

UAB

Universitat Autònoma
de Barcelona

**NUEVOS CARBORANIL ALCOHOLES QUE CONTIENEN
ANILLOS AROMÁTICOS NITROGENADOS: SÍNTESIS,
CARACTERIZACIÓN, ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y
ESTUDIOS PRELIMINARES DE REACTIVIDAD**

Estudiante:

BEATRIZ PATRICIA CAMARGO DÍAZ

Director:

Dr. JOSÉ GINER PLANAS

MÀSTER UNIVERSITARI EN CIÈNCIA I TECNOLOGIA QUIMIQUES

Iniciació a la recerca i treball fi de Màster

Departament de Química

Facultat de Ciències

1 de septiembre de 2010



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

A handwritten signature in brown ink on a light yellow background. The signature is stylized and appears to read 'Beatriz C.'.

Beatriz Patricia Camargo Díaz

A handwritten signature in purple ink. The signature is highly stylized and appears to read 'José G. Planas'.

Vist i plau del director

Dr. José Giner Planas

Bellaterra a 1 de septiembre de 2010

Este trabajo de investigación esta financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología, CICYT (proyecto MAT2009-07914) y por la Generalitat de Catalunya (proyecto 2009/SGR/00279).

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar le agradezco a Dios por la vida que me ha dado y por el camino que me ha hecho recorrer.

Mi más sincero agradecimiento a mi tutor, el Dr. José Giner Planas, por creer en mí y darme la oportunidad de continuar mi formación profesional; su enorme experiencia ha sido esencial para el desarrollo de este proyecto y la devoción hacia su trabajo fue de gran inspiración para mí. De nuevo muchas gracias por ser mi guía en cada etapa del Máster.

La invaluable colaboración de la Dra. Florencia DiSalvo ha sido fundamental para lograr este trabajo. Sus vastos conocimientos y su capacidad para transmitirlos son admirables; por su ayuda y constante apoyo siempre le estaré agradecida.

Agradezco al Prof. Francesc Teixidor y a la Prof. Clara Viñas por permitirme trabajar en el Grupo de Síntesis Inorgánica y Catálisis del Instituto de Ciencias de los Materiales de Barcelona (ICMAB) y por su apoyo durante mi estancia.

Gracias a la Dr. Rosario Núñez por su apoyo, amabilidad y constante estímulo.

Agradezco al Dr. Agustí Lledos de la Unidad de Química Física de la Universidad Autónoma de Barcelona, por aceptar ser mi tutor interno.

Un especial agradecimiento a Anna Fernández y a Mireia Rius por su constante ayuda en la realización de los análisis por RMN, a Jordi Balagué por su colaboración en los análisis de TGA, y a Jordi Cortés por mantener en buenas condiciones los laboratorios de todo el grupo.

A mis compañeros Ana-Daniela Musteti, Ana María Cioran, Ana Dobrita, Ariadna Pepiol, Arantzazu González, Noemí Cobles, Patricia González, Chelo Revilla, Paula Pérez, Marius Lupu, Radu Popescu, Albert Ferrer, Marius Tarrés, David Olid, Jose Muñoz, Víctor Sánchez e Isaac Alcón por ofrecerme su amistad y por compartir conmigo sus conocimientos y habilidades en el laboratorio.

A las nuevas amistades que he ganado, por su comprensión, paciencia y confianza; a los viejos amigos que me siguieron a lo largo de este contradictorio camino, algunos en presencia y otros en espíritu; a todos ellos por alentarme siempre, gracias.

No es posible describir lo agradecida que estoy con mis padres por haberme impulsado en todos los aspectos para concluir mis estudios de Máster, si no fuera por el esfuerzo realizado por ellos, esto no hubiera sido posible. Gracias a su incondicional apoyo, al de mis hermanas y de toda mi familia, es que he logrado terminar con éxito lo que me he propuesto, porque a pesar de la distancia, el ánimo y alegría que me brindan me dan la fortaleza necesaria para seguir adelante.

Finalmente, expreso mi eterna gratitud a mi mejor amigo y esposo, Julio. Contar con su incondicional apoyo durante éste último año ha sido indispensable para mí. Él llena mi vida de alegría y me comprende mejor que nadie; es mi pilar, mi fortaleza y todo mi mundo. A su lado todo es posible.

ABREVIATURAS

- Cc: carbón del clúster
 - pKa: logaritmo negativo de la constante de disociación de un ácido
 - THF: Tetrahidrofurano
 - DCM: Diclorometano
 - TLC: Cromatografía de capa delgada
 - IR: Infrarrojo
 - RMN: Resonancia Magnética Nuclear
 - MHz: Megahertz
 - δ : desplazamiento químico
 - ppm: partes por millón
 - cm: centímetros
 - ν : frecuencia de vibración
 - s: singulete
 - d: doblete
 - t: triplete
 - br: ancho (broad)
 - m: multiplete.
 - μL : microlitro
 - M: molar
 - mmol: milimol
 - eq: equivalente
 - mg: miligramos
 - $^{\circ}\text{C}$: grados centígrados
 - TGA: Análisis Termogravimétrico
-

ABSTRACT

Se han sintetizado nueve alcoholes que incorporan diversos isómeros de los grupos piridil o quinolil y metil-*o*-carborano u *o*-carborano, 1-[*n'*-Piridil(hidroxi)metil]-2-R-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranos (*n'* = 2, R = H (**2a**); *n'* = 3, R = Me (**1c**) y H (**2c**)), 1-[2'-6-metil-piridil(hidroxi)metil]-2-R-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranos (R = Me (**1b**) y H (**2b**)), 1-[*n'*-Quinolil(hidroxi)metil]-2-R-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranos (*n'* = 2, R = Me (**1e**) y H (**2e**); *n'* = 4, R = Me (**1f**) y H (**2f**)), mediante la adición de la sal de litio del metil-*o*-carborano u *o*-carborano a los aldehídos correspondientes. Los compuestos se han obtenido con rendimientos altos en la mayoría de los casos y han sido caracterizados mediante Resonancia Magnética Nuclear, por Espectroscopía Infrarroja y análisis elemental.

Las estructuras cristalinas de siete de los nueve compuestos (**1c**, **1f**, **2a**, **2b**, **2c**, **2e** y **2f**) se han determinado mediante Cristalografía por Rayos X. Se han analizado las estructuras cristalinas de los todos los compuestos y se han comparado con las estructuras de los compuestos relacionados **1a**, **1b**, y **2a**, obtenidas previamente en el grupo de Síntesis Inorgánica y Catálisis del ICMAB. Todas las estructuras muestran interacciones por puentes de hidrógeno O–H···N moderadamente fuertes.

Posteriormente se ha sintetizado el derivado mesilato **4** (derivado del *o*-carborano) mediante la reacción del alcohol **2a** con cloruro de mesitilo a temperatura ambiente, con rendimiento alto. El nuevo mesilato **4** se ha caracterizado mediante Resonancia Magnética Nuclear. El nuevo mesilato resulta un compuesto de partida muy versátil para la síntesis de nuevos derivados mediante la sustitución del grupo mesilo por nucleófilos apropiados, como por ejemplo las aminas. El grupo ha publicado recientemente la síntesis de diaminas mediante la reacción de sustitución del mesilato relacionado **3** (derivado del metil-*o*-carborano) con aminas, entre ellas la bencilamina.

Se ha realizado por tanto la reacción de sustitución del grupo mesilato en **4** por la bencilamina para obtener la diamina correspondiente. Los resultados preliminares de esta reacción muestran que si bien el grupo mesilato en **4** ha sido sustituido, el clúster se degrada casi en su totalidad a un derivado tipo *nido*. Esto contrasta claramente con la reactividad del mesilato análogo **3** frente a la bencilamina, ya que en este caso se obtiene la diamina deseada y el clúster no se degrada apreciablemente bajo las mismas condiciones de reacción. Se han realizado estudios preliminares por RMN que muestran que la bencilamina substituye al grupo mesilo en **4** y posteriormente el clúster *closo* se degrada a una especie *nido* que no ha sido posible caracterizar totalmente hasta el momento.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Boro	1
1.1.1. Boranos y Carboranos	1
1.1.2. Reactividad de los carboranos	3
1.2. Ingeniería cristalina	5
2. OBJETIVOS	6
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	7
3.1. Síntesis de carboranil alcoholes	7
3.1.1. Caracterización por RMN	9
3.1.2. Caracterización por espectroscopía infrarroja	12
3.1.3. Estructuras moleculares	13
3.1.4. Estructuras supramoleculares	14
3.2. Reactividad de los alcoholes 1a y 2a	16
4. CONCLUSIONES	23
5. SECCIÓN EXPERIMENTAL	24
6. REFERENCIAS	31
7. ANEXO	I

1. INTRODUCCIÓN

1.1. BORO

El boro es un elemento metaloide, semiconductor y trivalente descubierto en 1808 por Sir Humphry Davy, Gay-Lussac y Thenard mediante electrólisis del ácido bórico.¹ No existe libre en la naturaleza, se encuentra mayoritariamente como ácido bórico (H_3BO_3) y como boratos, en bórax, kernita y ulexita ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$).² El boro tiene una capacidad similar a la del carbono de formar redes moleculares estables de átomos unidos covalentemente, pero difiere en que el primero posee un electrón de valencia menos que el número de orbitales de valencia, a esta situación se le conoce como “deficiencia de electrón”. Esto tiene gran efecto en su química y hace referencia al hecho de que cuando el boro forma tres enlaces covalentes 3-centros 2-electrones, sólo contiene 6 electrones de valencia.³

1.1.1 Boranos y Carboranos

A los compuestos químicos formados exclusivamente por boro e hidrógeno se les llaman boranos. Fueron estudiados con mayor profundidad desde 1950 por el científico William Lipscomb quien, entre otros datos, reportó también su estructura molecular mediante cristalografía por Rayos X.⁴ En las estructuras cristalinas las unidades básicas son agrupaciones, o clústeres, de 12 átomos de boro formando icosaedros de veinte caras triangulares, unidas entre sí unos mediante enlace B – B normal (de dos centros) y otros mediante enlace de tres centros (tres átomos de boro) y dos electrones. Los poliboranos tienen como fórmula general B_nH_{n+4} y aquellos menos estables B_nH_{n+6} (n hasta 20), y sus propiedades se alejan de las del borano (B_2H_6) según aumenta n.⁵ La sustitución de uno o más vértices de boro por algún heteroátomo genera los denominados heteroboranos y entre éstos, los más estudiados son los carboranos en los cuales uno o más átomos de boro han sido substituidos por carbono.⁶ La fórmula empírica de estos compuestos es $[\text{C}_p\text{B}_q\text{H}_{p+q+r}]^{x-} = [(\text{CH})_p(\text{BH})_q\text{H}_r]^{x-}$, donde p es el número de átomos de carbono en los vértices del clúster, q es el número de átomos de boro y r es el número de átomos de hidrógeno pontal.

Las reglas que gobiernan la estructura, el enlace y el conteo de electrones en los boranos y heteroboranos fueron estudiadas por Wade, Rudolph, Mingos y Willians, y son conocidas como “Las reglas de Wade”.⁷ Los términos *closo*, *nido* y *aracno* (Figura 1.1) se usan para clasificar los clústeres poliédricos y tienen un papel doble.

Por un lado, describen el tipo de clúster, si es cerrado se denomina *closo*, si es abierto debido a la eliminación de uno de los vértices se denomina *nido*, y si se han eliminado dos vértices se denomina *aracno*. Por otro lado, indican cuantos electrones se deslocalizan en el clúster, si el clúster tiene $n + 1$ pares de electrones es *closo*, $n + 2$ *nido* y si tiene $n + 3$ pares de electrones es *aracno*, donde n es el número de vértices del clúster.

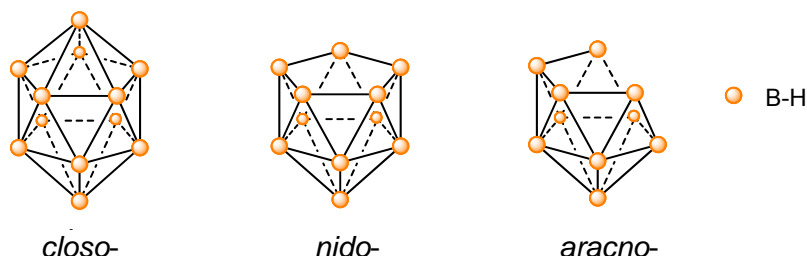


Figura 1.1. Diferentes estructuras de los boranos.

De entre todos los carboranos, se destacan los cústeres icosaédricos con dos átomos de carbono, denominados dicarba-*closo*-dodecaboranos ($C_2B_{10}H_{12}$). Dependiendo de la posición de los átomos de carbono dentro del icosaedro podemos tener tres isómeros de posición (Figura 1.2): el 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano, denominado comúnmente *orto*-carborano (*o*-carborano), el 1,7-dicarba-*closo*-dodecaborano, denominado comúnmente *meta*-carborano (*m*-carborano), y el 1,12-dicarba-*closo*-dodecaborano, denominado comúnmente *para*-carborano (*p*-carborano).

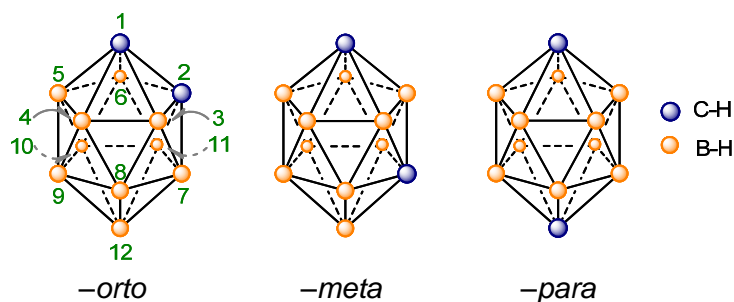


Figura 1.2. Isómeros del carborano.

Desde que se reportó su síntesis en 1963,⁸ los *o*-carboranos son los isómeros más estudiados debido a la facilidad con la que son sintetizados, esto es a partir de acetileno y $B_{10}H_{12}L_2$ ($L = CH_3CN, RSR, R_3N$). Éste último a su vez es generado a partir del dodecaborano ($B_{10}H_{14}$) y una base de Lewis débil (L) calentando a reflujo durante 6 - 24 horas (Esquema 1.1). La reacción de $B_{10}H_{12}L_2$ con acetileno puede llevarse a cabo en presencia de una gran variedad de grupos funcionales incluyendo ésteres, haluros, carbamatos, éteres, grupos nitrogenados, etc., con los rendimientos que varían entre 40 y 60%. Los *meta* y *para*-carboranos son sintetizados por isomerización térmica del *orto*-carborano bajo condiciones inertes.⁹ Los carboranos de partida utilizados en este

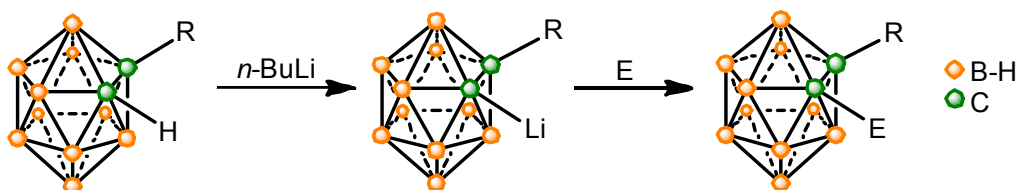
trabajo de Máster han sido el *o*-carborano y el 1-metil-1,2-dicarbá-*c*loso-dodecaborano (metil-*o*-carborano).



Esquema 1.1. Síntesis del *o*-carborano.

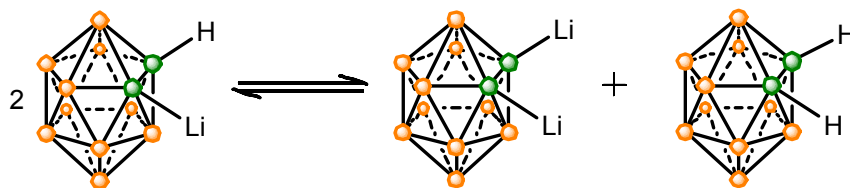
1.1.2. Reactividad de los Carboranos

Un aspecto interesante de la química de los carboranos es que los vértices de carbono y de boro poseen una reactividad ortogonal.¹⁰ Los protones unidos a carbono Cc–H (Cc = carbón del cluster) son relativamente ácidos (pK_a (*orto*) = 22.0, pK_a (*meta*) = 25.6, pK_a (*para*) = 26.8), y pueden ser fácilmente desprotonados generando nucleófilos. Por el contrario, los hidrógenos unidos a boro B–H tienen un carácter hidruro y por tanto, reaccionan con electrófilos. Es por esto que es posible preparar de manera regioselectiva una gran variedad de derivados de los carboranos sustituidos en los carbonos y/o boro, sin la necesidad de recurrir a estrategias complicadas con grupos protectores. Así, la funcionalización de los átomos de carbono del clúster se realiza generalmente usando una base fuerte como por ejemplo, el *n*-BuLi. El carboranil anión resultante es lo suficientemente nucleófilo como para reaccionar con un amplio rango de electrófilos (Esquema 1.2), por ejemplo: halógenos (E = I₂, Br₂, Cl₂), haluros de alquilo, aldehídos, CO₂, etc.^{11,12}



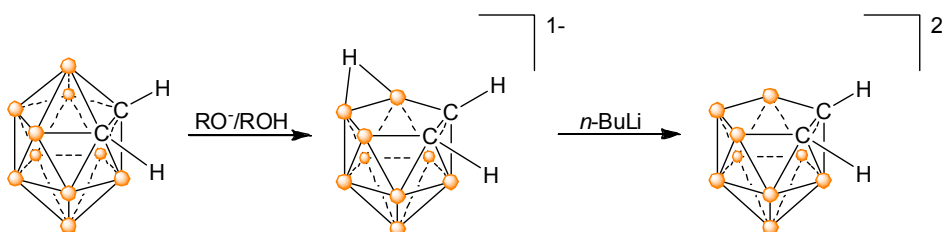
Esquema 1.2. Litiación del *o*-carborano y reacción con un electrófilo.

Cabe destacar que la síntesis de derivados mono sustituidos en el carbono del *o*-carborano se ve complicada por la reacción de equilibrio que involucra a las sales monolitiada y dilitiada del *o*-carborano como se muestra en el Esquema 1.3.¹³ Se han seguido diversas estrategias para resolver este problema, como es la protección de uno de los protones del *o*-carborano,¹¹ el empleo de dimetoxietano como disolvente¹² o realizando la reacción a alta dilución.¹⁰



Esquema 1.3. Equilibrio entre las sales de litio del *o*-carborano.

Otra reacción de gran relevancia en la química del *o*-carborano es la reacción de degradación parcial del clúster mediante el uso de bases de Lewis fuertes, tales como alcóxidos, aminas o fluoruros, produciendo un anión *nido* ($[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$) (Esquema 1.4).¹⁴ El hidrógeno puente en este anión puede abstraerse mediante una base para dar lugar al dianión dicarbaluro $[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$. Este dianión es isolobal con el anión ciclopentadienuro y por tanto, se ha utilizado ampliamente como ligando en química organometálica, un ejemplo de ello es el carborano análogo al ferroceno encontrado por Hawthorne y colaboradores.¹⁵



Esquema 1.4. Degradación del *o*-carborano.

1.1.3. Aplicaciones de los Carboranos

Los compuestos que contienen boro continúan teniendo un importante impacto en una gran variedad de áreas, desde la ciencia de materiales, catálisis homogénea, medioambiente, medicina y más recientemente en química supramolecular.^{10,16,17}

1.2. INGENIERÍA CRISTALINA

Las interacciones intermoleculares e intramoleculares no enlazantes son de gran importancia para comprender el reconocimiento molecular, procesos biológicos, así como las propiedades físicas y químicas de nuevos materiales.¹⁸ Por esta razón, la ingeniería cristalina, el diseño racional de sólidos moleculares, está emergiendo como una estrategia poderosa para la construcción de nuevos materiales a nanoescala.¹⁸ La ingeniería cristalina se mezcla considerablemente con la química supramolecular, con la cristalografía por rayos X, en ciencias de los materiales y la química en estado

sólido y aún así es un área diferente en sí misma. Se define la ingeniería cristalina como la disciplina que busca entender y desarrollar el conocimiento de las interacciones intermoleculares en el contexto de empaquetamiento cristalino y el uso de dicho conocimiento en el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas específicas. La misma incluye a su vez, tres actividades diferentes que forman una secuencia continua: 1) el estudio de las interacciones moleculares; 2) el estudio de los modos de empaquetamiento como una función de la estructura molecular y de las interacciones intermoleculares en el contexto de estrategia de diseño; 3) el estudio de las propiedades del cristal y su modulación respecto al empaquetamiento cristalino. Estas tres etapas representan el ¿qué?, ¿cómo? y ¿por qué? de la ingeniería cristalina.¹⁹

En general, comprender la química supramolecular de los grupos funcionales es un requisito para diseñar correctamente cristales moleculares (síntesis supramolecular) y para comprender la relación propiedad-estructura. Una forma de conocer y diseñar cristales moleculares es mediante el empleo de sintones moleculares.²⁰ Estos son pequeñas unidades estructurales asociadas a la funcionalidad de la molécula que se repite de estructura en estructura dentro de una familia de moléculas. En ellos se codifica toda la información inherente al reconocimiento de las moléculas para generar supermoléculas en estado sólido, es decir, los cristales. Estos sintones supramoleculares son más representativos en el empaquetamiento cristalino que las interacciones individuales, y normalmente es más apropiado describir las jerarquías estructurales en términos de sintones en lugar de interacciones.²¹ Los mismos pueden existir en dos categorías distintas: homosintones supramoleculares, aquellos que están compuestos por grupos funcionales complementarios idénticos, tal como la interacción molecular hidroxilo-hidroxilo (puente de hidrógeno O-H...O), y heterosintones supramoleculares, que están compuestos por grupos funcionales diferentes, por ejemplo hidroxilo-nitrógeno aromático (puente de hidrógeno O-H ...N).^{18,22}

Como se ha mencionado anteriormente, el estudio de los compuestos que contienen boro continúa teniendo un gran impacto en prácticamente todas las áreas de la química.²³ Sin embargo, una de las áreas en la que la química de los compuestos de boro está poco desarrollada es la ingeniería cristalina.²⁴ Recientemente, en el grupo de Síntesis Inorgánica y Catálisis del ICMA se ha relacionado el campo de la ingeniería cristalina molecular con el de los clusters icosaédricos de heteroboranos (carboranos y metalacarboranos).²⁵ La naturaleza tridimensional de los clusters de heteroborano hace a estas moléculas valiosas como bloques constructores de

sistemas supramoleculares. La química supramolecular del carborano está dirigida principalmente por sus vértices ácidos Cc-H como protones donadores de tipo Cc-H \cdots X con protones aceptores clásicos (X = O, N, S, F, Cl, Br, I) y débiles no tan clásicos (X = alquinos, arenos).^{17,26} Los clusters de heteroborano también forman puentes de hidrógeno poco convencionales como los puentes de dihidrógeno (D-H \cdots H-B, D = C, O, N, S).^{25b, 27}

2. OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo de Máster es la síntesis y caracterización de una nueva familia de carboranilalcoholes que incorporen anillos aromáticos nitrogenados. La presencia en estos alcoholes de grupos dadores (OH) y aceptores (N), de clústeres de boro hidrófobos y de anillos aromáticos, ofrece suficiente diversidad estructural para explorar de manera sistemática las interacciones entre moléculas en los empaquetamientos cristalinos.

Por otro lado, las funcionalidades OH y N en estos compuestos abren una puerta a la síntesis de complejos de coordinación basados en carborano, totalmente inexplorados hasta ahora. Así, otro de los objetivos de este trabajo es la síntesis de aminas derivadas de algunos de los alcoholes preparados y generar de esta manera ligandos N,N-bidentados para ser utilizados en síntesis de coordinación y ciencias de materiales.

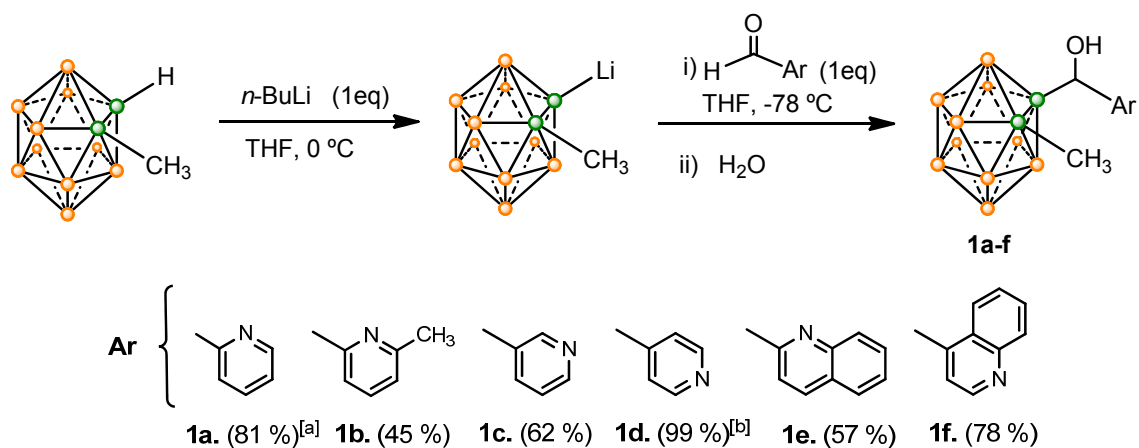
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar se discutirán los resultados de la síntesis de los carboranil alcoholes que incorporan anillos aromáticos nitrogenados y su caracterización. Posteriormente se analizarán las estructuras moleculares y supramoleculares de algunos de los compuestos sintetizados. Finalmente, se hará referencia a la reactividad de los carboranil alcoholes derivados de la 2-piridina y se describirá la síntesis de los mesilatos correspondientes y su reactividad frente a la bencilamina.

3.1. Síntesis de carboranil alcoholes

Comenzamos la síntesis de los carboranil alcoholes utilizando el metil-*o*-carborano, este es el derivado del *o*-carborano que tiene uno de los carbonos substituidos por un grupo metil y el otro por un hidrógeno. Siguiendo el procedimiento establecido previamente por el grupo,²⁸ la síntesis de los metil-*o*-carboranil alcoholes comienza con la adición de un equivalente de la base fuerte *n*-BuLi a una solución de metil-*o*-carborano en THF a una temperatura de 0 °C (Esquema 3.1). En esta primera etapa se logra la abstracción del átomo de hidrógeno del carbono del cluster (C_c-H) y la formación de la sal de litio del metil-*o*-carborano. Seguidamente, se adiciona el aldehído correspondiente a -78 °C, dando lugar a los alcoholes deseados (Esquema 3.1). En esta segunda etapa de la reacción es crucial mantener la temperatura a -78 °C hasta su finalización, ya que un incremento de la misma produce una disminución de los rendimientos, probablemente debido a la reversibilidad de la reacción.

Los intentos iniciales de síntesis realizados por el grupo basados en un procedimiento previamente descrito, dieron resultados negativos.²⁹ Finalmente se encontró que es crucial mantener la temperatura baja hasta la acidolisis para conseguir conversiones y rendimientos altos. Para analizar la evolución de la reacción se hace un seguimiento mediante cromatografía por capa fina, y una vez finalizada, se realiza el *quench* adicionando una disolución acuosa de cloruro de amonio a la temperatura de reacción. Finalmente, los alcoholes se extraen con éter. Siguiendo este procedimiento se han preparado cuatro nuevos alcoholes **1b-c** y **1e-f**, que incorporan diversos isómeros de los grupos piridil o quinolil y el fragmento metil-*o*-carboranil con rendimientos altos en la mayoría de los casos, tal y como se detalla en el Esquema 3.1.

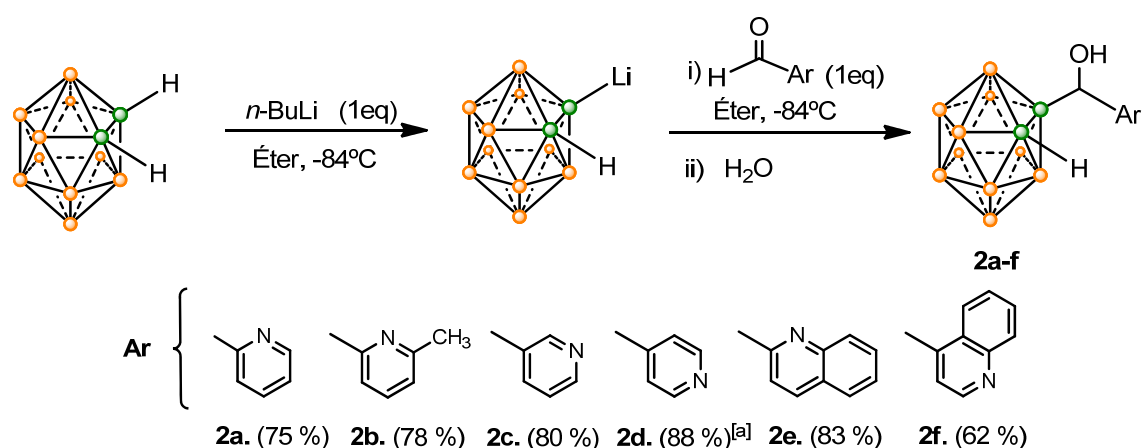


Esquema 3.1. Síntesis de metil-*o*-carboranil alcoholes. ^[a]Reportado previamente (ver referencia 28)

^[b]Reportado previamente (ver referencia 30).

Para la síntesis de los *o*-carboranil alcoholes (Esquema 3.2) se sigue un procedimiento similar al anterior. La diferencia primordial entre ambas reacciones radica en que este carborano tiene dos átomos de hidrógeno susceptibles de ser abstraídos por la base fuerte *n*-BuLi y, tal y como se ha detallado en la introducción, esto dificulta la monolitación del *o*-carborano. De acuerdo con estudios realizados previamente en el grupo, se ha puesto en evidencia la enorme relevancia del disolvente, y en algunos casos de la temperatura, en la formación y reactividad de la sal de litio del *o*-carborano³¹. Así, por ejemplo, se ha encontrado que cuando las reacciones de litiación, y posterior adición de un electrófilo, se realizan en éter a muy bajas temperaturas ($-84\text{ }^{\circ}\text{C}$) se consigue exclusivamente la monosustitución del *o*-carborano. Por ello, en base a los resultados observados se eligieron dichas condiciones para explorar la síntesis de los alcoholes utilizando *o*-carborano como precursor. Así se adicionó un equivalente de *n*-BuLi gota a gota a una disolución del *o*-carborano en éter a $-84\text{ }^{\circ}\text{C}$. Luego de una hora de reacción, se agregó el aldehído correspondiente a la misma temperatura. La reacción fue monitoreada mediante cromatografía por capa fina y la mezcla de reacción se trató de igual manera que los alcoholes derivado del metil-*o*-carborano **1a-f**. Siguiendo éste procedimiento se ha logrado obtener exclusivamente los productos monosustituidos **2a-c** y **2e-f**, con rendimientos altos (Esquema 3.2).

Los nuevos alcoholes han sido caracterizados por métodos tradicionales tales como: Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopía Infrarroja (IR), Análisis Elemental, y las estructuras moleculares de **1c**, **1f**, **2a**, **2b**, **2c**, **2e** y **2f** han sido determinadas mediante Cristalografía de Rayos X.



Esquema 3.2. Síntesis de *o*-carboranil alcoholes. ^[a]Resultados sin publicar.

3.1.1. Caracterización por RMN

Los espectros de RMN de todos los alcoholes sintetizados muestran una buena concordancia con los espectros de alcoholes relacionados.^{28, 30} En las Figuras 3.1 y 3.2 se muestran a modo de ejemplo, los espectros de RMN de ¹H y ¹¹B del alcohol **2a**. En el espectro de RMN de ¹H (Figura 3.1-i) se observan las señales diagnósticas de los hidrógenos aromáticos del fragmento 2-piridil en la región aromática del espectro ($\delta = 8.6$ a 7.4 ppm) y la señal correspondiente al protón de clúster (C_c-H), que aparece como una señal ancha a $\delta = 4.73$ ppm. El espectro muestra además dos señales en forma de dobletes a $\delta = 5.96$ y 5.36 ppm, ambas con una constante de acoplamiento de 7.0 Hz y que corresponden a los protones del grupo OH y CH, respectivamente. La asignación de estas dos señales se ha confirmado mediante el RMN bidimensional de ¹H-¹³C{¹H} Heterocosy y por comparación con los espectros de RMN de ¹H de carboranilalcoholes relacionados.^{28, 30} Las señales correspondientes a los hidruros BH del clúster aparecen como una señal muy ancha, debido al acoplamiento de cada H con los dos isótopos del boro (¹⁰B (19.9%), $I = 3$; ¹¹B (80.1%), $I = 3/2$) en el rango 3.0 a 1.0 ppm. En el espectro de RMN de protón desacoplado de boro ¹H{¹¹B} no se observan los acoplamientos B-H, lo que permite ver claramente las señales correspondientes a los hidruros BH del clúster en el rango 3.0 a 1.5 ppm (Figura 3.1-ii). El espectro de RMN de ¹³C{¹H} (ver anexo) muestra también los picos correspondientes al anillo aromático del fragmento 2-piridil ($\delta = 151$ a 124 ppm), ambos carbonos del clúster (C_c-H, 81.0 y C_c-C, 73.0 ppm) y el carbono del grupo CH(OH) (61 ppm). Finalmente, los espectros de RMN de boro (acoplado y desacoplado de ¹H; Figura 3.2) son consistentes con la geometría icosaédrica típica de los *closo*-carboranos.²⁸ El espectro de boro desacoplado de protón ¹¹B{¹H} del compuesto **2a** (Figura 3.2-ii) presenta cuatro señales (o grupo de señales) de

intensidades relativas 1:1:2:3:3 en el rango $\delta = -2$ a -14 ppm. En el espectro de boro acoplado de protón (Figura 3.2-i), cada señal se desdobra en un doblete debido al acoplamiento $^{11}\text{B}-^1\text{H}$ y esto da lugar al espectro más complejo que se observa en la Figura 3.2.

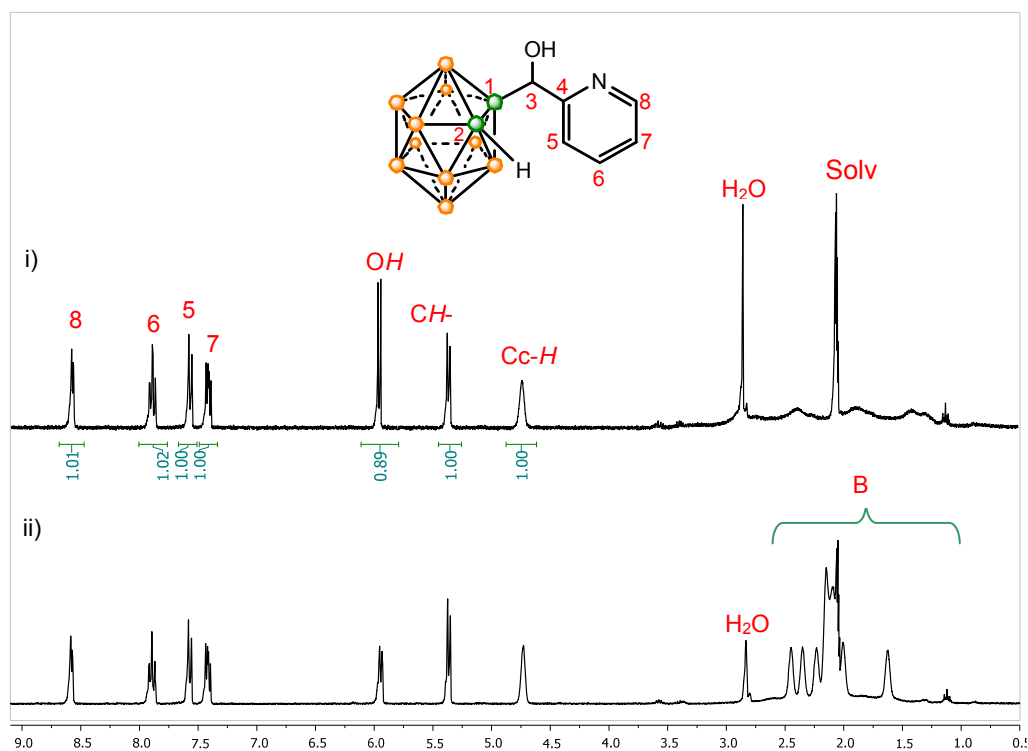


Figura 3.1. Espectros de RMN de ^1H (i) y ^1H $\{^{11}\text{B}\}$ (ii) del alcohol 2a.

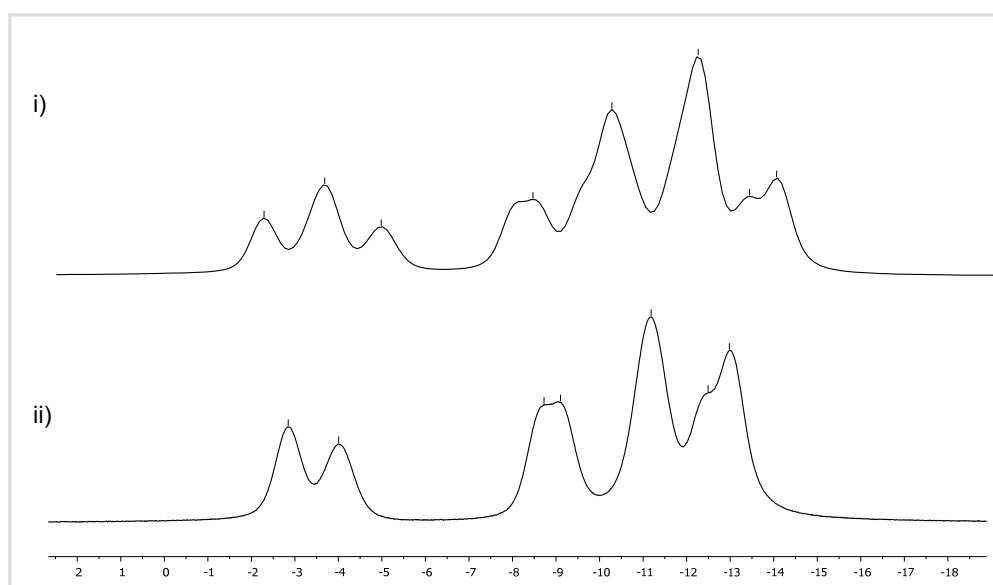


Figura 3.2. Espectros de RMN de ^{11}B (i) y ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ (ii) del alcohol 2a.

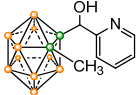
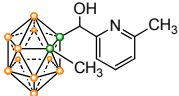
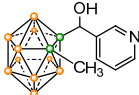
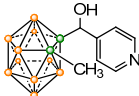
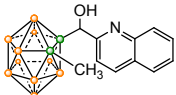
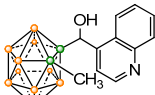
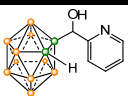
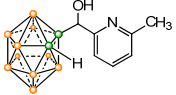
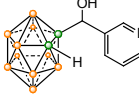
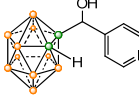
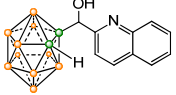
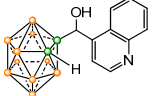
Los espectros de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ de todos los nuevos compuestos son consistentes con la geometría icosaédrica de los *closo*-carboranos.²⁸ Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de todos los compuestos muestran las señales esperadas y concuerdan con las estructuras propuestas (ver anexo). La Tabla 3.1 muestra datos

seleccionados de RMN y de IR de los nuevos alcoholes sintetizados y de los previamente sintetizados en el grupo **1a**, **1d** y **2d**.^{28, 30} Como puede observarse en la tabla, todos los alcoholes muestran señales características para el hidrógeno del grupo OH a $\delta = 5.78 - 6.53$ ppm, mientras que las señales correspondientes a los grupos CH de los mismos aparecen a $\delta = 5.29 - 6.32$ ppm. Puede apreciarse que mientras que los desplazamientos químicos de las señales de estos grupos CH no se ven afectados por la naturaleza del clúster (metil-*o*-carboranil **1a-f** u *o*-carboranil, **2a-f**), sí muestran una clara influencia de los anillos nitrogenados en comparación con los alcoholes ya reportados. Por ejemplo, para aquellos que contienen un grupo fenil en lugar del grupo piridil o quinolil, se observan valores de $\delta_{\text{OH}} = 5.10$ y 5.25 ppm y $\delta_{\text{CHOH}} = 2.44$ y 2.65 ppm para el derivado del metil-*o*-carborano y *o*-carborano, respectivamente.^{28, 30} La presencia de los anillos nitrogenados también se refleja en las señales debidas al proton Cc-H de los alcoholes **2a-f** ($\delta = 4.71 - 4.97$ ppm) y en menor extensión en las debidas a los protones del grupo metilo (Cc-CH₃) de los alcoholes **1a-f** ($\delta = 2.33 - 2.48$) ppm.

3.1.2. Caracterización por espectroscopía infrarroja

Los espectros de infrarrojo (IR) en estado sólido mostraron las señales características de los grupos OH ($3043 - 3394 \text{ cm}^{-1}$) y BH ($2569 - 2629 \text{ cm}^{-1}$) para todos los compuestos. Las frecuencias de vibración correspondientes al estiramiento de los OH (ν_{OH}) son de gran utilidad para detectar la presencia y fortaleza de enlaces por puente de hidrógeno. En fase gas y en disoluciones diluidas en CCl₄, los alcoholes muestran ν_{OH} estrechas en la región entre 3620 y 3670 cm^{-1} . En disoluciones mas concentradas, o en el estado sólido, los grupos hidroxilo (OH) interaccionan entre ellos dando lugar a la formación de enlaces por puente de hidrógeno. Cuando esto ocurre, las señales de los OH experimentan un desplazamiento a frecuencias más bajas y un ensanchamiento de las mismas. Los datos de ν_{OH} para todos los carboranil alcoholes han sido recopilados en la Tabla 3.1. Analizando los espectros de IR de los compuestos (Tabla 3.1 y anexo) puede observarse que todas las bandas OH son anchas o muy anchas. Encontramos además que la banda correspondiente al grupo OH del alcohol **1e** posee la frecuencia más alta de éste grupo de compuestos (3394 cm^{-1}), por lo cual se puede considerar que, o bien el grupo OH de este compuesto en particular no forma ningún puente de hidrógeno, o si lo hace, es el más débil de todos. Resulta por tanto instructivo usar como referencia la frecuencia de vibración del compuesto **1e**. La diferencia entre la frecuencia de vibración de este alcohol y la del resto de alcoholes se muestra en la Tabla 3.1 (7^a columna). El análisis de estas

Tabla 3.1. Datos espectroscópicos seleccionados de todos los alcoholes sintetizados. ^[a]

Alcohol	Estructura química	δ OH (ppm)	δ $\text{C}\text{H}\text{O}\text{H}$ (ppm)	δ $\text{C}\text{c}-\text{R}^{[b]}$ (ppm)	ν_{OH} (cm^{-1})	$3394^{[c]} - \nu_{\text{OH}}$ (cm^{-1})
1a ^[d]		5.83	5.35	2.33	3365 s, br	29
1b		5.78	5.29	2.33	3141 s, vbr	253
1c		6.02	5.49	2.34	3080 s, br	314
1d ^[e]		6.13	5.43	2.33	3089 s, vbr	305
1e		6.17	5.55	2.40	3394 s, br	0
1f		6.30	6.17	2.48	3043 s, vbr	351
2a		5.96	5.36	4.73	3084 s, vbr	310
2b		5.90	5.30	4.71	3086 s, vbr	308
2c		6.29	5.51	4.78	3082 s, vbr	312
2d ^[e]		6.37	5.45	4.76	3081, 3032 s, br	313, 362
2e		6.25	5.55	4.83	3337 s, br	57
2f		6.53	6.32	4.97	3086 s, vbr	308

^[a]Desplazamientos químicos en AcD_6 , IR en KBr. Nomenclatura: s (fuerte), br (ancho), vbr (muy ancho) ^[b]R = CH_3 , H (ver estructura química). ^[c]Frecuencia de vibración más alta encontrada en esta tabla (compuesto **1e**). ^[d]Reportado previamente (ver referencia 28) ^[e]Resultados sin publicar (ver referencia 32).

diferencias muestra claramente la presencia de dos grupos de alcoholes bien diferenciados: (1) aquellos con diferencias en las frecuencias en el rango $0 - 60 \text{ cm}^{-1}$ (**1a**, **1e** y **2e**); (2) aquellos con diferencias sensiblemente mayores $25 - 360 \text{ cm}^{-1}$ (**1b-d**, **1f**, **2a-d**, y **2f**). Así, basándonos únicamente en los datos de IR y en las diferencias de las frecuencias de vibración de los alcoholes respecto de **1e**, se puede afirmar que

mientras que en el primer grupo los alcoholes deben formar puentes de hidrógeno débiles, o bien no formar ninguno, los alcoholes del segundo grupo forman claramente puentes de hidrógeno. En cuanto a la naturaleza de los posibles puentes de hidrógeno que involucren al grupo OH de los alcoholes, y que den lugar al desplazamiento observado en las bandas IR, cabe esperar dos tipos de interacciones: O–H···O y/o O–H···N. Para tratar de confirmar el tipo y naturaleza de las posibles interacciones y validar la hipótesis sobre la fortaleza de dichas interacciones basada en el IR, se han cristalizado todos los alcoholes para tratar de determinar las estructuras mediante cristalografía de rayos X. Hasta el momento se han resuelto siete estructuras que se describirán en el siguiente apartado.

3.1.3. Estructuras Moleculares

Las estructuras moleculares de los alcoholes **1c**, **1f**, **2a**, **2b**, **2c**, **2e** y **2f** han sido determinadas por Cristalografía de Rayos X, y estas coinciden con lo propuesto a partir de los datos obtenidos por RMN. Los detalles derivados del análisis cristalográfico de todos los compuestos se muestran en el anexo. Las estructuras moleculares de todos los alcoholes muestran típicos icosaedros con distancias de enlaces y ángulos muy similares que además, concuerdan con otros carboranil alcoholes.²⁸ Para completar y enriquecer la discusión se incluye en esta sección los resultados estructurales de **2d**, compuesto obtenido previamente en el grupo.³⁰ Como ejemplo, en la Figura 3.3 se pueden observar las estructuras moleculares los compuestos **2a** y **2f**.

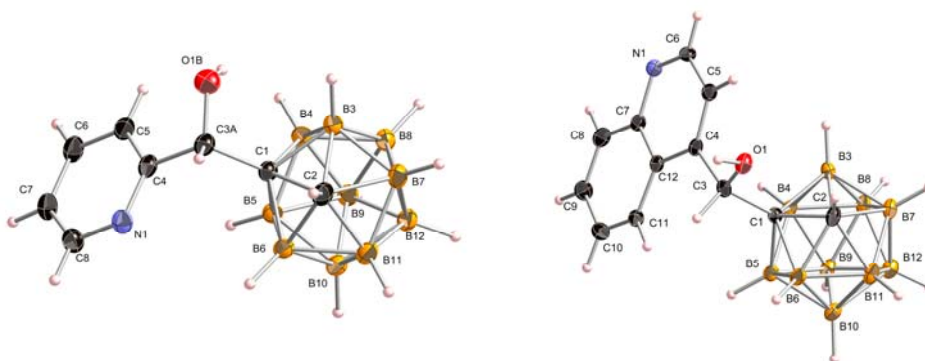


Figura 3.3. Estructuras moleculares de los compuestos **2a** (izquierda) y **2f** (derecha).

En la Tabla 3.2 se recogen algunas distancias y ángulos de enlace relevantes para el análisis. Cabe destacar que las distancias de enlaces carbono-oxígeno corresponden con las de un enlace simple C–O y el resto de distancias y ángulo de enlace son convencionales.

Tabla 3.2. Distancias de enlaces (Å) y ángulos seleccionados (°) de algunos alcoholes.^[a]

Alcohol	$d(\text{C}_3\text{-O})$	$d(\text{C}_1\text{-C}_2)$	$d(\text{C}_1\text{-C}_3)$	$d(\text{C}_3\text{-C}_4)$	$\angle(\text{CNC})$
2a	1.423(2)	1.660(2)	1.551(2)	1.513(3)	117.76 (17)
2c	1.403(2)	1.635(2)	1.560(2)	1.511(2)	117.48 (15)
2e	1.405(5) 1.394(5)	1.647(5) 1.646(5)	1.548(5) 1.546(6)	1.532(5) 1.527(5)	118.0 (3) 118.2 (3)
2d^[b]	1.394(4)	1.642(5)	1.557(5)	1.518(4)	117.5(3)
2f	1.392(2)	1.658(3)	1.559(2)	1.529(3)	117.65 (18)

^[a]Ver nomenclatura en la Figura 3.3. ^[b]Ver referencia 30.

3.1.4. Estructuras supramoleculares

El análisis de las estructuras supramoleculares de todos los alcoholes muestra dos situaciones bien diferenciadas. Mientras que los alcoholes **1c**, **1f**, **2a-d** y **2f** forman puentes de hidrógeno intermoleculares del tipo O–H···N, el alcohol **2e** los muestra exclusivamente intramoleculares (Figura 3.4). Esto último podría explicar las diferencias observadas en el IR, al menos para estos siete alcoholes. Tal y como se ha comentado anteriormente, el compuesto **2e**, que presenta tan solo una interacción intramolecular, pertenece al grupo de alcoholes con una frecuencia de vibración para el enlace OH más elevada.

