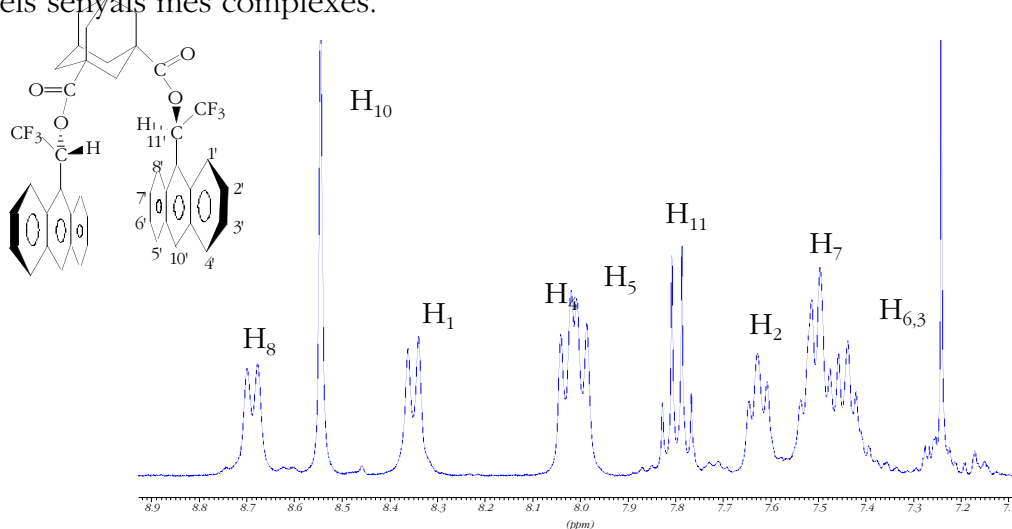
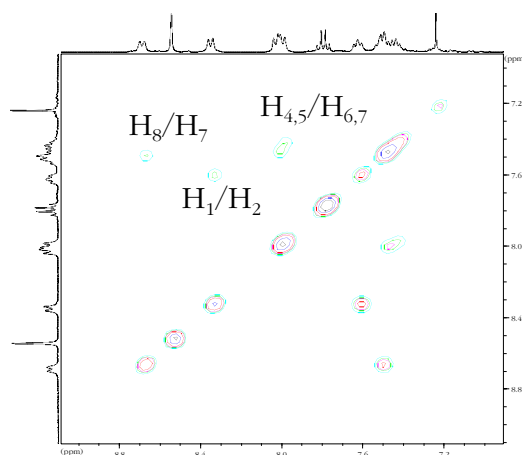


### 13.2.1 Assignació de l'espectre de protó

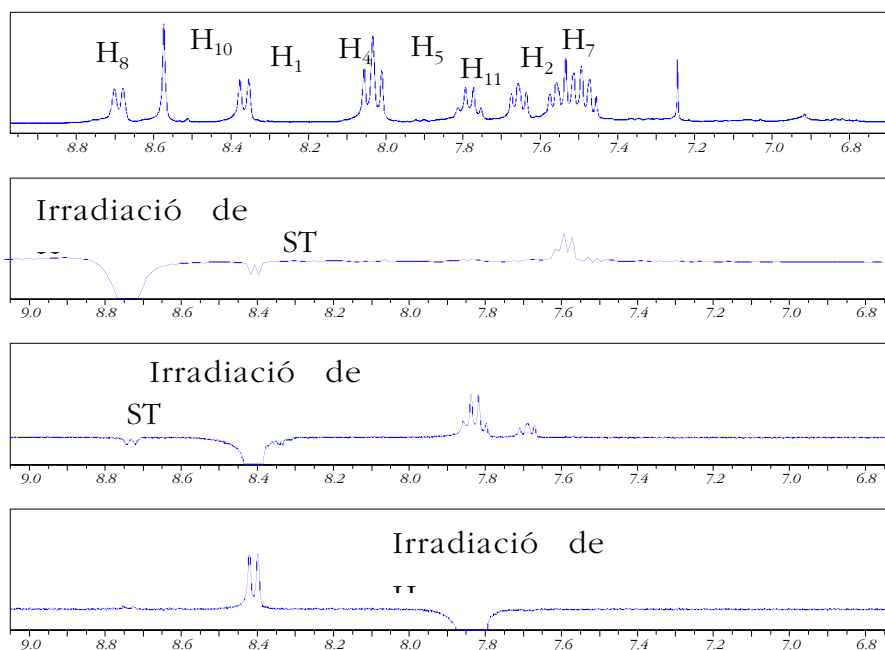
L'assignació de l'espectre de protó del compost **19** (Espectre 13-1) es va realitzar amb l'ajut de l'experiment COSY (Espectre 13-2) després que la integració i la multiplicitat dels senyals ens permetés assignar els protons H<sub>1</sub>, H<sub>8</sub> i H<sub>10</sub>. El H<sub>10</sub> no rep acoblament de cap altre protó i per això apareix com un singlet. Els H<sub>1</sub> i H<sub>8</sub> són senyals de camps baixos per l'anisotropia que reben del grup èster, a més a més apareixen com doblets degut a l'acoblament d'un únic protó veí. Per a l'assignació de la resta de protons, s'ha acudit a l'experiment COSY on s'observen bé els acoblaments dels senyals més complexes.



**Espectre 13-1** Ampliació de la part aromàtica de l'espectre de protó del (*R,R*)-1,3-adamantandicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **19** adquirit en cloroform deuterat.



**Espectre 13-2** Ampliació de la part aromàtica de l'espectre COSY del (*R,R*)-1,3-adamantandicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **19**.



**Espectre 13-3** Efectes nOe per irradiació selectiva de diferents freqüències a 250 K del (*R,R*)-1,3-adamantandicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **19**.

En les següents Taula 13-1 i Taula 13-2 es recullen els desplaçaments químics dels protons del compost **19** i les constants d'acoblament.

**Taula 13-1** Assignació de l'espectre de protó en CDCl<sub>3</sub> del (*R,R*)-1,3-adamantandicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **19**.

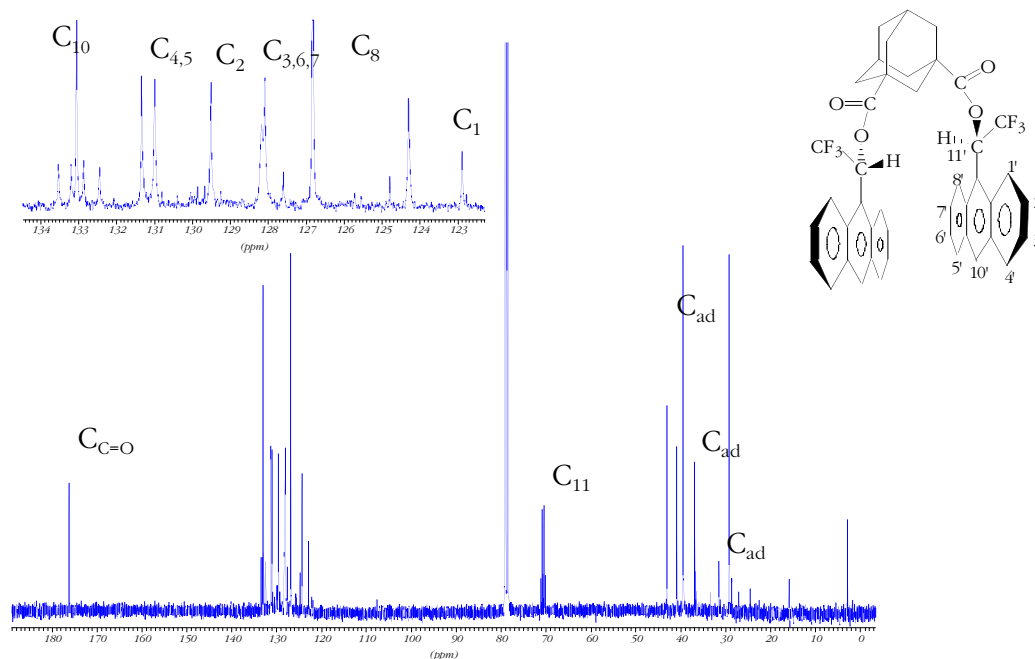
Protó	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>4,5</sub>	H <sub>3,6,7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>11</sub>	H <sub>ad</sub>	H <sub>ad</sub>	H <sub>ad</sub>
δ (ppm)	8.35	7.62	8.00	7.49	8.69	8.54	7.79	2.16	1.88	1.67
Multipl.	d	dd	dd	m	d	s	q	s	m	s

