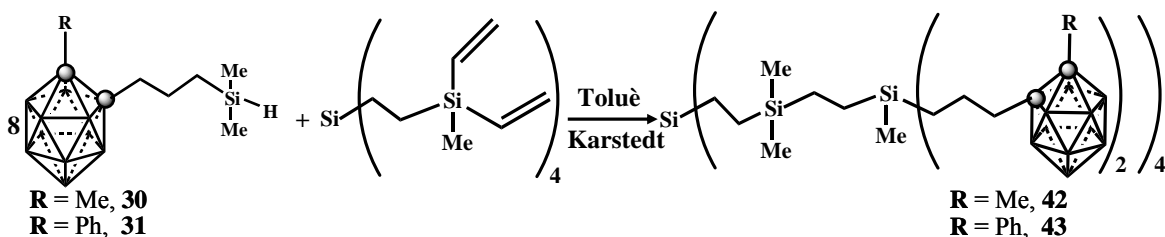


Figura 30. Esquema de síntesi dels dendrímers 42 i 43.

3.1.3.1. Reactivitat dels carborans incorporats als dendrímers carbosilà

En aquest treball s'ha iniciat l'estudi de la reactivitat dels dendrímers de tipus carbosilà que contenen un espaiador entre el C_c i l'àtom de Si del dendrímer. En aquest sentit, s'ha estudiat la reactivitat de la primera generació dels dendrímers, **38** i **39**, davant nucleòfils, ja que, la possibilitat d'utilitzar aquesta reacció en aquests dendrímers obriria un camí important per la síntesi de nous metal·ladendrímers de tipus carbosilà.⁴³

La reacció dels compostos **38** i **39** amb l'ió etòxid, format a partir d'una solució de KOH en EtOH, a reflux i en la proporció 5:1 (EtO^- : clúster), va permetre obtenir dendrímers polianiónics que tenen els clústers de carborà degradats en forma *nido*, **44** i **45**, **Figura 31**. Aquests dendrímers s'han precipitat com a sal de tetrametilamoni i s'observa que es manté l'estructura dendrimerica intacte.

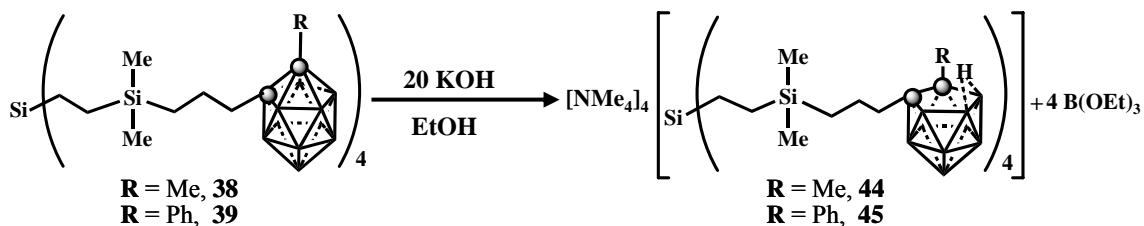


Figura 31. Esquema de preparació dels dendrímers polianiónics **44** i **45**.

Vist que la reacció de degradació o decapitació del clúster ha funcionat utilitzant un nucleòfil fort, com és l'ió etòxid, i que s'ha mantingut l'estructura dendrimerica, s'obre ara el camí per fer reaccionar aquests dendrímers amb metalls, obtenint-se els corresponents metal·ladendrímers i poder estudiar la seva aplicabilitat com catalitzadors en aquelles reaccions en les quals els metal·lacarborans han demostrat ser eficients.^{2a-c, 44}

Els compostos **26-45** s'han caracteritzat mitjançant IR, ressonància magnètica nuclear de ^1H , ^{11}B , ^{13}C i ^{29}Si ,⁴⁵ espectrometria de masses i als casos que ha estat possible per difracció de raigs X. A continuació es comentaran els aspectes més rellevants de la caracterització realitzada.

▣ ^1H -RMN

Els espectres de ^1H -RMN i $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN han permès fer un seguiment de les diferents reaccions, estudiant l'evolució dels diferents grups reactius (Si-H , $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$), tant dels dendrons com dels dendrímers. Alhora, en augmentar la generació del dendrímer i/o el número de clústers de carborà a la perifèria, l'assignació dels diferents protons de l'estructura dendrimerica és complicada, degut al solapament dels senyals i l'amplada dels pics, **Figura 32**.

S'observa que, un cop formada la primera generació del dendrímer, es té sempre el mateix patró de ^1H -RMN; entre 0.56-0.40 ppm ($\text{R} = \text{Me}$) i 0.36-0.25 ppm ($\text{R} = \text{Ph}$), apareixen tots els CH_2 que formen l'estructura dendrimerica, excepte els dos units directament al clúster que pateixen l'efecte electroattractiu d'aquest i surten a camp més baix. En fer la degradació dels clústers de carborà, els $\text{C}_c\text{-CH}_2$ del dendrímer, $\text{C}_c\text{-CH}_3$ del compost **44** i els $\text{C}_c\text{-C}_6\text{H}_5$ del compost **45**, es desplacen a camp més alt degut al caràcter electrodonador dels clústers *nido* formats, contràriament a la resta de protons del dendrímer que resten quasi inalterats.

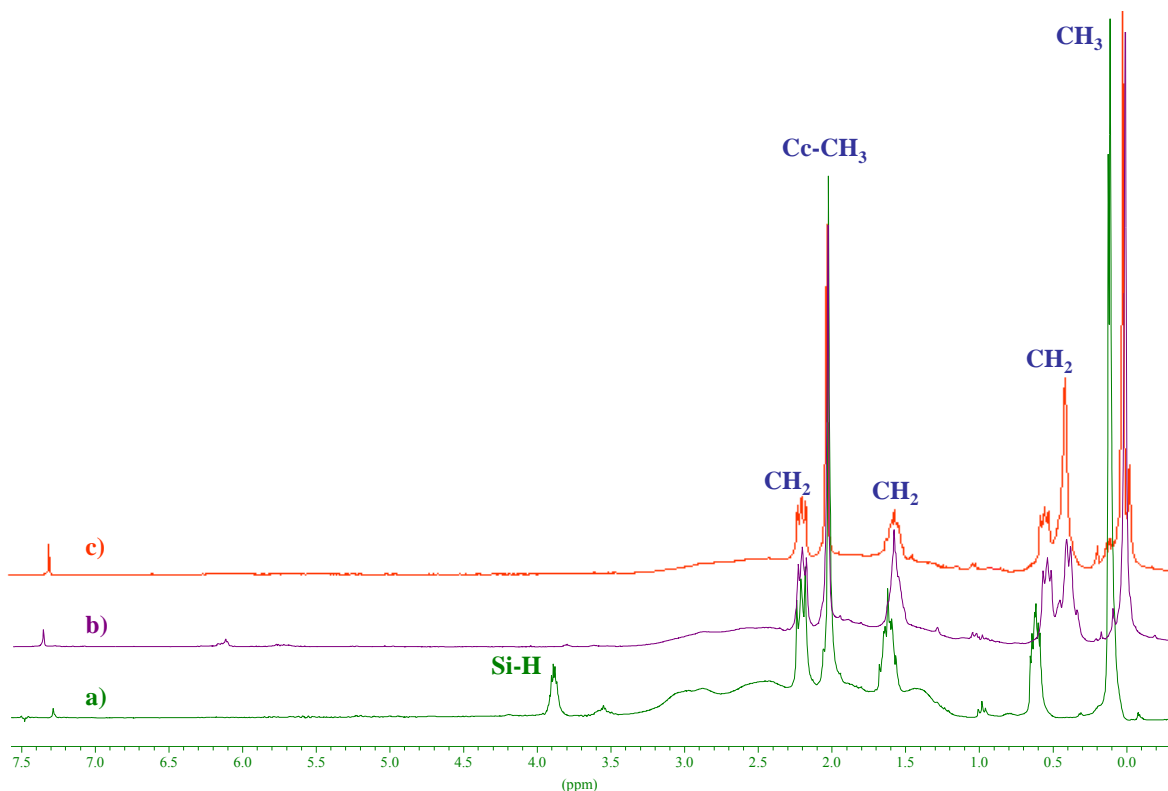


Figura 32. Espectre de ^1H -RMN dels compostos: a) **30**, b) **38** i c) **42**.

Finalment, a l'espectre de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN dels compostos **44** i **45**, s'observa un pic ample centrat a -2.57 i -2.13 ppm, respectivament, que correspon al H pontal situat sobre la cara oberta del clúster *nido*, confirmant també que s'ha produït la degradació dels clústers *closo* dels dendrímers.

▣ ^{11}B -RMN

Com s'ha vist en els compostos presentats anteriorment que contenen l'enllaç directe C_c-Si, els espectres de ^{11}B -RMN s'havien utilitzat per fer el seguiment de la reacció, per exemple pels dendrímers **1-6**, ja que, un cop format el producte final, aquest presenta un patró d'intensitats diferent als clústers de carborà de partida. En canvi, pels compostos **26-43** descrits en aquest apartat això no ha estat possible, ja que, els dendrons **26-37** i els dendrímers **38-43** presenten el mateix patró, tant en amplitud com en intensitats, en funció del substituent *exo*-clúster, Me o Ph. En el cas de R = Me, el patró d'intensitats és de 1:1:8, excepte pels composts **26** i **30** on es pot proposar un patró de 1:1:3:5; en canvi, per R = Ph, en tots els casos es té un patró de 2:8. Cal dir, que pels dendrímers aquestes intensitats són relatives, ja que, són les corresponents a una branca

i s'haurien de multiplicar per quatre als compostos **38-41** i per vuit als compostos **42** i **43**. Igualment, degut al gran solapament dels senyals no s'ha pogut assignar els pics de l'espectre a cadascun dels àtoms de bor del clúster. En el cas de la degradació dels clúster *closo* a *nido*, els espectres de ^{11}B -RMN sí permeten fer el seguiment de la reacció, ja que, hi ha un canvi molt acurat de l'espectre, en amplada i en intensitats, **Figura 33**. Els espectres de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN dels compostos **44** i **45** estan compresos entre -6.1 i -35.7 ppm, indicant per la seva amplada que es tracten de clústers *nido*. A més a més, a l'espectre del cru de reacció, previ tractament amb la dissolució aquosa de $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$, apareix un pic extra a 7.5 ppm, que correspon al vèrtex eliminat del clúster en forma de $\text{B}(\text{OEt})_3$.

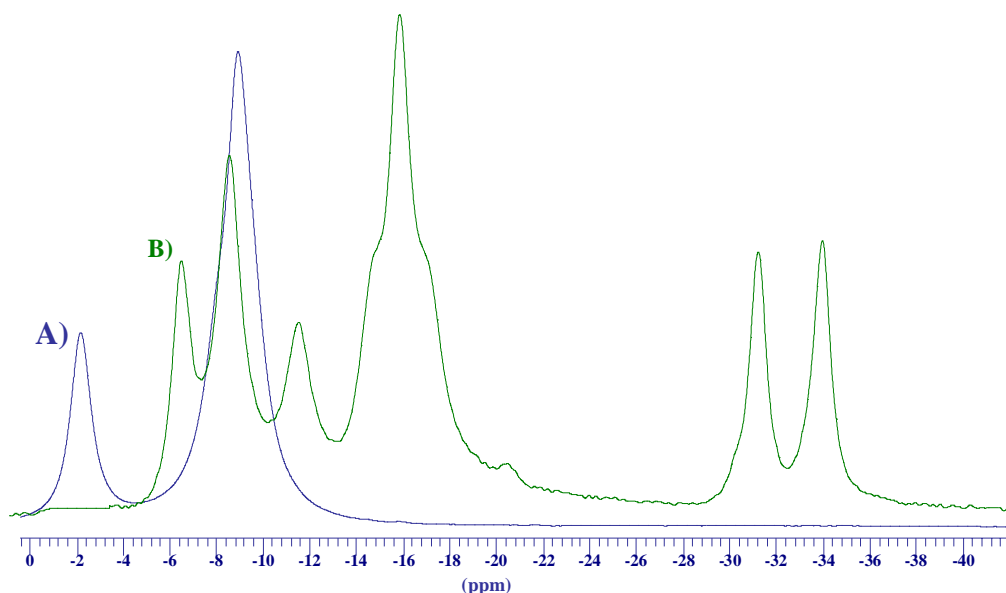


Figura 33. Espectres de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN dels compostos: a) **39** i b) **45**.

▣ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN

Els espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN han estat molt útils alhora de fer el seguiment de les reaccions i poder valorar la puresa dels productes obtinguts, amb l'avantatge de que no hi ha tant solapament de senyals.⁴⁶ Igualment, els espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN segueixen la mateixa pauta que els de ^1H -RMN, ja que, la posició dels àtoms de C més propers al clúster es mantenen constants, excepte en els compostos degradats **44** i **45** on es torna a observar l'efecte electrodonador del clúster *nido*, desplaçant els senyals a camp més alt.

▣ ²⁹Si-RMN

A la **Taula 5** es recullen, a mode d'exemple, els desplaçaments químics dels diferents àtoms de Si dels dendrímers que deriven del Ph-*o*-carborà (**3**, **6**, **39**, **43** i **45**), per poder estudiar l'efecte de tenir o no la cadena alquíllica entre l'àtom de C_c i el Si. S'observa que el desplaçament corresponent al Si(1), és a dir, el Si_{nucli}, només varia molt en el cas del compost **6**, on es té un propil entre aquest silici i els de la perifèria, alhora que pel compost **3** la variació ve donada per l'efecte electroatraient del clúster. En el cas dels àtoms de silici perifèrics; Si(2) pels compostos **39** i **45**, i Si(3) pel compost **43**, s'observa el mateix desplaçament, tant si es té un clúster *closo* (electroatraient), **39** i **43**, com un *nido* (electrodonador), **45**. Aquests àtoms de Si es troben desplaçats a camp alt si es compara amb els del compostos **3** i **6**, indicant que la cadena alquíllica evita que els àtoms de Si percebin l'efecte dels diferents clústers situats a la perifèria.

Compost	Si(1)	Si(2)	Si(3)
3	10.6	10.3	-----
6	0.5	9.0	-----
39	9.0	3.3	
43	8.9	5.0	3.3
45	8.5	3.0	-----

Taula 5. Desplaçaments químics (δ , ppm) dels àtoms de silici dels compostos **3**, **6**, **39**, **43** i **45**.

▣ Espectrometria de Masses

La caracterització mitjançant espectrometria de masses s'ha fet utilitzant la tècnica de MALDI-TOF sense matriu pel compost **38**, on el pic molecular (m/z) correspon a $[M-1]^+$. Per la resta dels compostos no s'ha pogut utilitzar aquesta tècnica, ja sigui amb matriu com sense, ja que, no s'ha observat el pic molecular i sí molta fragmentació. Les matrius utilitzades han estat varies, com el DHB (àcid 2,5-dihidroxybenzoic) o el ditranol (1,8,9-antracetriol), sense èxit en cap cas. Per aquest motiu, s'ha decantat per la utilització de la tècnica d'electrosprai (ESI), que ja havia donat bons resultats als dendrímers **1-6** i als dendrons **22-25**.

▣ Difracció de Raigs X

S'han obtingut monocristalls dels compostos **26** i **27** a partir d'una solució en Et₂O, adequats per la resolució de la seva estructura cristal·lina mitjançant difracció de raigs X, com es mostra a la **Figura 34**. Tots els intents realitzats per cristal·litzar els compostos dendrimèrics no han estat fructífers. La seva naturalesa oliosa juntament amb la flexibilitat de les cadenes alquílques del dendrímer fa que sigui difícil aquesta cristal·lització. El en cas del composts **27**, a l'estructura cristal·lina s'observa que la cadena al·lilica presenta una gran deslocalització contràriament al compost **26**.

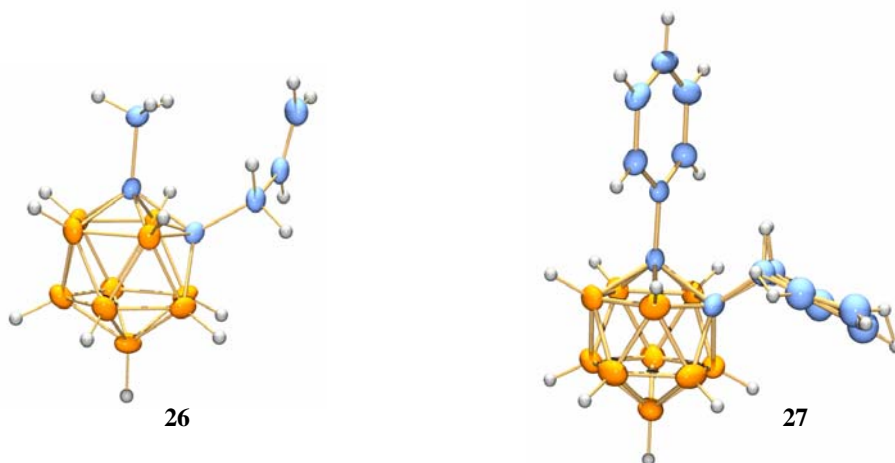


Figura 34. Estructures cristal·lines dels compostos **26** i **27**.

3.1.4. Preparació de dímers de tipus siloxà i silsesquioxans amb clústers de carborà i un espaiador entre el C_c i el Si.