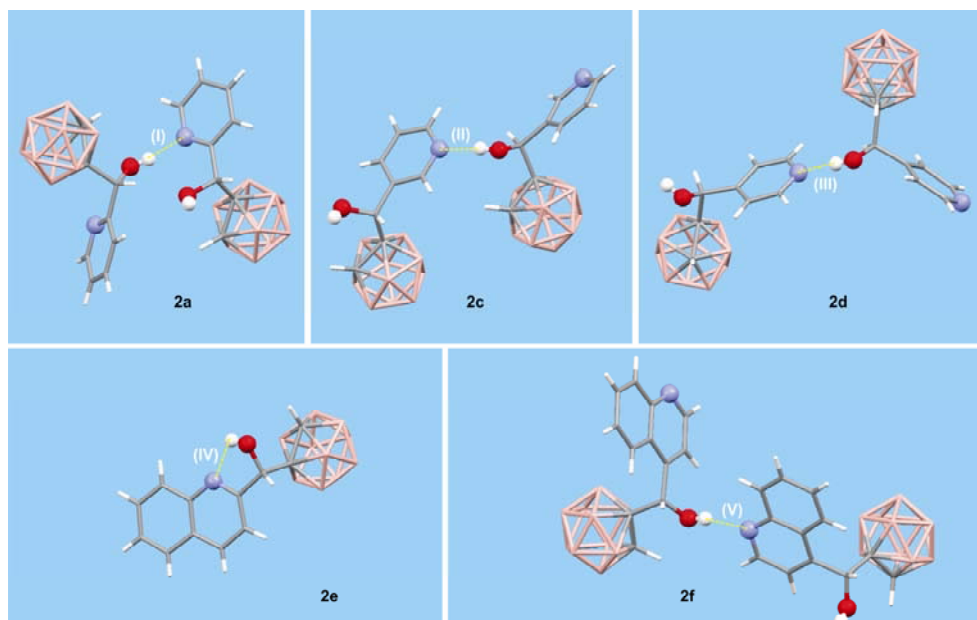


Figura 3.4. Representación de las interacciones de tipo O–H···N presentes en **2a**, **2c**, **2e** y **2f**. Ver Tabla 3.2 para distancias y ángulos de las interacciones (a)-(d). Los hidrógenos unidos a boro se han omitido para una mayor claridad.

En la Tabla 3.3 se recogen las distancias y ángulos de los puentes de hidrógeno O–H···N encontrados en estos alcoholes. Todas las interacciones encontradas presentan distancias H···N substancialmente mas cortas que las correspondientes a la suma de los radios de Van der Waals (Σ vdW) de los átomos de hidrógeno y nitrógeno (2.75 Å). Las distancias O···N muestran que las interacciones intermoleculares en los alcoholes **2a**, **2c** y **2f** son prácticamente lineales, mientras que en el caso del alcohol **2e** son sensiblemente inferiores debido a que la interacción es intramolecular. Todos estos datos estructurales confirman que las interacciones O–H···N encontradas en las estructuras cristalinas de los alcoholes son claramente enlaces por puente de hidrógeno y que son moderadamente fuertes.³³

El análisis de las distancias O···N de los enlaces O–H···N intermoleculares muestran que la fortaleza de los mismos siguen el siguiente orden: **2d** > **2f** > **2b** = **2c** > **1c** = **1f** > **2a**, aunque todos se consideran enlaces por puente de hidrógeno moderados. Estos datos coinciden con los datos obtenidos del análisis de los espectros de IR, donde ya se había mencionado la posible existencia y la fuerza de los puentes de hidrógeno en la estructura supramolecular de los nuevos compuestos. Así mismo, anteriormente se había sugerido la posibilidad de que el compuesto **2e** no forme puentes de hidrógeno o de que si lo hacía éstos serían débiles. Esta premisa también se confirma con los datos de la estructura supramolecular de **2e**, donde no se observa ninguna interacción O–H···N intermolecular.

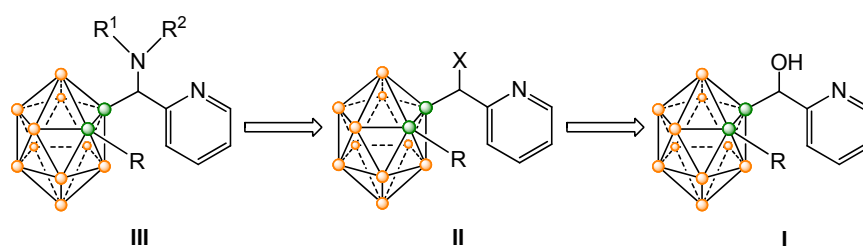
Tabla 3.3. Parámetros geométricos de las interacciones O–H···N (Å, °) presentes en las estructuras supramoleculares de **2a**, **2c**, **2e**, **2d** y **2f**.

Compuesto	O–H···N ^[a]	d(H···N)	d(O···N)	∠(OHN)
1c	O(1)–H···N(1)	1.79	2.740(2)	173
1f	O(1)–H···N(1)	1.79	2.740(2)	172
2a	(I) O(1A)–H···N(1)	1.92	2.748(2)	168.40
2b	O(1)–H···N(1)	1.76	2.713(2)	158.02
2c	(II) O(1)–H···N(1)	1.89	2.713(2)	168.07
2d ^[b]	(III) O(1)–H···N(1)	1.84	2.674(0)	176.00
2e	(IV) O(101)–H···N(101) intramol.	2.13	2.600(4)	115.50
	(IV') O(201)–H···N(201) intramol.	2.11	2.611(5)	117.90
2f	(V) O(1)–H···N(1)	1.90	2.689(2)	155.00

^[a]Las longitudes de enlace O–H no se han normalizado a las longitudes de neutrones; Ver interacciones (I) a (V) en Figura 3.4. ^[b] Ver referencia 30.

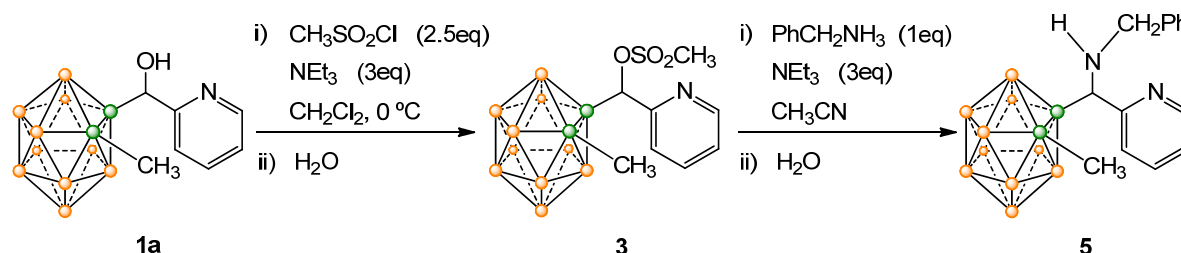
3.2. Reactividad de los alcoholes 1a y 2a

Como ya se ha mencionado anteriormente, otro de los objetivos del presente trabajo de master es el de sintetizar aminas derivadas de los alcoholes preparados. En el grupo hay un particular interés en la síntesis de aminas derivadas de aquellos carboranil alcoholes que contienen el fragmento 2-piridina, ya que éstas pueden dar lugar a diaminas que puedan ser utilizadas como ligandos en química de coordinación (III en el Esquema 3.3). Una de las posibles vías de síntesis de aminas es la sustitución nucleofílica de alcoholes por las aminas deseadas, sin embargo, dado que los grupos OH son malos grupos salientes en sustituciones nucleofílicas, es necesario modificarlos previamente (Esquema 3.3).



Esquema 3.3. Estrategia para la síntesis de carboranil diaminas. X = buen grupo saliente.

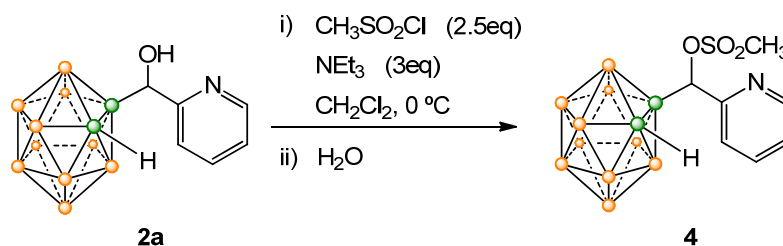
El anión mesilato es reconocido como un grupo saliente excelente en reacciones de sustitución nucleofílica, y de hecho, la síntesis del mesilato correspondiente al alcohol **1a** (derivado del metil-*o*-carborano) usando cloruro de mesitilo ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ o MsCl) ya ha sido realizada previamente en el grupo tal y como se muestra en el Esquema 3.4.³⁴ Como era de esperar, el mesilato **3** reacciona con aminas secundarias y terciarias para dar las diaminas correspondientes. En concreto, la diamina **5** derivada de la bencilamina ha dado lugar a nuevos complejos de paladio con elevada actividad catalítica en reacciones de acoplamiento de Suzuki.³⁵



Esquema 3.4. Síntesis de carboranil diaminas a partir de los alcoholes correspondientes.

Nos propusimos por tanto extender la familia de diaminas derivadas del *o*-carborano y preparar en concreto la diamina derivada del alcohol **2a** con la bencilamina. Para ello se ha sintetizado el mesilato **4**, derivado del alcohol **2a**, siguiendo el procedimiento desarrollado en el grupo.³⁴ En esta reacción se parte del alcohol disuelto en diclorometano a 0 °C, al cual se le agrega lentamente MsCl y la

base Et_3N que neutraliza el HCl que se forma durante la reacción (Esquema 3.5). Después de 18 horas de agitación a temperatura ambiente, la reacción se detiene con la adición de una solución acuosa de bicarbonato sódico y el mesilato **4** se extrae en forma de aceite amarillo pálido con un rendimiento del 87 %.



Esquema 3.5. Síntesis del mesilato **4**.

El nuevo mesilato **4** ha sido caracterizado por espectroscopía de RMN de ^1H , ^{11}B , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. En la Figura 3.5 se muestra una comparación de los espectros de RMN de ^1H del producto y del alcohol de partida. En ésta se observa claramente la desaparición de la señal correspondiente al grupo OH ($\delta = 5.95$ ppm) y la aparición de la correspondiente a los protones del grupo mesilo a $\delta = 3.16$ ppm, lo que confirma la formación del producto deseado. La señal que corresponde al protón del CH en el espectro del compuesto **2a**, a $\delta = 5.36$ ppm (Figura 3.5), se desplaza hasta $\delta = 6.11$ ppm en el espectro del mesilato **4**. Esto se debe a que el grupo mesilato es más electronegativo que el grupo OH , lo que provoca que la densidad electrónica del protón del CH sea mucho menor, por lo tanto dicho protón está más desapantallado y su desplazamiento químico es mayor. El espectro de boro desacoplado de protón $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4** (ver anexo), presenta cuatro señales de intensidades relativas 2:3:2:3 en el rango $\delta = -2$ a -14 ppm, de acuerdo con un clúster *closo*.

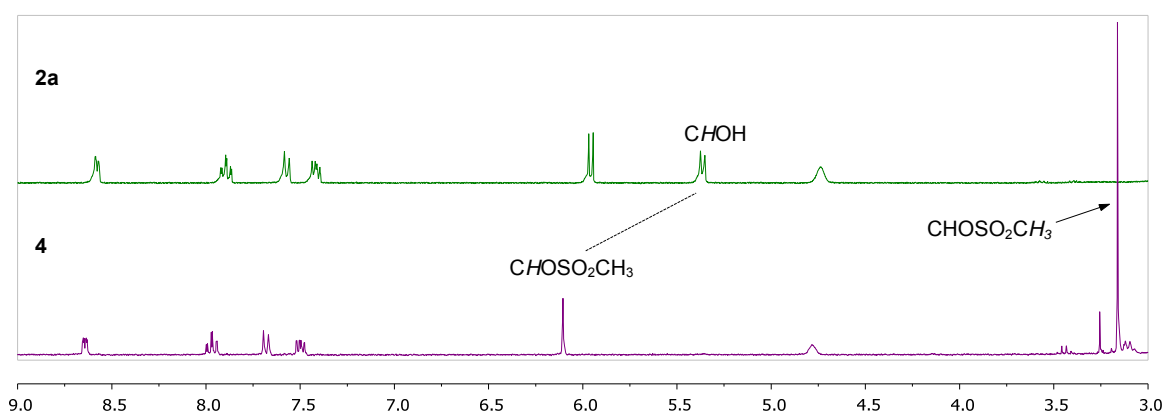
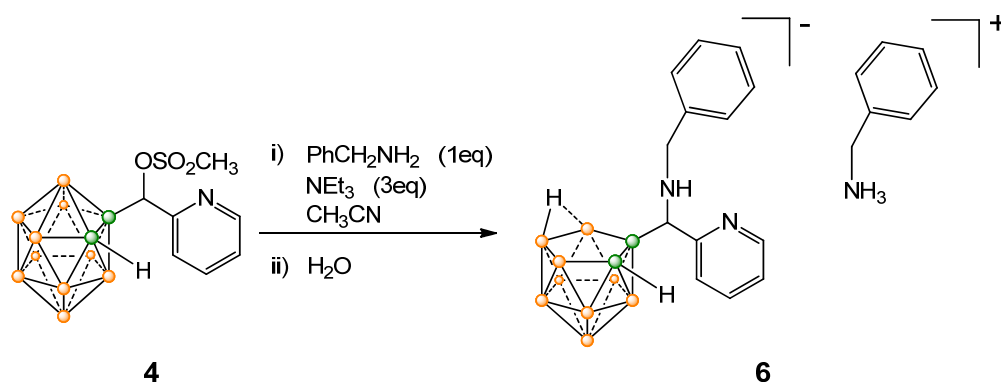


Figura 3.5. Comparación de los espectros de ^1H de **2a** y **4**.

Una vez preparado el mesilato **4**, nos propusimos realizar la reacción de sustitución nucleofílica con la bencilamina y para ello recurrimos a las mismas condiciones de reacción utilizadas en la síntesis de **5** (Esquema 3.4). Así, se

adicionaron sucesivamente bencilamina y trietilamina a una disolución del mesilato **4** en acetonitrilo (Esquema 3.6) y se obtuvo un residuo aceitoso que denominamos **6**. El análisis del residuo mediante RMN de ^{11}B (Figura 3.6) muestra claramente que el producto corresponde exclusivamente a una especie *nido* y que el producto de partida ha desaparecido en su totalidad. Al contrario del espectro de boro desacoplado de protón $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de partida **4** (Figura 3.6), la nueva especie formada muestra siete señales de intensidades relativas 2:1:1:1:2:1:1 en el rango $\delta = -9$ a -35 ppm, de acuerdo con un clúster *nido* (Figura 3.6). El RMN de ^1H del residuo **6** resulta complicado de analizar dada la gran cantidad de señales y el solapamiento parcial de algunas de ellas. No obstante, se puede afirmar que el grupo mesilato ha sido sustituido en **4** por la bencilamina, previamente a la degradación del clúster. Esto lo confirma la presencia de protones aromáticos (14 H a $\delta = 8.5$ a 7.1) y una señal amplia a $\delta = -2.74$ ppm, típica de los hidrógenos puente B-H-B de los *nido*-carboranos. Todo ello nos lleva a sugerir la estructura molecular *nido* que se muestra en el Esquema 3.6 para el nuevo compuesto **6**.



Esquema 3.6. Reactividad del mesilato **4** respecto a la bencilamina.

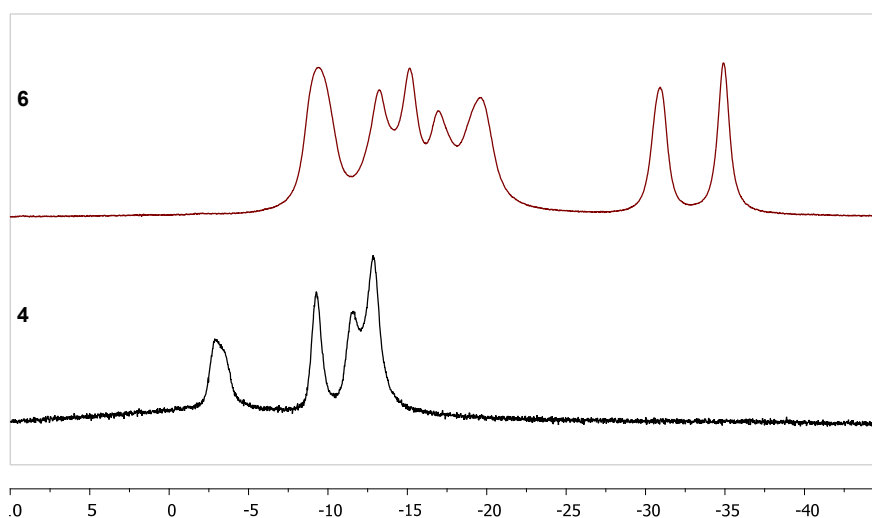


Figura 3.6. Comparación de los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **4** y **6**.

Resulta sorprendente que la reactividad de los mesilatos derivados del *o*-carborano y el metil-*o*-carborano con la bencilamina sea tan diferente. Sobre todo porque la única diferencia estructural entre los mesilatos **3** y **4** es la presencia de un grupo metil o un protón en uno de los carbonos del clúster, respectivamente. Es por esto que nos propusimos estudiar las reacciones de **3** y **4** con bencilamina mediante seguimientos por RMN, tanto para corroborar esta reactividad como para tratar de entender mejor estos sistemas. Para esto se prepararon dos tubos de RMN con los compuestos **3** y **4** respectivamente, en acetonitrilo deuterado y luego se les adicionó un equivalente de bencilamina y 3 equivalentes de trietilamina. Se realizaron RMNs de ^1H y ^{11}B de las reacciones hasta que se observó la desaparición total de los mesilatos de partida o hasta que no se detectaron cambios en los espectros. En la Figura 3.7 se muestran los espectros de boro desacoplado de protón $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ de ambos seguimientos a diferentes tiempos de reacción. Los espectros de ambas reacciones transcurridas 47 horas confirman claramente que mientras que con el mesilato **3** se obtiene mayoritariamente el producto *closo*, con el mesilato **4** el producto mayoritario es la especie *nido* **6** observada en la reacción a escala preparativa. En la reacción con el mesilato **3** se observa apreciablemente la formación de *nido* a las 22 horas de reacción. Por el contrario, en el seguimiento con el compuesto **4** la formación de *nido* es evidente una hora después del inicio de la reacción y la cantidad de éste incrementa continuamente hasta el final de la misma.

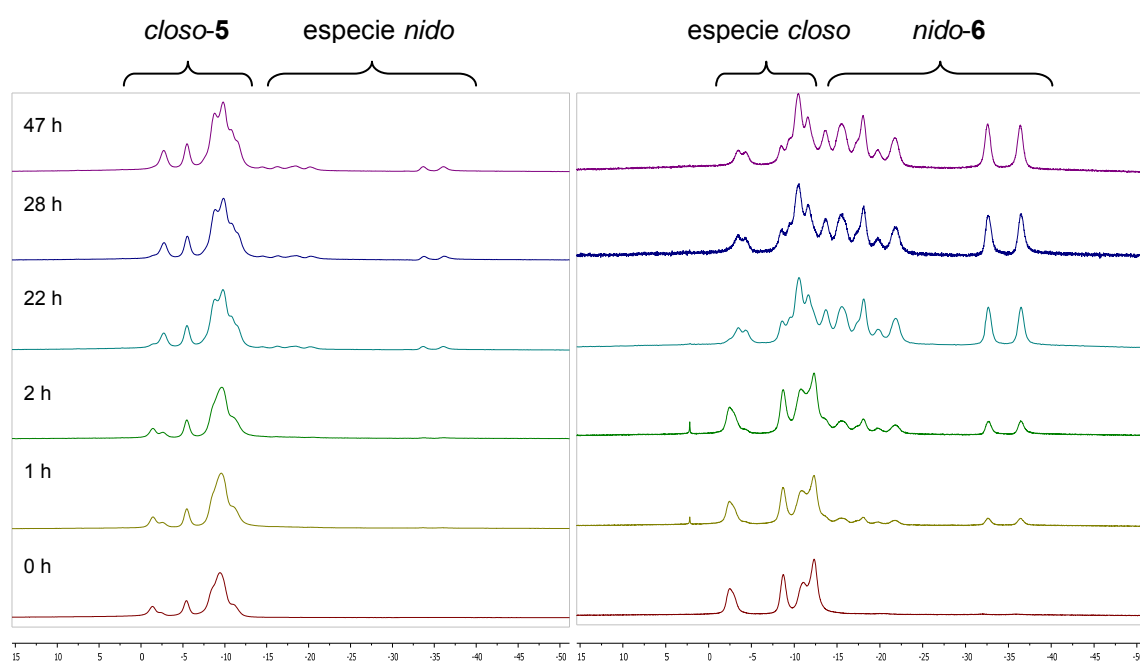


Figura 3.7. Espectros de boro desacoplado de protón $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ de **5** (izquierda) y **6** (derecha).

Dado que algunas señales de las especies *closo* y *nido* aparecen bien separadas entre sí en los espectros de RMN de boro, es posible estimar la proporción relativa de ambas especies mediante la integración de las señales. Para ello se integran las señales a campo mas bajo ($\delta = 0$ a -6 ppm, debidas a las especies *closo*) y las que aparecen a campo alto ($\delta = -32$ a -40 ppm debidas a las especies *nido*) de las reacciones estudiadas. En la Figura 3.8 se muestra la proporción de especies *nido* formada en ambas reacciones.

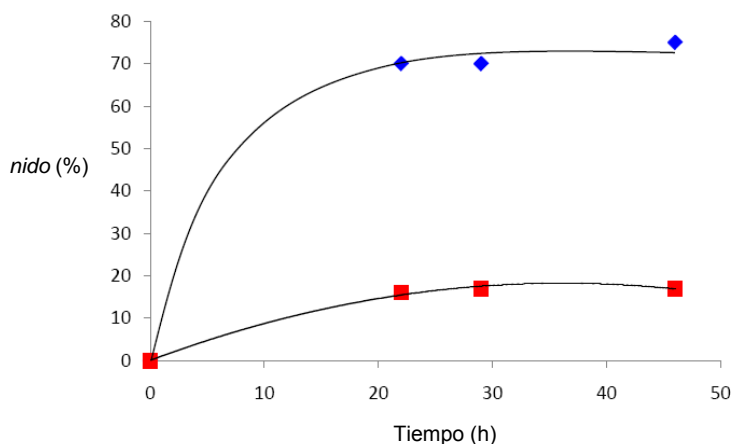
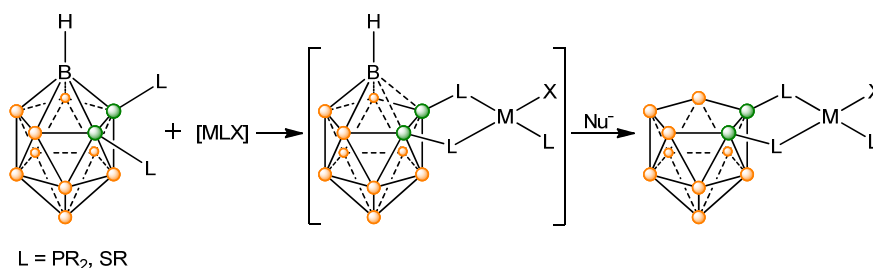
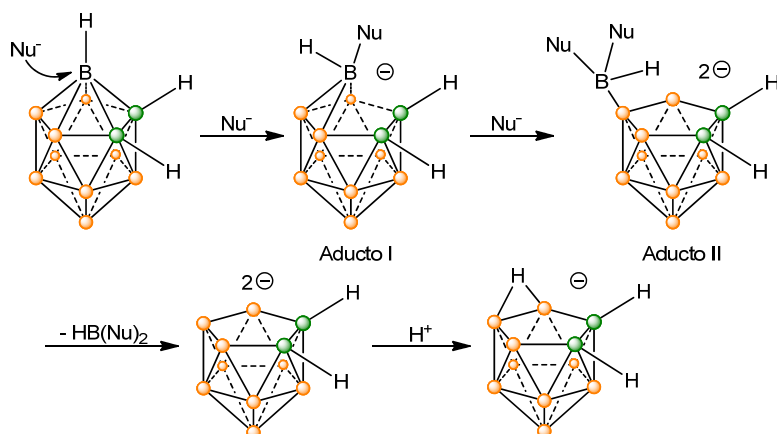


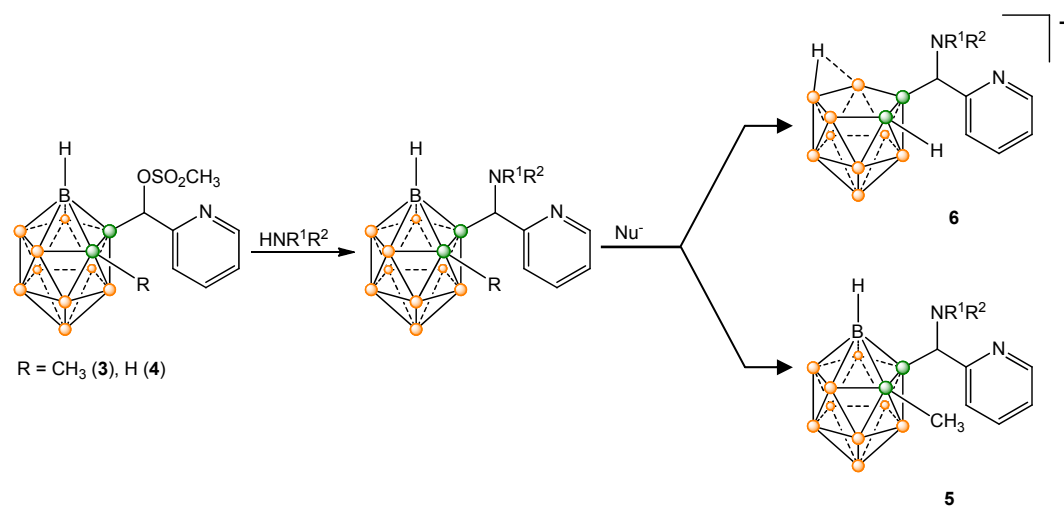
Figura 3.8. Porcentaje de especies *nido* formadas con el tiempo en las reacciones de **3** (■) y **4** (◆) con trietilamina y bencilamina, la curva negra representa el ajuste de los datos.

Estos datos demuestran que en presencia de trietilamina y bencilamina, el *closo*-mesilato derivado del *o*-carborano **4** se degrada más fácilmente que el *closo*-mesilato derivado del metil-*o*-carborano **3**. El mecanismo de la reacción de degradación parcial del *o*-carborano en presencia de especies nucleófilas está establecido (Esquema 3.7 arriba). El nucleófilo (Nu^-) responsable de dicha degradación, ataca a los átomo de boro del clúster mas empobrecidos electrónicamente, esto es, aquellos enlazados simultáneamente a ambos carbonos del clúster (B(3)/B(6)) para dar lugar al Aducto I. La reacción de éste con otra molécula de Nu^- da lugar a un segundo Aducto II, que posteriormente se deborona y protona sucesivamente para da lugar a una especie *nido* aniónica.^{14-a} El contracción de dicha especie *nido* suele ser el nucleófilo protonado (por ejemplo HNR_3^+ cuando se emplea una amina como nucleófilo). Por otro lado, se ha encontrado en el grupo que la degradación parcial de especies *closo* a *nido* se ve favorecida en derivados del *o*-carborano disustituídos con fosfinas o tioéteres, cuando éstos forman complejos metálicos (Esquema 3.7 abajo).³⁶ Esto se debe a una pseudoreducción del clúster *closo* como consecuencia de la transferencia electrónica del metal hacia el clúster a través de los sustituyentes del mismo. En esta situación, incluso el metanol puede actuar como nucleófilo en la degradación del clúster.



Esquema 3.7. Mecanismos aceptados para la reacción de degradación de los derivados del *o*-carborano.

Si consideramos de nuevo la degradación de los mesilatos **3** y **4**, en presencia de bencilamina y trietilamina, podemos suponer con relativa seguridad, que la reacción de degradación se realiza en dos etapas. En una primera etapa, la bencilamina substituye a los grupos mesilato para dar las diaminas correspondientes (Esquema 3.8) y posteriormente ocurre la degradación parcial de los clústeres. Dado que en las reacciones de RMN se utilizó un solo equivalente de la bencilamina por cada mesilato, la cantidad de esta amina es claramente insuficiente para las reacciones de substitución y degradación. Es por tanto razonable pensar que es la trietilamina, en exceso, la responsable de la reacción de degradación. En esta situación, las diferencias observadas en la reacción de degradación pueden explicarse tanto por razones estéricas como electrónicas. El grupo metilo podría impedir la aproximación del nucleófilo a los boros más empobrecidos electrónicamente, impidiendo de esta manera la degradación del clúster. Obviamente, esto no ocurre si cambiamos el grupo metilo por un protón.



Esquema 3.8. Mecanismo propuesto para las reacciones de sustitución y degradación de **3** y **4**.

Debido al tiempo limitado para la realización de este trabajo de máster, no ha sido posible finalizar los estudios experimentales necesarios para la elucidación del mecanismo de reacción de degradación observada. A pesar de los esfuerzos realizados para la purificación y cristalización de la especie nido **6**, no se ha conseguido hasta el momento su completa caracterización.

4. CONCLUSIONES

Se han sintetizado nueve alcoholes que incorporan diversos isómeros de los grupos piridil o quinolil y los fragmentos metil-*o*-carborano u *o*-carborano con rendimientos altos en la mayoría de los casos. Todos los compuestos nuevos se han caracterizados mediante Resonancia Magnética Nuclear, por Espectroscopía Infrarroja y análisis elemental. Los datos de IR muestran claramente la presencia de interacciones intermoleculares por puentes de hidrógeno en todos los compuestos.

Las estructuras cristalinas de siete de los nueve compuestos (**1c**, **1f**, **2a**, **2b**, **2c**, **2e** y **2f**) se han determinado mediante Cristalografía por Rayos X. El análisis de las estructuras confirma la presencia de interacciones por puente de hidrógeno, de acuerdo con los datos de IR. Las estructuras supramoleculares de los alcoholes están dominadas por interacciones intermoleculares por puentes de hidrógeno O–H...N exclusivamente y que son moderadamente fuertes. Se ha encontrado por tanto que dicha interacción constituye un heterosinton robusto en este tipo de compuestos, lo cual tiene una gran relevancia en el área de la ingeniería cristalina.

Se ha encontrado que el alcohol **2a** reacciona con cloruro de mesitilo para dar lugar al derivado mesilado **4** (derivado del *o*-carborano) con rendimiento alto, al igual que con su análogo **3** (derivado del metil-*o*-carborano), previamente sintetizado a partir de **1a** en el grupo. El nuevo mesilato **4** se ha caracterizado mediante Resonancia Magnética Nuclear.

Los resultados preliminares de la reacción de sustitución del grupo mesilato en **4** por la bencilamina muestran que si bien el grupo mesilato ha sido sustituido, el clúster se degrada casi en su totalidad a un derivado tipo *nido*. Esto contrasta claramente con la reactividad del mesilato análogo **3** frente a la bencilamina, ya que en este caso se obtiene la diamina deseada y el clúster no se degrada apreciablemente. Estudios por RMN de las reacciones de ambos mesilatos (**3** y **4**) con bencilamina muestran que la reacción de degradación encontrada en el caso de **4** parece ser debida a la trietilamina, presente en exceso en el medio de reacción. Las diferencias observadas en la reacción de degradación pueden explicarse por razones estéricas: el grupo metilo enlazado al carbono del clúster en **1a** podría impedir la aproximación del nucleófilo a los boros más empobrecidos electrónicamente, evitando la degradación del clúster, lo cual no ocurre con **2a**.

5. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Observaciones generales

Las reacciones fueron realizadas en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador magnético, tapado con septum y bajo atmósfera de Nitrógeno. El dietil éter y el THF se secaron mediante destilación con Na/benzofenona sobre CaH_2 , los demás reactivos químicos están disponibles comercialmente y se utilizaron tal y como se recibieron. Los análisis de TLC se realizaron en placas de sílica gel Merck 60 F₂₅₄ (0.5 mm de grosor). Los espectros de IR se obtuvieron con un espectrómetro Perkin–Elmer 1720X. Los espectros de ^1H , ^{13}C y ^{11}B se obtuvieron a 300, 75 y 96 MHz, respectivamente, con un espectrómetro Bruker Advance-300 y referenciado con el pico residual del solvente para los RMN de ^1H y ^{13}C o con $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ como estándar externo para los RMN de ^{11}B . Los desplazamientos químicos están reportados en ppm y las constantes de acoplamiento en Hercios. La nomenclatura de los multipletes es la siguiente: s, singulete; d, doblete; t, triplete; br, ancho; m, multiplete. Todos los espectros han sido realizados en acetona deuterada (AcD_6), a menos que se especifique lo contrario. Para los RMN de ^1H $\{^{11}\text{B}\}$ sólo se reportan señales correspondientes a protones B-H. Los análisis elementales de los productos fueron realizados por el servicio de Análisis Químico de la Universidad Autónoma de Barcelona. Los puntos de fusión se obtuvieron en tubos capilares empleando un equipo Stuart Scientific SMP10.

Procedimiento general para la síntesis de los metil-*o*-carboranilalcoholes 1b-c, 1e-f

El *n*-BuLi (1.6 M en hexano, 1 eq.) fue añadido gota a gota a una solución de metil-*o*-carborano (1 eq) en THF (20 mL) a 0 °C (baño de hielo/agua). La mezcla se agitó por 30 minutos a esta temperatura y por una hora más a temperatura ambiente obteniéndose una solución ligeramente amarilla. Posteriormente el matraz se enfrió a –78 °C (baño de acetona/ N_2 líquido) y después se le añadió una solución de THF (5 ml) con el aldehído correspondiente (1 eq.). La mezcla resultante se agitó por 1 – 2 horas manteniendo la temperatura a –78 °C; la reacción fue monitoreada mediante TLC. Una vez concluida la reacción, se agregó a la mezcla una solución de agua saturada con NH_4Cl (20 mL) a –78 °C, después fue retirada del baño frío y se dejó agitando hasta que alcanzó la temperatura ambiente. La fase acuosa fue extraída con Et_2O (3 × 20 mL) y la combinación de las fases orgánicas se secó con MgSO_4 , se filtró y finalmente se evaporó el exceso de solvente en un rotavapor. La solución concentrada se dejó reposar a baja temperatura durante 12 horas después de las cuales precipita el producto deseado en la mayoría de los casos.

Síntesis del alcohol 1b: se siguió el procedimiento general utilizando metil-*o*-carborano (203 mg, 1.28 mmol), *n*-BuLi (0.8 mL, 1.6M en hexano, 1.28 mmol) y 6-metil-2-piridinacarboxaldehído (155 mg, 1.28 mmol). Después de dejar evaporar el solvente a temperatura ambiente, se obtuvo **1b** en forma de sólido blanco (163 mg, 0.58 mmol, 45 %); m.p. 106 – 108 °C, $R_f = 0.87$, hexano:acetato de etilo (1.5:2).

$^1\text{H RMN}$: 7.76 (t, $J = 7.7$, 1H, $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 7.39 (d, $J = 7.7$, 1H, $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 7.27 (d, $J = 7.6$, 1H, $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 5.78 (d, $J = 7.3$, 1H, CHO), 5.30 (d, $J = 6.8$, 1H, CHO), 2.54 (s, 3H, CcCH₃), 2.34 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ RMN: 2.78 (br s, 1H), 2.65 (br s, 1H), 2.45 – 2.16 (br m, 5H), 1.95 (br s, 1H), 1.91 (br s, 1H), 1.44 (br s, 1H).

$^{13}\text{C RMN}$: 22.88, 23.31, 62.73, 72.74, 75.95, 83.44, 119.60, 123.22, 137.03, 157.23.

$^{11}\text{B RMN}$: -2.6 (d, $J_{\text{B,H}} = 148$, 1B), -5.4 (d, $J_{\text{B,H}} = 149$, 1B), -7 a -13 (m, 8B).

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{B}_{10}\text{ON}$ (315.44): Análisis teórico C 42.99, H 7.58, N 5.01; Análisis experimental C 43.03, H 7.78, N 4.85.

Síntesis del alcohol 1c: se siguió el procedimiento general utilizando metil-*o*-carborano (303 mg, 1.916 mmol), *n*-BuLi (1.22 mL, 1.57 M en hexano, 1.916 mmol) y 3-piridinacarboxaldehído (209.5 mg, 0.183 mL, 1.916 mmol). Después de dejar evaporar el solvente en la nevera, el producto se lavó con hexano para retirar impurezas y así se obtuvo **1c** como un sólido blanco (319.6 mg, 1.20 mmol, 62 %); m.p. 210 °C (d), $R_f = 0.08$, hexano:acetato de etilo (1:1).

$^1\text{H RMN}$: 8.68 (d, $J = 2.0$, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8.57 (dd, $J = 4.8$, 1.6 Hz, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8.01 – 7.84 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.42 (dd, $J = 7.9$, 4.8, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 6.02 (d, $J = 5.1$, 1H, CHO), 5.49 (d, $J = 4.8$, 1H, CHO), 2.34 (s, 3H, CcCH₃). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ RMN: 2.76 (br s, 1B), 2.49 – 2.09 (m, 6B), 1.98 (br s, 1B), 1.89 (br s, 1B), 1.37 (br s, 1B).

$^{13}\text{C RMN}$: 22.65, 44.52, 70.77, 82.28, 123.14, 134.73, 136.58, 148.75, 149.89.

$^{11}\text{B RMN}$: -2.4 (d, $J_{\text{B,H}} = 148$, 1B), -5.2 (d, $J_{\text{B,H}} = 151$, 1B), -7 a -14 (m, 8B).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{ON}$ (265.38): Análisis teórico C 40.74, H 7.22, N 5.28; Análisis experimental C 39.98, H 7.19, N 5.96.

Síntesis del alcohol 1e: se siguió el procedimiento general utilizando metil-*o*-carborano (313.7 mg, 1.98 mmol), *n*-BuLi (1.27 mL, 1.56 M en hexano, 1.98 mmol) y 2-quinolinacarboxaldehído (320.8 mg, 1.98 mmol). Al agregar el aldehído la mezcla de reacción adquirió una coloración azul intensa la cual desapareció al adicionar la solución de agua saturada. El producto se lavó con pentano para retirar impurezas y

después de dejar evaporar el solvente a temperatura ambiente se obtuvo **1e** como un sólido ligeramente coloreado (359.6 mg, 1.14 mmol, 57 %); m.p. 108 – 112 °C (d), $R_f = 0.73$, cloroformo:acetato de etilo (3:1).

$^1\text{H RMN}$: 8.44 (d, $J = 8.5$, 1H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$), 8.07 (d, $J = 8.4$, 1H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$), 8.01 (d, $J = 8.1$, 1H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$), 7.86 – 7.71 (m, 2H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$), 7.65 (t, $J = 7.0$, 1H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$), 6.17 (d, $J = 6.4$, 1H, CHOH), 5.55 (d, $J = 5.5$, 1H, CHOH), 2.40 (s, 3H, C_cCH_3). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ RMN : 2.73 (br s, 1B), 2.45 (br s, 1B), 2.31 – 1.98 (m, 5B), 1.92 (br s, 1B), 1.87 (br s, 1B), 1.39 (br s, 1B).

$^{13}\text{C RMN}$: 22.90, 73.38, 76.13, 83.00, 120.09, 127.16, 127.88, 128.12, 128.98, 129.98, 136.89, 146.54, 158.59.

$^{11}\text{B RMN}$: -2.4 (d, $J_{\text{B,H}} = 148$ Hz, 1B), -5.4 (d, $J_{\text{B,H}} = 149$ Hz, 1B), -7 a -14 (m, 8B).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{B}_{10}\text{ON}$ (315.44): Análisis teórico C 40.50, H 6.71, N 4.44; Análisis experimental 50.37, H 6.67, N 4.39.

Síntesis del alcohol **1f**: se siguió el procedimiento general utilizando metil-*o*-carborano (316.7 mg, 2.00 mmol), *n*-BuLi (1.28 mL, 1.56 M en hexano, 2.00 mmol) y 4-quinolinacarboxaldehído (324 mg, 2.00 mmol). Después de dejar evaporar el solvente en la nevera, se obtuvo el producto **1f** en forma de sólido blanco (496 mg, 1.57 mmol, 78 %); m.p. 188 °C (d), $R_f = 0.4$, cloroformo:acetato de etilo (1:1).

$^1\text{H RMN}$: 8.99 (d, $J = 4.5$, 1H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$), 8.40 (br s, 1H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$), 8.12 (d, $J = 8.6$, 1H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$), 7.91 – 7.75 (m, 2H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$), 7.73 – 7.60 (m, 1H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$), 6.30 (br s, 1H, CHOH), 6.17 (br s, 1H, CHOH), 2.48 (s, 3H, C_cCH_3). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ RMN : 2.97 (br s, 1B), 2.65 (br s, 1B), 2.44 – 1.99 (m, 5B), 1.91 (br s, 1B), 1.80 (br s, 1B), 1.11 (br s, 1B).

$^{13}\text{C RMN}$: 22.85, 75.95, 82.41, 120.96, 124.01, 125.88, 126.71, 129.14, 130.33, 145.98, 148.55, 149.93, 150.38.

$^{11}\text{B RMN}$: -2.4 (d, $J_{\text{B,H}} = 147$, 1B), -5.1 (d, $J_{\text{B,H}} = 150$, 1B), -7 a -14 (m, 8B).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{B}_{10}\text{ON}$ (315.44): Análisis teórico C 40.50, H 6.71, N 4.44; Análisis experimental 50.73, H 6.85, N 4.33.

Procedimiento general para la síntesis de *o*-Carboranilalcoholes **2a-c** y **2e-f**

El *n*-BuLi (1.6 M en hexano, 1 eq.) fue añadido gota a gota a una solución de *o*-carborano (1 eq) en dietil éter (20 mL) a -84 °C (baño de acetato de etilo/ N_2 líquido). La mezcla se agitó por una hora y después se le añadió una solución de dietil éter (5

ml) con el aldehído correspondiente (1 eq.). La mezcla resultante se agitó durante 4 – 5 horas manteniendo la temperatura a $-84\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la reacción fue monitoreada mediante TLC. Una vez concluida la reacción, se agregó a la mezcla una solución acuosa saturada con NH_4Cl (20 mL) a $-84\text{ }^{\circ}\text{C}$, después fue retirada del baño frío y se dejó agitando hasta que alcanzó la temperatura ambiente. La fase acuosa fue extraída con Et_2O (3 \times 20 mL) y la combinación de las fases orgánicas se secó con MgSO_4 , después se filtró y finalmente se evaporó el exceso de solvente en un rotavapor. La solución concentrada se dejó reposar a baja temperatura durante 12 horas después de las cuales precipitó el producto deseado.

Síntesis del alcohol 2a: se siguió el procedimiento general utilizando *o*-carborano (319.3 mg, 2.21 mmol), *n*-BuLi (1.43 mL, 1.55 M en hexano, 2.21 mmol) y 2-piridinacarboxaldehído (239.4 mg, 0.21 mL, 2.21 mmol). El producto se lavó con hexano y acetona para retirarles la impureza coloreada y después de dejar evaporar el solvente a baja temperatura, se obtuvo **2a** como una mezcla de sólido amarillo y cristales (419 mg, 1.66 mmol, 75 %); m.p. $153 - 156\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R_f = 0.18$, hexano: acetato de etilo (1.5:1).

^1H RMN: 8.58 (dd, $J = 3.1, 0.9\text{ Hz}$, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.89 (td, $J = 7.7, 1.7\text{ Hz}$, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.57 (d, $J = 7.9\text{ Hz}$, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.41 (ddd, $J = 7.6, 4.9, 1.2\text{ Hz}$, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 5.96 (d, $J = 7.0\text{ Hz}$, 1H, CHOH), 5.36 (d, $J = 7.0\text{ Hz}$, 1H, CHOH), 4.74 (s, 1H, CcH). **$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ RMN:** 2.45 (br s, 1B), 2.35 (br s, 1B), 2.23 (br s, 1B), 2.19 – 2.03 (br m, 5B), 2.00 (br s, 1B), 1.63 (br s, 1B).

^{13}C RMN: 59.80, 74.00, 79.82, 122.09, 124.06, 137.01, 148.47, 157.67.

^{11}B RMN: -2.8 (d, $J_{\text{B,H}} = 134$, 1B), -4.2 (d, $J_{\text{B,H}} = 125$, 1B), -7 a -15 (m, 8B).

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{ON}$ (251.34): Análisis teórico C 38.23, H 6.82, N 5.57; Análisis experimental C 37.81, H 6.78, N 5.35.

Síntesis del alcohol 2b: se siguió el procedimiento general utilizando *o*-carborano (311.3 mg, 2.15 mmol), *n*-BuLi (1.35 mL, 1.6 M en hexano, 2.15 mmol) y 6-metil-2-piridinacarboxaldehído (261.5 mg, 2.15 mmol). Después de dejar evaporar el solvente en la nevera, se obtuvo **2b** como una mezcla de sólido blanco y cristales (447 mg, 1.68 mmol, 78 %); m.p. $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R_f = 0.6$, hexano:acetato de etilo (1:1).

^1H RMN: 7.76 (t, $J = 7.7$, 1H, $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 7.34 (d, $J = 7.6$, 1H, $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 7.28 (d, $J = 7.7$, 1H, $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 5.90 (d, $J = 7.1$, 1H, CHOH), 5.30 (d, $J = 6.8$, 1H, CHOH), 4.41 (s,

^1H (C α H), 2.52 (s, 3H, CH₃C₅H₃N). ^1H { ^{11}B } RMN: 2.46 (br s, 1B), 2.33 (br s, 1B), 2.24 (br s, 1B), 2.21 – 2.00 (br m, 6B), 1.66 (br s, 1B).

^{13}C RMN: 23.31, 59.74, 73.65, 79.98, 119.18, 123.41, 137.22, 156.45, 157.46.

^{11}B RMN: -2.8 (d, $J_{\text{B,H}}$ = 135, 1B), -4.2 (d, $J_{\text{B,H}}$ = 128, 1B), -7 a -15 (m, 8B).

C₉H₁₉B₁₀ON (301.39): Análisis teórico C 40.74, H 7.22, N 5.80; Análisis experimental C 41.62, H 7.26, N 5.31.

Síntesis del alcohol **2c**: se siguió el procedimiento general utilizando *o*-carborano (189.9 mg, 1.316 mmol), *n*-BuLi (0.82 mL, 1.6 M en hexano, 1.316 mmol) y 3-piridinacarboxaldehído (143.91 mg, 0.126 mL, 1.316 mmol). El producto se levó con hexano y CH₂Cl₂ para retirarle la impureza coloreada y después de dejar evaporar el solvente en la nevera, se obtuvo **2c** en forma de sólido amarillo pálido (265 mg, 1.05 mmol, 80 %); m.p. 208 – 210 °C, R_f = 0.22, hexano:acetato de etilo (1:1).

^1H RMN: 8.61 (d, J = 2.2, 1H, C₅H₄N), 8.57 (dd, J = 4.8, 1.6, 1H, C₅H₄N), 7.84 (dt, J = 7.9, 2.0, 1H, C₅H₄N), 7.41 (ddd, J = 7.9, 4.8, 0.6, 1H, C₅H₄N), 6.29 (d, J = 4.8, 1H, CHO H), 5.51 (d, J = 3.9, 1H, CHO H), 4.78 (s, 1H, C α H). ^1H { ^{11}B } RMN: 2.79 (br s, 1B), 2.51 (br s, 1B), 2.40 (br s, 1B), 2.24 – 1.65 (m, 6B), 1.59 (br s, 1B).

^{13}C RMN (75 MHz, AcD₆): 60.17, 72.09, 80.11, 123.14, 134.34, 135.83, 148.42, 150.02.

^{11}B RMN: -3.6 (d, $J_{\text{B,H}}$ = 134, 1B), -4.9 (d, $J_{\text{B,H}}$ = 106, 1B), -7 a -16 (m, 8B).

C₈H₁₇B₁₀ON (251.34): Análisis teórico C 38.23, H 6.82, N 5.57; Análisis experimental C 39.00, H 6.99, N 5.63.

Síntesis del alcohol **2e**: se siguió el procedimiento general utilizando *o*-carborano (219.8 mg, 1.524 mmol), *n*-BuLi (1.00 mL, 1.52 M en hexano, 1.524 mmol) y 2-quinolinacarboxaldehído (240.33 mg, 1.524 mmol). Al agregar el aldehído la mezcla de reacción adquirió una coloración azul intensa la cual desapareció al adicionar la solución de agua saturada. Por medio de una columna cromatográfica (eluyente: hexano/EtOAc 1:1; R_f = 0.62, cloroformo:acetato de etilo (1:1)), se obtuvo **2e** en forma de sólido naranja (383 mg, 1.27 mmol, 83 %); m.p. 116 – 118 °C.

^1H RMN: 8.45 (d, J = 8.6, 1H, C₉H₆N), 8.06 (d, J = 8.4 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.02 (d, J = 8.1 Hz, 1H, C₉H₆N), 7.82 (ddd, J = 8.4, 6.9, 1.5, 1H, C₉H₆N), 7.72 (d, J = 8.5, 1H, C₉H₆N), 7.66 (ddd, J = 8.1, 6.9, 1.2, 1H, C₉H₆N), 6.25 (d, J = 6.8, 1H, CHO H), 5.55 (d, J = 6.7,

^1H , CHOH), 4.83 (s, 1H, CcH). $^1\text{H} \{^{11}\text{B}\}$ RMN: 2.54 (br s, 1B), 2.43 (br s, 1B), 2.34 (br s, 1B), 2.28 – 1.98 (m, 6B), 1.66 (br s, 1B).

^{13}C RMN: 59.82, 74.20, 79.45, 119.53, 127.10, 127.81, 128.08, 128.89, 129.96, 137.04, 146.45, 157.73.