**Taula 13-2** Constants d'acoblament entre els protons del compost **19**.

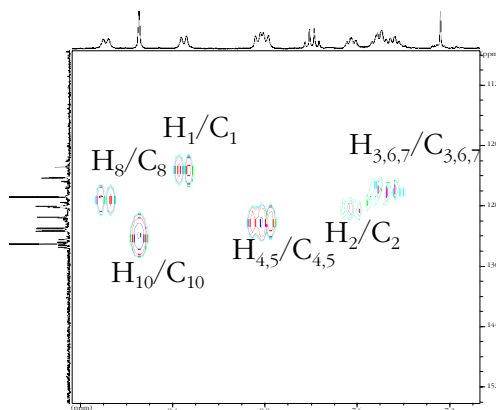
J (Hz)	H <sub>2</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>3,6</sub>	CF <sub>3</sub>
H <sub>1</sub>	8.90	–		
H <sub>8</sub>	–	9.21		
H <sub>4,5</sub>			8.58	
H <sub>11</sub>				7.95

### 13.2.2 Assignació de l'espectre de carboni

L'espectre de carboni és força complex degut al tamany de la molècula **19**. L'assignació dels senyals de carboni es va realitzar amb l'ajut dels experiments de correlació protó-carboni a un enllaç HMQC (Espectre 13-5) i a dos enllaços HMBC. El senyal del C=O i el del grup CF<sub>3</sub> es van assignar fàcilment pel seu desplaçament.



**Espectre 13-4** Espectre de carboni en CDCl<sub>3</sub> del (*R,R*)-1,3-adamantandicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **19**.



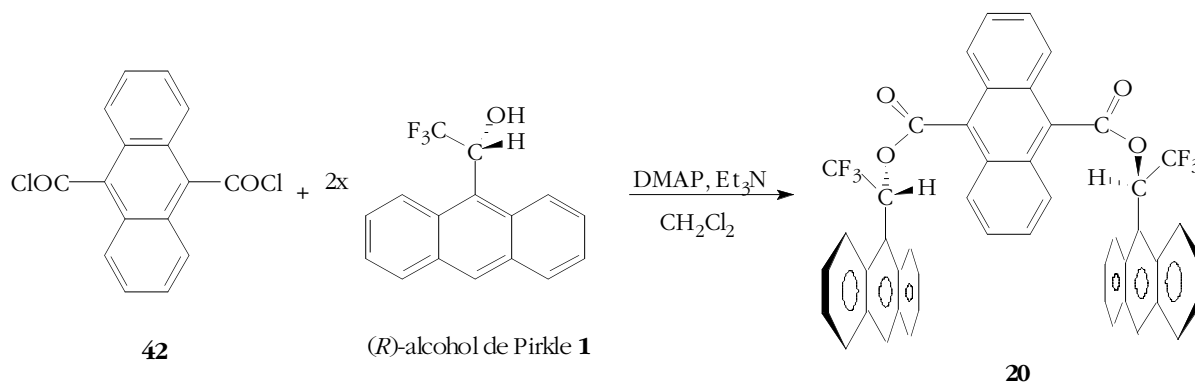
**Espectre 13-5** Ampliació de la part aromàtica de l'experiment HMQC del (*R,R*)-1,3-adamantandicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **19**.

**Taula 13-3** Desplaçaments dels senyals de carboni del (*R,R*)-1,3-adamantandicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **19**.

	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>4,5</sub></b>	<b>C<sub>3, 6, 7</sub></b>	<b>C<sub>8</sub></b>	<b>C<sub>10</sub></b>	<b>C<sub>11</sub></b>	<b>C<sub>ad</sub></b>	<b>C<sub>ad</sub></b>	<b>C<sub>ad</sub></b>	<b>C=O</b>
$\delta$	122.89	129.51	131.32	128.17	126.83	133.05	70.62	29.26	39.43	36.83	176.27
<b>(ppm)</b>			130.99	128.09				40.92	39.40		

### 13.3 Síntesi del (*R,R*)-9,10-antracendicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **20**

Simultàniament a la síntesi de l'anterior dicarboxilat **19**, es va realitzar la del (*R,R*)-9,10-antracendicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **20**. En aquest cas es volia incrementar la part aromàtica del compost per tal d'augmentar les interaccions  $\pi$ - $\pi$  *stacking*. Es va pensar que aquest augment d'interaccions contrapesaria la pèrdua del punt d'ancoratge del grup alcohol. Així doncs, es va sintetitzar el dièster d'antracè mitjançant la mateixa via sintètica utilitzada per sintetitzar l'èster de l'adamantà. El 9,10-antracendioic és un producte assequible comercialment, però per tal d'obtenir l'èster és necessari transformar el diàcid en clorur d'àcid amb clorur de tionil. Seguidament, en presència de DMAP i trietilamina en el si de clorur de metilè es fa reaccionar el diclorur d'àcid amb el (*R*)-alcohol de Pirkle **1** de forma que s'obté el compost **20** desitjat.



