



UAB

Universitat Autònoma de Barcelona
Departament de Química

Catalitzadors de metàtesi recuperables per formació de materials híbrids orgànico-inorgànics

Xavier Elias i Pera
Octubre de 2006



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
Escola de Postgrau
Departament de Química

**Catalitzadors de metàtesi recuperables per
formació de materials híbrids
orgànico-inorgànics.**

XAVIER ELIAS I PERA
TESI DOCTORAL
Octubre de 2006



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
Escola de Postgrau
Departament de Química

Catalitzadors de metàtesi recuperables per formació de materials híbrids orgànico-inorgànics.

Memòria presentada a l'Escola de
Postgrau de la Universitat Autònoma de
Barcelona per optar al grau de Doctor en
Química per:

Revisada per la directora

Xavier Elias i Pera

Dra. Roser Pleixats i Rovira
Catedràtica de Química Orgànica
Cerdanyola del Vallès, octubre de 2006

Humor ist, wenn man trotzdem lacht.

(Humor és riure-se'n, malgrat tot)

Otto Julius Bierbaum

C'est le temps que tu as perdu pour ta rose qui fait ta rose si importante.

De *Le Petit Prince*
Antoine de Saint-Exupéry

Índex

ÍNDEX

Índex.	III
Pròleg.	VII
1.- Introducció i precedents.	1
1.1.- Història de la metàtesi. Mecanisme.	1
1.2.- Tipus de reaccions de metàtesi.	6
1.3.- Catalitzadors de metàtesi.	10
1.4.- Recuperació del catalitzador. Precedents.	14
1.5.- Materials híbrids orgànico-inorgànics.	17
1.6.- Caracterització dels materials.	25
2.- Objectius.	31
3.- Preparació dels monòmers sililats.	35
3.1.- Preparació de N-(3-trietoxisililpropil)carbamat d'O-(3-(4-isopropoxi-3-vinilfenoxi)-propil), 8b .	37
3.2.- Preparació de N-(3-trietoxisililpropil)carbamat d'O-(3-(2-vinilfenoxi)-propil), 9a .	40
3.3.- Preparació de 1-(3-(trietoxisilil)propil)-3-(3-(2-vinilfenoxi)-propil)urea, 9b .	42
3.4.- Preparació de 1-(3-(trietoxisilil)propil)-3-(3-(4-nitro-2-vinilfenoxi)-propil)urea, 9d .	46
3.5.- Preparació de N-(3-trietoxisililpropil)carbamat d'O-(3-(2-(3-trietoxisililpropilcarbamoiloxipropoxi)-3-vinilfenoxi)propil), 10 .	48
3.6.- Intents de preparació del monòmer 11 .	49

4.- Síntesi dels materials i preparació dels catalitzadors.	53
4.1.- Introducció.	55
4.2.- Síntesi de materials a partir del carbamat 8b .	57
4.3.- Síntesi de materials a partir del carbamat 9a .	63
4.4.- Síntesi de materials a partir de la urea 9b .	67
4.5.- Síntesi de materials a partir de la urea 9d .	70
4.6.- Síntesi de materials a partir del biscarbamat 10 .	73
4.7.- Preparació dels catalitzadors.	78
5.- Assajos de catàlisi en reaccions de metàtesi.	81
5.1.- Síntesi dels substrats per a les reaccions de metàtesi.	83
5.2.- Precedents de reaccions de metàtesi sobre els substrats 42-45 amb catalitzadors suportats.	85
5.3.- Assajos de catàlisi en la metàtesi intramolecular de la <i>N,N</i> -dial·lil-4-toluensulfonamida, 42 .	89
5.3.1.- Sòlids carregats amb el catalitzador de primera generació, 3b .	89
5.3.2.- Sòlids carregats amb el catalitzador de segona generació, 6a .	91
5.4.- Assajos de catàlisi en la metàtesi intramolecular de la <i>N</i> -al·lil- <i>N</i> -(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, 43 .	98
5.5.- Assajos de catàlisi en la metàtesi intramolecular de la <i>N,N</i> -bis(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, 44 .	99
5.6.- Assajos de catàlisi en la metàtesi intramolecular de l'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, 45 .	101
5.7.- Experiments addicionals.	102
6.- Resum i conclusions.	107
7.- Descripció experimental.	113
7.1.- Preparació de <i>N</i> -(3-trietoxisililpropil)carbamat d'O-(3-vinil-4-isopropoxifenil), 8a .	117
7.2.- Preparació de <i>N</i> -(3-trietoxisililpropil)carbamat d'O-(3-((3-vinil-4-isopropoxi)fenoxi)propil), 8b .	121
7.3.- Preparació de <i>N</i> -(3-trietoxisililpropil)carbamat d'O-(3-(2-vinilfenoxi)propil), 9a .	125

7.4.- Preparació de 1-(3-(triètoxissilil)propil)-3-(3-(2-vinilfenoxi)-propil)urea, 9b .	129
7.5.- Intent de preparació de <i>N</i> -(3-(triètoxissilil)propil)carbamat d'O-(3-(4-nitro-2-vinilfenoxi)propil), 9c .	133
7.6.- Preparació de 1-(3-(4-nitro-2-vinilfenoxi)propil)-3-(3-(triètoxissilil)propil)urea, 9d .	135
7.7.- Preparació de <i>N</i> -(3-(triètoxissilil)propil)carbamat d'O-(3-(2-(3-(triètoxissilil)propil)carbamoiloxipropoxi)-6-vinilfenoxi)propil), 10 .	138
7.8.- Intents de preparació del monòmer 11 .	143
7.9.- Preparació de materials a partir de 8b .	145
7.10.-Preparació de materials a partir de 9a .	151
7.11.-Preparació de materials a partir de 9b .	155
7.12.-Preparació de materials a partir de 9d .	157
7.13.-Preparació de materials a partir de 10 .	160
7.14.-Introducció del metall en els materials.	164
7.15.-Preparació de <i>N,N</i> -dial·lil-4-toluensulfonamida, 42 .	173
7.16.-Preparació de <i>N,N</i> -bis-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, 44 , i <i>N</i> -2-metilal·lil-4-toluensulfonamida, 47 .	173
7.17.-Preparació de <i>N</i> -al·lil- <i>N</i> -(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, 43 .	174
7.18.-Preparació d'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, 45 .	175
7.19.-Preparació de <i>N</i> -al·lil-4-toluensulfonamida, 46 .	176
7.20.-Assajos dels catalitzadors suportats en la metàtesi intramolecular de 42 .	176
7.21.-Assajos dels catalitzadors suportats en la metàtesi intramolecular de 43 .	188
7.22.-Assajos dels catalitzadors suportats en la metàtesi intramolecular de 44 .	190
7.23.-Assajos dels catalitzadors suportats en la metàtesi intramolecular de 45 .	193
8.- Índex de fórmules.	197

Pròleg

AGRAÏMENTS

El treball que ha donat lloc a la present tesi doctoral s'ha realitzat a la Unitat de Química Orgànica del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, sota la direcció de la Professora Roser Pleixats i Rovira. Li agraeixo tota la seva dedicació i eficiència, així com la enorme confiança que ha tingut en mi en tot moment.

A les altres professores del grup, Adelina Vallribera i Rosa M^a Sebastian, per estar sempre disposades a ajudar en allò que calgués, així com al Marcial Moreno-Mañas. La seva influència la seguim veient cada dia al nostre entorn.

Vull donar les gràcies al Dr. Michel Wong Chi Man de la *Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier*, per acollir-me en els seus laboratoris i per tota la seva ajuda en la preparació i en la caracterització dels materials, així com a la Catherine Bied per la realització d'alguns espectres.

Aquesta tesi doctoral s'ha pogut realitzar gràcies als contractes de professor associat que m'ha proporcionat el Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Cal agrair també a tot l'equip del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear la realització dels espectres, i al Servei d'Anàlisi Química la dels espectres de masses i els anàlisis elementals.

Voldria donar també les gràcies a tots aquells que durant aquests anys han estat els meus alumnes. Sempre he considerat les pràctiques no com una molèstia que em treia temps per a la recerca, sinó com algo que valia la pena, i això ha estat degut a la excel·lent relació, tan personal com acadèmica, que sempre he mantingut amb els estudiants.

Al Josep, pels esmorzars, dinars i sopars.

A tots els companys de la “Taula Llarga”, Alex, Anna, Ariadna, Dani, Diana, Galí, Gerard, Isidre, Laura, Maria, Mariona, Roger, Ruth i Thaïs.

El més important, però, són aquells amb qui es comparteix el dia a dia de la feina. Al llarg d'aquests cinc anys ha passat molta gent pel laboratori. És sobretot gràcies a tots vosaltres que això ha pogut tirar endavant. Desitjo molta sort als nous (Helena, Nereida, Ruben), i dono les gràcies a tots, des d'aquells amb qui vaig començar (Sílvia, Elisenda, Toni), passant per els qui han compartit amb mi la major part de la tesi (Belen, Ursula, Pep), o bé algun trosset (Merçè, Elena, Gemma), els adjunts (Alex M.), els actuals companys (Sandra N., Lupe, Angela), els “nens” (Roger, Alex, Juanjo), i, molt especialment, a les meves “nenes”. Mar, Sandra, Eli, Elena, Anna, Carol i Montse, vosaltres heu estat la força i l'alegria per llevar-me cada dia i venir a treballar al laboratori. Gràcies per riure amb mi, i de mi, per la vostra simpatia, per les bromes i per ser les millors companyes i amigues que hauria pogut desitjar. Com hauria estat d'aburrida la tesi sense vosaltres!!

I, finalment, als meus pares, que em segueixen aguantant dia si i dia també sense queixar-se.

PUBLICACIONS

Hybrid-Bridged Silsesquioxane as Recyclable Metathesis Catalyst Derived from a Bis-Silylated Hoveyda-Type Ligand.

Xavier Elias, Roser Pleixats, Michel Wong Chi Man, Joël J. E. Moreau.

Adv. Synth. Cat. **2006**, 348, 751-762.

ABREVIATURES

δ (a RMN):	desplaçament químic.
ν (a IR):	frequència.
AcOEt:	acetat d'etil.
ADMET:	<i>Acyclic diene metathesis.</i>
AE:	Anàlisi elemental.
anh.:	anhidre.
aq.:	aquós.
ARCM:	<i>Asymmetric ring-closing metathesis.</i>
AROM:	<i>Asymmetric ring-opening metathesis.</i>
ATR:	<i>Attenuated Total Reflectance.</i>
BET:	Brunauer-Emmett-Teller.
BOC:	<i>tert</i> -butoxicarbonil.
Bu:	butil.
cat.:	catalitzador.
^{13}C -RMN:	ressonància magnètica nuclear de carboni-13.
CM:	<i>Cross-metathesis.</i>
CP-MAS:	<i>Cross-Polarised Magic Angle Spinning.</i>
Cy:	ciclohexil
d (a RMN):	doblet.
dd (a RMN):	doble doblet.
ddd (a RMN)	doble doble doblet.
DMF:	dimetilformamida.
dt (a RMN):	doble triplet.
EM:	espectre de masses.
ESI-MS:	<i>Electrospray Ionization Mass Spectrometry.</i>
EtOH:	Etanol.
eq.:	equivalent.
h:	hores.

^1H -RMN:	ressonància magnètica nuclear de protó.
HR-MS:	espectre de masses d'alta resolució.
ICP:	<i>Inductively Coupled Plasma.</i>
IMES:	<i>Imidazole Mesityl.</i>
^iPr :	isopropil.
IR:	espectroscopia d'infraroig.
J (a RMN):	constant d'acoblament.
LiHMDS:	Bis(trimetilsilil)amidur de liti.
M:	molar.
m (a RMN):	multiplet.
Me:	metil.
Mes:	mesitil.
NHC:	carbens N-heterocíclics.
P/P ₀ :	Pressió relativa.
Pf.:	punt de fusió.
Ph:	fenil.
p-XRD:	<i>powder X ray diffraction.</i>
q (a RMN)	quadruplet.
quint (a RMN):	quintuplet.
RCM:	<i>Ring-closing metathesis.</i>
Rdt.:	rendiment.
ROM:	<i>Ring-opening metathesis.</i>
ROMP:	<i>Ring-opening metathesis polymerization.</i>
s (a RMN):	singlet.
SEM:	<i>Scanning Electron Microscopy.</i>
sept (a RMN):	septuplet.
SIMES:	<i>Saturated Imidazole Mesityl.</i>
^{29}Si -RMN:	Ressonància magnètica nuclear de silici-29.
t (a RMN):	triplet.
t.a.:	temperatura ambient.
td (a RMN):	triple doblet.

TEM:	<i>Transmission Electron Microscopy.</i>
TEOS:	tetraetoxisilà.
TMEOS	tetrametoxisilà.
THF	tetrahidrofurà.
V ads.:	Volum de nitrogen adsorbit (en corbes d'adsorció-desorció de nitrogen).

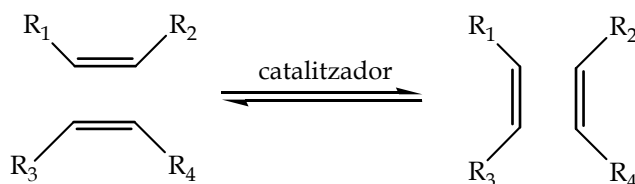
1.- Introducció i precedents

1.1.- Història de la metàtesi. Mecanisme.

La metàtesi s'ha convertit al llarg de les dues darreres dècades en una de les reaccions químiques més importants, i avui en dia és àmpliament utilitzada en la síntesi orgànica, així com en la química dels polímers, dels materials i de la medicina¹.

Dins el món de la catàlisi, aquelles reaccions on es formen enllaços carboni-carboni són essencials, i d'entre elles la metàtesi ocupa un lloc fonamental ja que permet la formació de productes importants d'una manera molt directa, escurçant seqüències sintètiques que requeririen múltiples passos.

El terme metàtesi va ser proposat l'any 1967 per Calderon, referint-se al tipus de reaccions on es produeix una recombinació de dos dobles enllaços carboni-carboni, normalment catalitzada per metalls (Esquema 1). La seva etimologia prové del grec, on *meta* (canvi), i *tithemi* (lloc), formen el nou terme *metathesis*, (canvi de lloc, transposició).

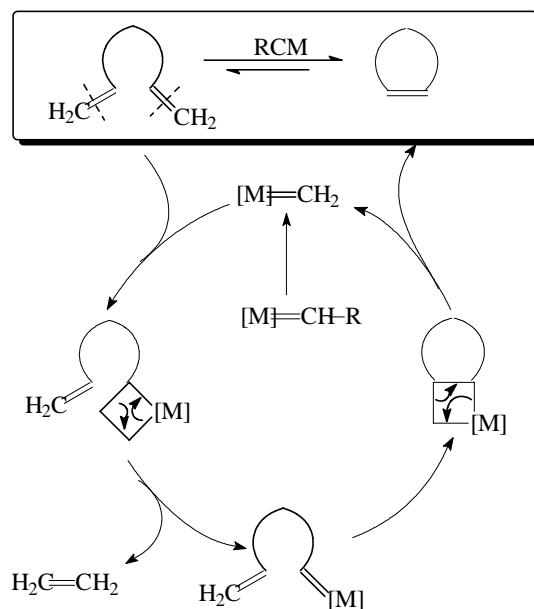


Esquema 1. Metàtesi d'olefines.

1.- Per alguns articles de revisió sobre diferents tipus de reaccions de metàtesi i el seu us en síntesi orgànica, vegeu: a) Grubbs, R. H.; Miller, S. J.; Fu, G. C. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446; b) Schmalz, H.-G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1833; c) Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2037; d) Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413; e) Armstrong, S. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1998**, 371; f) Randall, M. L.; Snapper, M. L. *J. Mol. Catal. A* **1998**, *133*, 29; g) Ivin, K. J. *J. Mol. Catal. A* **1998**, *133*, 1; h) Pariya, Ch.; Jayaprakash, K.N.; Sarkar, A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *168*, 1; i) Maier, M. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2073; j) Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012; k) Roy, R.; Das, S. K. *Chem. Commun.* **2000**, 519. l) Buchmeiser, M. R. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565. ll) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18; m) Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 945. n) Felpin, F.-X.; Lebreton, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3693. ñ) McReynolds, M. D.; Dougherty, J. M.; Hanson, P. R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2239. o) Deiters, A.; Martin, S.F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2199. p) Grubbs, R. H. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117. q) Katayama, H.; Ozawa, F. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1703. r) Astruc, D. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 42, s) Conrad, J.C.; Fogg, D.E. *Current Organic Chemistry* **2006**, *10*, 185.

Tot i això, la primera metàtesi que es va observar va ser la del propè a altes temperatures ja el 1931, mentre que a principis dels anys 50 del segle passat es va descobrir que diferents catalitzadors de tipus "Ziegler", formats per mescles d'òxids o de clorurs de metalls de transició i un àcid de Lewis fort la catalitzaven. Aquestes mescles però, tot i presentar una gran activitat eren molt poc compatibles amb la majoria de grups funcionals. Això les feia poc adients per al seu ús en síntesi orgànica, de manera que la metàtesi va quedar restringida durant molts anys al camp industrial en la producció de polímers no funcionalitzats².

Durant els primers temps de la metàtesi el mecanisme era completament desconegut. Això es devia principalment al fet que els catalitzadors usats eren mescles poc definides i no es coneixien les espècies realment involucrades en la catàlisi, que es formarien *in situ*. Es van plantejar diferents hipòtesis, però cap d'elles aconseguia explicar correctament tots els resultats observats. Finalment, una nova proposta feta per Chauvin³ (Esquema 2) va començar a agafar acceptació i és la que, un cop confirmada uns anys més tard ha arribat fins al nostres dies i és considerada la correcta.



Esquema 2. Mecanisme de la metàtesi intramolecular de diens.

2.- a) Weissmehl, K.; Arpe, H.-J. *Industrial Organic Chemistry, 4th Edition*; Wiley-VCH, **2003**, b) Parshall, G.W.; Ittel, S.D.; *Homogeneous Catalysis, 2nd Edition*; John Wiley & Sons, Inc., New York, **1992**.

3.- Chauvin, Y.; Hérisson, J.L.; *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161.

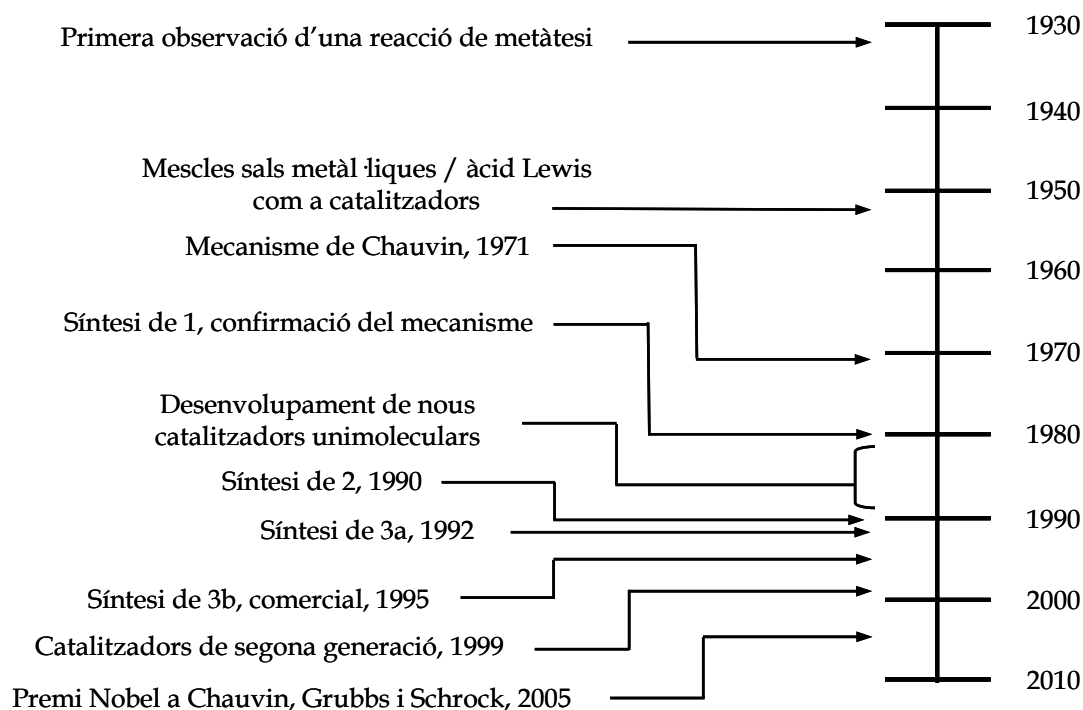
Segons Chauvin doncs, el mecanisme de la metàtesi intramolecular d'olefines requereix una espècie metall-alquilidè a la qual es coordina l'olefina. A partir d'aquí tenen lloc alternativament una cicloadició [2+2], que produeix un intermedi metal·laciclobutànic, i una cicloversió en sentit perpendicular a la anterior, on es genera una nova olefina i es recupera una espècie metall-alquilidè, que pot iniciar un nou cicle catalític. La nova olefina formada depèn en el primer cicle del grup R en el complex precatalític, mentre que a partir del segon cicle depèn del substrat. Totes les reaccions són reversibles. La força motriu de la reacció depèn del tipus de metàtesi de que es tracti, i pot ser entròpica, deguda a la tensió de l'anell o a la substitució, o també a reaccions posteriors que pugui donar el producte.

El mecanisme de Chauvin implicava la possibilitat de preparar complexos metall-alquilidè i fer-los servir directament com a catalitzadors de la reacció. Diversos grups van començar a treballar en aquest sentit, fins que finalment el grup de Schrock⁴ va publicar el seu treball amb aquest tipus de complexos que demostrava definitivament la validesa del mecanisme. Poc a poc es van anar trobant complexos més actius amb diversos metalls (Nb, Ta, W, Mo, Ru) fins que els diversos avenços produïts van fer possible la preparació de catalitzadors molt més eficients i suficientment estables com per permetre'n la comercialització (apartat 1.3, Figura 1). Va ser amb aquest pas que la metàtesi va entrar definitivament als laboratoris de recerca i a la vida acadèmica i es va convertir en una eina fonamental en síntesi orgànica.

La tendència dels últims anys ha estat la modificació d'aquests catalitzadors amb nous lligands que els fessin més estables a l'aire i a la humitat i més eficients i actius enfront olefines altament substituïdes, així com la seva recuperació i reutilització, ja que es tracta de productes difícils de preparar i per tant de preu elevat.

La extraordinària importància que la metàtesi té actualment ha portat a la concessió del premi Nobel de Química de l'any 2005 a Chauvin, Grubbs i Schrock pels seus treballs en aquest camp.

4.- Schrock, R.R.; Rocklage, S.M.; Wengrovius, J.H.; Rupprecht, G; Feldmann, J.; *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 73.