^{11}B RMN: -2.8 (d, $J_{\text{B,H}} = 136$ Hz, 1B), -4.1 (d, $J_{\text{B,H}} = 115$ Hz, 1B), -7 a -15 (m, 8B).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{ON}$ (301.39): Análisis teórico C 47.82, H 6.35, N 4.65; Análisis experimental C 47.61, H 6.26, N 4.49.

Síntesis del alcohol 2f: se siguió el procedimiento general utilizando *o*-carborano (162.7 mg, 1.128 mmol), *n*-BuLi (0.727 mL, 1.55 M en hexano, 1.128 mmol) y 4-quinolinacarboxaldehído (182.77 mg, 1.128 mmol). El producto se levó con éter para retirarle la impureza coloreada y después de dejar evaporar el solvente en la nevera se obtuvo **2f** en forma de cristales (212.6 mg, 0.705 mmol, 62 %); m.p. 142 °C (d), $R_f = 0.38$, cloroformo:acetona (2:1).

^1H RMN: 8.89 (d, $J = 4.5$, 1H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$), 8.27 (br d, $J = 7.8$, 1H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$), 8.11 (d, $J = 8.4$, 1H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$), 7.85 – 7.55 (m, 3H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$), 6.53 (br s, 1H, CHOH), 6.32 (br s, 1H, CHOH), 4.97 (s, 1H, CcH). $^1\text{H} \{^{11}\text{B}\}$ RMN: 2.68 (br s, 1B), 2.47 (br s, 1B), 2.28 (br s, 1B), 2.22 – 1.85 (m, 6B), 1.47 (br s, 1B).

^{13}C RMN: 60.67, 68.67, 79.52, 119.82, 123.75, 125.72, 126.74, 129.21, 130.22, 145.45, 148.42, 149.98.

^{11}B RMN: -2 a -6 (m, 2B), -7 a -16 (m, 8B).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{ON}$ (301.39): Análisis teórico C 47.82, H 6.35, N 4.65; Análisis experimental C 48.63, H 6.56, N 4.46.

Otras reacciones

Síntesis del mesilato 4: el MsCl (197 μL , 291 mg, 2.013 mmol, 2.5 eq.) se añadió gota a gota a una solución de CH_2Cl_2 (10 mL) con el *o*-carboranilalcohol 2-Py (202.4 mg, 0.8 mmol) y la trietilamina (336 mL, 244.5 mg, 2.41 mmol, 3 eq.) a 0°C (baño de hielo/agua) y la mezcla se agitó durante 18 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción adquirió una coloración ligeramente amarilla y fue monitoreada mediante TLC. Una vez consumido todo el reactivo se adicionó a la reacción una solución acuosa saturada con NaHCO_3 (25 mL), la fase acuosa fue extraída con CH_2Cl_2 (3 x 25 mL) y la combinación de las fases orgánicas se secó con MgSO_4 y se filtró. Después

de evaporar el solvente se obtuvo un aceite amarillo; éste se diluyó en CH_2Cl_2 y se lavó con una solución de agua saturada con NaHCO_3 (3×15 mL) para retirar restos de trietilamina. Nuevamente se secó la fase orgánica con MgSO_4 , se filtró y se evaporó el exceso de solvente, obteniéndose el compuesto **4** como un aceite amarillo (227 mg, 86 %, $R_f = 0.30$, hexano:acetato de etilo (1:1)); m.p. 71 °C.

^1H NMR (300 MHz, AcD_6): 8.64 (ddd, $J = 4.8, 1.7, 0.9$, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.97 (td, $J = 7.8, 1.8$, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.68 (dt, $J = 8.1, 1.0$, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.50 (ddd, $J = 7.6, 4.8, 1.1$, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 6.11 (s, 1H, $\text{CHOSO}_2\text{CH}_3$), 4.78 (s, 1H, CcH), 3.13 (s, 3H, $\text{CHOSO}_2\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (75 MHz, AcD_6): 38.10, 60.76, 75.16, 79.59, 122.53, 125.04, 137.86, 149.31, 154.19.

^{11}B NMR (96 MHz, AcD_6): -2.31 (d, $J_{B,H} = 144.9$, 2B, $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{11}$), -10.58 (dd, $J_{B,H} = 347.6, 155.4$, 8B, $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{11}$).

Reacción de **4** con bencilamina: bencilamina (188 μL , 184.9 mg, 1.7 mmol, 3 eq.) y trietilamina (0.47 mL, 345.7 mg, 3.41 mmol, 6 eq.) se añadieron a una solución del compuesto **4** (180.7 mg, 0.57 mmol) en CH_3CN (6 mL) a temperatura ambiente y la mezcla se agitó durante 44 horas. Al agregar la bencilamina se observó formación de un sólido blanco la cual continuó a lo largo de la reacción. La reacción fue monitoreada mediante TLC. Una vez consumido el compuesto **4**, se adicionó a la reacción una solución acuosa saturada con NaHCO_3 (20 mL). La fase acuosa fue extraída con Et_2O (3×20 mL) y la combinación de las fases orgánicas se secó con MgSO_4 y se filtró. Después de evaporar el solvente se obtuvo el compuesto **6** como un aceite amarillo (93.4 mg, $R_f = 0.25$, hexano:acetato de etilo (1:1)).

Seguimiento por RMN de la reacción de **3** y bencilamina: bencilamina (6.25 μL , 6.14 mg, 0.056 mmol, 1 eq.) y trietilamina (23.7 μL , 17.23 mg, 0.17 mmol, 3 eq.) se añadieron a un tubo de RMN que contenía una solución del reactivo **3** (19.5 mg, 0.056 mmol) en CH_3CN deuterado (0.6 mL) a temperatura ambiente. La reacción fue monitoreada regularmente por RMN hasta que se observó la desaparición total del mesilato de partida **3** o hasta que no se detectó cambios en los espectros

Seguimiento por RMN de la reacción de **4** y bencilamina: bencilamina (3.74 μL , 3.68 mg, 0.0339 mmol, 1 eq.) y trietilamina (14.19 μL , 10.32 mg, 0.1019 mmol, 3 eq.) se añadieron a un tubo de RMN que contenía una solución del reactivo **4** (11.2 mg, 0.0339 mmol) en CH_3CN deuterado (0.6 mL) a temperatura ambiente. La reacción fue monitoreada regularmente por RMN hasta que se observó la desaparición total del mesilato de partida **4** o hasta que no se detectó cambios en los espectros.

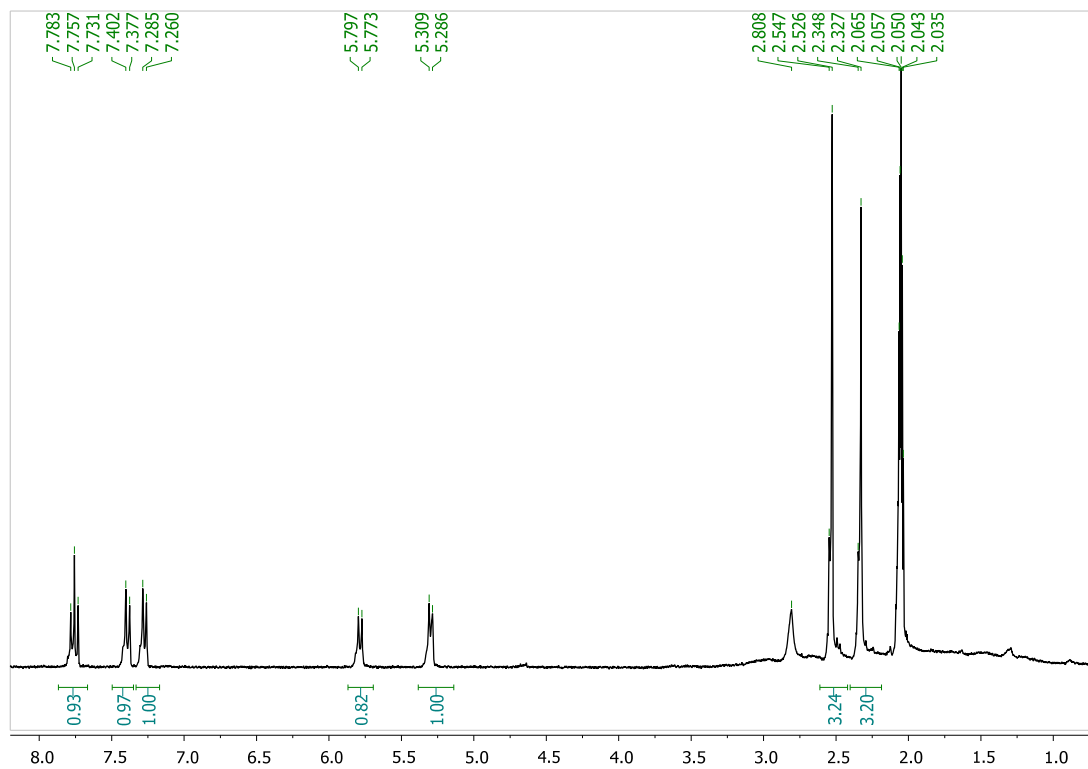
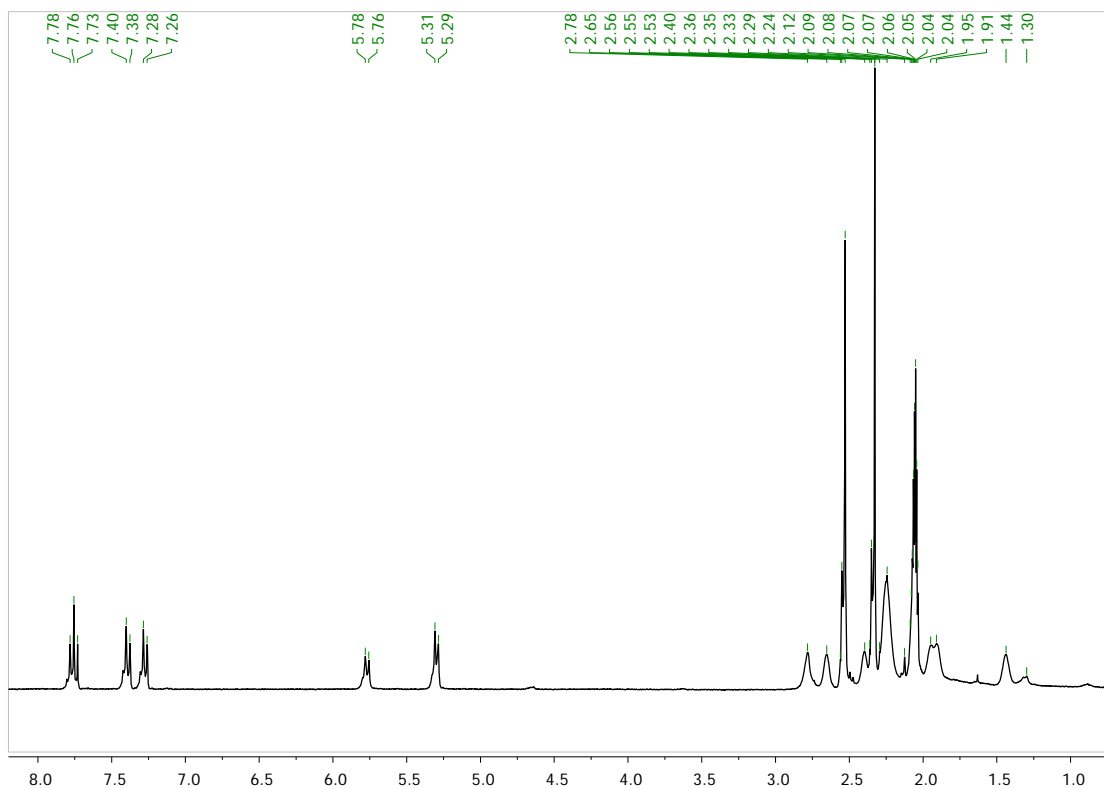
REFERENCIAS

- ¹ T. Wartik, *Borax to Boranes*. American Chemical Society, Washington, DC. **1961**.
- ² P. Argust, *Biological Trace Element Research*, **1998**, 66, 131.
- ³ C. E. Housecroft, *Boranes and Metalloboranes, Structure, Bonding and reactivity*, Halsted Press: division of John Wiley & Sons, New York, **1990**.
- ⁴ W. N. Lipscomb, *Science*, **1977**, 196, 1047.
- ⁵ B. E. Douglas, D. H. McDaniel, J. J. Alexander, *Conceptos y Modelos de Química Inorgánica*, España, **1994**.
- ⁶ a) R. Grimes, *Carboranes*; Academic Press, New York, **1970**; b) E. Muetterties, *Boron Hydride Chemistry*; Academic Press: New York, **1975**; c) R. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 9, 446; d) M. O'Neill, K. Wade, *Comprehensive Organometallic Chemistry*; G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Pergamon Press, Oxford, **1982**, 1, 2; e) N. Hosmane, S. Maguire, J. A., *Adv. Organomet. Chem.*, **1990**, 30, 99.
- ⁷ a) R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 210; b) K. Wade, *Chem. Commun.*, **1971**, 792; c) D. M. P. Mingos, *Nature-Physical Science*, **1972**, 236, 99.
- ⁸ M. M. Fein, J Bobinski, N. Mayers, N. Schwartz, M. S. Cohen, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1111.
- ⁹ a) A. N. Gashti, J. C. Hurrman, A. Edwards, G. Szekeley, A. R. Siedle, J. A. Karty, J. P. Reilly, L. J. Todd, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 614, 120; b) D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem.*, **1966**, 5, 1013.
- ¹⁰ J. F. Valliant, K. J. Guenther, A. S. King, P. Morel, P. Schaffer, O. O. Sogbein, K. A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 232, 173.
- ¹¹ A. Gomez, M. F. Hawthorne, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 1384.
- ¹² C. Viñas, R Benakki, F. Teixidor, J. Cassabó, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 3844.
- ¹³ L. I. Zakharkin, A. V. Grebennikov, A. V. Kazantsev, *Izv. Akad. Nauk, sssr. Ser. Khim.*, **1967**, 9, 2077.
- ¹⁴ a) Y. Taoda, T. Sawabe, Y. Endo, K. Yamaguchi, S. Fujii, H. Kagechika, *Chem Commun.*, **2008**, 2049; b) F. Teixidor, R. Núñez, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2587; c) M. A. Fox, J. A. H MacBride, K. Wade, *Polyhedron*, **1997**, 16, 2499; d) R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1642.
- ¹⁵ M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 1818.
- ¹⁶ Algunas referencias de la vasta literature acerca de la aplicación de los carboranos además de en la química supramolecular: a) R. N. Grimes, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 251; b) J. Plesek, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 269; c) A. K. Saxena, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1081; d) R. N. Grimes, en *Comprehensive Organometallic*

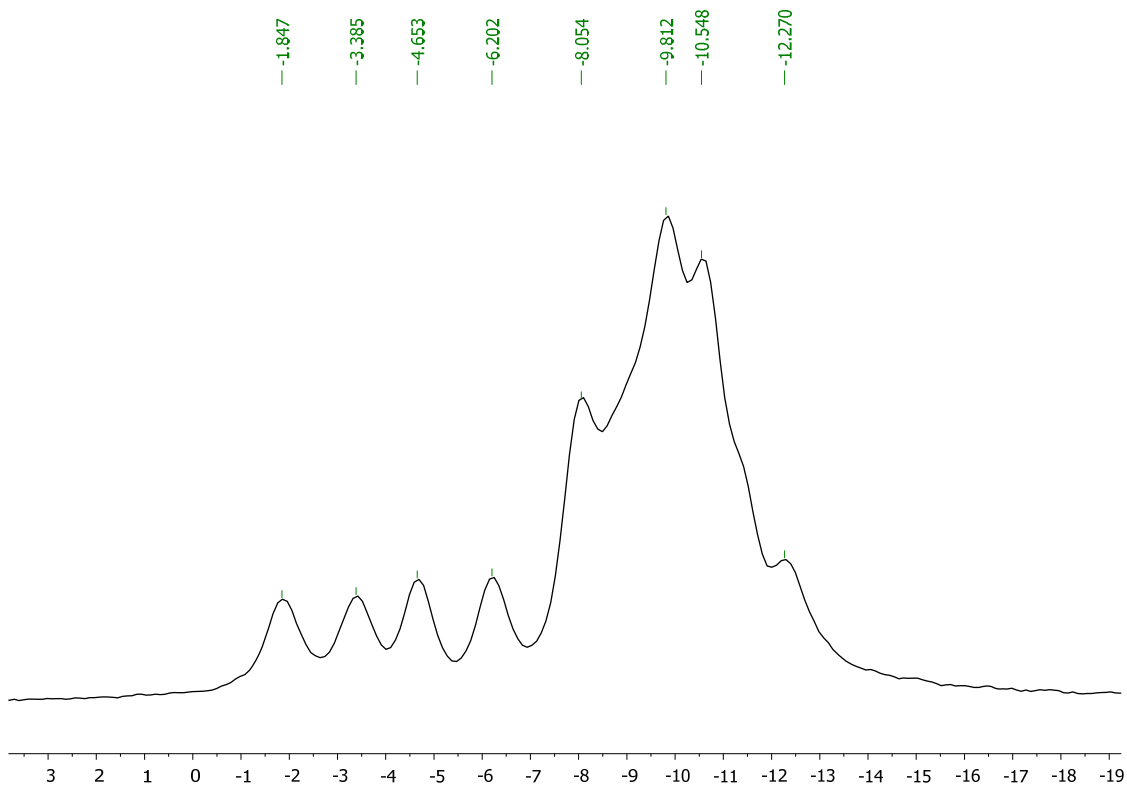
- Chemistry II*, Vol. 1 (Ed.: F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, 373; e) A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F.-G. Rong, R. F. Barth, I. M. Codogni, J. G. Wilson, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1515; f) F. Teixidor, C. Viñas, A. Demonceau, R. Kivekäs, R. Sillanpää, R. Nuñez, en *Boron Chemistry at the beginin of the 21th century* (Ed.: Y. N. Bubnov, V. I. Bregadze, I. T. Chizhevsky, V. N. Kalinin, L. A. Leites, A. V. Geyderikh), Editorial URSS, Moscow, **2002**, 168; g) Z. Xie, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, 1; e) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2066.
- ¹⁷ *Reviews pioneros con respecto a la química supramolecular de los carboranos icosaédricos*: a) M. F. Hawthorne, Z. Zheng, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 267; b) P. C. Andrews, M. J. Hardie, C. L. Raston, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 189, 169; c) M. J. Hardie, C. L. Raston, *Chem. Commun.*, **1999**, 1153; d) P. C. Andrews, C. L. Raston, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 600, 174; e) M. A. Fox, A. K. Hughes, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 457, y referencias del mismo; f) J. Fanfrlik, M. Lepšik, D. Horinek, Z. Havlas, P. Hobza, *Chem Phys Chem.*, **2006**, 7, 1100.
- ¹⁸ Ver por ejemplo: a) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **1989**; b) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 120; c) G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **2001**; d) T. Steiner, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 50; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 48; e) J. L. Atwood, J. W. Steed, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **2004**; f) P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnatti, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 386; g) S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 109; h) D. A. Britz, A. N. Khlobystov, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 637; i) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry, Segunda edición*, Wiley, Chichester, **2009**.
- ¹⁹ G. R. Desiraju, *Angew. Int. Ed.*, **2007**, 46, 8342.
- ²⁰ a) G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1995**, 34, 2311; b) A. Nangia, G. R. Desiraju, *Top. Curr. Chem.*, **1998**, 198, 57; b) D. S. Reddy, D. C. Craig, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 4090.
- ²¹ V. R. Vangala, B. R. Bhogala, A. Dey, G. R. Desiraju, C. K. Broder, P. S. Smith, R. Mondal, J. A. K. Howard, C. C. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14495.
- ²² a) T. R. Shattock, K. K. Arora, P. Vishweshwar, M. J. Zaworotko, *Crystal Growth & Design*, **2008**, 8, 4533; b) P. Gilli, L. Pretto, V. Bertolasi, G. Gilli, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 33.
- ²³ F. Teixidor, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 1587.
- ²⁴ Una búsqueda en el *ISI Web of Knowledge* del tema “crystal engineering” en todos los años disponibles (1899 – hasta la fecha) dio 4585 resultados. En una segunda

- búsqueda con las palabras “boron”, “carboranes” y “metallacarboranes” dio 22, 7 y 1 resultados, respectivamente.
- ²⁵ a) G. Barbera, C. Vinas, F. Teixidor, G. M. Rosair, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3647; b) J. G. Planas, C. Vinas, F. Teixidor, A. Comas-Vives, G. Ujaque, A. Lledos, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15976; c) J. G. Planas, C. Vinas, F. Teixidor, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Cryst. Eng. Comm.*, **2007**, 9, 888; d) J. G. Planas, F. Teixidor, C. Vinas, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 2493; e) A. V. Puga, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekas, C. Vinas, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 9755.
- ²⁶ Ver por ejemplo: a) L. Crăciun, R. Custelcean, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4916; b) M. J. Hardie, P. D. Godfrey, C. L. Raston, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 1828; c) H. Lee, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem Comm.*, **2000**, 2485 y referencias del mismo; c) E. S. Alekseyeva, A. S. Batsanov, L. A. Boyd, M. A. Fox, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, J. A. H. MacBride, A. Mackinnon, K. Wade, *Dalton Trans.*, **2003**, 475.
- ²⁷ a) E. S. Shubina, E. V. Bakhmutova, A. M. Filin, I. B. Sivaev, L. N. Teplitskaya, A. L. Chistyakov, I. V. Stankevich, V. I. Bakhmutov, V. I. Bregadze, L. M. Epstein, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 657, 155; b) C. Viñas, A. Laromaine, F. Teixidor, H. Horàková, A. Langauf, R. Vespalec, I. Mata and E. Molins, *Dalton Trans.*, **2007**, 3369; c) J. Dou, F. Su, Y. Nie, D. Li, D. Wang, *Dalton Trans.*, **2008**, 4152.
- ²⁸ V. Terrason, J. G. Planas, D. Prim, C. Viñas, F. Teixidor, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 9140.
- ²⁹ H. Nakamura, K. Aoyagi, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 780.
- ³⁰ V. Terrason, Y. García, P. Farràs, F. Teixidor, C. Viñas, J. G. Planas, D. Prim, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, aceptado.
- ³¹ A. D. Musteti, *Oxy solvents influence on C_{cluster}-monosubstituted derivatives of 1, 2-dicarba-closo-dodecaborane with sulphur and chlorodiphenylphosphine*, Tesis de Máster, **2009**.
- ³² Y. García, resultados sin publicar.
- ³³ T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 48.
- ³⁴ V. Terrason, J. G. Planas, D. Prim, F. Teixidor, C. Viñas, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Organometallics*, **2010**, aceptado.
- ³⁵ a) N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457; b) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 147; c) F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 3047.
- ³⁶ a) F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, Casabó, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2645, b) F. Teixidor, C. Viñas, M.M. Abad, R. Kivekas, R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 509, 139.

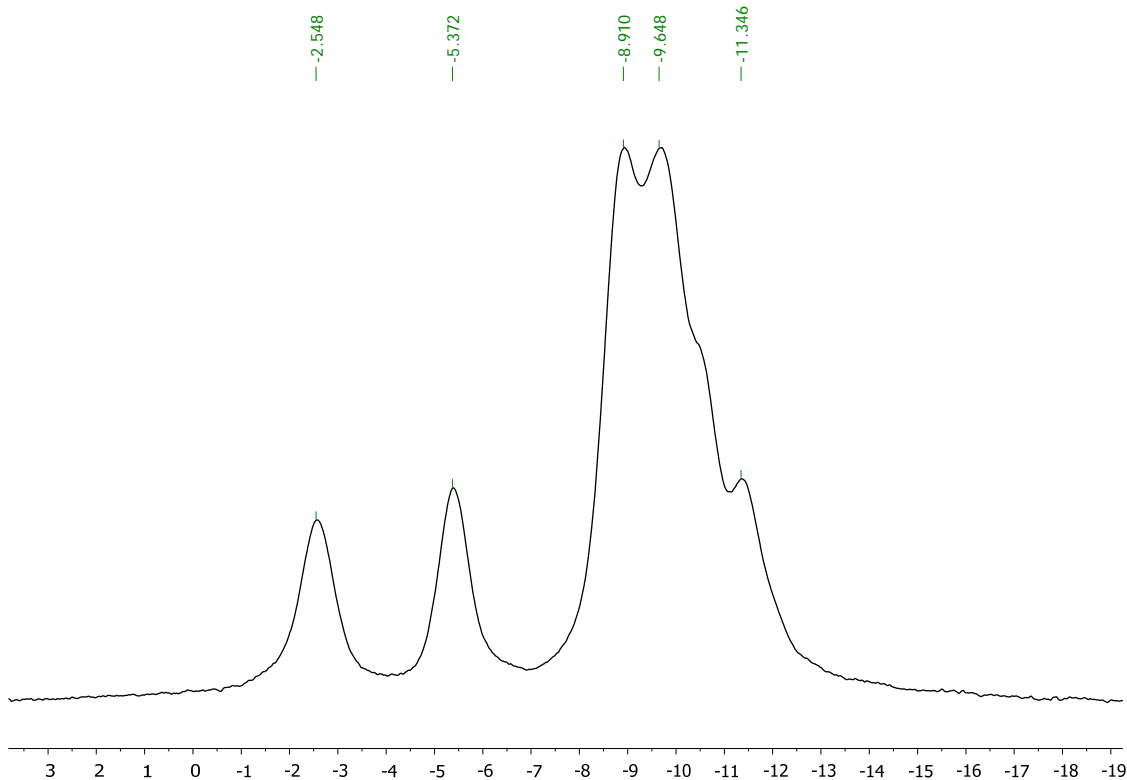
7. ANEXO

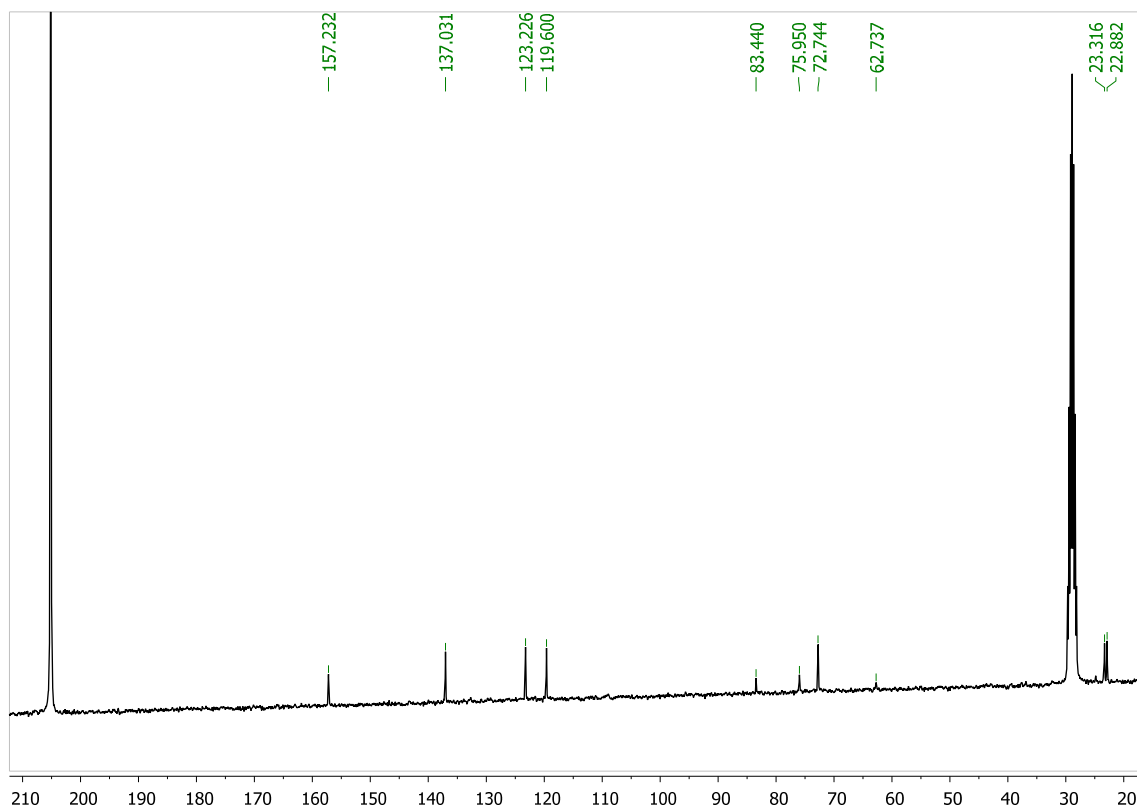
Espectros de RMN e IR▪ Alcohol **1b** ^1H -RMN $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN

^{11}B -RMN

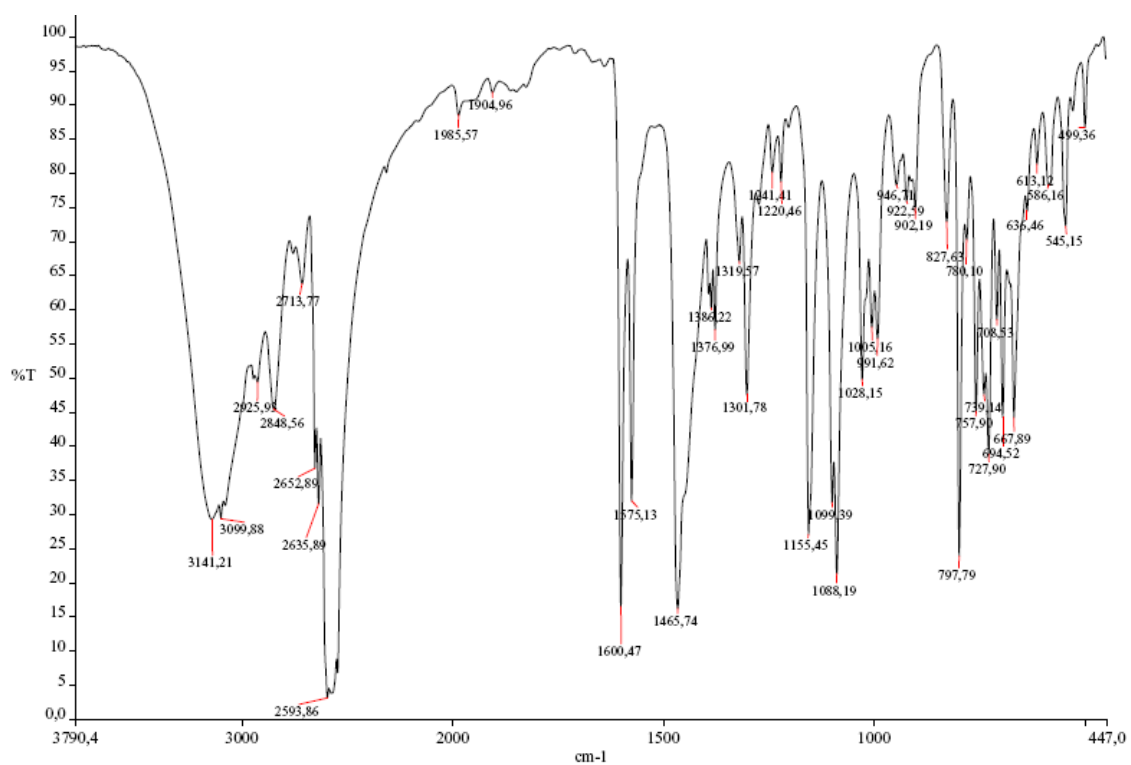


$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN

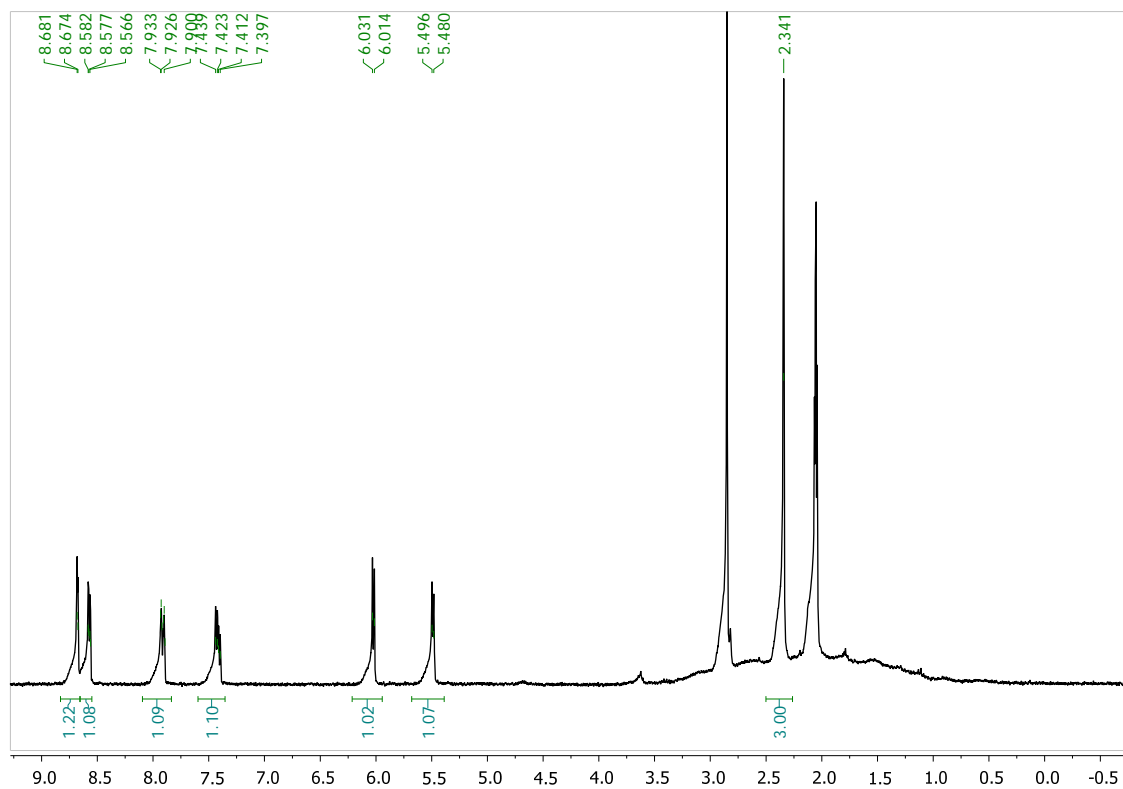
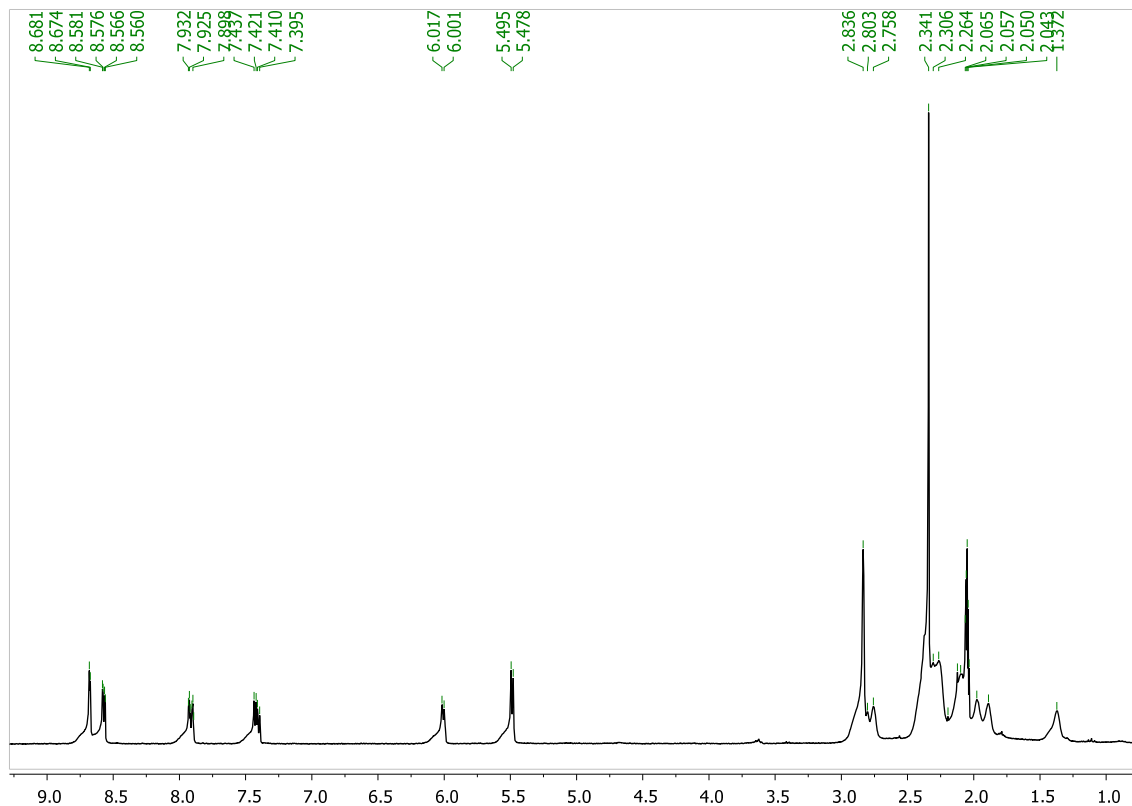


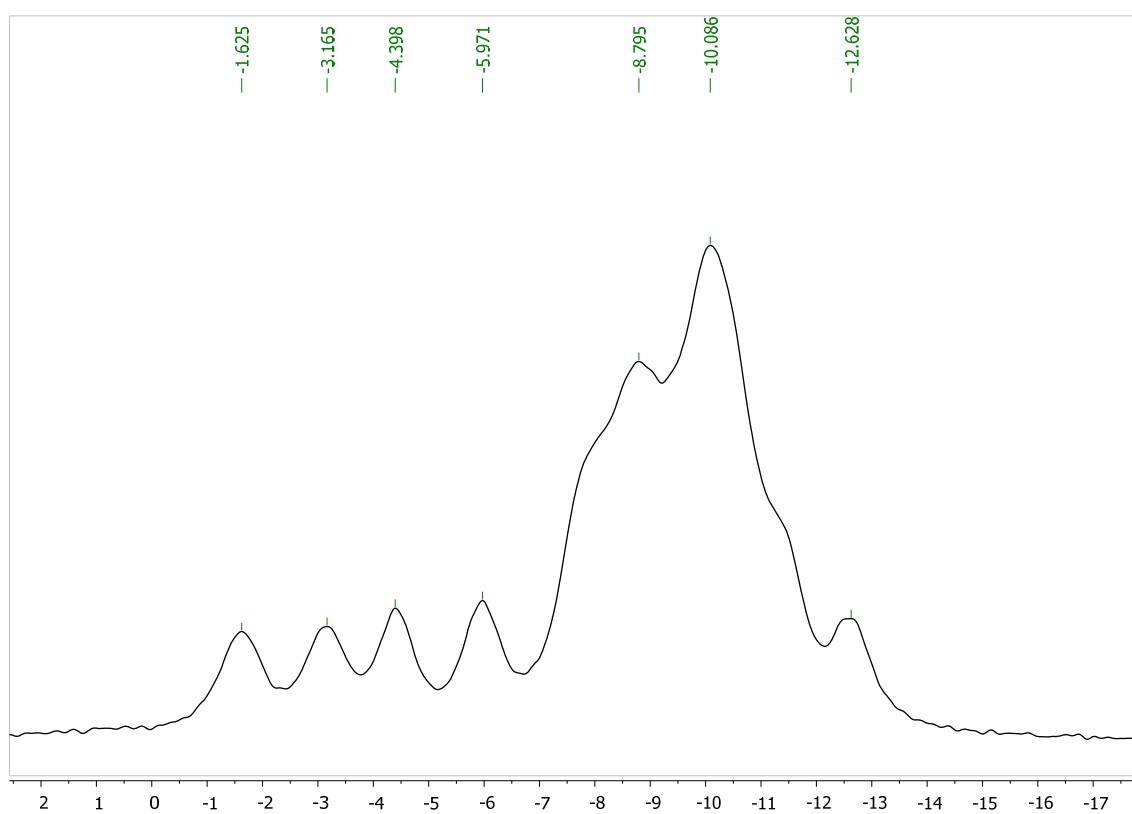
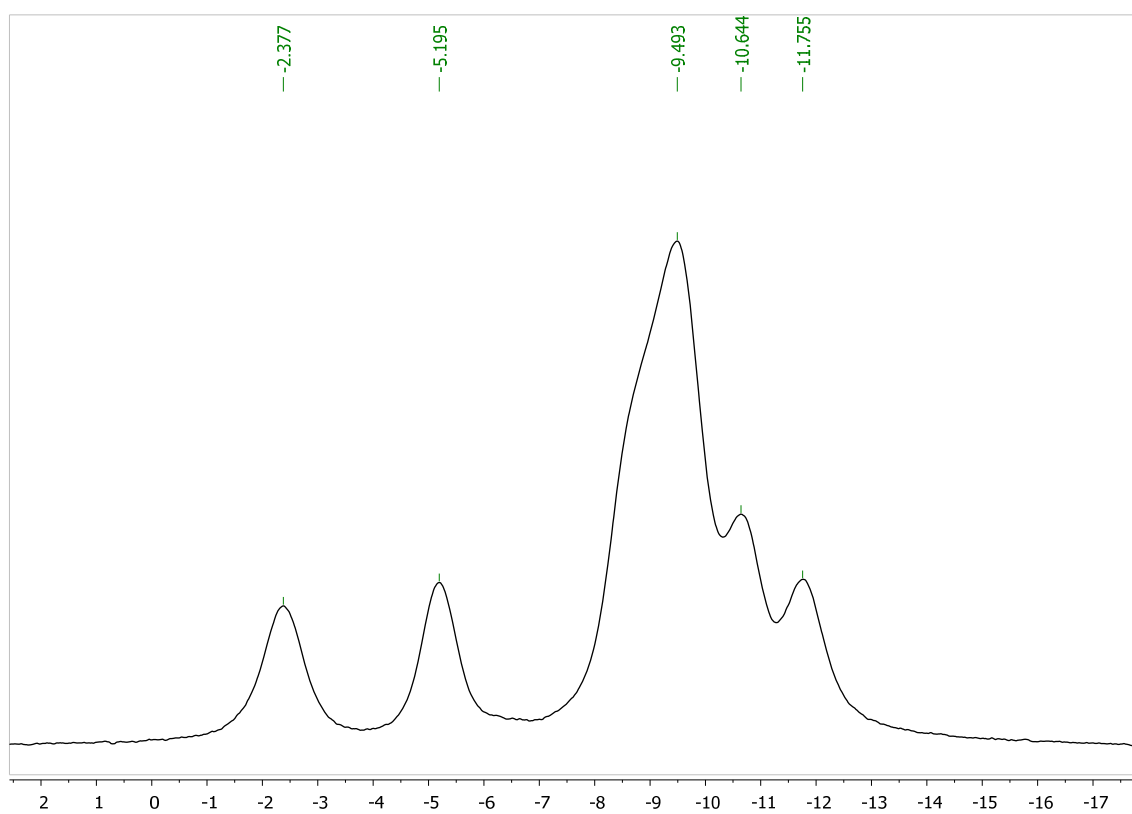
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN

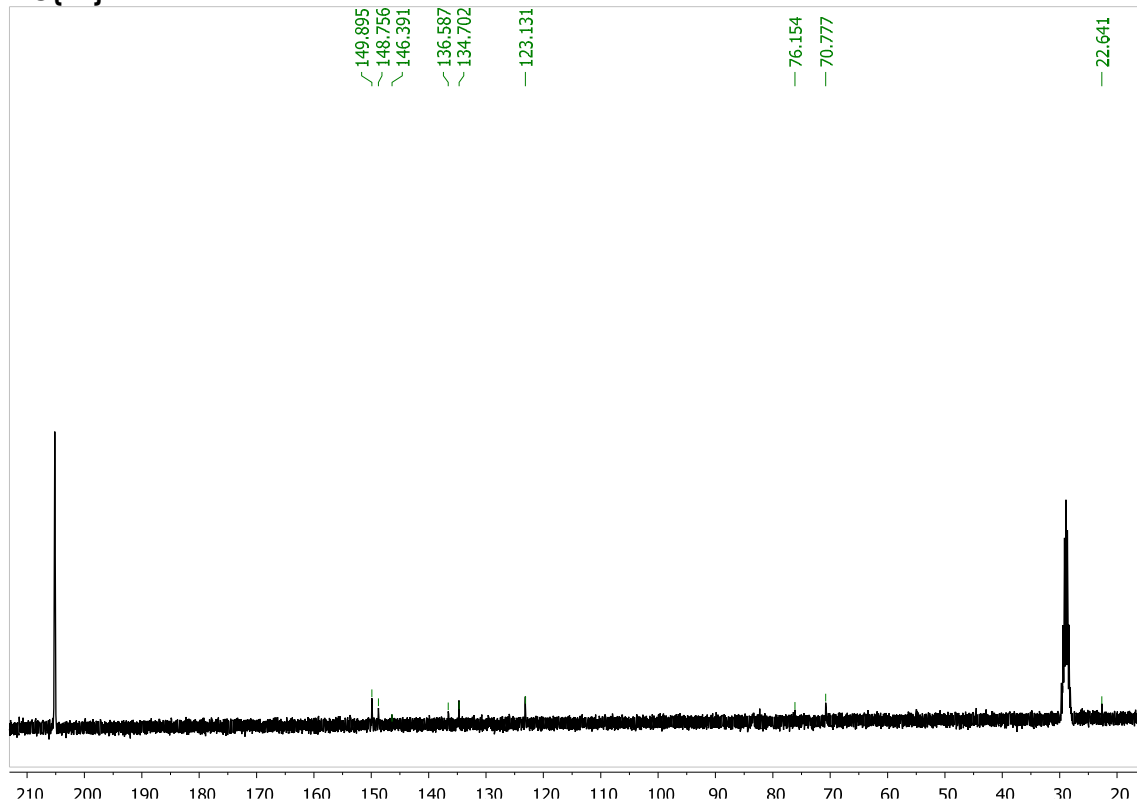
IR



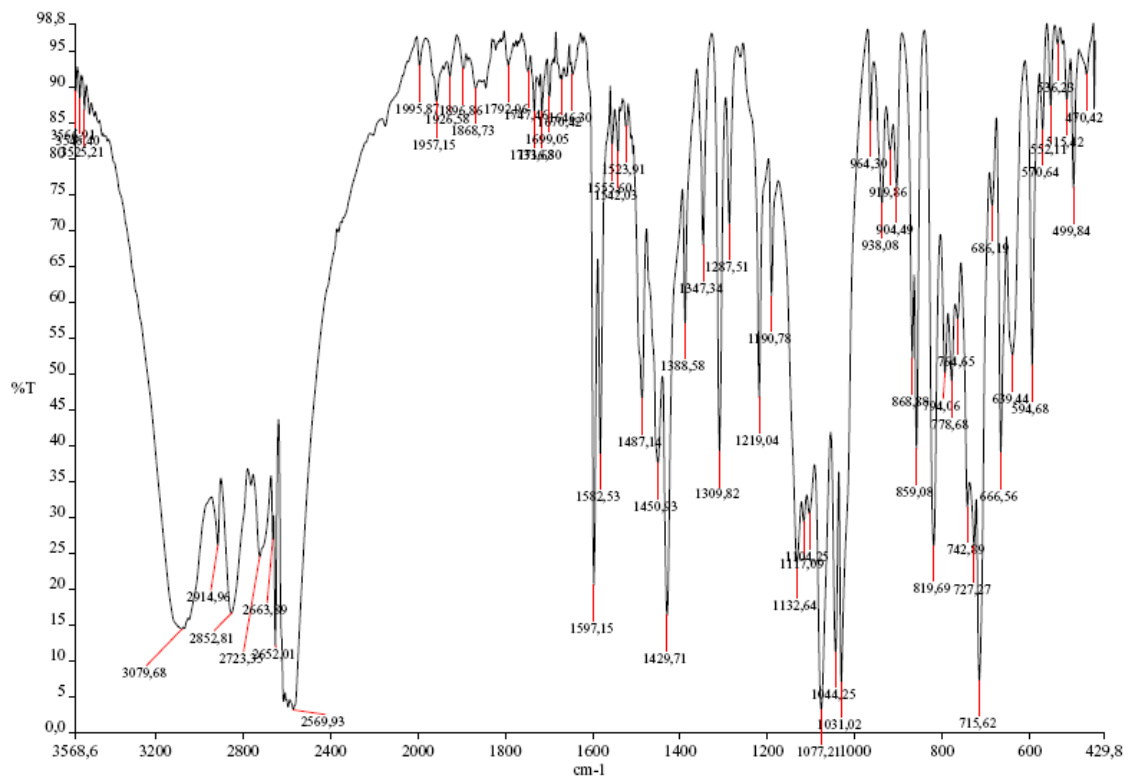
Alcohol 1c

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

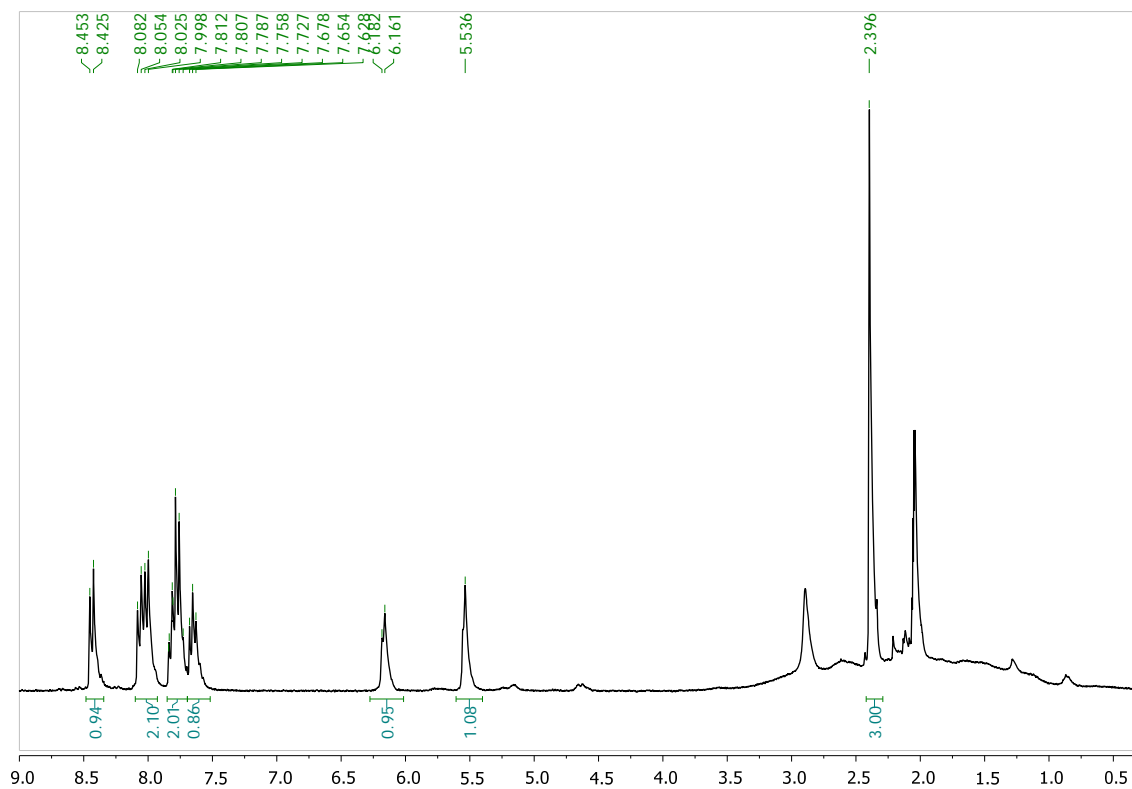
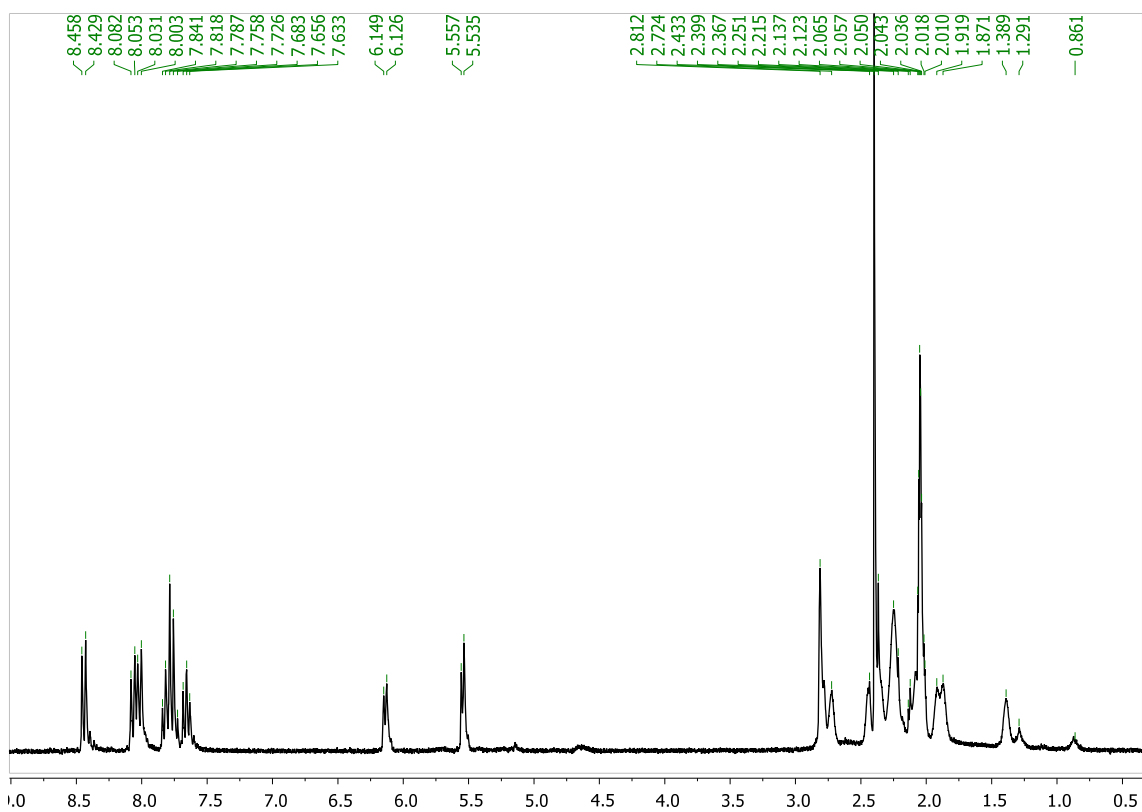
^{11}B -RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN

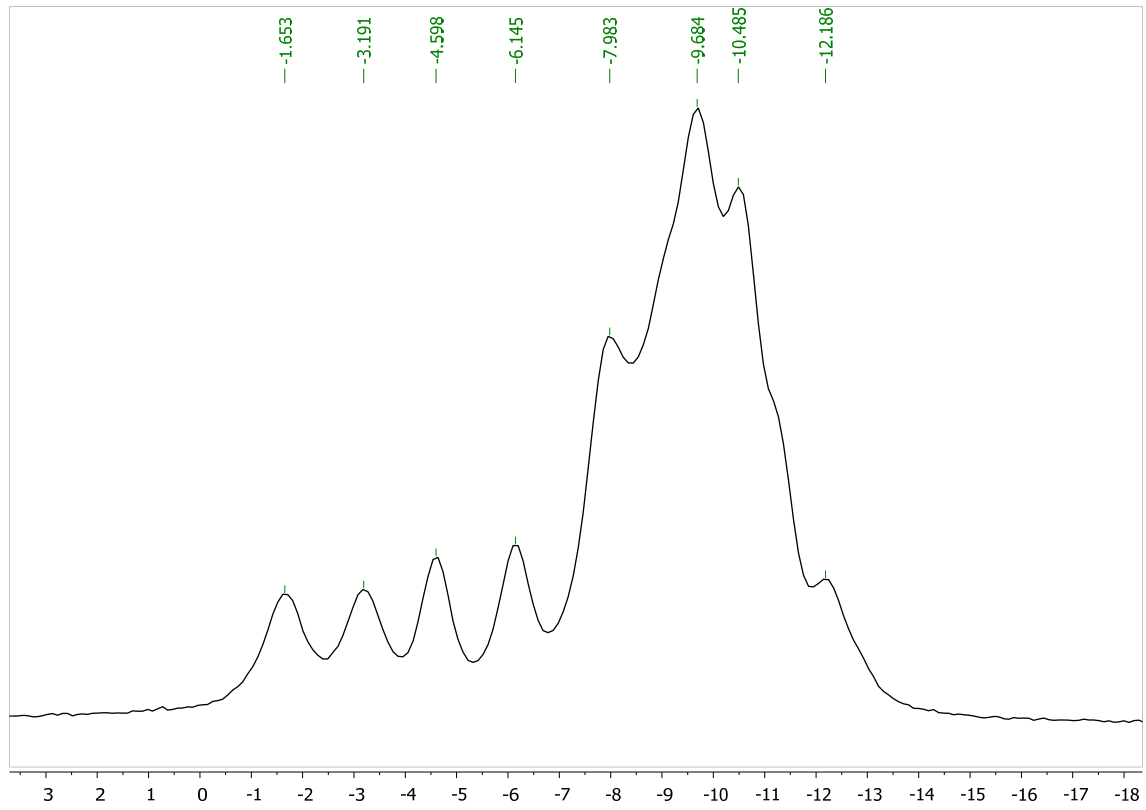
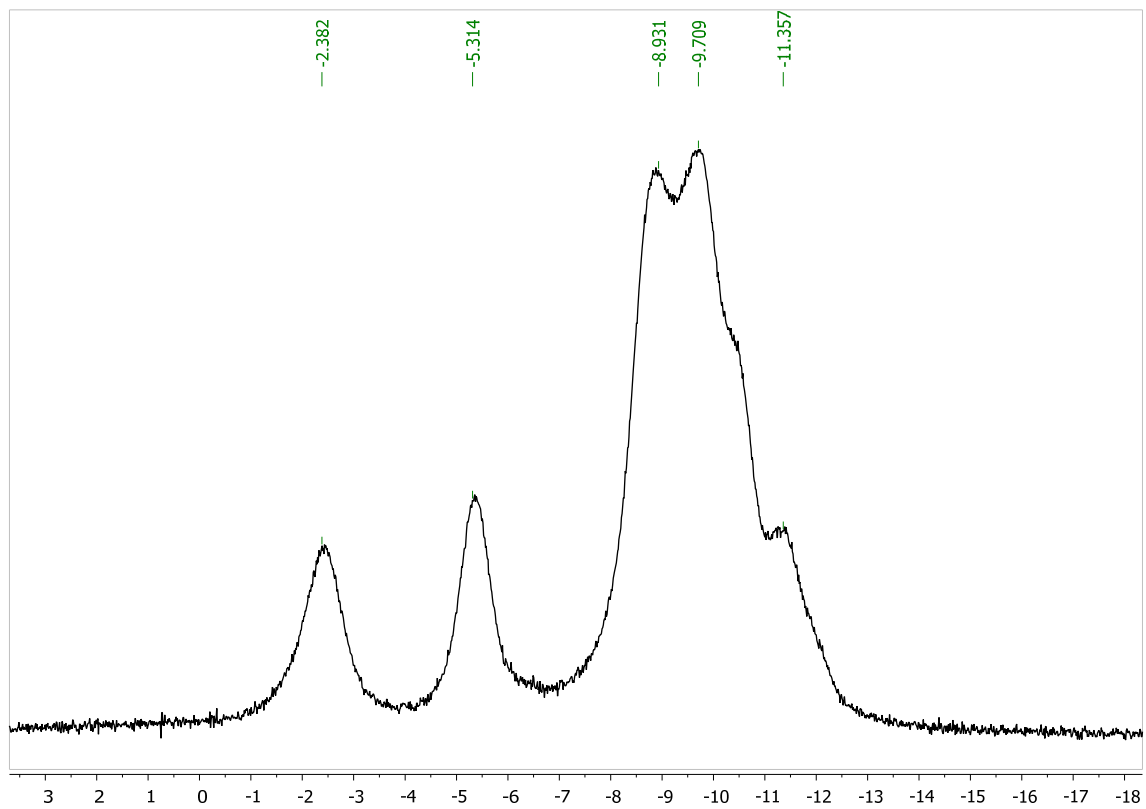
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ 

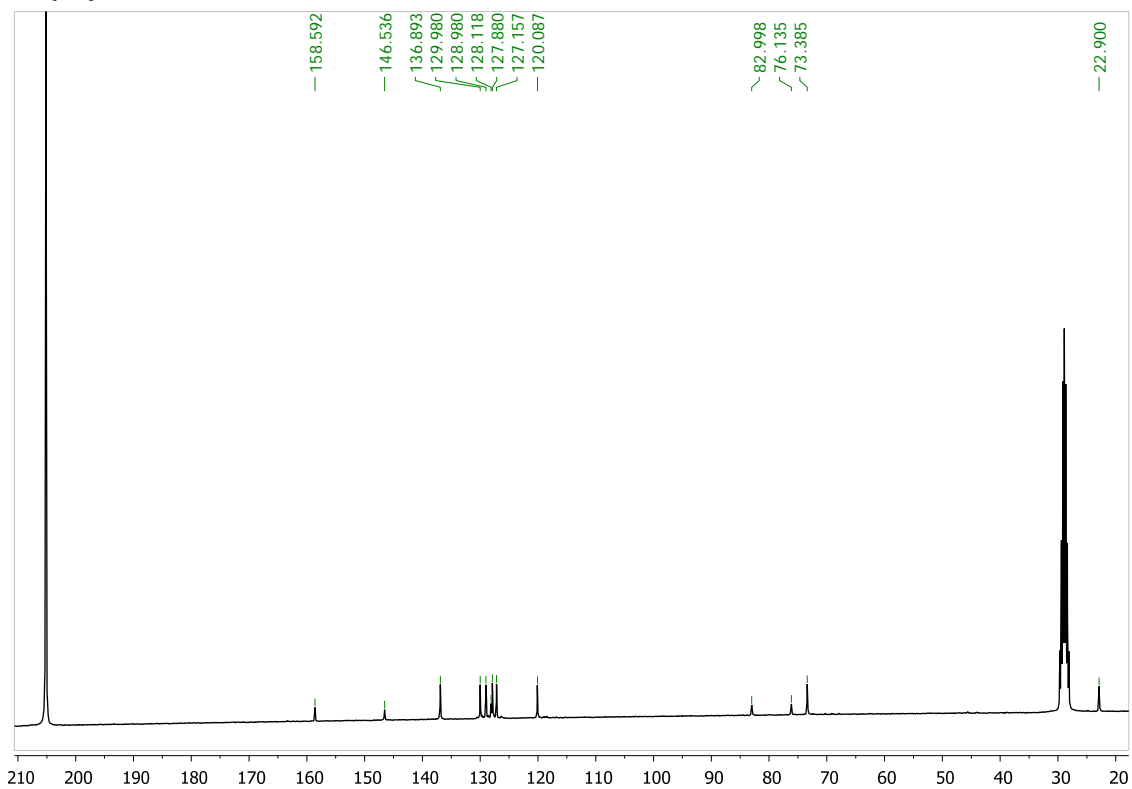
IR



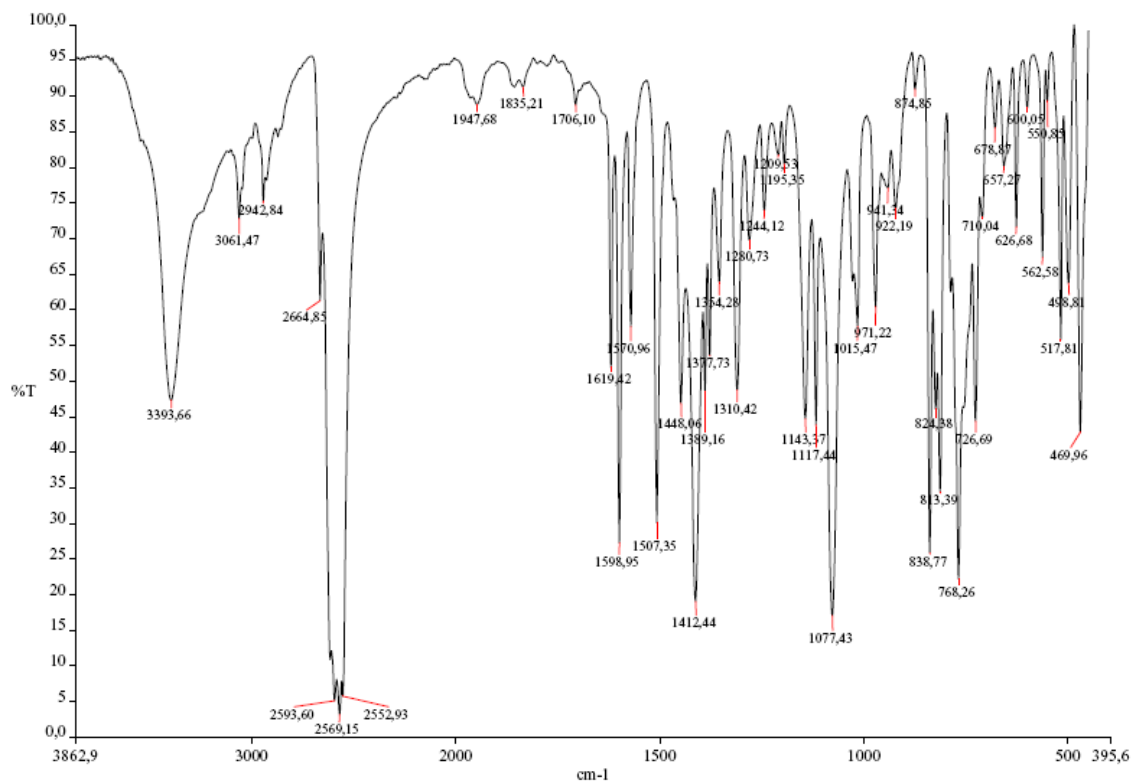
Alcohol 1e

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

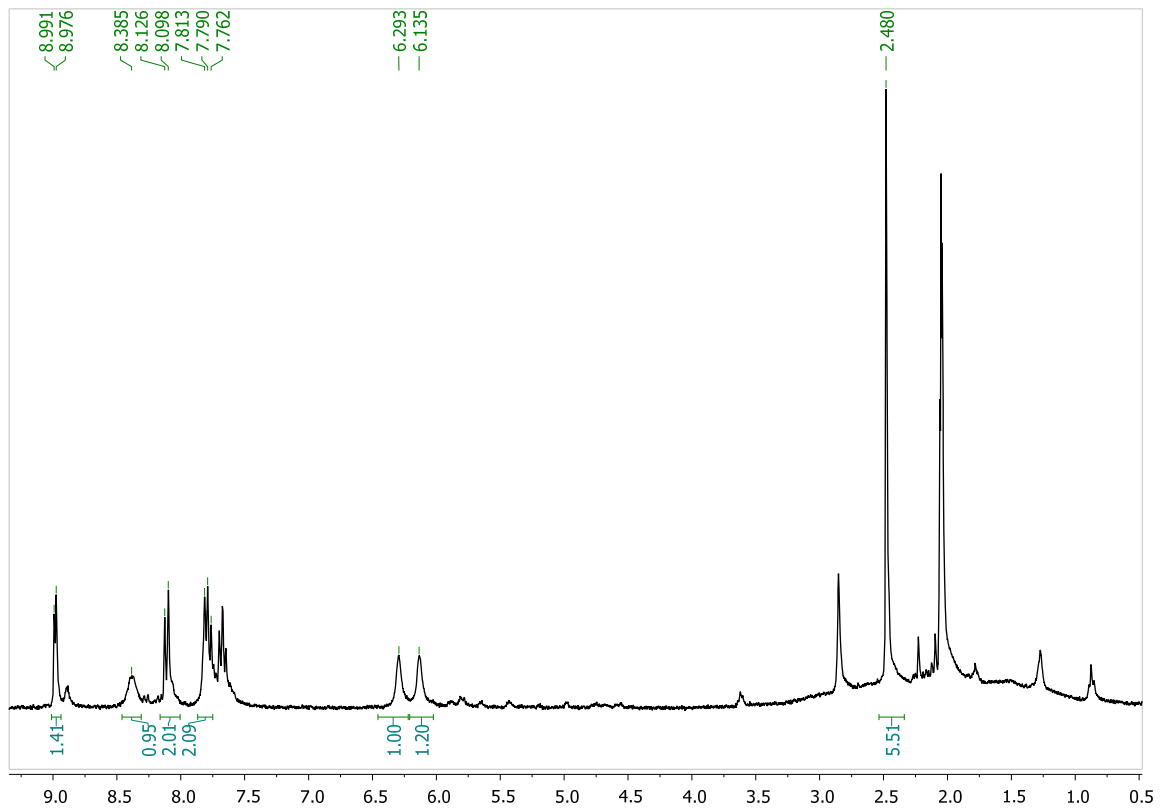
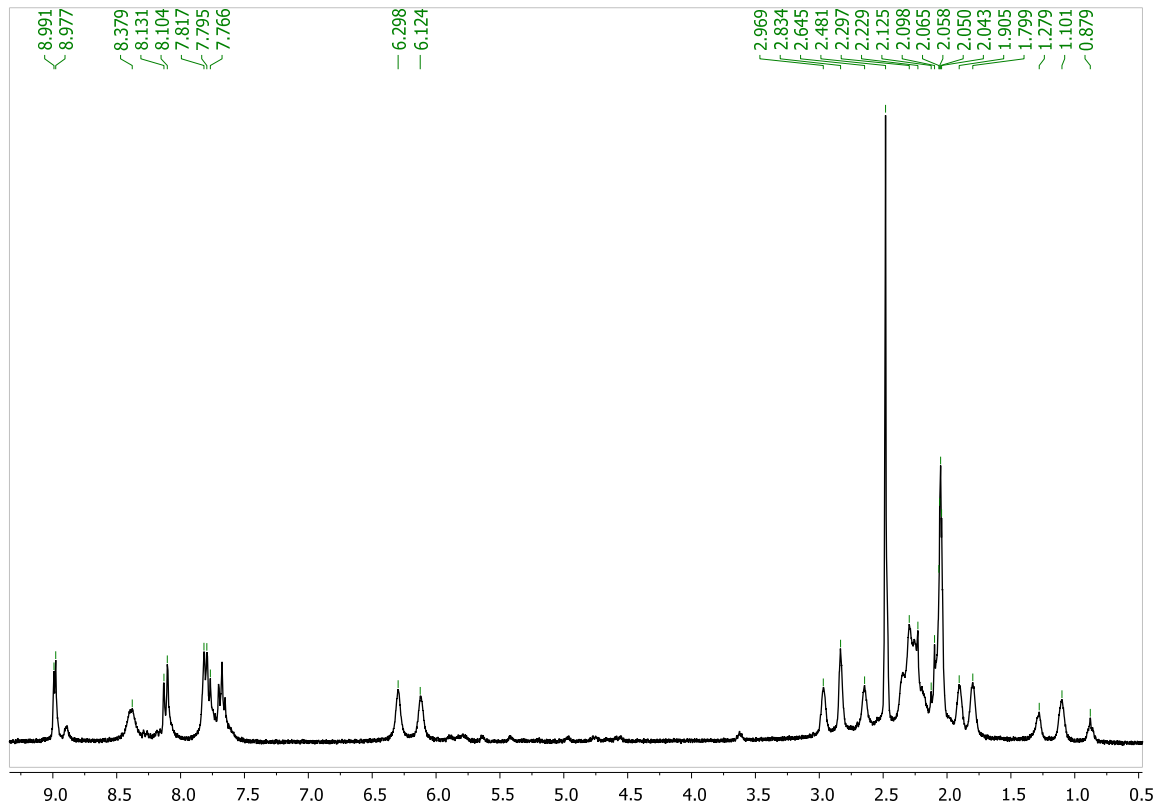
^{11}B -RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN

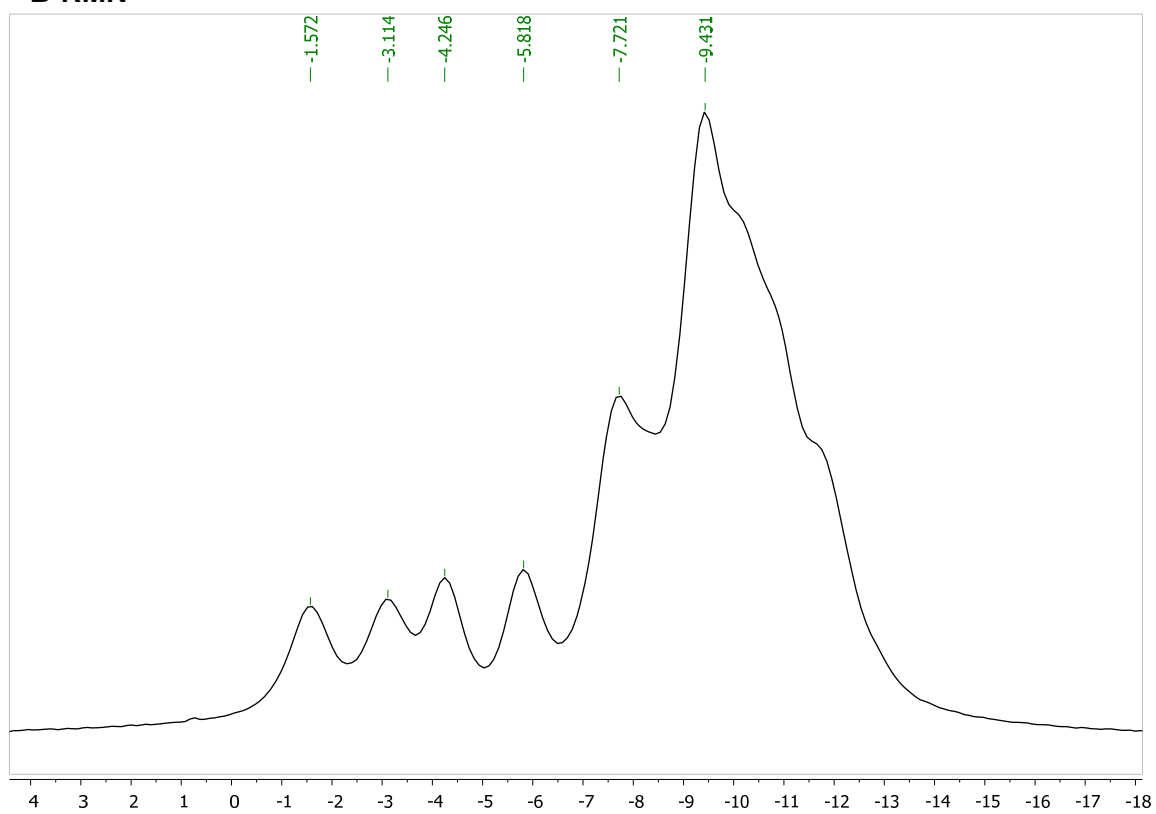
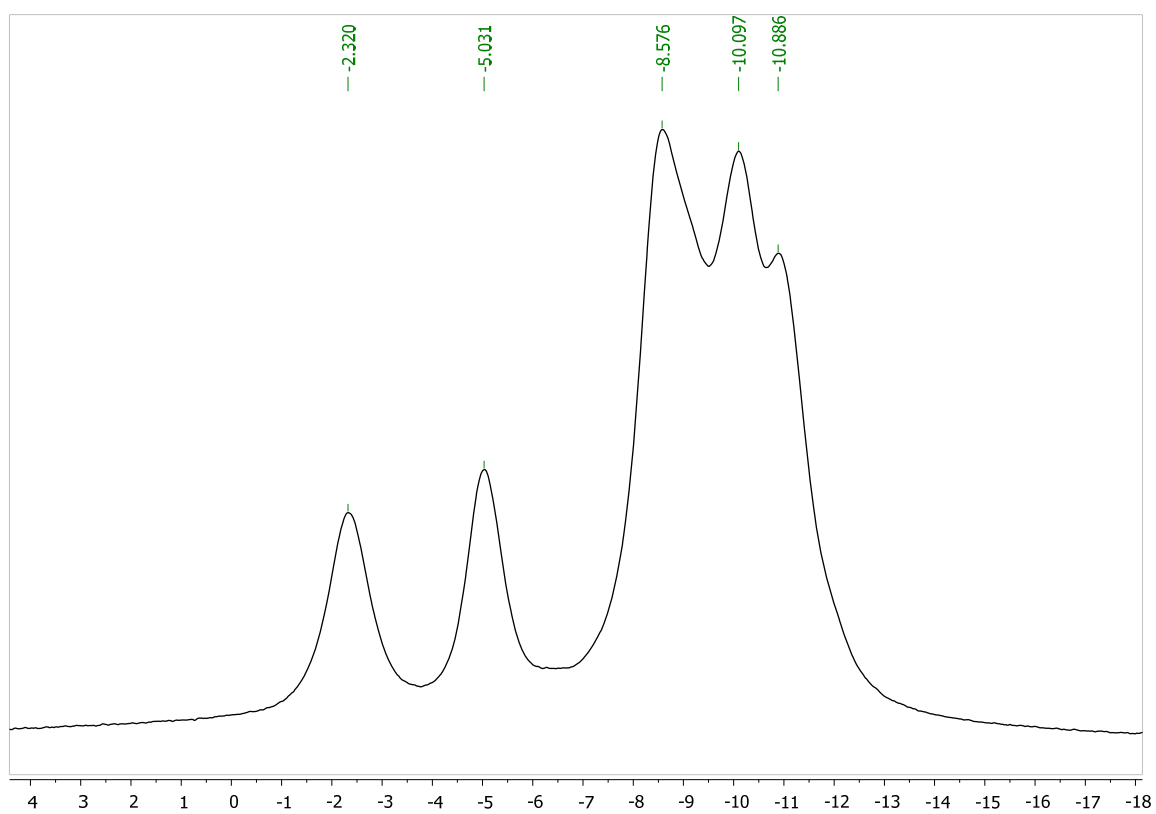
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ 

IR

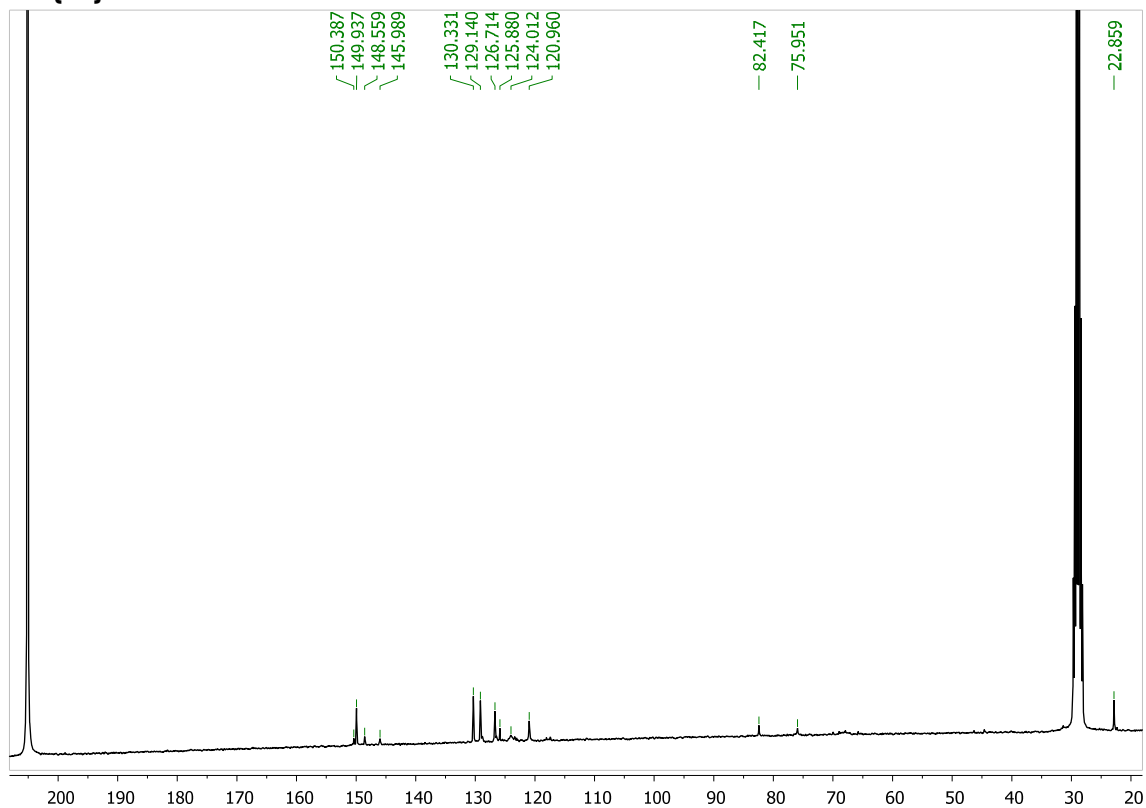


Alcohol 1f

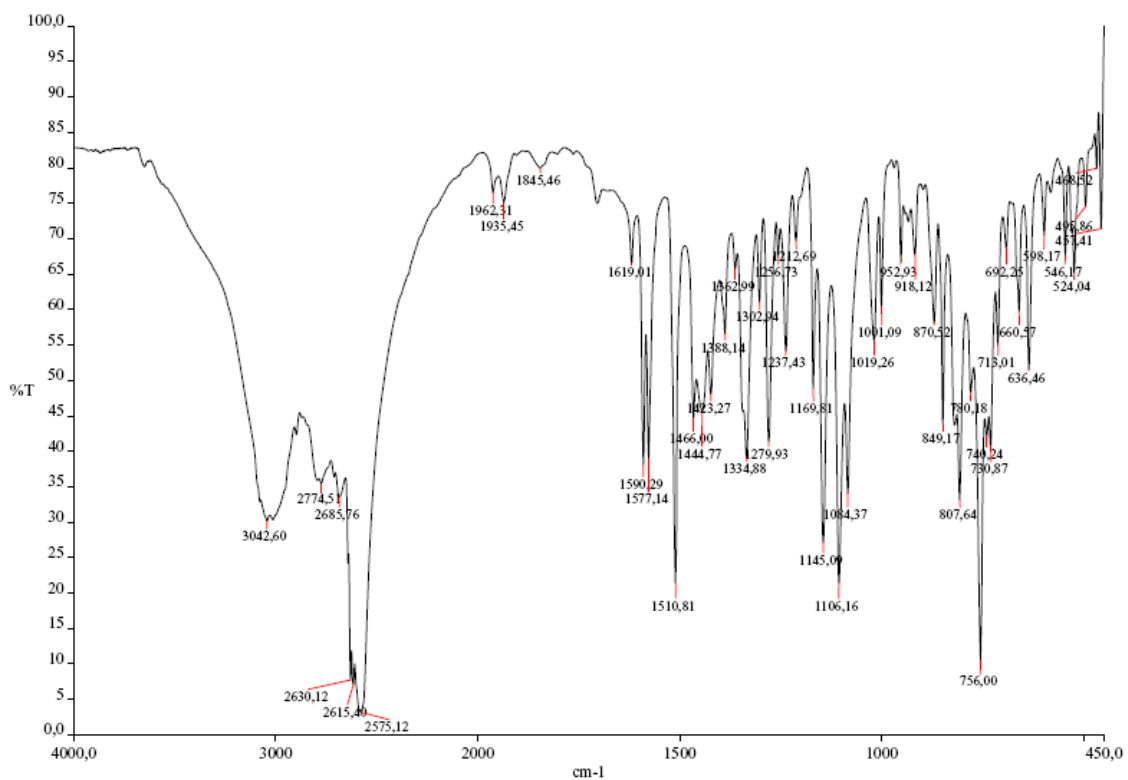
 ^1H -RMN $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN

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

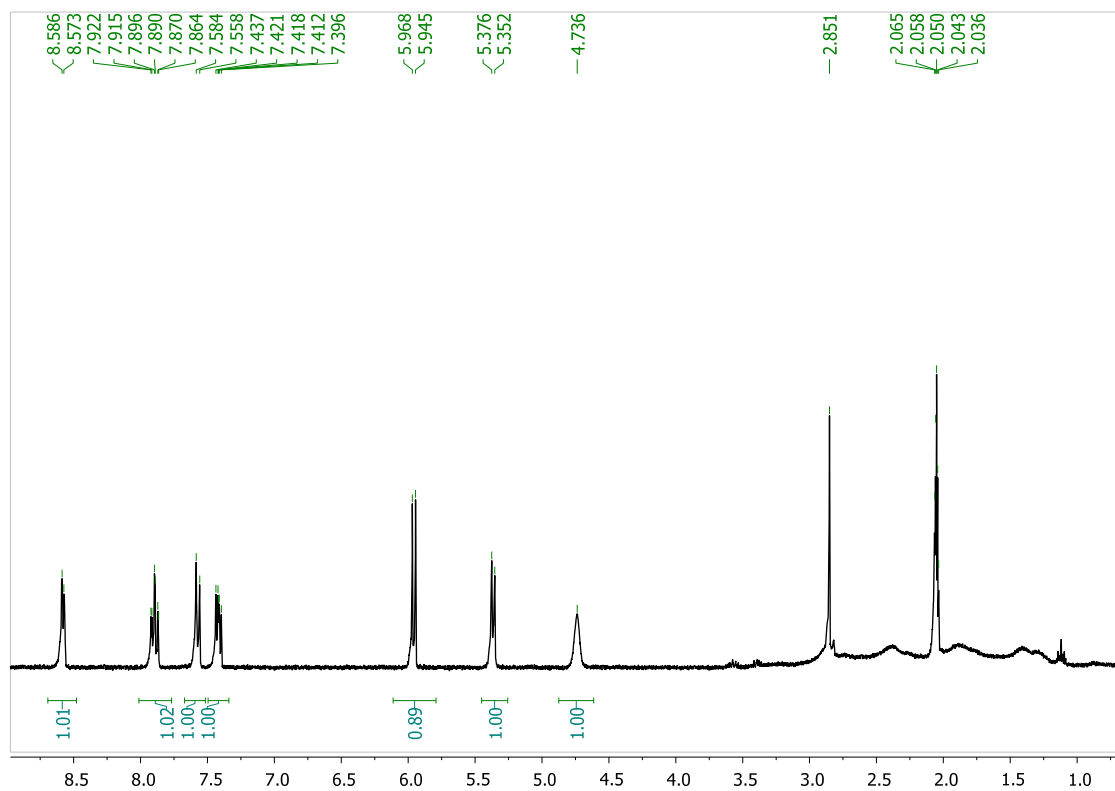
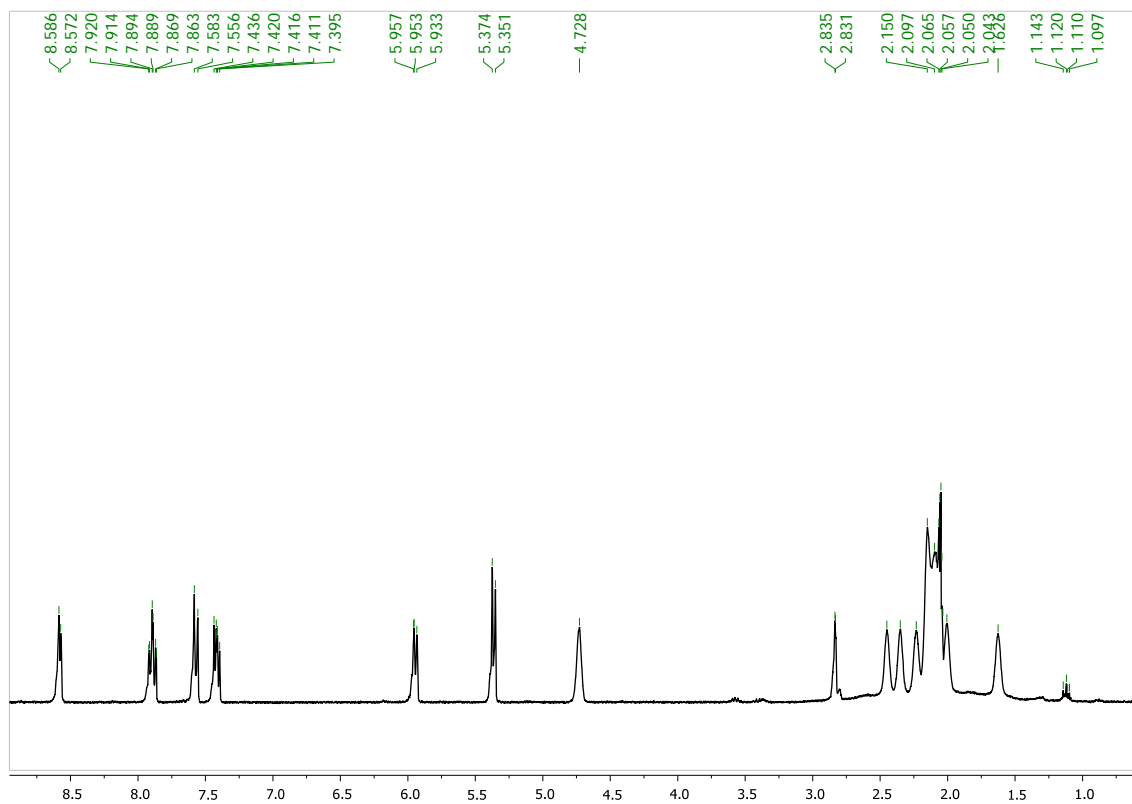
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN

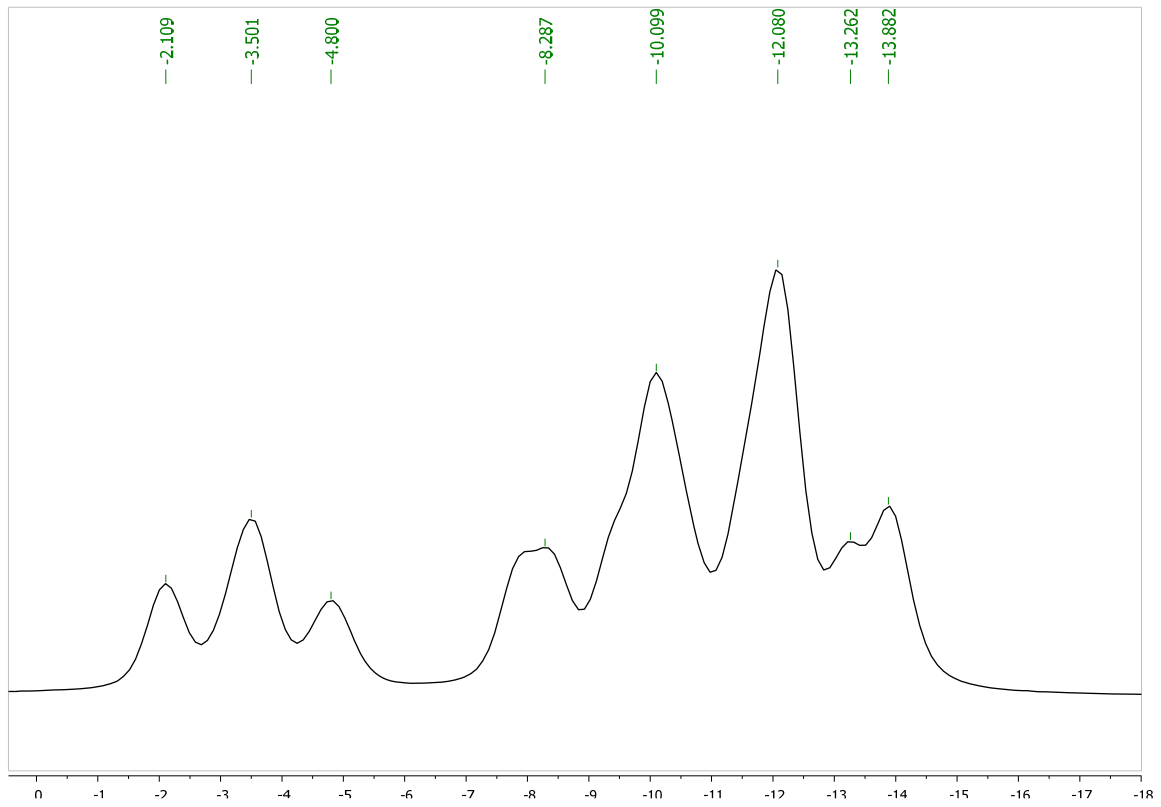
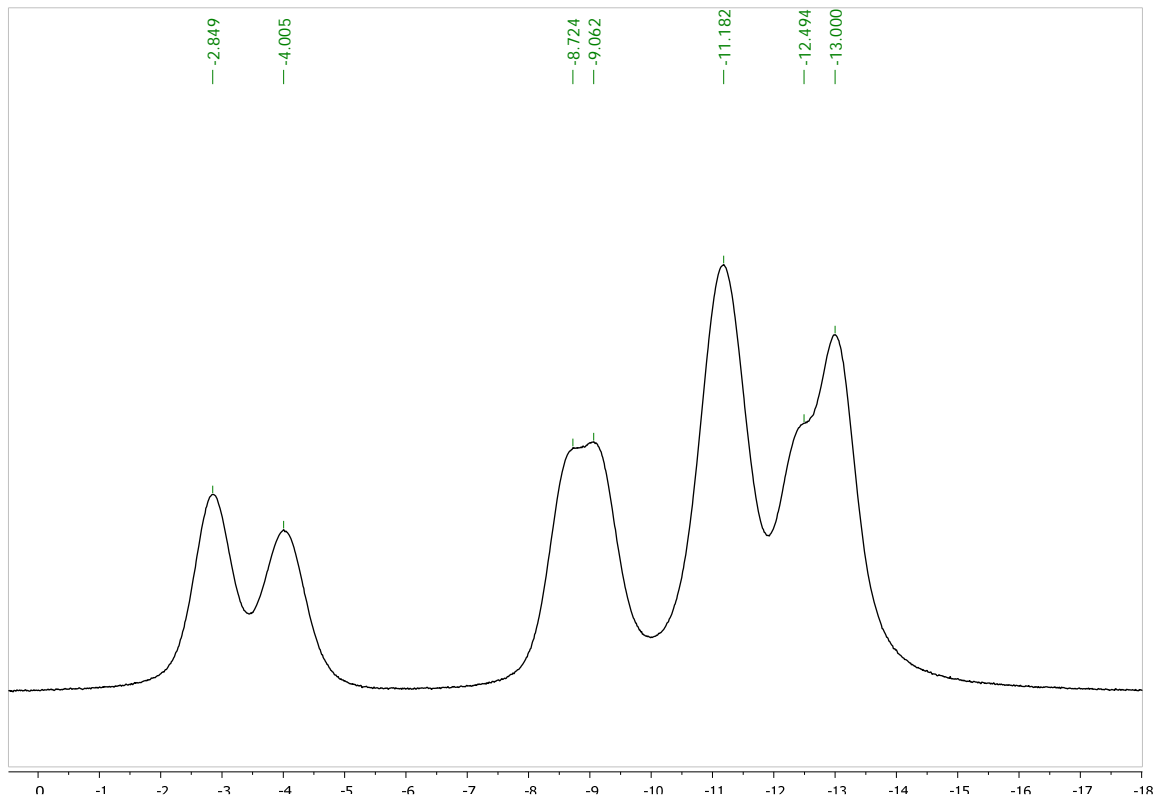