Esquema 13-2

### 13.4 Estudi espectral del (*R,R*)-9,10-antracendicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **20**

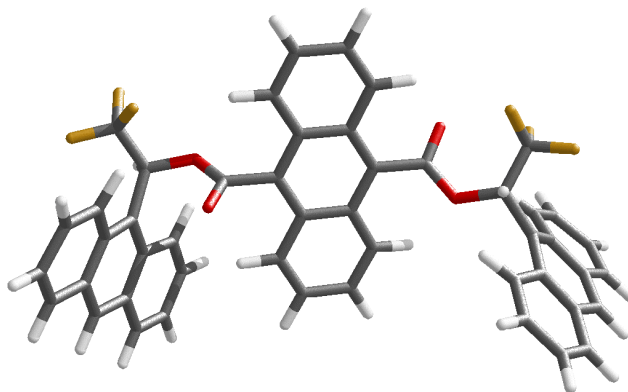
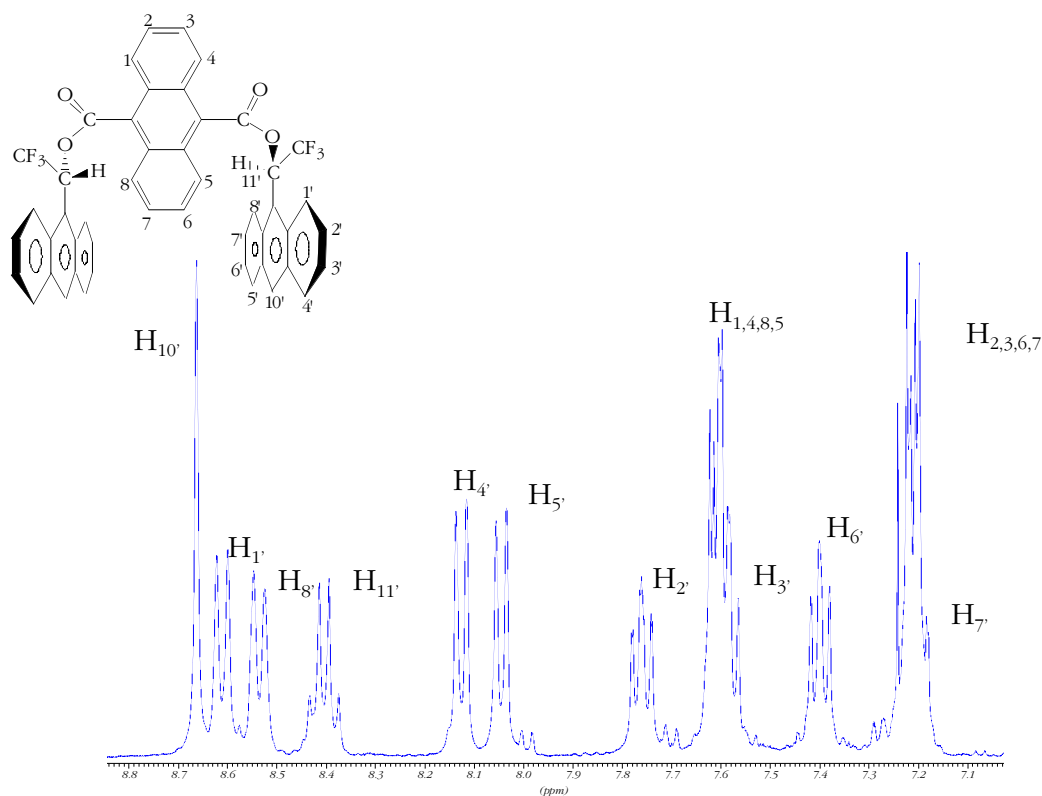


Figura 13-6

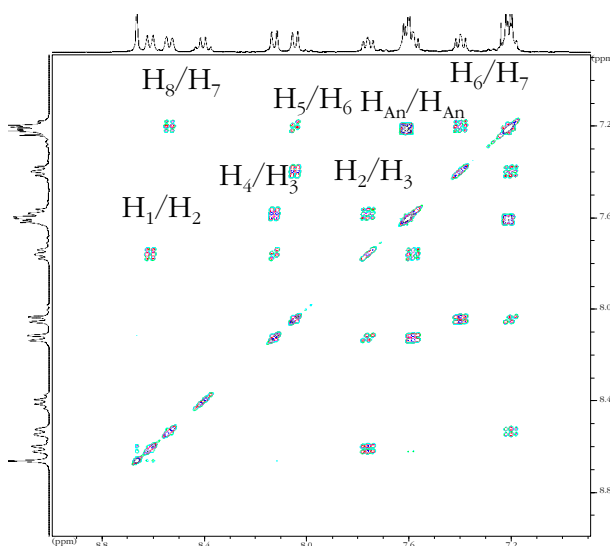
#### 13.4.1 Assignació de l'espectre de protó

L'espectre de protó del (*R,R*)-9,10-antracendicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **20** ha estat resolt amb l'ajut de l'espectre COSY.

El protó  $H_{10'}$  que prové de l'antracè de l'alcohol de Pirkle **1** és fàcilment identificable donat que és un singlet que ressona a camps baixos. L' $H_{11'}$  apareix en forma de quartet per l'acoblament amb el grup trifluoro i ens permet assignar-lo de forma senzilla. Amb l'ajut de la irradiació del senyal  $H_{11'}$ , s'ha pogut assignar els protons  $H_1$  i  $H_8$  que són els senyals que ressonen a camps semblants als del  $H_{10'}$  i apareixen com doblets. Els protons  $H_4$  i  $H_5$  apareixen com doblets a camps intermedis i s'han pogut identificar amb l'ajut de l'efecte nOe que pateixen en irradiar el protó  $H_{10'}$ . Els senyals de protó que pertanyen a l'antracè central es mostren com dos multiplets. Un apareix a camps més baixos i pertanyen als protons que reben més anisotropia del grup èster  $H_{1,4,5,8}$  i el multiplet de camps més alts correspon als protons  $H_{2,3,6,7}$ .



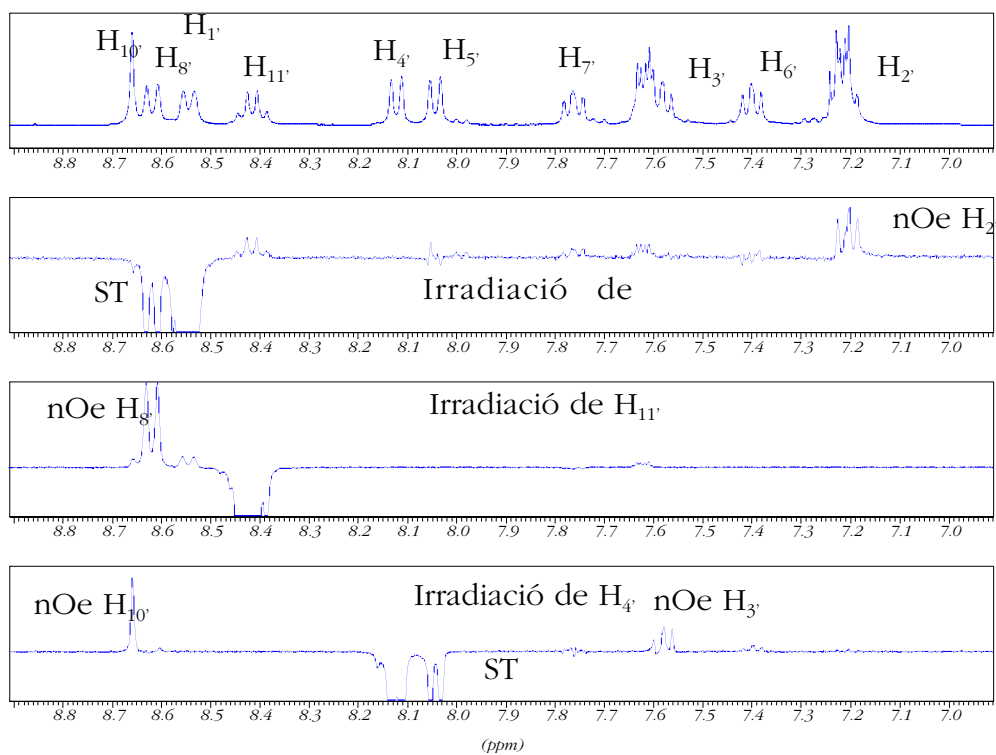
**Espectre 13-6** Ampliació de l'espectre de  $^1\text{H}$  RMN del (*R,R*)-9,10-antracendicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **20** en acetona deuterada adquirida a 243K.



**Espectre 13-7** Espectre COSY del 9,10-antracendicarboxilat del (*R,R*)-9,10-antracendicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **20**.

**Taula 13-4** Assignació dels senyals de protó del 9,10-antracendicarboxilat del (*R,R*)-9,10-antracendicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **20**.