Els dendrímers de tipus siloxà (enllaços Si-O), juntament amb els ja comentats de tipus carbosilà (enllaços Si-C), han suscitat un gran interès dins de la química d'aquest tipus de macromolècules, degut principalment a la gran versatilitat que ofereixen les silicones, polímers basats en Si per excel·lència. Dins d'aquests dendrímers siloxà, els silsesquioxans, també coneguts com “polyhedral oligomeric soluble silsesquioxans” (POSS), han estat uns dels més utilitzats com nuclis d'estructures dendrimèriques. Aquests presenten una estructura polièdrica amb els àtoms de silici situats als vèrtexs i els àtoms d'oxigen entre ells, i amb fórmula general (R-SiO_{1.5})_n (n = qualsevol número). Existeixen diferents estratègies alhora de funcionalitzar aquest tipus de dendrímers com s'ha comentat a la introducció, mitjançant reaccions d'hidrosililació,⁴⁷ d'acoblaments

utilitzant reactius de Grignard,⁴⁸ o la preparació *in situ* dels silsesquioxans funcionalitzats utilitzant la hidròlisi i condensació de derivats trialcoxisilans (R-Si(OEt)₃)⁴⁹ o triclorosilans (R-SiCl₃).⁵⁰

A la literatura existeix un únic exemple on s'incorpora el clúster de carborà a la perifèria d'un octalsilsesquioxà (T₈, poliedre de vuit vèrtexs), mitjançant una hidrosililació del corresponent silsesquioxà amb grups Si-O-(Me)₂SiH als vèrtexs i un derivat al·lílic del clúster.^{47f} Vista la possibilitat de tenir aquests silsesquioxans funcionalitzats amb un gran número de clústers de carborà, en aquest treball s'ha iniciat l'estudi de la utilització de derivats trialcoxisilà i triclorosilà del clúster de carborà, per obtenir els corresponents POSS en un únic pas mitjançant la seva hidròlisi-condensació. Aquests derivats del carborà han de contenir només un grup -Si(OEt)₃ o -SiCl₃ per clúster, ja que, la presència de més grups fa que aquests condensin obtenint polisilsesquioxans insolubles anomenats "Gels",⁵¹ i que seran objecte d'estudi en el proper apartat de materials híbrids.

3.1.4.1. Preparació de dímers de tipus siloxà

Abans d'utilitzar derivats triclorosilà per preparar silsesquioxans mitjançant hidròlisi-condensació, s'ha provat la reactivitat de l'enllaç Si-Cl, i el comportament del clúster sota aquestes condicions d'hidròlisi, preparant en primer lloc dímers amb un grup Si-O-Si. Per això, es va realitzar la condensació del grup Si-Cl dels compostos **28** i **29** per donar lloc a l'enllaç Si-O-Si, i formar els dímers **46** i **47**, respectivament. Aquesta condensació s'ha dut a terme mitjançant dos mètodes diferents en funció de la font d'oxigen utilitzada: hidrolític amb H₂O i no hidrolític amb DMSO, **Figura 35**.^{50a}

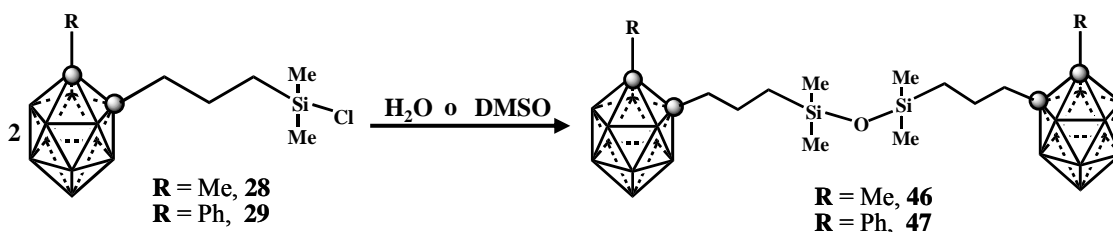


Figura 35. Esquema de síntesi dels dímers **46** i **47**.

Els dos mètodes proporcionen el dímer esperat però amb rendiments diferents, sent en cas de l'hidrolític del 72 i 81 %, respectivament. La utilització del DMSO proporciona rendiments del 40 % per tots dos compostos, **46** i **47**. En aquest cas, el fet

de tenir un únic grup Si-Cl fa que qualsevol mètode de condensació doni lloc a la formació del compost dimèric. En canvi, quan es treballa amb derivats que contenen més d'un Si-Cl, com R_2SiCl_2 o $RSiCl_3$, es poden obtenir diferents tipus de siloxà d'un mateix precursor. Així per exemple en el cas dels R_2SiCl_2 la formació dels cicles D_n , utilitzant el mètode hidrolític, va acompanyada de la formació d'una gran quantitat de siloxans lineals, situació que s'evita utilitzant el DMSO com a font d'oxigen.⁵² En el cas dels $RSiCl_3$ la hidròlisi aquosa fa que s'obtinguin majoritàriament resines i una gran varietat d'estructures polièdriques (caixes) obertes i tancades. En canvi, la utilització del DMSO ha permès obtenir silsesquioxans de forma específica, en concret hexasilsesquioxans (prisma triangular, T_6), tot i no ésser el políedre més estable.^{50b}

3.1.4.2. Preparació de silsesquioxans amb clústers de carborà

A) Preparació de silsesquioxans a partir de triclorosilans.

En aquest cas s'ha explorat la utilització de DMSO amb derivats triclorosilans del Me-*o*-carborà i del Ph-*o*-carborà, donat que aquest reactiu ha permès obtenir silsesquioxans de forma específica, contràriament al mètode hidrolític que pot donar barreges i fins i tot resines.^{50b} La síntesi d'aquests precursors s'ha dut a terme mitjançant una reacció d'hidrosililació dels compostos **26** i **27** amb excés de $HSiCl_3$, en presència del catalitzador de Karstedt, obtenint-se els corresponents derivats clorosilans **48** i **49**, **Figura 36**.

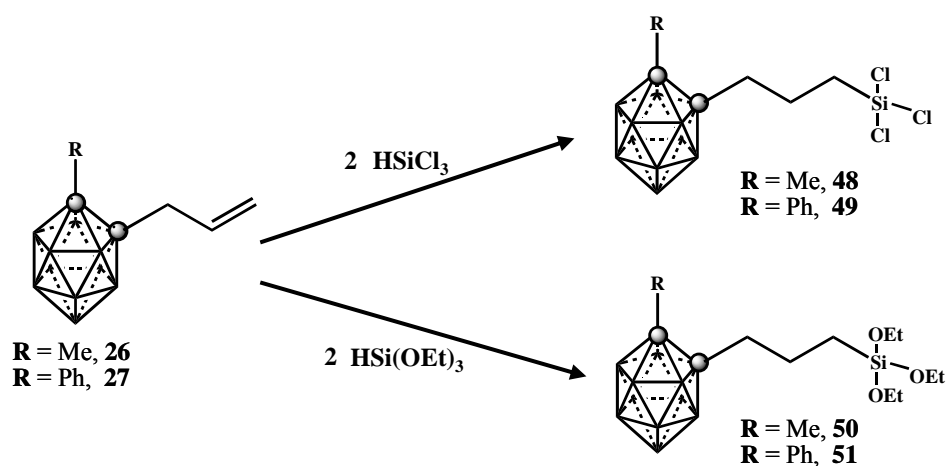


Figura 36. Esquema de síntesi dels compostos **48**, **49**, **50** i **51**.

La síntesi dels POSS a partir dels clorosilans s'ha dut a terme en CHCl_3 a temperatura ambient, utilitzant DMSO en relació (2:1) o (3:1) respecte el derivat triclorosilà, **48** i **49**, en constant agitació durant 24 hores. Passat aquest temps el cru de la reacció s'hidrolitza amb força H_2O , per obtenir finalment els T_8 , **52** i **53**, amb rendiments del 23 i 21 % respectivament, **Figura 37A**.

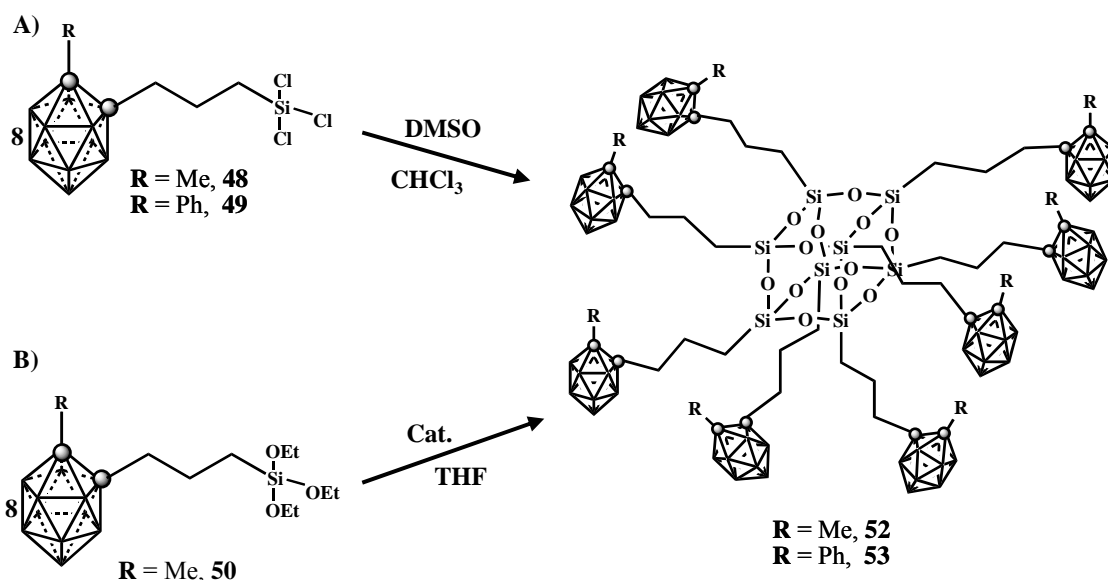


Figura 37. Esquema de síntesi dels octasilsesquioxans (T_8) **52** i **53**.

B) Preparació de silsesquioxans a partir de trietoxisilans.

Paral·lelament s'ha estudiat la síntesi de POSS utilitzant derivats trietoxisilans dels carborans prèviament dits. Aquests últims es preparen per hidrosililació dels compostos **26** i **27** amb un excés de $\text{HSi}(\text{OEt})_3$, **Figura 36**. Així, els compostos **50** i **51** s'obtenen amb un 99 % de rendiment en tots els casos i sense observar cap traça de α -hidrosililació. En el cas dels derivats trietoxisilans els POSS es preparen utilitzant el mètode hidrolític, però amb l'afegit de necessitar un catalitzador com pot ésser l' HCl , NaOH o TBAF. A més, es coneix que el rendiment dels silsesquioxans obtinguts mitjançant aquest mètode depèn de la quantitat d'aigua, el temps de reacció, el catalitzador i els dissolvents utilitzats. Per aquest motiu, s'han estudiat diferents condicions de reacció pel compost **50**: TBAF o NaOH com catalitzadors; CHCl_3 , acetona o THF com dissolvents i variació de la proporció de H_2O , **Figura 37B**. S'observa que la utilització de TBAF al 1% o NaOH al 1.5 %, THF (1M) i 1.5 equivalents d' H_2O i temps de reacció elevats, 133-180 dies, permet obtenir el T_8 , **52**,

amb rendiments del 70 % i 55 %, **Figura 37B**. Si s'augmenta la quantitat de TBAF per tenir temps de reacció inferiors o augmentar el rendiment, s'obté la degradació del clúster i no el compost silsesquioxà desitjat.

La possibilitat d'obtenir "*in situ*" els silsesquioxans funcionalitzats amb clústers de carborà com s'ha comentat, obre el camí per l'obtenció de dendrímers de diferents generacions que continguin els silsesquioxans com nucli i els clústers de carborà a la perifèria.

3.1.4.3. Reactivitat dels carborans incorporats als dímers de tipus siloxà i silsesquioxans

Com als dendrímers de tipus carbosilà que contenen un intermedi entre l'àtom del C_c i el Si, en aquest treball s'ha iniciat l'estudi de la reactivitat davant nuclèofils dels dímers i silsesquioxans T₈ preparats.

La degradació dels dímers s'ha dut a terme utilitzant diferents nuclèofils, i ha servit com estudi previ per la posterior degradació dels T₈. Inicialment es va utilitzar piperidina en EtOH a reflux, per la formació lenta de l'ió etòxid i comprovar la resistència de l'enllaç Si-O-Si, obtenint-se el compost **54**, **Figura 38**. Vist que l'enllaç Si-O-Si es mantenia intacte amb l'ió etòxid, es va passar a provar la mateixa degradació amb KOH en EtOH. Aquest mètode és més ràpid i més fàcil alhora de purificar el producte final, obtenint-se de nou els dímers degradats, **54-55**, i mantenint-se l'enllaç Si-O-Si intacte.

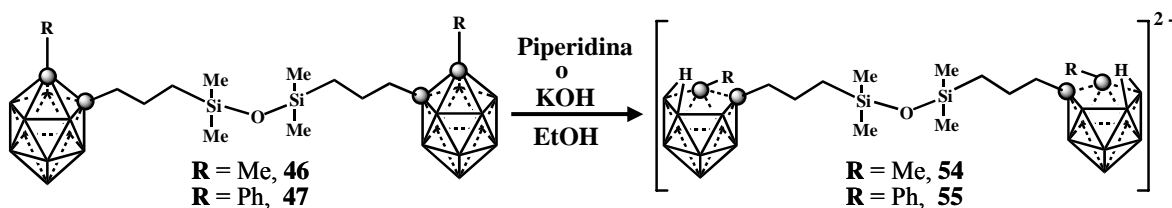


Figura 38. Esquema de degradació per obtenir els dímers **54** i **55**.

Vist els resultats obtinguts amb dímers, es va passar a realitzar la degradació de l'octasilsesquioxà (T₈) **52** utilitzant l'ió etòxid com nuclèofil, amb KOH en EtOH i reflux durant 6 hores. Passat aquest temps s'obté el T₈ **56**, aïllat com a sal de tetrametilamoni, **Figura 39**.

Els compostos **46-56** s'han caracteritzat mitjançant IR, ressonància magnètica nuclear de ^1H , ^{11}B , ^{13}C i ^{29}Si , espectrometria de masses i en els casos que ha estat possible per difracció de raigs X. En el cas dels compostos **52**, **53** i **56** la caracterització ha resultat molt difícil com es comentarà a continuació.

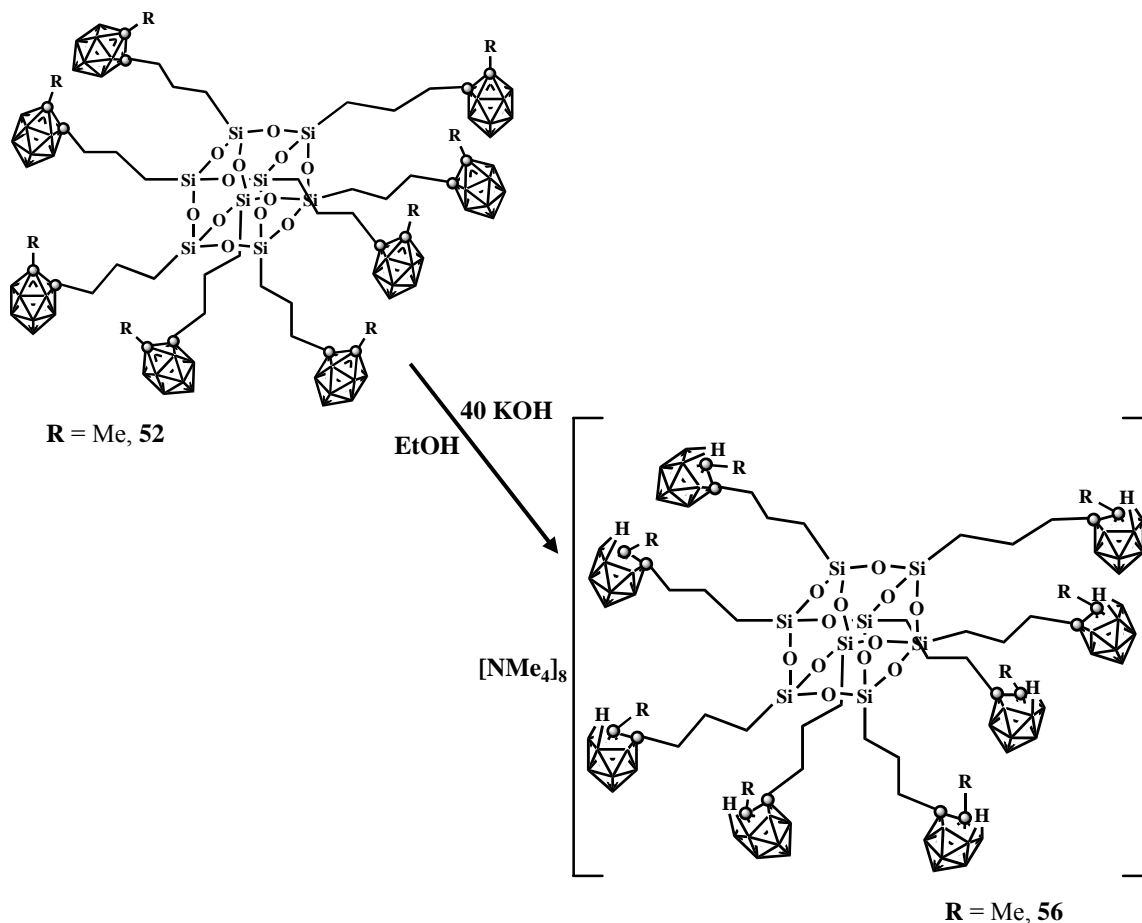


Figura 39. Esquema de degradació del T₈ **52** per obtenir el corresponent T₈ **56**.

▣ Espectroscòpia d'infraroig (IR)

L'espectre d'IR dels compostos dimèrics i dels octasilsesquioxans a més de les bandes corresponents a $\nu(\text{C-H})$ i $\nu(\text{B-H})$ presenten una banda molt intensa a $1076\text{-}1119\text{ cm}^{-1}$ assignada a $\nu(\text{Si-O-Si})$ que indica la formació d'aquest enllaç.