Esquema 3. Història de les reaccions de metàtesi.

1.2.- Tipus de reaccions de metàtesi.

Les reaccions de metàtesi es poden classificar en dos grans tipus, segons si es produeixen entre dos alquens o entre un alquè i un alquí. Els catalitzadors emprats són del mateix tipus en tots dos casos.

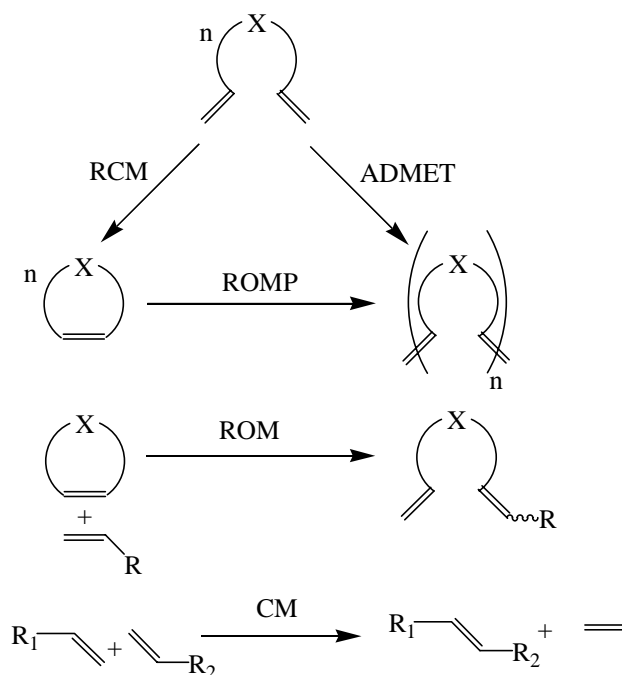
També es pot partir de dos triples enllaços, en l'anomenada metàtesi d'alquins, que no comentarem ja que els catalitzadors usats són diferents.

Metàtesi d'olefines.

Depenent de les olefines de partida i de les condicions de la reacció es poden donar diferents tipus de metàtesi (Esquema 4).

La metàtesi intramolecular de diens, o *Ring-Closing Metathesis* (RCM), és probablement la que ha estat més utilitzada en el món acadèmic. Ha permès la preparació, partint de diens acíclics, de carbo i heterocícles de diferents mides i de

gran quantitat de productes naturals. S'obtenen normalment cicles d'entre 5 i 7 baules, tot i que també s'han preparat macrocicles. Com més gran és la mida de l'anell els dobles enllaços estan més allunyats. Això fa que s'obtinguin mescles cis/trans i que la RCM comenci a competir amb la polimerització, donant lloc a la *Acyclic Diene Metathesis* (ADMET). Cal doncs treballar en condicions d'alta dilució i superior temperatura per afavorir el procés intramolecular. L'ADMET s'utilitza també per a la preparació de polímers, bàsicament a la indústria.



Esquema 4. Tipus de reaccions de metàtesi d'olefines.

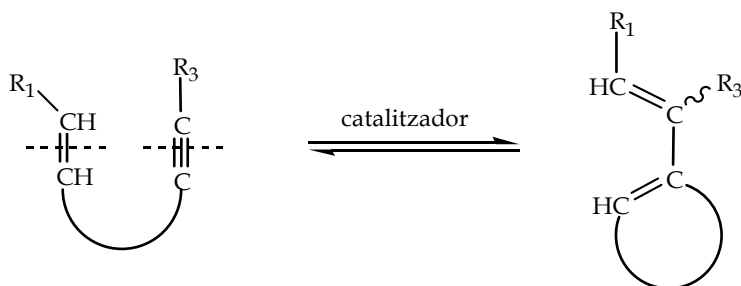
En cas de partir d'olefines cícliques poden tenir lloc la *Ring-Opening Metathesis* (ROM), que dona molècules aïllades, o bé la *Ring-Opening Metathesis Polymerization* (ROMP), on a més de l'obertura de l'anell té lloc una posterior polimerització.

Si les olefines provenen de molècules diferents tindrà lloc la *Cross-Metathesis* (CM), obtenint-se dos nous dobles enllaços amb els substituents creuats.

Finalment també són molt interessants les anomenades reaccions en tàndem, on s'encadena més d'una metàtesi consecutiva, o bé una metàtesi seguida d'un altre tipus de reacció sobre els productes de la primera.

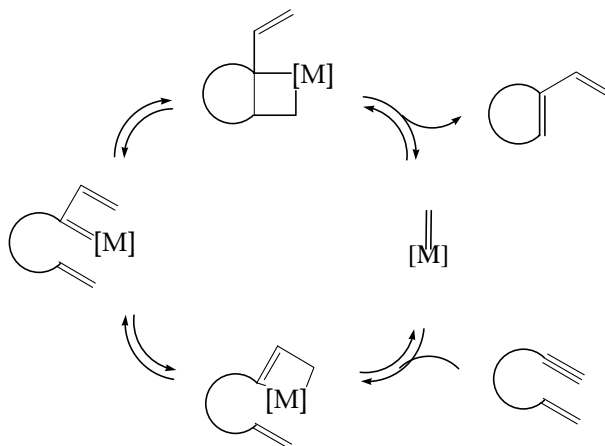
Metàtesi d'enins.

En la metàtesi d'enins⁵ es parteix d'un enllaç doble i d'un de triple. La reacció és catalitzada per carbens metàl·lics del mateix tipus que en la metàtesi de diens. També es poden fer servir metalls de transició en baix estat d'oxidació, com ara Pt(II), Ru(II) o Ir(I). En la metàtesi d'enins intramolecular ens trobem amb un procés amb economia d'àtoms, és a dir, on tots els àtoms del compost de partida es troben també en el compost final, sense que es perdi cap molècula. Formalment es pot visualitzar com una migració de la part alquilidè cap a la part alquí (Esquema 5).



Esquema 5. Metàtesi d'enins.

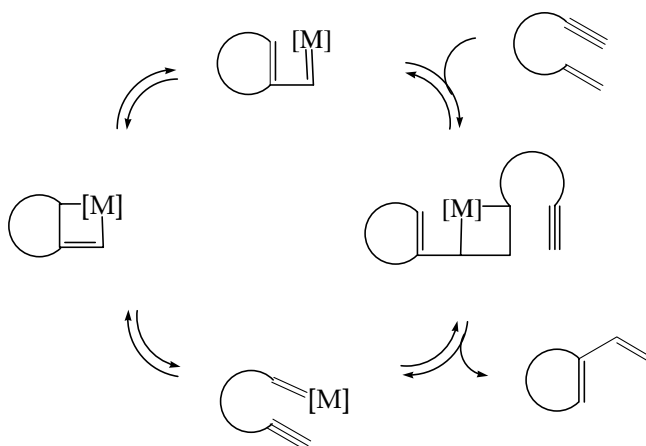
Pel que fa als complexos carbènics, el mecanisme és una qüestió no del tot resolta, ja que hi ha dues vies possibles diferents, en un cicle catalític anàleg al de la metàtesi de diens, però amb la intervenció d'espècies metal·laciclobutèniques. En l'anomenada *yne-then-ene* el catalitzador reaccionaria en primer lloc amb el triple enllaç i posteriorment amb el doble (Esquema 6).



Esquema 6. Mecanisme de la metàtesi d'enins. Via *yne-then-ene*.

5.- Per a alguns articles de revisió vegeu: a) Mori, M. *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 133. b) Poulsen, C. S.; Madsen, R. *Synthesis* **2003**, *1*. c) Diver, S. T.; Giessert, A. J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1317. d) Mori, M. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2004**, *213*, 73. e) Mortreux, A.; Coutelier, O. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2006**, *254*, 96. f) Hansen, E.C.; Lee, D. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 509.

En l'altra via, coneguda com *ene-then-yne*, ho faria primer amb el doble enllaç i després amb el triple (Esquema 7).⁶



Esquema 7. Mecanisme de la metàtesi d'enins. Via *ene-then-yne*.

De fet es considera que els dos mecanismes poden tenir lloc a la vegada, predominant l'un o l'altre segons quin sigui el substrat de partida. També s'ha observat que la velocitat de la reacció augmenta quan aquesta es fa en atmosfera d'etilè.

Per altra banda, la metàtesi d'enins amb metalls en estat d'oxidació baix funcionen a través de mecanismes diferents, que no comentarem.

Tot i que la metàtesi d'enins s'ha desenvolupat més recentment que la de diens, ha trobat també una gran varietat d'aplicacions, tant en la preparació de sistemes policíclics com en la síntesi de productes naturals i de molècules interessants biològicament. Especialment importants han esdevingut últimament els processos on el sistema 1,3-diènic generat es fa reaccionar posteriorment en una reacció de cicloadició⁷, permetent la construcció de molècules complexes en un procés *one-pot* força senzill.

6.- Lloyd-Jones, G.C.; Margue, R.G.; de Vries, J.G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7442.

7.- Moreno-Mañas, M; Pleixats, R; Santamaria, A. *Synlett* **2001**, 1784.

1.3.- Catalitzadors de metàtesi.

Com ja s'ha comentat, la proposta mecanística de Chauvin va portar a la preparació de tota una sèrie de nous complexos carbènics metall-alquilidè actius en la metàtesi, ja fos com a catalitzadors o com a precatalitzadors. Aquests permetien treballar en unes condicions de reacció molt més suaus.

El primer d'ells que va ser utilitzat d'una forma general és el complex **2** (Figura 1), introduït per Schrock.⁸ La gran afinitat del molibdè per l'oxigen el fa molt sensible a l'aire i a l'aigua i per tant el seu ús requereix una gran precaució. A més és incompatible amb la presència de grups hidroxil i carbonil. Tot i això ha estat força utilitzat ja que fins fa poc era el catalitzador més actiu que es coneixia i l'únic que permetia la formació d'olefines tri- i tetrasubstituídes per metàtesi, i no és afectat per les característiques electròniques d'aquestes.

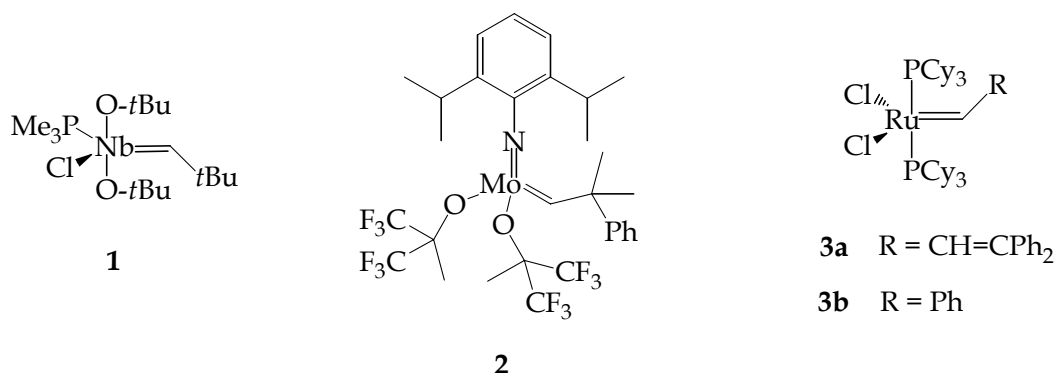


Figura 1. Catalitzadors d'Schrock i de Grubbs.

L'avenc més important va arribar amb la introducció per part de Grubbs⁹ dels alquilidens de ruteni de tipus **3**. Són menys actius i molt sensibles als impediments estèrics, però més senzills de preparar i estables a l'aire a temps curts, malgrat que cal treballar-hi en atmosfera inert. A més són compatibles amb una gran quantitat de grups funcionals (alcohols, carbonils), i per tant s'han convertit en els més

8.- Schrock, R.R.; Murdzek, J.S.; Bazan, G.C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Reagan, M; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.

9.- a) Nguyen, S.T.; Grubbs, R.H.; Ziller, J.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858, b) Schwab, P.; France, M.B.; Ziller, J.W.; Grubbs, R.H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1995**, *34*, 2039.

utilitzats. El complex **3b** (Figura 1) ha estat comercialitzat i es coneix com a catalitzador de Grubbs de primera generació.

Modificacions d'aquests alquilidens de ruteni de tipus **3b** han estat descrites per Grubbs, incorporant diverses bases de Schiff derivades de salicilaldehids que aconseguixen una major estabilitat¹⁰ (complex **4**, Figura 2). Una altra variació descrita per Hoveyda permet que el catalitzador fins i tot pugui ser recuperat per cromatografia¹¹ (complex **5**, Figura 2).

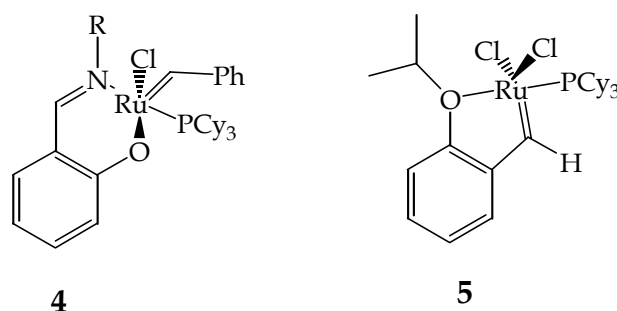
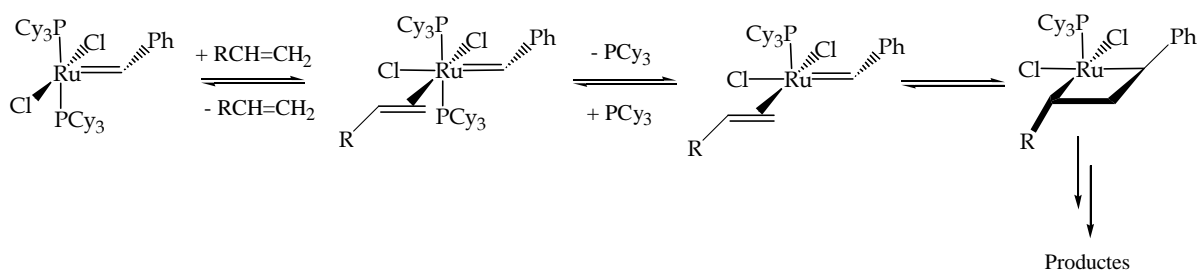


Figura 2. Altres alquilidens de ruteni emprats com a catalitzadors de metàtesi.

Diversos treballs han estudiat la influència dels lligands en els catalitzadors de tipus Grubbs.¹² Cal tenir en compte que hi ha dos possibles camins mecanístics a través dels quals pot anar la reacció. El majoritari implica la dissociació d'una de les fosfines (Esquema 8).



Esquema 8. Camí majoritari en la metàtesi d'olefines.

10.- Chang, S.; Jones II, L.; Wang, C.; Henling, L.H.; Grubbs, R.H. *Organometallics* **1998**, *17*, 3460.

11.- Kingsbury, J.S.; Harrity, J.P.A.; Bonitatebus, P.J.; Hoveyda, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791.

12.- a) Wu, Z.; Nguyen, S.T.; Grubbs, R.H.; Ziller, J.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5503, b) Cucullu, M.; Li, C.; Nolan, S.P.; Nguyen, S.T.; Grubbs, R.H. *Organometallics* **1998**, *17*, 5565.

Així, començant amb el complex de partida, amb forma de piràmide de base quadrada distorsionada (grup alquilidè en axial, fosfines i halurs en el pla equatorial), la coordinació amb la olefina es produeix en *trans* respecte un dels lligands clorur. Lligands aniònics més donadors desafavoreixen aquesta coordinació ja que fan l'enllaç ruteni-olefina més feble, sent doncs el clorur el millor.

Pel que fa als lligands neutres s'han estudiat diverses fosfines. La seva contribució al catalitzador és per σ -donació al metall. Funcionen bé fosfines voluminoses, ja que faciliten la dissociació d'una d'elles, i també fortament donadores per tal d'estabilitzar la posició vacant *trans* que es genera. Així doncs, les fosfines que han donat millors resultats són la triciclohexilfosfina i la triciclopentilfosfina, que són electrodonadores i tenen angles cònics grans.

Amb tots aquests coneixements mecanístics es van intentar trobar altres lligands per preparar millors catalitzadors. Els carbens N-heterocíclics (NHC) d'Arduengo¹³, que presenten un fort caràcter σ -donador però no π -acceptor, i que són més voluminosos que la triciclohexilfosfina ja que s'hi poden unir grups grans als àtoms de nitrogen, podien donar bons resultats. Així, quan es va substituir una de les fosfines per un lligand d'aquest tipus l'activitat va augmentar espectacularment. La nova sèrie de catalitzadors preparats **6** es coneixen com a catalitzadors de Grubbs de segona generació¹⁴ (Figura 3).

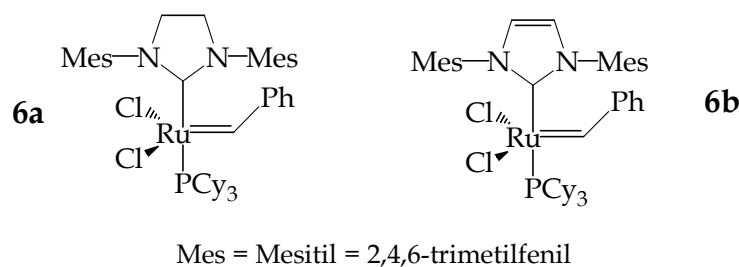


Figura 3. Catalitzadors de Grubbs de segona generació.

13.- a) Arduengo III, A.J.; Harlow, R.L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361, b) Regitz, M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725 (Highlight).

14.- Weskamp, T.; Schattenmann, W.C.; Spiegler, M.; Herrmann, W.A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2490, b) Huang, J.; Stevens, E.D.; Nolan, S.P.; Petersen, J.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2647, c) Scholl, M.; Trnka, T.M.; Morgan, J.P.; Grubbs, R.H.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247, d) Ackermann, L.; Fürstner, A.; Weskamp, T.; Kohl, F.J.; Herrmann, W.A.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787.

Són molt més actius que el complex **3**, i en alguns casos fins i tot que el catalitzador de Schrock. Són molt estables tèrmicament i més resistents a l'aigua i a l'oxigen. També són compatibles amb la majoria de grups funcionals, i poden formar olefines tri- i tetrasubstituïdes, reaccions que no eren possibles amb el catalitzador de primera generació. El complex **6a** és comercial.

Si es substitueix la fosfina restant pel lligand alcòxid del carbè quelatant de Hoveyda s'obté un catalitzador encara millor¹⁵ (**7a**, Figura 4), ja que l'enllaç entre el ruteni i l'oxigen de l'èter isopropílic és més feble que el que forma la fosfina i per tant la dissociació és més senzilla. Grela¹⁶ i Blechert¹⁷, entre d'altres, han descrit noves modificacions en aquest sentit, introduint grups que la fan encara més fàcil (**7b** i **7c**), ja sigui per efectes electrònics o per impediments estèrics. Aquesta família de complexos es coneix amb el nom de catalitzadors de Grubbs-Hoveyda, i el **7a** també ha esdevingut comercial.

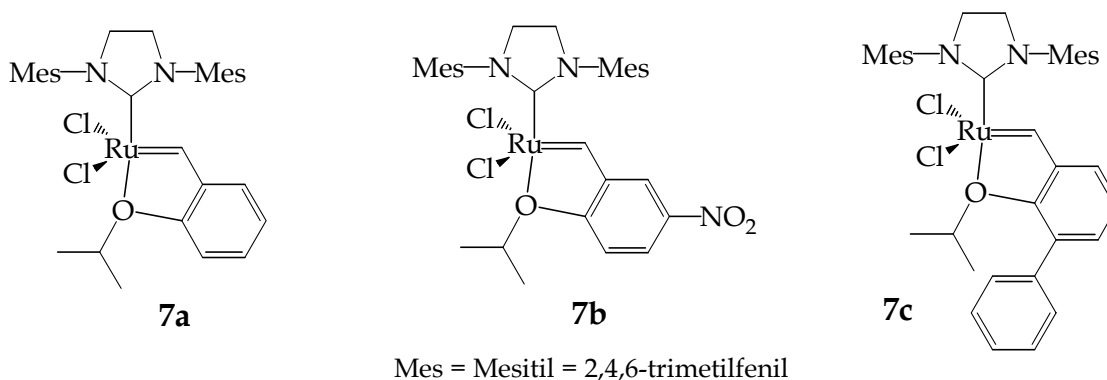


Figura 4. Catalitzadors de tipus Grubbs-Hoveyda.

També s'han descrit modificacions que permeten realitzar reaccions de metàtesi en medi aquós¹⁸, així com versions asimètriques dels catalitzadors de segona generació¹⁹, que permeten la obtenció de bones relacions E:Z en reaccions de

15.- Garber, S.B.; Kingsbury, J.S.; Gray, B.L.; Hoveyda, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168.

16.- a) Grela, K.; Harutyunyan, S.; Michrowska, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4038, b) Michrowska, A.; Bujok, R.; Harutyunyan, S.; Sashuk, V.; Dolgonos, G.; Grela, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9318.

17.- Wakamatsu, H.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2403.

18.- Hong, S.H.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3508.

19.- a) Seiders, T.J.; Ward, D.W.; Grubbs, R.H. *Organic Letters* **2001**, *3*, 3225, b) Van Veldhuizen, J.J.; Kingsbury, J.S.; Hoveyda, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954, c) Vehlow, K.; Maechling, S.; Blechert, S. *Organometallics* **2006**, *25*, 25.

Cross-Metathesis i millor selectivitat en reaccions de *Ring-Closing Metathesis* diastereoselectives.

1.4.- Recuperació del catalitzador. Precedents.

En general, quan es treballa amb catalitzadors de metàtesi en fase homogènia, aquests acostumen a donar lloc a productes de descomposició que contaminen el cru de reacció. Això és un problema important en metàtesi, la qual es fa servir moltes vegades per a la preparació de productes d'interès farmacològic, on fins i tot petites traces del metall són indesitjables. S'han descrit alguns mètodes per a l'eliminació dels derivats de ruteni, però requereixen el tractament del cru de reacció amb diversos additius²⁰.

Per altra banda, en general els catalitzadors de metàtesi no es poden recuperar, i la seva preparació és difícil i costosa. Els complexos comercials tenen també un preu elevat.

Així, és de gran interès trobar alguna manera d'immobilitzar el catalitzador en un suport sòlid, ja que permetria recuperar-lo per una simple filtració i, si fos prou estable fins i tot reutilitzar-lo. A més a més es reduiria també la contaminació del cru amb ruteni, fent més senzilla o innecessària l'etapa de purificació del producte.