Protó	H <sub>1'</sub>	H <sub>2'</sub>	H <sub>3'</sub>	H <sub>4'</sub>	H <sub>5'</sub>	H <sub>6'</sub>	H <sub>7'</sub>	H <sub>8'</sub>	H <sub>10'</sub>	H <sub>11'</sub>	H <sub>1,4,5,</sub> 8	H <sub>2,3,6,</sub> 7
δ	8.6	8.7	7.5	8.1	8.0	7.4	7.1	8.5	8.6	8.4	7.60	7.22
(ppm)	2	8	6	4	6	2	8	3	9	1		
Multipl	d	dd	dd	d	d	dd	dd	d	s	q	m	m

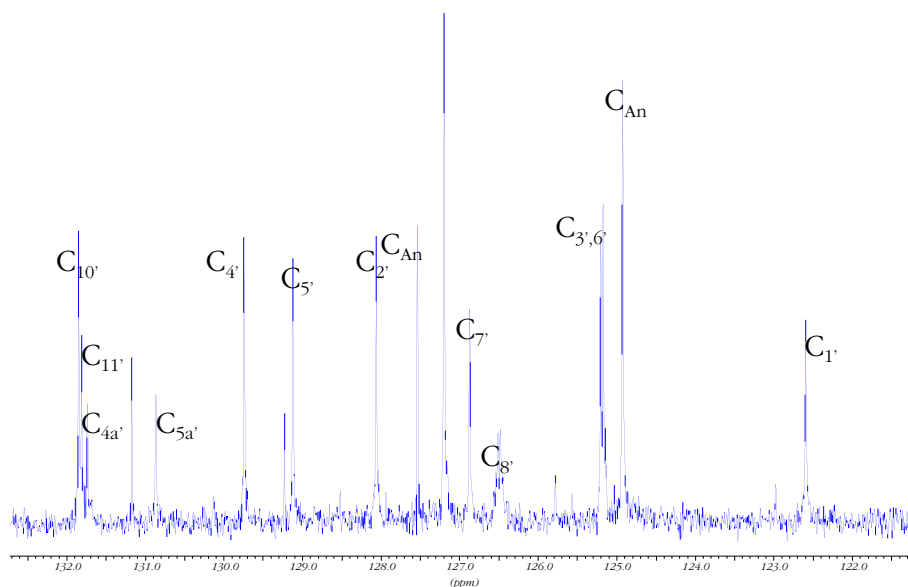


**Espectre 13-8** Adquisició de l'efecte nOe de diverses irradiacions de l'espectre de protó del (*R,R*)-9,10-antracendicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **20** enregistrat a 243 K.

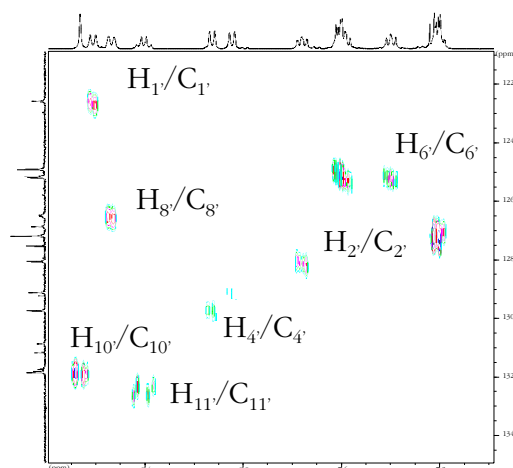


### 13.4.2 Assignació de l'espectre de carboni

L'espectre de carboni s'ha resolt amb l'ajut de les seqüències de correlació HMQC (Espectre 13-10).



**Espectre 13-9** Espectre de carboni del (*R,R*)-9,10-antracendicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **20** en acetona deuterada adquirit a 243 K.



**Espectre 13-10** Espectre de correlació protó carboni a 1 enllaç, HMQC del (*R,R*)-9,10-antracendicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **20**.

**Taula 13-5** Assignació dels senyals de carboni del (*R,R*)-9,10-antracendicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **20**.

<b>Carboni</b>	<b>C<sub>1</sub>'</b>	<b>C<sub>2</sub>'</b>	<b>C<sub>3,6</sub>'</b>	<b>C<sub>4</sub>'</b>	<b>C<sub>5</sub>'</b>	<b>C<sub>7</sub>'</b>	<b>C<sub>8</sub>'</b>	<b>C<sub>11</sub>'</b>	<b>C<sub>4a</sub>'</b>	<b>C<sub>5a</sub>'</b>
<b>δ(ppm)</b>	122.59	128.06	125.16 125.20	129.74	129.12	126.87	126.50	131.81	131.74	130.86

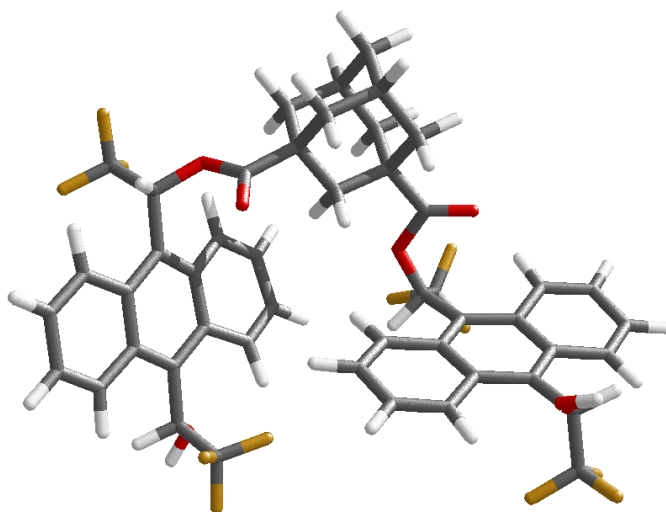
<b>Carboni</b>	<b>C<sub>An</sub></b>	<b>C<sub>An</sub></b>	<b>C<sub>An</sub></b>
<b>δ(ppm)</b>	127.53	127.20	124.92

### 13.5 Estudi de l'1,3-adamantandicarboxilat de $\alpha,\alpha'$ -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **21**.

L'objectiu a aconseguir és obtenir un producte que sigui cíclic i que delimiti una cavitat quiral que actuï com a diferenciador enantiòmers d'una mescla racèmica. Malgrat que aquesta cavitat perd el protó del grup alcohol com a punt d'ancoratge, per altra banda guanya un efecte de *host-guest*.

Després d'optimitzar les reaccions d'esterificació entre un diàcid i l'alcohol de Pirkle **1**, ens disposem a estudiar, la mateixa reacció entre un diàcid i dos dialcohols **11**, per arribar a obtenir finalment la cavitat quiral objectiu d'aquesta tesi.