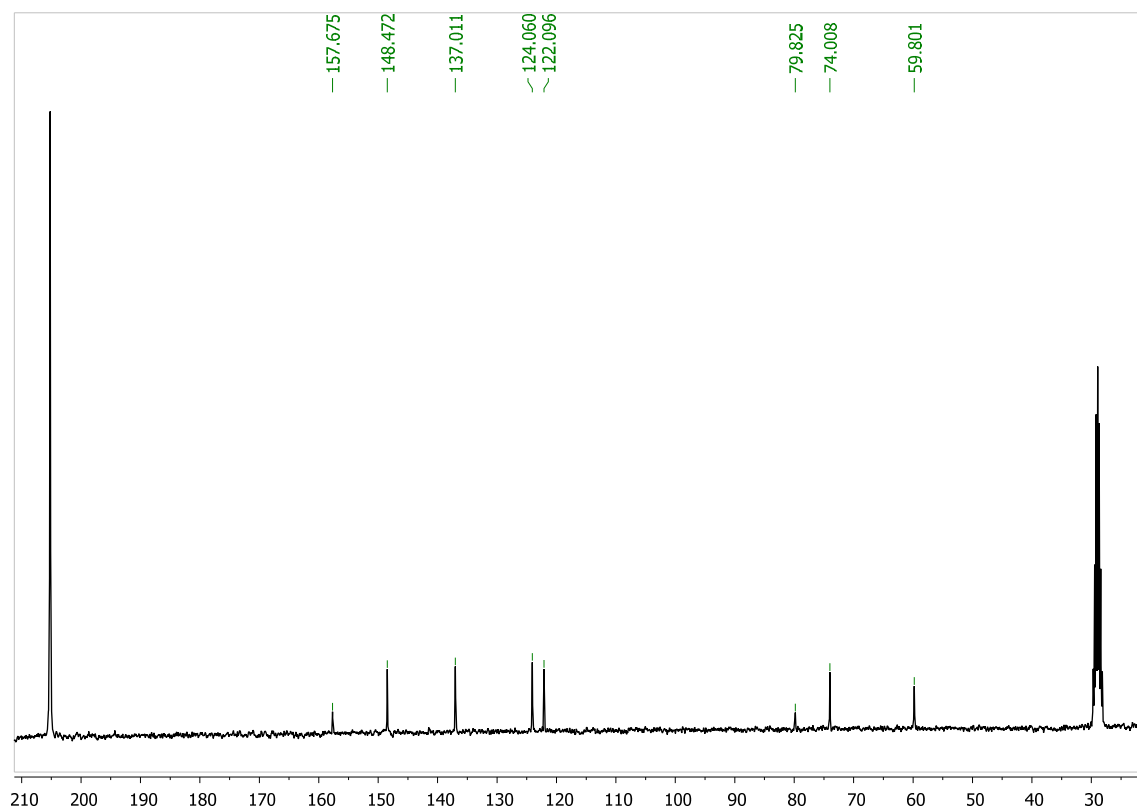
IR



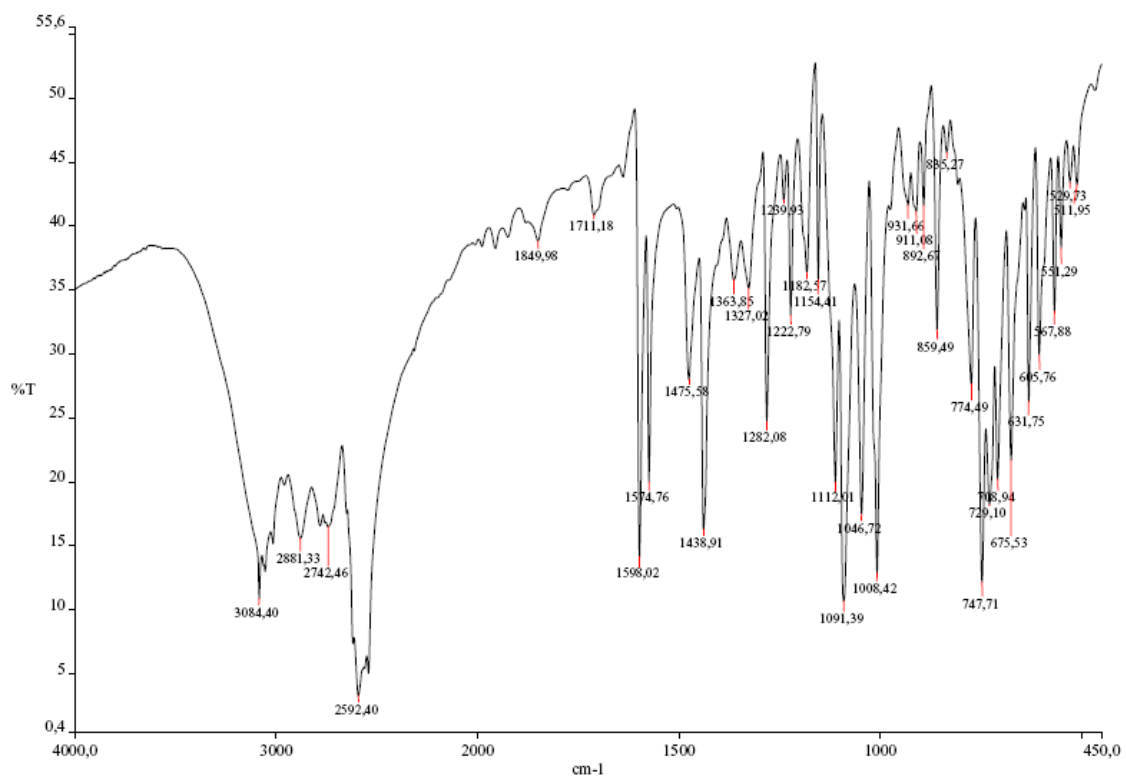
Alcohol 2a

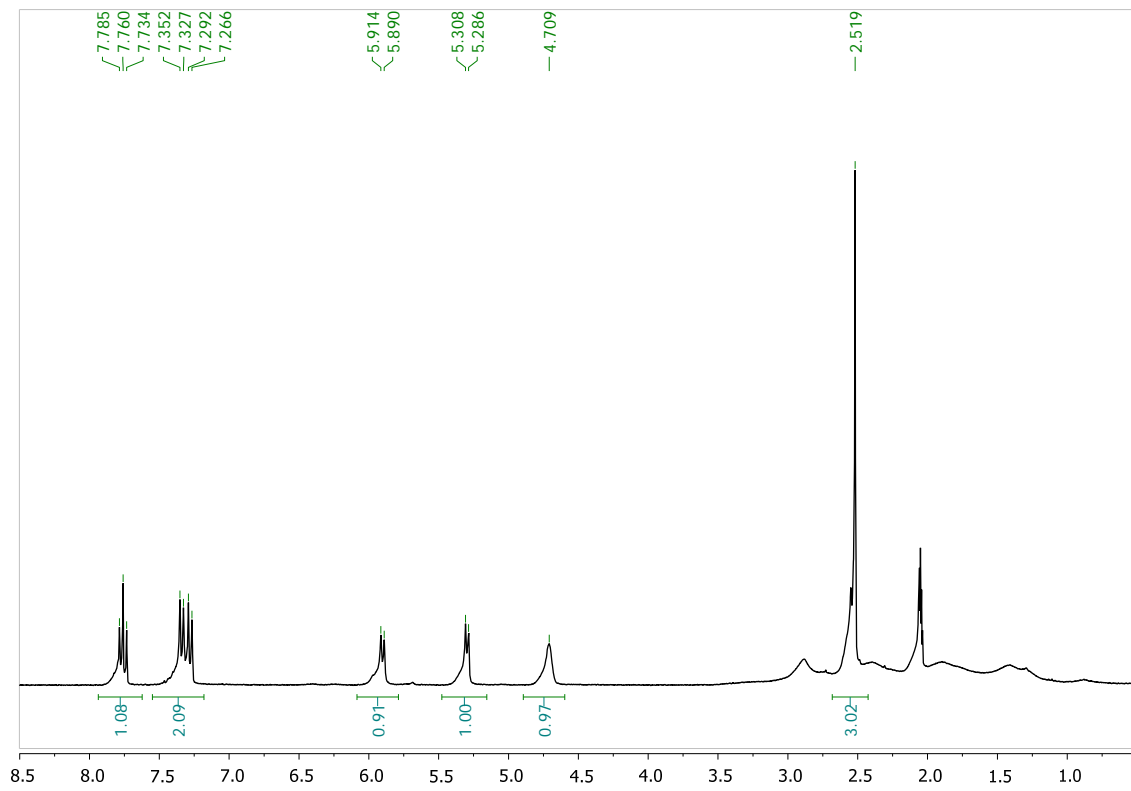
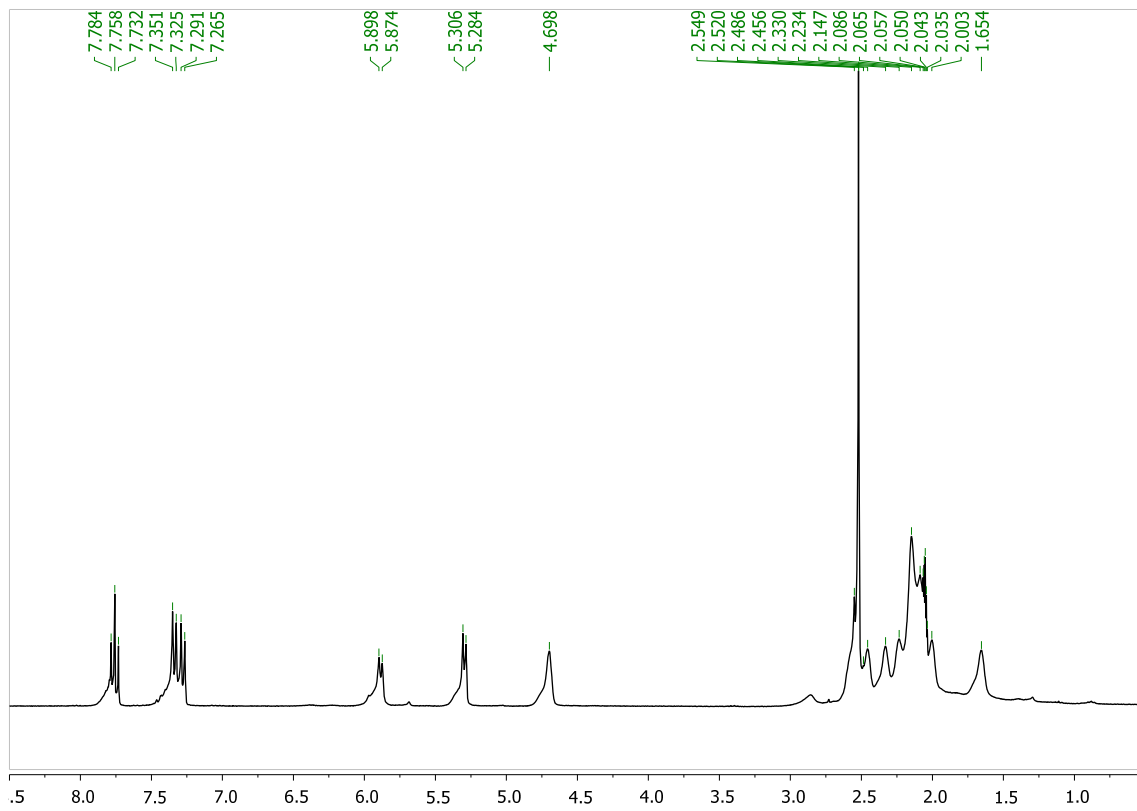
 ^1H -RMN $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN

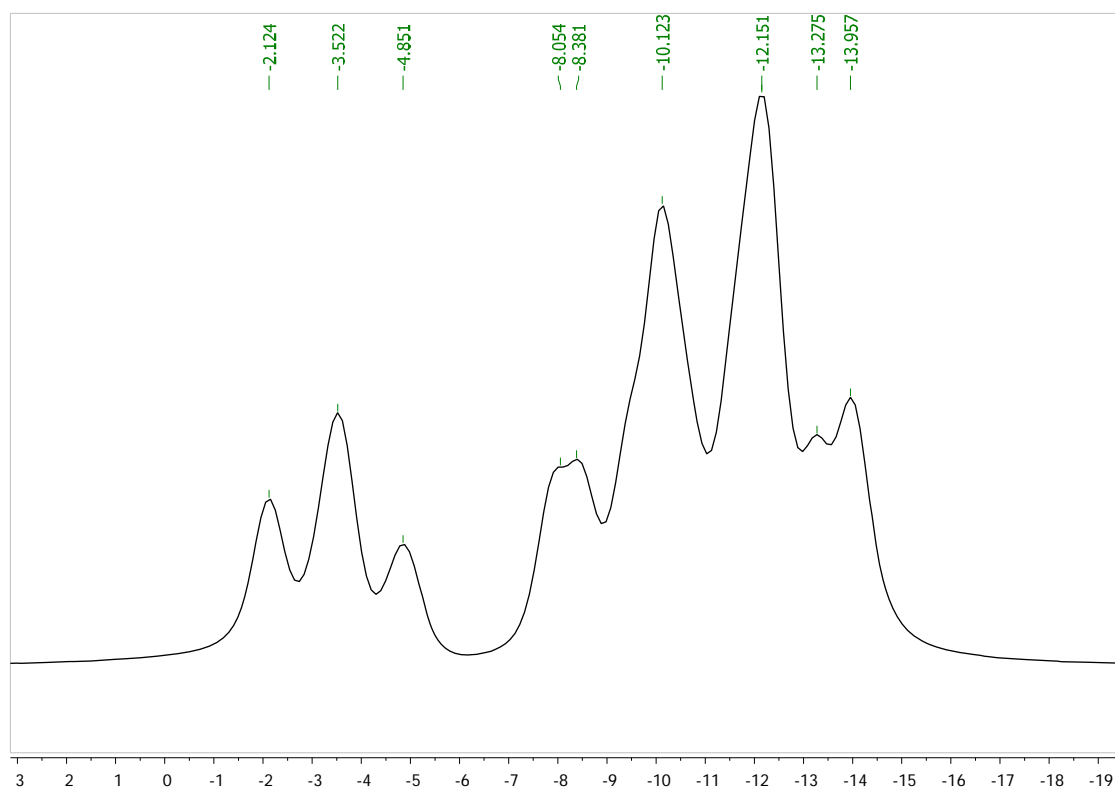
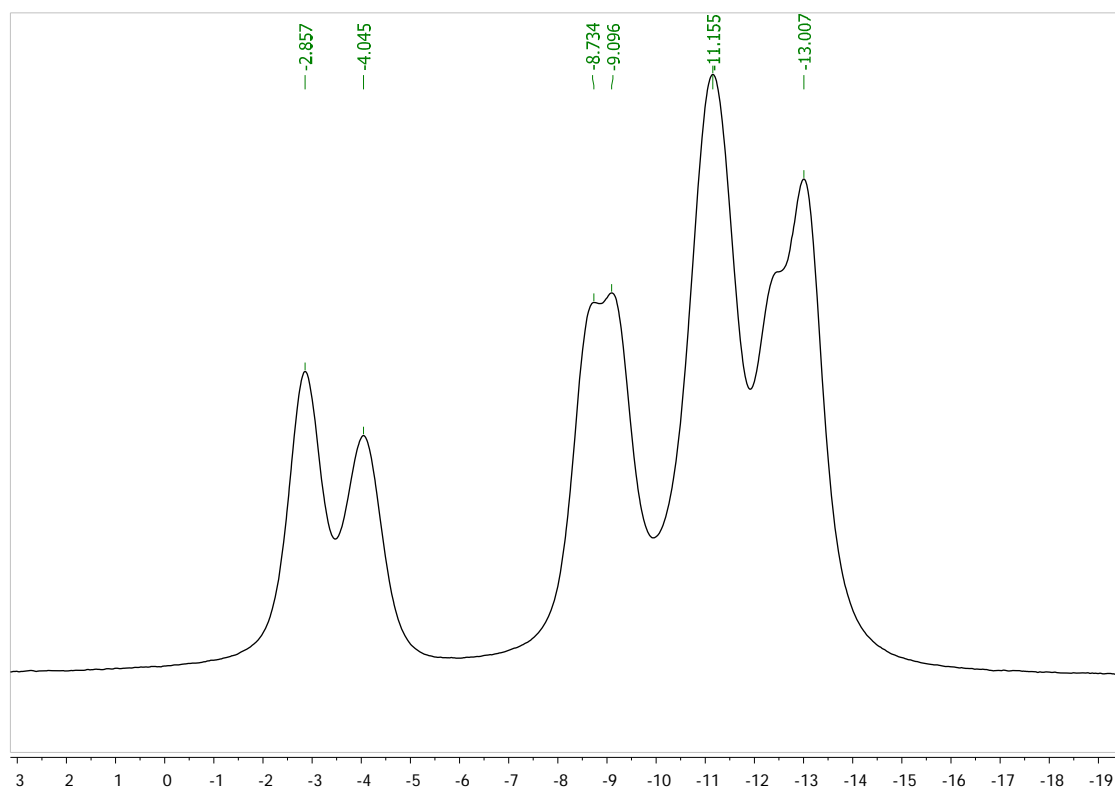
^{11}B -RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN

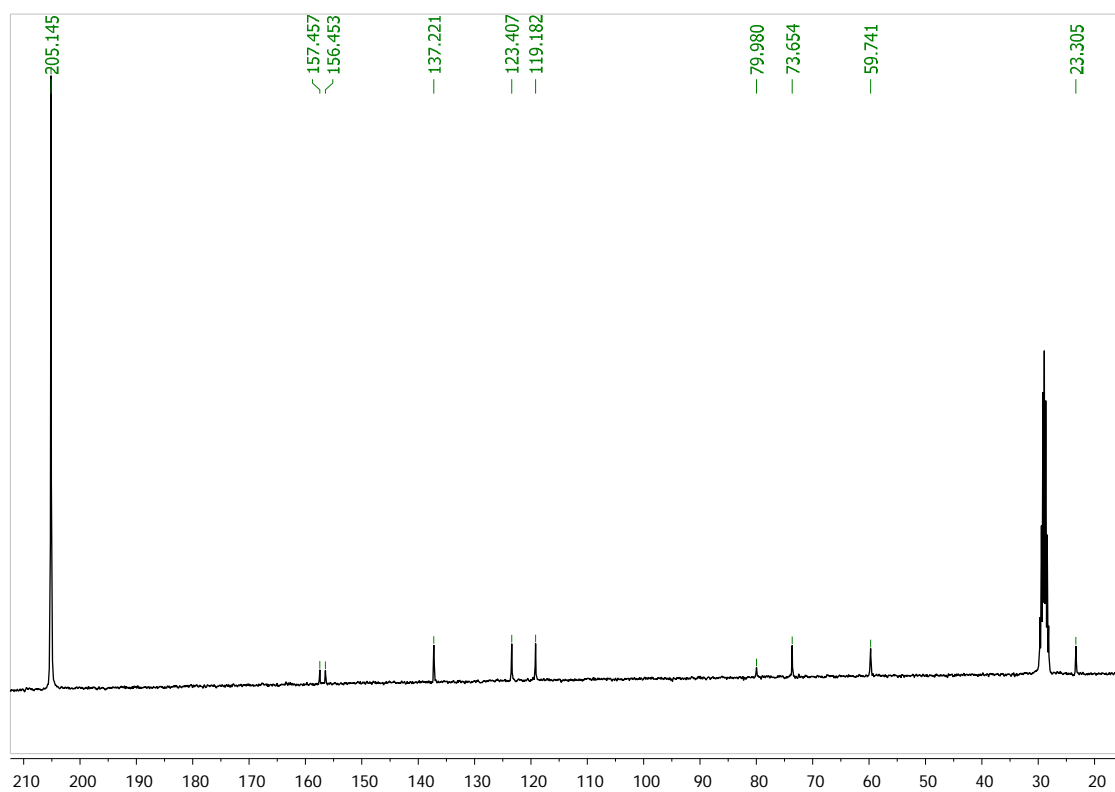
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ 

IR

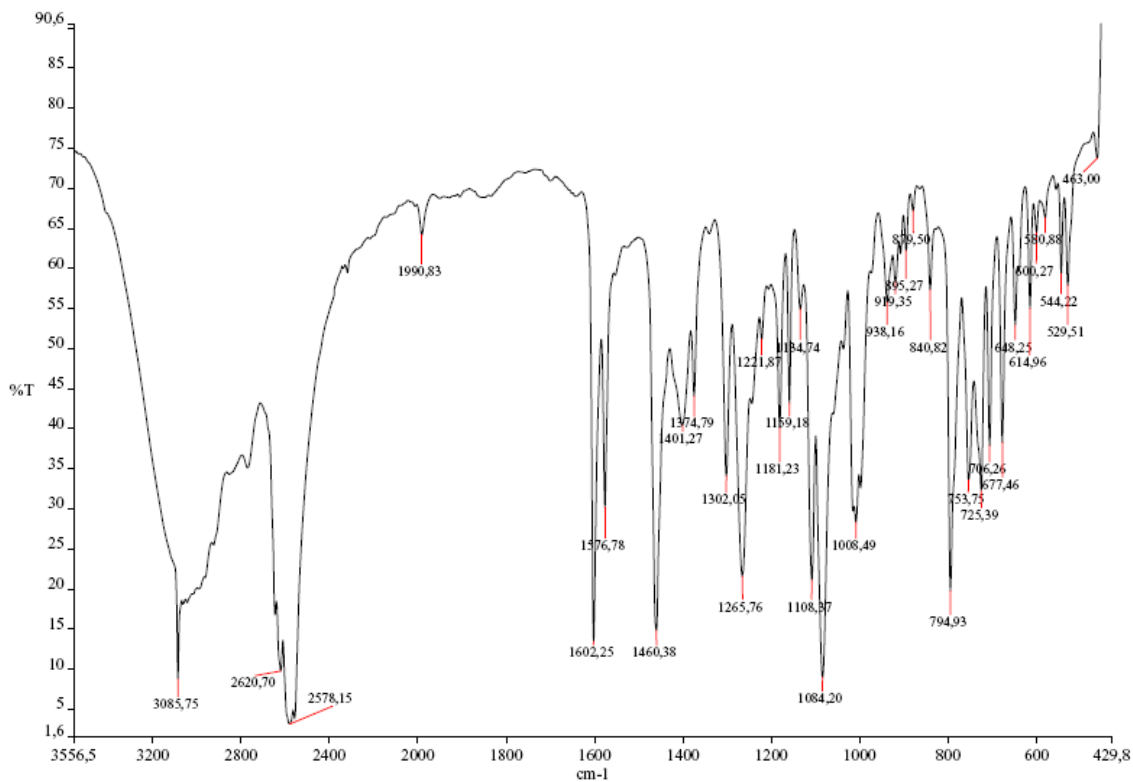


Alcohol **2b** ^1H -RMN $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN

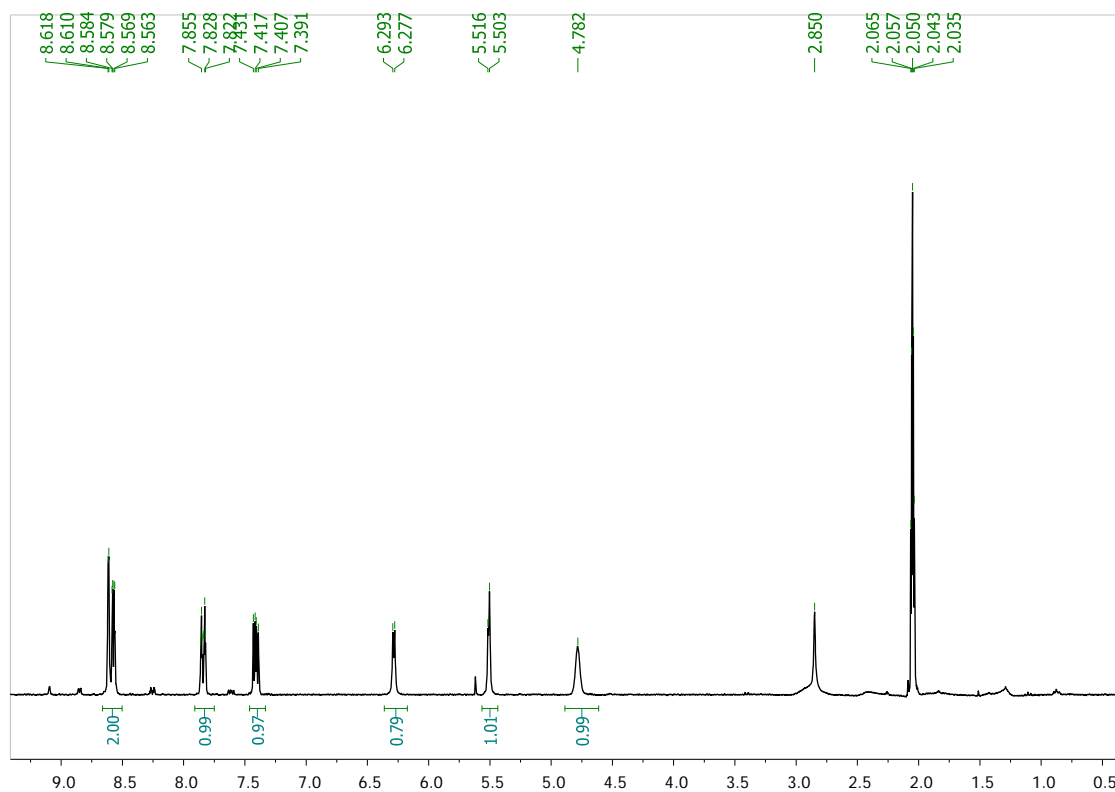
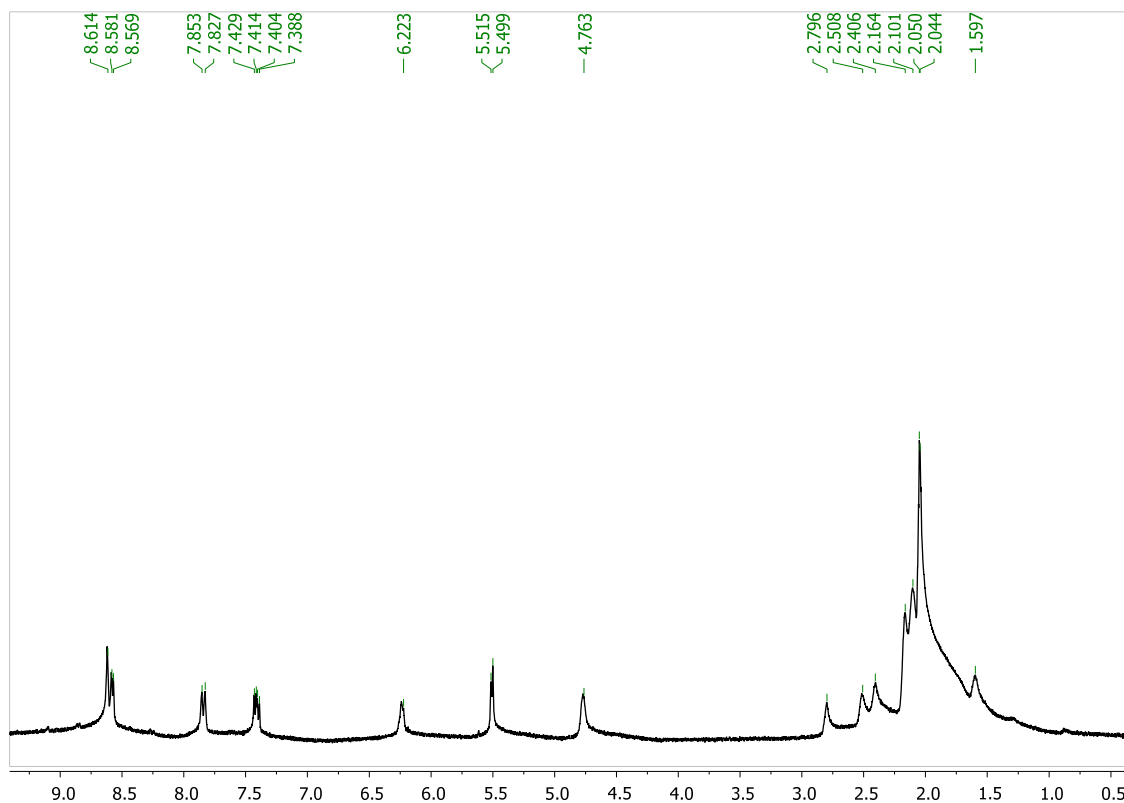
^{11}B -RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN

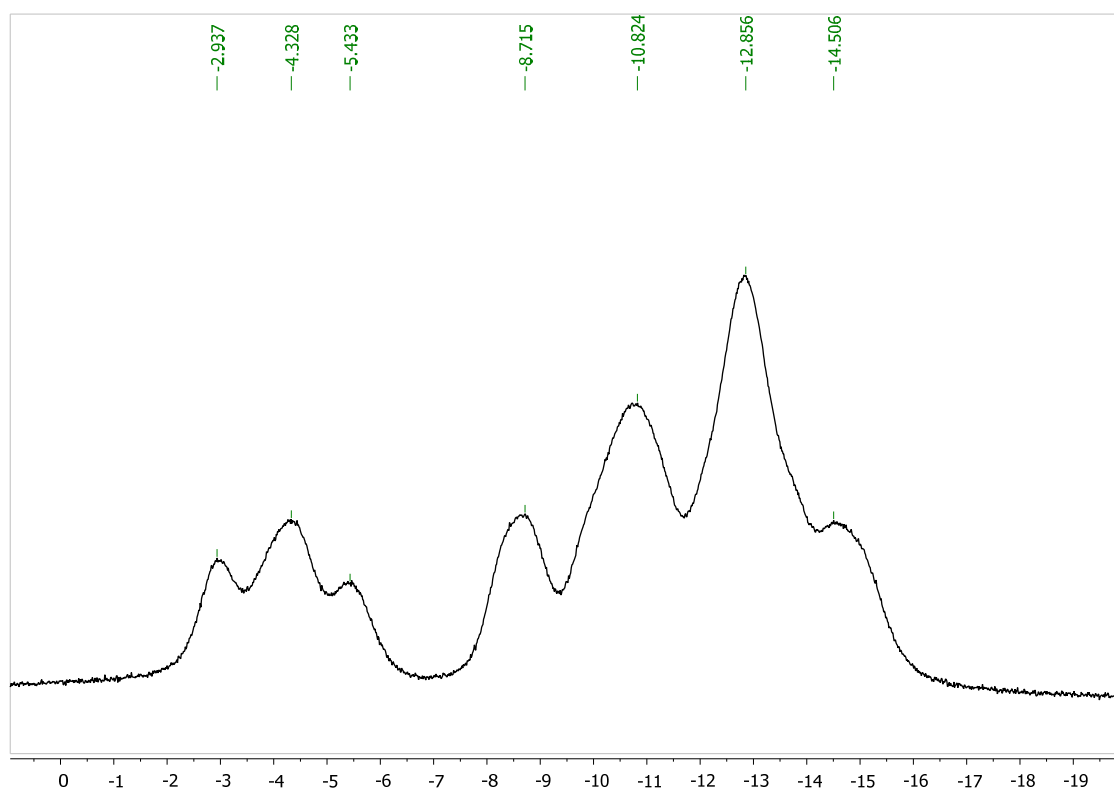
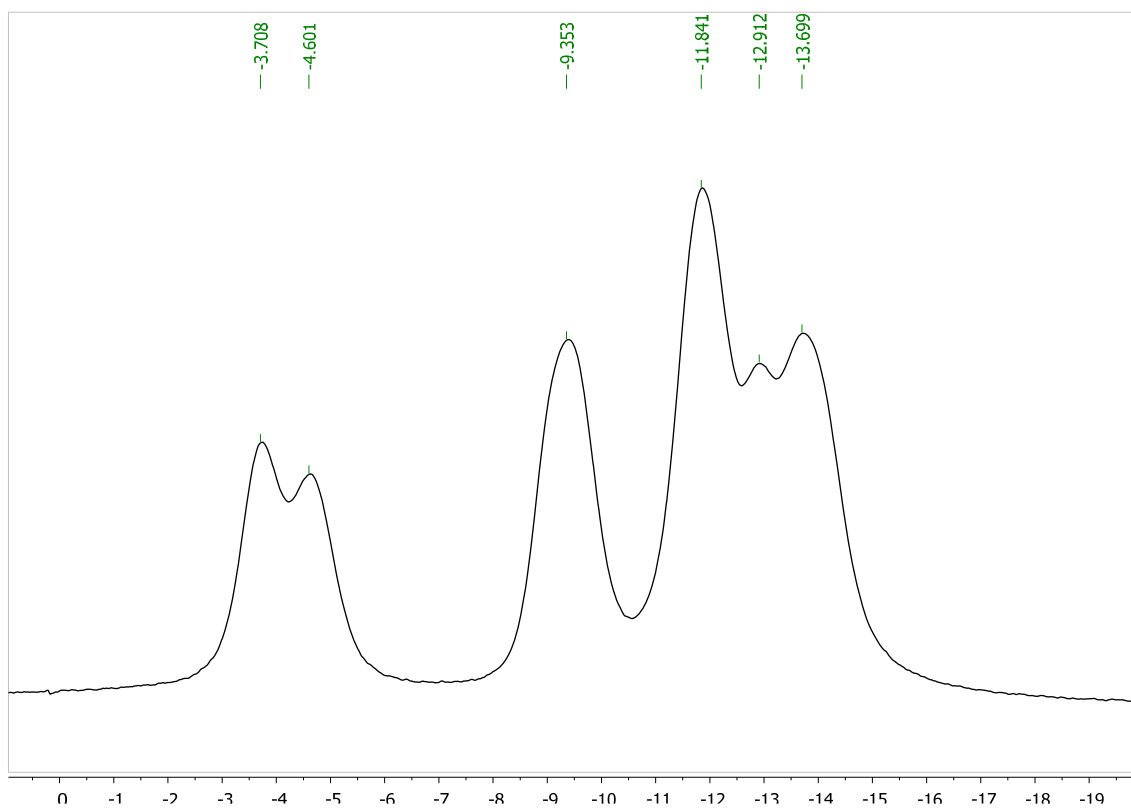
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ 

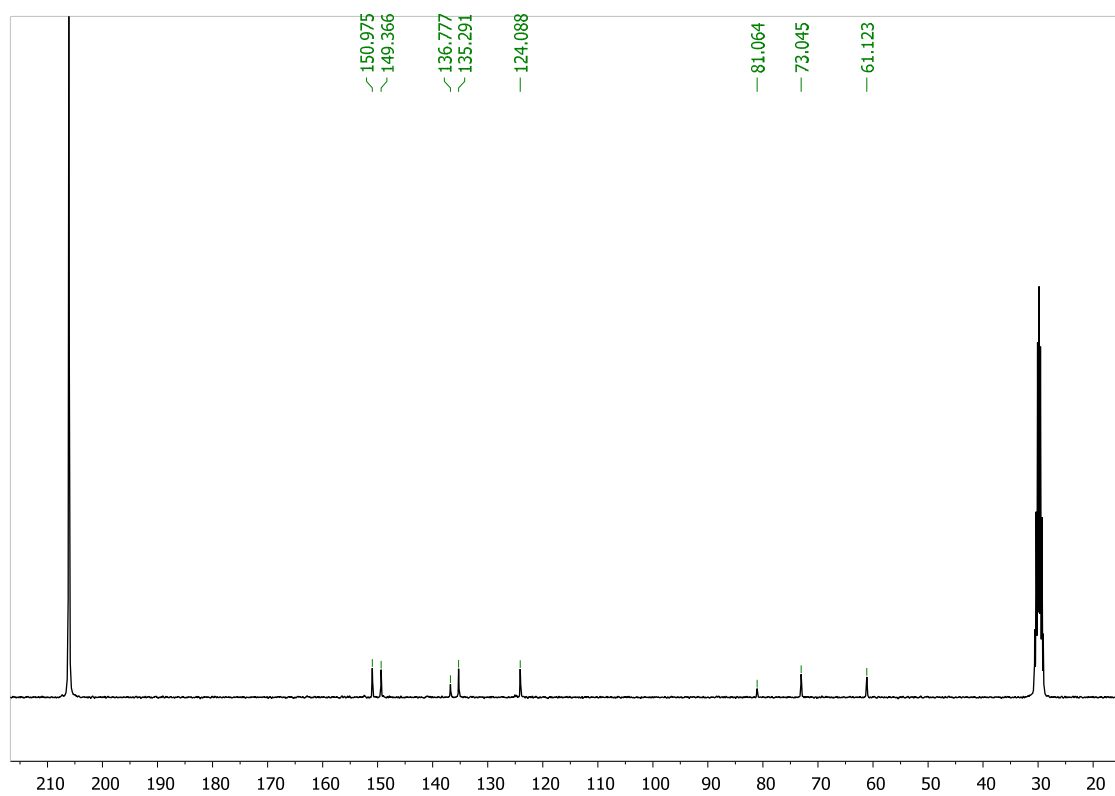
IR



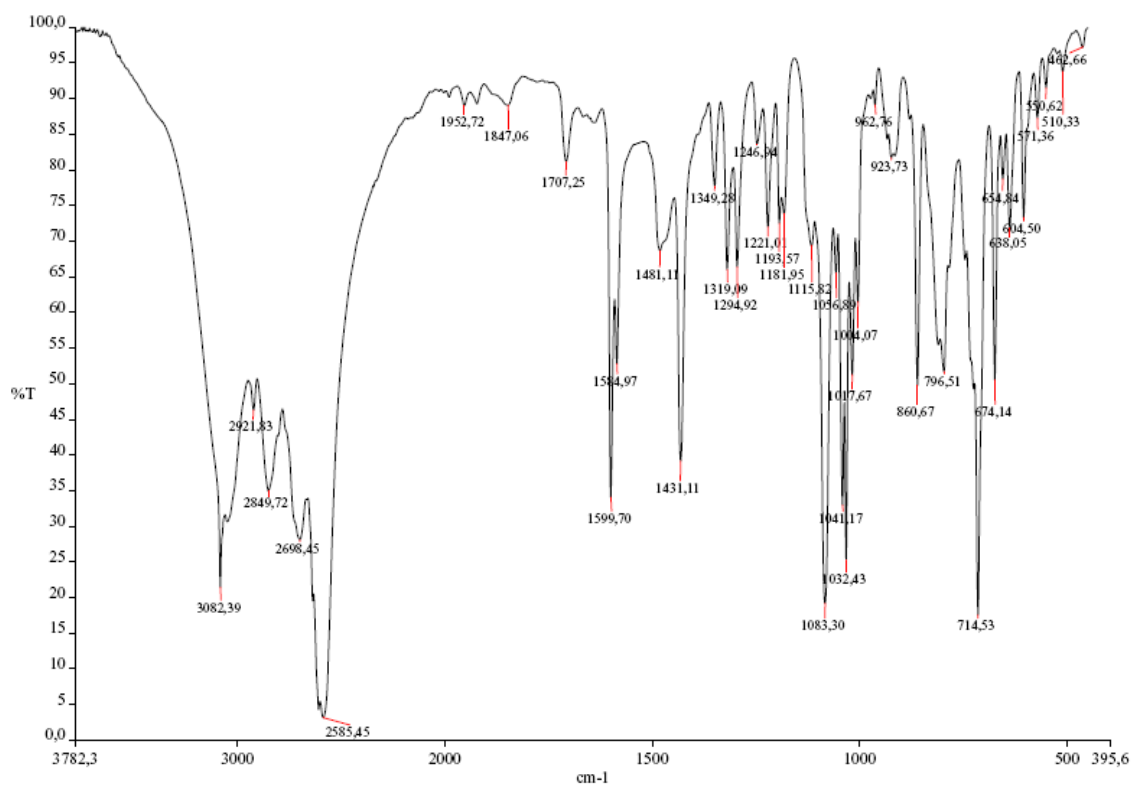
Alcohol 2c

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

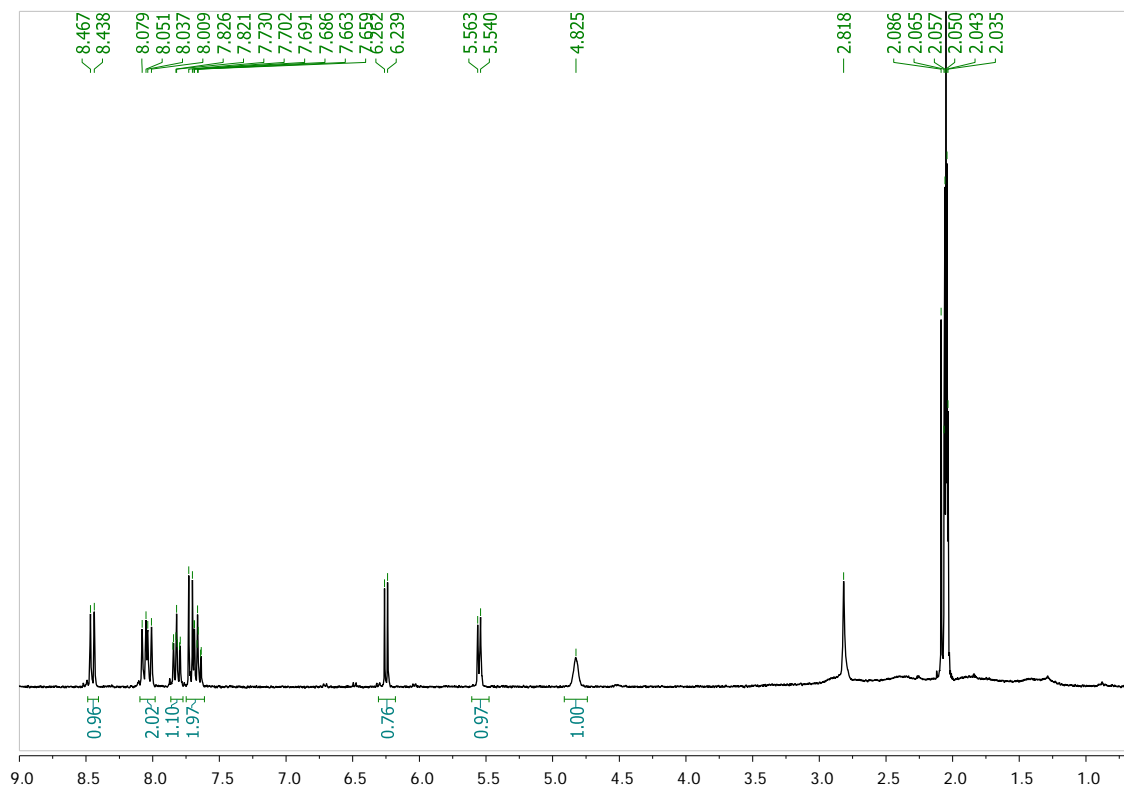
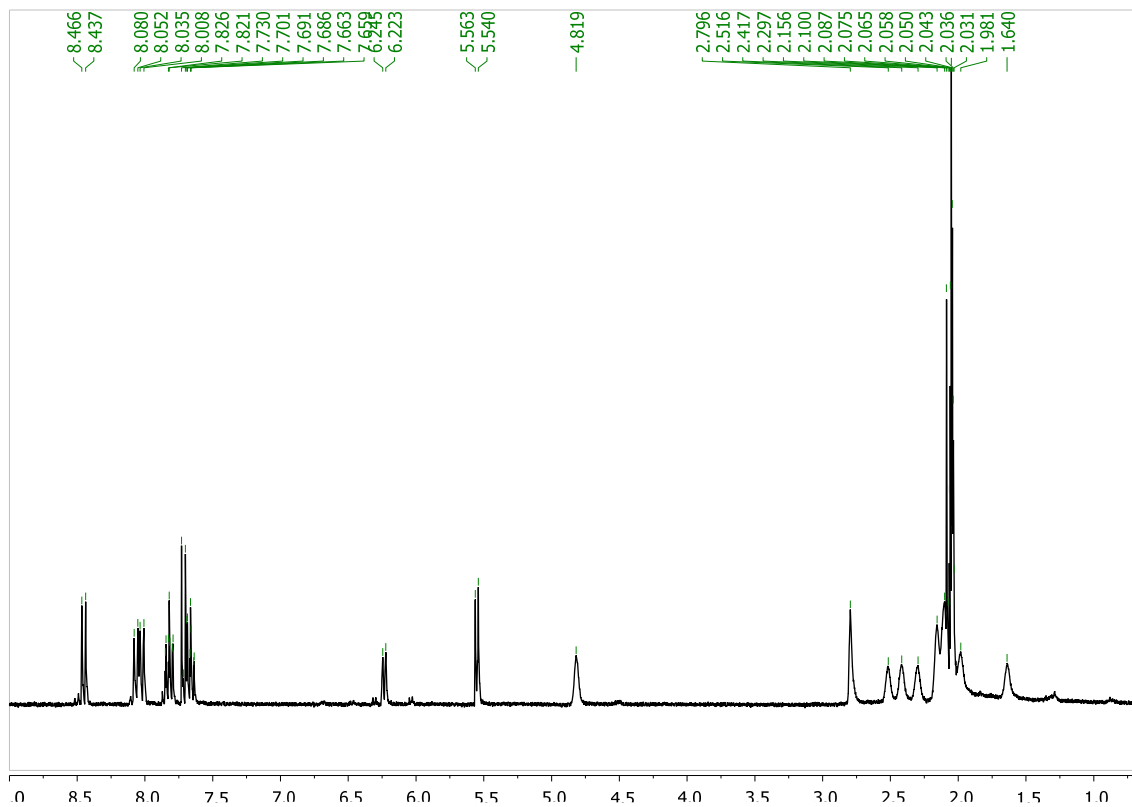
^{11}B -RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN

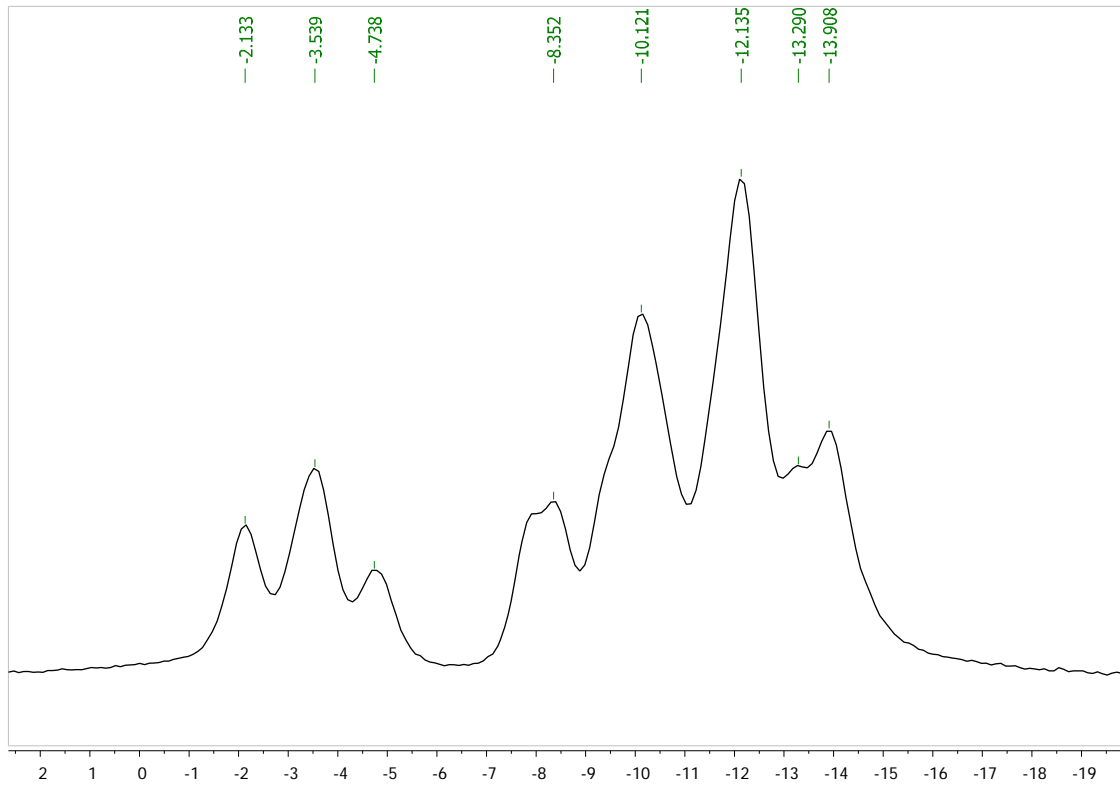
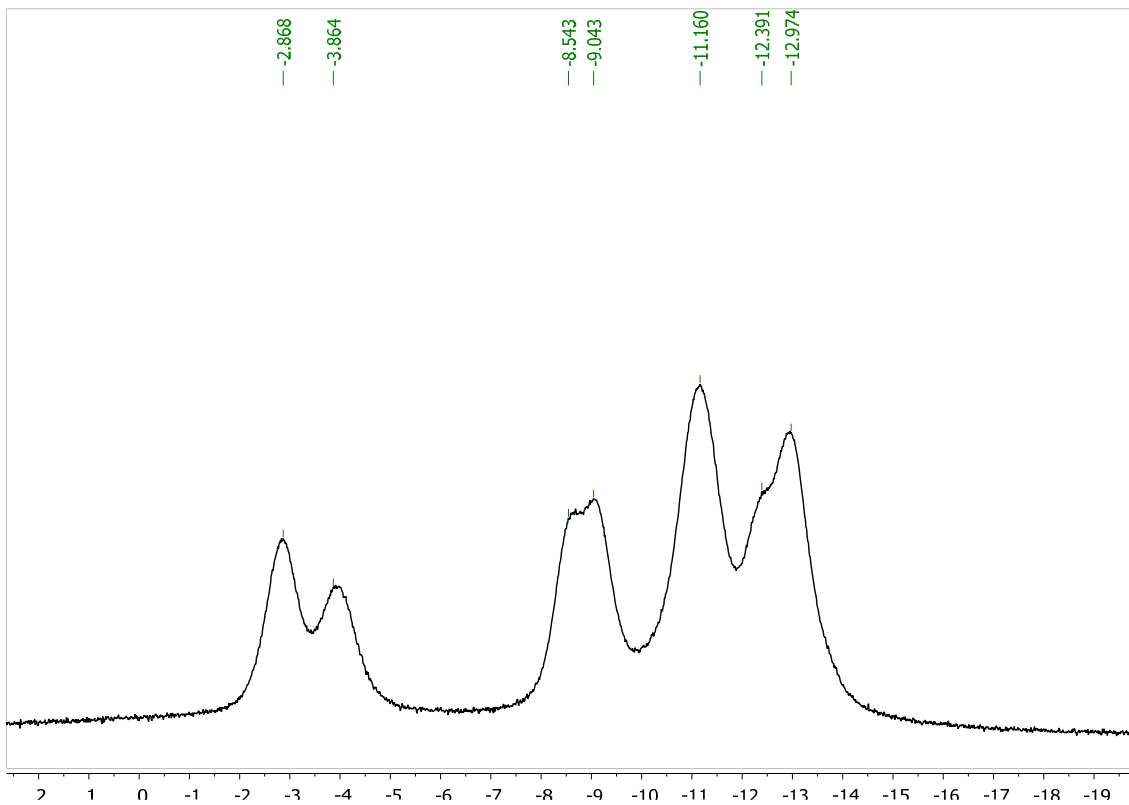
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ 