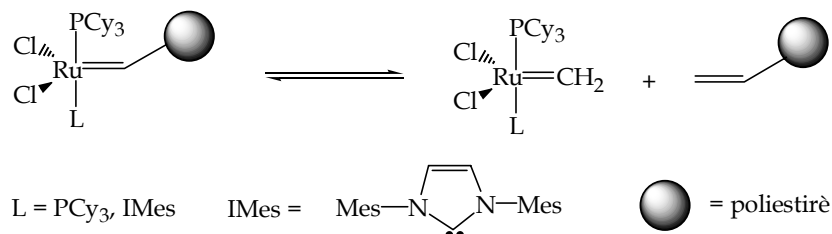
Els primers treballs en aquest sentit són de Grubbs²¹, el qual ancora el catalitzador **3b** a una matriu de poliestirè a través dels lligands fosfina, però els materials obtinguts són menys actius que l'homogeni i es perd molta activitat en cicles successius. Verpoort ha utilitzat la mateixa aproximació i l'ha unit a una sílica modificada amb grups fosfina²².

20.- a) Maynard, H.D.; Grubbs, R.H.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4137, b) Paquette, L. A.; Schloss, J. D.; Efremov, I.; Fabris, F.; Gallou, F.; Méndez-Andino J.; Yang, J. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1259. c) Ahn, Y. M.; Yang, K.; Georg, G.I. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1411. d) Cho, J. H.; Kim, B. M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 531. e) Westhus, M.; Gonthier, E.; Brohm, D.; Breinbauer, R. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3141.

21.- Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 195.

22.- Verpoort, F.; Jacobs, P.; De Vos, D.; Melis, K. *J. Molecular Cat. A: Chemical* **2001**, *169*, 47.

Barret n'ha descrit l'ancoratge a poliestirè a través del grup alquilidè²³. Un cop començada la reacció es genera la veritable espècie catalítica, que és soluble i que el polímer recaptura al final. Aquests catalitzadors s'anomenen de tipus "boomerang" (Esquema 9).



Esquema 9. Catalitzadors tipus "boomerang".

Nolan fa servir la mateixa estratègia per ancorar complexos de tipus 3 i 6 a una resina de polidivinilbenzè²⁴. L'eficiència dels catalitzadors tipus "boomerang" millora considerablement quan es fa servir el lligand quelatant de Hoveyda dels complexos 5 i 7 (Figura 5). Així, el mateix Hoveyda ha unit aquestes espècies a dendrímers que en permeten una millor recuperació per cromatografia²⁵, mentre que Yao i Lamaty²⁶ els han ancorat a un polímer de polietilenglicol que és soluble i que es precipita i filtra al final de la reacció. Dowden i Grela²⁷ els uneixen a derivats poliestirènics i Hoveyda a discs monolítics de sílica²⁸. Blechert ha descrit una versió autosuportada del catalitzador de Hoveyda ancorat a un polímer obtingut per ROMP²⁹, així com ancoratges a suports hidrofílics que permeten realitzar la reacció en medis pròtics³⁰, i a sílica gel³¹.

23.- a) Ahmed, M.; Barrett, A. G. M.; Braddock, D. C.; Cramp, S. M.; Procopiou, P. A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8657; b) Ahmed, M.; Arnould, T.; Barrett, A.G.M.; Braddock, D. C.; Procopiou, P. A. *Synlett* **2000**, 1007.

24.- a) Jafarpour, L.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4075. b) Jafarpour, L.; Heck, M.-P.; Baylon, C.; Man Lee, H.; Mioskowski, C.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 671.

25.- Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168.

26.- a) Yao, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3896. b) Yao, Q.; Rodriguez Motta, A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2447. c) Varray, S.; Lazaro, R.; Martinez, J.; Lamaty, F. *Organometallics* **2003**, *22*, 2426.

27.- a) Dowden, J.; Savovic, J. *Chem. Commun.* **2001**, *37*, b) Grela, K.; Tryznowski, M.; Bieniek, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9055.

28.- Kingsbury, J. S.; Garber, S. B.; Giftos, J. M.; Gray, B. L.; Okamoto, M. M.; Farrer, R. A.; Fourkas, J. T.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4251.

29.- Connon, S. J.; Dunne, A. M.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3835.

30.- Connon, S. J.; Blechert, S. *Biorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1873.

31.- Fischer, D.; Blechert, S. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1329.

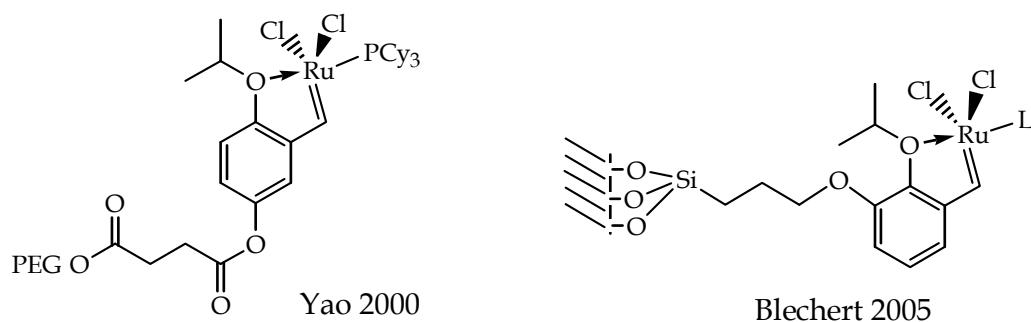


Figura 5. Ancoratge a través de l'alquilidè de Hoveyda.

La immobilització de catalitzadors de metàtesi de tipus 5 i 7 també s'ha realitzat *a través del carbè N-heterocíclic*, donant lloc a espècies permanentment immobilitzades (Figura 6). Així, s'han descrit ancoratges a poliestirè (Blechert³²), a suports monolítics generats per ROMP (Buchmeiser³³), a síliques no poroses i a poroses comercials (Buchmeiser³⁴). També s'han descrit recentment ancoratges a sílica gel i a una sílica mesoporosa a través del nitrogen del lligand N-heterocíclic (Fürstner i Shi³⁵).

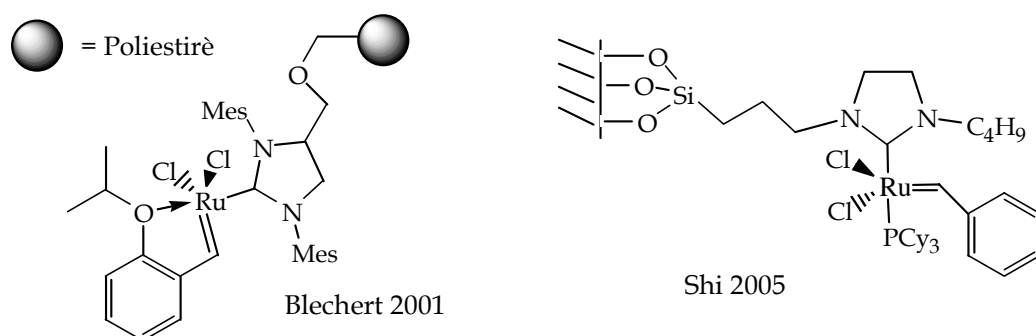


Figura 6. Ancoratge a través del lligand NHC.

32.- a) Schürer, S. C.; Gessler, S.; Buschmann, N.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3898, b) Randl, S.; Buschmann, N.; Connon, S.J.; Blechert, S. *Synlett* **2001**, 1547.

33.- Mayr, M.; Mayr, B.; Buchmeiser, M.R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3839.

34.- Mayr, M.; Buchmeiser, M. R.; Wurst, K. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 712.

35.- a) Prühs, S.; Lehmann, C. W.; Fürstner, A. *Organometallics* **2004**, 23, 280, b) Li, L.; Shi, J. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1745.

Una altra aproximació per a la heterogeneització del catalitzador ha estat l'intercanvi d'un clorur per un altre lligand aniònic (Figura 7), com per exemple un carboxilat o un fluorocarboxilat unit al polímer (Mol, Buchmeiser³⁶).

Finalment, també s'ha descrit el reciclatge de catalitzadors de metàtesi en líquids iònics,³⁷ en CO₂ supercrític,³⁸ i en sistemes bifàsics, on s'incorporen cadenes altament fluorades al catalitzador.³⁹

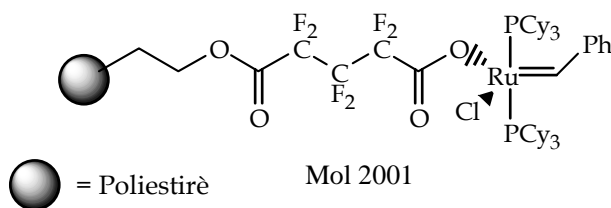


Figura 7. Ancoratge a través d'un lligand aniònic.

1.5.- Materials híbrids orgànic-inorgànics.

Per tal d'heterogeneïtzar un catalitzador i poder-lo recuperar aquest s'ha d'unir d'alguna manera a algun material insoluble en el medi de reacció. Així només cal una simple filtració per separar-lo. El més habitual a la literatura és trobar que aquesta unió es fa sobre polímers orgànics⁴⁰, els quals poden ser insolubles o bé precipitar-se al final de la reacció per addició d'un dissolvent adient.

Els sòlids inorgànics, però, presenten àrees superficials més grans, i els materials que es formen amb catalitzadors units covalentment a ells tenen una estabilitat tèrmica, mecànica i química més gran.

36.- a) Nieczypor, P.; Buchowicz, W.; Meester, W.J.N.; Rutjes, F.P.J.T.; Mol, J.C. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7103, b) Krause, J. O.; Lubbad, S.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M. R. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 996, c) Krause, J. O.; Wurst, K.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M. R. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 778, d) Krause, J. O.; Lubbad, S. H.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M. R. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 875.

37.- a) Buijsman, R. C.; van Vuuren, E.; Sterrenburg, J. G. *Org. Lett.* **2001**, 3, 3785. b) Sémeril, D.; Olivier-Bourbigou, H.; Bruneau, c.; Dixneuf, P. H. *Chem. Commun.* **2002**, 146. c) Yao, Q.; Zhang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3395. d) Audic, N.; Clavier, H.; Mauduit, M.; Guillemin, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9248.

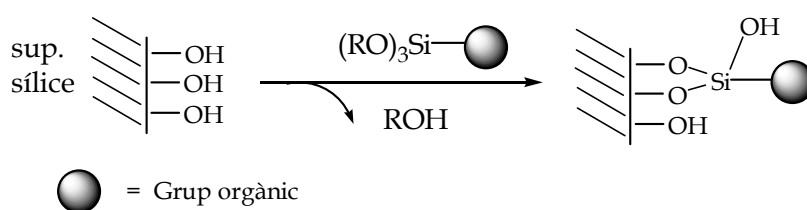
38.- Michalek, F.; Maedge, D.; Ruehe, J.; Bannwarth, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3, 577.

39.- a) Yao, Q.; Zhang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 74, b) Matsugi, M.; Curran, D.P. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1636.

40.- a) De Miguel, Y.; Brulé, E.; Margue, R. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **2001**, 3085. b) Clapham, B.; Reger, T. S.; Janda, K. J. *Tetrahedron* **2001**, 57, 4637. c) McNamara, C. A.; Dixon, M. J.; Bradley, M. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3275. d) Leadbeater, N. L.; Marco, M. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3217.

Un dels tipus de sòlids inorgànics més importants són els gels de sílice, formats per una estructura polimèrica d'òxid de silici. Aquests es preparen pel procés sol-gel⁴¹, amb el qual es poden obtenir materials purs, homogenis i reproduïbles. A més, la síntesi es fa normalment a temperatura ambient.

Als sòlids obtinguts s'hi poden incorporar funcionalitats orgàniques de dues maneres. En primer lloc es poden fer reaccionar els grups silanol (Si-OH) de la seva superfície mitjançant una reacció adient amb un compost orgànic per tal que hi quedi unit covalentment (Esquema 10).



Esquema 10. Funcionalització per ancoratge.

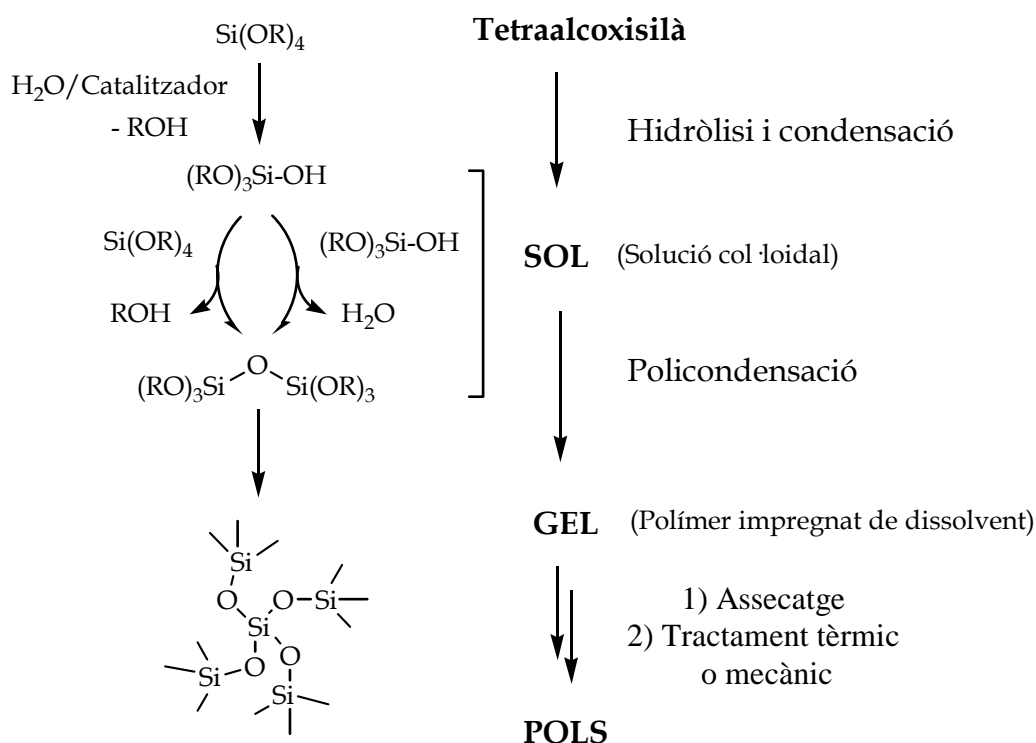
Alternativament, els grups funcionals es poden incorporar directament durant la síntesi del material pel procés sol-gel, donant lloc als denominats materials híbrids orgànico-inorgànics.⁴²

En la metodologia sol-gel (Esquema 11) es parteix de precursors de tipus alcoxisilà, generalment tetraetoxisilà (TEOS) o tetrametoxisilà (TMEOS), que s'hidrolitzen amb aigua en presència d'un catalitzador àcid, bàsic o nucleòfil (F⁻), en un dissolvent adient (etanol, THF, DMF, ...), conduint a espècies de tipus silanol. La solució col·loïdal que s'obté s'anomena *sol*. El *sol* es deixa evolucionar per tal que es pugui donar la reticulació per condensació entre silanols o entre aquests i els alcoxisilans, formant ponts siloxà i alliberant molècules d'aigua o d'alcohol. S'obté així el *gel*, que és el polímer impregnat de dissolvent. Aquest s'asseca i s'obté el

41.- Vegeu per exemple: a) Brinker, C.J.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: Boston; MA; **1990**, b) Corriu, R.J.P.; Leclercq, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1420.

42.- Per a la formació, propietats i caracterització de materials híbrids orgànico-inorgànics basats en sílice, veure els següents articles de revisió: a) Sanchez, C.; Ribot, F. *New J. Chem.* **1994**, 18, 1007, b) Stein, A.; Melde, B. J.; Schroden, R. C. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1403, c) Stein, A. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 763, d) Kickelbick, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3102, e) Corriu, R. J. P.; Mehdi, A.; Reyé, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4285.

xerogel. Després d'un tractament tèrmic o mecànic es pot obtenir un material en forma de pols.

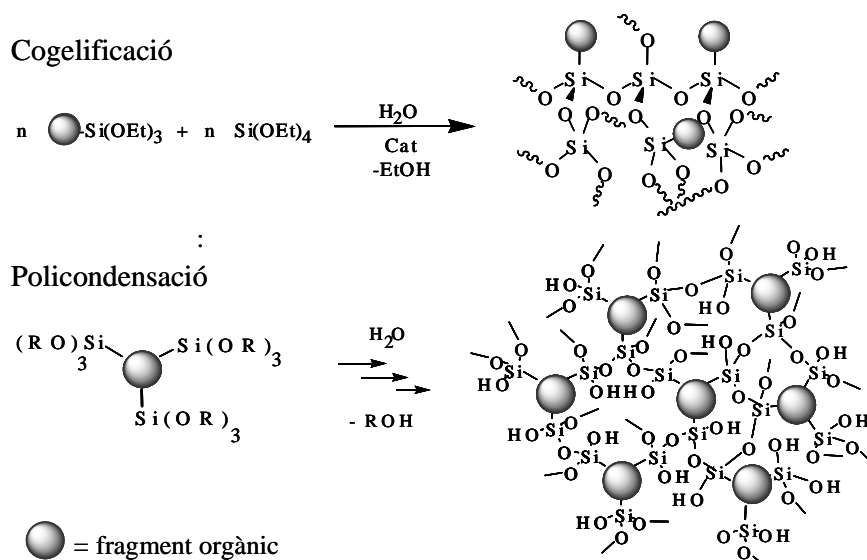


Esquema 11. Procés sol-gel

Amb aquest mètode es poden obtenir materials híbrids orgànico-inorgànics, utilitzant com a compostos de partida un trialcoxisilà amb un radical R orgànic i un tetraalcoxisilà (cogelificació), de manera que després de la hidròlisi i policondensació s'obté un sòlid on hi haurà grups orgànics dispersos dins la matriu sililada.⁴³ El fet que la velocitat d'hidròlisi dels organotrialcoxisilans i dels tetraalcoxisilans sigui diferent i que hi puguin haver interaccions entre els grups R fa que els materials obtinguts no siguin gaire homogènis. Per altra banda, també es pot partir d'un compost orgànic amb dues o més funcions trialcoxisilil, sent llavors innecessària l'addició de TEOS i obtenint, per tant, uns sòlids molt més homogènis⁴⁴ (Esquema 12).

43.- Baney, R.H.; Itoh, M; Sakakibara, A; Suzuki, T. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1409.

44.- a) Corriu, R.J.P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1109, b) Corriu, R.J.P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1376, c) Loy, D.A; Shea, K. J. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1431, d) Loy, D.A; Shea, K.J. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3306.



Esquema 12. Cogelificació i policondensació

El principal inconvenient dels materials preparats pel procés sol-gel és que, tot i ser en general homogenis, no se'n pot controlar ni la porositat ni l'àrea superficial. A partir de l'any 1992 es va desenvolupar a la Mobil Corporation un mètode que permetia superar aquests problemes.⁴⁵ Aquest consisteix en realitzar el procés sol-gel en presència d'un tensioactiu que actua com a motlle al voltant del qual té lloc la polimerització. Al final s'elimina el tensioactiu per calcinació, obtenint així un material amb una elevada superfície específica (>500 m²/g), una distribució regular dels porus i un diàmetre d'aquests de 15 a 100 Å. Segons la mida dels porus, els materials es classifiquen en microporosos (<20 Å), mesoporosos (20-500 Å) o macroporosos (>500 Å). Així doncs, els materials preparats amb aquest mètode es troben dins el rang mesoporós.⁴⁶

Els tensioactius són compostos orgànics formats per una cadena hidrocarbonada hidròfoba i un cap polar hidròfil. En medi aquós s'organitzen formant micelles esfèriques, quedant la part polar a l'exterior en contacte amb el medi aquós. Segons la concentració, les micelles poden interaccionar entre elles i formar-ne de tubulars, les quals es poden empaquetar donant lloc a estructures

45.- a) Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S. *Nature* **1992**, 359, 710, b) Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T-W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.

46.- Article de revisió: Ying, J.Y.; Mehnert, C.P.; Wong, M.S.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 56.

tridimensionals (hexagonal, cúbica, laminar...). Les reaccions d'hidròlisi i policondensació es produeixen a la superfície de les micel·les. El catalitzador utilitzat depèn de quin sigui el tensioactiu (S), ja que les interaccions entre ells són de tipus electrostàtic. Normalment es fa servir medi bàsic per als tensioactius catiònics, de tipus alquiltrimetilamoni (S^+X^-) i àcid per als aniònics, com sulfonats o fosfats (S^-I^+). Sinó cal utilitzar un contraió que compensi les càrregues ($S^+X^-I^+$ o $S^-M^+X^-$). En medi neutre es poden utilitzar diversos tipus de tensioactius, com amines primàries o òxids d'alquilpolietilè. En el cas de les amines elles mateixes actuen de catalitzador, i la interacció amb el substrat és per enllaç d'hidrogen (S^0I^0).

Aquestes interaccions són les responsables de que la polimerització es produeixi a la superfície de les micel·les. Un cop eliminat el tensioactiu queda una estructura que conté porus allà on estaven aquestes (Esquema 13). A més, els valors de porositat i de superfície específica es poden controlar variant la llargada de la cadena hidrocarbonada del tensioactiu i la seva concentració.⁴⁷ Amb aquest mètode s'han preparat diverses famílies de materials mesoestructurats (MCM⁴⁸, HMS⁴⁹, MSU⁵⁰, SBA⁵¹, etc...)

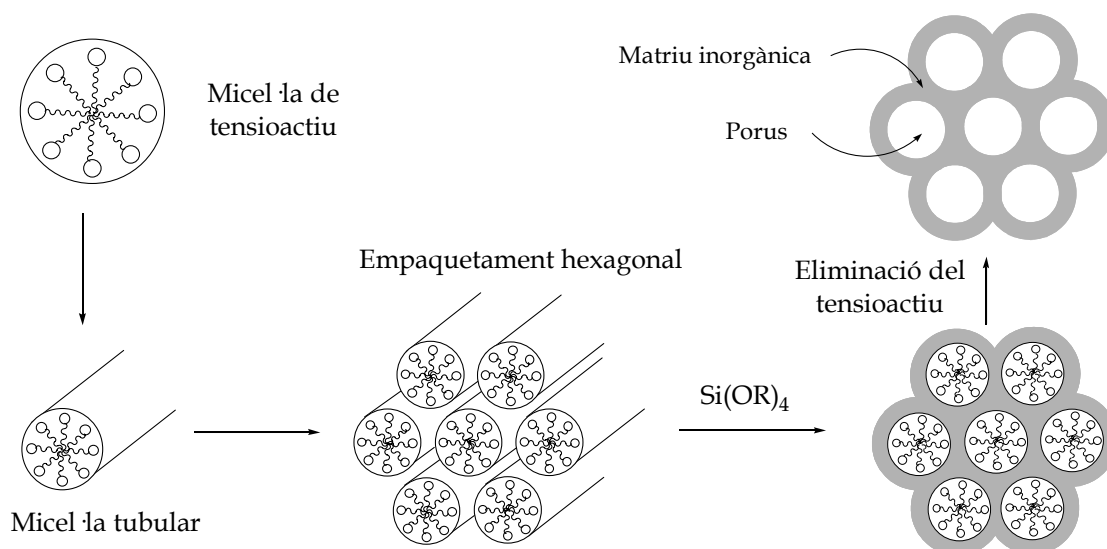
47.- a) Clavier, G.M.; Pozzo, J.L.; Bouas-Laurent, H.; Liere, C.; Roux, C.; Sanchez, C.; *J. Mat. Chem.* **2000**, *10*, 1725, b) Jung, J.H.; Onoi, Y.; Hanabusa, K.; Shinkai, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5008, c) Jung, J.H.; Kobayashi, S.; Van Bommel, K.J.C.; Shinkai, S.; Shimizu, T. *Chem. Mat.* **2002**, *14*, 1445, d) Kobayashi, S.; Hamasaki, N.; Suzuki, M.; Kimura, M.; Shirai, H.; Hanabusa, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6550.