Així doncs, en observar els bons resultats obtinguts de l'alcohol  $\alpha,\alpha'$ -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **11** com agent de solvatació es va pensar en sintetitzar aquest compost **21**:

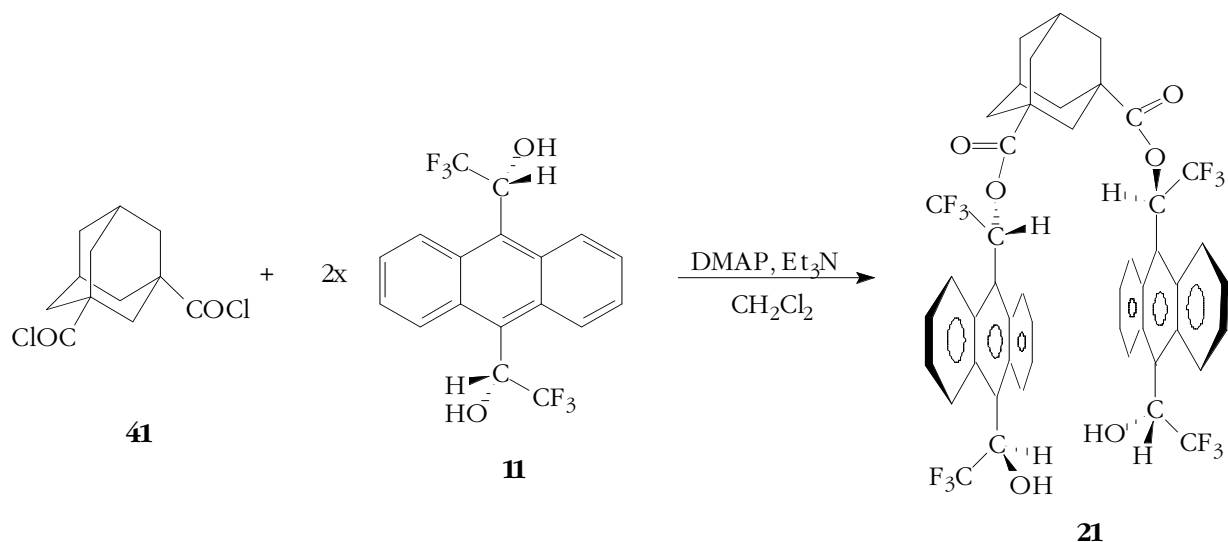


**Figura 13-7**

Prèviament Itziar Maestre en el seu treball de recerca ha realitzat uns càlculs per mecànica molecular, per tal d'observar la conformació més estable de la molècula **21**. A partir d'aquesta conformació es va veure que la ciclació d'aquest compost era possible ja que els dos grups alcohol estaven orientats de forma favorable. Tot i així, a temperatura ambient, aquesta molècula té prou energia com per que giri algun dels seus enllaços.

Així doncs, ens vam disposar a sintetitzar el compost 1,3-adamantandicarboxilat de  $\alpha,\alpha'$ -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **21** per la mateixa via sintètica utilitzada pels èsters anteriors **19** i **20**. En primer lloc es va obtenir el diclorur d'àcid d'adamantà

a partir del diàcid d'adamantà **27** i clorur de tionil. Posteriorment, la reacció del diclorur d'àcid **41** i l'alcohol  $\alpha,\alpha'$ -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **11** en el si de clorur de metilè i en presència de DMAP i trietilamina dóna lloc al producte desitjat **21**, malgrat que el rendiment és sensiblement inferior a l'obtingut per l'1,3-adamantandicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **19**.



**Esquema 13-3** Ruta sintètica seguida per l'obtenció de l'1,3-adamantandicarboxilat de  $\alpha,\alpha'$ -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **21**.

Una altra via sintètica<sup>6</sup> que s'ha començat a realitzar ha estat mitjançant l'àcid 1,3-adamantandioic **27**, l'alcohol **11** i com agent deshidratant la diciclohexilcarbodiimida (DCC) en presència de DMAP com a catalitzador. Aquesta via és més senzilla de realitzar però malauradament, de moment s'obté el producte **21** amb rendiments inferiors.

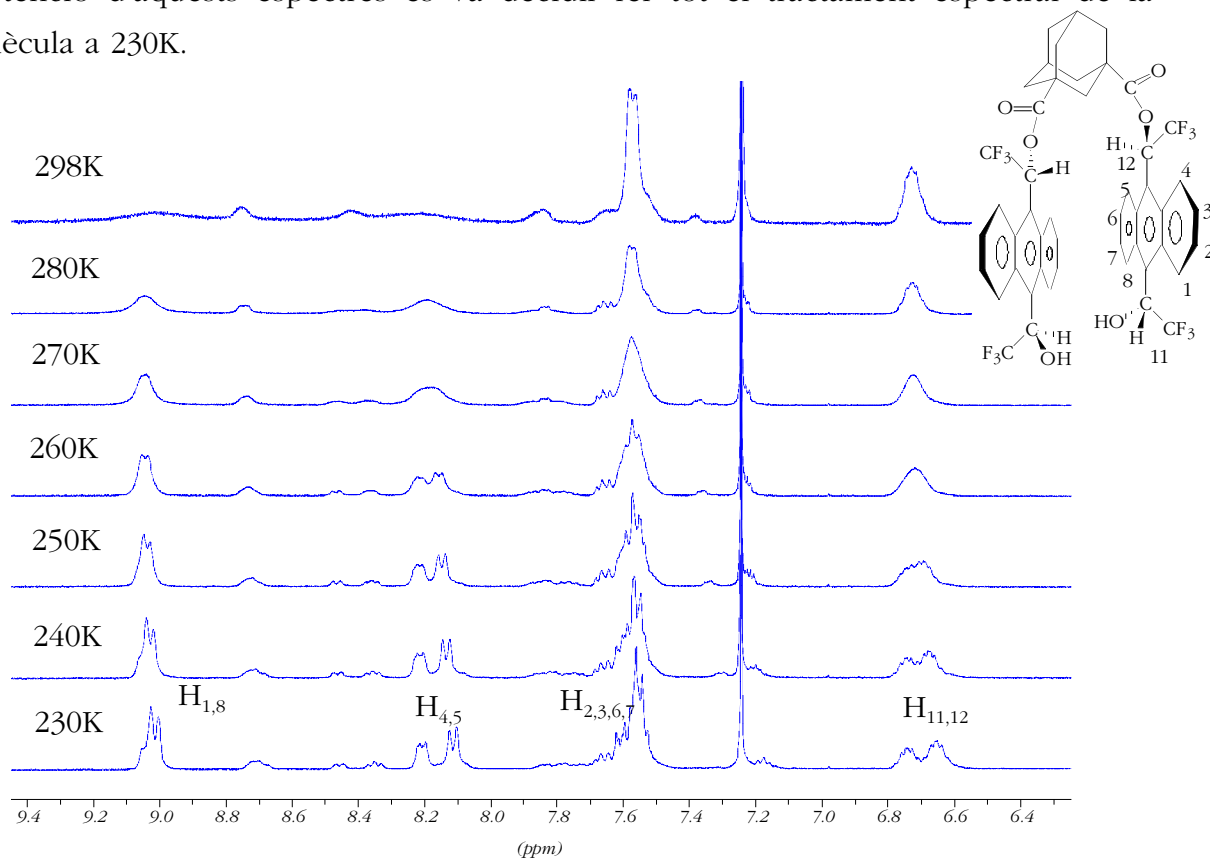
S'ha considerat interessant realitzar l'estudi espectral i estructural del derivat **21** per tal simplificar els estudis de les posteriors molècules cícliques que seran més complexes.

<sup>6</sup> Hassner, A.; Alexanian, V. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 46, 4475.