▣ ^1H -RMN

Els espectres de ^1H -RMN dels compostos **46-51** i els dels dímers degradats **54** i **55** permeten assignar tots els protons presents a les molècules observant els diferents acoplements dels mateixos. En canvi, els silsesquioxans **52** i **53** amb clústers *closo* i el

56 amb clústers *nido* presenten pics molt amples i característics d'aquest tipus de compostos, ja que, totes les branques de la caixa són iguals i es té un gran número de protons per senyal. El fet de no observar cap banda ample a aproximadament 7-8 ppm, que correspondria a grups Si-OH, indica que les caixes es troben totalment tancades.⁵³ No es pot distingir però quin tipus de POSS, T₆, T₈, etc. es té, ja que, tots presenten un espectre de ¹H-RMN molt semblant.

■ ¹¹B-RMN

Com als dendrímers amb l'intermedi alquílic entre el C_c i el Si, els espectres de ¹¹B-RMN presenten un gran solapament dels senyals corresponents als diferents bors del clúster. Pels sislesquioxans **52** i **53** aquest solapament es veu aguditzat per l'augment de l'amplada dels pics, com s'ha observat també al ¹H-RMN, **Figura 40A**. Els espectres de ¹¹B-RMN dels dímers, **54**, **55** i del silsesquioxà **56**, indiquen que es tenen tots els clústers degradats en forma *nido* degut a que no s'observen pics corresponents al clúster *closo*, **Figura 40B**

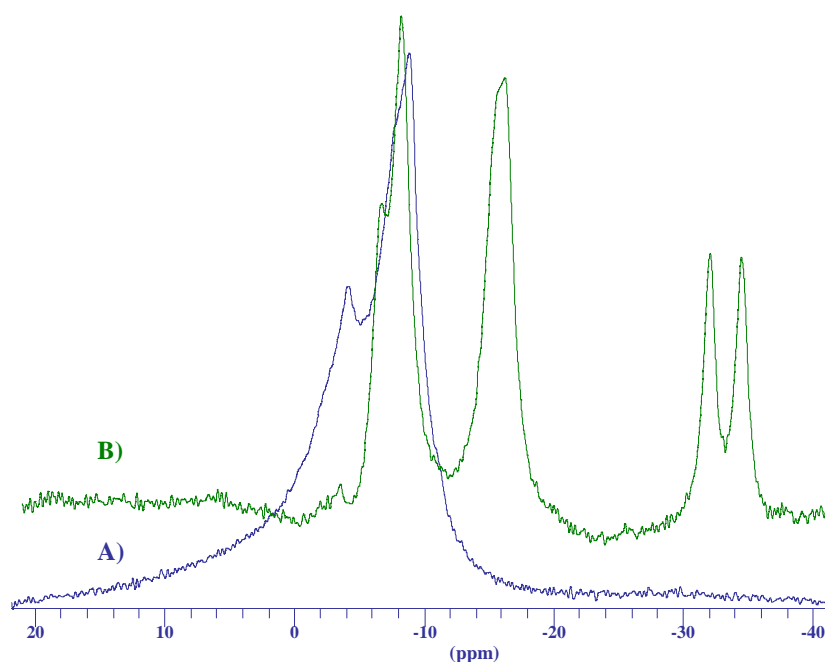


Figura 40. Espectres de ¹¹B-RMN dels compostos: A) **52** i B) **56**.

■ ²⁹Si{¹H}-RMN

El ²⁹Si{¹H}-RMN ha demostrat ésser fonamental en la caracterització dels silsesquioxans, per poder distingir els diferents tipus de POSS, ja que, la posició del pic corresponent als àtoms del Si situats als vèrtexs varia en funció de la caixa o políedre

obtingut.^{54,50b} Un T₈ apareix aproximadament a -66 ppm i els T₆ entre -54 i -57 ppm ($\delta T_6 = 0.82 \times \delta T_8$). Les posicions dels silsesquioxans T₁₀ i T₁₂ es poden relacionar amb les dels T₈ mitjançant les fórmules, $\delta T_{10} = 1.028 \times \delta T_8$ i $\delta T_{12} = 1.064 \times \delta T_8$, respectivament. En el cas dels silsesquioxans **52** i **53** els espectres de ²⁹Si{¹H}-RMN en solució no ha tingut gaire èxit, malgrat haver fet canvis en el temps de relaxació, temperatura (baixa i alta), dissolvents deuterats i mètode d'adquisició, observant només un petit pic a -69.9 ppm, que correspondria a un T₈. La realització de l'espectre bidimensional HETEROCOSY ¹H-RMN-²⁹Si{¹H}-RMN, veient els Si a través del protó que té una abundància del 100 %, mostra de nou un pic a \approx -67 ppm. Finalment, l'enregistrament dels espectres en estat sòlid, ²⁹Si CP MAS RMN, va permetre confirmar l'obtenció dels T₈, **52** i **53**, en observar un pic a -66.1 ppm.

▣ Espectrometria de Masses

S'han utilitzat dos tècniques d'espectrometria de masses per la caracterització dels T₈: MALDI-TOF i ESI. Cal indicar, que existeixen varies publicacions actuals en la literatura d'aquest tipus de compostos, exclusivament dedicades a la caracterització dels silsesquioxans mitjançant MALDI-TOF, la qual cosa indica el seu interès i dificultat.⁵⁵ En el cas dels compostos **52** i **53** s'ha provat diferents matrius com el DHB, el ditranol, el 3,5-dimetoxi-4-hidroxiciànic, l'àcid 2-(4-hidroxifenilazo)benzoic, l'àcid nicotínic i l'àcid α -ciano-4-hidroxicinàmic; diferents dissolvents (THF, EtOH); diferents relacions molars (mostra:matriu), etc. Respecte l'ESI les proves realitzades tampoc han estat fructíferes. Malgrat això, no ha estat possible obtenir la informació desitjada pel MALDI-TOF, i es continua treballant en aquest sentit.

▣ Difracció de Raigs X

El dímer **46** s'ha cristal·litzat per difusió de vapors d'hexà cap una solució del compost en cloroform, obtenint monocristalls adequats per la resolució de la seva estructura cristal·lina mitjançant difracció de raigs X, **Figura 41**.

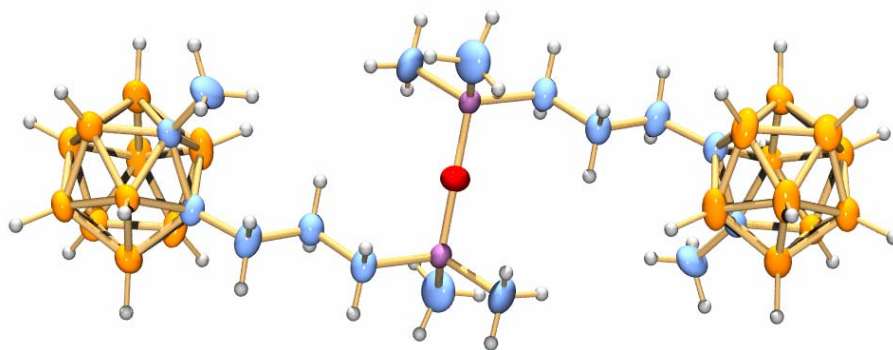


Figura 41. Estructura cristal·lina del dímer **46**.

S'observa que les dues caixes es troben girades, probablement degut a la repulsió o impediment estèric entre les dues caixes de carborà.

Respecte als silsesquioxans, **52** i **53**, tots els intents realitzats fins al moment per obtenir un monocristall, apte per la seva resolució, no han tingut èxit.

3.2. INTEGRACIÓ DE CLÚSTERS DE BOR EN MATERIALS HÍBRIDS BASATS EN SILICI.

En aquest treball s'ha dut a terme la preparació, via hidròlisi-policondensació o procés sol-gel, de materials híbrids basats en silici que contenen el clúster d'*o*-carborà. S'ha estudiat l'estructura i propietats finals dels materials obtinguts en terme de porositat, nivell de condensació i estabilitat tèrmica. La preparació d'aquests materials s'ha realitzat utilitzant dos tipus de precursors diferents: derivats triclorosilans⁵⁶ i derivats trietoxisilans.⁵⁷ En tots dos casos el número de grups triclorosilà o trietoxisilà presents en el precursor és dos o més, condició necessària per obtenir el gel com una xarxa tridimensional polimèrica i no oligòmers polièdrics solubles (POSS), com s'ha comentat anteriorment a l'apartat dels dendrímes de tipus siloxà.^{51b}

3.2.1 Preparació i caracterització de materials híbrids funcionalitzats amb clústers de carborà a partir de derivats triclorosilà.

El primer camí sintètic escollit comporta la preparació de precursors derivats de l'*o*-carborà que continguin grups $-\text{SiCl}_3$ polimeritzables.⁵⁸ Aprofitant l'acidesa dels C-H, es prepara la sal diluïda del clúster, que es fa reaccionar amb la quantitat estequiomètrica de $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Br}$, obtenint-se el compost **1** amb un 97 % de rendiment. Aquest compost presenta dos grups al·lílics sobre els quals es realitza la reacció d'hidrosililació amb HSiCl_3 en presència del catalitzador de Karstedt, obtenint-se el compost **2** amb un 99 % de rendiment, **Figura 1**.

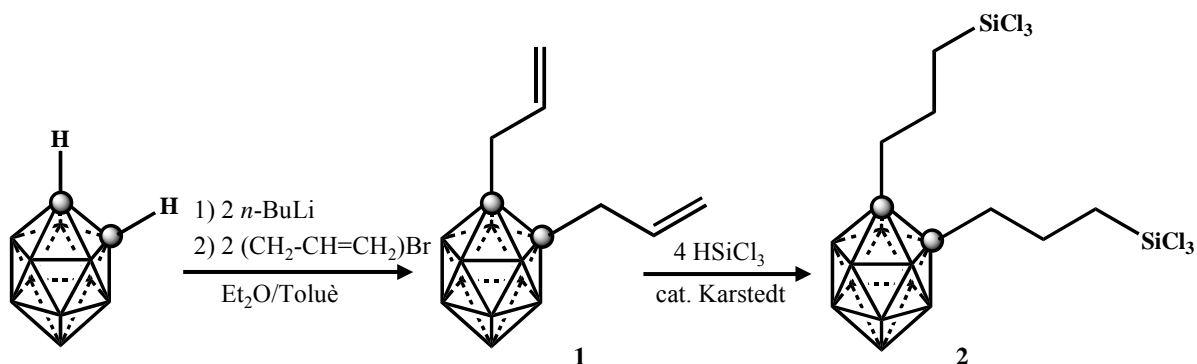


Figura 1. Esquema de síntesi dels compostos **1** i **2**.

Un cop sintetitzat el precursor clorosilà **2**, la preparació dels materials híbrids s'ha realitzat mitjançant quatre mètodes diferents: a) Sol-Gel hidrolític, b) Sol-Gel no hidrolític c) estat sòlid i d) carbodiimida, **Figura 2**.

A) Mètode Sol-Gel Hidrolític.

Aquest mètode rau en realitzar la hidròlisi-policondensació dels grups clorosilans del compost **2** en THF utilitzant la quantitat estequiomètrica d'aigua. El gel es forma ràpidament i es deixa envellir durant set dies. Passat aquest temps, es renta amb etanol, acetona i èter etílic per obtenir el xerogel **3** en forma de pols blanca amb un 53 % de rendiment, **Figura 2**. El mecanisme consisteix en la hidròlisi dels grups $-\text{Si}-\text{Cl}$ per obtenir els silanols ($-\text{Si}-\text{OH}$) corresponents, que condensen per obtenir finalment els compostos siloxans ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$), **Figura 3**.^{12a}

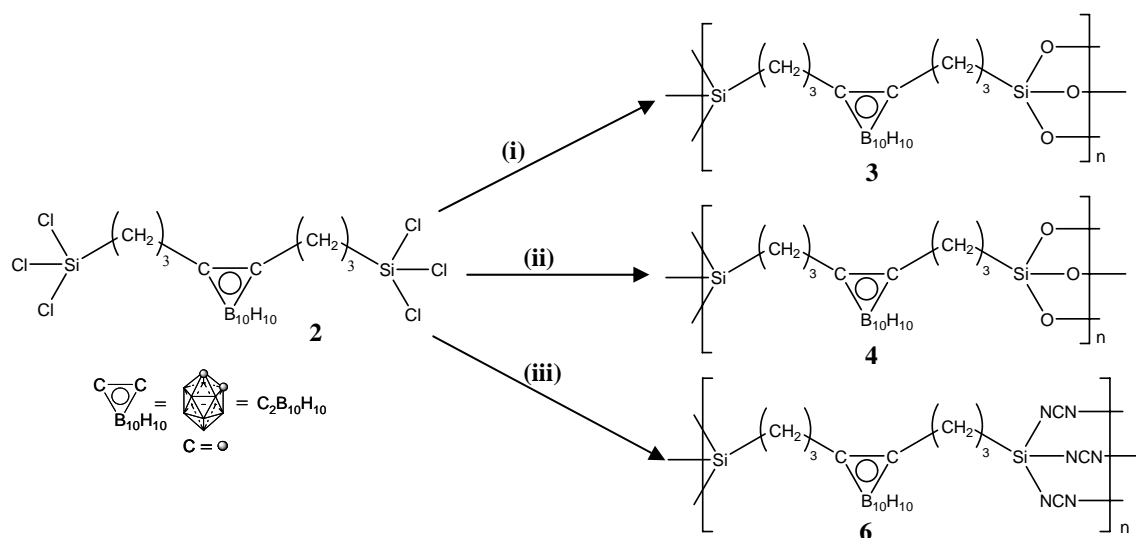


Figura 2. Esquema de la síntesi dels xerogels **3**, **4** i **6**; (i) H_2O , THF, (ii) ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$, FeCl_3 , (iii) $\text{Me}_3\text{Si-N-C-N-SiMe}_3$, THF, piridina.

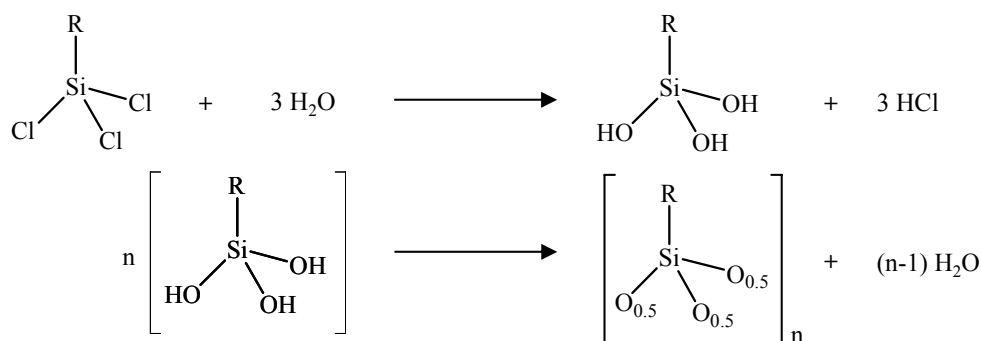
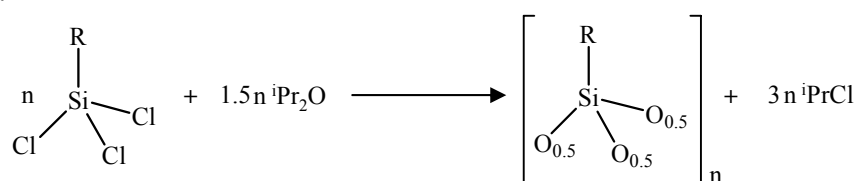


Figura 3. Mecanisme de formació de compostos siloxans.

B) Mètode Sol-Gel No Hidrolític

Aquest segon mètode consisteix en la condensació dels grups triclorosilans mitjançant altres donadors d'oxigen, que no sigui l'aigua, i en presència d'àcids de Lewis com FeCl_3 , AlCl_3 , entre altres.⁵⁹ En el cas del compost **2**, aquest s'ha dissolt en diisopropilèter que actua com donador d'oxigen i s'ha utilitzat el FeCl_3 (0.1 %) com àcid de Lewis. La reacció es duu a terme en un tub tancat a 110 °C durant 43 hores, passat aquest temps el sòlid es renta amb etanol, acetona i èter etílic, per obtenir el xerogel **4** amb un 72 % de rendiment, **Figura 2**. En la reacció es produeix un intercanvi dels enllaços Si-Cl per Si-OⁱPr, que acaben condensant per obtenir el material i ⁱPrCl,

Figura 4.**Figura 4.** Esquema de preparació dels materials pel procés Sol-Gel no hidrolític.**C) Mètode Estat sòlid.**

Aprofitant l'alta reactivitat dels clorosilans davant l'aigua, s'exposa el compost **2** durant 19 dies a l'aire obtenint el xerogel **5**. Com en el xerogel **3**, és l'aigua present en l'aire qui actua produint la hidròlisi i posterior condensació dels clorosilans.

D) Mètode Carbodiimida.

El procés Sol-Gel per l'obtenció de materials híbrids formats per polisilsesquioxans $\text{R}[\text{SiO}_{1.5}]_n$ ha estat molt estudiat. En canvi, la utilització del procés Sol-Gel per obtenir materials lliures d'oxigen ha estat recentment desenvolupada.⁶⁰ Concretament s'ha utilitzat la carbodiimida ($\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{C}=\text{N-SiMe}_3$), que adopta el paper que juga l'aigua en el cas del mètode hidrolític. Sobre una dissolució de **2** en THF s'afegeix la carbodiimida i piridina, que actua com catalitzador, i es deixa agitant durant una hora. Després d'aquest temps, el gel format es deixa envellint durant una setmana a 45 °C, ja que, durant aquest temps es continua produint la condensació dels grups. Finalment, el sòlid rentat i filtrat s'asseca durant un dia a 130 °C, obtenint el xerogel **6** amb un 80 % de rendiment, **Figura 2**. Cal tenir en compte que el xerogel obtingut és molt sensible a la humitat, degut a l'atac de l'aigua als àtoms de silici formant-se grups Si-O-Si i cianamida ($\text{H}_2\text{C-CN}$) o oligòmers seus. En aquest cas, es produeix un intercanvi entre

les funcions $-\text{SiNCN}-$ de la carbodiimida i els Si-Cl dels clorosilans per obtenir els materials amb grups Si-N=C=N-Si , **Figura 5**.