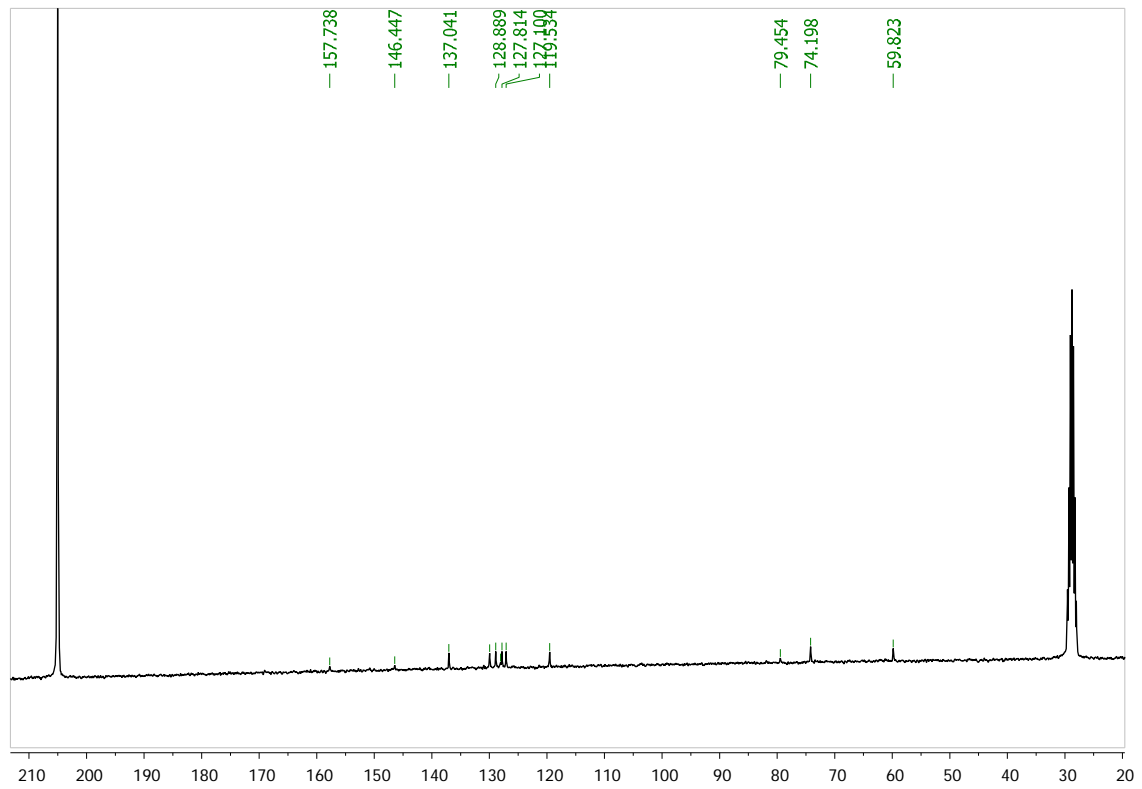
IR



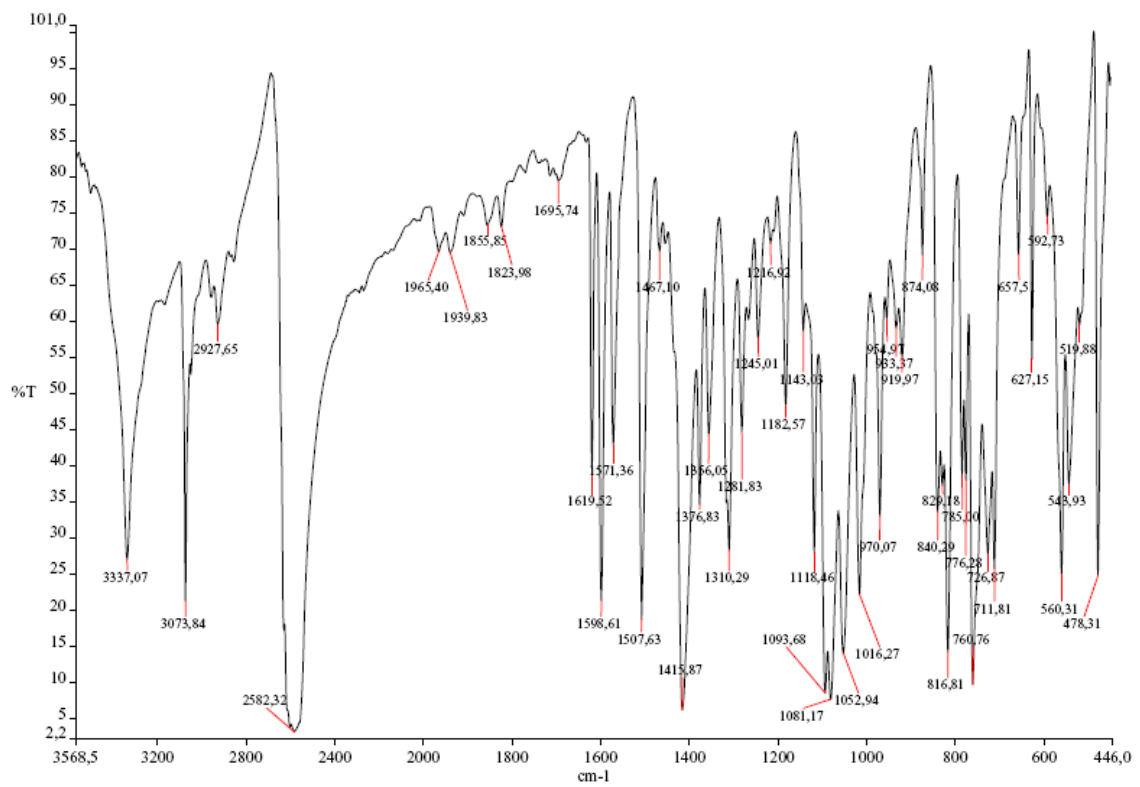
Alcohol 2e

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

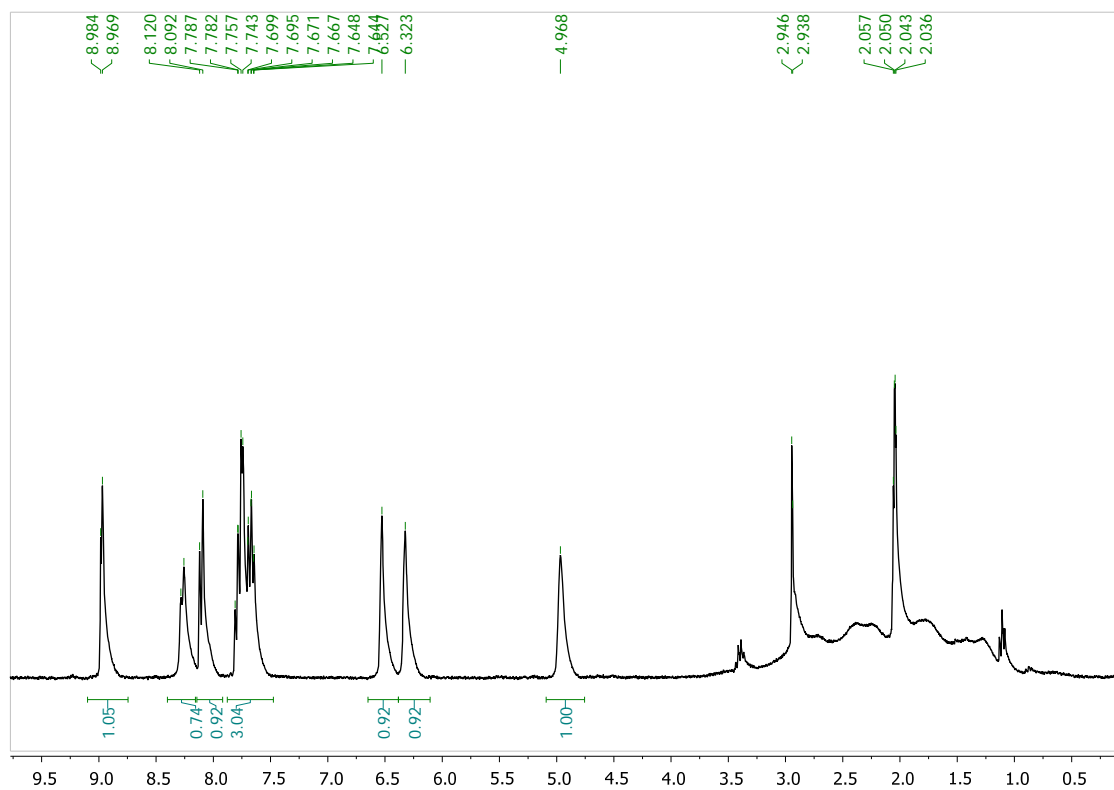
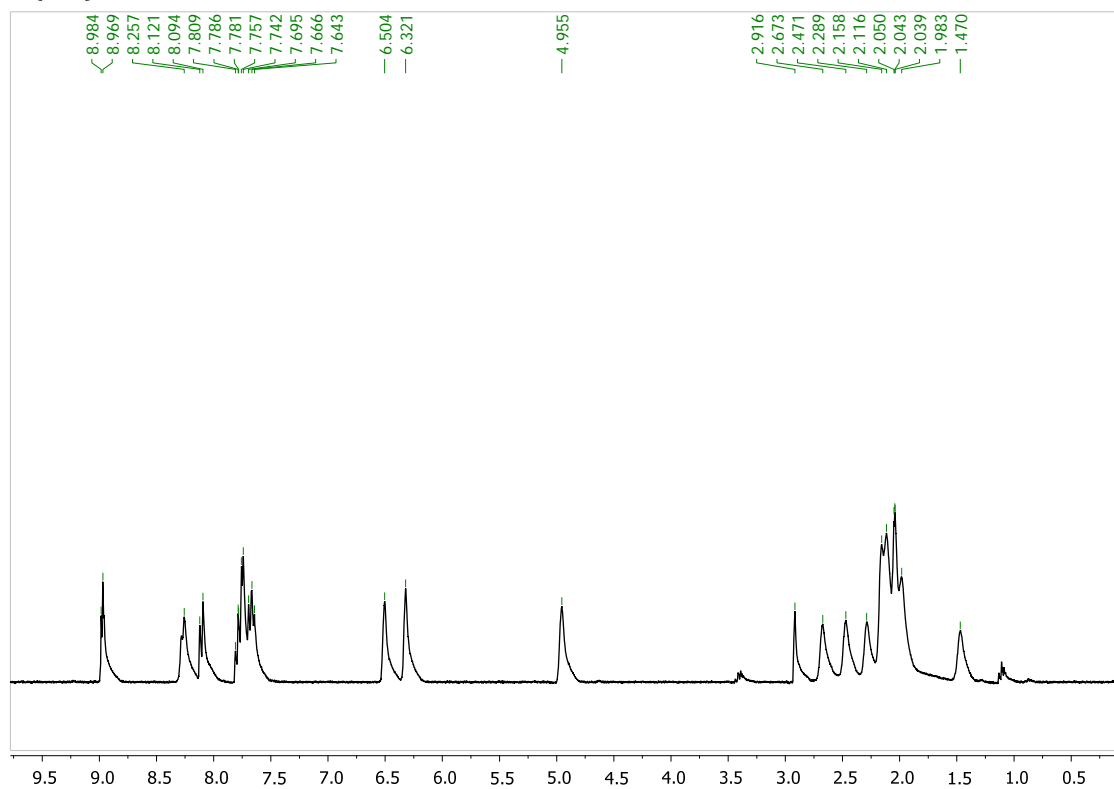
^{11}B -RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN

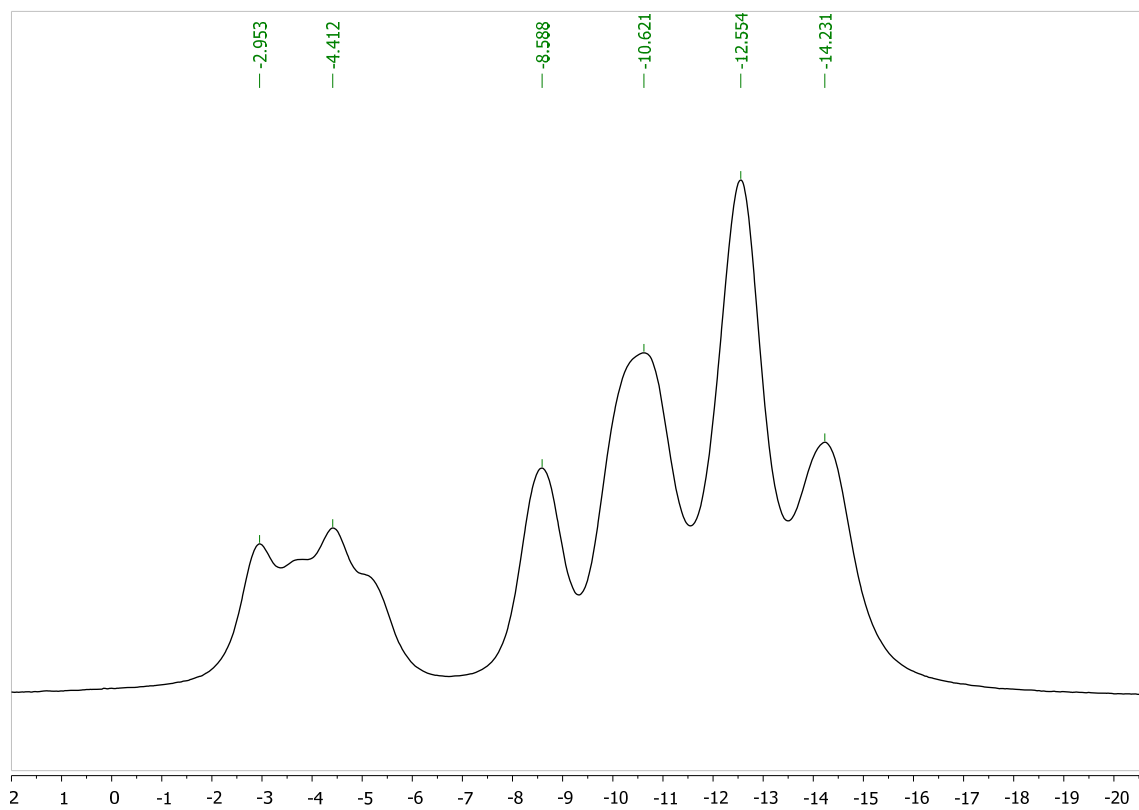
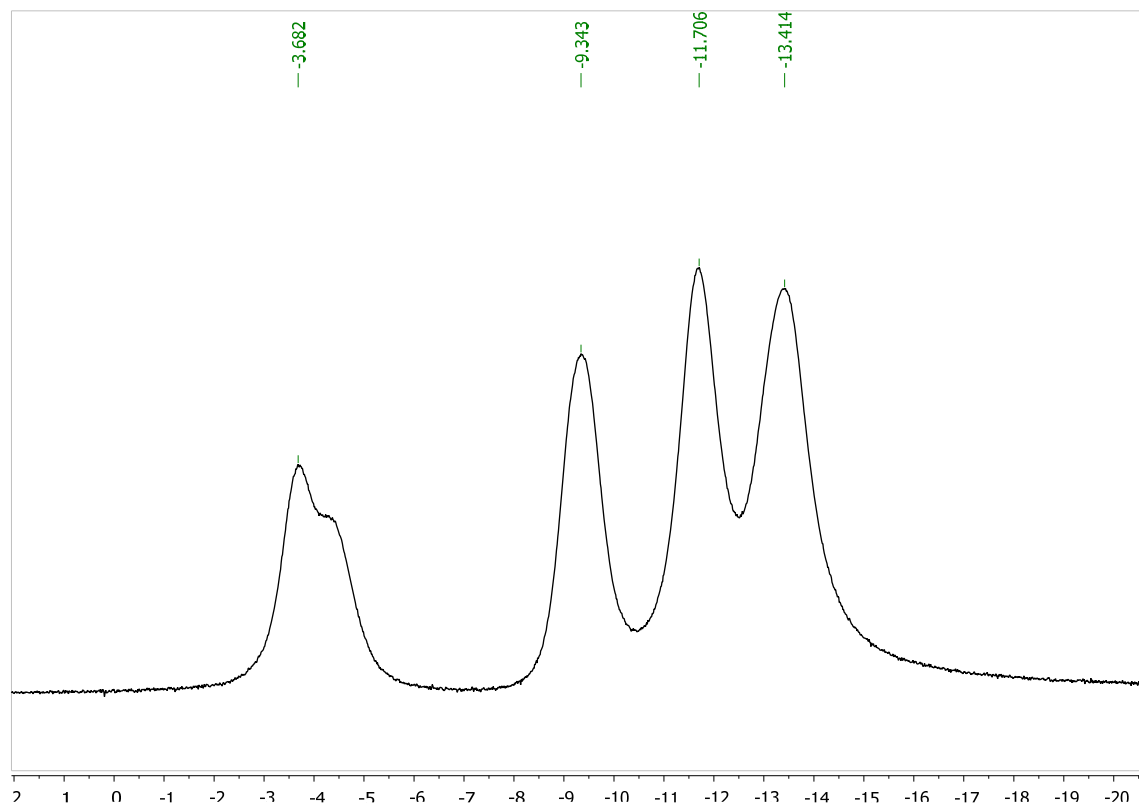
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ 

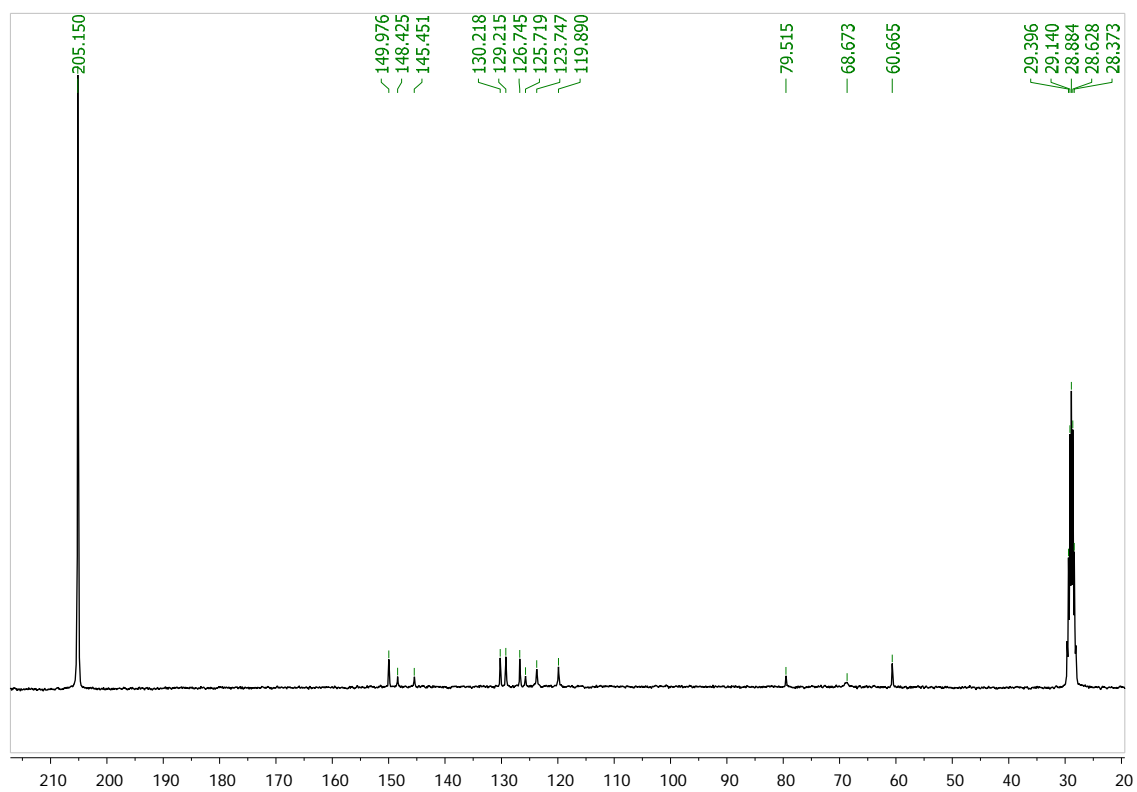
IR



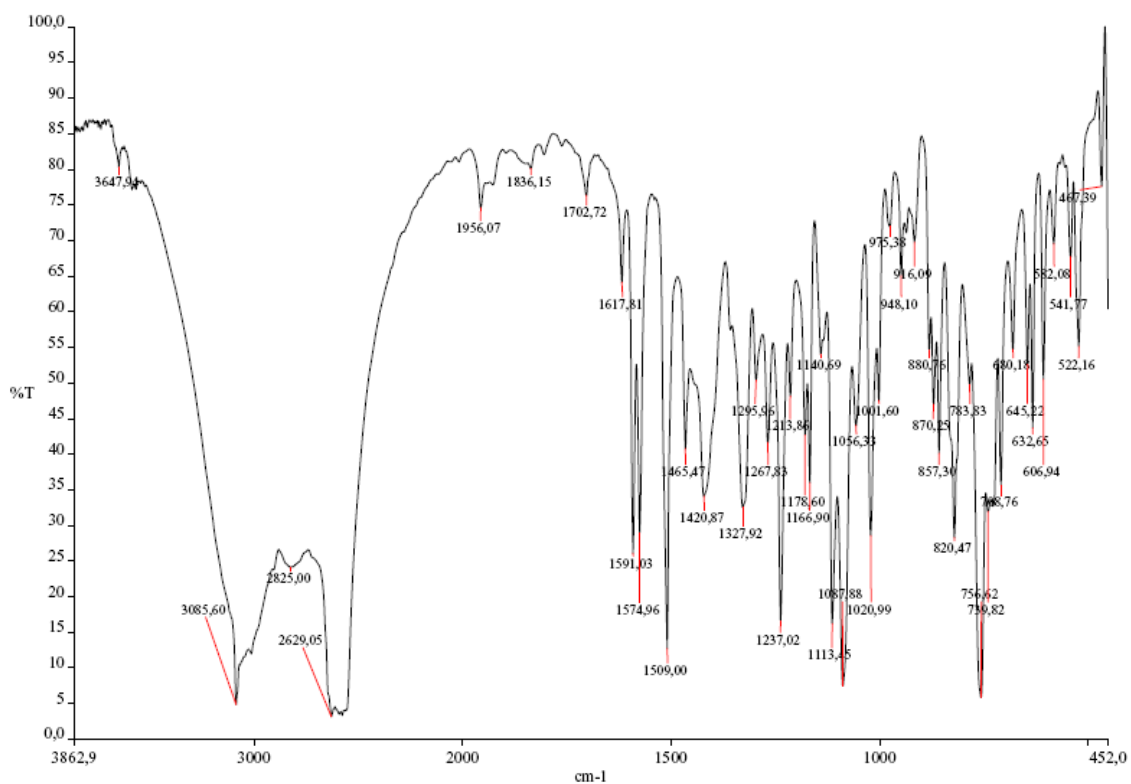
Alcohol 2f

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

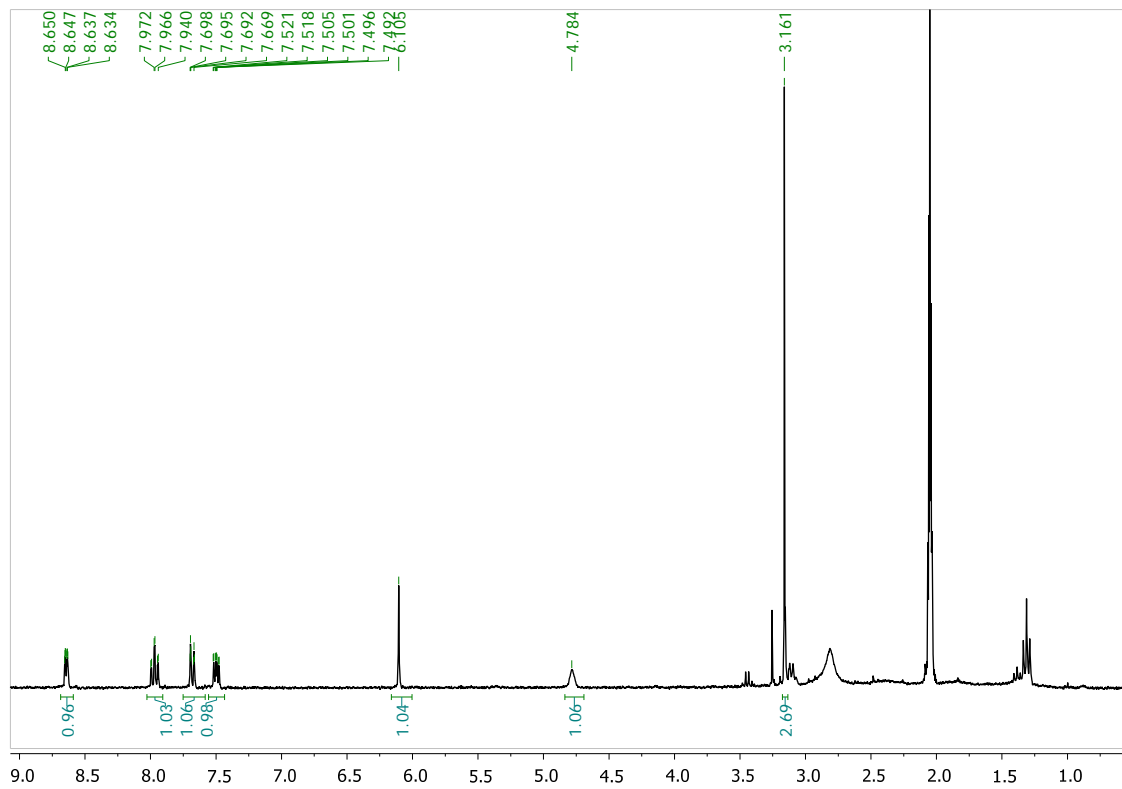
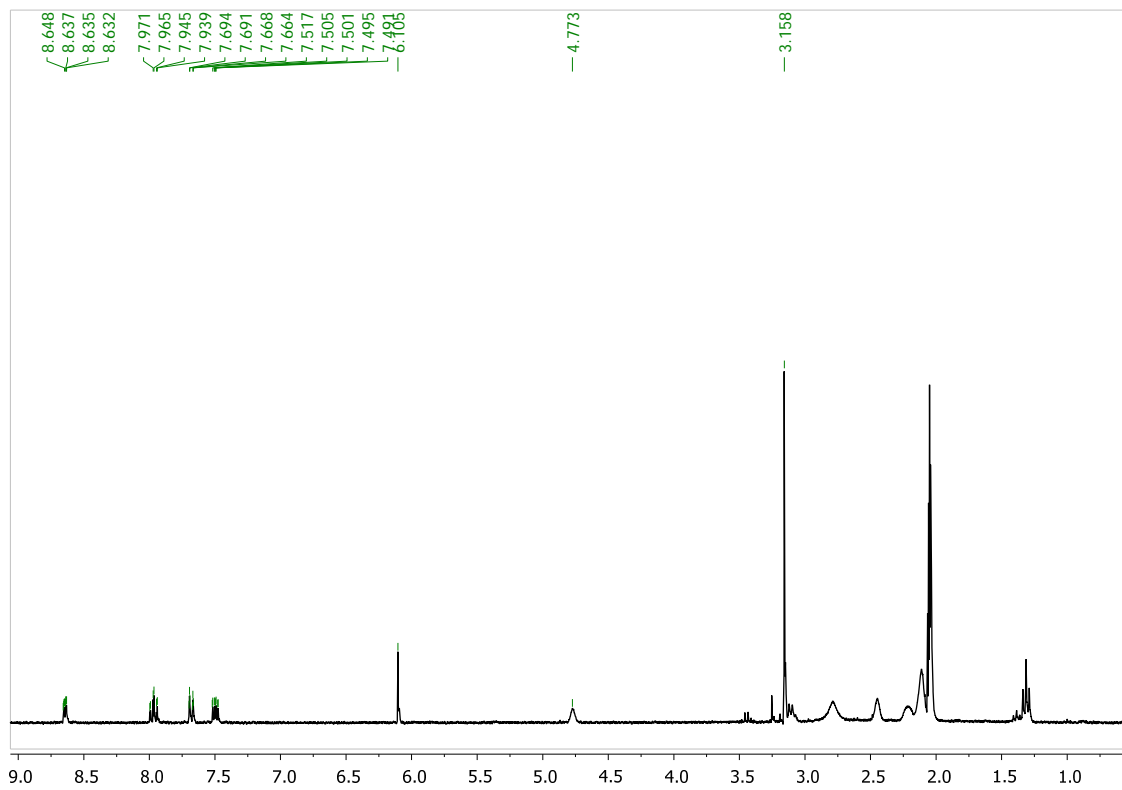
^{11}B -RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN

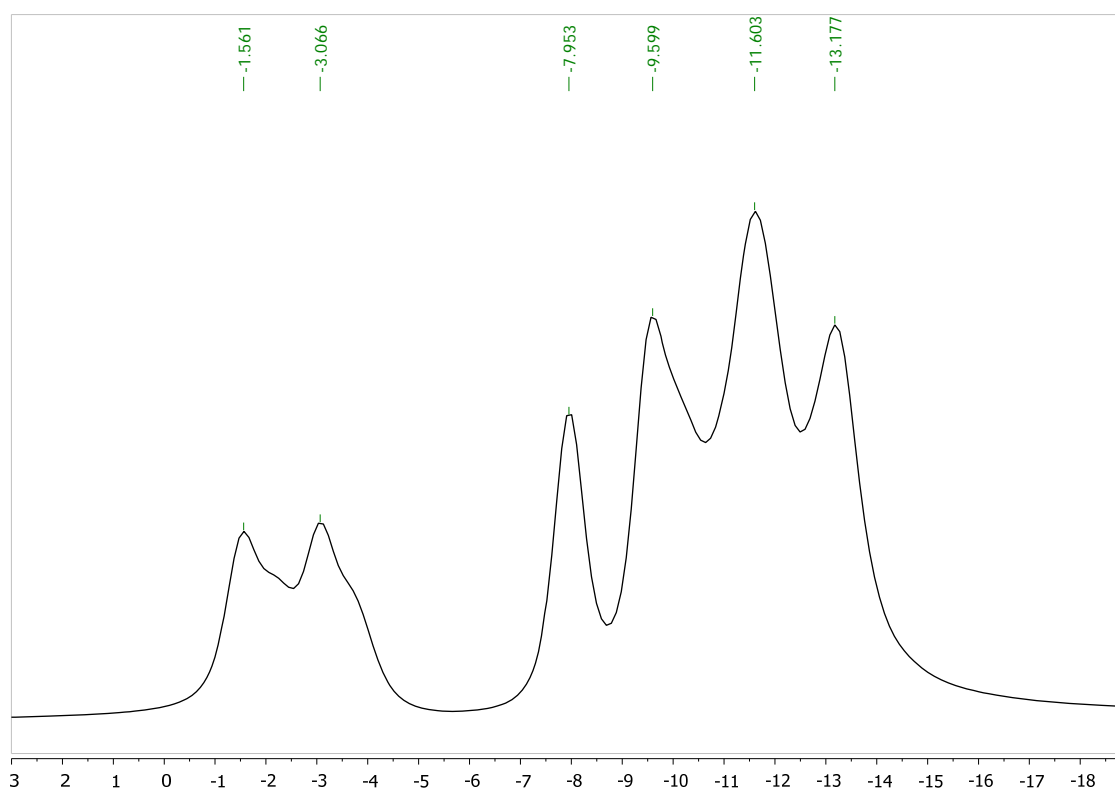
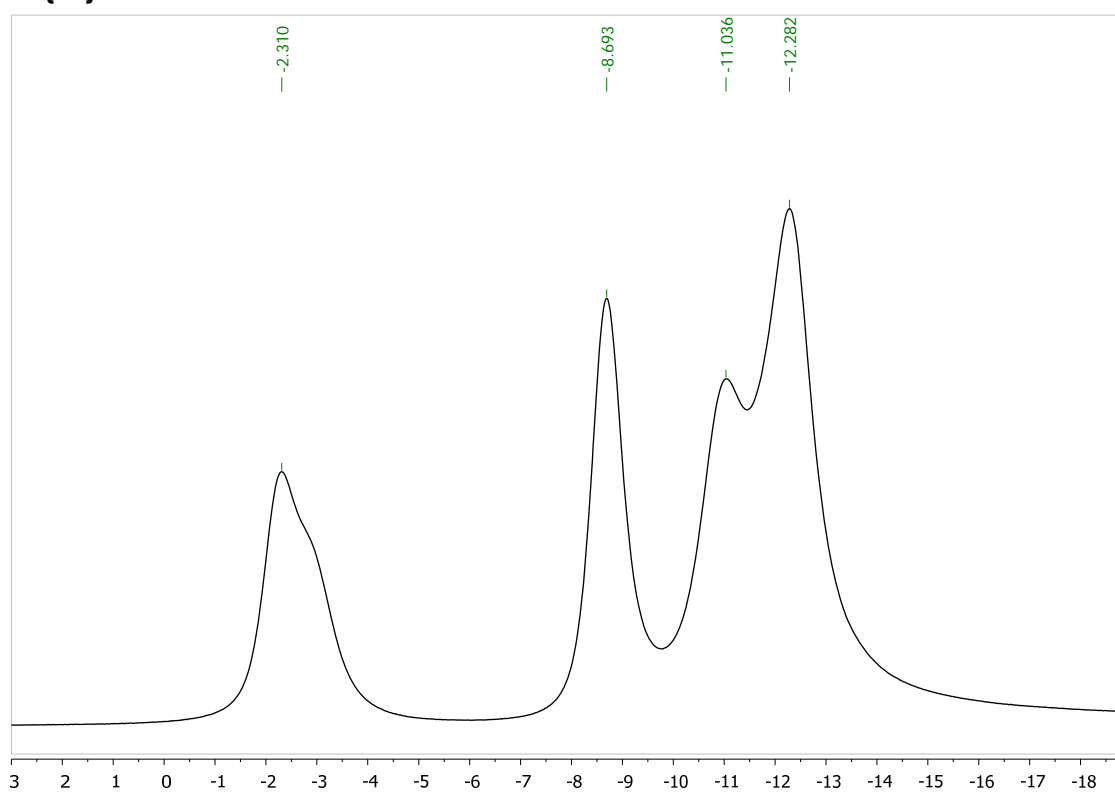
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ 

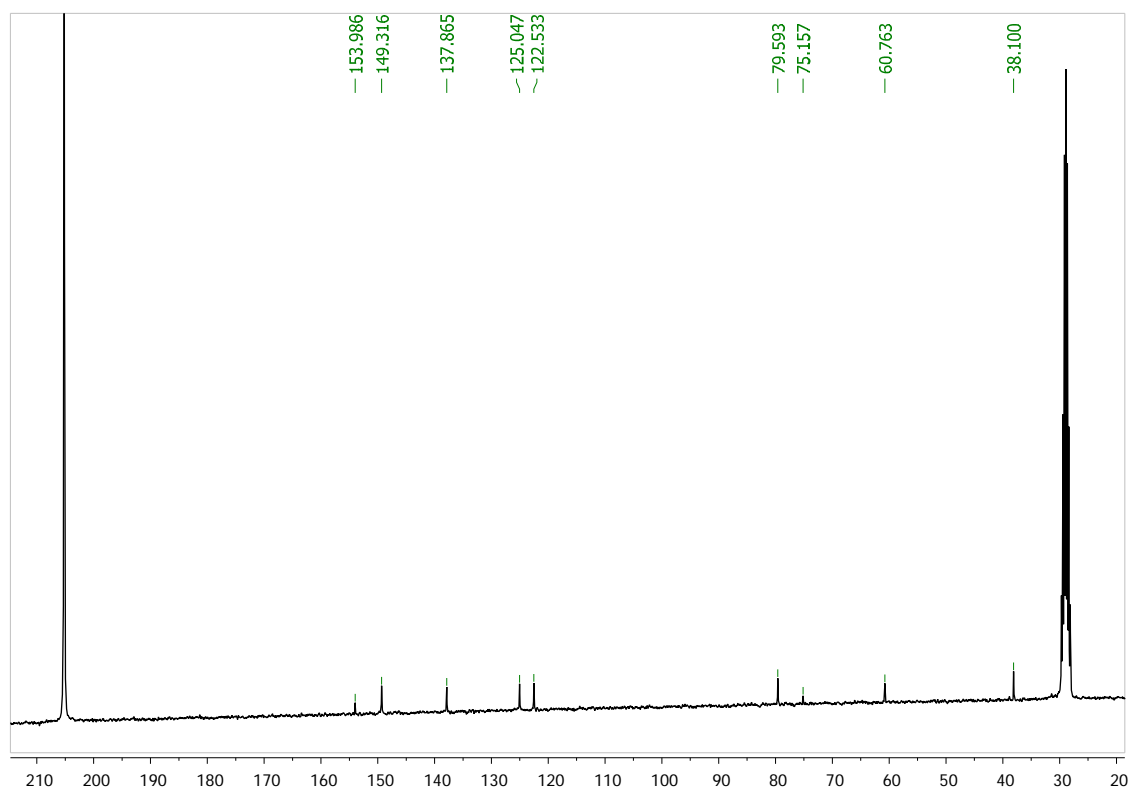
IR



■ Compuesto 4

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

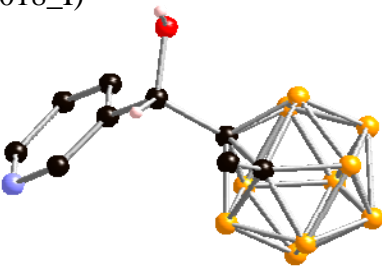
^{11}B -RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN

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

Estructuras moleculares

- Alcohol 1c

Table 1. Crystal data and structure refinement details.

Identification code	2010acc0643 (TPMec018_I)	
Empirical formula	C ₉ H ₁₉ B ₁₀ NO	
Formula weight	265.35	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.8268(2) Å <i>b</i> = 13.4445(4) Å <i>c</i> = 11.3957(3) Å	
Volume	1449.81(6) Å ³	
<i>Z</i>	4	
Density (calculated)	1.216 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.064 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	552	
Crystal	Fragment; Colourless	
Crystal size	0.20 × 0.13 × 0.06 mm ³	
θ range for data collection	3.20 – 27.48°	
Index ranges	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –17 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 13	
Reflections collected	15492	
Independent reflections	3301 [<i>R</i> _{int} = 0.0514]	
Completeness to $\theta = 27.48^\circ$	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9961 and 0.9872	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	3301 / 0 / 195	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.057	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.0640, <i>wR</i> 2 = 0.1541	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0880, <i>wR</i> 2 = 0.1729	
Largest diff. peak and hole	0.315 and –0.245 e Å ⁻³	

$$\beta = 105.640(2)^\circ$$

Diffraction: Nonius KappaCCD area detector (ϕ scans and ω scans to fill *asymmetric unit*). **Cell determination:** DirAx (Duisenberg, A.J.M.(1992). *J. Appl. Cryst.* 25, 92-96.) **Data collection:** Collect (Collect: Data collection software, R. Hooft, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** Denzo (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307-326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** Sheldrick, G. M. SADABS - Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction - V2.10 **Structure solution:** SHELXS97 (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (1990) A46 467-473). **Structure refinement:** SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** Cameron - A Molecular Graphics Package. (D. M. Watkin, L. Pearce and C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1993).

Special details: Every hydrogen atom was clearly visible in the difference map. All C-H and B-H hydrogens were placed in idealised positions and refined using a riding model, the CH₃ torsion angle was allowed to refine. The OH hydrogen was freely refined.

Table 2. Atomic coordinates [$\times 10^4$], equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] and site occupancy factors. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U_{eq}	$S.o.f.$
O1	447(2)	1416(1)	2432(1)	26(1)	1
N1	-2781(2)	2136(2)	-1322(2)	28(1)	1
C1	-1874(2)	1604(1)	2817(2)	18(1)	1
C2	-2066(2)	2419(2)	3878(2)	20(1)	1
C3	-1274(2)	3396(2)	4040(2)	25(1)	1
C4	-864(2)	1893(2)	2021(2)	19(1)	1
C5	-1507(2)	1623(2)	694(2)	19(1)	1
C6	-1393(2)	666(2)	268(2)	23(1)	1
C7	-1981(2)	455(2)	-956(2)	28(1)	1
C8	-2664(2)	1212(2)	-1713(2)	30(1)	1
C9	-2195(2)	2333(2)	-135(2)	24(1)	1
B3	-1097(2)	1359(2)	4343(2)	22(1)	1
B4	-1961(2)	417(2)	3316(2)	21(1)	1
B5	-3419(2)	968(2)	2235(2)	20(1)	1
B6	-3429(2)	2253(2)	2576(2)	21(1)	1
B7	-2305(3)	1817(2)	5122(2)	23(1)	1
B8	-2269(3)	530(2)	4784(2)	25(1)	1
B9	-3710(3)	292(2)	3478(2)	24(1)	1
B10	-4624(2)	1434(2)	3012(2)	24(1)	1
B11	-3747(2)	2377(2)	4032(2)	24(1)	1
B12	-3920(3)	1165(2)	4592(2)	25(1)	1

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

O1–C4	1.401(2)	C4–C5	1.518(3)
N1–C8	1.336(3)	C5–C9	1.384(3)
N1–C9	1.345(3)	C5–C6	1.390(3)
C1–C4	1.564(3)	C6–C7	1.388(3)
C1–C2	1.680(3)	C7–C8	1.385(3)
C1–B4	1.703(3)	B3–B8	1.770(3)
C1–B5	1.712(3)	B3–B7	1.773(3)
C1–B6	1.716(3)	B3–B4	1.776(3)
C1–B3	1.732(3)	B4–B5	1.779(3)
C2–C3	1.513(3)	B4–B8	1.785(3)
C2–B7	1.703(3)	B4–B9	1.785(3)
C2–B11	1.709(3)	B5–B9	1.770(3)
C2–B3	1.717(3)	B5–B6	1.771(3)
C2–B6	1.724(3)	B5–B10	1.773(3)

B6-B10	1.776(3)	B8-B12	1.794(3)
B6-B11	1.777(3)	B9-B12	1.781(3)
B7-B12	1.771(3)	B9-B10	1.786(3)
B7-B8	1.776(3)	B10-B11	1.777(3)
B7-B11	1.780(3)	B10-B12	1.783(3)
B8-B9	1.785(3)	B11-B12	1.774(3)
C8-N1-C9	117.82(19)	C8-C7-C6	118.4(2)
C4-C1-C2	117.83(15)	N1-C8-C7	123.14(19)
C4-C1-B4	121.58(15)	N1-C9-C5	123.2(2)
C2-C1-B4	110.21(14)	C2-B3-C1	58.28(11)
C4-C1-B5	122.34(15)	C2-B3-B8	105.17(16)
C2-C1-B5	110.16(14)	C1-B3-B8	105.11(15)
B4-C1-B5	62.81(12)	C2-B3-B7	58.36(12)
C4-C1-B6	117.23(15)	C1-B3-B7	105.24(15)
C2-C1-B6	61.02(12)	B8-B3-B7	60.17(13)
B4-C1-B6	114.03(15)	C2-B3-B4	105.15(15)
B5-C1-B6	62.21(12)	C1-B3-B4	58.07(12)
C4-C1-B3	116.91(15)	B8-B3-B4	60.45(13)
C2-C1-B3	60.43(12)	B7-B3-B4	108.19(16)
B4-C1-B3	62.26(12)	C1-B4-B3	59.67(12)
B5-C1-B3	113.50(15)	C1-B4-B5	58.84(12)
B6-C1-B3	112.96(15)	B3-B4-B5	108.20(16)
C3-C2-C1	120.04(16)	C1-B4-B8	105.69(15)
C3-C2-B7	119.52(16)	B3-B4-B8	59.60(13)
C1-C2-B7	110.89(15)	B5-B4-B8	107.79(16)
C3-C2-B11	119.78(17)	C1-B4-B9	105.03(15)
C1-C2-B11	110.57(15)	B3-B4-B9	107.56(16)
B7-C2-B11	62.91(13)	B5-B4-B9	59.54(13)
C3-C2-B3	117.32(17)	B8-B4-B9	60.00(13)
C1-C2-B3	61.30(12)	C1-B5-B9	105.31(15)
B7-C2-B3	62.46(13)	C1-B5-B6	59.00(12)
B11-C2-B3	114.29(16)	B9-B5-B6	108.30(16)
C3-C2-B6	118.21(16)	C1-B5-B10	105.79(15)
C1-C2-B6	60.53(11)	B9-B5-B10	60.56(13)
B7-C2-B6	113.93(16)	B6-B5-B10	60.13(13)
B11-C2-B6	62.35(13)	C1-B5-B4	58.35(12)
B3-C2-B6	113.29(15)	B9-B5-B4	60.39(13)
O1-C4-C5	108.77(15)	B6-B5-B4	107.76(15)
O1-C4-C1	111.23(15)	B10-B5-B4	108.85(15)
C5-C4-C1	111.06(15)	C1-B6-C2	58.46(11)
C9-C5-C6	118.06(18)	C1-B6-B5	58.79(12)
C9-C5-C4	120.70(18)	C2-B6-B5	105.45(15)
C6-C5-C4	121.22(17)	C1-B6-B10	105.53(16)
C7-C6-C5	119.3(2)		

C2–B6–B10	104.99(15)	B12–B9–B10	59.98(13)
B5–B6–B10	60.01(13)	B8–B9–B10	108.45(17)
C1–B6–B11	105.76(15)	B4–B9–B10	108.00(16)
C2–B6–B11	58.41(12)	B5–B10–B6	59.86(12)
B5–B6–B11	107.99(16)	B5–B10–B11	107.88(16)
B10–B6–B11	60.02(13)	B6–B10–B11	60.03(13)
C2–B7–B12	105.26(15)	B5–B10–B12	107.61(16)
C2–B7–B3	59.17(12)	B6–B10–B12	107.60(16)
B12–B7–B3	108.43(16)	B11–B10–B12	59.78(13)
C2–B7–B8	105.51(15)	B5–B10–B9	59.63(12)
B12–B7–B8	60.78(14)	B6–B10–B9	107.35(16)
B3–B7–B8	59.81(13)	B11–B10–B9	107.58(16)
C2–B7–B11	58.72(12)	B12–B10–B9	59.87(13)
B12–B7–B11	59.94(13)	C2–B11–B12	104.86(16)
B3–B7–B11	108.19(15)	C2–B11–B6	59.24(12)
B8–B7–B11	108.61(16)	B12–B11–B6	107.93(16)
B3–B8–B7	60.01(13)	C2–B11–B10	105.57(15)
B3–B8–B4	59.95(13)	B12–B11–B10	60.29(13)
B7–B8–B4	107.68(16)	B6–B11–B10	59.94(13)
B3–B8–B9	107.84(16)	C2–B11–B7	58.38(12)
B7–B8–B9	107.30(17)	B12–B11–B7	59.77(13)
B4–B8–B9	60.01(13)	B6–B11–B7	107.71(16)
B3–B8–B12	107.55(16)	B10–B11–B7	108.05(16)
B7–B8–B12	59.47(13)	B7–B12–B11	60.28(13)
B4–B8–B12	107.57(16)	B7–B12–B9	107.69(16)
B9–B8–B12	59.69(13)	B11–B12–B9	107.93(16)
B5–B9–B12	107.84(16)	B7–B12–B10	108.18(16)
B5–B9–B8	108.20(16)	B11–B12–B10	59.93(13)
B12–B9–B8	60.42(13)	B9–B12–B10	60.16(13)
B5–B9–B4	60.07(12)	B7–B12–B8	59.75(13)
B12–B9–B4	108.13(16)	B11–B12–B8	108.06(16)
B8–B9–B4	59.99(13)	B9–B12–B8	59.89(13)
B5–B9–B10	59.81(13)	B10–B12–B8	108.18(16)

Table 4. Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
O1	20(1)	31(1)	26(1)	-3(1)	5(1)	3(1)
N1	22(1)	41(1)	23(1)	6(1)	6(1)	1(1)
C1	20(1)	17(1)	16(1)	-1(1)	4(1)	1(1)
C2	24(1)	19(1)	18(1)	-1(1)	8(1)	1(1)
C3	31(1)	20(1)	28(1)	-4(1)	13(1)	-3(1)
C4	18(1)	20(1)	20(1)	0(1)	6(1)	0(1)

C5	17(1)	24(1)	19(1)	1(1)	8(1)	-2(1)
C6	23(1)	26(1)	22(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
C7	26(1)	33(1)	26(1)	-7(1)	9(1)	-3(1)
C8	23(1)	50(1)	18(1)	-3(1)	6(1)	-4(1)
C9	21(1)	30(1)	23(1)	4(1)	8(1)	2(1)
B3	24(1)	21(1)	19(1)	1(1)	4(1)	2(1)
B4	25(1)	19(1)	22(1)	1(1)	8(1)	1(1)
B5	20(1)	21(1)	19(1)	2(1)	6(1)	-2(1)
B6	20(1)	22(1)	21(1)	1(1)	6(1)	2(1)
B7	29(1)	24(1)	17(1)	0(1)	9(1)	-2(1)
B8	32(1)	23(1)	19(1)	4(1)	7(1)	-1(1)
B9	29(1)	24(1)	22(1)	0(1)	11(1)	-5(1)
B10	22(1)	28(1)	23(1)	1(1)	9(1)	-1(1)
B11	24(1)	24(1)	27(1)	0(1)	13(1)	2(1)
B12	28(1)	26(1)	23(1)	0(1)	11(1)	-2(1)

Table 5. Hydrogen coordinates [$\times 10^4$] and isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$].

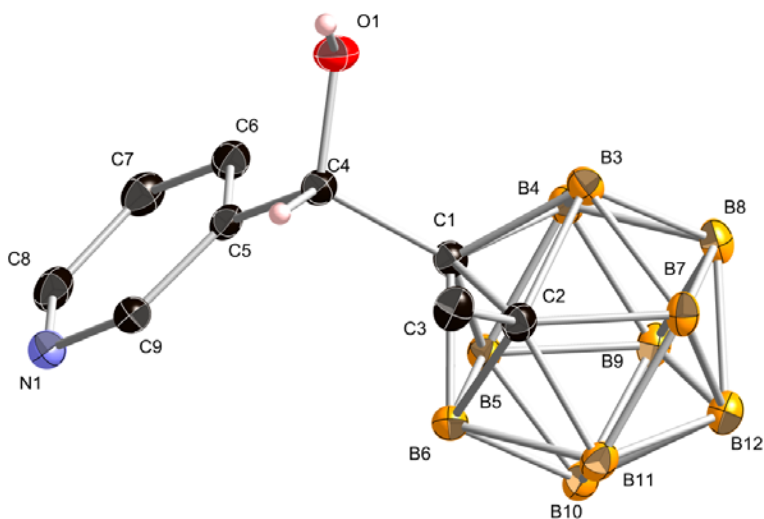
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	<i>S.o.f.</i>
H901	1120(30)	1900(20)	2840(30)	55(9)	1
H3A	-261	3267	4176	38	1
H3B	-1431	3751	4743	38	1
H3C	-1615	3802	3305	38	1
H4	-706	2629	2080	23	1
H6	-917	162	809	28	1
H7	-1915	-193	-1268	33	1
H8	-3070	1067	-2550	36	1
H9	-2257	2992	148	29	1
H3	71	1350	4771	26	1
H4A	-1361	-222	3069	26	1
H5	-3786	687	1276	24	1
H6A	-3779	2829	1847	25	1
H7A	-1934	2105	6077	27	1
H8A	-1882	-42	5513	30	1
H9A	-4274	-440	3349	29	1
H10	-5790	1461	2573	29	1
H11	-4326	3034	4264	29	1
H12	-4624	1013	5197	30	1

Table 6. Hydrogen bonds [\AA and $^\circ$].

$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(DHA)$
$O1-H901\cdots N1^i$	0.95(3)	1.79(3)	2.740(2)	173(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

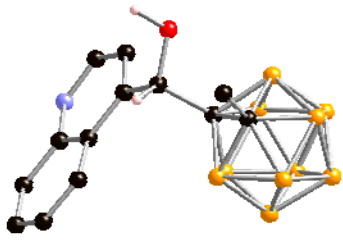
(i) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$



Thermal ellipsoids drawn at the 35% probability level, selected hydrogens omitted for clarity.