### 13.6 Estudi espectral de l'1,3-adamantandicarboxilat de $\alpha,\alpha'$ -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **21**

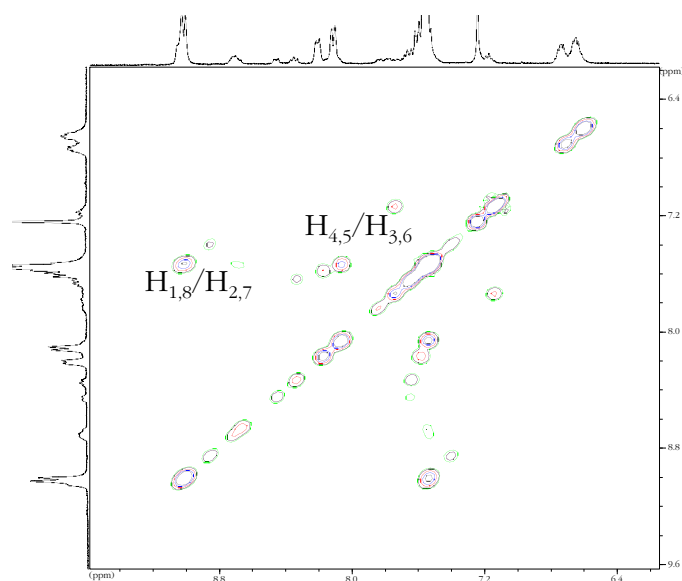
#### 13.6.1 Assignació de l'espectre de protó

En el primer espectre que es va adquirir a temperatura ambient es va observar l'existència de molts senyals amples que dificultaven molt l'assignació dels senyals de protó. Aquests senyals amples corresponien a protons amb un entorn variable, és a dir, estaven influenciats per diversos girs d'enllaços de la molècula. Per aquest motiu es va decidir enregistrar els espectres a baixes temperatures. Com es pot veure en l'Espectre 13-11 en disminuir la temperatura de l'experiment fins a 230K s'observa que senyals que eren bandes amples difícils d'assignar esdevenen multiplets definits. Amb l'obtenció d'aquests espectres es va decidir fer tot el tractament espectral de la molècula a 230K.



**Espectre 13-11** Espectres de protó de l'1,3-adamantandicarboxilat de  $\alpha,\alpha'$ -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **21** adquirits disminuint la temperatura.

En aquesta sèrie comparativa d'espectres on es disminueix la temperatura es pot observar l'aparició de diferents confòrmers resultants d'aturar diversos girs de la molècula.



**Espectre 13-12** Ampliació de la part aromàtica de l'experiment COSY de l'1,3-adamantandicarboxilat de  $\alpha,\alpha'$ -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **21** adquirit a 230K.

**Taula 13-6** Assignació dels senyals de l'espectre de protó de l'1,3-adamantandicarboxilat de  $\alpha,\alpha'$ -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **21** adquirit a 230K.

Protó	H <sub>1,8</sub>	H <sub>4,5</sub>	H <sub>2,3,6,7</sub>	H <sub>11,12</sub>	H <sub>OH</sub>	H <sub>ad</sub>
$\delta$ (ppm)	9.02	8.20 8.11	7.55	6.74 6.65	3.44 3.36	1.18 2.12
Multipl.	m	Dos doblets	m	Dos quartets	Dos singlets	m

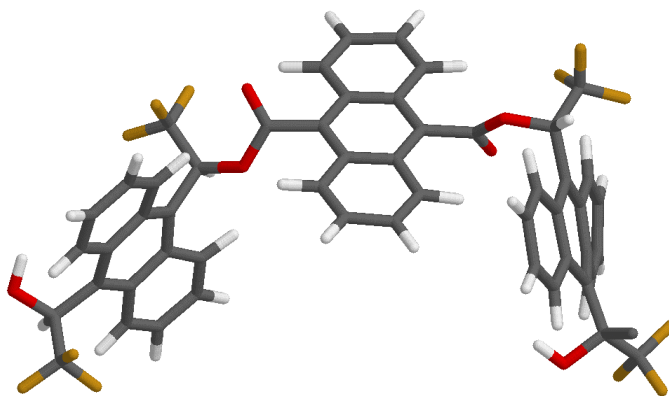
### 13.6.2 Assignació de l'espectre de carboni

L'assignació de l'espectre de carboni no s'ha dut a terme degut a la impossibilitat d'obtenir el compost **21** prou pur per poder adquirir un espectre de carboni de bona qualitat.

### 13.7 Estudi del 9,10-antracendicarboxilat de $\alpha,\alpha'$ -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **22**

De forma paral·lela, es va estudiar la síntesi del 9,10-antracendicarboxilat de  $\alpha,\alpha'$ -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **22**. L'objectiu a aconseguir és obtenir un producte amb una cavitat que estigui delimitada per quatre anells antracènics. S'intenta que la superfície aromàtica sigui màxima per tal que la cavitat que delimita actuï com a diferenciadora dels enantiòmers d'una mescla racèmica. Malgrat que aquesta cavitat també perd el protó del grup alcohol com a punt d'ancoratge, per altra banda guanya un efecte de  $\pi$ - $\pi$  *stacking*.

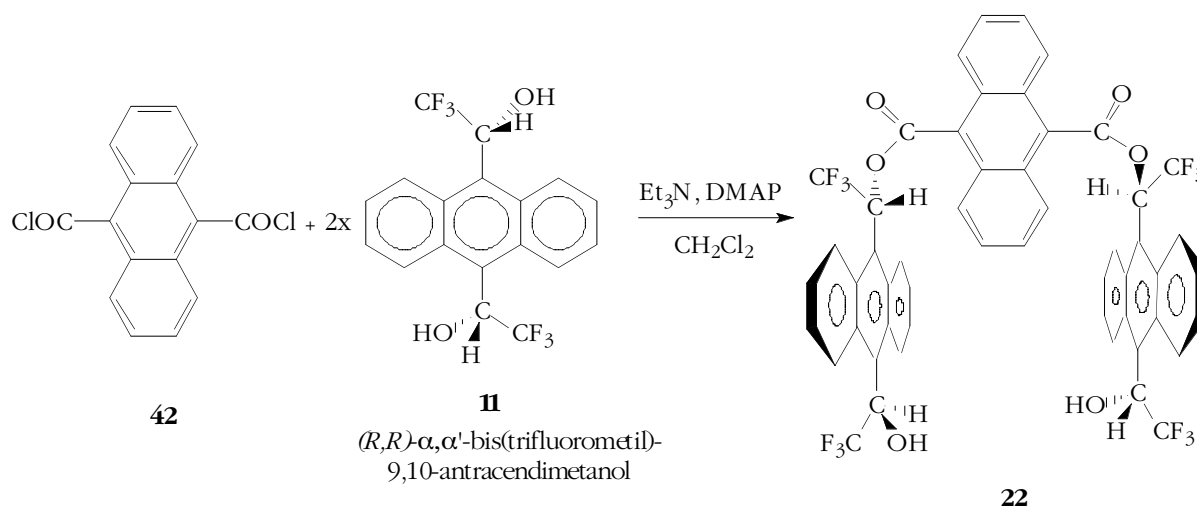
Després de sintetitzar amb èxit el compost **21** es va realitzar la síntesi del compost **22** utilitzant la mateixa via sintètica. Es va realitzar l'esterificació entre el diclorur d'àcid del 9,10-antracenoic i l'alcohol  $\alpha,\alpha'$ -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **11**.



**Figura 13-8**

Anàlogament al compost **21**, Itziar Maestre va realitzar els càlculs per mecànica molecular, per tal d'observar la conformació més estable de la molècula **22**. En aquest cas els resultats obtinguts van donar una conformació de mínima energia on els substituents alcohol no quedaven en una orientació favorable per a la ciclació del compost. Tot i així, ens vam disposar a sintetitzar el compost 9,10-antracendicarboxilat de  $\alpha,\alpha'$ -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **22** per la mateixa via sintètica utilitzada pels compostos anteriors. En primer lloc es va obtenir el diclorur d'àcid d'antracè a partir del diàcid 9,10-antracenoic **28** i clorur de tionil. Posteriorment, la reacció del diclorur d'àcid i l'alcohol  $\alpha,\alpha'$ -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **11** en el si de clorur de metilè i en presència de DMAP i trietilamina dona lloc al

producte desitjat **22**. Malauradament, el rendiment obtingut pel producte **22** és sensiblement inferior a l'obtingut pel 9,10-antracendicarboxilat de 1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **20**.