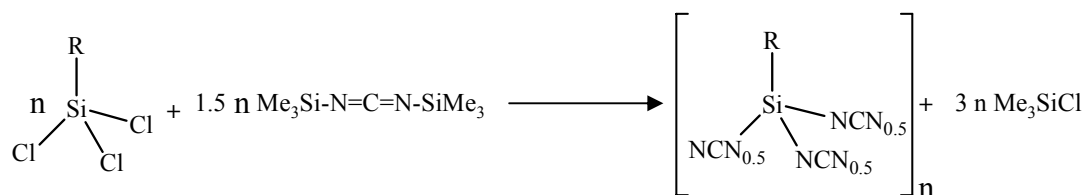


Figura 5. Esquema de preparació de materials pel procés Sol-Gel mitjançant la carbodiimida.

Els compostos **1** i **2** s'han caracteritzat mitjançant espectròscopia d'IR i ressonància magnètica nuclear de ^1H , ^{11}B , ^{13}C i ^{29}Si , confirmant l'obtenció d'ambdós compostos purs. Els xerogels **3-6** s'han caracteritzat mitjançant espectròscopia d'IR, ^{29}Si i ^{13}C CP MAS RMN, difracció de raigs X en pols (XRD), microscòpia electrònica de rastreig (SEM), microscòpia electrònica de transmissió (TEM), BET i anàlisi termogravimètrica (ATG). Aquestes tècniques han permès caracteritzar els xerogels a nivell estructural, nivell de condensació, porositat i estabilitat tèrmica.

■ Estructura Molecular.

Per determinar l'estructura dels xerogels **3-6** a nivell molecular s'ha utilitzat les dades obtingudes de l'espectròscopia d'IR, el ^{29}Si i ^{13}C CP MAS RMN.

Els espectres d'infraroig dels xerogels **3-6** permeten confirmar la presència del clúster de carborà en el material, ja que, s'observa la banda corresponent a la freqüència de vibració dels enllaços B-H del clúster a $2592\text{-}2594 \text{ cm}^{-1}$. S'observa la banda corresponent a la freqüència de vibració dels enllaços Si-O-Si (1078 cm^{-1}) en els xerogels **3-5** i dels enllaços Si-NCN-Si (2152 cm^{-1}) en el xerogel **6**, indicant la hidròlisi-condensació dels grups Si-Cl dels precursors. Finalment, es confirma la presència de les cadenes alquílques en el material, mitjançant l'aparició de les bandes corresponents a $2950\text{-}2880 \text{ cm}^{-1}$ i a 1250 cm^{-1} .

En l'espectre de ^{13}C CP MAS RMN dels xerogels **3** i **4** apareixen els pics corresponents a les cadenes alquílques (38.6 , 24.2 i 13.3 ppm) i C_c (80 ppm) tal com es mostra a la **Figura 6**. Aquest fet permet assegurar que la part orgànica resta enllaçada covalentment a la matriu inorgànica -Si-O-Si-, i que no es produeix cap trencament dels

enllaços Si-C o C_c-CH₂. En el xerogel **6**, l'espectre de ¹³C CP MAS RMN no es diferencia gaire dels altres xerogels, degut a la similar electronegativitat del grup -N-C-N- (121 ppm) i l'oxigen.⁶¹

Mitjançant l'espectre de ²⁹Si CP MAS RMN es pot conèixer el grau de condensació dels xerogels **3** i **4**. Ambdós xerogels presenten tres pics amples a δ -49 ppm, -56 ppm i -65 ppm, que corresponen a T¹ [SiC(OH)₂(OSi)], T² [SiC(OH)(OSi)₂] i T³ [SiC(OSi)₃], respectivament. L'absència de pics en el rang de -100 a -110 ppm, corresponents a estructures Qⁿ, reafirma el no trencament d'enllaços Si-C. Un cop diferenciats els pics es pot quantificar el grau de condensació (LC) mitjançant la fórmula $LC = 1/3 T^1 + 2/3 T^2 + 1 T^3$.⁶² Tots dos xerogels tenen un LC del 75 %, però es diferencien en el % de cada sub-unitat Tⁿ, sent el xerogel **4** qui presenta una major homogeneïtat en aquest sentit. Pel xerogel **6**, l'espectre ²⁹Si HDEC-MAS RMN presenta un pic a -62 ppm que corrobora la condensació dels grups Si-Cl a Si-(NCN)_{1.5}. A més a més, s'observen dos senyals més, a 11.4 i 1.7 ppm, atribuïdes a grups residuals CH₂-SiCl₃ i a C=N-SiMe₃, respectivament.

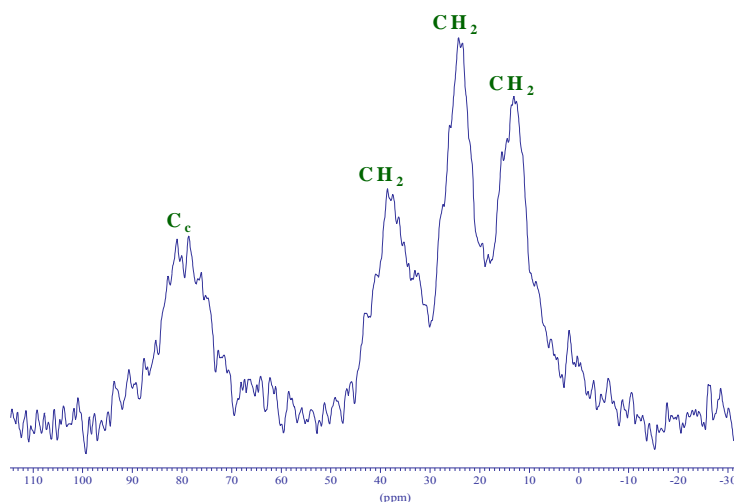


Figura 6. Espectre de ¹³C CP MAS RMN del xerogel **4**.

▣ Estructura Meso- i Microscòpica.

Per l'estudi estructural del material a nivell meso- i microscòpic s'ha utilitzat la difracció de raigs X en pols (XRD), la microscòpia de rastreig (SEM) i de transmissió (TEM). Els espectres de XRD del compost **2** i dels xerogels **3**, **4** i **6** es mostren a la **Figura 7**.

Si es comparen els espectres, s'observa que els xerogels **3** i **4** no presenten pics de Bragg estrets i afilats que indiquin cristal·linitat, al contrari del seu precursor **2**. En

canvi, sí presenten dos bandes amples que indiquen que l'estructura del material té un cert ordre, contràriament a altres xerogels que resten totalment amorfs,⁶³ i que pot ésser atribuït a la presència del clúster de carborà.

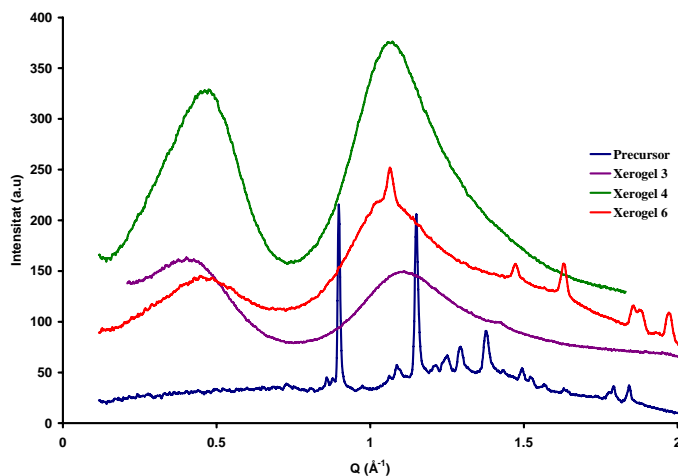


Figura 7. Espectres de difracció de raigs X dels compost **2** i dels xerogels **3**, **4** i **6**.

La primera banda apareix a valors de q baixos, 0.42 i 0.45 \AA^{-1} pels xerogels **3** i **4**, respectivament. L'altre banda apareix a valors de q de 1.10 \AA^{-1} per tots dos xerogels. Si s'assumeix la llei de Bragg per aquestes bandes, es troba que aquests corresponen a un espaiat $d = 15.2$ i 6.2 \AA pel xerogel **3**, i 13.8 i 6.2 \AA pel **4**. L'espectre del xerogel **6**, a més de presentar les bandes anteriorment comentades, presenta uns altres pics addicionals. Ha estat impossible confirmar si tots els pics pertanyen a un únic producte, o si pel contrari l'espectre és el resultat d'una barreja de productes. Mitjançant els espectres de XRD i les distàncies calculades s'ha proposat una estructura laminar pels materials, **Figura 8**. Així mateix, a la bibliografia es troben materials on la presència de cadenes alquíliques ajuden a la formació d'una organització laminar.⁶⁴

El senyal corresponent a $d = 13.8 \text{ \AA}$ està d'acord amb una distància periòdica de les cadenes alquíliques, concretament a dos vegades el fragment $[\text{C}_6\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiO-}]$ (6.85 \AA). El senyal corresponent a $d = 6.2 \text{ \AA}$ pot correspondre a una distància periòdica del clúster (3.27 \AA) o justament al fragment $[\text{C}_6\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiO-}]$, **Figura 8a**. Per tant, s'ha proposat una estructura laminar on hi ha una alternança entre capes de clústers de carborà i de sílice (Si-O-Si), com es mostra a la **Figura 8b**.

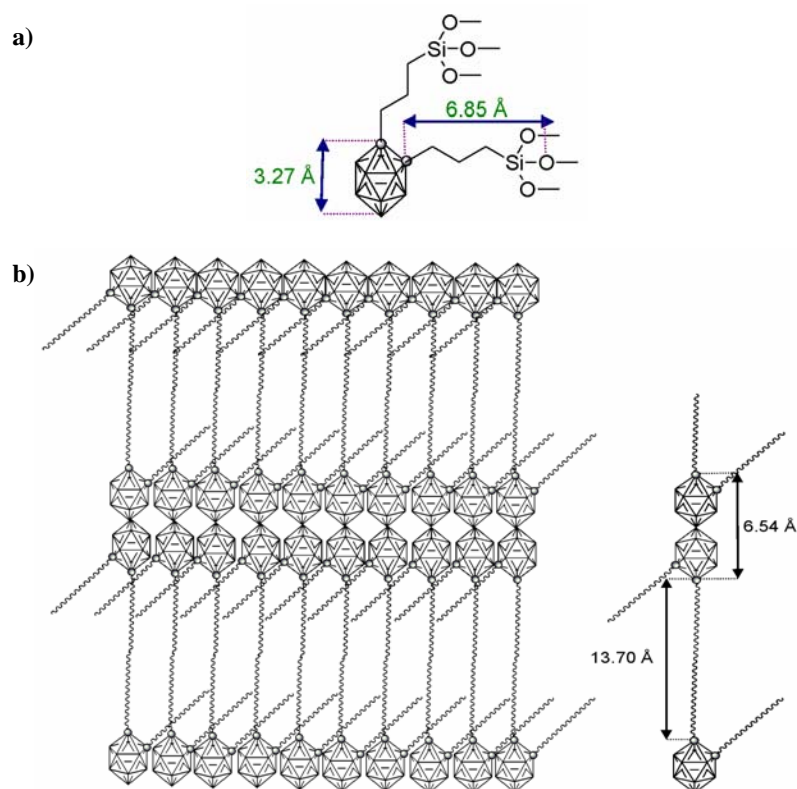
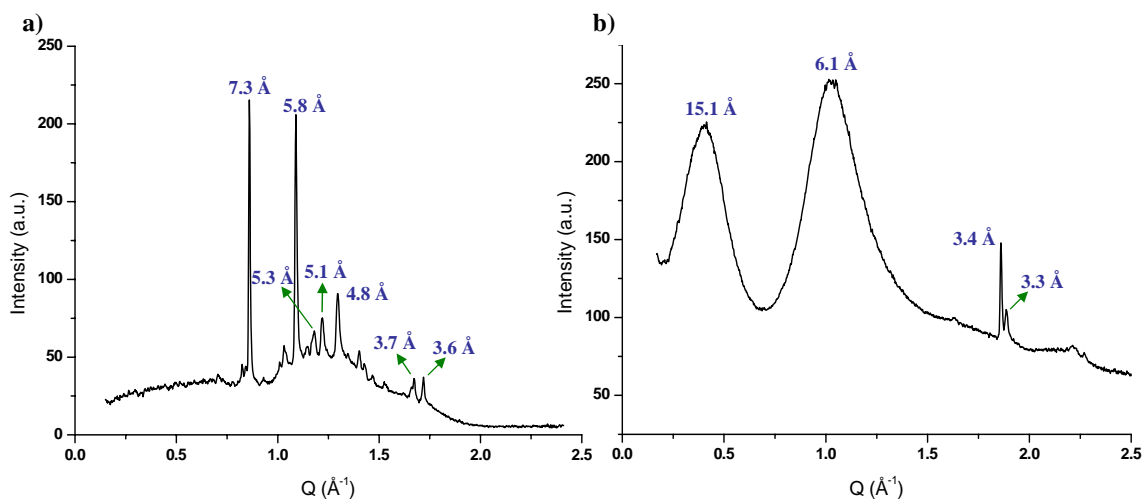


Figura 8. a) Distàncies calculades mitjançant simulació per ordinador. b) Organització proposada pel clúster i les cadenes alquíliques en els xerogels 3 i 4.

El xerogel **5** mostra un diagrama de raigs X semblant al xerogel **3**, amb dues bandes amples que corresponen a espaiats $d = 15.1$ i 6.1 Å, i dos pics a $d = 3.4$ i 3.3 Å, que no corresponen a cap pic de l'espectre de raigs X del compost **2**, **Figura 9**. Malgrat que durant la hidròlisi es perd l'empaquetament inicial del compost **2**, es considera que aquest fa de plantilla per l'organització trobada després en el xerogel **5**.⁶⁵



S'han realitzat estudis de microscòpia de rastreig (SEM) dels xerogels **3** i **4** que es presenten a la **Figura 10**. Aquests mostren sòlids densos i compactes amb morfologia molt heterogènia.

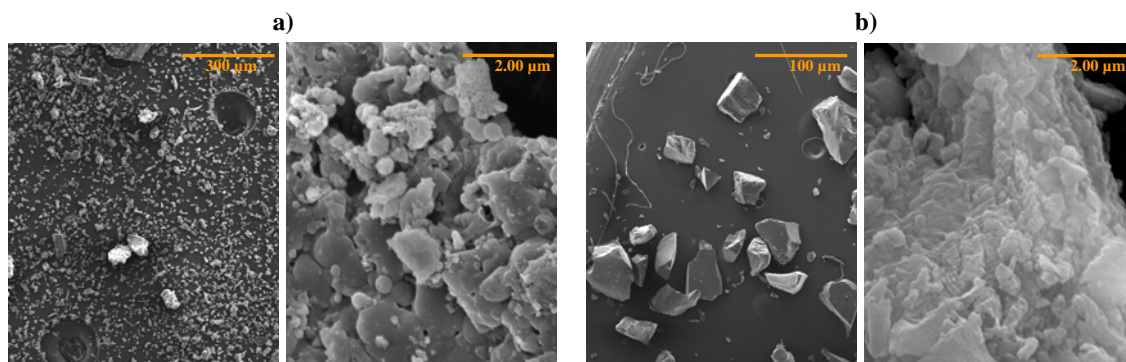


Figura 10. Imatges de SEM de: a) Xerogel **3** i b) Xerogel **4**.

Els estudis de microscòpia de transmissió (TEM) del xerogel **4** revelen que el material es quasi tot amorf, però que hi ha parts que presenten una relativa organització, **Figura 11**.⁶⁶ La distància interlaminar que es troba és de 3.4 Å, i malgrat que no s'observa a l'espectre de XRD, **Figura 7**, podria estar relacionada amb les distàncies calculades, confirmant la certa organització del material i la possible estructura laminar.

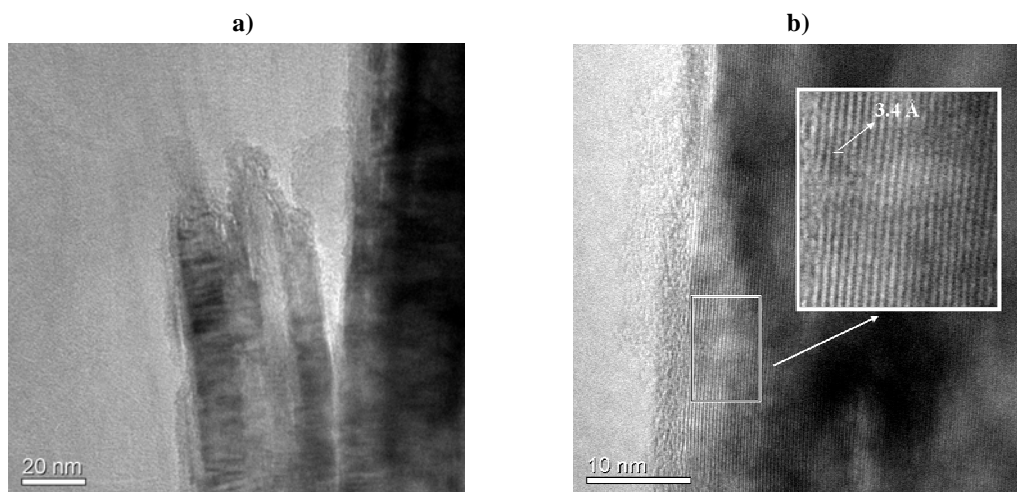


Figura 11. Imatges de TEM del xerogel **4**.

▣ Porositat.