48.- Ref 37 i també: Monnier, A.; Schuth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R.S.; Stucky, G.D. Krishnamurthy, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B.F. *Science* **1993**, *216*, 1299.

49.- Tanev, P.T.; Pinnavaia, P.J. *Science* **1995**, *267*, 865.

50.- Prouzet, E.; Pinnavaia, P.J.; *Angew. Chem.* **1997**, *36*, 516.

51.- Zhao, D.; Yang, P.; Melosh, N.; Fen, J.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. *Adv. Mat.* **1998**, *10*, 1380.



Esquema 13. Formació d'un material mesoporós ordenat hexagonalment.

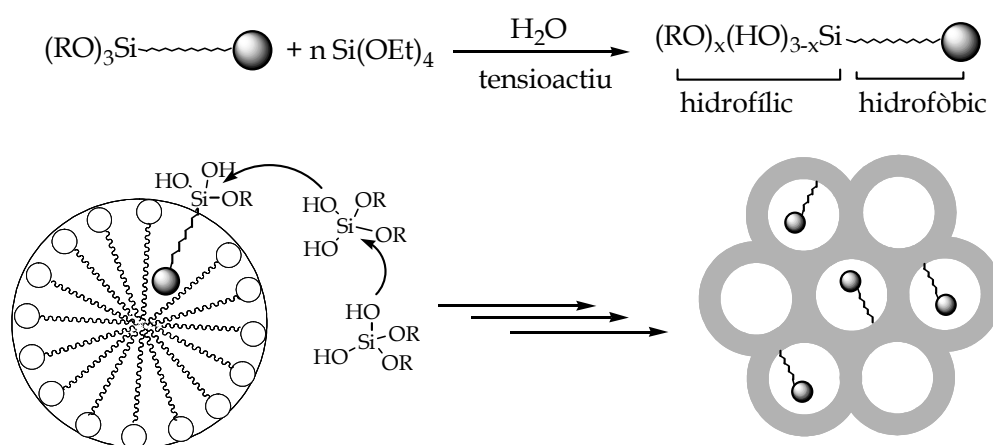
Aquests materials són interessants per al seu ús en catàlisi ja que la seva elevada superfície i l'estructura mesoporosa ordenada permeten un accés més fàcil dels reactius al centre actiu de la reacció.

Per tal d'incorporar-hi grups orgànics es poden fer servir els dos mètodes que s'han comentat anteriorment.

El primer consisteix en una funcionalització per ancoratge mitjançant una transesterificació dels grups alcoxisilil dels compostos orgànics amb els Si-OH de la superfície i les cavitats del sòlid mesoporós (Esquema 10).

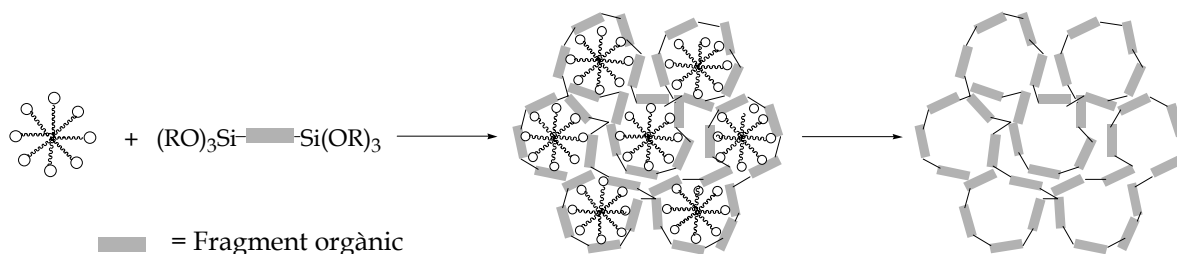
En el segon mètode s'incorporen els grups orgànics directament durant la síntesi del sòlid mesoporós ordenat, en un procés que s'anomena síntesi directa. Durant el procés sol-gel, a més del tetraalcoxisilà, l'aigua, el catalitzador i el tensioactiu s'introdueix també el compost orgànic funcionalitzat amb grups trialcoxisilil. Aquest s'orienta en el medi de reacció de forma que la part orgànica, que és hidròfoba, queda a l'interior de la micel·la, mentre que el cap sililat, hidròfil, es manté a l'exterior en contacte amb la solució on es produeix la polimerització. D'aquesta manera els materials mesoporosos obtinguts un cop eliminat el

tensioactiu, que en aquest cas s'ha de fer en condicions suaus a base de rentats amb dissolvents, tenen la part orgànica a l'interior dels seus porus⁵² (Esquema 14).



Esquema 14. Funcionalització per síntesi directa

Si el compost orgànic té més d'una funció trialcóxisilil (poli(trialcoxisilà)), es pot preparar el material sense l'addició de TEOS, obtenint així les anomenades *periodic mesoporous organosilicas* (PMO), que contenen els grups orgànics formant ponts integrats a la matriu inorgànica mesoestructurada⁵³ (Esquema 15).



Esquema 15. Síntesi d'una PMO.

52.- a) Price, P.M.; Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 101, b) Corriu, R.J.P.; Embert, F.; Guari, Y.; Mehdi, A.; Reye, C.; *Chem. Comm.* **2001**, 1116, c) Wight, A.P.; Davis, M.E.; *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3589.

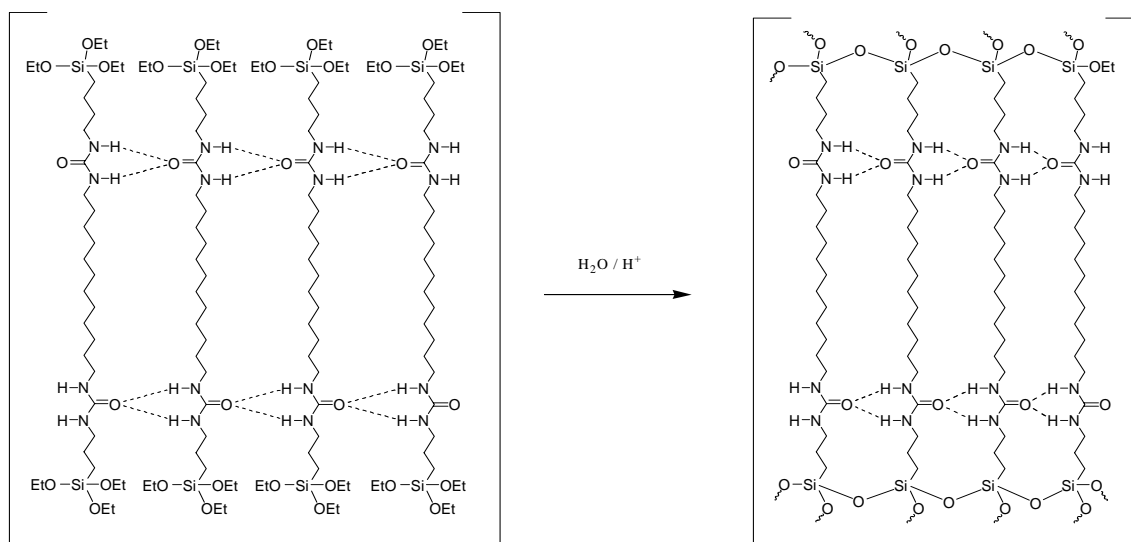
53.- a) Inagaki, S.; Guan, S.; Fukusima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9611, b) Melde, B. J.; Holland, B. T.; Blandford, C. F.; Stein, A. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3302, c) Lu, Y.; Fan, H.; Doke, N.; Loy, D. A.; Assink, R. A.; LaVan, D. A.; Brinker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5258, d) Asefa, T.; Ozin, G. A.; Grondey, H.; Kruk, M.; Jaroniec, M. *Studies in Surface Science and Catalysis* **2002**, 141, 1, e) Sayari, A.; Hamoudi, S. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3151, f) Wang, W.; Zhou, W.; Sayari, A. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4886, g) Hunks, W. J.; Ozin, G. A. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3716, h) Hatton, B.; Landskron, K.; Whitnall, W.; Perovic, D.; Ozin, G.A. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 305.

Les propietats dels materials obtinguts per funcionalització i els dels preparats per síntesi directa difereixen considerablement. El procés d'ancoratge no permet el control de la concentració dels grups orgànics incorporats ni la seva distribució i presència a la superfície o a l'interior dels porus. Aquest control si que és possible en el segon cas variant els diversos paràmetres del procés sol-gel (concentració, catalitzador, temperatura, etc...).

Últimament han començat a aparèixer uns treballs molt interessants que descriuen l'autoorganització de materials híbrids sense necessitat d'afegir agents estructurants al medi per part dels grups de Corriu⁵⁴ i de Moreau/Wong Chi Man.⁵⁵ La formació d'interaccions febles com ara ponts d'hidrogen o efecte π -stacking poden conduir a l'organització dels components orgànics en el si de la reacció. Un cop format el polímer aquesta organització es manté en el sòlid (Esquema 16). Cadenes hidrocarbonades llargues poden ajudar també al control d'aquesta organització.

54.- a) Boury, B.; R. J. P. Corriu. *Chem. Commun.* **2002**, 795, b) Cerveau, G.; Chappellet, S.; Corriu, R. J. P. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2885, c) Muramatsu, H.; Corriu, R. J. P.; Boury, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 854, d) Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Lerouge, F.; Bellec, N.; Lorcy, D.; Nobili, M. *Chem. Commun.* **2004**, 396, e) Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Framery, E.; Lerouge, F. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3794, f) Boury, B.; Corriu, R. *The Chemical Record* **2003**, *3*, 120.

55.- a) Moreau, J. J. E.; Vellutini, L.; Wong Chi Man, M.; Bied, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1509, b) Moreau, J. J. E.; Vellutini, L.; Wong Chi Man, M.; Bied, C. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1594, c) Moreau, J. J. E.; Vellutini, L.; Wong Chi Man, M.; Bied, C.; Bantignies, J.-L.; Dieudonné, P.; Sauvajol, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7957, d) Dautel, O. J.; Lère-Porte, J.-P.; Moreau, J. J. E.; Wong Chi Man, M. *Chem. Commun.* **2003**, 2662, e) Moreau, J. J. E.; Pichon, B. P.; Wong Chi Man, M.; Bied, C.; Pritzkow, H.; Bantignies, J.-L.; Dieudonné, P.; Sauvajol, J.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 203, f) Bantignies, J.L.; Vellutini, L.; Sauvajol, J.L.; Maurin, D.; Wong Chi Man, M.; Dieudonné, P.; Moreau, J.J.E. *J. Non-Cryst. Sol.* **2004**, *345-346*, 605, g) Moreau, J.J.E.; Vellutini, L.; Bied, C.; Wong Chi Man, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2004**, *31*, 151, h) Moreau, J.J.E.; Vellutini, L.; Bied, C.; Wong Chi Man, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2004**, *32*, 63, i) Moreau, J.J.E.; Vellutini, L.; Wong Chi Man, M.; Bied, C.; Dieudonné, P.; Bantignies, J.L.; Sauvajol, J.L. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1527, j) Moreau, J.J.E.; Pichon, B.P.; Arrachart, G.; Wong Chi Man, M.; Bied, C. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 653, k) Moreau, J.J.E.; Pichon, B.P.; Wong Chi Man, M.; Bied, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3929, l) Dieudonné, P.; Moreau, J.J.E.; Vellutini, L.; Wong Chi Man, M.; Bantignies, J.L.; Bied, C.; Sauvajol, J.L. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4943, m) Moreau, J.J.E.; Vellutini, L.; Bied, C.; Wong Chi Man, M. Self-Organized Bridged Silsesquioxanes. In *Organosilicon Chemistry VI: From Molecules to Materials*, Auner N., and Weis, J. Eds., Wiley-VCH, **2005**, Vol. 2, pp 962-966.



Esquema 16. Ordenament degut a grups funcionals urea i a cadenes hidrocarbonades llargues.

1.6.- Caracterització dels materials.

Un cop s'han sintetitzat els materials cal caracteritzar-los químicament, ja que tant la quantitat de matèria orgànica present com la seva distribució afectaran a les seves propietats i a la seva activitat catalítica. També és molt important realitzar-ne la caracterització física, no només perquè es vol saber com és el material preparat, sinó també perquè paràmetres com la superfície específica, la mida i distribució dels porus i la organització general del material influeixen també en la catàlisi, sobretot pel que fa a la difusió dels reactius i productes i a la accessibilitat del centre actiu de la reacció.

Per conèixer la composició química dels materials es fa servir bàsicament l'anàlisi elemental, de carboni, nitrogen i hidrogen per a la part orgànica i de Si (ICP) per a la resta. Podem veure, doncs, la diferència entre els valors teòrics calculats i els experimentals. Normalment la quantitat de part orgànica incorporada és menor a la de precursor que s'ha posat a la reacció degut a la diferent velocitat d'hidròlisi dels tetraalcoxisilans i dels trialexoxisilans. També pot variar segons si la

condensació ha estat complerta o bé han quedat grups alcoxi sense hidrolitzar o grups OH sense condensar.

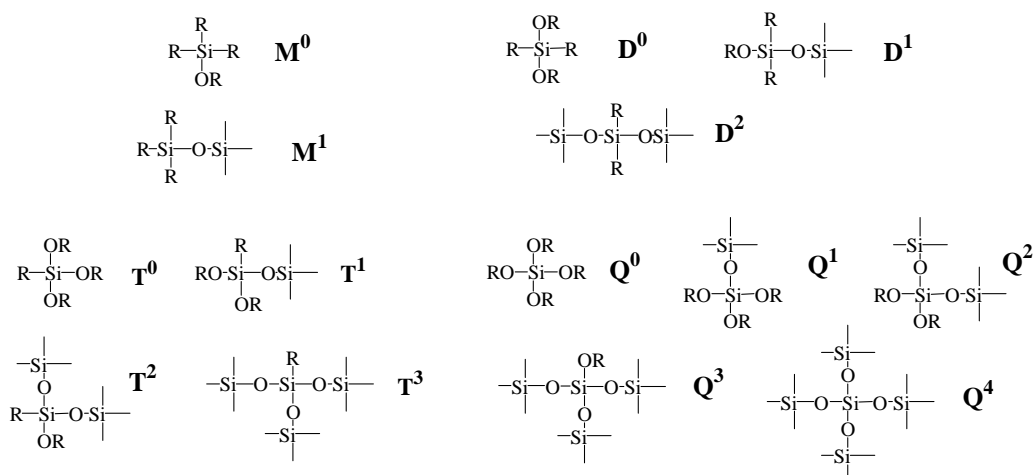
A vegades es realitza també l'espectre d'infraroig. Aquest però, només és útil per a materials amb una important concentració de grups orgànics que en permetin la detecció. Sinó únicament apareixen a l'espectre els enllaços Si-O i l'aigua adsorbida a la superfície del material.

Una tècnica molt important per a conèixer el grau de condensació del material, i sobretot per confirmar que s'ha mantingut la unió covalent entre aquest i la part orgànica és la ressonància magnètica nuclear de ^{29}Si i ^{13}C en fase sòlida, o NMR-CP-MAS (*Nuclear Magnetic Resonance-Cross Polarised-Magic Angle Spinning*).

La ressonància magnètica nuclear de ^{13}C ens permet comprovar que la funcionalització orgànica realment és present al material. Només es pot realitzar quan n'hi ha una concentració força gran, ja que sinó el temps d'acumulació necessari esdevé massa llarg, fent l'experiment inviable. Els pics que s'obtenen són molt amples. No es tracta de veure un espectre de carboni igual al del monòmer sinó de poder identificar d'una forma qualitativa les diferents parts que formen l'estructura orgànica (grups aromàtics, cadenes alquíliques, etc...).

La ressonància magnètica nuclear de ^{29}Si s'utilitza per conèixer el grau de condensació del material i per comprovar que s'ha mantingut l'enllaç covalent del silici amb el lligand orgànic. S'hi poden veure diferents grups de senyals corresponents a àtoms de silici envoltats de diferent número de grups alcoxisilà, donant lloc a silicis monofuncionals (M) quan només n'hi ha un, difuncionals (D), trifuncionals (T), i quadrifuncionals (Q) quan n'hi ha quatre. A més, segons el número d'aquests grups que hagi condensat els anomenem també de diferent manera, amb un superíndex adient (esquema 17), i donen lloc a senyals diferenciades a l'espectre.⁵⁶

56.- Lindner, E.; Schneller, T.; Auer, F.; Mayer, H.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2154.



Esquema 17. Tipus de Si segons la funcionalització i el grau de condensació.

També és molt important conèixer la porositat del material i la seva superfície específica. Això es fa mitjançant la tècnica BET (Brunauer-Emmet-Teller)⁵⁷, on es construeixen corbes d'adsorció-desorció de gasos, normalment nitrogen. Aquest és adsorbit a la superfície del material a 77 K variant la pressió relativa (p/p_0) de 0 a 1, i després es desorbeix un altre cop tornant la pressió cap a 0. En els materials mesoporosos es forma, a pressions relatives baixes, una monocapa de nitrogen a la seva superfície, permetent-ne determinar la superfície específica (zona lineal de la corba). A pressions superiors ($p/p_0 > 0.4$) es dona condensació als capil·lars i als porus petits, mentre que a pressions més altes es pot donar condensació en multicapa als porus més grans. La forma de les corbes dóna informació sobre la mida dels porus (p/p_0 del punt d'histèresi), el seu volum (àrea formada per les corbes d'adsorció i desorció) i la distribució dels seus diàmetres (pendent de la zona d'histèresi) (figura 8).

57.- Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

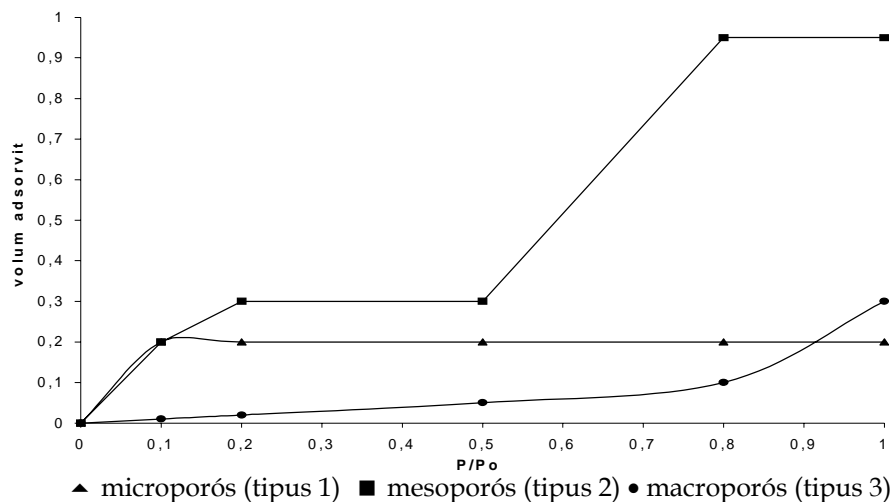


Figura 8. Isothermes d'adsorció de nitrogen per materials microporosos, mesoporosos i macroporosos.

Amb la Microscòpia Electrònica de Transmissió (TEM) es pot observar directament, sobre una superfície fluorescent, la imatge formada pels electrons que travessen una fina capa del material. D'aquesta manera es poden veure els canals mesoporosos del sòlid, així com el tipus d'estructura que formen els porus, sempre i quan el material sigui organitzat. També es pot calcular el paràmetre de cel·la, que és la suma entre el diàmetre de porus i el gruix de la paret.

Una altra manera de saber si el sòlid és ordenat o no és amb la difracció de raigs X en pols (powder-XRD). Al irradiar la mostra el raig incident interacciona amb els diferents plans atòmics que conté aquesta seguint la llei de Bragg

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

on θ és l'angle entre el raig incident i el pla, d_{hkl} l'espaiat entre dos plans iguals consecutius, i λ la longitud d'ona del raig incident. Així doncs, coneixent el raig incident i els angles al quals es dispersa aquest, que és el que es mesura, es poden determinar les distàncies entre els plans de la mostra. Si aquesta és ordenada es veuen pics ben definits i fins i tot es pot conèixer el tipus d'estructura que presenta i calcular la distància entre porus, és a dir, la suma del seu diàmetre més el gruix de la paret, i comparar-lo amb l'obtingut amb el TEM. Si el material és amorf no s'obtenen senyals clares.

Els gràfics de difracció de raigs X en pols s'acostumen a representar com la intensitat, en unitats arbitràries, en funció del paràmetre q , on $q = (4\pi\sin\theta)/\lambda$. A la figura 9 podem veure alguns exemples de difracció de raigs X en pols de materials que presenten diferents estructures.