- Alcohol 1f

Table 1. Crystal data and structure refinement details.

Identification code	2010acc0645 (CQMec020)	
Empirical formula	C ₁₃ H ₂₁ B ₁₀ NO	
Formula weight	315.41	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pbca</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 10.4622(2) Å <i>b</i> = 10.4196(3) Å <i>c</i> = 30.6975(9) Å	
Volume	3346.39(15) Å ³	
<i>Z</i>	8	
Density (calculated)	1.252 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.067 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	1312	
Crystal	Fragment; Colourless	
Crystal size	0.32 × 0.22 × 0.07 mm ³	
θ range for data collection	3.06 – 27.48°	
Index ranges	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –39 ≤ <i>l</i> ≤ 39	
Reflections collected	30061	
Independent reflections	3834 [<i>R</i> _{int} = 0.1179]	
Completeness to $\theta = 27.48^\circ$	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9953 and 0.9788	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	3834 / 0 / 230	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.048	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.0660, <i>wR</i> 2 = 0.1585	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1111, <i>wR</i> 2 = 0.1813	
Largest diff. peak and hole	0.376 and –0.411 e Å ⁻³	

Diffractometer: Nonius KappaCCD area detector (ϕ scans and ω scans to fill *asymmetric unit*). **Cell determination:** DirAx (Duisenberg, A.J.M.(1992). *J. Appl. Cryst.* 25, 92-96.) **Data collection:** Collect (Collect: Data collection software, R. Hooft, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** Denzo (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307–326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** Sheldrick, G. M. SADABS - Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction - V2.10 **Structure solution:** SHELXS97 (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (1990) A46 467–473). **Structure refinement:** SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** Cameron - A Molecular Graphics Package. (D. M. Watkin, L. Pearce and C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1993).

Special details: **Every hydrogen atom was clearly located in the difference map.** All C-H and B-H hydrogens were placed in idealised positions and refined using a riding model, the CH₃ torsion angle was initially allowed to refine but, but would not converge – it was subsequently fixed in a staggered position. The OH hydrogen was freely refined.

Table 2. Atomic coordinates [$\times 10^4$], equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] and site occupancy factors. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	<i>S.o.f.</i>
O1	2073(1)	990(2)	4232(1)	24(1)	1
N1	-1330(2)	3097(2)	5132(1)	22(1)	1
C1	437(2)	1237(2)	3698(1)	19(1)	1
C2	1281(2)	942(2)	3242(1)	22(1)	1
C3	2686(2)	1307(2)	3234(1)	28(1)	1
C4	1181(2)	1884(2)	4076(1)	21(1)	1
C5	298(2)	2363(2)	4438(1)	19(1)	1
C6	101(2)	1599(2)	4796(1)	21(1)	1
C7	-713(2)	1998(2)	5134(1)	22(1)	1
C8	-1115(2)	3919(2)	4788(1)	21(1)	1
C9	-1724(2)	5130(2)	4798(1)	23(1)	1
C10	-1525(2)	6002(2)	4474(1)	26(1)	1
C11	-695(2)	5700(2)	4127(1)	26(1)	1
C12	-98(2)	4543(2)	4105(1)	24(1)	1
C13	-296(2)	3601(2)	4434(1)	20(1)	1
B3	849(2)	-336(2)	3565(1)	22(1)	1
B4	-689(2)	66(2)	3771(1)	22(1)	1
B5	177(3)	2171(2)	3241(1)	23(1)	1
B6	-1110(2)	1616(3)	3568(1)	25(1)	1
B7	753(3)	-413(3)	2990(1)	24(1)	1
B8	-527(3)	-986(3)	3318(1)	25(1)	1
B9	343(3)	1130(3)	2788(1)	27(1)	1
B10	-1204(3)	1529(3)	2994(1)	27(1)	1
B11	-1744(3)	213(3)	3317(1)	26(1)	1
B12	-847(3)	-84(3)	2833(1)	26(1)	1

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

O1-C4	1.404(3)	C2-B7	1.702(3)
N1-C7	1.315(3)	C2-B9	1.716(3)
N1-C8	1.377(3)	C2-B3	1.720(3)
C1-C4	1.552(3)	C2-B5	1.725(3)
C1-C2	1.681(3)	C4-C5	1.529(3)
C1-B4	1.711(3)	C5-C6	1.372(3)
C1-B6	1.714(3)	C5-C13	1.431(3)
C1-B5	1.728(3)	C6-C7	1.404(3)
C1-B3	1.743(3)	C8-C9	1.415(3)
C2-C3	1.519(3)	C8-C13	1.423(3)

C9–C10	1.364(3)	B6–B10	1.769(4)
C10–C11	1.408(3)	B6–B11	1.782(4)
C11–C12	1.359(3)	B7–B12	1.776(4)
C12–C13	1.422(3)	B7–B9	1.776(4)
B3–B8	1.762(4)	B7–B8	1.779(4)
B3–B7	1.768(4)	B8–B11	1.783(4)
B3–B4	1.780(4)	B8–B12	1.792(4)
B4–B8	1.779(4)	B9–B12	1.780(4)
B4–B11	1.786(4)	B9–B10	1.787(4)
B4–B6	1.787(4)	B10–B11	1.784(4)
B5–B10	1.764(4)	B10–B12	1.791(4)
B5–B9	1.772(4)	B11–B12	1.783(4)
B5–B6	1.777(4)		
C7–N1–C8	117.67(19)	O1–C4–C5	111.74(17)
C4–C1–C2	116.03(17)	O1–C4–C1	107.48(17)
C4–C1–B4	123.76(17)	C5–C4–C1	112.55(17)
C2–C1–B4	109.94(16)	C6–C5–C13	117.7(2)
C4–C1–B6	123.12(18)	C6–C5–C4	118.89(19)
C2–C1–B6	110.23(16)	C13–C5–C4	123.31(19)
B4–C1–B6	62.89(14)	C5–C6–C7	120.7(2)
C4–C1–B5	116.19(17)	N1–C7–C6	123.5(2)
C2–C1–B5	60.78(13)	N1–C8–C9	117.62(19)
B4–C1–B5	113.59(17)	N1–C8–C13	122.7(2)
B6–C1–B5	62.16(14)	C9–C8–C13	119.7(2)
C4–C1–B3	117.39(17)	C10–C9–C8	120.6(2)
C2–C1–B3	60.25(13)	C9–C10–C11	119.8(2)
B4–C1–B3	62.01(14)	C12–C11–C10	121.3(2)
B6–C1–B3	113.34(17)	C11–C12–C13	120.7(2)
B5–C1–B3	112.27(17)	C12–C13–C8	117.9(2)
C3–C2–C1	118.48(17)	C12–C13–C5	124.5(2)
C3–C2–B7	120.94(19)	C8–C13–C5	117.58(19)
C1–C2–B7	111.05(17)	C2–B3–C1	58.10(13)
C3–C2–B9	120.69(19)	C2–B3–B8	105.37(18)
C1–C2–B9	110.74(17)	C1–B3–B8	105.08(17)
B7–C2–B9	62.62(15)	C2–B3–B7	58.38(14)
C3–C2–B3	117.31(19)	C1–B3–B7	105.18(17)
C1–C2–B3	61.65(13)	B8–B3–B7	60.52(15)
B7–C2–B3	62.23(14)	C2–B3–B4	105.11(17)
B9–C2–B3	113.95(18)	C1–B3–B4	58.13(13)
C3–C2–B5	117.52(18)	B8–B3–B4	60.32(14)
C1–C2–B5	60.95(13)	B7–B3–B4	108.36(18)
B7–C2–B5	113.43(18)	C1–B4–B8	105.68(17)
B9–C2–B5	61.98(14)	C1–B4–B3	59.87(13)
B3–C2–B5	113.58(17)	B8–B4–B3	59.36(14)

ANEXO

C1-B4-B11	105.13(17)	B7-B8-B12	59.64(15)
B8-B4-B11	60.02(15)	B4-B8-B12	107.97(18)
B3-B4-B11	107.47(18)	B11-B8-B12	59.82(15)
C1-B4-B6	58.61(14)	C2-B9-B5	59.26(14)
B8-B4-B6	107.92(18)	C2-B9-B7	58.29(14)
B3-B4-B6	108.15(18)	B5-B9-B7	107.67(18)
B11-B4-B6	59.83(14)	C2-B9-B12	104.79(18)
C2-B5-C1	58.28(13)	B5-B9-B12	107.77(19)
C2-B5-B10	105.55(18)	B7-B9-B12	59.90(15)
C1-B5-B10	105.35(18)	C2-B9-B10	104.94(18)
C2-B5-B9	58.76(14)	B5-B9-B10	59.43(15)
C1-B5-B9	106.03(17)	B7-B9-B10	107.83(19)
B10-B5-B9	60.70(15)	B12-B9-B10	60.27(16)
C2-B5-B6	105.36(17)	B5-B10-B6	60.38(15)
C1-B5-B6	58.52(13)	B5-B10-B11	108.14(19)
B10-B5-B6	59.94(15)	B6-B10-B11	60.19(15)
B9-B5-B6	108.60(19)	B5-B10-B9	59.86(15)
C1-B6-B10	105.76(18)	B6-B10-B9	108.28(19)
C1-B6-B5	59.32(14)	B11-B10-B9	107.69(19)
B10-B6-B5	59.68(15)	B5-B10-B12	107.64(19)
C1-B6-B11	105.21(18)	B6-B10-B12	108.10(19)
B10-B6-B11	60.33(15)	B11-B10-B12	59.82(15)
B5-B6-B11	107.69(19)	B9-B10-B12	59.69(15)
C1-B6-B4	58.49(13)	B6-B11-B12	107.91(19)
B10-B6-B4	108.37(18)	B6-B11-B8	107.98(18)
B5-B6-B4	107.72(18)	B12-B11-B8	60.33(15)
B11-B6-B4	60.05(15)	B6-B11-B10	59.48(15)
C2-B7-B3	59.38(14)	B12-B11-B10	60.28(15)
C2-B7-B12	105.62(18)	B8-B11-B10	108.32(19)
B3-B7-B12	108.38(19)	B6-B11-B4	60.12(14)
C2-B7-B9	59.09(14)	B12-B11-B4	108.10(19)
B3-B7-B9	108.74(18)	B8-B11-B4	59.82(14)
B12-B7-B9	60.17(15)	B10-B11-B4	107.75(18)
C2-B7-B8	105.42(18)	B7-B12-B9	59.93(15)
B3-B7-B8	59.58(15)	B7-B12-B11	107.68(18)
B12-B7-B8	60.54(15)	B9-B12-B11	108.03(18)
B9-B7-B8	108.64(19)	B7-B12-B10	107.66(19)
B3-B8-B7	59.90(15)	B9-B12-B10	60.04(15)
B3-B8-B4	60.32(14)	B11-B12-B10	59.90(15)
B7-B8-B4	107.88(18)	B7-B12-B8	59.82(15)
B3-B8-B11	108.35(18)	B9-B12-B8	107.88(18)
B7-B8-B11	107.51(18)	B11-B12-B8	59.85(15)
B4-B8-B11	60.16(14)	B10-B12-B8	107.64(18)
B3-B8-B12	107.92(18)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
O1	25(1)	23(1)	24(1)	-4(1)	-4(1)	5(1)
N1	23(1)	21(1)	21(1)	-2(1)	-1(1)	-3(1)
C1	23(1)	19(1)	16(1)	0(1)	3(1)	1(1)
C2	28(1)	19(1)	19(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
C3	30(1)	25(1)	28(1)	-5(1)	5(1)	-1(1)
C4	24(1)	18(1)	20(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C5	21(1)	17(1)	20(1)	-3(1)	-2(1)	-4(1)
C6	26(1)	15(1)	22(1)	-2(1)	0(1)	0(1)
C7	25(1)	21(1)	22(1)	0(1)	-1(1)	-4(1)
C8	20(1)	22(1)	20(1)	-3(1)	-1(1)	-4(1)
C9	20(1)	24(1)	26(1)	-6(1)	0(1)	2(1)
C10	27(1)	19(1)	31(1)	-4(1)	-8(1)	5(1)
C11	32(1)	21(1)	26(1)	2(1)	-2(1)	-2(1)
C12	29(1)	21(1)	22(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
C13	22(1)	19(1)	18(1)	-3(1)	-4(1)	-3(1)
B3	29(1)	16(1)	22(1)	0(1)	1(1)	1(1)
B4	23(1)	22(1)	22(1)	0(1)	0(1)	-3(1)
B5	31(1)	19(1)	20(1)	2(1)	0(1)	5(1)
B6	23(1)	28(2)	23(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
B7	31(1)	19(1)	21(1)	-3(1)	0(1)	-1(1)
B8	32(2)	18(1)	23(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
B9	37(2)	25(2)	19(1)	-1(1)	-4(1)	2(1)
B10	35(2)	23(2)	23(1)	-1(1)	-5(1)	4(1)
B11	28(1)	27(2)	24(1)	-3(1)	-2(1)	-3(1)
B12	34(1)	25(2)	21(1)	-1(1)	-4(1)	-2(1)

Table 5. Hydrogen coordinates [$\times 10^4$] and isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$].

Atom	x	y	z	U_{eq}	$S.o.f.$
H3A	2769	2226	3171	41	1
H3B	3125	812	3007	41	1
H3C	3072	1119	3517	41	1
H4	1658	2636	3956	25	1
H6	519	792	4816	25	1
H7	-824	1444	5377	27	1
H9	-2277	5339	5033	28	1
H10	-1945	6810	4481	31	1
H11	-549	6316	3905	32	1
H12	457	4363	3868	29	1

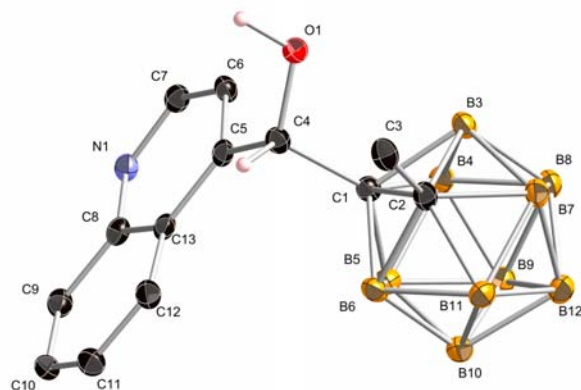
H3	1542	-937	3754	27	1
H4A	-1018	-276	4099	27	1
H5	434	3212	3219	28	1
H6A	-1720	2292	3761	29	1
H7A	1381	-1075	2798	28	1
H8	-761	-2032	3344	29	1
H9A	698	1485	2466	32	1
H10A	-1886	2146	2806	32	1
H11A	-2780	-45	3340	32	1
H12A	-1291	-534	2538	32	1
H901	2630(30)	1380(30)	4441(11)	71(10)	1

Table 6. Hydrogen bonds [\AA and $^\circ$].

$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(DHA)$
$O1-H901\cdots N1^i$	0.96(4)	1.79(4)	2.740(2)	172(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

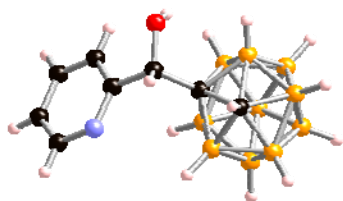
(i) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$



Thermal ellipsoids drawn at the 35% probability level, selected hydrogens omitted for clarity.

- Alcohol 2a

Table 1. Crystal data and structure refinement details.

Identification code	2010acc0310 (DPCB001)	
Empirical formula	C ₈ H ₁₇ B ₁₀ NO	
Formula weight	251.33	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 10.4340(3) Å <i>b</i> = 6.7029(2) Å <i>c</i> = 20.4814(6) Å	
Volume	1391.40(7) Å ³	
<i>Z</i>	4	
Density (calculated)	1.200 Mg / m ³	$\beta = 103.747(2)^\circ$
Absorption coefficient	0.063 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	520	
Crystal	Block; Colourless	
Crystal size	0.30 × 0.20 × 0.15 mm ³	
θ range for data collection	3.21 – 27.48°	
Index ranges	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	
Reflections collected	18069	
Independent reflections	3187 [<i>R</i> _{int} = 0.0576]	
Completeness to $\theta = 27.48^\circ$	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9905 and 0.9812	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	3187 / 0 / 188	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.062	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.0645, <i>wR</i> 2 = 0.1711	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0873, <i>wR</i> 2 = 0.1867	
Extinction coefficient	0.042(8)	
Largest diff. peak and hole	0.637 and –0.381 e Å ⁻³	

Diffractometer: Nonius KappaCCD area detector (ϕ scans and ω scans to fill *asymmetric unit*). **Cell determination:** DirAx (Duisenberg, A.J.M.(1992). *J. Appl. Cryst.* 25, 92-96.) **Data collection:** Collect (Collect: Data collection software, R. Hoof, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** Denzo (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307–326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** Sheldrick, G. M. SADABS - Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction - V2.10 **Structure solution:** SHELXS97 (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (1990) A46 467–473). **Structure refinement:** SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** Cameron - A Molecular Graphics Package. (D. M. Watkin, L. Pearce and C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1993).

Special details: All hydrogen atoms were placed in idealised positions and refined using a riding model. The position of the OH on the linking carbon is disordered over the 2 possible positions (85:15).

Table 2. Atomic coordinates [$\times 10^4$], equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] and site occupancy factors. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	<i>S.o.f.</i>
O1A	10116(2)	-670(3)	2796(1)	37(1)	0.854(3)
C3A	8812(2)	-1440(3)	2588(1)	29(1)	0.854(3)
O1B	8960(9)	-3468(15)	2593(5)	37(1)	0.146(3)
C3B	8812(2)	-1440(3)	2588(1)	29(1)	0.146(3)
N1	8319(2)	1116(3)	1707(1)	32(1)	1
C1	8007(2)	-857(3)	3106(1)	23(1)	1
C2	8837(2)	-61(3)	3855(1)	32(1)	1
C4	8133(2)	-769(3)	1885(1)	27(1)	1
C5	7335(2)	-2088(3)	1453(1)	32(1)	1
C6	6691(2)	-1450(3)	818(1)	36(1)	1
C7	6868(2)	489(3)	633(1)	37(1)	1
C8	7690(2)	1707(3)	1089(1)	36(1)	1
B3	8210(2)	-2444(3)	3781(1)	29(1)	1
B4	6705(2)	-2292(3)	3170(1)	26(1)	1
B5	6479(2)	201(3)	2885(1)	26(1)	1
B6	7865(2)	1600(3)	3307(1)	28(1)	1
B7	8110(2)	-922(4)	4469(1)	33(1)	1
B8	6718(2)	-2333(3)	4035(1)	30(1)	1
B9	5641(2)	-684(3)	3479(1)	28(1)	1
B10	6364(2)	1749(3)	3567(1)	29(1)	1
B11	7895(2)	1592(4)	4177(1)	33(1)	1
B12	6515(2)	173(3)	4285(1)	30(1)	1

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

O1A-C3A	1.423(2)	C4-C5	1.381(3)
C3A-C4	1.513(3)	C5-C6	1.383(3)
C3A-C1	1.551(2)	C6-C7	1.378(3)
N1-C8	1.340(3)	C7-C8	1.376(3)
N1-C4	1.343(3)	B3-B8	1.756(3)
C1-C2	1.660(2)	B3-B7	1.762(3)
C1-B4	1.695(3)	B3-B4	1.763(3)
C1-B5	1.705(3)	B4-B5	1.767(3)
C1-B6	1.712(3)	B4-B8	1.769(3)
C1-B3	1.718(3)	B4-B9	1.770(3)
C2-B11	1.714(3)	B5-B9	1.762(3)
C2-B7	1.715(3)	B5-B10	1.767(3)
C2-B3	1.719(3)	B5-B6	1.768(3)
C2-B6	1.727(3)	B6-B10	1.773(3)

B6-B11	1.773(3)	B8-B12	1.784(3)
B7-B12	1.776(3)	B9-B12	1.781(3)
B7-B8	1.783(3)	B9-B10	1.788(3)
B7-B11	1.784(3)	B10-B11	1.782(3)
B8-B9	1.781(3)	B10-B12	1.787(3)
		B11-B12	1.782(3)
O1A-C3A-C4	112.08(16)	C2-B3-B8	106.24(15)
O1A-C3A-C1	109.75(15)	C1-B3-B7	105.39(15)
C4-C3A-C1	111.61(15)	C2-B3-B7	59.02(12)
C8-N1-C4	117.76(17)	B8-B3-B7	60.92(13)
C3A-C1-C2	117.70(15)	C1-B3-B4	58.26(11)
C3A-C1-B4	118.92(15)	C2-B3-B4	105.34(15)
C2-C1-B4	111.24(14)	B8-B3-B4	60.34(12)
C3A-C1-B5	123.17(14)	B7-B3-B4	108.80(16)
C2-C1-B5	111.18(14)	C1-B4-B3	59.53(11)
B4-C1-B5	62.64(12)	C1-B4-B5	58.96(11)
C3A-C1-B6	119.95(15)	B3-B4-B5	108.41(15)
C2-C1-B6	61.59(12)	C1-B4-B8	105.70(14)
B4-C1-B6	114.24(14)	B3-B4-B8	59.62(12)
B5-C1-B6	62.32(12)	B5-B4-B8	108.29(15)
C3A-C1-B3	114.27(15)	C1-B4-B9	105.33(14)
C2-C1-B3	61.14(11)	B3-B4-B9	108.03(15)
B4-C1-B3	62.22(12)	B5-B4-B9	59.75(12)
B5-C1-B3	113.58(14)	B8-B4-B9	60.44(12)
B6-C1-B3	113.74(14)	C1-B5-B9	105.24(14)
C1-C2-B11	110.04(15)	C1-B5-B10	105.60(14)
C1-C2-B7	110.21(15)	B9-B5-B10	60.87(12)
B11-C2-B7	62.71(13)	C1-B5-B4	58.40(11)
C1-C2-B3	61.09(11)	B9-B5-B4	60.19(12)
B11-C2-B3	113.20(16)	B10-B5-B4	108.83(14)
B7-C2-B3	61.75(13)	C1-B5-B6	59.04(11)
C1-C2-B6	60.70(11)	B9-B5-B6	108.82(15)
B11-C2-B6	62.05(13)	B10-B5-B6	60.18(12)
B7-C2-B6	113.54(16)	B4-B5-B6	108.06(14)
B3-C2-B6	112.95(15)	C1-B6-C2	57.71(11)
N1-C4-C5	122.10(18)	C1-B6-B5	58.63(11)
N1-C4-C3A	118.26(17)	C2-B6-B5	105.16(15)
C5-C4-C3A	119.63(18)	C1-B6-B10	105.05(14)
C4-C5-C6	119.3(2)	C2-B6-B10	105.42(15)
C7-C6-C5	118.83(18)	B5-B6-B10	59.88(12)
C8-C7-C6	118.47(19)	C1-B6-B11	104.92(15)
N1-C8-C7	123.5(2)	C2-B6-B11	58.60(12)
C1-B3-C2	57.77(11)	B5-B6-B11	107.88(15)
C1-B3-B8	105.27(15)	B10-B6-B11	60.33(12)

C2–B7–B3	59.23(12)	B5–B10–B6	59.94(12)
C2–B7–B12	105.12(15)	B5–B10–B11	107.56(15)
B3–B7–B12	107.49(15)	B6–B10–B11	59.86(12)
C2–B7–B8	105.21(14)	B5–B10–B12	107.14(15)
B3–B7–B8	59.37(12)	B6–B10–B12	107.58(15)
B12–B7–B8	60.15(13)	B11–B10–B12	59.93(12)
C2–B7–B11	58.60(12)	B5–B10–B9	59.41(12)
B3–B7–B11	107.80(15)	B6–B10–B9	107.47(15)
B12–B7–B11	60.09(13)	B11–B10–B9	107.65(16)
B8–B7–B11	108.11(16)	B12–B10–B9	59.76(12)
B3–B8–B4	60.04(12)	C2–B11–B6	59.35(12)
B3–B8–B9	107.87(15)	C2–B11–B10	105.60(15)
B4–B8–B9	59.81(12)	B6–B11–B10	59.82(12)
B3–B8–B7	59.72(12)	C2–B11–B12	104.89(16)
B4–B8–B7	107.62(15)	B6–B11–B12	107.74(16)
B9–B8–B7	107.77(16)	B10–B11–B12	60.17(13)
B3–B8–B12	107.43(15)	C2–B11–B7	58.68(12)
B4–B8–B12	107.49(15)	B6–B11–B7	108.06(15)
B9–B8–B12	59.94(12)	B10–B11–B7	108.14(16)
B7–B8–B12	59.72(13)	B12–B11–B7	59.73(13)
B5–B9–B4	60.07(12)	B7–B12–B9	108.10(15)
B5–B9–B12	107.65(15)	B7–B12–B11	60.18(13)
B4–B9–B12	107.57(15)	B9–B12–B11	107.92(15)
B5–B9–B8	108.00(15)	B7–B12–B8	60.13(13)
B4–B9–B8	59.75(12)	B9–B12–B8	59.95(12)
B12–B9–B8	60.11(12)	B11–B12–B8	108.17(15)
B5–B9–B10	59.72(12)	B7–B12–B10	108.28(15)
B4–B9–B10	107.83(14)	B9–B12–B10	60.14(12)
B12–B9–B10	60.10(12)	B11–B12–B10	59.90(13)
B8–B9–B10	108.34(16)	B8–B12–B10	108.25(15)

Table 4. Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
O1A	25(1)	42(1)	45(1)	2(1)	9(1)	4(1)
C3A	26(1)	34(1)	28(1)	-2(1)	8(1)	4(1)
O1B	25(1)	42(1)	45(1)	2(1)	9(1)	4(1)
C3B	26(1)	34(1)	28(1)	-2(1)	8(1)	4(1)
N1	31(1)	37(1)	29(1)	-1(1)	9(1)	-7(1)
C1	23(1)	25(1)	20(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
C2	35(1)	36(1)	25(1)	-6(1)	5(1)	-2(1)
C4	23(1)	36(1)	25(1)	-3(1)	11(1)	1(1)
C5	40(1)	31(1)	29(1)	-5(1)	14(1)	-6(1)

C6	37(1)	44(1)	26(1)	-8(1)	10(1)	-11(1)
C7	39(1)	47(1)	24(1)	-1(1)	7(1)	-3(1)
C8	43(1)	37(1)	31(1)	2(1)	12(1)	-6(1)
B3	33(1)	29(1)	23(1)	1(1)	5(1)	2(1)
B4	25(1)	27(1)	27(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
B5	24(1)	28(1)	27(1)	2(1)	7(1)	4(1)
B6	30(1)	25(1)	31(1)	-2(1)	11(1)	-1(1)
B7	37(1)	38(1)	22(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
B8	36(1)	31(1)	26(1)	1(1)	11(1)	-3(1)
B9	26(1)	30(1)	30(1)	-1(1)	10(1)	-1(1)
B10	32(1)	27(1)	33(1)	-2(1)	14(1)	2(1)
B11	35(1)	34(1)	31(1)	-8(1)	13(1)	-4(1)
B12	33(1)	32(1)	29(1)	-2(1)	13(1)	-1(1)

Table 5. Hydrogen coordinates [$\times 10^4$] and isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$].

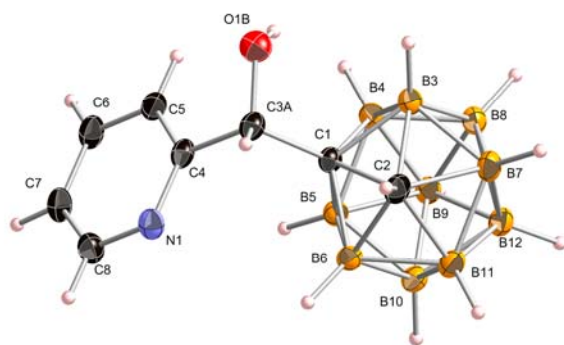
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>	<i>S.o.f.</i>
H1A	10651	-1618	2906	56	0.854(3)
H3A	8874	-2928	2584	35	0.854(3)
H1B	8232	-4015	2587	56	0.146(3)
H3B	9703	-803	2720	35	0.146(3)
H2	9933	140	3976	39	1
H5A	7231	-3420	1590	39	1
H6A	6135	-2333	514	43	1
H7A	6433	973	202	44	1
H8A	7817	3039	958	44	1
H3	8837	-3820	3848	34	1
H4	6327	-3577	2829	32	1
H5	5944	566	2356	31	1
H6	8263	2876	3063	34	1
H7	8661	-1286	4994	39	1
H8	6335	-3637	4272	36	1
H9	4545	-901	3351	34	1
H10	5751	3139	3498	35	1
H11	8305	2879	4510	39	1
H12	5998	526	4692	36	1

Table 6. Hydrogen bonds [\AA and $^\circ$].

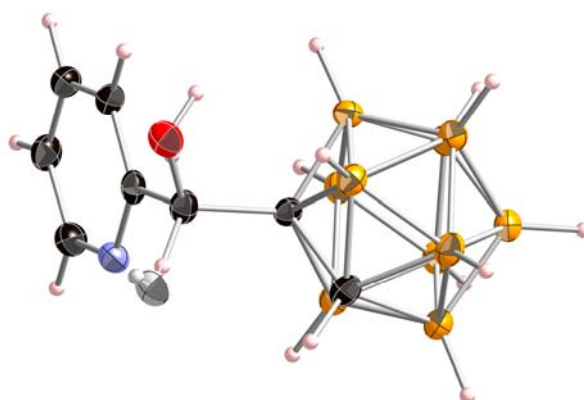
<i>D-H...A</i>	<i>d(D-H)</i>	<i>d(H...A)</i>	<i>d(D...A)</i>	$\angle(DHA)$
O1A-H1A...N1 ⁱ	0.84	1.92	2.748(2)	168.4

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

(i) $-x+2, y-1/2, -z+1/2$



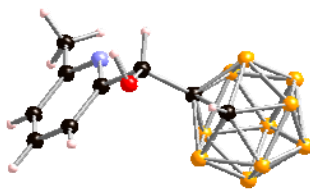
Thermal ellipsoids drawn at the 35% probability level, disorder omitted for clarity.



OH / H disorder

- Alcohol 2b

Table 1. Crystal data and structure refinement details.

Identification code	2010acc0646 (SPCB022)	
Empirical formula	C ₉ H ₁₉ B ₁₀ NO	
Formula weight	265.35	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	$a = 21.1947(7)$ Å $b = 7.1376(2)$ Å $c = 19.7547(6)$ Å	
Volume	2986.41(16) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.180 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.063 mm ⁻¹	
$F(000)$	1104	
Crystal	Fragment; Colourless	
Crystal size	0.35 × 0.30 × 0.10 mm ³	
θ range for data collection	3.01 – 27.48°	
Index ranges	–27 ≤ h ≤ 27, –9 ≤ k ≤ 9, –22 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	23120	
Independent reflections	3424 [$R_{int} = 0.0679$]	
Completeness to $\theta = 27.48^\circ$	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9938 and 0.9784	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3424 / 0 / 195	
Goodness-of-fit on F^2	1.062	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$RI = 0.0583$, $wR2 = 0.1584$	
R indices (all data)	$RI = 0.0774$, $wR2 = 0.1715$	
Largest diff. peak and hole	0.582 and –0.400 e Å ⁻³	

Diffraction: Nonius KappaCCD area detector (ϕ scans and ω scans to fill *asymmetric unit*). **Cell determination:** DirAx (Duisenberg, A.J.M.(1992). *J. Appl. Cryst.* 25, 92-96.) **Data collection:** Collect (Collect: Data collection software, R. Hoof, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** Denzo (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307–326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** Sheldrick, G. M. SADABS - Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction - V2.10 **Structure solution:** SHELXS97 (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (1990) A46 467–473). **Structure refinement:** SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** Cameron - A Molecular Graphics Package. (D. M. Watkin, L. Pearce and C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1993).

Special details: Every hydrogen atom was clearly located in the difference map. All C-H and B-H hydrogens were placed in idealised positions and refined using a riding model, the CH₃ torsion angle was allowed to refine. The OH hydrogen was freely refined.

Table 2. Atomic coordinates [$\times 10^4$], equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] and site occupancy factors. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U_{eq}	$S.o.f.$
O1	3101(1)	-2377(2)	2009(1)	28(1)	1
N1	1785(1)	765(2)	1795(1)	20(1)	1
C1	3257(1)	595(2)	1490(1)	18(1)	1
C2	3981(1)	-171(2)	1415(1)	24(1)	1
C3	2831(1)	-592(2)	1950(1)	20(1)	1
C4	2161(1)	-690(2)	1652(1)	19(1)	1
C5	1960(1)	-2179(2)	1246(1)	25(1)	1
C6	1350(1)	-2127(3)	968(1)	30(1)	1
C7	967(1)	-618(3)	1100(1)	29(1)	1
C8	1195(1)	806(2)	1523(1)	24(1)	1
C9	786(1)	2450(3)	1693(1)	34(1)	1
B3	3867(1)	1752(3)	1914(1)	24(1)	1
B4	3242(1)	2980(2)	1491(1)	22(1)	1
B5	2995(1)	1680(2)	760(1)	20(1)	1
B6	3458(1)	-384(3)	734(1)	22(1)	1
B7	4511(1)	1604(3)	1365(1)	29(1)	1
B8	4045(1)	3673(3)	1394(1)	27(1)	1
B9	3500(1)	3629(3)	679(1)	23(1)	1
B10	3637(1)	1534(3)	210(1)	23(1)	1
B11	4258(1)	282(3)	638(1)	28(1)	1
B12	4287(1)	2776(3)	598(1)	27(1)	1

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

O1-C3	1.3990(19)	C6-C7	1.379(3)
N1-C8	1.344(2)	C7-C8	1.390(2)
N1-C4	1.345(2)	C8-C9	1.504(2)
C1-C3	1.556(2)	B3-B8	1.762(3)
C1-C2	1.640(2)	B3-B4	1.772(3)
C1-B4	1.703(2)	B3-B7	1.777(3)
C1-B5	1.711(2)	B4-B9	1.775(3)
C1-B6	1.717(2)	B4-B5	1.778(3)
C1-B3	1.724(2)	B4-B8	1.789(3)
C2-B11	1.695(3)	B5-B9	1.766(3)
C2-B7	1.698(3)	B5-B6	1.771(3)
C2-B3	1.712(3)	B5-B10	1.776(3)
C2-B6	1.718(3)	B6-B10	1.766(3)
C3-C4	1.520(2)	B6-B11	1.779(3)
C4-C5	1.389(2)	B7-B8	1.778(3)
C5-C6	1.386(3)	B7-B12	1.780(3)

B7-B11	1.784(3)	B9-B10	1.789(3)
B8-B9	1.791(3)	B10-B11	1.778(3)
B8-B12	1.791(3)	B10-B12	1.786(3)
B9-B12	1.788(3)	B11-B12	1.783(3)
C8-N1-C4	118.85(14)	C1-B3-B8	105.25(13)
C3-C1-C2	115.90(12)	C2-B3-B4	104.13(13)
C3-C1-B4	122.16(13)	C1-B3-B4	58.29(10)
C2-C1-B4	110.55(12)	B8-B3-B4	60.84(11)
C3-C1-B5	124.16(13)	C2-B3-B7	58.24(11)
C2-C1-B5	110.47(12)	C1-B3-B7	104.72(13)
B4-C1-B5	62.77(10)	B8-B3-B7	60.31(11)
C3-C1-B6	117.03(12)	B4-B3-B7	108.61(14)
C2-C1-B6	61.52(10)	C1-B4-B3	59.45(10)
B4-C1-B6	114.39(12)	C1-B4-B9	104.68(13)
B5-C1-B6	62.23(10)	B3-B4-B9	107.75(13)
C3-C1-B3	114.73(13)	C1-B4-B5	58.83(9)
C2-C1-B3	61.12(10)	B3-B4-B5	108.46(13)
B4-C1-B3	62.25(10)	B9-B4-B5	59.61(10)
B5-C1-B3	113.95(12)	C1-B4-B8	104.95(13)
B6-C1-B3	114.34(13)	B3-B4-B8	59.31(11)
C1-C2-B11	112.06(13)	B9-B4-B8	60.34(11)
C1-C2-B7	112.28(13)	B5-B4-B8	108.04(13)
B11-C2-B7	63.44(12)	C1-B5-B9	104.74(12)
C1-C2-B3	61.87(10)	C1-B5-B6	59.04(10)
B11-C2-B3	115.42(14)	B9-B5-B6	108.35(13)
B7-C2-B3	62.79(11)	C1-B5-B10	104.89(12)
C1-C2-B6	61.44(10)	B9-B5-B10	60.67(11)
B11-C2-B6	62.84(11)	B6-B5-B10	59.72(10)
B7-C2-B6	115.45(13)	C1-B5-B4	58.40(10)
B3-C2-B6	114.91(12)	B9-B5-B4	60.11(10)
O1-C3-C4	111.32(13)	B6-B5-B4	108.16(13)
O1-C3-C1	107.46(13)	B10-B5-B4	108.58(13)
C4-C3-C1	110.66(12)	C1-B6-C2	57.04(10)
N1-C4-C5	122.76(15)	C1-B6-B10	105.09(12)
N1-C4-C3	115.82(13)	C2-B6-B10	104.07(13)
C5-C4-C3	121.41(15)	C1-B6-B5	58.74(10)
C6-C5-C4	117.98(16)	C2-B6-B5	104.18(13)
C7-C6-C5	119.54(16)	B10-B6-B5	60.27(10)
C6-C7-C8	119.38(16)	C1-B6-B11	104.57(13)
N1-C8-C7	121.44(16)	C2-B6-B11	57.95(10)
N1-C8-C9	117.53(15)	B10-B6-B11	60.20(11)
C7-C8-C9	121.03(16)	B5-B6-B11	108.15(13)
C2-B3-C1	57.01(9)	C2-B7-B3	58.98(10)
C2-B3-B8	104.52(13)	C2-B7-B8	104.41(13)

B3–B7–B8	59.44(11)	B6–B10–B11	60.27(11)
C2–B7–B12	104.11(14)	B5–B10–B11	108.00(13)
B3–B7–B12	107.79(14)	B6–B10–B12	108.25(13)
B8–B7–B12	60.46(11)	B5–B10–B12	107.72(13)
C2–B7–B11	58.19(11)	B11–B10–B12	60.03(11)
B3–B7–B11	107.97(13)	B6–B10–B9	107.56(13)
B8–B7–B11	108.37(14)	B5–B10–B9	59.39(10)
B12–B7–B11	60.01(12)	B11–B10–B9	107.77(14)
B3–B8–B7	60.25(11)	B12–B10–B9	60.01(11)
B3–B8–B4	59.85(11)	C2–B11–B10	104.53(13)
B7–B8–B4	107.77(13)	C2–B11–B6	59.21(11)
B3–B8–B9	107.46(13)	B10–B11–B6	59.53(11)
B7–B8–B9	107.59(14)	C2–B11–B12	104.16(14)
B4–B8–B9	59.44(11)	B10–B11–B12	60.20(11)
B3–B8–B12	107.93(14)	B6–B11–B12	107.80(14)
B7–B8–B12	59.84(11)	C2–B11–B7	58.38(11)
B4–B8–B12	107.40(13)	B10–B11–B7	108.15(14)
B9–B8–B12	59.86(11)	B6–B11–B7	108.31(14)
B5–B9–B4	60.29(10)	B12–B11–B7	59.89(11)
B5–B9–B12	108.06(13)	B7–B12–B11	60.10(11)
B4–B9–B12	108.20(13)	B7–B12–B10	107.99(13)
B5–B9–B10	59.94(10)	B11–B12–B10	59.78(11)
B4–B9–B10	108.14(13)	B7–B12–B9	107.65(14)
B12–B9–B10	59.90(11)	B11–B12–B9	107.63(13)
B5–B9–B8	108.50(13)	B10–B12–B9	60.09(11)
B4–B9–B8	60.23(11)	B7–B12–B8	59.70(12)
B12–B9–B8	60.07(11)	B11–B12–B8	107.84(14)
B10–B9–B8	108.11(13)	B10–B12–B8	108.25(14)
B6–B10–B5	60.01(10)	B9–B12–B8	60.07(11)

Table 4. Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U^{11} + \dots + 2hk a^* b^* U^{12}]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
O1	37(1)	21(1)	27(1)	7(1)	6(1)	7(1)
N1	19(1)	23(1)	17(1)	-1(1)	2(1)	-3(1)
C1	19(1)	18(1)	16(1)	0(1)	1(1)	2(1)
C2	21(1)	26(1)	27(1)	5(1)	5(1)	5(1)
C3	23(1)	21(1)	17(1)	3(1)	3(1)	0(1)
C4	24(1)	21(1)	13(1)	2(1)	5(1)	-4(1)
C5	32(1)	22(1)	20(1)	-1(1)	5(1)	-4(1)
C6	38(1)	33(1)	20(1)	-4(1)	1(1)	-15(1)
C7	26(1)	38(1)	22(1)	2(1)	-2(1)	-10(1)
C8	22(1)	31(1)	18(1)	3(1)	2(1)	-3(1)

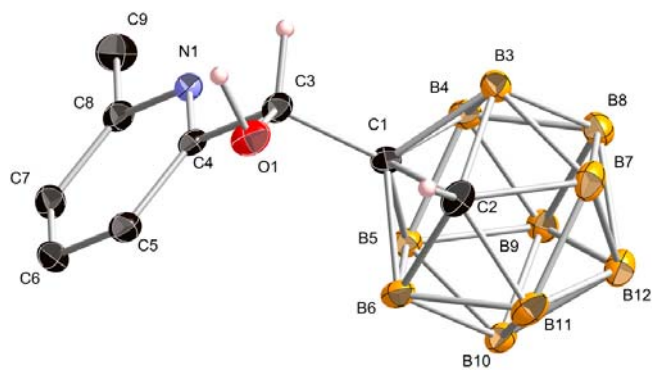
C9	24(1)	43(1)	34(1)	-4(1)	-1(1)	6(1)
B3	23(1)	26(1)	22(1)	0(1)	-1(1)	-3(1)
B4	27(1)	18(1)	21(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
B5	23(1)	20(1)	17(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
B6	28(1)	21(1)	19(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
B7	19(1)	38(1)	30(1)	8(1)	0(1)	-3(1)
B8	32(1)	25(1)	25(1)	0(1)	-1(1)	-8(1)
B9	27(1)	18(1)	23(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
B10	27(1)	22(1)	19(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
B11	25(1)	31(1)	27(1)	5(1)	10(1)	4(1)
B12	24(1)	29(1)	28(1)	6(1)	3(1)	-3(1)

Table 5. Hydrogen coordinates [$\times 10^4$] and isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$].

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>	<i>S.o.f.</i>
H2	4141	-1492	1675	29	1
H3	2825	-2	2409	24	1
H5	2233	-3202	1161	30	1
H6	1197	-3123	689	36	1
H7	551	-553	904	34	1
H9A	593	2227	2129	50	1
H9B	454	2609	1339	50	1
H9C	1045	3586	1723	50	1
H3A	3940	1790	2478	28	1
H4	2901	3846	1777	26	1
H5A	2493	1701	565	24	1
H6A	3262	-1737	530	27	1
H7A	5011	1555	1566	34	1
H8	4239	5014	1611	33	1
H9	3334	4952	425	27	1
H10	3564	1466	-354	27	1
H11	4594	-635	364	33	1
H12	4639	3530	288	32	1
H901	3069(13)	-2820(40)	2485(15)	67(8)	1

Table 6. Hydrogen bonds [\AA and $^\circ$].

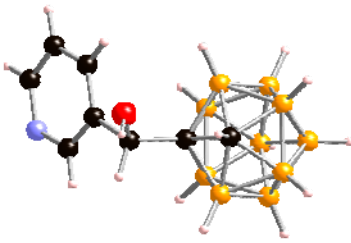
<i>D-H...A</i>	<i>d(D-H)</i>	<i>d(H...A)</i>	<i>d(D...A)</i>	$\angle(DHA)$
----------------	---------------	-----------------	-----------------	---------------



Thermal ellipsoids drawn at the 35% probability level, selected hydrogens omitted for clarity.

▪ Alcohol 2c

Table 1. Crystal data and structure refinement details.

Identification code	2010acc0319 (TPCB003B)	
Empirical formula	C ₈ H ₁₇ B ₁₀ NO	
Formula weight	251.33	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.7297(2) Å <i>b</i> = 12.8208(2) Å <i>c</i> = 11.5304(2) Å	$\beta = 104.9020(10)^\circ$
Volume	1389.96(4) Å ³	
<i>Z</i>	4	
Density (calculated)	1.201 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.064 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	520	
Crystal	Fragment; Colourless	
Crystal size	0.20 × 0.12 × 0.07 mm ³	
θ range for data collection	2.92 – 27.48°	
Index ranges	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	
Reflections collected	15768	
Independent reflections	3181 [<i>R</i> _{int} = 0.0414]	
Completeness to $\theta = 27.48^\circ$	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9956 and 0.9874	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	3181 / 0 / 182	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.063	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.0596, <i>wR</i> 2 = 0.1398	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0718, <i>wR</i> 2 = 0.1476	
Largest diff. peak and hole	0.349 and –0.281 e Å ⁻³	

Diffraction: Nonius KappaCCD area detector (ϕ scans and ω scans to fill *asymmetric unit*). **Cell determination:** DirAx (Duisenberg, A.J.M.(1992). *J. Appl. Cryst.* 25, 92-96.) **Data collection:** Collect (Collect: Data collection software, R. Hoof, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** Denzo (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307-326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** Sheldrick, G. M. SADABS - Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction - V2.10 **Structure solution:** SHELXS97 (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (1990) A46 467-473). **Structure refinement:** SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** Cameron - A Molecular Graphics Package. (D. M. Watkin, L. Pearce and C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1993).

Special details: All hydrogen atoms were placed in idealised positions and refined using a riding model.