L'obtenció de materials amb una elevada porositat permet que aquests s'apliquin per exemple en el camp de la catàlisi, com a suports cromatogràfics, en membranes, entre altres. La tècnica utilitzada per estudiar la porositat del material és basa en l'adsorció d'un gas (N_2 o Ar) a la superfície d'aquest, calculant l'àrea superficial

específica, la mida i la distribució dels porus.⁶⁷ S'estudia la isoterma d'adsorció/desorció del gas i mitjançant l'equació BET (Brunauer-Emmett-Teller) es determina la corresponent àrea superficial.⁶⁸ Els xerogels **3** i **4** presenten una molt baixa àrea superficial específica ($<15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Aquest fet es pot atribuir a la presència de les cadenes alquíliques en el material, considerats grups flexibles.^{51a,69,70} En canvi, el xerogel **6** presenta una superfície específica de $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, indicant que pel mateix precursor el tipus de procés de condensació i les condicions experimentals poden modificar la porositat del material final.⁷¹ En aquest cas, els grups Si-O-Si presenten també una major flexibilitat que els grups N=C=N, que són més rígids.^{64f,72}

▣ Estabilitat Tèrmica

L'estabilitat tèrmica dels xerogels s'ha estudiat mitjançant l'anàlisi termogravimètrica (ATG) entre 20 i 1200 °C, sota atmosfera d'argó i un flux de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Els resultats obtinguts d'aquest anàlisi indiquen que els materials presenten una alta estabilitat tèrmica. Els xerogels **3** i **4** tenen una pèrdua de massa inicial entre 100 i 450 °C que correspon a la finalització de la condensació del material.^{71a} A continuació la major pèrdua ($\approx 18 \%$) s'observa entre 450 i 800 °C, que correspon a $m/z = 56$ i pot ésser atribuïda a la pèrdua de dos molècules de $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Finalment, a 1200 °C s'obté un sòlid de color negre que correspon al 77 % en massa del material inicial. L'espectre d'ATR (Reflectància Total Atenuada) realitzat d'aquest sòlid presenta dues bandes intenses a 1370 i 1090 cm^{-1} que corresponen a $\nu(\text{B-O})$ i $\nu(\text{Si-O})$, respectivament. Així mateix, l'espectre de raigs X en pols del sòlid no presenta cap tipus de banda indicant que es tracta d'un sòlid totalment amorf.

Pel xerogel **6** s'ha realitzat la mateixa anàlisi termogravimètrica observant-se una pèrdua de massa a partir de 200 °C fins a 400 °C, que correspon a la finalització de la condensació del material.⁶¹ Finalment, la major pèrdua de massa ($\approx 35 \%$) té lloc entre 400 i 800 °C, atribuïda a una part dels grups orgànics del material.

3.2.2. Preparació i caracterització de materials híbrids funcionalitzats amb clústers de carborà a partir de derivats trietoxisilans.

El segon mètode escollit comporta la preparació de precursors derivats de l'*o*-carborà que continguin grups trietoxisilans susceptibles de patir el procés d'hidròlisi-

policondensació. Es coneix que el nivell de condensació disminueix quan s'incrementa la mida del substituent alcòxid ($\text{MeO} > \text{EtO} > n\text{-PrO}$).⁶³ En aquest treball s'ha treballat amb grups $-\text{SiOEt}_3$, ja que, aquests presenten menor reactivitat davant l'aigua que altres alcòxids i clorosilans, oferint un major control del procés Sol-Gel. Així mateix, s'ha treballat amb precursors que contenen l'enllaç directe $\text{C}_c\text{-Si}$ i amb precursors que contenen una cadena alquílica entre ambdós àtoms, estudiant l'efecte produït en les propietats del material final.

Per obtenir el precursor amb un intermedi alquílic entre el C_c i l'àtom de Si s'ha utilitzat el compost **1**, sobre el qual es realitza la reacció d'hidrosililació amb $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ en presència del catalitzador de Karstedt, obtenint-se el compost **7** amb un $\approx 99\%$ de rendiment, **Figura 12**.

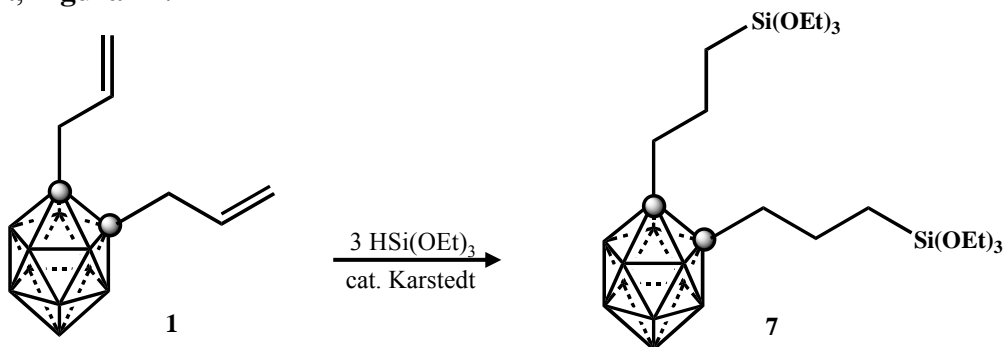


Figura 12. Esquema de la síntesi del compost **7**.

En el cas dels precursors que contenen l'enllaç directe $\text{C}_c\text{-Si}$ s'han utilitzat els compostos **11** i **12**, descrits a l'apartat dels dendrons, sobre els quals es realitza la reacció d'hidrosililació amb $\text{HSi}(\text{OEt})_3$, obtenint-se els compostos **8** i **9**, **Figura 13**.

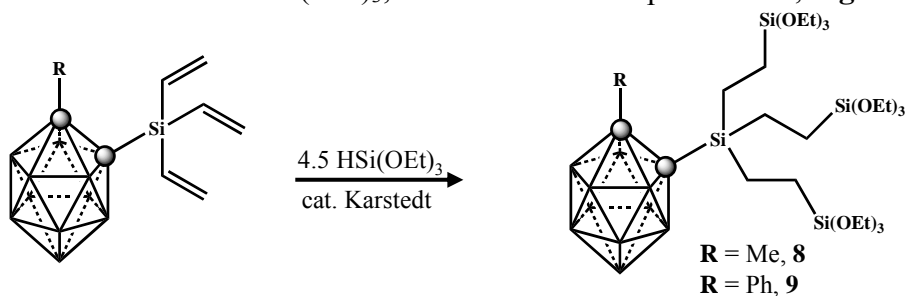


Figura 13. Esquema de la síntesi dels compostos **8** i **9**.

La preparació dels xerogels mitjançant el procés Sol-Gel s'ha dut a terme en tots els casos a temperatura ambient, en dissolució de THF (1 M), utilitzant la quantitat estequiomètrica d'aigua desionitzada (1 $\text{Si}(\text{OEt})_3$: 1.5 H_2O) i en presència d'un catalitzador. S'han utilitzat tres catalitzadors diferents per veure l'efecte d'aquests sobre

el procés Sol-Gel i les propietats finals del material: TBAF com catalitzador nucleofílic, HCl com catalitzador àcid i NaOH com catalitzador bàsic. Aquestes condicions han permès obtenir gels, que després de deixar envellir 7 dies, netejar amb EtOH, acetona, èter etílic i assecats, donen lloc a diferents xerogels en forma de pols fina, **Figura 14**. Es coneix que qualsevol petit canvi en les condicions experimentals (temperatura, dissolvent, concentració, naturalesa del catalitzador, etc) modifica la textura del material.⁶⁹ En el cas del compost **7** s'han utilitzat dos catalitzadors, TBAF i HCl, per donar lloc als xerogels **10A** i **10B**, respectivament (**Figura 14a**). Pels compostos **8** i **9** la utilització de TBAF i NaOH produeix el trencament de l'enllaç C-Si, i l'eliminació del carborà del material, el qual pot ésser recuperat posteriorment, obtenint-se els xerogels **11A**, **11B**, **12A** i **12B**, respectivament, **Figura 14b**. En canvi, la utilització de l'HCl permet mantenir aquest enllaç intacte i obtenir els xerogels **13** i **14**, **Figura 14b**. El temps de formació dels gels depèn tant del catalitzador, com del número de grups hidrolitzables, -Si(OEt)₃, presents en el precursor, sent el TBAF i el precursor amb més -Si(OEt)₃ els que necessiten temps de gelificació menors.

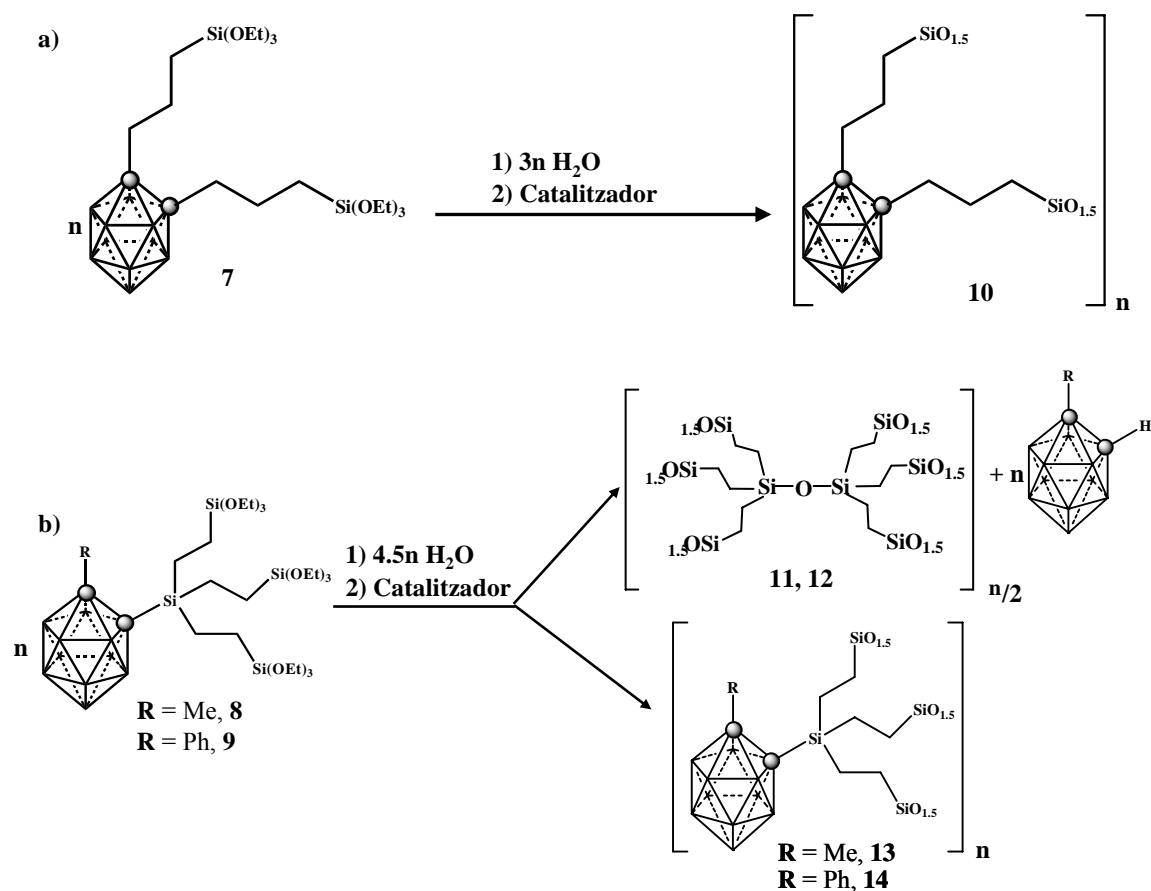


Figura 14. Preparació dels xerogels: a) **10** (TBAF, **10A** i HCl, **10B**); b) **11** (TBAF, **11A** i NaOH, **11B**), **12** (TBAF, **12A** i NaOH, **12B**), **13** i **14** (HCl).

Els precursors **7**, **8** i **9** s'han caracteritzat mitjançant RMN en solució de ^1H , ^{11}B , ^{13}C i ^{29}Si . Els xerogels **10-14** s'han caracteritzat per espectròscopia d'IR, ^{29}Si i ^{13}C CP MAS RMN, difracció de raigs X en pols (XDR), microscòpia electrònica de rastreig (SEM), microscòpia electrònica de transmissió (TEM) i BET. Aquestes tècniques han permès estudiar els materials a nivell estructural, porositat i nivell de condensació, com en el cas dels xerogels **3-6**. A més a més, s'ha estudiat l'estabilitat tèrmica per anàlisi termogravimètrica (ATG). Per poder explicar millor la caracterització dels diferents xerogels, en cada apartat es comentarà els resultats obtinguts per una banda dels xerogels **10A** i **10B** i per altra els resultats dels xerogels **11-14**.

▣ Estructura Molecular

a) Xerogels **10A** i **10B**

Els xerogels **10A** i **10B** presenten una estructura molecular molt semblant als xerogels **3-5** comentats anteriorment. A l'espectre d'IR s'observen les bandes corresponents a $\nu(\text{B-H})$ del clúster a 2590 cm^{-1} , $\nu(\text{Si-O})$ a 1078 cm^{-1} i les bandes assignades a $\nu(\text{C-H})_{\text{alquil}}$. L'espectre ^{13}C CP MAS RMN presenta tres pics al voltant de 37, 24 i 12 ppm corresponents als tres CH_2 de les cadenes alquílques, un pic ample a 80.4 atribuït als C_c i finalment dos pics de poca intensitat a 59.0 ppm i 18.3 ppm, deguts a grups residuals $\text{Si}(\text{OEt})$ que no han condensat. El nivell de condensació (LC) i els percentatges de subestructures T^n es troben recollits a la **Taula 1**. La utilització del TBAF o HCl com catalitzador no fa variar gaire el nivell de condensació del xerogel, l'única diferència és el % de T^2 i T^3 .

Xerogel	^{29}Si RMN CP-MAS								
	T^0		T^1		T^2		T^3		L.C.
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	(%)
10A	-----	0	-----	0	-57.7	17	-66.9	83	94
10B	-----	0	-----	0	-57.6	22	-66.2	78	93

Taula 1. Desplaçament químic (δ , ppm), %, i nivell de condensació (LC) dels xerogels **10A** i **10B**.

b) Xerogels **11-14**

La caracterització dels xerogels **11** i **12** ha permès confirmar el trencament de l'enllaç C_c-Si durant el procés Sol-Gel, degut a un atac nucleofílic dels ions F⁻ del TBAF o dels ions OH⁻ del NaOH, tant si s'utilitza el compost **8** com el **9**.^{41,73}

Els espectres d'IR dels xerogels **11A**, **11B**, **12A** i **12B** no presenten la banda característica a 2590 cm⁻¹ deguda a la ν(B-H), i en canvi sí s'observa a 1037-1076 cm⁻¹ la corresponent a la ν(Si-O). L'espectre de ¹³C CP MAS RMN ha estat important per poder confirmar el trencament d'aquest enllaç, ja que, no es troba cap pic en la zona de 80-70 ppm que correspondria als C_c, ni cap pic corresponen al Me o Ph *exo*-clústers. Només s'observen un pic ample a 6.4 ppm atribuït als CH₂ de les cadenes alquílques i dos de baixa intensitat a 59.0 i 18.3 ppm, atribuïts a grups residuals SiOEt, **Figura 15**.

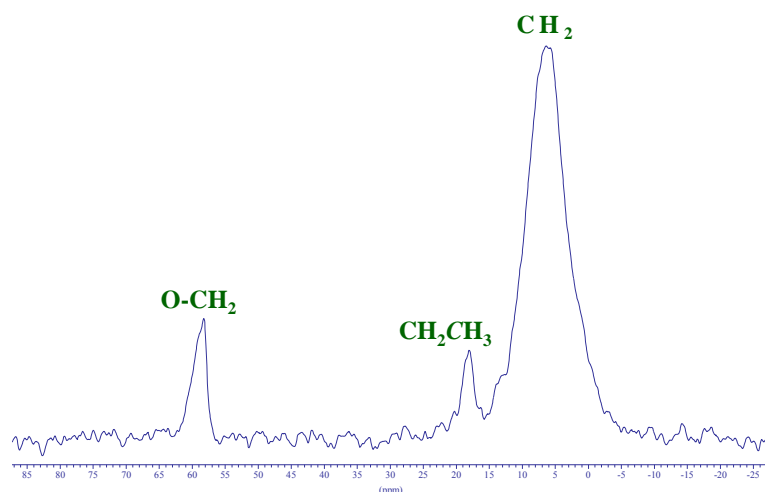


Figura 15. Espectre de ¹³C CP MAS RMN del xerogel **11A**.

Finalment, l'espectre de ²⁹Si CP MAS RMN presenta un grup de senyals entre -46 i -65 ppm corresponents als diferents Tⁿ i un senyal a 13.2 ppm assignat a l'altre àtom de Si present en el xerogel, veure **Figura 14b**. Aquesta darrera posició està d'acord amb un Si unit a oxigen i cadenes alquílques.⁷⁴

El trencament de l'enllaç C_c-Si fa que els xerogels **11A**, **11B**, **12A** i **12B** es puguin considerar com materials que provenen de la primera generació de precursors tipus dendrímèric.⁷⁵ En la **Figura 14** es mostrava l'estructura ideal dels xerogels **11** i **12**, però cal dir que la formació de la xarxa Si-O-Si pot donar-se mitjançant condensacions inter o intramolecular, sense poder distingir una o altra situació en la caracterització.

La caracterització dels xerogels **13** i **14** ha permès igualment confirmar la presència de l'*o*-carborà en el material. Els espectres d'IR presenten la banda característica a 2590

cm^{-1} corresponent a la $\nu(\text{B-H})$. Així mateix, a l'espectre de ^{13}C CP MAS RMN s'observen els pics corresponents als C_c (83.5 ppm), als CH_2 (6.0 ppm), al $\text{C}_c\text{-CH}_3$ (25.0 ppm) pel xerogel **13** i $\text{C}_c\text{-C}_6\text{H}_5$ (130 ppm) pel xerogel **14**.