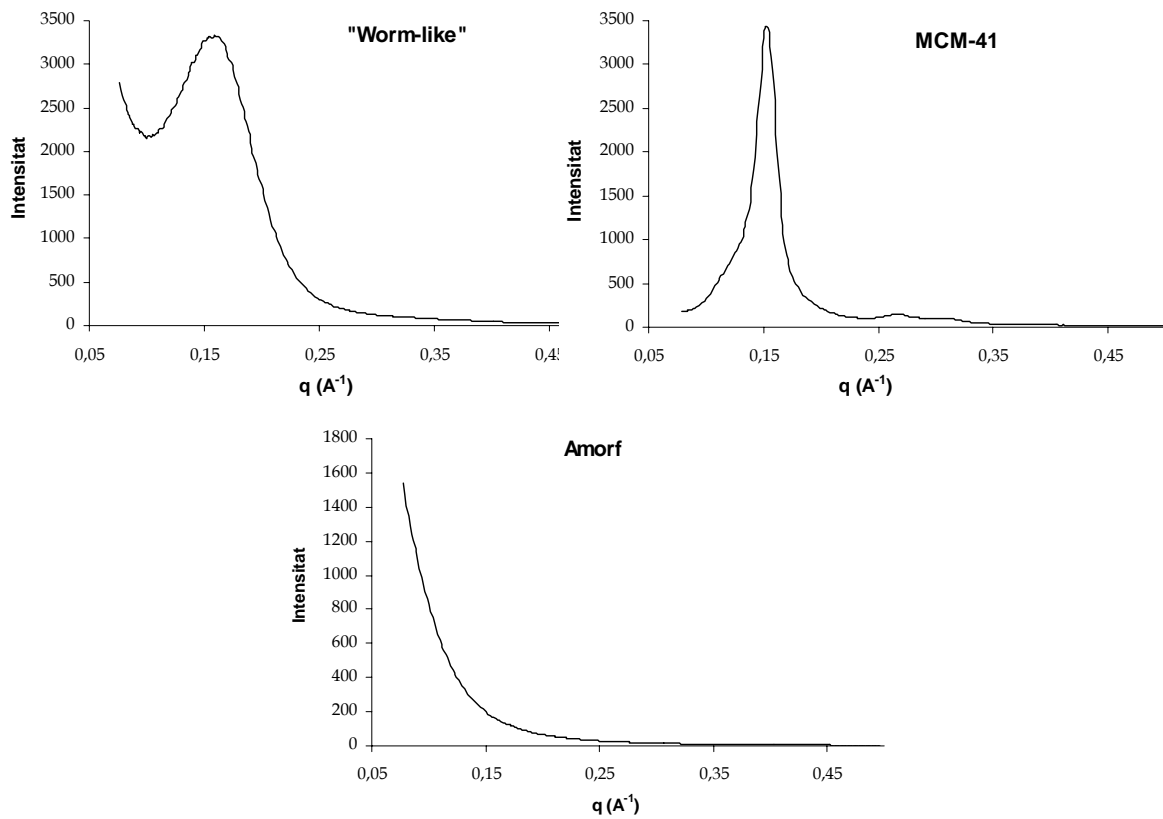


Figura 9. Exemples de difracció de raigs X en pols.

Finalment, es pot fer servir la Microscòpia Electrònica d'Escombrat (SEM) per a conèixer l'aspecte superficial i la textura de la mostra, així com la forma i mida de les partícules que el formen.

2.- Objectius

Amb els precedents comentats anteriorment, l'objectiu que es va plantejar per a aquesta tesi doctoral fou la preparació de catalitzadors carbènics de ruteni estables ancorats a polímers inorgànics, l'assaig de la seva activitat en reaccions de metàtesi i el reciclatge dels catalitzadors. La feina necessària es podia dividir en diferents passos:

1- Síntesi de monòmers de tipus Hoveyda **5** (figura **2**) convenientment funcionalitzats amb grups trialcoxisilil. Més concretament, els lligands que ens vam proposar sintetitzar foren els de tipus **8**, **9**, **10** i **11**.

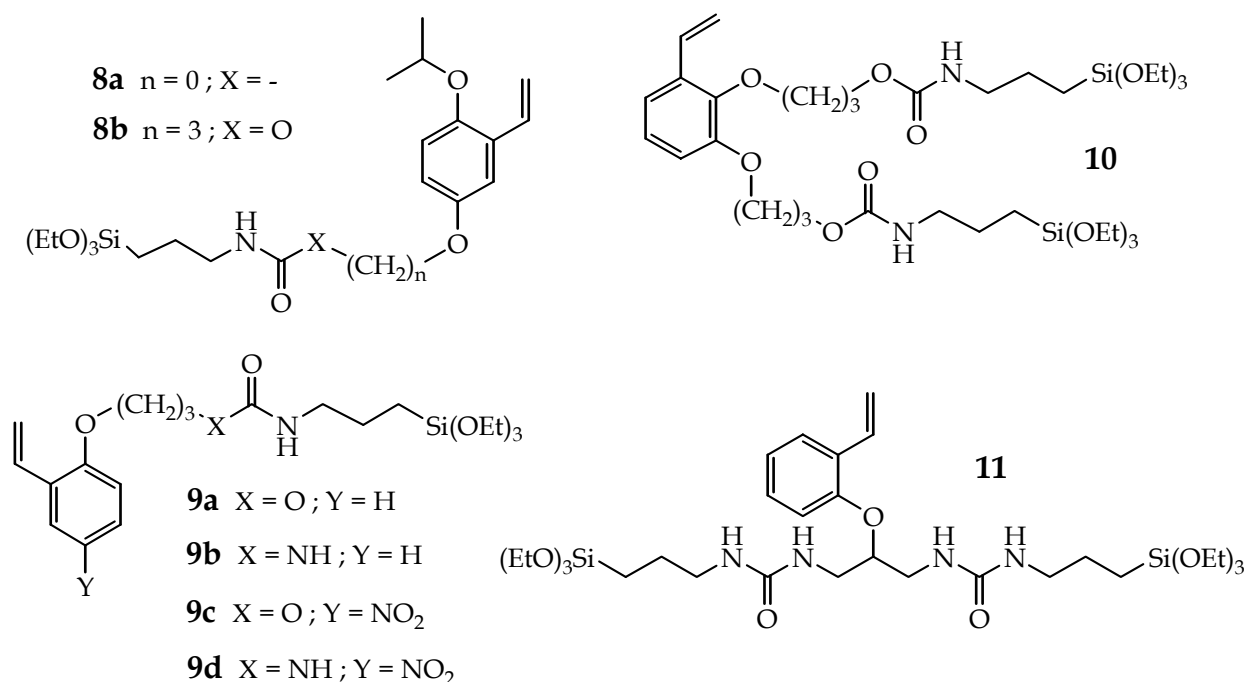


Figura 10. Lligands de tipus **8**, **9**, **10** i **11**.

2- Preparació de materials híbrids orgànico-inorgànics a partir dels monòmers anteriors. Es volia estudiar l'efecte de diferents factors en l'eficàcia del catalitzador, com són el monòmer utilitzat, el tipus de material, la dilució del lligand al seu interior, el fet que es preparés per ancoratge o per cogelificació, la superfície específica, l'estructuració del sòlid o no, la possibilitat d'autoestructuració del lligand, la introducció del metall abans o després del procés sol-gel.

3- Complexació dels materials amb el metall per obtenir els catalitzadors heterogenis, en aquells casos en que no s'hagués fet amb anterioritat.

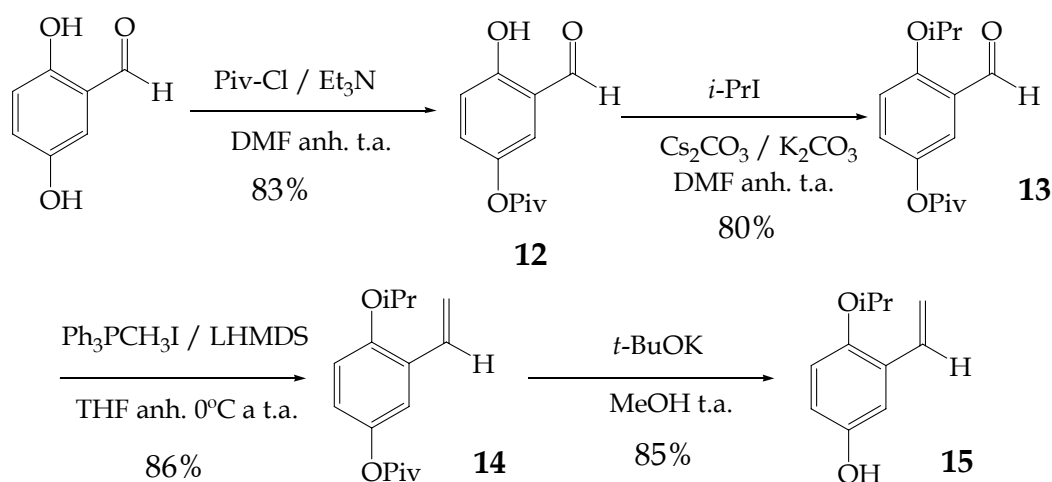
4- Assaig dels catalitzadors preparats en reaccions de metàtesi de diens i d'enins amb diversos substrats, i avaluació de la seva capacitat per a ser recuperats i reutilitzats en reaccions successives.

3.- Preparació dels monòmers sililats

Per tal de poder preparar materials híbrids orgànic-inorgànics que continguessin en la seva estructura lligands semblants als de tipus 5 i 7 (veure figures 2 i 4) calia preparar en primer lloc els corresponents monòmers funcionalitzats amb grups trialcoxisilil, a través dels quals ancorar-los a gel de sílice o bé realitzar-hi directament el procés sol-gel.

3.1.- Preparació de N-(3-trietoxisililpropil)carbamat d'O-(3-(4-isopropoxi-3-vinilfenoxi)propil), 8b.

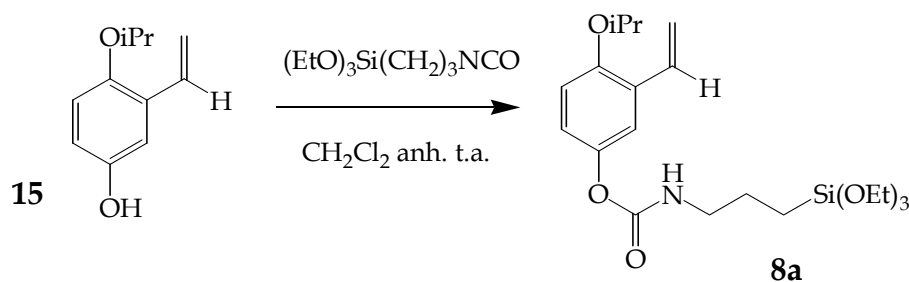
Partint de 2,5-dihidroxibenzaldehyd comercial i per una seqüència ja descrita a la literatura⁵⁸ que inclou la protecció de l'hidroxil en C-5 amb clorur de pivaloïl, alquilació de l'hidroxil en C-2 amb iodur d'isopropil, reacció de Wittig i desprotecció del grup pivaloïl, es va poder obtenir 4-isopropoxi-3-vinilfenol, 15, amb bons rendiments en tots els passos, i un 49% global (Esquema 18).



Esquema 18. Síntesi del derivat fenòlic 15.

Un cop preparat, el fenol 15 es va fer reaccionar amb un lleuger excés de 3-(trietoxisilil)propil isocianat per tal d'obtenir el lligand 8a amb el qual sintetitzar el materials híbrids orgànic-inorgànics (Esquema 19).

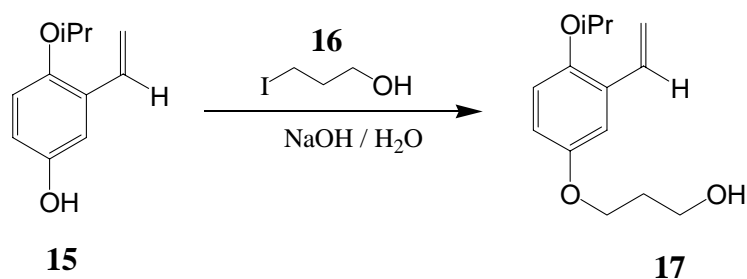
58.- Yao, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3896.

Esquema 19. Síntesi del carbamat **8a**.

Aquesta reacció es va dur a terme sota atmosfera inert, amb dissolvent anhidre per evitar la hidròlisi del grup trietoxisilil, i en presència de trietilamina. El seguiment es fa per ^1H -RMN, ja que diverses senyals tant del doble enllaç com de diversos grups metilè mostren un desplaçament lleugerament diferent en el producte final que en el de partida. Un cop acabada (4 hores), se'n destil·la l'excés d'isocianat a 105°C i 1.7 mbar de pressió, fins que a l'espectre de IR en desapareix completament la seva banda característica a 2271 cm^{-1} . El producte així obtingut, però, contenia una impuresa no gaire ben definida, que un rentat amb pentà anhidre no va poder eliminar. Es van realitzar altres intents per evitar les reaccions secundàries, afegint l'isocianat en quantitat estequiomètrica, destil·lant-lo prèviament a la reacció, anhidritzant millor tant el dissolvent com la trietilamina, i també en l'absència d'aquesta, però en tots els casos s'obtenia el producte impurificat.

Davant d'aquest fet es va decidir introduir una cadena que fes d'espaiador per tal d'obtenir el carbamat per reacció amb un alcohol primari. Aquest, al ser més reactiu, hauria de donar menys problemes que el fenol.

Es va fer reaccionar, doncs, el derivat fenòlic **15** amb 3-iodo-1-propanol, **16**, en medi bàsic aquós. Amb aquest mètode es va poder obtenir l'alcohol **17**, però la purificació era complicada i el rendiment final molt baix (15%) (Esquema 20).



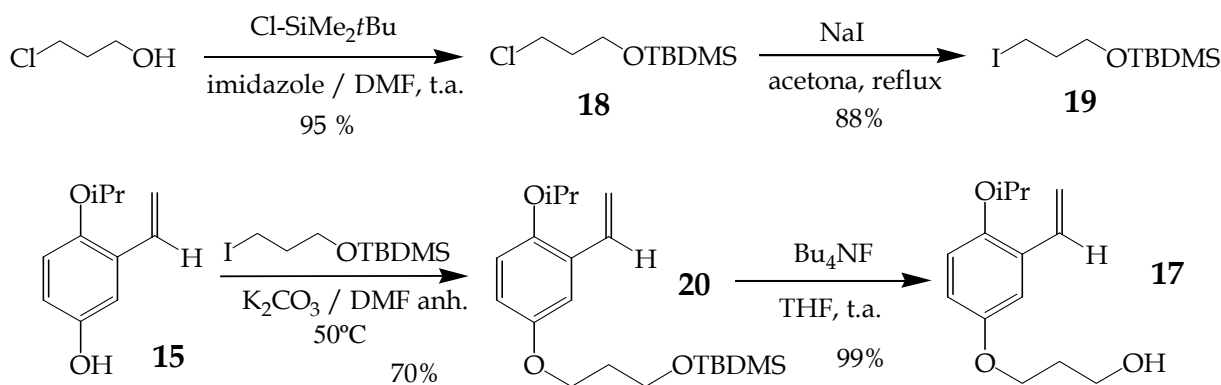
Esquema 20. Preparació de l'alcohol 17.

Per aquesta raó es va intentar una aproximació diferent per tal de millorar-ne la síntesi, tant pel que fa al rendiment com sobretot a la facilitat de purificació.

Seguint un procediment habitual utilitzat a la literatura⁵⁹, es va protegir el grup hidroxil del 3-cloro-1-propanol per reacció amb clorur de *t*-butildimetilsilil i imidazole en DMF. Un cop obtingut el *t*-butildimetilsililoxi derivat **18**, se'n va canviar el clorur per iodur, refluxant-lo durant una nit en acetona saturada de NaI, obtenint el iodur **19** amb un rendiment global en els dos passos del 84% (Esquema 21).

La reacció de **15** amb el iodur **19** en el si de DMF i amb carbonat potàssic com a base a temperatura ambient era molt lenta. Va caldre pujar la temperatura fins a 50 °C per obtenir **20** amb un 70% de rendiment. A més, aquest es purificava fàcilment per cromatografia.

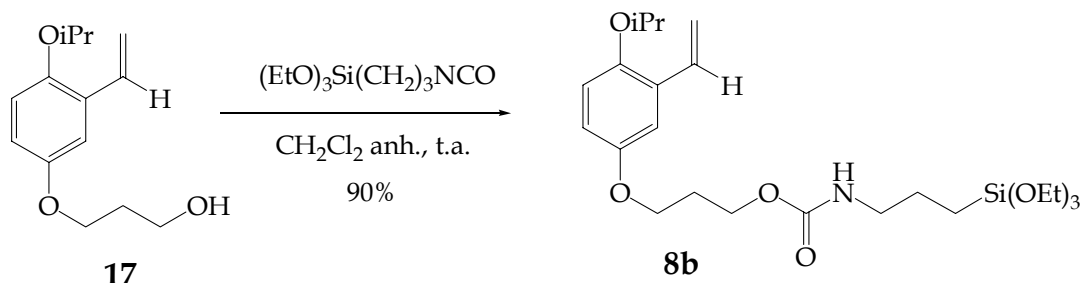
La desprotecció de l'alcohol per tractament amb fluorur de tetrabutilamoni en THF va permetre obtenir **17** amb un 99% de rendiment (69% global dels dos passos) sense necessitat de purificació addicional (Esquema 21).



Esquema 21. Preparació alternativa de 17.

59.- Corey, E.J.; Venkateswarlu, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190.

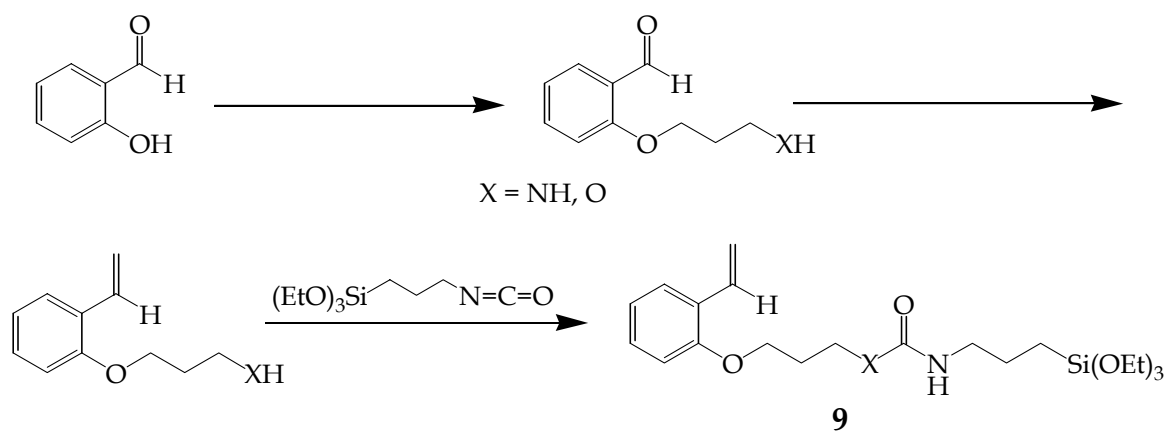
Un cop en aquest punt ja es podia fer reaccionar l'alcohol **17** amb el 3-(trietoxisilil)propil isocianat. Això es va fer prenent també les màximes precaucions per evitar-ne les reaccions no desitjades. Aquest cop es va poder obtenir el monòmer sililat **8b** en 2 dies i un 90% de rendiment. No es va detectar cap tipus d'impuresa (Esquema 22).



Esquema 22. Preparació de **8b**.

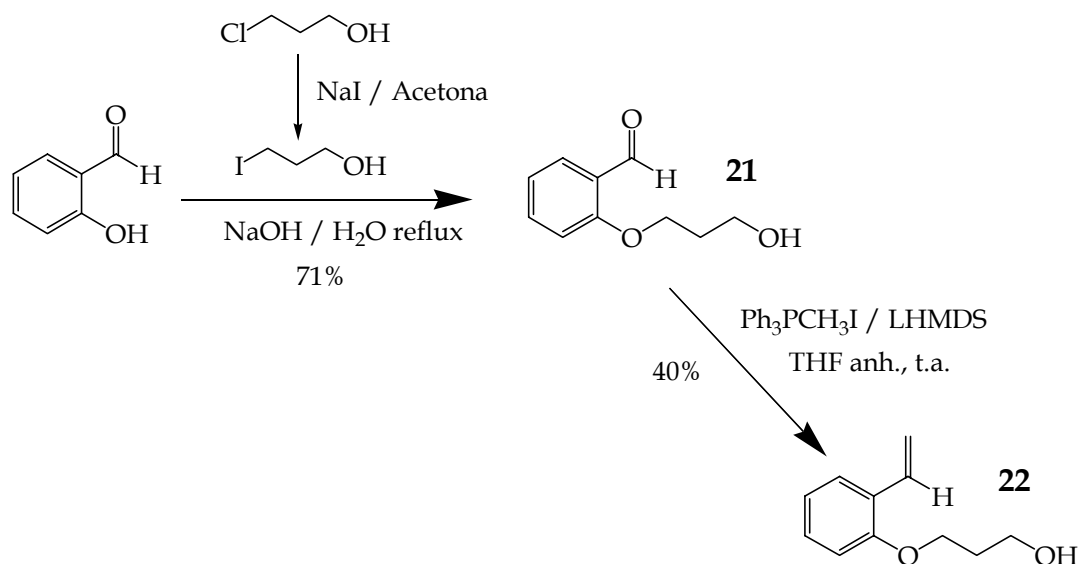
3.2.- Preparació de N-(3-trietoxisililpropil)carbamat d'O-(3-(2-vinilfenoxi)propil), **9a**.

Per a la obtenció dels monòmers de tipus **9** es va partir de l'aldehid salicílic. Per tal de transformar-lo en un anàleg dels lligands del catalitzador de Hoveyda **4** calia convertir el carbonil en un doble enllaç i introduir un grup voluminós enllaçat a l'oxigen. Per tant, es va decidir alquilar l'oxigen fenòlic de forma que la nova cadena pogués fer aquesta funció i servir a la vegada com a espaiador on unir el grup trialcoxisilil (Esquema 23), tal i com ja havíem fet en el cas anterior.



Esquema 23. Proposta per a la preparació dels monòmers de tipus **9**.

Inicialment es va intentar introduir en primer lloc la cadena carbonada, segons un procediment ja descrit a la literatura⁶⁰. L'alcohol **21** s'obtenia amb un 71% de rendiment, però en la posterior reacció de Wittig el rendiment era dolent i el producte molt difícil de purificar, tant en gel de sílice com en alúmina (Esquema 24).