Table 2. Atomic coordinates [$\times 10^4$], equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] and site occupancy factors. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	<i>S.o.f.</i>
C1	11977(2)	1717(1)	2341(1)	18(1)	1
C2	11230(2)	1553(1)	911(2)	25(1)	1
C3	10959(2)	1959(1)	3154(1)	20(1)	1
C4	11603(2)	1591(1)	4423(2)	19(1)	1
C5	11482(2)	562(1)	4759(2)	22(1)	1
C6	12090(2)	266(2)	5932(2)	26(1)	1
C7	12809(2)	1010(2)	6734(2)	28(1)	1
C8	12328(2)	2280(1)	5289(2)	23(1)	1
B3	11930(2)	486(2)	1751(2)	24(1)	1
B4	13491(2)	971(2)	2774(2)	21(1)	1
B5	13564(2)	2337(2)	2534(2)	22(1)	1
B6	12091(2)	2706(2)	1344(2)	25(1)	1
B7	12126(2)	684(2)	271(2)	30(1)	1
B8	13612(2)	322(2)	1447(2)	26(1)	1
B9	14638(2)	1467(2)	1935(2)	22(1)	1
B10	13774(2)	2541(2)	1062(2)	26(1)	1
B11	12230(2)	2051(2)	22(2)	31(1)	1
B12	13804(2)	1290(2)	387(2)	26(1)	1
N1	12938(2)	2004(1)	6429(1)	27(1)	1
O1	9630(1)	1487(1)	2693(1)	25(1)	1

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C1–C3	1.560(2)	C8–N1	1.344(2)
C1–C2	1.635(2)	B3–B8	1.772(3)
C1–B5	1.700(2)	B3–B4	1.778(3)
C1–B3	1.714(2)	B3–B7	1.784(3)
C1–B4	1.720(2)	B4–B8	1.773(3)
C1–B6	1.733(2)	B4–B9	1.773(3)
C2–B7	1.696(3)	B4–B5	1.778(3)
C2–B11	1.708(3)	B5–B6	1.775(3)
C2–B6	1.708(3)	B5–B10	1.781(3)
C2–B3	1.713(3)	B5–B9	1.785(3)
C3–O1	1.403(2)	B6–B10	1.763(3)
C3–C4	1.511(2)	B6–B11	1.775(3)
C4–C8	1.383(2)	B7–B8	1.771(3)
C4–C5	1.389(2)	B7–B12	1.782(3)
C5–C6	1.384(2)	B7–B11	1.784(3)
C6–C7	1.386(3)	B8–B9	1.784(3)
C7–N1	1.336(3)	B8–B12	1.785(3)

B9-B12	1.775(3)	B10-B11	1.778(3)
B9-B10	1.784(3)	B10-B12	1.787(3)
		B11-B12	1.772(3)
C3-C1-C2	116.47(13)	C2-B3-B7	58.01(11)
C3-C1-B5	121.60(13)	C1-B3-B7	104.52(14)
C2-C1-B5	110.20(13)	B8-B3-B7	59.75(12)
C3-C1-B3	117.75(13)	B4-B3-B7	107.61(14)
C2-C1-B3	61.46(11)	C1-B4-B8	104.61(13)
B5-C1-B3	114.36(13)	C1-B4-B9	104.73(13)
C3-C1-B4	124.39(13)	B8-B4-B9	60.41(11)
C2-C1-B4	110.28(13)	C1-B4-B5	58.15(10)
B5-C1-B4	62.62(11)	B8-B4-B5	108.29(14)
B3-C1-B4	62.37(11)	B9-B4-B5	60.34(11)
C3-C1-B6	114.34(13)	C1-B4-B3	58.66(10)
C2-C1-B6	60.86(11)	B8-B4-B3	59.87(11)
B5-C1-B6	62.24(11)	B9-B4-B3	108.26(14)
B3-C1-B6	114.17(13)	B5-B4-B3	107.61(13)
B4-C1-B6	113.77(13)	C1-B5-B6	59.79(10)
C1-C2-B7	112.25(14)	C1-B5-B4	59.23(10)
C1-C2-B11	112.51(14)	B6-B5-B4	109.01(13)
B7-C2-B11	63.19(13)	C1-B5-B10	105.47(13)
C1-C2-B6	62.40(11)	B6-B5-B10	59.43(11)
B7-C2-B6	115.31(14)	B4-B5-B10	108.21(14)
B11-C2-B6	62.61(12)	C1-B5-B9	105.07(13)
C1-C2-B3	61.54(10)	B6-B5-B9	107.69(14)
B7-C2-B3	63.08(12)	B4-B5-B9	59.71(11)
B11-C2-B3	115.63(14)	B10-B5-B9	60.04(11)
B6-C2-B3	115.55(13)	C2-B6-C1	56.74(10)
O1-C3-C4	110.12(13)	C2-B6-B10	104.58(14)
O1-C3-C1	110.61(13)	C1-B6-B10	104.86(13)
C4-C3-C1	110.54(13)	C2-B6-B5	103.53(13)
C8-C4-C5	117.99(16)	C1-B6-B5	57.97(10)
C8-C4-C3	120.47(15)	B10-B6-B5	60.45(11)
C5-C4-C3	121.53(15)	C2-B6-B11	58.68(12)
C6-C5-C4	119.21(16)	C1-B6-B11	104.83(14)
C5-C6-C7	118.62(17)	B10-B6-B11	60.34(12)
N1-C7-C6	123.09(16)	B5-B6-B11	108.25(14)
N1-C8-C4	123.59(16)	C2-B7-B8	104.39(14)
C2-B3-C1	57.00(10)	C2-B7-B12	104.11(15)
C2-B3-B8	103.67(14)	B8-B7-B12	60.32(12)
C1-B3-B8	104.89(13)	C2-B7-B3	58.91(11)
C2-B3-B4	104.12(13)	B8-B7-B3	59.79(12)
C1-B3-B4	58.98(10)	B12-B7-B3	108.12(14)
B8-B3-B4	59.91(11)	C2-B7-B11	58.71(12)

B8–B7–B11	108.13(15)	B11–B10–B9	107.54(14)
B12–B7–B11	59.61(12)	B5–B10–B9	60.08(11)
B3–B7–B11	108.50(14)	B6–B10–B12	107.90(14)
B7–B8–B3	60.46(12)	B11–B10–B12	59.64(12)
B7–B8–B4	108.42(14)	B5–B10–B12	107.57(14)
B3–B8–B4	60.22(11)	B9–B10–B12	59.63(11)
B7–B8–B9	107.86(15)	C2–B11–B12	104.05(14)
B3–B8–B9	108.07(13)	C2–B11–B6	58.71(11)
B4–B8–B9	59.81(11)	B12–B11–B6	107.99(14)
B7–B8–B12	60.15(12)	C2–B11–B10	103.95(14)
B3–B8–B12	108.50(14)	B12–B11–B10	60.42(12)
B4–B8–B12	107.86(14)	B6–B11–B10	59.49(12)
B9–B8–B12	59.66(11)	C2–B11–B7	58.09(12)
B4–B9–B12	108.27(13)	B12–B11–B7	60.15(12)
B4–B9–B10	108.28(13)	B6–B11–B7	107.86(14)
B12–B9–B10	60.26(12)	B10–B11–B7	108.22(15)
B4–B9–B8	59.78(11)	B11–B12–B9	108.16(14)
B12–B9–B8	60.21(11)	B11–B12–B7	60.23(13)
B10–B9–B8	108.24(14)	B9–B12–B7	107.74(14)
B4–B9–B5	59.95(11)	B11–B12–B8	107.99(14)
B12–B9–B5	107.90(13)	B9–B12–B8	60.13(11)
B10–B9–B5	59.88(11)	B7–B12–B8	59.53(12)
B8–B9–B5	107.48(13)	B11–B12–B10	59.94(12)
B6–B10–B11	60.17(12)	B9–B12–B10	60.10(11)
B6–B10–B5	60.11(11)	B7–B12–B10	107.90(14)
B11–B10–B5	107.84(14)	B8–B12–B10	108.06(14)
B6–B10–B9	108.26(13)	C7–N1–C8	117.48(15)

Table 4. Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	17(1)	19(1)	17(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C2	21(1)	34(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
C3	18(1)	20(1)	21(1)	1(1)	5(1)	1(1)
C4	14(1)	23(1)	21(1)	-1(1)	7(1)	1(1)
C5	20(1)	24(1)	22(1)	-1(1)	5(1)	-2(1)
C6	25(1)	28(1)	26(1)	7(1)	7(1)	-1(1)
C7	22(1)	40(1)	21(1)	3(1)	3(1)	-1(1)
C8	20(1)	24(1)	25(1)	-2(1)	7(1)	-1(1)
B3	25(1)	19(1)	29(1)	-3(1)	8(1)	-2(1)
B4	18(1)	21(1)	25(1)	3(1)	5(1)	4(1)
B5	18(1)	21(1)	26(1)	-2(1)	7(1)	-3(1)
B6	25(1)	24(1)	27(1)	9(1)	9(1)	4(1)

B7	26(1)	38(1)	26(1)	-11(1)	7(1)	-3(1)
B8	26(1)	22(1)	31(1)	-3(1)	10(1)	1(1)
B9	19(1)	24(1)	24(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
B10	26(1)	24(1)	30(1)	6(1)	14(1)	2(1)
B11	27(1)	45(1)	22(1)	9(1)	8(1)	5(1)
B12	24(1)	32(1)	23(1)	0(1)	8(1)	0(1)
N1	23(1)	34(1)	24(1)	-5(1)	4(1)	-3(1)
O1	17(1)	29(1)	28(1)	5(1)	2(1)	0(1)

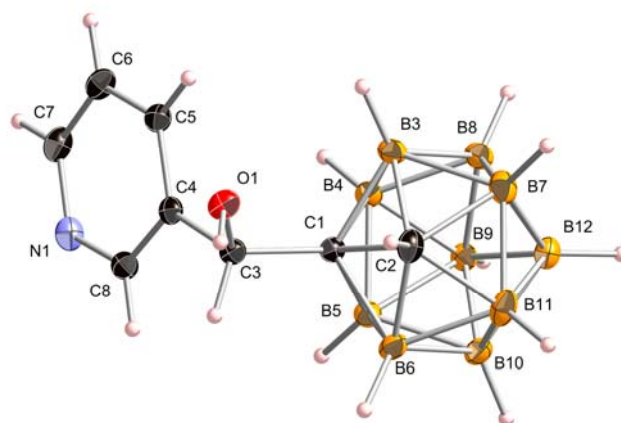
Table 5. Hydrogen coordinates [$\times 10^4$] and isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$].

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>	<i>S.o.f.</i>
H2	10045	1586	566	30	1
H3	10819	2732	3168	24	1
H5	10988	67	4189	26	1
H6	12017	-433	6184	32	1
H7	13230	804	7539	34	1
H8	12399	2987	5065	27	1
H3A	11300	-176	1984	29	1
H4	13909	619	3686	25	1
H5A	14020	2882	3295	26	1
H6A	11563	3486	1308	30	1
H7A	11624	140	-479	36	1
H8A	14113	-467	1474	31	1
H9	15823	1439	2287	27	1
H10	14386	3221	843	31	1
H11	11801	2401	-889	37	1
H12	14435	1142	-283	31	1
H1	9041	1938	2344	38	1

Table 6. Hydrogen bonds [\AA and $^\circ$].

<i>D-H...A</i>	<i>d(D-H)</i>	<i>d(H...A)</i>	<i>d(D...A)</i>	$\angle(DHA)$
O1-H1...N1 ⁱ	0.84	1.88	2.7104(19)	170.9

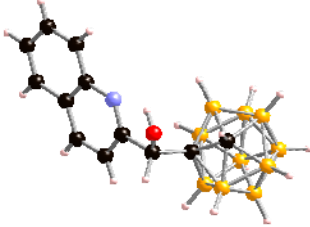
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
(i) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$



Thermal ellipsoids drawn at the 35% probability level.

- Alcohol 2e

Table 1. Crystal data and structure refinement details.

Identification code	2010acc0320 (DQCB004A)	
Empirical formula	$C_{12}H_{19}B_{10}NO$	
Formula weight	301.38	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1$	
Unit cell dimensions	$a = 7.2182(2)$ Å $b = 19.7365(4)$ Å $c = 11.3467(3)$ Å	$\beta = 90.4040(10)^\circ$
Volume	$1616.43(7)$ Å ³	
Z	4 (2 molecules in asymmetric unit)	
Density (calculated)	1.238 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.066 mm ⁻¹	
$F(000)$	624	
Crystal	Block; Colourless	
Crystal size	$0.20 \times 0.10 \times 0.07$ mm ³	
θ range for data collection	$3.00 - 27.48^\circ$	
Index ranges	$-9 \leq h \leq 9, -25 \leq k \leq 25, -14 \leq l \leq 14$	
Reflections collected	15597	
Independent reflections	3793 [$R_{int} = 0.0548$]	
Completeness to $\theta = 27.48^\circ$	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9954 and 0.9869	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3793 / 1 / 436	
Goodness-of-fit on F^2	1.157	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$RI = 0.0540, wR2 = 0.1172$	
R indices (all data)	$RI = 0.0619, wR2 = 0.1231$	
Absolute structure parameter	Not reliably determined	
Largest diff. peak and hole	0.235 and -0.230 e Å ⁻³	

Diffractometer: Nonius KappaCCD area detector (ϕ scans and ω scans to fill *asymmetric unit*). **Cell determination:** DirAx (Duisenberg, A.J.M.(1992). *J. Appl. Cryst.* 25, 92-96.) **Data collection:** Collect (Collect: Data collection software, R. Hoof, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** Denzo (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307-326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** Sheldrick, G. M. SADABS - Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction - V2.10 **Structure solution:** SHELXS97 (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (1990) A46 467-473). **Structure refinement:** SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** Cameron - A Molecular Graphics Package. (D. M. Watkin, L. Pearce and C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1993).

Special details: All hydrogen atoms were placed in idealised positions and refined using a riding model. The crystal was a pseudo merohedral twin, TWINLAW used: (1 0 0 0 -1 0 0 0 -1), BASF= ca 17%

Table 2. Atomic coordinates [$\times 10^4$], equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] and site occupancy factors. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U_{eq}	$S.o.f.$
C101	7160(5)	4334(2)	-763(3)	18(1)	1
C102	6527(6)	4213(2)	-2145(3)	22(1)	1
C103	5990(5)	4858(2)	-79(3)	20(1)	1
C104	5624(5)	4623(2)	1185(3)	20(1)	1
C105	6971(6)	4709(2)	2080(3)	23(1)	1
C106	6512(6)	4525(2)	3201(4)	24(1)	1
C107	4746(5)	4243(2)	3421(3)	21(1)	1
C108	4148(6)	4050(2)	4567(4)	27(1)	1
C109	2431(7)	3781(2)	4718(4)	31(1)	1
C110	1239(7)	3690(2)	3748(4)	32(1)	1
C111	1758(6)	3872(2)	2639(4)	29(1)	1
C112	3522(6)	4155(2)	2452(3)	22(1)	1
B103	6076(7)	3586(2)	-1133(4)	23(1)	1
B104	8040(6)	3601(2)	-168(4)	21(1)	1
B105	9501(6)	4282(2)	-614(4)	22(1)	1
B106	8520(7)	4674(2)	-1872(4)	23(1)	1
B107	6894(7)	3398(2)	-2580(4)	26(1)	1
B108	7923(7)	2999(2)	-1323(4)	24(1)	1
B109	10049(7)	3427(2)	-999(4)	24(1)	1
B110	10330(7)	4091(2)	-2055(4)	24(1)	1
B111	8397(7)	4069(2)	-3029(4)	25(1)	1
B112	9353(7)	3299(2)	-2495(4)	26(1)	1
N101	3988(5)	4358(2)	1339(3)	21(1)	1
O101	4306(4)	4981(2)	-669(3)	27(1)	1
C201	-2094(6)	1177(2)	4796(3)	20(1)	1
C202	-1518(6)	1337(2)	3423(3)	23(1)	1
C203	-851(6)	663(2)	5459(4)	24(1)	1
C204	-536(6)	876(2)	6738(3)	22(1)	1
C205	-1902(6)	774(2)	7609(4)	24(1)	1
C206	-1507(6)	961(2)	8739(4)	24(1)	1
C207	222(6)	1259(2)	9011(4)	23(1)	1
C208	725(6)	1468(2)	10166(4)	26(1)	1
C209	2433(7)	1752(2)	10373(4)	30(1)	1
C210	3700(6)	1836(2)	9444(4)	31(1)	1
C211	3259(6)	1642(2)	8323(4)	28(1)	1
C212	1505(6)	1356(2)	8083(3)	23(1)	1
B203	-1113(6)	1951(2)	4469(4)	20(1)	1
B204	-3036(6)	1879(2)	5427(4)	19(1)	1
B205	-4447(6)	1194(2)	4936(4)	22(1)	1
B206	-3420(7)	839(2)	3654(4)	24(1)	1

B207	-1968(7)	2149(2)	3043(4)	24(1)	1
B208	-3005(7)	2506(2)	4306(4)	24(1)	1
B209	-5097(7)	2045(2)	4611(4)	25(1)	1
B210	-5323(7)	1397(3)	3503(4)	27(1)	1
B211	-3393(7)	1466(2)	2540(4)	25(1)	1
B212	-4428(7)	2213(2)	3120(4)	26(1)	1
N201	1091(5)	1157(2)	6945(3)	24(1)	1
O201	832(4)	575(2)	4884(3)	30(1)	1

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C101–C103	1.548(5)	B106–B111	1.775(6)
C101–C102	1.647(5)	B107–B108	1.787(7)
C101–B105	1.700(6)	B107–B112	1.787(7)
C101–B104	1.716(6)	B107–B111	1.788(7)
C101–B103	1.722(6)	B108–B109	1.788(7)
C101–B106	1.736(6)	B108–B112	1.790(7)
C102–B107	1.703(6)	B109–B112	1.785(7)
C102–B111	1.712(6)	B109–B110	1.787(7)
C102–B103	1.721(6)	B110–B111	1.774(7)
C102–B106	1.728(6)	B110–B112	1.783(7)
C103–O101	1.405(5)	B111–B112	1.774(7)
C103–C104	1.532(5)	C201–C203	1.546(6)
C104–N101	1.304(5)	C201–C202	1.646(5)
C104–C105	1.412(6)	C201–B204	1.704(6)
C105–C106	1.366(6)	C201–B205	1.707(6)
C106–C107	1.415(6)	C201–B203	1.725(6)
C107–C112	1.416(6)	C201–B206	1.738(6)
C107–C108	1.425(5)	C202–B207	1.690(6)
C108–C109	1.360(6)	C202–B211	1.697(6)
C109–C110	1.404(7)	C202–B206	1.710(6)
C110–C111	1.363(6)	C202–B203	1.719(6)
C111–C112	1.408(6)	C203–O201	1.394(5)
C112–N101	1.369(5)	C203–C204	1.527(5)
B103–B108	1.780(7)	C204–N201	1.318(5)
B103–B104	1.786(7)	C204–C205	1.415(6)
B103–B107	1.787(6)	C205–C206	1.362(6)
B104–B109	1.769(7)	C206–C207	1.412(6)
B104–B108	1.772(7)	C207–C208	1.419(6)
B104–B105	1.783(6)	C207–C212	1.420(6)
B105–B106	1.767(6)	C208–C209	1.373(6)
B105–B110	1.785(6)	C209–C210	1.410(6)
B105–B109	1.787(7)	C210–C211	1.363(6)
B106–B110	1.754(7)	C211–C212	1.411(6)

ANEXO

C212-N201	1.380(5)	B206-B211	1.770(7)
B203-B208	1.760(6)	B207-B208	1.768(7)
B203-B207	1.772(6)	B207-B212	1.783(7)
B203-B204	1.775(6)	B207-B211	1.786(7)
B204-B208	1.775(6)	B208-B212	1.783(7)
B204-B209	1.777(7)	B208-B209	1.799(7)
B204-B205	1.779(6)	B209-B212	1.794(7)
B205-B206	1.782(7)	B209-B210	1.801(7)
B205-B209	1.782(7)	B210-B211	1.782(7)
B205-B210	1.786(7)	B210-B212	1.791(7)
B206-B210	1.768(7)	B211-B212	1.781(7)
C103-C101-C102	115.2(3)	C106-C107-C112	118.0(4)
C103-C101-B105	122.4(3)	C106-C107-C108	123.0(4)
C102-C101-B105	110.8(3)	C112-C107-C108	119.0(4)
C103-C101-B104	124.6(3)	C109-C108-C107	120.1(4)
C102-C101-B104	110.6(3)	C108-C109-C110	120.4(4)
B105-C101-B104	62.9(3)	C111-C110-C109	121.2(4)
C103-C101-B103	116.6(3)	C110-C111-C112	119.9(4)
C102-C101-B103	61.4(2)	N101-C112-C111	118.9(4)
B105-C101-B103	114.9(3)	N101-C112-C107	121.6(4)
B104-C101-B103	62.6(3)	C111-C112-C107	119.5(4)
C103-C101-B106	114.7(3)	C102-B103-C101	57.2(2)
C102-C101-B106	61.3(2)	C102-B103-B108	104.0(3)
B105-C101-B106	61.9(3)	C101-B103-B108	104.4(3)
B104-C101-B106	113.6(3)	C102-B103-B104	104.1(3)
B103-C101-B106	114.4(3)	C101-B103-B104	58.5(2)
C101-C102-B107	111.7(3)	B108-B103-B104	59.6(3)
C101-C102-B111	111.5(3)	C102-B103-B107	58.1(2)
B107-C102-B111	63.2(3)	C101-B103-B107	104.4(3)
C101-C102-B103	61.4(2)	B108-B103-B107	60.1(3)
B107-C102-B103	62.9(3)	B104-B103-B107	107.5(3)
B111-C102-B103	115.2(3)	C101-B104-B109	104.8(3)
C101-C102-B106	61.9(2)	C101-B104-B108	105.0(3)
B107-C102-B106	114.7(3)	B109-B104-B108	60.7(3)
B111-C102-B106	62.1(3)	C101-B104-B105	58.1(2)
B103-C102-B106	114.8(3)	B109-B104-B105	60.4(3)
O101-C103-C104	110.1(3)	B108-B104-B105	108.7(3)
O101-C103-C101	110.5(3)	C101-B104-B103	58.9(2)
C104-C103-C101	111.5(3)	B109-B104-B103	108.6(3)
N101-C104-C105	124.9(4)	B108-B104-B103	60.1(3)
N101-C104-C103	114.1(3)	B105-B104-B103	107.9(3)
C105-C104-C103	121.0(3)	C101-B105-B106	60.1(2)
C106-C105-C104	117.9(4)	C101-B105-B104	59.0(2)
C105-C106-C107	119.6(4)	B106-B105-B104	109.0(3)

C101-B105-B110	105.1(3)	B105-B109-B108	107.8(3)
B106-B105-B110	59.2(3)	B110-B109-B108	108.1(3)
B104-B105-B110	107.7(3)	B106-B110-B111	60.4(3)
C101-B105-B109	104.7(3)	B106-B110-B112	108.3(3)
B106-B105-B109	107.7(3)	B111-B110-B112	59.8(3)
B104-B105-B109	59.4(3)	B106-B110-B105	59.9(3)
B110-B105-B109	60.0(3)	B111-B110-B105	108.0(3)
C102-B106-C101	56.8(2)	B112-B110-B105	107.9(3)
C102-B106-B110	104.7(3)	B106-B110-B109	108.2(3)
C101-B106-B110	104.9(3)	B111-B110-B109	107.9(3)
C102-B106-B105	104.0(3)	B112-B110-B109	60.0(3)
C101-B106-B105	58.0(2)	B105-B110-B109	60.0(3)
B110-B106-B105	60.9(3)	C102-B111-B112	104.4(3)
C102-B106-B111	58.5(2)	C102-B111-B110	104.5(3)
C101-B106-B111	104.5(3)	B112-B111-B110	60.3(3)
B110-B106-B111	60.3(3)	C102-B111-B106	59.4(2)
B105-B106-B111	108.7(3)	B112-B111-B106	107.8(3)
C102-B107-B108	104.5(3)	B110-B111-B106	59.2(3)
C102-B107-B103	59.0(2)	C102-B111-B107	58.2(3)
B108-B107-B103	59.8(3)	B112-B111-B107	60.2(3)
C102-B107-B112	104.1(3)	B110-B111-B107	108.4(3)
B108-B107-B112	60.1(3)	B106-B111-B107	108.3(3)
B103-B107-B112	107.9(3)	B111-B112-B110	59.8(3)
C102-B107-B111	58.7(2)	B111-B112-B109	108.0(3)
B108-B107-B111	107.7(3)	B110-B112-B109	60.1(3)
B103-B107-B111	108.3(3)	B111-B112-B107	60.3(3)
B112-B107-B111	59.5(3)	B110-B112-B107	108.0(3)
B104-B108-B103	60.4(3)	B109-B112-B107	108.0(3)
B104-B108-B107	108.2(3)	B111-B112-B108	108.2(3)
B103-B108-B107	60.1(3)	B110-B112-B108	108.1(3)
B104-B108-B109	59.6(3)	B109-B112-B108	60.0(3)
B103-B108-B109	108.0(3)	B107-B112-B108	59.9(3)
B107-B108-B109	107.8(3)	C104-N101-C112	118.0(3)
B104-B108-B112	107.6(3)	C203-C201-C202	115.9(3)
B103-B108-B112	108.1(3)	C203-C201-B204	124.1(3)
B107-B108-B112	60.0(3)	C202-C201-B204	110.2(3)
B109-B108-B112	59.8(3)	C203-C201-B205	122.8(3)
B104-B109-B112	108.0(3)	C202-C201-B205	110.0(3)
B104-B109-B105	60.2(3)	B204-C201-B205	62.9(3)
B112-B109-B105	107.7(3)	C203-C201-B203	116.6(3)
B104-B109-B110	108.2(3)	C202-C201-B203	61.3(2)
B112-B109-B110	59.9(3)	B204-C201-B203	62.3(2)
B105-B109-B110	59.9(3)	B205-C201-B203	114.4(3)
B104-B109-B108	59.7(3)	C203-C201-B206	115.2(3)
B112-B109-B108	60.2(3)	C202-C201-B206	60.6(2)

ANEXO

B204-C201-B206	114.0(3)	B203-B204-B209	108.8(3)
B205-C201-B206	62.3(3)	B208-B204-B209	60.8(3)
B203-C201-B206	113.8(3)	C201-B204-B205	58.7(2)
C201-C202-B207	112.0(3)	B203-B204-B205	108.5(3)
C201-C202-B211	112.5(3)	B208-B204-B205	108.4(3)
B207-C202-B211	63.6(3)	B209-B204-B205	60.2(3)
C201-C202-B206	62.4(3)	C201-B205-B204	58.5(2)
B207-C202-B206	115.6(3)	C201-B205-B206	59.7(2)
B211-C202-B206	62.6(3)	B204-B205-B206	108.3(3)
C201-C202-B203	61.6(2)	C201-B205-B209	105.1(3)
B207-C202-B203	62.6(3)	B204-B205-B209	59.9(3)
B211-C202-B203	115.7(3)	B206-B205-B209	108.2(3)
B206-C202-B203	115.6(3)	C201-B205-B210	105.4(3)
O201-C203-C204	110.8(3)	B204-B205-B210	108.2(3)
O201-C203-C201	111.0(3)	B206-B205-B210	59.4(3)
C204-C203-C201	111.3(3)	B209-B205-B210	60.6(3)
N201-C204-C205	124.0(4)	C202-B206-C201	57.0(2)
N201-C204-C203	114.3(4)	C202-B206-B210	104.5(3)
C205-C204-C203	121.7(4)	C201-B206-B210	104.8(3)
C206-C205-C204	118.4(4)	C202-B206-B211	58.4(3)
C205-C206-C207	119.9(4)	C201-B206-B211	104.8(3)
C206-C207-C208	122.9(4)	B210-B206-B211	60.5(3)
C206-C207-C212	118.3(4)	C202-B206-B205	103.7(3)
C208-C207-C212	118.8(4)	C201-B206-B205	58.0(2)
C209-C208-C207	120.0(4)	B210-B206-B205	60.4(3)
C208-C209-C210	120.4(4)	B211-B206-B205	108.3(3)
C211-C210-C209	121.1(4)	C202-B207-B208	104.7(3)
C210-C211-C212	119.7(4)	C202-B207-B203	59.5(2)
N201-C212-C211	118.9(4)	B208-B207-B203	59.6(3)
N201-C212-C207	121.1(4)	C202-B207-B212	104.1(3)
C211-C212-C207	120.0(4)	B208-B207-B212	60.3(3)
C202-B203-C201	57.1(2)	B203-B207-B212	108.1(3)
C202-B203-B208	103.8(3)	C202-B207-B211	58.4(3)
C201-B203-B208	104.8(3)	B208-B207-B211	108.3(3)
C202-B203-B207	57.9(2)	B203-B207-B211	108.8(3)
C201-B203-B207	104.5(3)	B212-B207-B211	59.9(3)
B208-B203-B207	60.1(3)	B203-B208-B207	60.3(3)
C202-B203-B204	103.7(3)	B203-B208-B204	60.3(3)
C201-B203-B204	58.2(2)	B207-B208-B204	108.1(3)
B208-B203-B204	60.3(2)	B203-B208-B212	108.6(3)
B207-B203-B204	107.9(3)	B207-B208-B212	60.3(3)
C201-B204-B203	59.4(2)	B204-B208-B212	107.7(3)
C201-B204-B208	105.0(3)	B203-B208-B209	108.4(3)
B203-B204-B208	59.4(3)	B207-B208-B209	108.4(3)
C201-B204-B209	105.5(3)	B204-B208-B209	59.6(3)

B212–B208–B209	60.1(3)	C202–B211–B206	59.1(3)
B204–B209–B205	60.0(2)	C202–B211–B212	103.9(3)
B204–B209–B212	107.2(3)	B206–B211–B212	108.0(3)
B205–B209–B212	107.3(3)	C202–B211–B210	104.4(3)
B204–B209–B208	59.5(3)	B206–B211–B210	59.7(3)
B205–B209–B208	107.3(3)	B212–B211–B210	60.3(3)
B212–B209–B208	59.5(3)	C202–B211–B207	58.0(3)
B204–B209–B210	107.7(3)	B206–B211–B207	108.0(3)
B205–B209–B210	59.8(3)	B212–B211–B207	60.0(3)
B212–B209–B210	59.8(3)	B210–B211–B207	108.2(3)
B208–B209–B210	107.3(3)	B211–B212–B207	60.2(3)
B206–B210–B211	59.8(3)	B211–B212–B208	107.9(3)
B206–B210–B205	60.2(3)	B207–B212–B208	59.4(3)
B211–B210–B205	107.6(3)	B211–B212–B210	59.9(3)
B206–B210–B212	107.6(3)	B207–B212–B210	108.0(3)
B211–B210–B212	59.8(3)	B208–B212–B210	108.4(3)
B205–B210–B212	107.2(3)	B211–B212–B209	108.2(3)
B206–B210–B209	108.0(3)	B207–B212–B209	107.9(3)
B211–B210–B209	107.8(3)	B208–B212–B209	60.4(3)
B205–B210–B209	59.6(3)	B210–B212–B209	60.3(3)
B212–B210–B209	59.9(3)	C204–N201–C212	118.2(3)

Table 4. Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C101	15(2)	19(2)	21(2)	1(2)	1(1)	0(1)
C102	26(2)	23(2)	18(2)	-2(2)	-1(2)	0(2)
C103	19(2)	20(2)	21(2)	0(2)	1(2)	-1(2)
C104	18(2)	18(2)	22(2)	-2(2)	2(2)	1(2)
C105	22(2)	23(2)	24(2)	-4(2)	3(2)	-3(2)
C106	25(2)	24(2)	23(2)	-5(2)	-1(2)	0(2)
C107	21(2)	18(2)	24(2)	1(2)	3(2)	2(2)
C108	30(2)	26(2)	24(2)	2(2)	0(2)	10(2)
C109	36(3)	26(2)	31(2)	6(2)	12(2)	3(2)
C110	29(2)	30(2)	38(2)	1(2)	9(2)	-3(2)
C111	23(2)	30(2)	34(2)	3(2)	-1(2)	-1(2)
C112	23(2)	18(2)	24(2)	-1(2)	4(2)	2(2)
B103	26(2)	16(2)	26(2)	-1(2)	2(2)	-2(2)
B104	22(2)	18(2)	24(2)	5(2)	0(2)	2(2)
B105	19(2)	23(2)	23(2)	-1(2)	-2(2)	-3(2)
B106	27(2)	23(2)	17(2)	2(2)	2(2)	-3(2)
B107	31(3)	22(2)	26(2)	-6(2)	4(2)	-1(2)
B108	22(2)	20(2)	32(2)	-1(2)	6(2)	-2(2)

B109	23(2)	22(2)	28(2)	4(2)	7(2)	3(2)
B110	20(2)	26(2)	25(2)	-1(2)	6(2)	-2(2)
B111	26(2)	26(2)	21(2)	-4(2)	5(2)	0(2)
B112	24(2)	23(2)	29(2)	-2(2)	9(2)	3(2)
N101	22(2)	19(2)	23(2)	-1(1)	-2(1)	3(1)
O101	24(2)	30(2)	26(1)	2(1)	1(1)	7(1)
C201	22(2)	20(2)	18(2)	-4(2)	0(2)	3(2)
C202	29(2)	20(2)	19(2)	-4(2)	3(2)	-2(2)
C203	27(2)	20(2)	26(2)	-2(2)	-1(2)	3(2)
C204	24(2)	15(2)	26(2)	2(2)	-2(2)	3(2)
C205	22(2)	21(2)	28(2)	4(2)	4(2)	-2(2)
C206	22(2)	24(2)	27(2)	5(2)	3(2)	1(2)
C207	25(2)	19(2)	25(2)	5(2)	2(2)	5(2)
C208	28(2)	27(2)	23(2)	3(2)	0(2)	1(2)
C209	39(3)	26(2)	24(2)	-2(2)	-6(2)	1(2)
C210	25(2)	29(2)	38(2)	3(2)	-8(2)	-5(2)
C211	23(2)	28(2)	33(2)	5(2)	3(2)	1(2)
C212	21(2)	20(2)	28(2)	2(2)	-2(2)	3(2)
B203	18(2)	22(2)	20(2)	-2(2)	0(2)	-1(2)
B204	19(2)	17(2)	22(2)	-2(2)	0(2)	-1(2)
B205	14(2)	25(2)	28(2)	1(2)	-3(2)	-3(2)
B206	26(2)	21(2)	27(2)	-2(2)	-7(2)	0(2)
B207	26(2)	24(2)	23(2)	0(2)	4(2)	-1(2)
B208	22(2)	21(2)	28(2)	4(2)	2(2)	0(2)
B209	17(2)	27(2)	31(2)	3(2)	3(2)	0(2)
B210	24(2)	28(2)	28(2)	0(2)	-5(2)	-2(2)
B211	24(2)	27(2)	22(2)	-2(2)	-3(2)	-5(2)
B212	25(2)	28(2)	26(2)	3(2)	-4(2)	-1(2)
N201	24(2)	23(2)	25(2)	3(1)	4(1)	3(1)
O201	25(2)	35(2)	31(2)	-5(1)	3(1)	7(1)

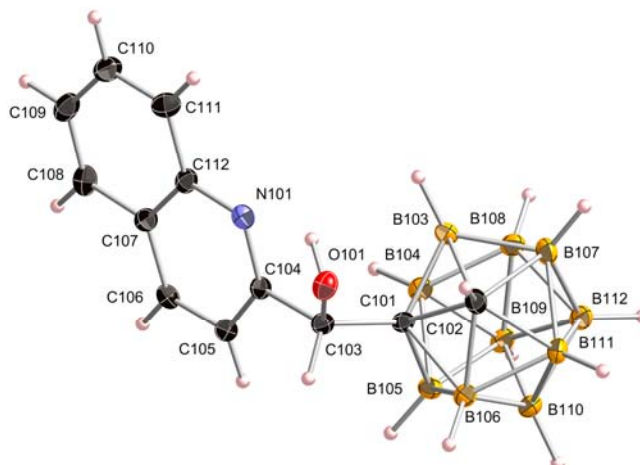
Table 5. Hydrogen coordinates [$\times 10^4$] and isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$].

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>	<i>S.o.f.</i>
H102	5309	4490	-2527	27	1
H103	6700	5293	-43	24	1
H105	8159	4889	1909	27	1
H106	7373	4586	3829	29	1
H108	4951	4108	5226	32	1
H109	2036	3655	5484	37	1
H110	48	3498	3866	39	1
H111	931	3808	1994	35	1
H10A	4663	3434	-830	28	1
H104	7925	3450	780	26	1
H10B	10329	4580	43	26	1

H10C	8691	5228	-2051	27	1
H107	6013	3116	-3231	31	1
H10D	7736	2445	-1145	29	1
H10E	11268	3156	-605	29	1
H11A	11733	4256	-2356	29	1
H11B	8496	4225	-3976	29	1
H112	10111	2942	-3089	31	1
H101	3480	4727	-393	40	1
H202	-279	1087	3026	27	1
H203	-1507	216	5462	29	1
H205	-3067	580	7411	28	1
H206	-2393	892	9342	29	1
H208	-121	1412	10796	31	1
H209	2763	1893	11147	36	1
H210	4880	2030	9602	37	1
H211	4129	1700	7707	34	1
H20A	286	2120	4784	24	1
H204	-2910	2009	6385	23	1
H20B	-5241	873	5570	27	1
H20C	-3516	286	3439	29	1
H207	-1125	2456	2414	29	1
H20D	-2869	3059	4513	28	1
H20E	-6333	2291	5022	30	1
H21A	-6710	1216	3186	32	1
H21B	-3485	1328	1584	30	1
H212	-5233	2572	2548	32	1
H201	1660	798	5234	45	1

Table 6. Hydrogen bonds [\AA and $^\circ$].

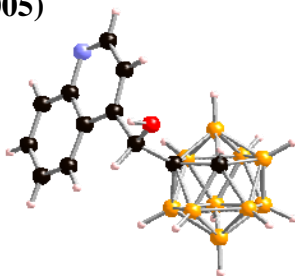
$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(DHA)$
O101-H101...N101	0.84	2.13	2.600(4)	115.5
O201-H201...N201	0.84	2.11	2.611(5)	117.9



Thermal ellipsoids drawn at the 35% probability level, the first of 2 independent molecules in the asymmetric unit shown; the second is labelled in a similar fashion.

- Alcohol 2f

Table 1. Crystal data and structure refinement details.

Identification code	2010acc0322 (CQCB2005)	
Empirical formula	$C_{12}H_{19}B_{10}NO$	
Formula weight	301.38	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$C2/c$	
Unit cell dimensions	$a = 25.8502(4)$ Å $b = 9.7968(2)$ Å $c = 12.8393(2)$ Å	
Volume	$3231.22(10)$ Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.239 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.066 mm ⁻¹	
$F(000)$	1248	
Crystal	Fragment; Colourless	
Crystal size	$0.22 \times 0.20 \times 0.18$ mm ³	
θ range for data collection	$3.16 - 25.03^\circ$	
Index ranges	$-30 \leq h \leq 30, -11 \leq k \leq 11, -14 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	15346	
Independent reflections	2848 [$R_{int} = 0.0463$]	
Completeness to $\theta = 25.03^\circ$	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9882 and 0.9855	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2848 / 0 / 218	
Goodness-of-fit on F^2	0.998	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$RI = 0.0553, wR2 = 0.1406$	
R indices (all data)	$RI = 0.0669, wR2 = 0.1516$	
Largest diff. peak and hole	0.423 and -0.327 e Å ⁻³	

Diffraction: Nonius KappaCCD area detector (ϕ scans and ω scans to fill *asymmetric unit*). **Cell determination:** DirAx (Duisenberg, A.J.M.(1992). *J. Appl. Cryst.* 25, 92-96.) **Data collection:** Collect (Collect: Data collection software, R. Hoof, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** Denzo (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307-326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** Sheldrick, G. M. SADABS - Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction - V2.10 **Structure solution:** SHELXS97 (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (1990) A46 467-473). **Structure refinement:** SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** Cameron - A Molecular Graphics Package. (D. M. Watkin, L. Pearce and C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1993).

Special details: All hydrogen atoms were placed in idealised positions and refined using a riding model.

Table 2. Atomic coordinates [$\times 10^4$], equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] and site occupancy factors. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	<i>S.o.f.</i>
O1	1387(1)	1857(2)	2083(1)	26(1)	1
N1	1049(1)	-30(2)	5598(1)	23(1)	1
C1	1383(1)	3818(2)	3148(1)	16(1)	1
C2	1864(1)	4275(2)	2469(2)	22(1)	1
C3	1096(1)	2464(2)	2805(2)	19(1)	1
C4	1045(1)	1553(2)	3756(2)	18(1)	1
C5	1412(1)	562(2)	4011(2)	21(1)	1
C6	1399(1)	-202(2)	4935(2)	22(1)	1
C7	665(1)	919(2)	5346(2)	20(1)	1
C8	287(1)	1090(2)	6051(2)	26(1)	1
C9	-109(1)	2001(2)	5838(2)	29(1)	1
C10	-149(1)	2769(2)	4903(2)	28(1)	1
C11	215(1)	2634(2)	4218(2)	22(1)	1
C12	639(1)	1720(2)	4414(2)	18(1)	1
B3	2017(1)	3665(2)	3720(2)	21(1)	1
B4	1515(1)	4324(2)	4419(2)	19(1)	1
B5	1069(1)	5238(2)	3519(2)	21(1)	1
B6	1291(1)	5154(2)	2259(2)	22(1)	1
B7	2350(1)	5074(3)	3224(2)	24(1)	1
B8	2130(1)	5158(2)	4491(2)	24(1)	1
B9	1543(1)	6137(2)	4370(2)	23(1)	1
B10	1402(1)	6653(2)	3028(2)	25(1)	1
B11	1904(1)	5995(3)	2334(2)	25(1)	1
B12	2061(1)	6603(2)	3633(2)	24(1)	1

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

O1–C3	1.392(2)	C2–B3	1.717(3)
N1–C6	1.319(3)	C3–C4	1.529(3)
N1–C7	1.372(3)	C4–C5	1.371(3)
C1–C3	1.559(3)	C4–C12	1.429(3)
C1–C2	1.658(3)	C5–C6	1.407(3)
C1–B4	1.702(3)	C7–C8	1.415(3)
C1–B5	1.705(3)	C7–C12	1.425(3)
C1–B3	1.726(3)	C8–C9	1.363(3)
C1–B6	1.735(3)	C9–C10	1.410(3)
C2–B7	1.692(3)	C10–C11	1.364(3)
C2–B11	1.699(3)	C11–C12	1.417(3)
C2–B6	1.707(3)	B3–B8	1.772(3)

B3-B7	1.782(3)	B7-B11	1.776(4)
B3-B4	1.779(3)	B7-B12	1.780(3)
B4-B5	1.779(3)	B7-B8	1.785(3)
B4-B8	1.782(3)	B8-B9	1.788(3)
B4-B9	1.780(3)	B8-B12	1.791(3)
B5-B9	1.781(3)	B9-B12	1.785(3)
B5-B10	1.784(3)	B9-B10	1.794(3)
B5-B6	1.779(3)	B10-B11	1.776(3)
B6-B10	1.775(3)	B10-B12	1.793(4)
B6-B11	1.779(3)	B11-B12	1.774(3)
C6-N1-C7	117.65(18)	N1-C7-C8	117.56(18)
C3-C1-C2	116.27(15)	N1-C7-C12	122.42(18)
C3-C1-B4	123.78(15)	C8-C7-C12	120.01(18)
C2-C1-B4	110.11(15)	C9-C8-C7	120.4(2)
C3-C1-B5	123.12(16)	C8-C9-C10	120.13(19)
C2-C1-B5	109.56(15)	C11-C10-C9	120.5(2)
B4-C1-B5	62.96(13)	C10-C11-C12	121.43(19)
C3-C1-B3	116.51(16)	C11-C12-C7	117.46(17)
C2-C1-B3	60.97(12)	C11-C12-C4	124.88(18)
B4-C1-B3	62.54(12)	C7-C12-C4	117.66(18)
B5-C1-B3	114.25(15)	C2-B3-C1	57.56(11)
C3-C1-B6	115.46(15)	C2-B3-B8	104.02(16)
C2-C1-B6	60.35(12)	C1-B3-B8	104.84(16)
B4-C1-B6	114.15(15)	C2-B3-B7	57.79(12)
B5-C1-B6	62.26(13)	C1-B3-B7	104.81(16)
B3-C1-B6	113.46(15)	B8-B3-B7	60.31(13)
C1-C2-B7	112.16(15)	C2-B3-B4	103.93(16)
C1-C2-B11	112.34(16)	C1-B3-B4	58.09(11)
B7-C2-B11	63.18(14)	B8-B3-B4	60.23(12)
C1-C2-B6	62.08(12)	B7-B3-B4	108.01(16)
B7-C2-B6	115.67(17)	C1-B4-B5	58.59(12)
B11-C2-B6	62.98(14)	C1-B4-B3	59.37(12)
C1-C2-B3	61.47(12)	B5-B4-B3	108.11(15)
B7-C2-B3	63.03(13)	C1-B4-B8	105.40(15)
B11-C2-B3	115.46(16)	B5-B4-B8	108.20(16)
B6-C2-B3	115.36(15)	B3-B4-B8	59.69(13)
O1-C3-C4	112.49(16)	C1-B4-B9	105.17(15)
O1-C3-C1	106.00(15)	B5-B4-B9	60.05(13)
C4-C3-C1	110.61(15)	B3-B4-B9	108.00(16)
C5-C4-C12	118.29(18)	B8-B4-B9	60.25(13)
C5-C4-C3	119.04(17)	C1-B5-B4	58.45(12)
C12-C4-C3	122.63(17)	C1-B5-B9	105.01(16)
C4-C5-C6	119.78(19)	B4-B5-B9	59.99(13)
N1-C6-C5	124.00(19)	C1-B5-B10	105.78(15)

B4-B5-B10	108.55(16)	B12-B9-B4	108.06(16)
B9-B5-B10	60.44(13)	B5-B9-B8	107.88(16)
C1-B5-B6	59.71(12)	B12-B9-B8	60.17(13)
B4-B5-B6	108.39(16)	B4-B9-B8	59.93(13)
B9-B5-B6	108.13(16)	B5-B9-B10	59.87(13)
B10-B5-B6	59.77(13)	B12-B9-B10	60.14(13)
C2-B6-C1	57.57(12)	B4-B9-B10	108.06(16)
C2-B6-B10	104.28(16)	B8-B9-B10	108.30(16)
C1-B6-B10	104.87(16)	B11-B10-B6	60.14(13)
C2-B6-B11	58.30(13)	B11-B10-B5	107.70(17)
C1-B6-B11	105.00(16)	B6-B10-B5	59.96(13)
B10-B6-B11	59.94(13)	B11-B10-B9	107.35(17)
C2-B6-B5	104.01(16)	B6-B10-B9	107.69(16)
C1-B6-B5	58.03(12)	B5-B10-B9	59.69(13)
B10-B6-B5	60.26(13)	B11-B10-B12	59.63(13)
B11-B6-B5	107.78(16)	B6-B10-B12	107.72(17)
C2-B7-B11	58.61(13)	B5-B10-B12	107.34(17)
C2-B7-B12	104.40(17)	B9-B10-B12	59.65(13)
B11-B7-B12	59.87(14)	C2-B11-B12	104.32(17)
C2-B7-B3	59.19(12)	C2-B11-B7	58.21(13)
B11-B7-B3	108.54(16)	B12-B11-B7	60.16(14)
B12-B7-B3	108.08(16)	C2-B11-B10	104.59(16)
C2-B7-B8	104.53(16)	B12-B11-B10	60.69(14)
B11-B7-B8	108.19(17)	B7-B11-B10	108.71(17)
B12-B7-B8	60.30(13)	C2-B11-B6	58.72(13)
B3-B7-B8	59.58(13)	B12-B11-B6	108.39(16)
B3-B8-B4	60.08(12)	B7-B11-B6	108.03(16)
B3-B8-B7	60.11(13)	B10-B11-B6	59.92(13)
B4-B8-B7	107.75(16)	B11-B12-B7	59.97(14)
B3-B8-B9	107.97(16)	B11-B12-B9	107.83(17)
B4-B8-B9	59.82(13)	B7-B12-B9	107.84(16)
B7-B8-B9	107.45(17)	B11-B12-B8	108.05(17)
B3-B8-B12	108.02(16)	B7-B12-B8	60.01(13)
B4-B8-B12	107.70(17)	B9-B12-B8	60.00(13)
B7-B8-B12	59.69(13)	B11-B12-B10	59.69(14)
B9-B8-B12	59.83(13)	B7-B12-B10	107.77(17)
B5-B9-B12	107.87(16)	B9-B12-B10	60.20(13)
B5-B9-B4	59.96(12)	B8-B12-B10	108.21(16)

Table 4. Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
O1	30(1)	27(1)	22(1)	-9(1)	8(1)	-6(1)
N1	23(1)	21(1)	24(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
C1	17(1)	19(1)	14(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C2	22(1)	26(1)	20(1)	-4(1)	7(1)	-6(1)
C3	19(1)	20(1)	18(1)	-4(1)	3(1)	-2(1)
C4	19(1)	17(1)	17(1)	-4(1)	0(1)	-5(1)
C5	21(1)	18(1)	24(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
C6	20(1)	16(1)	31(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C7	21(1)	19(1)	21(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
C8	31(1)	27(1)	21(1)	3(1)	7(1)	-4(1)
C9	26(1)	32(1)	32(1)	1(1)	13(1)	1(1)
C10	21(1)	27(1)	37(1)	1(1)	8(1)	4(1)
C11	21(1)	22(1)	24(1)	4(1)	2(1)	-2(1)
C12	18(1)	18(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	-4(1)
B3	17(1)	24(1)	21(1)	-2(1)	1(1)	-3(1)
B4	24(1)	18(1)	15(1)	-2(1)	2(1)	-4(1)
B5	21(1)	18(1)	23(1)	0(1)	6(1)	0(1)
B6	23(1)	23(1)	19(1)	4(1)	3(1)	-3(1)
B7	22(1)	26(1)	25(1)	-4(1)	7(1)	-7(1)
B8	23(1)	25(1)	23(1)	-3(1)	2(1)	-7(1)
B9	29(1)	19(1)	22(1)	-4(1)	7(1)	-6(1)
B10	30(1)	20(1)	27(1)	2(1)	5(1)	-2(1)
B11	31(1)	25(1)	21(1)	-1(1)	6(1)	-9(1)
B12	29(1)	24(1)	20(1)	-4(1)	6(1)	-6(1)

Table 5. Hydrogen coordinates [$\times 10^4$] and isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$].

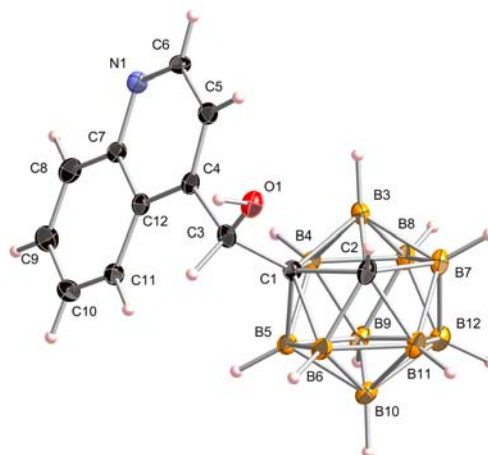
Atom	x	y	z	U_{eq}	<i>S.o.f.</i>
H1	1198	1314	1704	39	1
H2	1971	3621	1810	26	1
H3	740	2684	2454	22	1
H5	1674	392	3565	25	1
H6	1657	-883	5092	27	1
H8	309	566	6677	31	1
H9	-359	2119	6319	35	1
H10	-431	3385	4750	33	1
H11	183	3165	3594	27	1
H3A	2215	2670	3927	25	1
H4	1382	3764	5102	23	1

H5A	644	5278	3611	25	1
H6A	1019	5121	1518	26	1
H7	2773	5006	3110	29	1
H8A	2407	5160	5227	28	1
H9A	1433	6787	5029	28	1
H10A	1199	7636	2800	30	1
H11A	2035	6535	1640	30	1
H12	2294	7557	3806	29	1

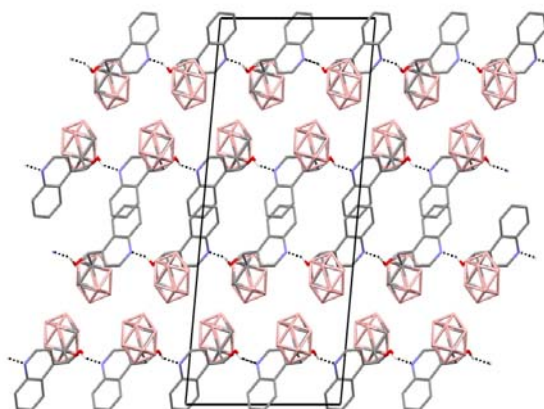
Table 6. Hydrogen bonds [\AA and $^\circ$].

$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(DHA)$
$O1-H1\cdots N1^i$	0.84	1.90	2.689(2)	155.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
(i) $x, -y, z-1/2$



Thermal ellipsoids drawn at the 35% probability level



Packing diagram viewed down the b -axis showing hydrogen bonded chains