▣ Estructura Meso- i Microscòpica.

a) Xerogels **10A** i **10B**

L'espectre de difracció de raigs X en pols (XRD) dels xerogels **10A** i **10B** presenta una primera banda ampla, a $q = 0.41 \text{ \AA}^{-1}$ i $q = 0.43 \text{ \AA}^{-1}$, respectivament i una segona, a $q = 0.98 \text{ \AA}^{-1}$. Aquestes bandes concorden amb una estructura laminar com la proposada pels xerogels **3** i **4**, **Figura 8**, amb una distància entre capes de $d = 15.3$ i 14.5 \AA , respectivament. Les imatges de SEM d'ambdós xerogels presenten sòlids densos, compactes i formats per apilaments de diferents capes, **Figura 16**.

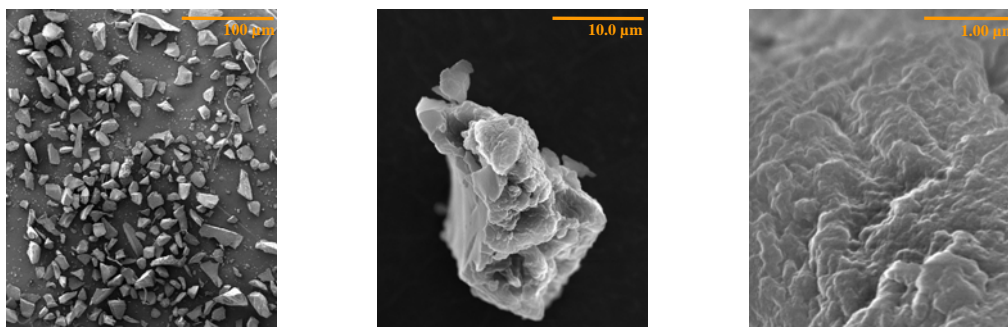


Figura 16. Imatges de SEM del xerogel **10A**.

Així mateix, a les imatges de TEM dels xerogels **10A** i **10B** s'observa el patró corresponent a l'estructura regular laminar, semblant al comentat pels xerogels **3** i **4**.

b) Xerogels **11-14**

Els espectres de XRD dels xerogels **11A**, **11B**, **12A** i **12B** no presenten cap tipus de banda, tant en el rang d'angles grans com d'angles petits, indicant que els materials formats són totalment amorfs. En canvi, els xerogels **13** i **14** mostren de nou pics amples, amb distàncies $d = 16.5$ i 6.98 \AA , la qual cosa confirma que el cert ordre del material ve donat per la presència del clúster de carborà, **Figura 17**.

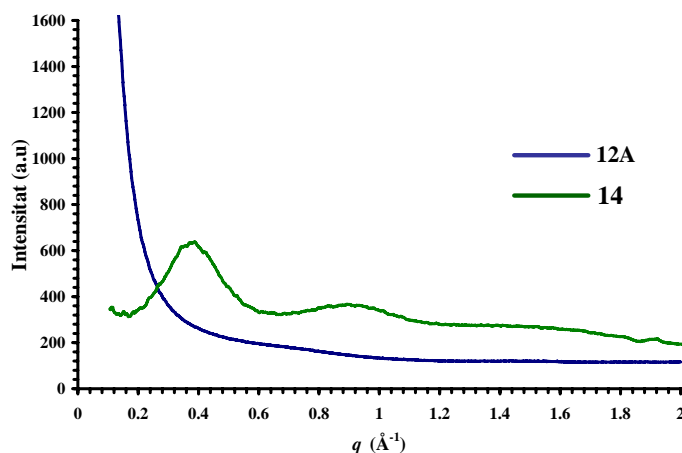


Figura 17. Espectres de XRD del xerogel **12A** i **14**.

■ Porositat.

a) Xerogels **10A** i **10B**

Tots dos xerogels presenten una baixa àrea superficial específica ($<11 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) que es pot atribuir, com s'ha comentat anteriorment, a la flexibilitat de les cadenes alquíliques.^{69,70}

b) Xerogels **11-14**

Els xerogels **11A** i **12A** presenten una elevada àrea superficial específica de 570 i 170 m^2g^{-1} , respectivament, que s'ha determinat mitjançant la isoterma d'adsorció/desorció i l'equació BET, **Figura 18**.⁶⁸ En canvi, els xerogels **13** i **14** exhibeixen un àrea superficial específica molt baixa ($<10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Aquest fet mostra que l'eliminació del clúster de carborà, mitjançant el trencament de l'enllaç Si-C_c, juntament amb la formació de silanols (Si-OH) que condensen per donar els diferents xerogels **11** i **12**, permet obtenir materials porosos.^{63,76} Aquest fet obriria una nova via per l'estudi del carborà com "template" en la preparació d'híbrids porosos.

La classificació realitzada per Brunauer, Deming, Deming i Teller l'any 1940⁷⁷ i posteriorment per l'IUPAC el 1985⁷⁸ de les diferents isoterms d'adsorció/desorció, permet mitjançant la forma d'aquesta identificar quin tipus de material és, segons la mida dels porus: microporós ($<20 \text{ Å}$), mesoporós (20-500 Å) o macroporós ($> 500 \text{ Å}$). Com es pot observar a la **Figura 18**, l'isoterma presenta el que es coneix com bucle d'histeresi indicant que el xerogel **11A** és mesoporós, ja que, a més de l'adsorció del gas es produeix una condensació capilar d'aquest, fent que el procés de desorció (evaporació capilar) es produeixi a una pressió diferent. Per la forma del bucle es pot

arribar a dir quina forma tenen els porus, tanmateix, normalment existeix una barreja de formes que dificulta una assignació concreta. Igualment es pot determinar la mida mitja dels porus sent 32 Å i 28 Å pels xerogels **11A** i **12A**, respectivament.

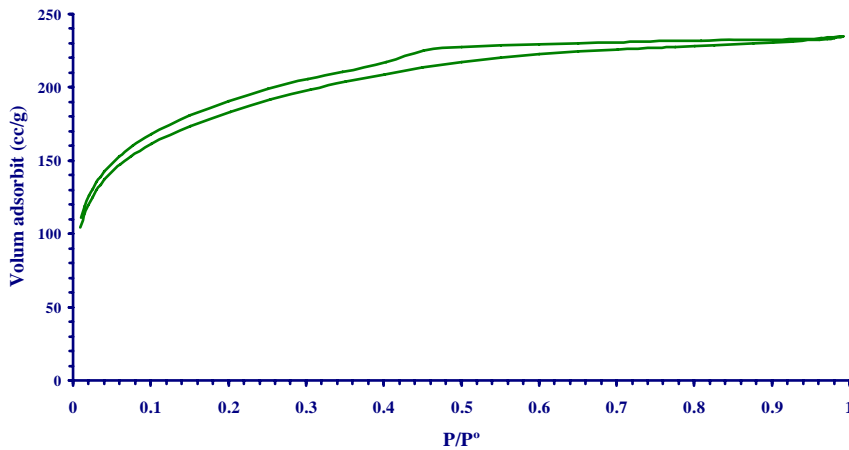


Figura 18. Isoterma d'adsorció/desorció del xerogel **11A**.

El volum i distribució de porus s'ha determinat utilitzant el mètode BJH (Barrett, Joyner i Halenda),⁷⁷ sent el més adequat en materials mesoporosos. En cap dels dos xerogels, **X11A** i **X12A**, s'observa una distribució fina de porus. L'àrea i volum de microporus s'ha estudiat mitjançant l'anàlisi del digrama *t*-plot,⁷⁹ així en el xerogel **X11A** l'àrea de microporus representa un ~ 39 % i en el xerogel **X12A** és del 21 %.

▣ Estabilitat Tèrmica.

a) Xerogels **10A** i **10B**

L'estudi de l'estabilitat tèrmica d'aquests xerogels s'ha dut a terme mitjançant l'anàlisi termogravimètrica tant en atmosfera inert (Ar) com en atmosfera oxidant (O₂), **Figura 19**.

Com s'observa a la **Figura 19** aquests materials presenten un comportament diferent en funció de l'atmosfera utilitzada. Sota argó es produeix una pèrdua total de massa del 23 % a 1200 °C, sent en el rang de temperatura 400-800 °C on s'enregistra la major pèrdua (16.5 %). En canvi, sota O₂ s'observen dues pèrdues de massa, una primera del 1.9 % entre 20 i 350 °C i una segona fins a 1000 °C del 2 %, seguides d'un guany de pes del 2 % entre 1000 i 1200 °C, sent la pèrdua global a 1200 °C de menys del 2 %. Cal remarcar que tant en un cas com en altre el carborà ofereix al material una alta estabilitat tèrmica i en el cas d'atmosfera oxidant una alta resistència a l'oxidació ja

que, en ambdós casos la pèrdua de massa és inferior a la teòrica que correspondria a tota la part orgànica.

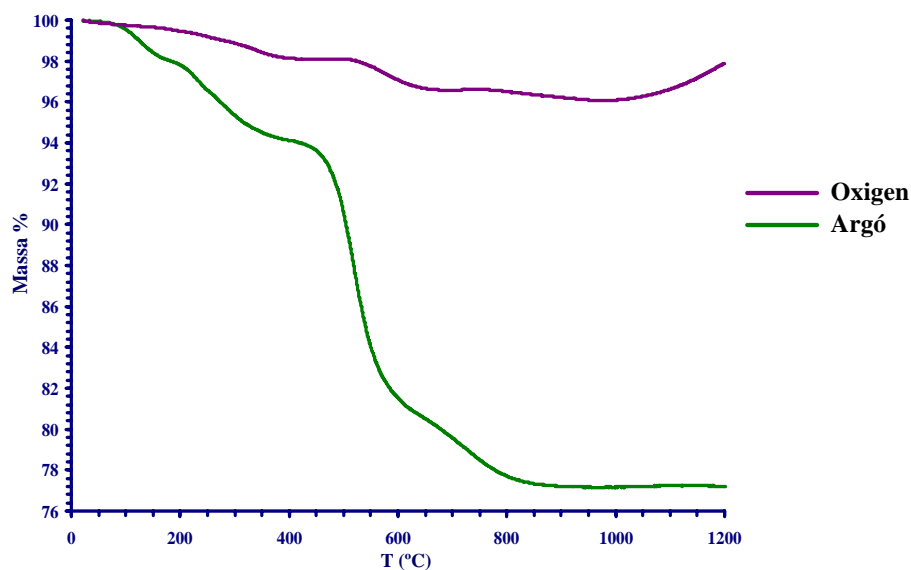


Figura 19. Corbes d'ATG del xerogel **10A** en atmosfera d'argó i d'oxigen.

S'ha fet un estudi més exhaustiu del comportament tèrmic del xerogel **10A** sota argó, analitzant els productes obtinguts després d'escalfar el material a 400, 550, 800 i 1200 °C.

a) $T_f = 400$ °C

El material recuperat, **10A-400**, a aquesta temperatura confirma la finalització del procés de condensació, on la pèrdua de massa correspondria als grups residuals $-\text{SiOEt}$ i possible restes de dissolvent. Es confirma aquest fet mitjançant l'espectre de ^{29}Si CP MAS RMN, ja que, només s'observa un únic pic a -66.0 ppm (T^3). Igualment, tant l'espectre de ^{13}C CP MAS RMN com el de XRD mostren que no hi hagut cap alteració de l'estructura inicial, respecte al xerogel de partida **10A**, **Figura 20**.

b) $T_f = 550$ °C

L'obtenció del material **10A-550** comporta la pèrdua d'aproximadament un 8 % de pes respecte el sòlid **10A-400** i que s'atribueix a l'eliminació d'una part de les cadenes orgàniques. A l'espectre d'IR es segueix observant la banda corresponent a la $\nu(\text{B-H})$ del clúster a 2586 cm^{-1} i les corresponents a les cadenes alquíliques. L'espectre de ^{29}Si CP MAS RMN no difereix de l'obtingut per l'anterior temperatura. En canvi, l'espectre de ^{13}C CP MAS RMN a més dels pics assignats als C_c (71 ppm) i CH_2 (20.7 ppm),

s'observen dos nous pics a 128.9 i -3.9 ppm, atribuïts a la presència en el material de grups insaturats $-C=C-$ i $-SiCH_3$, respectivament. Aquest fet fa suposar que el tractament tèrmic a aquesta temperatura produeix un trencament parcial de l'enllaç C_c-CH_2 obtenint grups radicalaris $CH_2CH_2CH_2SiO_{1.5}$, la reorganització dels quals produeix $CH_2=CH_2$ i grups $CH_3SiO_{1.5}$. El diagrama de raigs X en pols confirma l'alteració en l'estructura del material, ja que, presenta una banda ample corresponent a $d = 16.2 \text{ \AA}$ i en canvi la corresponent a $d = 6.2 \text{ \AA}$ és totalment inapreciable, **Figura 20**. Una segona banda de poca intensitat es pot assignar a $q = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ ($d = 7.9 \text{ \AA}$). Simultàniament, el material **10A-550** presenta una elevada àrea superficial específica de $265 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, sent majoritàriament un sòlid microporós. Els estudis realitzats mitjançant TEM mostren un espaiat de $\approx 4.4 \text{ \AA}$, **Figura 21**. La interpretació d'aquest valor no és molt clara, ja que, per un costat es podria relacionar amb la mida de porus del material, la qual cosa confirmaria la porositat trobada per la BET, però també podria representar una zona cristal·lina i organitzada del material. Així mateix, aquest fet pot ésser degut a una reorganització i pseudo-isomerització del clúster a aquesta temperatura.

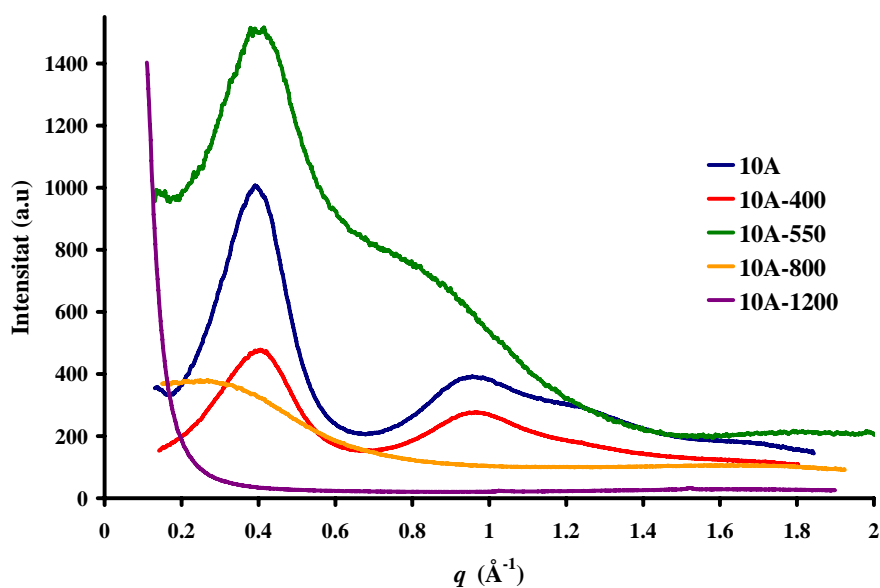


Figura 20. Espectres de XRD del xerogel **10A** a diferents temperatures.

c) $T_f = 800 \text{ }^\circ\text{C}$

El material **10A-800** s'obté després d'escalfar el sòlid **10A-550** a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ i una pèrdua de pes d'aproximadament un 6 %. El diagrama de XRD només mostra un senyal ample corresponent a un espaiat $d = 22.4 \text{ \AA}$, **Figura 20**. Per altre banda, a l'espectre d'ATR no s'observa la banda corresponent a la vibració de l'enllaç B-H, indicant que el

clúster s'ha degradat totalment. En canvi, sí s'observen dues bandes amples a 1300 i 1035 cm^{-1} atribuïdes a les freqüències de vibració dels enllaços B-O i Si-O, respectivament. Tots aquests canvis en el material recuperat, juntament amb la baixa àrea superficial específica (22 m^2/g) que té, ha fet suposar que a aquesta temperatura es produeix un total col·lapse formant un sòlid bàsicament amorf.

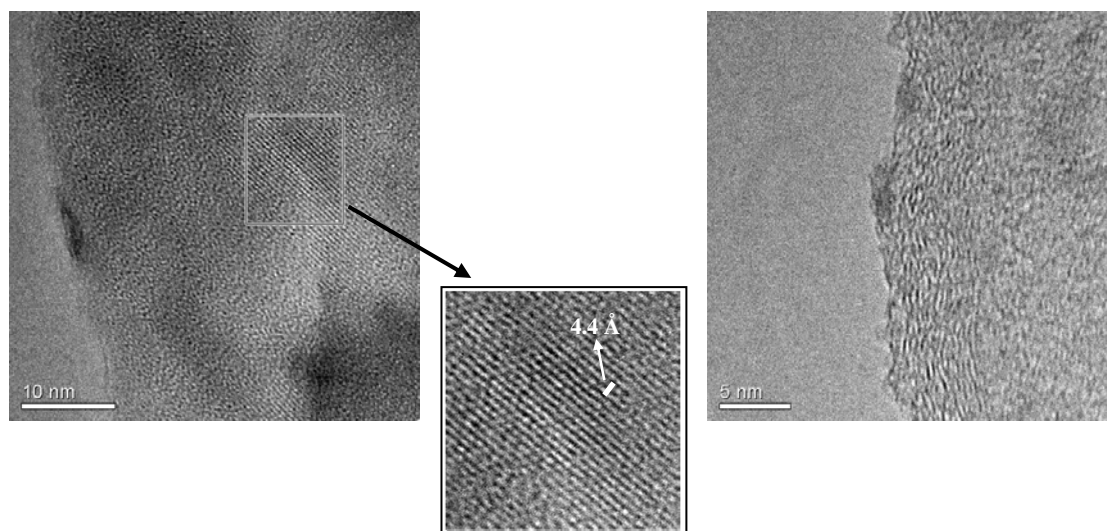


Figura 21. Imatges de TEM del material **10A-550**.

d) $T_f = 1200\text{ }^\circ\text{C}$

Si el xerogel **10A** s'escalfa fins a 1200 $^\circ\text{C}$ s'obté un sòlid negre, **10A-1200**, amorf i no porós, restant aproximadament el 77 % en pes del xerogel inicial. Els estudis realitzats de SEM mostren que el sòlid està format per partícules denses i compactes, la superfície de les quals està plena de partícules de diàmetre inferior a 1 μm , **Figura 22**.