**Esquema 13-4** Ruta sintètica seguida per l'obtenció del 9,10-antracendicarboxilat de  $\alpha, \alpha'$ -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **22**

En les successives reaccions realitzades per sintetitzar la molècula **22** es va observar que el rendiment de cada una de les reaccions variava considerablement. Es van fer diverses proves mantenint condicions externes com ara llum o temperatura constants i es va observar que aquest compost patia una certa degradació amb la llum. En la bibliografia està descrita<sup>7</sup> la fotodimerització d'antracens substituïts i per tant, es va atribuir la variabilitat en els rendiments obtinguts del compost **22** a aquest procés provocat per la llum. Aquest fet ha dificultat molt la purificació del compost **22** i els espectres obtinguts són de mala qualitat. És per aquest motiu que no s'ha realitzat l'estudi estructural de **22**.

De moment s'està intentant altres vies de síntesi que evitin aquesta dimerització de l'àcid 9,10-antracendioic **28**

<sup>7</sup> Bonas-Laurent, H.; Castellan, A. *et al. Chem. Soc. Rev.* **2000**, 43.



### ***13.8 Intents de ciclació del compost 21***

Fins al moment s'ha intentat l'obtenció del compost **17** per mitjà de dos mètodes. En un primer cas es va partir del diclorur d'àcid d'adamantà **41** i del derivat disubstituit de l'antracè **11** per tal d'obtenir, en presència de DCC i DMAP en una dissolució molt diluïda de clorur de metilè, el compost ciclat **17**. Es va mantenir la reacció durant 20 dies, però en cap dels controls realitzats no es va detectar el compost desitjat **17**.

Un segon mètode que es va portar a terme va ser partint del diclorur d'àcid d'adamantà **41** i del compost **21** sintetitzat anteriorment. Igual que en el mètode anterior es va fer servir DMAP i DCC en el si d'una gran quantitat de clorur de metilè.

S'ha modificat les condicions de reacció tant de temps, catalitzadors o dissolvent de tots dos mètodes però fins al moment no s'ha detectat el compost ciclat **17**.



---

## 14 Conclusions

En la present tesi s'ha avançat en el coneixement de la influència de l'estructura molecular en la capacitat d'acció com a CSA.

Es poden destacar els següents punts:

1. El compost 1-adamantil-9-antrilmetanol **7** presenta una elevada barrera de rotació en l'enllaç C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> que es pot mesurar pel mètode descrit en el nostre laboratori basat en la transferència d'efectes nOe entre diversos nuclis.
2. El comportament com a CSA del 1-adamantil-9-antrilmetanol **7** és comparable al comportament del compost *tert*-butil-9-antrilcarbinol **6** descrit anteriorment en la tesi de M. De Moragas.
3. Els compostos derivats del grup fluorè 1-(9*H*-9-fluorenil)-2,2-dimetilpropanol **14** i 1-(9*H*-9-fluorenil)-2,2,2-trifluoroetanol **15** presenten una conformació preferent que situa els tres anells coplanars i els substituents de forma perpendicular entre ells. De les tres conformacions alternades de l'enllaç C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> és la que té el grup hidroxil per sobre de l'anell de fluorè la més estable i la única que s'observa en l'espectre de protó de RMN.
4. Cap dels compostos anteriors s'ha mostrat actiu com a CSA essent possiblement l'impediment estèric el motiu més probable. Així, la presència del substituent en un costat de l'anell impedeix la formació del complex d'associació, doncs, no hi ha l'aproximació suficient entre els anells dels dos compostos.
5. Tot i que hem disposat del 2,2,2-trifluoro-1-(5-naftaceni)etanol **16**, aquest s'ha mostrat molt inestable en condicions del laboratori de tal forma que descomposa després d'unes hores de la seva síntesi.
6. Els diesters derivats de l'àcid adamantandioic **27** i antracendioic **28** del  $\alpha,\alpha'$ -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol es presenten com les primeres aproximacions a la preparació de "cavitats quirals" antracenderivades. Són doncs, un bon punt de partida per la seva ciclació en la preparació de compostos cíclics en relació molar 2:2.

Els estudis realitzats de molècules més rígides com l'1-adamantil-(9-antril)metanol **7** permeten arribar a les següents conclusions:

Un augment del tamany del substituent del carboni quirals  $C_{11}$  de la molècula **7** provoca un augment considerable en l'energia de rotació de l'enllaç  $C_9-C_{11}$ .

Aquesta rigidesa del compost **7** provoca que les conformacions relatives dels complexos formats quan actua de CSA, siguin de vida prou llarga, fet que permet diferenciar els enantiòmers.

El gran volum de l'adamantà impedeix que l'alcohol i els enantiòmers del solut estiguin gaire propers, això implica que les interaccions solvatants siguin febles.

Els estudis realitzats sobre els derivats del grup fluorè **14** i **15** indiquen:

La solvatació no depèn només del factor de rigidesa del  $C_{11}$ , ni de l'acidesa del  $H_{11}$  sinó que també depèn en gran mesura del factor estèric. O sigui de la capacitat que tenen el solut i el CSA per apropar-se per tal de poder crear totes i cada una de les interaccions proposades en el model d'enantiodiferenciació dels alcohols.

En l'estudi de molècules amb major superfície aromàtica, s'ha dut a terme la síntesi de l'alcohol 2,2,2-trifluoro-1(5-naftaceni)metanol **16**. Malauradament aquest compost no és suficientment estable per realitzar l'estudi estructural i d'enantiodiferenciació per RMN que es tenia per objectiu.

S'ha realitzat els primers estudis previs per l'obtenció de molècules amb cavitats "quirals" que puguin diferenciar enantiòmers formant complexos *host-guest*. Aquests estudis han donat lloc a aquestes conclusions:

S'ha obtingut i estudiat els precursors de dues macromolècules cícliques **17** i **18**.

La ciclació de les molècules **21** i **22** aportarà un tamany de cavitat adequat per la inclusió de molècules orgàniques quirals petites **17** i **18**.

**Part experimental**



## 15 Preparació dels reactius quirals de solvatació

Els espectres d'infraroig es van adquirir en un espectrofotòmetre model Nicolet 5ZDX, amb transformada de fourier.

Els espectres d'ultraviolat (UV) es van enregistrar amb un espectrofotòmetre amb detector de diodes, connectat a un ordinador Hewlett&Packard "Vectra".

Les anàlisi realitzades per cromatografia de gasos (CG) es van realitzar en un cromatògraf Hewlett&Packard, model 5890, acoblat a un integrador Hewlett&Packard 3390 A i amb una columna capil·lar *cross-linked* de dimetil silicona 12m x 0,2 mm x 0,22 µm.

En les anàlisi realitzades per cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC) es va emprar un cromatògraf de la marca Waters amb un detector, model PDA 996 (*Photo Diode Array*) acoblat a dues bombes Waters, model 510.

Les cromatografies *flash* han estat realitzades sobre gel de sílice de 230-400 mesh.