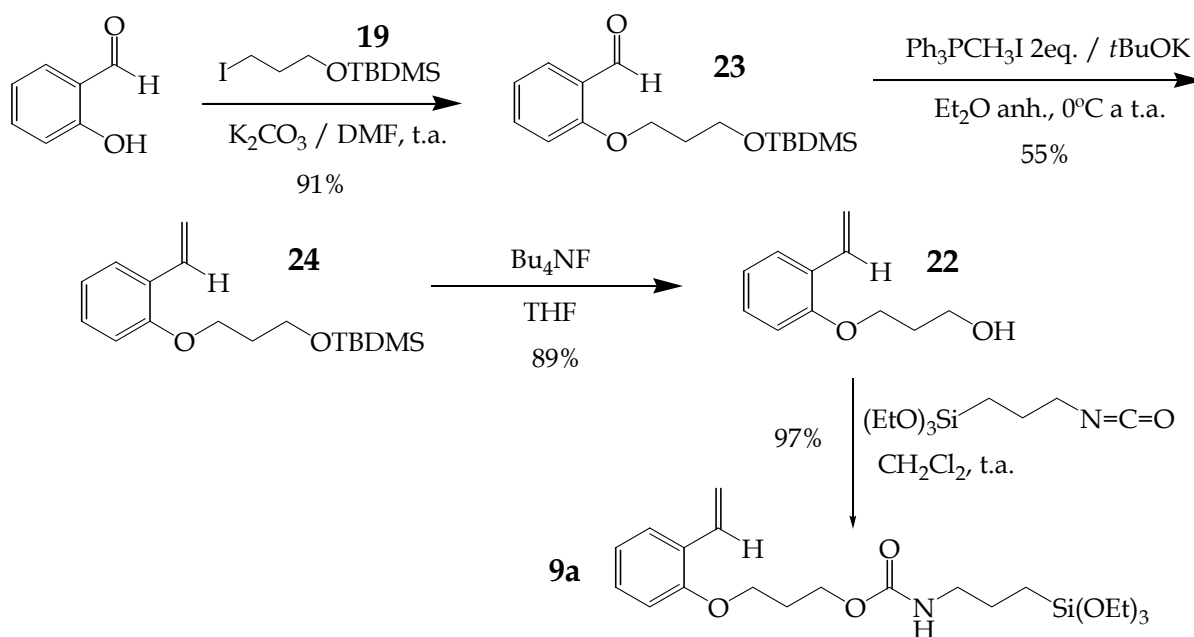
Esquema 24. Primera preparació de l'alcohol **22**.

Per aquesta raó es va seguir la mateixa metodologia exposada anteriorment (Esquema 21), protegint el grup hidroxil de l'agent alquilant abans de fer la reacció sobre el compost fenòlic (Esquema 25).

Així doncs, es va utilitzar el iodur **19** per alquilar l'aldehid salicílic en DMF anhidre i fent servir carbonat potàssic com a base. D'aquesta manera es va obtenir l'aldehid **23**, que es va utilitzar directament en l'etapa següent (Esquema 25).

En aquest cas es va decidir fer la reacció de Wittig amb un dissolvent i una base diferents als que havíem utilitzat fins llavors (LHMDS en THF). La utilització de *t*-BuOK en Et₂O feia el procediment més senzill, ja que en la purificació s'evitaven els derivats sililats del LHMDS, i a més la major part de l'òxid de trifenilfosfina ja precipita durant la reacció al ser insoluble en èter, i es pot separar per filtració.

60 a) Ellis, P. E., Jr.; Linard, J.E.; Szymanski, T.; Jones, R.D.; Budge, J.R.; Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 1889. b) Almog, J.; Baldwin, J.E.; Crossley, M.J.; Debernardis, J.F.; Dyer, R.L.; Huff, J.R.; Peters, M.K.; *Tetrahedron*, **1981**, *37*, 3589.

Esquema 25. Síntesi de **22** i preparació de **9a**.

La desprotecció de l'alcohol en el compost estirènic **24** amb el mètode habitual va permetre obtenir **22** amb un 89% de rendiment sense necessitat de purificació addicional (Esquema 25). El rendiment global assolit en els tres passos va ser del 44%. Tot i que aquest no era molt superior al 28% obtingut per la ruta més directa, i que requeria un pas més, permetia una purificació molt més senzilla del producte de la reacció de Wittig i, en conseqüència, l'alcohol final **22** s'obtenia amb major puresa.

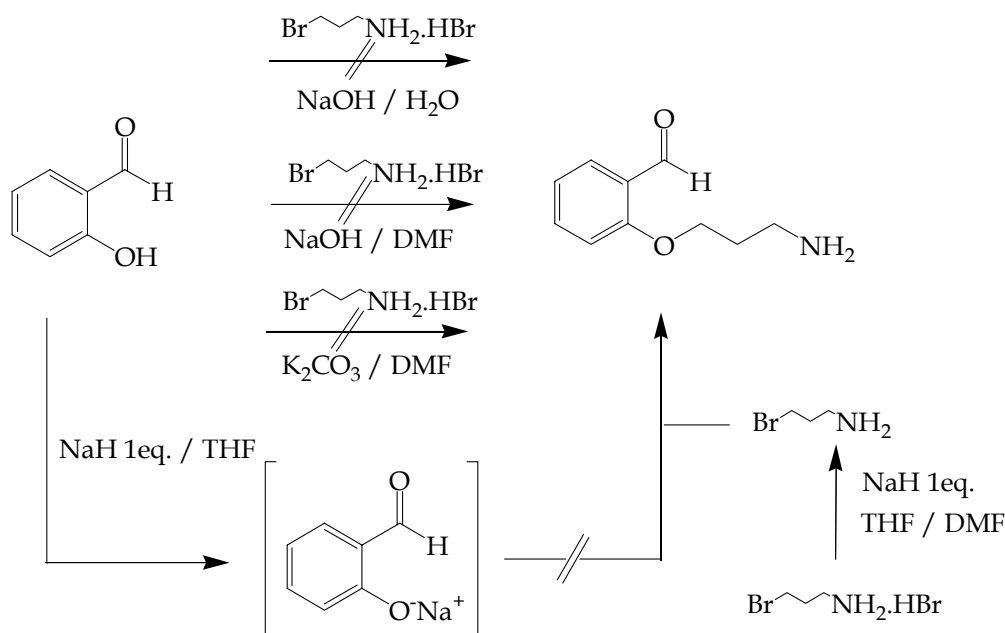
Un cop obtingut **22**, aquest es va fer reaccionar amb 3-(trietoxisilil)propil isocianat per obtenir el monòmer **9a**. La reacció en les condicions habituals en diclorometà a temperatura ambient durant 10 dies va donar **9a** amb un 97% de rendiment (Esquema 25).

3.3.- Preparació de 1-(3-(trietoxisilil)propil)-3-(3-(2-vinilfenoxi)propil)urea, **9b**.

El derivat d'urea **9b** hauria de ser més resistent a les condicions bàsiques usades en la preparació d'alguns materials que el carbamat **9a**. D'altra banda, les

urees donen més possibilitats d'autoestructuració que els carbamats, ja que poden formar ponts d'hidrogen intermoleculars.

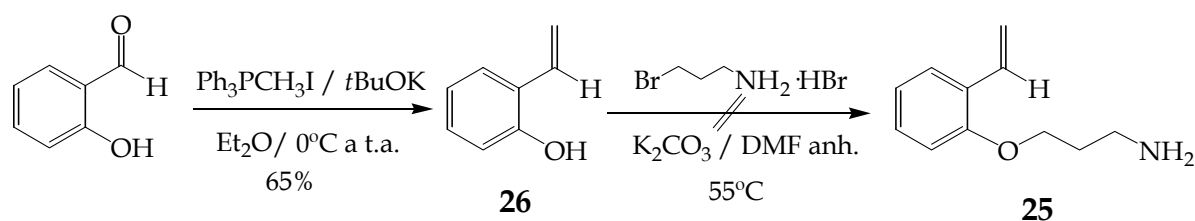
En primer lloc es va intentar l'alquilació de l'aldehid salicílic amb 3-bromo-1-propilamina, que es va utilitzar en forma de bromhidrat. Es va utilitzar aigua com a dissolvent i NaOH com base. Després d'una nit a reflux, i segons els controls per cromatografia de gasos, el producte de partida havia desaparegut, però de cap manera es va poder aïllar l'amina desitjada. Segons la ^1H -RMN el cru de reacció era una mescla complexa on semblava haver-se produït algun tipus de polimerització. En un segon intent es va canviar de dissolvent, i es va fer servir DMF anhidra, però el cru resultant va ser molt semblant. Llavors es va decidir canviar de base i utilitzar carbonat potàssic, amb una quantitat catalítica de carbonat de cesi, també en el si de DMF anhidra. Un últim intent va consistir en preparar en primer lloc la sal sòdica de l'aldehid salicílic, i fer-la reaccionar *in situ* amb la 3-bromo-1-propilamina, provinent de la reacció del seu bromhidrat amb un equivalent de NaH. Aquí calia utilitzar una mescla DMF/THF, ja que aquest bromhidrat era molt poc soluble en DMF (Esquema 26).



Esquema 26. Intents de preparació de 2-(3-aminopropoxi)benzaldehid.

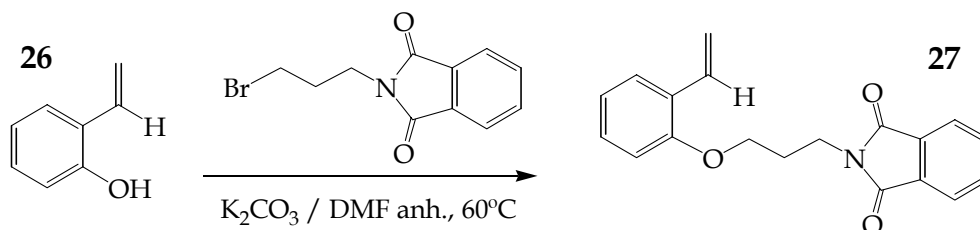
En aquests dos últims casos es va poder aïllar un producte. Aquest semblava ser, segons la $^1\text{H-RMN}$, algun tipus de polímer degut a la condensació de l'amina amb el grup carbonil per donar una imina.

Es va canviar doncs d'estratègia, preparant en primer lloc el 2-vinilfenol, **26**, mitjançant un procediment diferent als existents a la literatura⁶¹, però més senzill i econòmic, que consistia en fer la reacció de Wittig sobre l'aldehid salicílic utilitzant 2 equivalents de $t\text{BuOK}$. Així es va convertir el grup carbonil en vinil, obtenint **26** amb un 65% de rendiment. L'eliminació del grup carbonil ens evitaria els problemes de condensació. Després es va intentar l'alquilació de **26** amb el bromhidrat de la 3-bromopropilamina, però segons la cromatografia de gasos la reacció no tenia lloc (Esquema 27).



Esquema 27. Intent de preparació de **25**.

Davant d'aquests problemes es va decidir canviar l'agent alquilant fent servir una protecció diferent per a l'amina. Així, la reacció del 2-vinilfenol amb N-(3-bromopropil)ftalimida en DMF en presència de carbonat potàssic va permetre la preparació de **27**, amb un rendiment del 75% (Esquema 28).

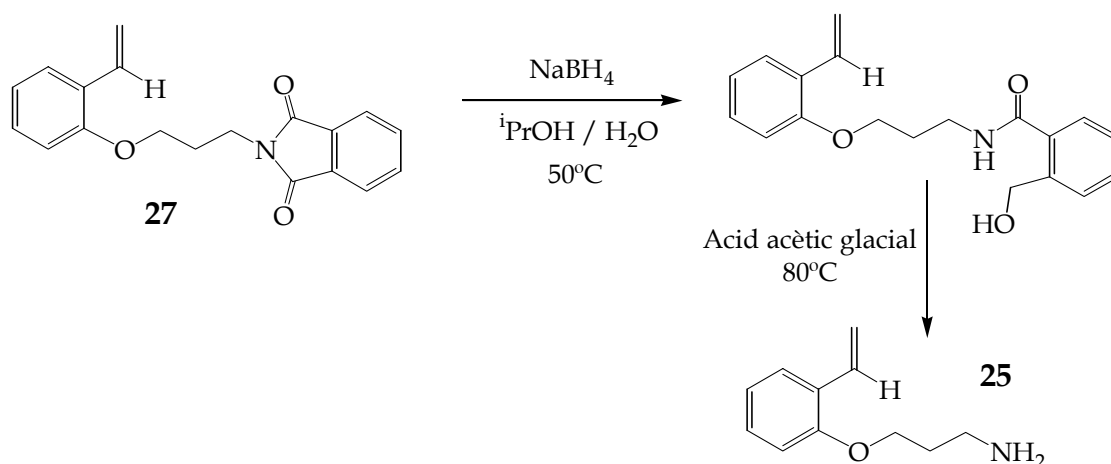


Esquema 28. Preparació de **27**.

En aquest punt només calia desprotegir la ftalimida **27** i obtenir l'amina lliure desitjada. Això es va fer en les condicions que s'utilitzen habitualment per a aquesta

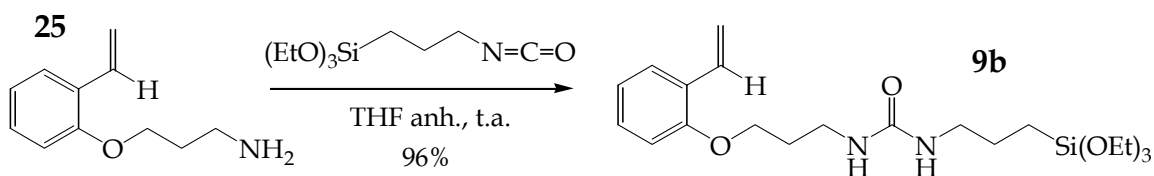
61.- a) Kauffmann, T.; Fiengenbaum, P.; Wieschollek, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 531, b) Yus, M.; Foubelo, F.; Ferrandez, J.V. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2809.

desprotecció, amb hidrazina en EtOH, però el cru obtingut era complex i no quedava clar quin producte s'havia obtingut, tot i que semblava que s'hagués produït la reducció del doble enllaç estirènic. Una cerca en la literatura d'altres condicions per a aquesta desprotecció va permetre trobar un mètode més suau reduint amb hidrur de bor i sodi i hidrolitzant posteriorment amb àcid acètic⁶² (Esquema 29). La reacció en dos passos es fa en un procediment *one-pot*, sense aïllar el producte intermedi de la reacció.



Esquema 29. Obtenció de l'amina **25**.

D'aquesta manera es va poder preparar finalment l'amina **25**. Després d'optimitzar les condicions per al tractament del cru i l'aïllament del producte es va assolir un rendiment del 74%. La reacció de l'amina **25** amb el 3-(trietoxisilil)propil isocianat va donar lloc al monòmer sililat **9b** amb un 96% de rendiment (Esquema 30). En aquest cas el dissolvent utilitzat va ser THF, ja que l'amina no era soluble en diclorometà.



Esquema 30. Preparació de **9b**.

62.- Osby, J.O.; Martin, M.G.; Ganem, B. *Tet. Lett.* **1984**, 25, 2093.

3.4.- Preparació de 1-(3-(trietoxisilil)propil)-3-(3-(4-nitro-2-vinilfenoxi)propil)urea, 9d.

En diversos treballs s'ha estudiat la influència dels possibles substituents en el lligand estirènic de Hoveyda. Així, s'ha observat que la presència d'un grup nitro en *meta* respecte l'enllaç metall-alquilidè en el catalitzador de metàtesi n'afavoreix l'activitat⁶³ (**7b**, veure figura 4).

Es van voler preparar els monòmers **9c** i **9d**, en forma de carbamat i d'urea respectivament, que contindrien el grup nitro en la posició adient (Figura 11).

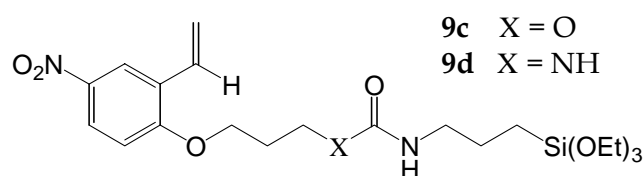
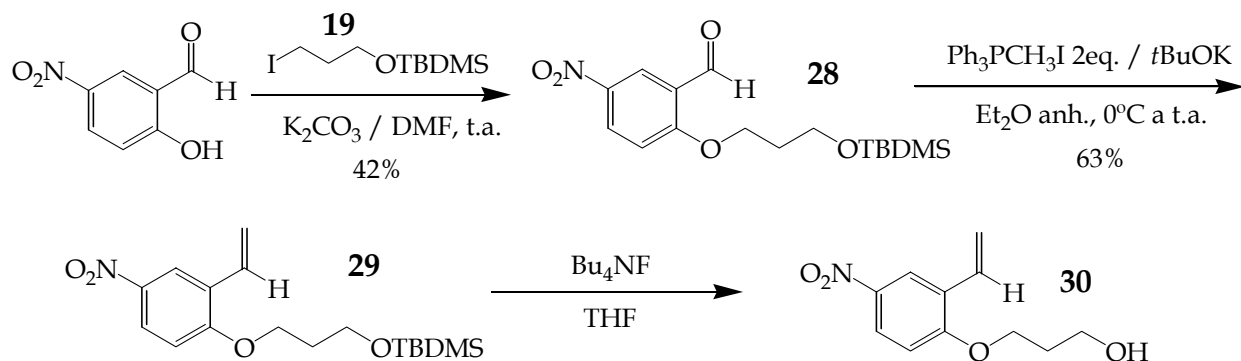


Figura 11. Monòmers que contenen un grup nitro.

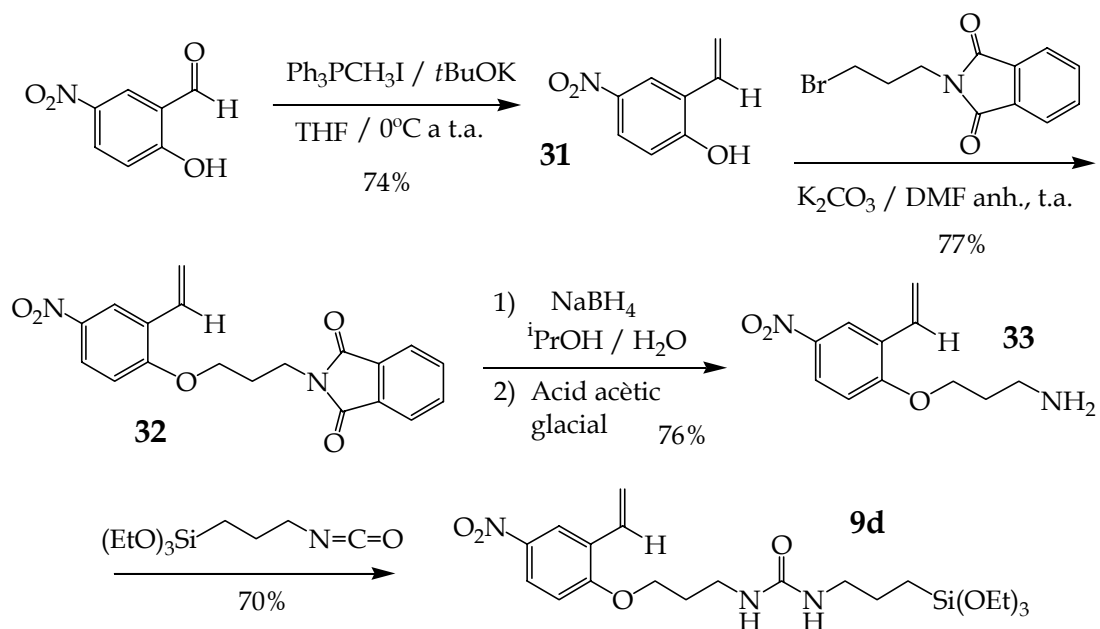
En primer lloc es va intentar preparar el carbamat, seguint la mateixa estratègia que ja s'havia utilitzat anteriorment. Es va alquilar el 2-hidroxi-5-nitrobenzaldehyd amb el iodur **19**, obtenint l'aldehyd **28**. La posterior reacció de Wittig va donar l'estirè **29**. Finalment es va desprotegir el grup tert-butildimetilsilil de **29** pel procediment habitual (Esquema 31). Aquí, però, ens vam trobar amb problemes d'estabilitat de l'alcohol **30**, el qual era un oli impur que es feia malbé en pocs dies i que no es podia recuperar després d'haver estat dissolt en qualsevol dissolvent. La reacció posterior amb l'isocianat per a donar el monòmer sililat no es va poder dur a terme.

63.- a) Grela, K.; Harutyunyan, S.; Michrowska, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4038, b) Michrowska, A.; Bujok, R.; Harutyunyan, S.; Sashuk, V.; Dolgonos, G; Grela, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9318.



Esquema 31. Intent de preparació de l'alcohol 30.

Per a la síntesi de la urea **9d** necessitàvem disposar de l'amina corresponent, que es va preparar seguint el mateix procediment que per a la obtenció de l'amina **25**, partint, en aquest cas, del 2-hidroxi-5-nitrobenzal·dehid. D'aquesta manera es va obtenir l'amina **33** amb un rendiment global del 43% (Esquema 32). Com que aquesta donava lloc a problemes semblants als de l'alcohol **30**, es va fer la reacció següent immediatament després d'aïllar-la, sense la presència de dissolvent i amb un equivalent d'isocianat. Així es va poder obtenir el monòmer desitjat **9d** amb un rendiment del 70%.

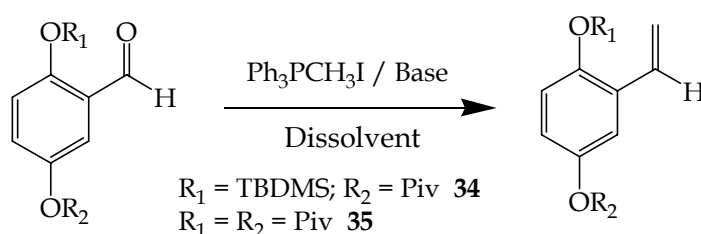


Esquema 32. Preparació de la urea 9d.

3.5.- Preparació de N-(3-trietoxisililpropil)carbamat d'O-(3-(2-(3-trietoxisililpropilcarbamoiloxipropoxi)-3-vinilfenoxi)propil), 10.

També es va considerar interessant disposar d'un monòmer amb dos grups trietoxisilil. Això permetria que l'ancoratge al material fos per dos punts a la vegada. També es podrien preparar materials sense que fes falta l'addició de TEOS. Com ja hem dit a la introducció, aquests serien més homogenis i en teoria més senzills d'organitzar, i en cas que això es donés, el sòlid obtingut seria una PMO, és a dir, un material híbrid mesoporós i periòdic, on els grups orgànics formarien ponts integrats a la matriu inorgànica.

Els assaigs inicials per a la obtenció d'un monòmer disililat es van fer a partir del 2,5-dihidroxibenzaldehid. Es va voler fer la reacció de Wittig directament sense protegir els grups alcohol, utilitzant 3 equivalents de base, però la reacció no va tenir lloc. També es va assajar protegint un dels dos OHs i amb tots dos protegits en forma d'ester pivàlic, però tampoc va funcionar, segurament degut als impediments estèrics. Altres grups protectors i condicions de reacció diferents no van donar millors resultats (Taula 1).