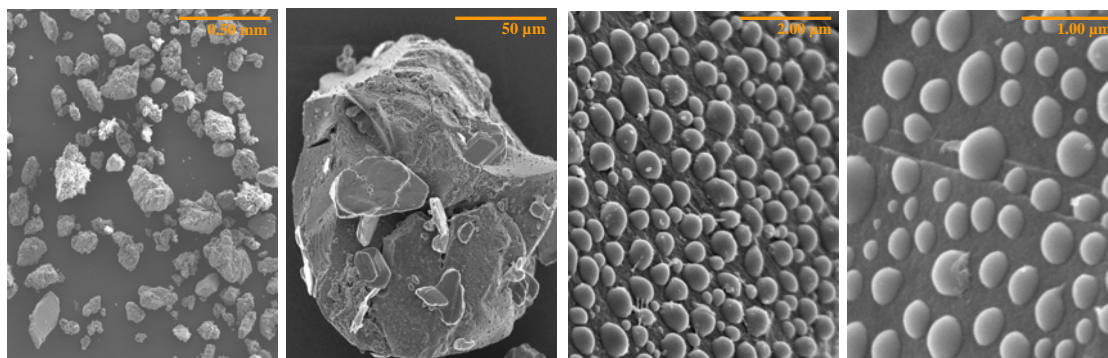


Figura 22. Imatges de SEM del material **10A-1200**.

Els estudis de TEM indiquen que les partícules de la superfície són amorfes i denses, **Figura 23a**. Sorprenentment, a escala més petita, s'observa la presència de

nanopartícules cristal·lines ($d = 2.3 \text{ \AA}$) de 2-10 nm ancorades en la matriu amorfa, **Figura 23b**. A més, s'observa la presència de grafit estructurat amb una d interplanar de 3.3 \AA en algunes parts del material, **Figura 23c**.⁸⁰

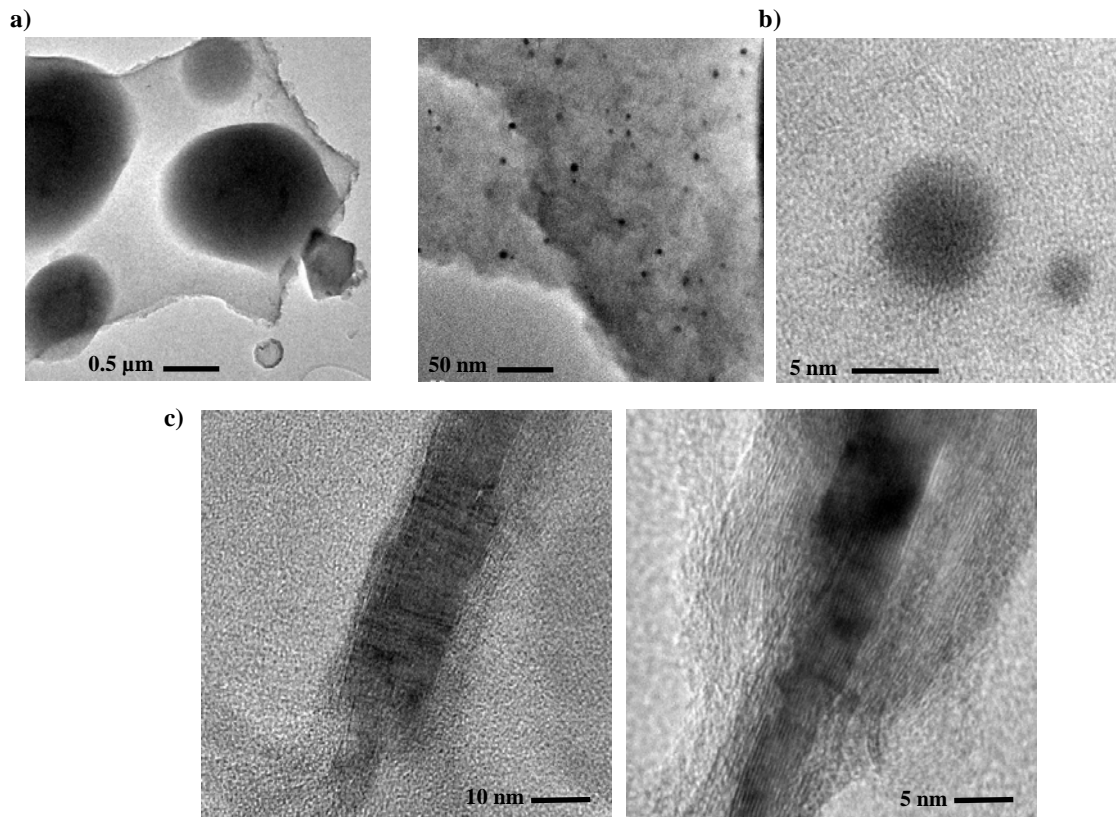


Figura 23. Imatges de TEM del material 10A-1200.

S'ha estudiat el perfil de les partícules més petites que es troben a la superfície del material, observant-se una gran heterogeneïtat a les mides de les partícules i la presència de forats igualment plens d'aquest tipus de partícules, **Figura 24**.

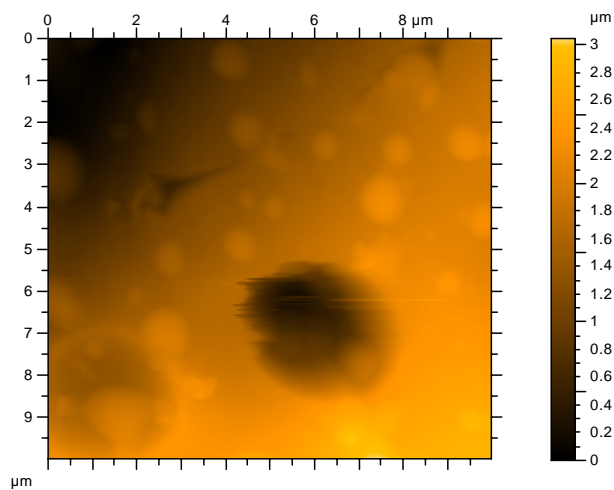


Figura 24. Perfilometria del material 10A-1200.

S'ha realitzat l'anàlisi de XPS per determinar la composició química de la superfície del material i l'entorn químic dels diferents àtoms, és a dir, el tipus d'enllaç i el percentatge d'aquests àtoms a la superfície. Al material s'ha detectat la presència d'O, C, Si i B. Mitjançant les diferents corbes corresponent a les energies d'enllaç (eV), s'ha determinat la forma en la que es troben els diferents àtoms. En el cas del C1s les energies trobades són 285.0, 287.2 i 289.3 eV assignades a C-C alifàtics, C-O i C=O, respectivament, observades quan es treballa amb fibres de carboni o estructures de grafit,⁸¹ la qual cosa corroboraria les imatges de TEM. En el cas de l'O1s l'energia és 534.3 eV, pel B1s és 194.4 eV atribuït als enllaços B-O i pel Si2p és 105.1 eV assignat als Si-O de la sílica.⁸²

Finalment, s'ha estudiat el material **10A** escalfat a 1200 °C sota atmosfera d'O₂ obtenint-se un sòlid negre, **10A-1200B**, i més compacte que en el cas de l'atmosfera d'argó. Els estudis de TEM realitzats mostren la presència de grafit en una gran part del material, **Figura 25**. Aquest fet indicaria que el clúster de bor protegeix la part orgànica de l'oxidació i que, com mostra la ATG a la **Figura 19**, la pujada de pes a partir de 1000 °C és deguda a l'oxidació tant del B com de Si, però sense tenir pèrdua de pes per l'oxidació de la part orgànica.

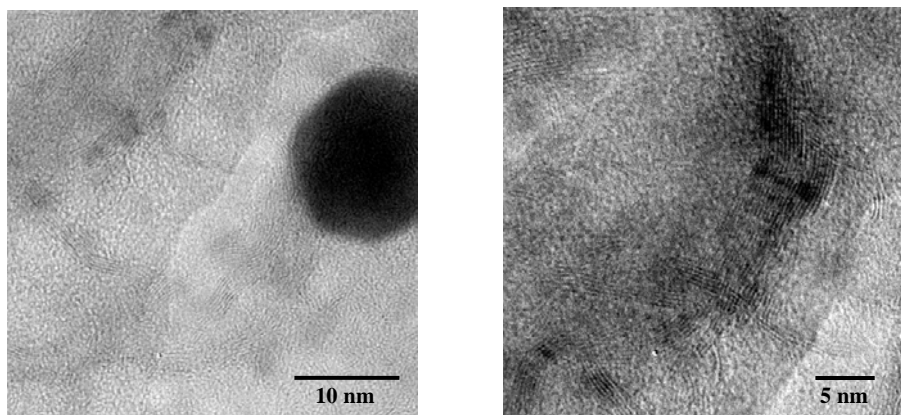


Figura 25. Imatges de TEM del material **10A-1200B**.

b) Xerogels 11- 14

Tots els xerogels s'han escalfat fins a 1200 °C en una atmosfera inert d'argó i presenten un patró de pèrdues de pes molt similar. En canvi, difereixen en el pes final de material obtingut. Els xerogels **11** que no contenen el clúster de bor, a 1200 °C resta entre el 77-80 % del pes inicial, mentre que augmenta fins al 84 % en el cas dels xerogels **13** i **14**, que contenen el clúster.

3.3. BIBLIOGRAFIA.

1. a) *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*, J.M. Fréchet, D.A. Tomalia, Eds.; Wiley Series in Polymer Science, Wiley: New York, **2001**. b) G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Synthesis, Applications*, Wiley: New York, **2002**. c) I.P. Beletskaya, A.V. Chuchurjukin, *Russ. Chem. Rev.*, **2000**, 69, 639. d) D. Astruc, F. Chardac, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 2991.
2. a) F. Teixidor, M.A. Flores, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1996**, 35, 2251. b) F. Teixidor, M.A. Flores, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1963. c) O. Tutusaus, C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, A. Demonceau, S. Delfosse, A.F. Noels, I. Mata, E. Molins, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**. d) R. Núñez, O. Tutusaus, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 5637. e) B. Grüner, J. Plešek, J. Baca, I. Cisarova, J-F. Dozol, H. Rouquette, C. Viñas, P. Selucky, J. Rais, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 1519. f) J.F. Valliant, K.J. Guenther, A.S. King, P. Morel, P. Schafer, O.O. Sogbein, K.A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 232, 173.
3. H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 279.
4. a) D. Gudat, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1951. b) H. Frey, C. Schlenk, *Top. Curr. Chem.*, **2000**, 210, 69. c) R. Kreiter, A.W. Kleij, R.J.M.K. Gebbink, G. van Koten, *Top. Curr. Chem.*, **2001**, 217, 163.
5. a) D. Seyferth, D.Y. Son, A.L. Rheingold, R.L. Ostrander, *Organometallics*, **1994**, 13, 2682. b) D. Seyferth, T. Kugita, *Organometallics*, **1995**, 14, 5362. c) L. Zhou, J. Roovers, *Macromolecules*, **1993**, 26, 963.
6. a) A.W. van der Made, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1400. b) B. Alonso, I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2575.
7. a) R. Núñez, A. González, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 231. b) R. Núñez, A. González-Campo, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Organometallics*, **2005**, 24, 6351.
8. C. Viñas, R. Benakki, F. Teixidor, J. Casabó, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 3844.
9. M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 291, 247.
10. A.W. van der Made, P.W.N.M. van Leeuwen, J.C. de Wilde, R.A.C. Brances, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 466.
11. D. de Groot, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Org. Chem.*, **2002**, 1085.
12. a) M.A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, Ed. Wiley-Interscience, **2000**. b) B. Marciniec, *Silicon Chemistry*, **2002**, 1, 155.
13. B.D. Karstedt, U.S. Pat. 3, 775, 452, **1973**.
14. N. Sabourault, G. Mignani, A. Wagner, C. Mioskowski, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 2117.
15. F. Lobete, I. Cuadrado, C.M. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 509,109.
16. a) C.E. Housecroft, “*Boranes and Metalboranes, Structure, Bonding, and Reactivity*”, Ed. E. Horwood, **1990**. b) L.A. Leites, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 279.
17. a) J. Llop, C. Viñas, F. Teixidor, L. Victori, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Organometallics*, **2002**, 21, 355. b) R.H. Mitchell, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1301.

18. L.J. Tood, *Progress in NMR*, Ed. Pergamon Press. Ltd, **1979**, 13, 87-176.
19. F. Teixidor, C. Viñas, R.W. Rudolph, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 3339.
20. T.L. Venable, W.C. Hutton, R.N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 29.
21. R.A. Pascal, C.G. Winans, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 3007.
22. A.M. Naylor, W.A. Goddard, G.E. Kiefer, D.A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2339.
23. a) U, Venkatasubramain, D.J. Donohoe, D. Ellis, B.T. Giles, S.A. Macgregor, S. Robertson, G.A. Rosair, A.J. Welch, A.S. Batsanov, L.A. Boyd, R.C.B. Copley, M.A. Fox, W.R. Gill, K. Wade, W. Clegg, *Polyhedron*, **1992**, 11, 2717. b) J. Llop, C. Viñas, F. Teixidor, L. Victori, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Organometallics*, **2001**, 20, 4024.
24. a) R.A. Wiesboeck, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1642. b) M.F. Hawthorne, D.C. Young, P.M. Garret, D.A. Owen, S.G. Schwerin, F.N. Tebbe, P.A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 862. c) P.M. Garret, F.N. Tebbe, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 5016.
25. a) L.I. Zakharkin, V.S. Kirillova, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1975**, 2484. b) L.I. Zakharkin, U.N. Kalinin, *Tetrahedron Lett.*, **1965**, 407.
26. a) F. Teixidor, C. Viñas, M.M. Abad, R. Núñez, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 503, 193. b) F. Teixidor, R. Núñez, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2587. c) A. Laromaine, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, R. Benakki, B. Grüner, C. Viñas, *Dalton Transc.*, **2005**, 10, 1785
27. a) M. Lamrani, S. Gómez, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *New J. Chem.*, **1996**, 20, 909. b) F. Teixidor, S. Gómez, M. Lamrani, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Organometallics*, **1997**, 16, 1278.
28. a) K. Chui, Q. Yang, T.C.W. Mak, Z. Xie, *Organometallics*, **2000**, 19, 1391. b) S. Wang, Q. Yang, T. C.W. Mak, Z. Xie, *Organometallics*, **2000**, 19, 334. c) Z. Xie, *Accounts Chem. Res.*, **2003**, 36, 1. d) Z. Xie, S. Wang, Q. Yang, T.C.W. Mak, *Organometallics*, **1999**, 18, 1578. e) T. Lee, J. Jeon, K.H. Song, I. Sung, C. Baik, K-M. Park, S.S. Lee, S.O. Kang, J. Ko, *Dalton Trans.*, **2004**, 933.
29. a) D.F. Dustin, G.B. Dunks, D.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 1109. b) D. F. Grafstein, J. Dvorak, *Inorg. Chem*, **1963**, 2, 1128. c) V. Stanko, Y.V. Gol'typin, V.A. Brattsev, *Zh. Obshch. Khim*, **1969**, 39, 1175. d) K. Chui, H-W. Li, Z. Xie, *Organometallics*, **2000**, 19, 5447.
30. J. Wang, Y. Zhu, S. Li, C. Zheng, J.A. Maguire, N.S. Hosmane, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 173.
31. a) Tesi Doctoral, G. Barberà, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra (Barcelona), **2002**. b) C. Viñas, G. Barberà, F. Teixidor, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 642, 16.
32. a) Tesi Doctoral, A. Laromaine, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra (Barcelona), **2005**. b) A. Laromaine, F. Teixidor, C. Viñas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2220.
33. M.L. McKee, M. Bühl, P.V. Scheleyer, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1712.
34. J. Bould, A. Laromaine, C. Viñas, F. Teixidor, L. Barton, N. P. Rath, R. E. K. Winter, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Organometallics*, **2004**, 23, 2335.
35. J. Roovers, B. Comanita, *Adv. Polym. Sci.*, **1999**, 142, 180.
36. I. Cuadrado, M. Morán, C.M. Casado, B. Alonso, J. Losada, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 193-195, 395.
37. a) S.M. Nobre, A.L. Monteiro, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 8225. b) M.A. Casado, S.R. Stobart, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 1549.