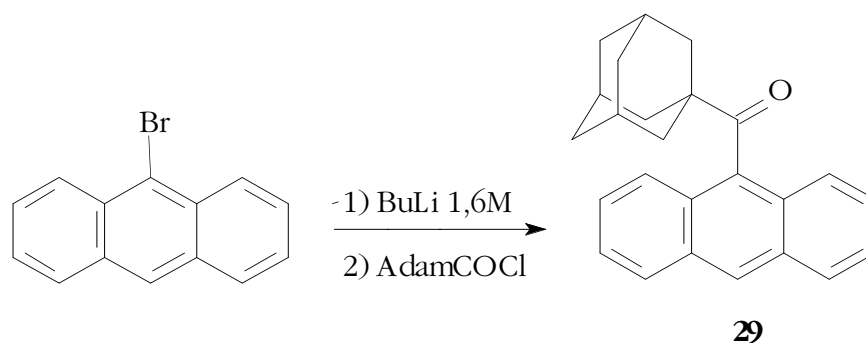
Les cromatografies de capa fina es van efectuar sobre cromatofolis Alugram Sil G/UV<sub>254</sub> de 0.25 de gruix. El revelat de les mateixes es va realitzar sota una làmpada d'ultraviolat de 254 nm.

Els punts de fusió han estat determinats en un bloc Kofler de la marca Reichert i no van ser corregits.

Els poders rotatoris es van determinar en un polarímetre Propol Automatisches model Dr. Kermchen, utilitzant una cubeta de  $5 \cdot 10^{-2}$  dm de longitud.

## 15.1 Síntesi del 1-adamantil-9-antrilmetanol 7

### 15.1.1 Síntesi del 1-adamantil-9-antrilcetona 29

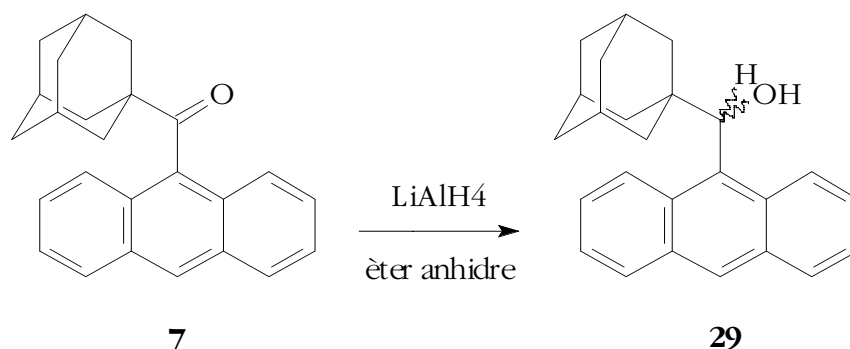


Esquema 15-1

En un matràs de fons rodó de 250 ml de capacitat, proveït d'agitació magnètica i corrent de nitrogen es dissolen 4,75 g. de Bromantracè en 90 ml d'èter anhidre. Un cop està dissolt s'afegeixen 16 ml de butil·liti 1,6M (25,6 mmol) poc a poc i es deixa a temperatura ambient durant 3 hores. Seguidament s'afegeixen 4,78 g. (25,06 mmol) de clorur d'adamantil carbonil, prèviament dissolts en 20 ml d'èter anhidre en atmosfera de N<sub>2</sub>. Un cop afegits, es deixa la reacció a temperatura ambient durant 3 hores, s'observa que la solució es torna de color groc pàl·lid. Passat aquest temps es fa un control per cromatografia de gasos observant-se la fi de la reacció.

El tractament de la reacció es realitza amb successius rentats de solució saturada de NH<sub>4</sub>Cl (2 x 50 ml), solució al 10% de NaOH (2 x 100 ml) i aigua. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent en el rotavapor. S'obtenen 5,3 g d'un sòlid groc que és purificat a través d'una cromatografia preparativa a pressió amb gel de sílice (4 cm de diàmetre i una llargada de 25 cm) i com a eluent una barreja d'hexà i clorur de metilè (9:1). La fracció majoritària que s'obté correspon a un sòlid groc identificat com 1-adamantil-9-antrilcetona **29**.



Dades físiques i espectroscòpiques de **29**:**Punt de fusió:** 167-170 °C**IR** (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2924 (s), 2903 (s), 1687 (s, C=O), 1447 (m), 1349 (w), 1265 (w), 1194 (w), 1173 (m), 1145 (m), 913 (m), 892 (m), 843 (m), 737 (s), 611 (m).**EM** (m/z) (%): 340 (M, 3), 262 (2), 235 (13), 234 (11), 205 (M-C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>, 25), 203 (15), 202 (11), 181 (14), 179 (31), 178 (26), 177 (M-C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O, 8), 176 (8), 136 (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>=Adamantà, 10), 135 (86), 97 (13), 93 (12), (12), 79 (15), 73 (100), 71 (13), 70 (10), 69 (12), 57 (20), 55 (17), 45 (35), 43 (17), 41 (18).**Anàlisi elemental** calculada per C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O: C: 88,19%, H: 7,11%; experimental: C: 87,80%, H: 6,80%.<sup>1</sup>H-RMN (veure apartat 7.2.1)<sup>13</sup>C-RMN (veure apartat 7.2.2)**15.1.2 Síntesi del 1-adamantil-9-antrilmetanol **7**: Reducció de la 1-adamantil-9-antril-cetona **29******Esquema 15-2**

En un matràs de fons rodó de 100 ml de capacitat, proveït d'atmosfera de N<sub>2</sub> i agitació magnètica, s'afegeix amb una xeringa una dissolució de 100 mg (0,29 mmol) de 1-adamantil-9-antrilcetona **29** en 15 ml d'èter anhidre. En un altre matràs de fons rodó de 100 ml de capacitat es prepara una suspensió de 18 mg d'hidrur d'alumini i liti (0,49 mmol=1,6 eq.) en 15 ml d'èter anhidre. S'afegeix la dissolució de **29** sobre la suspensió de l'hidrur.

La reacció es deixa agitant durant 1 hora a temperatura ambient i es fa un control de la reacció per cromatografia de gasos observant-se la desaparició del producte de partida **29**. S'atura la reacció i es fa el tractament del cru de la reacció afegint acetat

d'etil gota a gota i després aigua gel per tal de destruir l'excés d'hidrur que no ha reaccionat. Es fan successives extraccions amb clorur de metilè, es reuneixen les fases orgàniques, s'assequen amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda.

La purificació del 1-adamantil-9-antrilmetanol **7** es fa per recristal·lització en hexà. La reducció és quantitativa i després de la recristal·lització obtinc 70 mg de l'alcohol **7** en forma de sòlid blanc.

Dades físiques i espectroscòpiques de **7**:

**Punt de fusió:** 165-168 °C.

**IR** (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3536 (s), 3466 (m), 3051 (w), 2903 (s), 2847 (s), 1623,4 (w), 1511 (w), 1447 (m), 1349 (w), 1314 (w), 1279 (w), 1117 (w), 1061 (m), 1018 (m), 892 (m), 794 (m), 730 (m), 597 (m).

**EM** (m/z) (%): 342 (M,1), 279 (12), 235 (8), 234 (5), 222 (21), 208 (23), 207 (M+1- $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , 24), 194 (12), 191 (18), 180 (29), 179 (68), 178 (44), 177 (10), 176 (16), 167 (38), 152 (19), 151 (13), 150 (18), 149 ( $\text{C}_{11}\text{H}_{17}$ , 100), 136 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , 10), 135 (83), 129 (11), 97 (13), 93 (16), 83 (18), 79 (16), 76 (12), 73 (33), 71(29), 70 (20), 57 (41), 55 (26), 43 (29).

**Anàlisi elemental** calculada per  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}$ : C: 87,67%, H: 7,66%; experimental: C:87,37%, H: 7,49%.

**$^1\text{H}$ -RMN** (veure apartat 7.4.1)

**$^{13}\text{C}$ -RMN** (veure apartat 7.4.2)