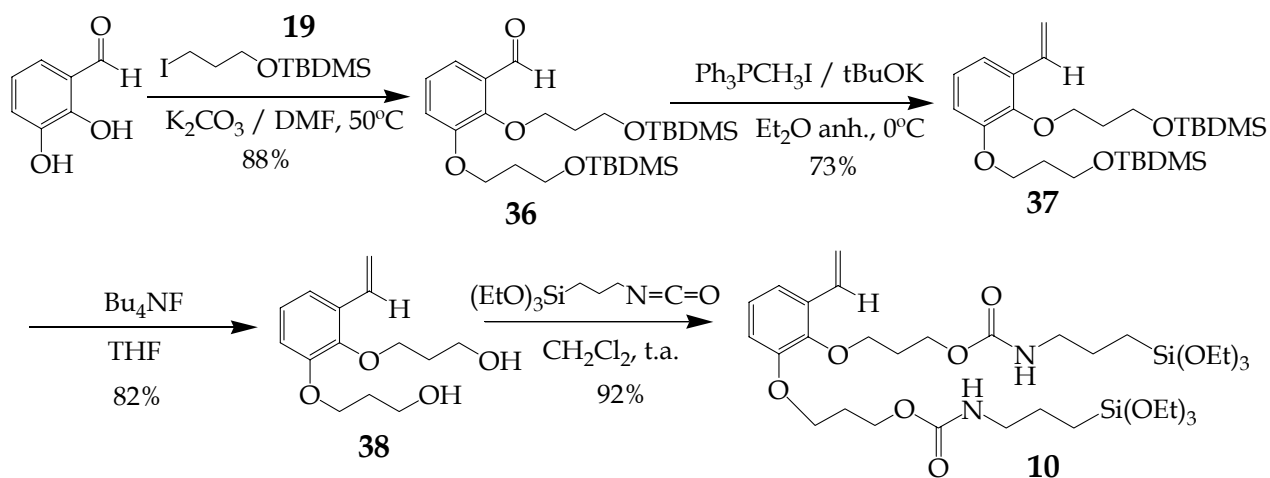


Experiment	R ₁	R ₂	Base	Dissolvent
1	OH	OH	<i>t</i> BuOK	Et ₂ O
2	OH	Piv	<i>t</i> BuOK	Et ₂ O
3	Piv	Piv	<i>t</i> BuOK	Et ₂ O
4	Piv	Piv	LHMDS	THF
5	TBDMS	Piv	LHMDS	THF

Taula 1. Condicions assajades en la reacció de Wittig del 2,5-dihidroxibenzaldehid.

Així, davant l'escàs èxit d'aquests primers intents, i també degut a que un substituent en posició *meta* respecte l'enllaç metall-alquilidè havia d'augmentar l'activitat final del catalitzador pels efectes estèrics⁶⁴, es va canviar de substrat de partida i es va utilitzar el 2,3-dihidroxibenzaldehyd.

L'estratègia triada va ser anàloga a la utilitzada anteriorment per a la síntesi de **22** (veure esquema 25) i vam tractar el 2,3-dihidroxibenzaldehyd amb dos equivalents del iodur **19** en el si de DMF a 50°C, amb carbonat potàssic com a base. L'aldehyd resultant **36** es va fer reaccionar amb l'ilur provinent del iodur de metiltrifenilfosfoni per donar el derivat estirènic **37**. La posterior desprotecció dels dos grups hidroxil amb fluorur de tetrabutilamoni va rendir el diol **38**. Fou necessària una digestió amb pentà per eliminar les impureses del cru de reacció, la qual cosa va fer baixar el rendiment d'aquesta etapa fins al 82%. Finalment la reacció de **38** amb l'isocianat va rendir el dicarbamat **10** (Esquema 33).



Esquema 33. Preparació del monòmer disililat **10**.

3.6.- Intents de preparació del monòmer **11**.

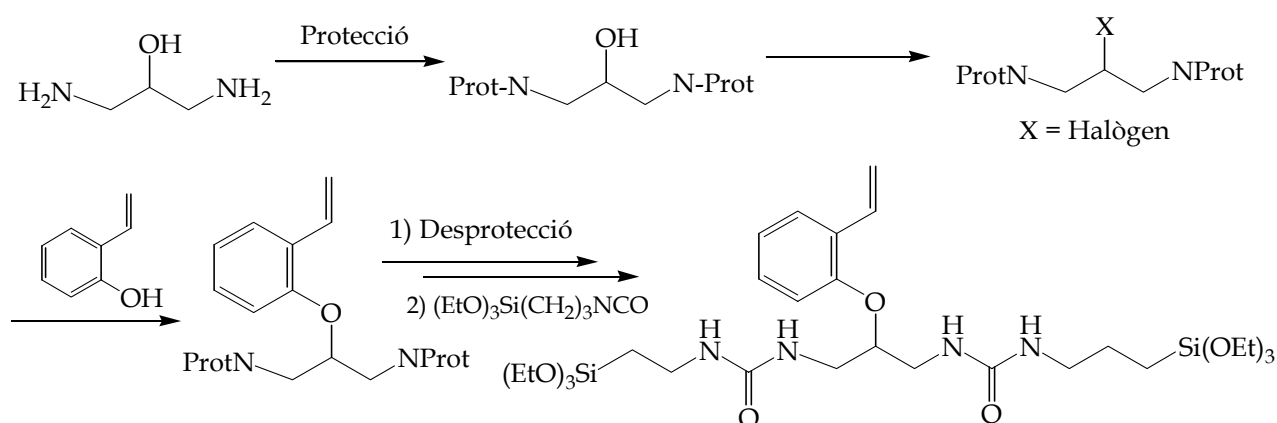
Finalment, es va intentar la preparació de monòmers que oferissin més possibilitats d'autoorganització del material, és a dir, sense presència de cap agent

64.- a) Wakamatsu, H.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 794, b) Grela, K.; Kim, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 963.

estructurant. Com ja s'ha comentat a la introducció, aquest és un tema molt novedós i que s'ha començat a desenvolupar recentment (vegeu apartat 1.5). Actualment encara no s'ha descrit cap material autoorganitzat que tingui activitat en catàlisi.

Les característiques estructurals que podrien conferir al monòmer capacitat d'autoorganitzar-se en el material eren, en primer lloc, la presència de dos grups trietoxisilil, de manera que no es requereix l'addició de TEOS a la reacció, i, en segon lloc, la presència de dos grups urea entremig de les cadenes alquílques, que permetria la formació de ponts d'hidrogen intermoleculars. També seria interessant que aquestes cadenes alquílques fossin llargues, i que la molècula en general fos el més simètrica i lineal possible.

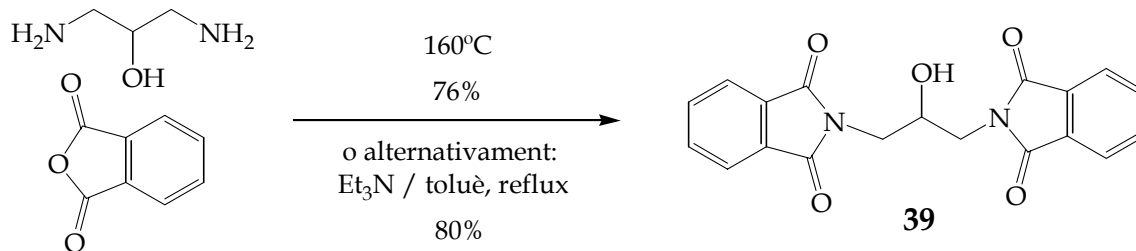
Així doncs, ens vam proposar la preparació del monòmer **11** segons l'estratègia general indicada a l'esquema 34.



Esquema 34. Síntesi proposada per a la síntesi del monòmer **11**.

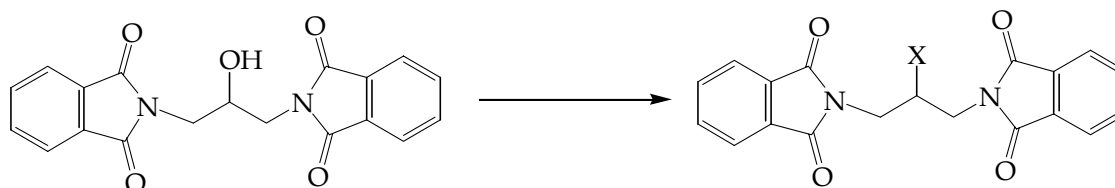
El primer pas consistia en la protecció de les dues amines. El grup triat inicialment va ser el ftalimido, ja que havia donat bon resultat amb les amines preparades anteriorment. La reacció entre l'1,3-diamino-2-propanol amb anhídrid ftàlic va donar l'alcohol **39** amb un 76% o un 80% de rendiment, segons quin mètode es fes servir⁶⁵ (Esquema 35).

65.- a) Appleton, T.G.; Hall, J.R. *Inorganic Chemistry*, 11, **1972**, 112-117, b) Dunn, T.J; Moore, D.A.; Periasamy, M.P.; Rogic, M.M.; Wallace, R.A.; White, D.H.; Woulfe, S.R. *Int. Appl.* **1995**, WO 9501124 A1 19950112 CAN 123:137673.



Esquema 35. Protecció de l'1,3-diamino-2-propanol.

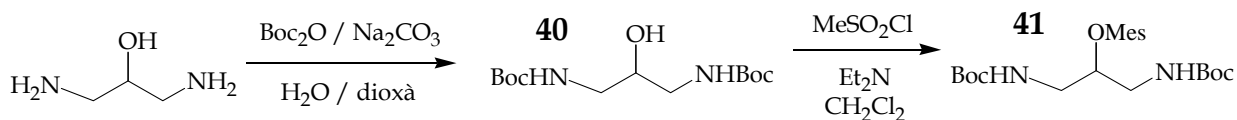
Un cop protegits els grups amino calia canviar l'hidroxil per un halogen per tal de poder realitzar l'alquilació. Amb aquest objectiu es van provar diversos mètodes per introduir tant un clor, com un brom o un iode. En cap cas es va poder obtenir el producte desitjat. També es va intentar convertir l'alcohol en un mesilat, cosa que tampoc va funcionar (Taula 2). Creiem que la baixíssima solubilitat de l'alcohol **39** en tots els dissolvents assajats ha contribuït al fracàs d'aquestes transformacions.



Experiment	Reactiu	Dissolvent	Resultat
1	HBr	AcOH	Espectre complex
2	PBr ₃ /Et ₂ O	DMF	Espectre complex
3	PCl ₅	CHCl ₃	Producte partida
4	POCl ₃	DMF	No es va poder identificar el producte
5	KI/H ₃ PO ₄ 95%	-----	Espectre complex
6	CH ₃ SO ₂ Cl/Et ₃ N	CH ₂ Cl ₂	Espectre complex amb producte de partida

Taula 2. Intents de substituir OH per halogen o per OMs.

Es va canviar, doncs, de grup protector, passant a utilitzar el tert-butoxicarbonil (Boc). A més, la preparació de l'alcohol **40** i del seu mesilat **41**, ja estaven descrites⁶⁶ (Esquema 36).



Esquema 36. Preparació de **41**.

L'alquilació de l'aldehid salicílic amb el mesilat **41** va donar problemes. Segons la ressonància magnètica nuclear de protó no quedava clar si la reacció es produïa, i en qualsevol cas quedava majoritàriament l'aldehid de partida. Llavors es va intentar alquilar directament el 2-vinilfenol **26**. Tot i que en aquest cas no es recuperava el producte de partida, l'espectre també era complex i no quedava clar que s'hagués obtingut el producte buscat.

Semblava que el mesilat no era prou reactiu i donava lloc a subproductes. Per tant, es va intentar substituir-lo per un halogen. Es va fer reaccionar **41** amb tribromur de fòsfor i èter dietílic en DMF, però malgrat observar la desaparició del producte de partida no es va poder aïllar el bromur corresponent. També es va provar de canviar el grup mesilat per iodur en presència de NaI, però una altra vegada no es va poder aïllar el producte desitjat.

Un últim intent de preparar directament el iodur per reacció de l'alcohol **40** amb I₂ en diclorometà⁶⁷ tampoc va donar bon resultat.

Així doncs, i per falta de més temps en aquesta tesi doctoral, s'ha abandonat la preparació dels monòmers disililats de tipus urea que podrien conduir a materials autoorganitzats. Tot i això és un tema en el que es continua treballant dins el grup de recerca i que s'espera que pugui donar resultats interessants en un futur proper.

66.- Ramalingam, K.; Raju, N.; Nanjappan, P.; Nowotnik, D.P. *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 2875.

67.- Joseph, R.; Pallan, P.S.; Sudalai, A.; Ravindranathan, T. *Tetrahedron. Lett.*, **1995**, *36*, 609.

4.- Síntesi dels materials i preparació dels catalitzadors

4.1.- Introducció.

A l'hora de preparar materials amb els monòmers que s'havien sintetitzat es va voler estudiar la influència de diversos factors, ja que el tipus de material influiria en el seu comportament en catàlisi. Degut a la poca experiència del nostre grup en la síntesi i caracterització de polímers inorgànics funcionalitzats es va establir una col·laboració amb el grup del Prof. Joël Moreau i del Dr. Michel Wong Chi Man, de la *Ecole Nationale Supérieure de Chimie*, de Montpellier. La recerca del Dr. Wong Chi Man es centra principalment en la formació de materials híbrids pel mètode sol-gel, en la seva utilització per a la preparació de catalitzadors i en la autoestructuració de materials híbrids orgànico-inorgànics. Degut a la seva gran experiència en aquest camp ens podria assessorar, doncs, en la preparació i caracterització dels nostres materials.

Com ja s'ha dit al plantejar els objectius d'aquesta tesi, es volien preparar materials de diferents tipus per tal d'estudiar la influència de les condicions de la seva síntesi, així com de les seves propietats físiques, en l'activitat catalítica.

En primer lloc es van realitzar ancoratges sobre un gel de sílice mesoporós comercial no estructurat. Aquest es compararia amb tots els altres materials. Si els resultats en catàlisi fossin semblants no valdria la pena l'esforç de síntesi pel procés sol-gel, ja que suportar el catalitzador sobre sílica comercial ja en permetria la recuperació.

Un altre ancoratge es faria sobre un gel de sílice mesoporós, però en aquest cas ordenat. Els materials de tipus MCM-41 són mesoestructurats, és a dir, tenen una mida de porus regular i controlada dins el rang mesoporós, una superfície específica major i una estructura hexagonal. Així es podria veure si l'existència d'organització en el material millorava els resultats.

Els materials preparats per ancoratge podien presentar, però, alguns problemes. A l'introduir el lligand és possible que la funcionalització es doni principalment a l'exterior dels porus, ja que la difusió cap a l'interior del material

pot ser més difícil. Si això fos així, tant la quantitat de lligand incorporada com l'activitat en les posteriors catàlisis haurien de ser semblant per als materials provinents de la sílica comercial i per als de la MCM-41. Es van preparar doncs materials per síntesi directa pel procés sol-gel, és a dir, cogelificant el lligand amb TEOS en presència d'un agent estructurant a la solució. Els materials així preparats serien ordenats i contindrien el lligand uniformement distribuït al seu interior. Com que es va creure que les condicions de reacció per preparar MCMs (hidròxid sòdic) podrien hidrolitzar els nostres lligands, que contenen un grup carbamat, es va fer servir dodecilamina, que serveix a la vegada com a agent estructurant i com a catalitzador de la reacció, en aquest cas en medi neutre. Els materials que s'obtenen són també organitzats i amb una mida de porus regular. Ja cap al final de la tesi, la síntesi del monòmer **9b**, que conté una urea enlloc del carbamat, ha permès utilitzar un protocol per a la preparació d'un material mesoestructurat en medi àcid.

Per estudiar l'efecte de la dilució del lligand en el sòlid es van preparar materials pel procés sol-gel cogelificant els monòmers amb diferents quantitats de TEOS (5, 19 i 40 equivalents), i fent servir fluorur amònic com a catalitzador. Es va utilitzar catàlisi nucleòfila enlloc d'àcida o bàsica ja que es va creure que era més compatible amb els grups funcionals orgànics presents al lligand

També es va assajar en primer lloc el tractament del lligand amb el catalitzador de Grubbs per fer posteriorment el procés sol-gel. Així ens asseguràvem que tot el lligand present al material contenia metall, cosa que en els altres casos no acostuma a ser així ja que la introducció del metall es fa un cop es té el material i els problemes de difusió fan que no sigui completa.

Igualment estàvem molt interessats en preparar materials autoorganitzats, ja que de moment no hi havia descrit a la literatura cap material d'aquest tipus que a més tingués activitat catalítica. En aquest cas els monòmers bisililats havien de donar millors resultats, ja que permeten realitzar el procés sol-gel sense addició de TEOS. Això fa que les possibles interaccions entre diferents molècules del monòmer prenguin més importància i siguin les que en dirigeixin la organització.

En alguns casos es va voler estudiar també si la presència de grups silanol lliures i d'aigua adsorbida a la superfície del material podia afectar l'activitat del

catalitzador. Es va fer una sililació d'aquesta superfície. Els grups silanol desapareixen majoritàriament i els materials adsorbeixen una quantitat d'aigua molt menor.

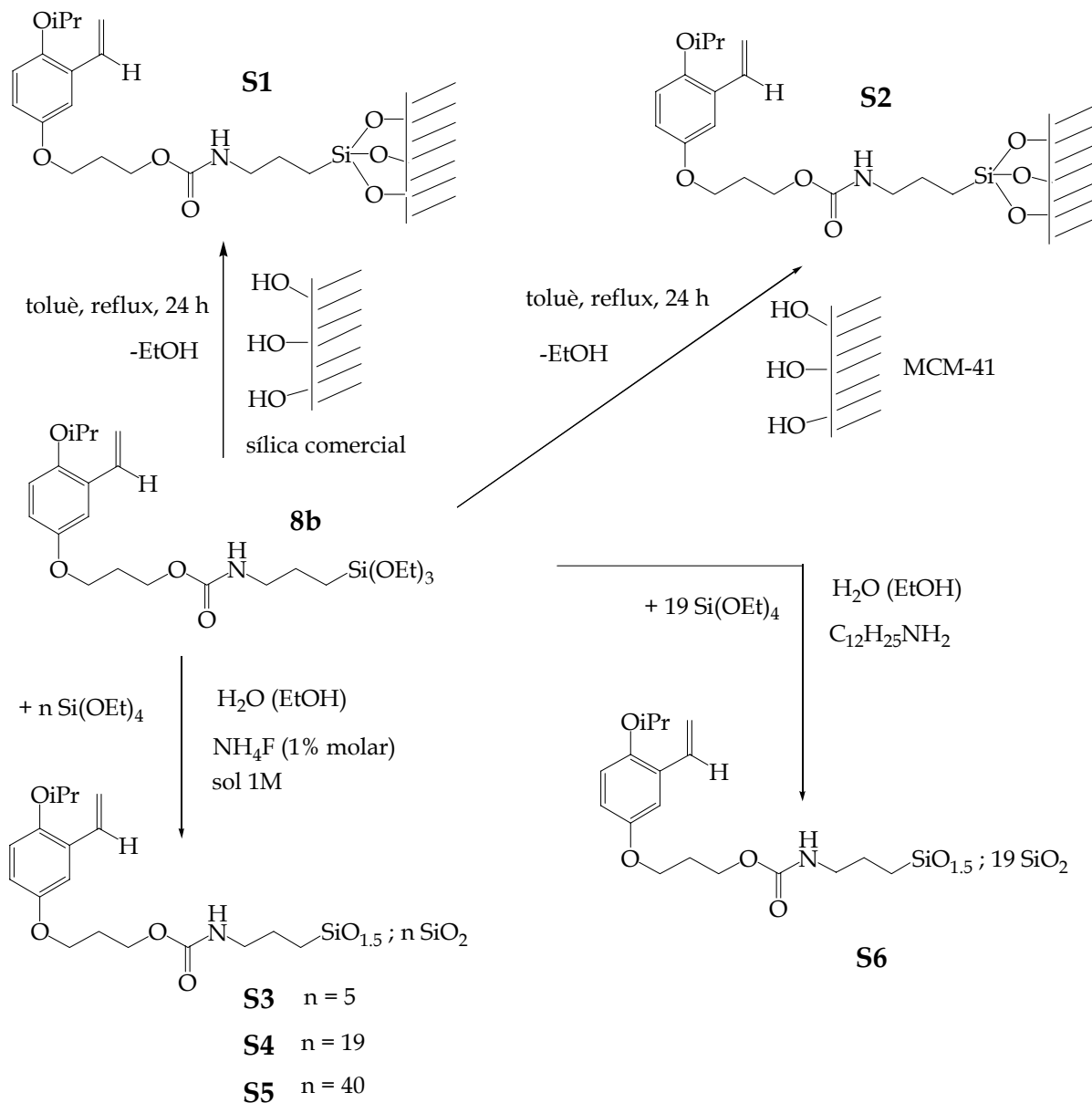
4.2.- Síntesi de materials a partir del carbamat **8b**.

El primer material que es va preparar a partir del monòmer **8b** va ser per ancoratge a un gel de sílice mesoporós comercial (silicagel ultrapure, 60-200 μ m, 60 Å, 500 m²/g, ref: 36006 ACROS), mitjançant una reacció de transesterificació. Es va refluir una mescla del gel de sílice amb **8b** en relació molar 40:1 durant 24h en un muntatge de Dean-Stark i amb toluè com a dissolvent. El sòlid es va filtrar, rentar i assecar bé al buit, donant lloc a la sílica funcionalitzada **S1** (Esquema 37). L'anàlisi elemental va confirmar la incorporació al material de la part orgànica, mentre que la superfície específica determinada per BET va ser de 324 m²/g.

Un procediment semblant es va fer servir per a ancorar el mateix lligand a sílica de tipus MCM-41 preparada anteriorment per nosaltres mateixos, que com ja hem comentat és mesoporosa, amb una mida de porus regular i un ordenament i distribució uniforme d'aquests. Un cop refluïda en un Dean-Stark la sílica amb el lligand en toluè (relació molar 40:1), es va filtrar i rentar en un Soxhlet durant 4 hores amb acetona per tal d'eliminar qualsevol resta de material orgànic no ancorat. Després de filtrar i assecar al buit es va obtenir el material **S2** (Esquema 37). Tant la microscòpia electrònica de transmissió (TEM), com l'alta superfície específica (915 m²/g) i la distribució estreta dels diàmetres de porus van confirmar que l'estructura hexagonal de la MCM-41 s'havia conservat (Taula 3).

Per tal d'estudiar l'efecte de la dilució del lligand en el material es van preparar una sèrie de sòlids pel procés sol-gel, fent servir diferents quantitats de TEOS. Així, utilitzant etanol com a dissolvent, s'hi dissol el lligand i s'hi afegeix la quantitat triada de TEOS en cada cas, 5, 19 o 40 equivalents. A aquesta solució se n'hi afegeix una altra que conté el catalitzador (fluorur d'amoni) i l'aigua en quantitat estequiomètrica, també en etanol. S'agita la mescla durant uns moments i es deixa reposar. Al cap d'una estona espesseix (la reacció és més o menys ràpida

depenent de la relació TEOS:ligand), i quan ha envellit durant uns dies es filtra i renta, es tritura en un morter i s'asseca bé. D'aquesta manera es van obtenir els sòlids **S3** (5:1), **S4** (19:1) i **S5** (40:1) (Esquema 37).