38. P.J. Gittins, L.J. Twyman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1646.
39. D.K. Smith, A.R. Hirst, C.S. Love, J.G. Hardy, S.V. Brignell, B. Huang, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, 220.
40. a) R. Andrés, E. de Jesús, F.J. de la Mata, J.C. Flores, R. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3742. b) A. Tuchbreiter, H. Werner, L.H. Gade, *Dalton Trans.*, **2005**, 1394.
41. F.A. Gómez, M.F. Hawthorne, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 1384.
42. a) M. Deluge, C. Cai, *Langmuir*, **2005**, 21, 1917. b) C. M. Yam, A. Mayeux, A. Milenkovic, C. Cai, *Langmuir*, **2002**, 18, 10274.
43. a) L-I. Rodríguez, O. Rossell, M. Seco, A. Grabulosa, G. Muller, M. Rocamora, *Organometallics*, **2006**, 25, 1368. b) I. Angurell, O. Rossell, M. Seco, E. Ruix, *Organometallics*, **2005**, 24, 6365. c) J.M. Benito, E. de Jesús, F.J. de la Mata, J.C. Flores, R. Gómez, *Chem. Commun.*, **2005**, 5217. d) M.A. Casado, V. Hack, J.A. Camerano, M.A. Ciriano, C. Tejel, L.A. Oro, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9122. e) I. Angurell, G. Muller, M. Rocamora, O. Rossell, M. Seco, *Dalton Trans.*, **2004**, 2450. f) Z-J. Zheng, J. Chen, Y-S. Li, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 3040. g) I. Angurell, G. Muller, M. Rocamora, O. Rossell, M. Seco, *Dalton Trans.*, **2003**, 1194.
44. a) O. Tutusaus, S. Delfosse, F. Simal, A. Demonceau, A.F. Noels, R. Nuñez, C. Viñas, F. Teixidor, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 5(11), 941. b) F. Simal, S. Sebile, A. Demonceau, A.F. Noels, R. Nuñez, M. Abad, F. Teixidor, C. Viñas, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 5347. c) O. Tutusaus, S. Delfosse, A. Demonceau, A.F. Noels, R. Nuñez, C. Viñas, F. Teixidor, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 983. d) O. Tutusaus, C. Viñas, R. Nuñez, F. Teixidor, A. Demonceau, S. Delfosse, A.F. Noels, I. Mata, E. Molins, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11830.
45. M. Chai, Z. Pi, C. Tessier, P. L. Rinaldi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 273.
46. A-M. Caminade, R. Laurent, J-P. Majoral, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, **2005**, 57, 2130.
47. a) R. Elsäber, G.H. Mehl, J.W. Goodby, D.J. Photinos, *Chem. Commun.*, **2000**, 851. b) E.G. Shockey, A.G. Bolf, P.F. Jones, J.J. Schwab, K.P. Café, T.S. Haddad, J.D. Lichtenhan, *Appl. Organometal. Chem.*, **1999**, 13, 311. c) F.J. Feher, K.D. Wyndham, *Chem. Commun.*, **1998**, 323. d) P-A. Jaffrès, R.E. Morris, *J. Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2767. e) M. Morán, C.M. Casado, I. Cuadrado, *Organometallics*, **1993**, 12, 4327. f) P. Jutzi, C. Batz, A. Mutluay, *Z. Naturforsch.*, **1994**, 49b, 1689.
48. a) Y. Xiao, L. Liu, C. He, W.S. Chin, T. Lin, K.Y. Mya, J. Huang, X. Lu, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 829. b) C.B. He, Y. Xiao, J.C. Huang, T.T. Lin, A.K.Y. Jen, *Macromolecules*, **2004**, 37, 2335.
49. a) A.R. Bassindale, Z. Liu, I.A. Mackinnon, P.G. Taylor, Y. Yang, M.E. Light, H. Mori, M.G. Lanzendörfer, A.H.E. Müller, *Macromolecules*, **2004**, 37, 5228. b) A.R. Bassindale, D.J. Parker, M. Pourny, P.G. Taylor, P.N. Horton, M.B. Hursthouse, *Organometallics*, **2004**, 23, 4400. c) A.R. Bassindale, Z. Liu, I.A. Mackinnon, P.G. Taylor, Y. Yang, M.E. Light, P.N. Horton, M.B. Hursthouse, *Dalton Trans.*, **2003**, 2945. d) D.P. Fasce, R.J.J. Williams, R. Erra-Balsells, Y. Ishikawa, H. Nonami, *Macromolecules*, **2001**, 34, 3534. e) I.E. dell' Erba, D.P. Fasce, R.J.J. Williams, R. Erra-Balsells, Y. Fukuyama, H. Noami, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 686, 42.
50. a) A. Arkhireeva, J.N. Hay, M. Manzano, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 875. b) A.R. Bassindale, I.A. Mackinnon, M.G. Maesano, P.G. Taylor, *Chem. Commun.*, **2003**, 1382. c) M. Unno, S.B. Alias, H. Saito, H. Matsumoto, *Organometallics*, **1996**, 15, 2413.

51. a) K.J. Shea, D.A. Loy, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3306. b) D.A. Loy, B.M. Baugher, C.R. Baugher, D.A. Scheneider, K. Rahimian, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3624.
52. a) C.L. Roux, H. Yang, S. Wenzel, S. Grigoras, M.A. Brook, *Organometallics*, **1998**, 17, 556. b) P. Lu, J.K. Paulasaari, W.P. Weber, *Organometallics*, **1996**, 15, 4649.
53. F.J. Feher, R. Terroba, J.W. Züller, *Chem. Commun.*, **1999**, 2309.
54. D.P. Fasce, R.J.J. Williams, F. Méchin, J.P. Pascault, M.F. Llauro, R. Pétiaud, *Macromolecules*, **1999**, 32, 4757.
55. a) J. Falkenhagen, H. Jancke, R.-P. Krüger, E. Rikowski, G. Schulz, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.*, **2003**, 17, 185. b) E.S. Baker, J. Gidden, S.E. Anderson, T.S. Haddad, M.T. Bowers, *Nano. Lett.*, **2004**, 4, 779. c) E.S. Baker, J. Gidden, D.P. Fee, P.R. Kemper, S.E. Anderson, M.T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2003**, 227, 205. d) R.J.J. Williams, R. Erra-Balsells, Y. Ishikawa, H. Nonami, A. N. Mauri, C.C. Riccardi, *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, 202, 2425.
56. A. González-Campo, R. Núñez, C. Viñas, B. Boury, *New J. Chem*, **2006**, 30, 546.
57. A. González-Campo, B. Boury, F. Teixidor, R. Núñez, *Chem. Mater.*, en viat.
58. S.W. Carr, M. Motevalli, D.L. Ou, A.C. Sullivan, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 865.
59. a) L. Bourget, D. Leclercq, A. Vioux, *J. Sol-gel Sci.Tec.*, **1999**, 14, 137. b) L. Bourget, R.J.P. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, A. Vioux, *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, 242, 81. c) L. Bourget, P.H. Mutin, A. Vioux, J.M. Frances, *J. Poly. Sci. Part A-Polym. Chem.*, **1998**, 36, 2415.
60. a) S. Nahar-Borchet, E. Kroke, R. Riedel, B. Boury, R.J.P. Corriu, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 686, 127. b) D. S. Kim, E. Kroke, R. Riedel, A. O. Gabriel, S. C. Shim, *Appl. Organometal. Chem.*, **1999**, 13, 495. c) A. O. Gabriel, R. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 384.
61. A.O. Gabriel, R. Riedel, S. Storck, W.F. Maier, *Appl. Organomet. Chem.*, **1997**, 11, 833.
62. G. Cervau, R.J.P. Corriu, C. Lepeytre, H.P. Mutin, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2707.
63. K.J. Shea, J. Moreau, D.A. Loy, R.J.P. Corriu, B. Boury, *Functional Hybrid Materials*, ed. C. Sánchez, P. Gómez-Romero, Vieley-VCH, Weinheim, **2004**, p.50.
64. a) J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reyé, R.J.P. Corriu, *Chem. Commun.*, **2006**, 347. b) J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reyé, R.J.P. Corriu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11204. c) J.J.E. Moreau, L. Vellutini, M.W.C. Man, C. Biede, P. Dieudonné, J-L. Bantignies, J-L. Sauvajol, *Chem, Eur. J.*, **2005**, 11, 1527. d) S. Trabelsi, A. Janke, R. Hässler, N.E. Zafeiropoulos, G. Fornasieri, S. Bocchini, L. Rozes, M. Stamm, J-F. Gérard, C. Sánchez, *Macromolecules*, **2005**, 38, 6068. e) G. Cervau, R.J.P. Corriu, E. Framery, F. Lerouge, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 3019. f) B. Boury, R.J.P. Corriu, *Chem. Commun.*, **2002**, 795
65. a) B. Boury, H. Muramatsu, R.J.P. Corriu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 854. b) B. Boury, F. Ben, R.J.P. Corriu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2853.
66. a) Y. Fujimoto, M. Heishi, A. Shimojima, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 5151. b) J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reyé, R.J.P. Corriu, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 841.
67. M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3169.
68. a) S. Lowell, J.E. Shields, *Power Surface and Porosity*, ed. Chapman and Hall, London, **1984**. b) S.J. Gregg, S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, **1982**. c) S. Brunauer, P.H. Emmett, E.J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
69. G. Cervau, R.J.P. Corriu, E. Fremery, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3373.

70. a) B. Boury, R.J.P. Corriu, P. Delord, V. Le Strat, *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, 265, 41. b) D.A. Loy, K. Shea, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1431.
71. a) G. Cervau, R.J.P. Corriu, E. Framery, S. Ghosh, H.P. Mutin, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 3021. b) C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, **1990**, p. 801.
72. J. Sauer, P. Ugliengo, E. Garrone, V.R. Saunders, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 2095.
73. a) R.J.P. Corriu, D. Leclercq, *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1420. b) R.J.P. Corriu, C. Guerin, B.J.L. Henner, Q. Wang, *Organometallics*, **1991**, 10, 3200.
74. P.Lu, J.K. Paulasaari, W.P. Weber, *Organometallics*, **1996**, 4649.
75. B. Boury, R.J.P. Corriu, R. Núñez, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1795.
76. a) B. Boury, R.J.P. Corriu, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 989. b) V.L. Strat, B. Boury, R.J.P. Corriu, *J. Solid. State Chem.*, **2001**, 162, 371. c) B. Boury, R.J.P. Corriu, V.L. Strat, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 2796. d) B. Boury, P. Chevalier, R.J.P. Corriu, P. Delord, J.J.E. Moreau, M.W. Chiman, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 281.
77. a) S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E.J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 1723. b) E.P. Barret, L.S. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.
78. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603.
79. a) W.D. Harkins, G. Jura, *J. Chem. Phys.*, **1943**, 11,431. b) B.C. Lippens, J.H. de Boer, *J. Catal.*, **1965**, 4, 319.
80. G.M. Renlund, S. Prochazka, *J. Mater. Res.*, **1991**, 6, 2723
81. a) P.X. Hou, S. Bai, Q.H. Yang, C. Liu, H. Cheng, *Carbon*, **2002**, 40, 81. b) J.G. Lee, R.C. Haddon, P.J. Reucroft, *Appl. Surf. Science*, **2001**, 181, 121. c) H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaguine, *Carbon*, **1994**, 32, 1399.
82. J.M. Campos-Martín, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Ed. M. Faraldos; Goberna, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, Madrid, Spain, **2002**, p.491.

CONCLUSIONS

4. CONCLUSIONS

1. Insertion of carborane clusters in carbon-silicon based dendrimeric structures.

1.1. Two carboranylsilane compounds, **7** and **8**, derived from Me-*o*-carborane and Ph-*o*-carborane have been prepared and characterized. These compounds have a C_c-SiMe₂H function able to perform hydrosilylation reactions on double bonds.

1.2. Two families of carborane-containing carbosilane dendrimers derived from tetravinylsilane (**1-3**) and tetraallylsilane (**4-6**) have been synthesized and characterized. The carborane clusters have been introduced into peripheral silicon atoms of the carbosilane dendrimer through C_c-Si bonds. Two different methods have been used for their preparation: a) nucleophilic substitution of the Si-Cl functions from **1G_V-Cl** and **1G_A-Cl**, with the corresponding carborane nomolithium salts; b) the hydrosilylation reaction of tetravinyl or tetraallylsilane with the corresponding carboranylsilanes, **7** and **8**.

1.3. Crystals of dendrimers **1-3** derived from tetravinylsilane have been isolated and their crystal structures have been determined by X-ray diffraction analyses.

1.4. The degradation reaction of the carborane clusters integrated on the dendrimer periphery has been studied. The reaction of clusters towards nucleophiles has caused the C_c-Si bond cleavage, and in no case the expected anionic dendrimers have been obtained.

1.5. Reduction of the dendrimeric *closo*-carboranes using Mg and EtBr₂ has allowed to obtain the polyanionic dendrimer (**9**) containing four peripheral *nido*-carboranes, keeping intact the dendrimeric structure.

1.6. Different synthetic strategies have been developed for the preparation of carborane-containing carbosilane dendrimers with an alkyl spacer between the C_c and the Si atom. First generation carbosilane dendrimers with four peripheral *closo*-carborane clusters, **38** and **39**, have been prepared, isolated and fully characterized. For their synthesis, alkylic carborane derivatives, **26-31**, were prepared and characterized. Two different approaches were used: a) a divergent approach by the hydrosilylation reaction of **26-27** with the first generation of the carbosilane dendrimer **1G_V-H**; and b) a

pseudo-convergent strategy by the hydrosilylation of tetravinylsilane with carboranylsilane derivatives **30** and **31**, which contain a Si-H function.

1.7. Second generation carbosilane dendrimers **40-41** with four carboranes on the periphery have been prepared from alkylic carborane derivatives, **32-37**. Two methods have been used: a) hydrosilylation reaction of precursors **32-33** with **1G_v-H** and b) hydrosilylation reaction of tetravinylsilane with the second generation of dendrons, **36-37**, which have been prepared using hydrosilylation reactions and Grignard compounds.

1.8. Second generation dendrimers containing eight carborane clusters on the periphery, **42-43**, have been prepared from the hydrosilylation reaction of a first generation dendrimer which contains two vinyl groups for each branch, **1G_v-(CH=CH₂)₂**, with carboranylsilane derivatives **30-31**, respectively.

1.9. Degradation reaction of the peripheral *closo*-carborane in dendrimers **38-39**, using KOH/EtOH as nucleophile lead to the formation of the first generation of polianionic carbosilane dendrimers with four *nido*-carborane clusters, **44** and **45**, respectively.

1.10. A family of carbosilane dendritic wedges or dendrons with the carborane cluster as focal point has been synthesized, **10-25**. These new macromolecules have functionalities on the surface and another different single functionality at the core. Hydrosilylation and reduction reactions have been performed in order to grow the dendrons and introduce different functions on the periphery. Otherwise, reduction of *closo*-carborane with Mg/Et₂Br allows a double selective modification of the dendrons.

1.11. Dimeric species containing siloxane unit, Si-O-Si, have been prepared from carborane derivatives with a Si-Cl functionality, **46** and **47**. These compounds have been used to study the Si-O-Si stability towards nucleophiles and cluster degradation reactions to get anionic dimeric compounds, **54-55**. Crystals of dimeric compound **46** have been isolated and the crystal structure has been determined by X-ray diffraction analyses.

1.12. The preparation “*in situ*” of carborane functionalized polyhedral silsesquioxanes (POSS), T₈, (**52**, **53**) has been carried out using trichlorosilane and triethoxysilane precursors. Furthermore, the degradation of the integrated clusters has allowed an anionic silsesquioxane, **56**.

2. Preparation of silicon based organic-inorganic hybrid materials incorporating carborane clusters.

2.1. *Class II* carborane-containing hybrid materials, in which the cluster is bonded to the siloxane network with an alkyl spacer between the C_c and Si atoms, have been prepared using a trichorosilyl-carborane-containing precursor, **2**. Four xerogels have been synthesized using hydrolytic (**3**) and non-hydrolytic Sol-Gel processes (**4**), the solid-state process (**5**) and the carbodiimide process (**6**).

2.2. The resulting materials have been studied in terms of porosity, specific surface area, level of condensation, macroscopic and microscopic structure and thermal stability, using techniques such as ²⁹Si and ¹³C CP MAS NMR, XRD, SEM, TEM, BET and TGA.

2.3. Materials prepared by hydrolytic (**3**) and non-hydrolytic Sol-Gel process (**4**) presented a high level of condensation and were non-porous solids with low specific surface area and short-range order of organization. Contrarily, (**5**) prepared by solid-state process presented a higher order between the organo-carborane units and (**6**) prepared by carbodiimide process presented a high specific surface area.

2.4. All materials presented high thermal stability between 20 and 1200 °C.

2.5. Carborane-containing *Class II* hybrid materials, in which the cluster is bonded to the siloxane network with an alkyl spacer between the C_c and the Si atoms, have been prepared using triethoxysilyl-carborane-containing precursors. Different xerogels have been synthesized using Sol-Gel process and two catalysts: TBAF (xerogel **10A**) and HCl (xerogel **10B**).

2.6. The properties of these materials have been studied in terms of level of condensation (FTIR, ²⁹Si i ¹³C CP MAS NMR), macro- and microscopic structure (XRD, SEM, TEM, XPS), porosity and specific surface area (BET) and thermal stability (TGA).

2.7. The carboranyl-containing xerogels **10A-10B** were non-porous solids with high level of condensation, low specific surface area and with a short-range order between the organo-carborane units.

2.8. Thermal evolution of these materials in inert atmosphere has been achieved in order to study the thermal stability and thermal transformations. After heating at different temperatures the materials have been recovered and characterized in order to study a possible carborane isomerization.

2.9. Materials recovered at 550 °C were microporous with high specific surface area, in which the closo-*o*-carborane has undergone rearrangement or started isomerization. Above this temperature, at 800 °C or 1200 °C, the carborane cluster is completely degraded and non-porous materials containing different oxides (B₂O₃ and SiO₂) and C-C graphitic structures are recovered.

2.10. Carborane-containing *Class II* hybrid materials in which the cluster is bonded to the siloxane matrix through a C_c-Si bond have been prepared using triethoxysilyl-carborane-containing precursors, **7-9**. The xerogels **11-14** have been synthesized using the Sol-Gel process and different catalysts (TBAF, HCl, NaOH).

2.11. These materials have been analyzed by different techniques indicating that the C_c-Si bond cleavage has occurred both when nucleophilic and basic catalyst were used, xerogels **11** and **12**. In these cases, the materials do not contain the carborane cluster and they are amorphous and mesoporous solids, with a relative high specific surface area. On the other hand, non-porous carboranyl-containing xerogels with high level of condensation and similar surface and structures than **10B** have been recovered using HCl as catalyst, xerogels **13** and **14**.