Esquema 37. Materials híbrids a partir del carbamat **8b**.

Tot i això, la relació molar TEOS:ligand utilitzada durant la síntesi no té perquè ser la mateixa al material final, ja que la hidròlisi dels silans funcionalitzats és més lenta que la dels que no ho estan. El resultat és que els materials obtinguts presenten normalment una proporció molar del lligand orgànic menor que

l'esperada. La RMN de ^{29}Si confirma en tots tres casos la unió covalent entre el lligand i la matriu inorgànica, ja que hi ha presents tant senyals Q^3 i Q^4 , provinents del TEOS, com T^2 i T^3 , provinents del lligand i deguts a l'enllaç Si-C (Taula 3). La superfície específica d'aquests materials (<1, 584 i 747 m^2/g a **S3**, **S4** i **S5** respectivament) és inferior a la obtinguda per a la MCM-41, **S2** (915 m^2/g), i la distribució dels diàmetres de porus més ampla, tal i com esperàvem considerant que no són ordenats. Tot i això, si que s'observa un augment de la superfície a l'anar augmentant la dilució del lligand (Taula 3).

Un altre material que es va preparar va ser també pel procés sol-gel, però en aquest cas amb addició d'un agent estructurant al medi de la reacció. No es van voler fer servir les condicions de síntesi d'una MCM-41 ja que el medi bàsic podria hidrolitzar el carbamat, donant lloc a la pèrdua del lligand. Vam triar unes altres condicions ja descrites a la literatura⁶⁸, fent servir dodecilamina com a catalitzador neutre. Ella mateixa actua com a tensioactiu i forma micel·les que estructuren el material. Les superfícies específiques obtingudes són molt elevades i els diàmetres de porus presenten també distribucions estretes, tot i que no tant com en les MCMs. Això es degut a que l'empaquetament de les micel·les és diferent i no dona lloc a una estructura hexagonal, sinó de tipus "worm-like", amb canals no paral·lels i ondulats que s'entrelliguen els uns amb els altres. El procediment consisteix a preparar una solució de la dodecilamina en aigua que s'agita durant una estona per tal que es formin les micel·les. Posteriorment s'hi afegeixen el lligand i el TEOS i es deixa evolucionar la reacció mantenint l'agitació. L'endemà es filtra el material i s'asseca bé. D'aquesta manera vam poder obtenir el sòlid **S6** (Esquema 37), amb una relació TEOS/ligand de 19:1, que conté el lligand uniformement distribuït al seu interior i que presenta una elevada superfície específica (893 m^2/g). La RMN de ^{29}Si va confirmar també l'enllaç covalent amb el lligand, i els Raigs X en pols i el TEM la seva estructuració (Figura 12).

68.- Mercier, L; Pinnavaia, T.J.; *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 188-196.

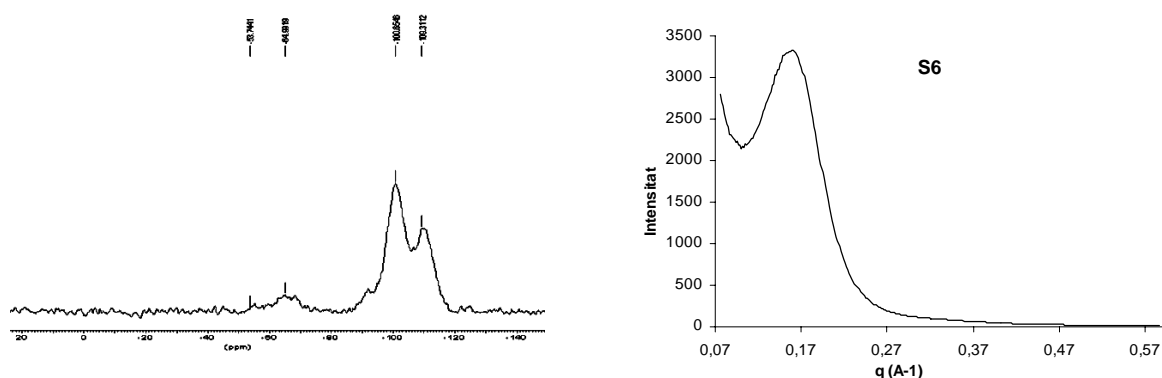
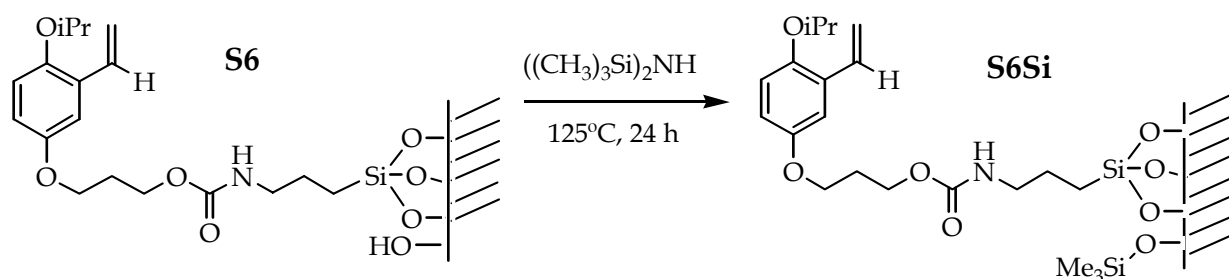


Figura 12. a) RMN ^{29}Si de **S6**, b) Raigs X en pols de **S6**.

A més, es va escollir aquest material **S6** per a sililar la seva superfície, eliminant així els grups silanol i l'aigua adsorbida. Per a fer-ho es va escalfar a 125°C durant un dia en excés de *N,N*-bis(trimetilsilil)amina (Esquema 38), que actua a la vegada com a agent sililant i com a dissolvent. El material es filtra, es renta i s'asseca.



Esquema 38. Sililació del material **S6**.

D'aquesta manera es va poder obtenir el sòlid **S6Si**. Els espectres d'IR tant d'aquest com de **S6** permeten comprovar que la sililació ha tingut lloc, ja que la banda ampla al voltant de 3400 cm^{-1} característica de l'enllaç Si-OH i de l'aigua adsorbida pràcticament ha desaparegut. També apareixen noves absorcions a 847 i 758 cm^{-1} corresponents als enllaços Si-(CH₃)₃. A l'espectre de RMN de ^{29}Si (Figura 13) veiem la reducció de la absorció Q³ (-103.1 ppm) i l'aparició d'un nou senyal a 11.9 ppm , deguda al nou grup trimetilsilil.

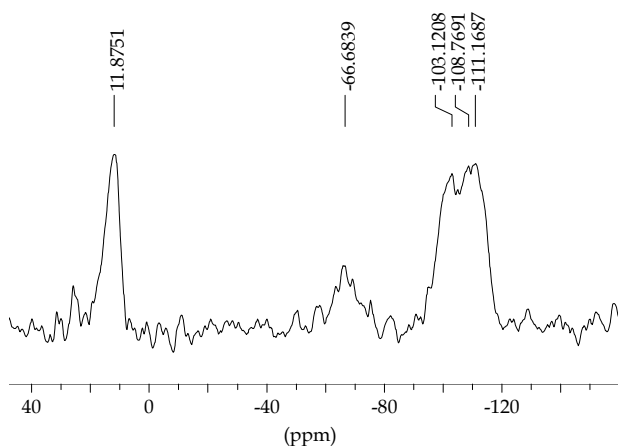
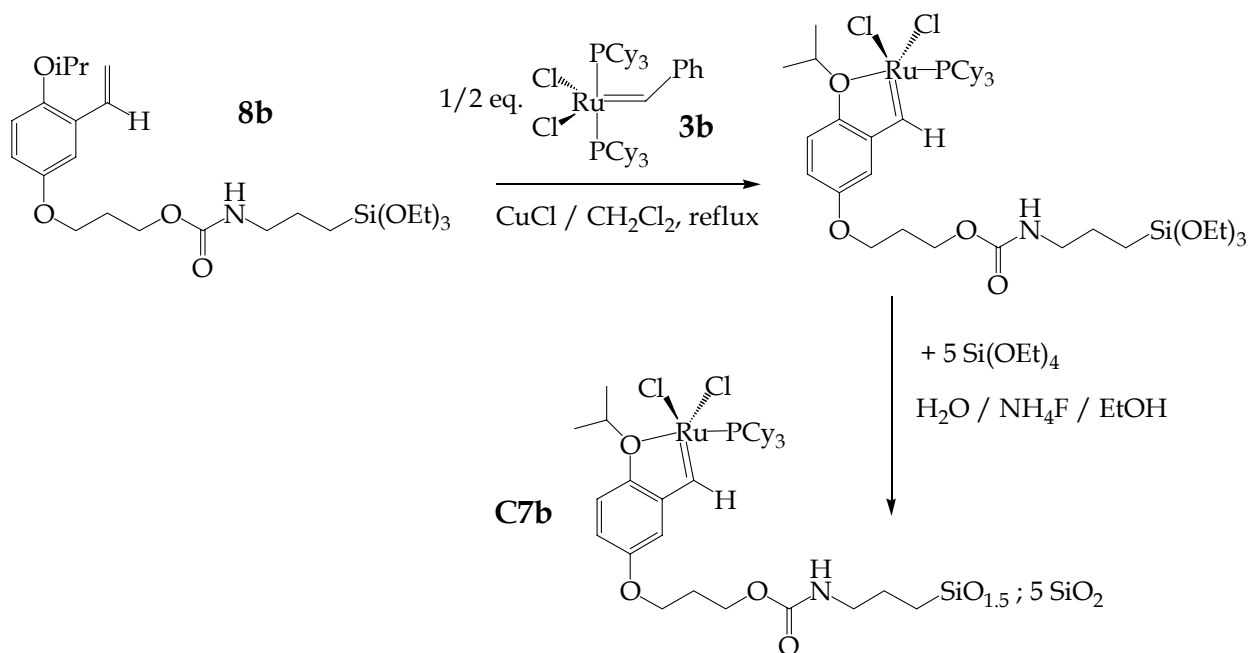


Figura 13. RMN de ^{29}Si de **S6Si**.

Un últim material es va preparar per tractament del catalitzador de Grubbs **3b** amb el monòmer, **8b**, i realitzant després el procés sol-gel, obtenint així un material amb el metall ja introduït. Per tant, es van fer reaccionar **3b** (1/2 eq.) i **8b** en presència de CuCl com a atrapador de les fosfines i a reflux de diclorometà. El procés sol-gel es va realitzar en les mateixes condicions descrites anteriorment i una relació TEOS:complex de 5:1 (Esquema 39). El material així obtingut s'anomena **C7b**, ja que al tenir el metall incorporat ja es tracta d'un catalitzador.



Esquema 39. Preparació del catalitzador **C7b**.

L'anàlisi elemental va confirmar la presència de ruteni, un 0.91%. Ara bé, la quantitat incorporada és molt menor a la esperada teòricament (5.5%) si tot el lligand afegit a la reacció fos carregat i present al material. A més, la superfície específica que es va determinar pel mètode BET va ser de només 24 m²/g, segurament degut al gran volum que ocupen els lligands al voltant del ruteni, i a la petita quantitat de TEOS utilitzada.

A la taula 3 podem veure un resum d'algunes característiques físiques i espectroscòpiques dels diferents materials preparats.

Material	RMN CP MAS ²⁹ Si							S _{BET} (m ² /g)	Diàmetre de porus (Å)	mmols lligand/g
	Me ₃ SiO	T ¹	T ²	T ³	Q ²	Q ³	Q ⁴			
S1		-48.8	-56.0		-91.6	-101.0	-110.1	324	30-150	0.271
S2								915	20-35	0.164
S3								<1	---	1.21
S4			-59.3	-65.4	-90.9	-100.9	-108.7	584	37	0.485
S5			-59.3	-65.6	-90.9	-100.9	-110.0	747	44	0.349
S6			-53.7	-65.0		-100.7	-109.3	893	18-23	0.557
S6Si	11.9			-66.7		-103.1	-111.2			0.603
C7b								24		

Taula 3. Característiques físiques i espectroscòpiques dels materials preparats a partir de **8b**.

Si ens fixem en la quantitat de lligand incorporada a cada sòlid veiem, com era d'esperar, que a mida que anem diluint el lligand dins la matriu inorgànica (**S3**→**S4**→**S5**) aquesta va disminuint. També observem que en els materials preparats per ancoratge hi ha més lligand en el cas de la sílica comercial (**S1**) que en la MCM-41 (**S2**). Això pot ser degut a que, malgrat que la segona té una superfície específica major, la mida de porus de la primera és més gran i per tant el seu interior és més accessible, presentant més superfície útil per a l'ancoratge. Finalment cal comentar que el valor obtingut per a **S6Si** ha de ser anòmal, ja que en cap cas hauria

de superar el de **S6**. Això pot ser degut a la *N,N*-bis(trimetilsilil)amina utilitzada per a la sililació. La quantitat de lligand present al material es calcula a partir de l'anàlisi elemental de nitrogen. Segurament doncs **S6Si** no ha estat suficientment rentat i hi romanen restes de l'agent sililant.

4.3.- Síntesi de materials a partir del carbamat **9a**.

A partir de **9a** es va començar també amb un ancoratge del lligand al gel de sílice comercial que ja havíem utilitzat per a **8b**. Així doncs es van refluir tots dos conjuntament en toluè en relació molar 40:1. Es va filtrar i rentar, i un cop sec es va obtenir el material **S8** (Esquema 40), l'anàlisi elemental del qual va confirmar-ne la presència orgànica, mentre que per BET se'n va determinar una superfície específica de 293 m²/g.

De la mateixa manera també es va ancorar el lligand a gel de sílice mesoestructurat MCM-41. La relació gel de sílice/ligand va ser també 40:1, i el sòlid obtingut es va anomenar **S9** (Esquema 40). Tant l'alta superfície específica (773 m²/g) com la distribució dels diàmetres de porus, així com les imatges de TEM, van indicar que l'estructura hexagonal mesoporosa s'havia conservat, i la presència de senyals de tipus T a l'espectre de RMN de ²⁹Si va confirmar l'enllaç entre la matriu inorgànica i el lligand orgànic (Figura 13a).

Aquest material **S9** es va fer reaccionar amb *N,N*-bis(trimetilsilil)amina, igual a com ho havíem fet amb **S6**, per tal de sililar-ne la superfície. L'espectre d'IR del material obtingut **S9Si** mostra una important disminució de la banda d'absorció a 3400 cm⁻¹, que passa a ser residual. També es pot veure, a l'espectre de RMN de ²⁹Si, la desaparició gairebé completa de les absorcions Q² i Q³ a -92.3 i -100.8 ppm respectivament, que corresponen a aquells silicis no totalment condensats, és a dir, que a **S9** podien estar en forma de Si-OH, així com l'aparició de la nova absorció a 13.5 ppm, deguda al nou grup trimetilsilil (Figura 13b).

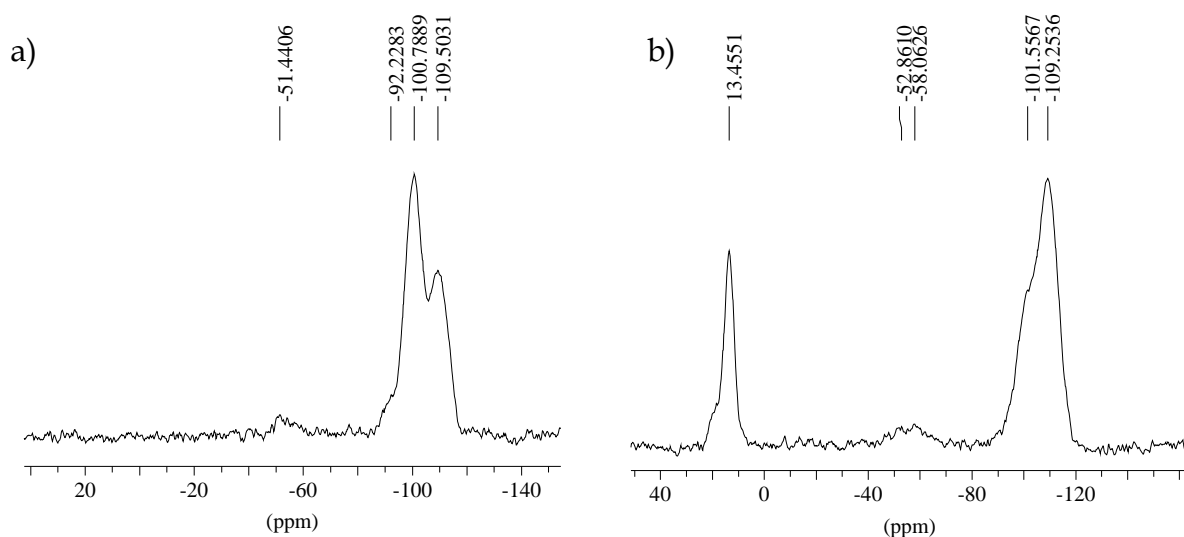


Figura 13. RMN en estat sòlid de ^{29}Si de: a) S9, b) S9Si.

Pel que fa a l'estructura de tipus MCM-41, es veu tant als Raigs X en pols (Figura 14), com en la distribució de mides dels porus i en el TEM que aquesta s'ha conservat, tot i que la superfície específica mesurada ha disminuït ($485 \text{ m}^2/\text{g}$), tal i com era d'esperar (Taula 4).

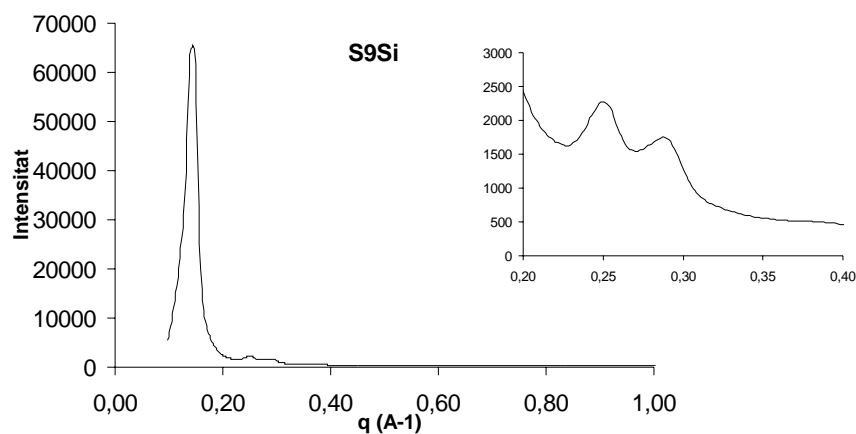
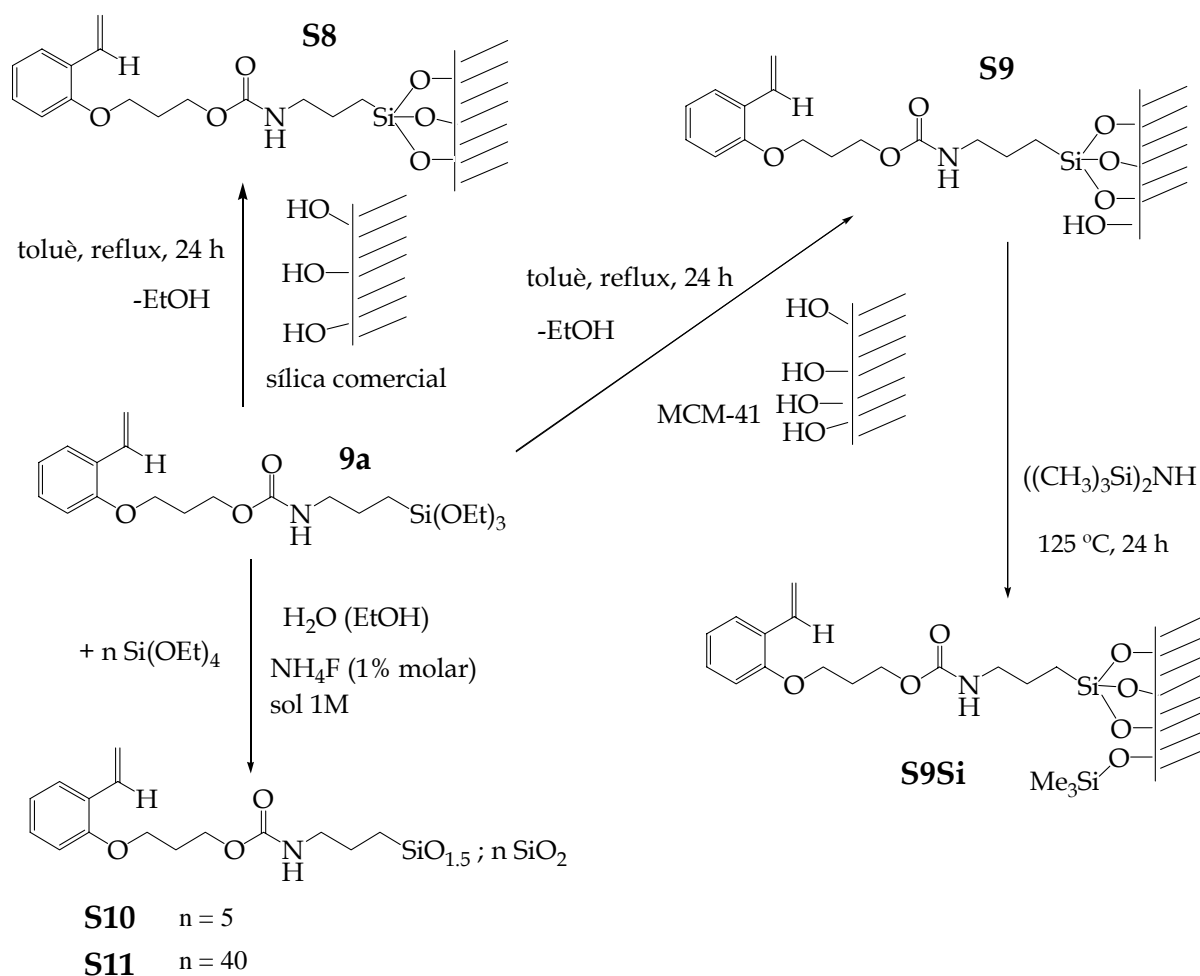


Figura 14. Espectre de raigs X en pols de S9Si.

També es va estudiar l'efecte de la dilució del lligand en la matriu inorgànica. Seguint el mateix procediment descrit anteriorment, es van preparar dos materials pel procés sol-gel amb diferent relació TEOS/ligand, obtenint així S10 (5:1) i S11 (40:1) (Esquema 40).

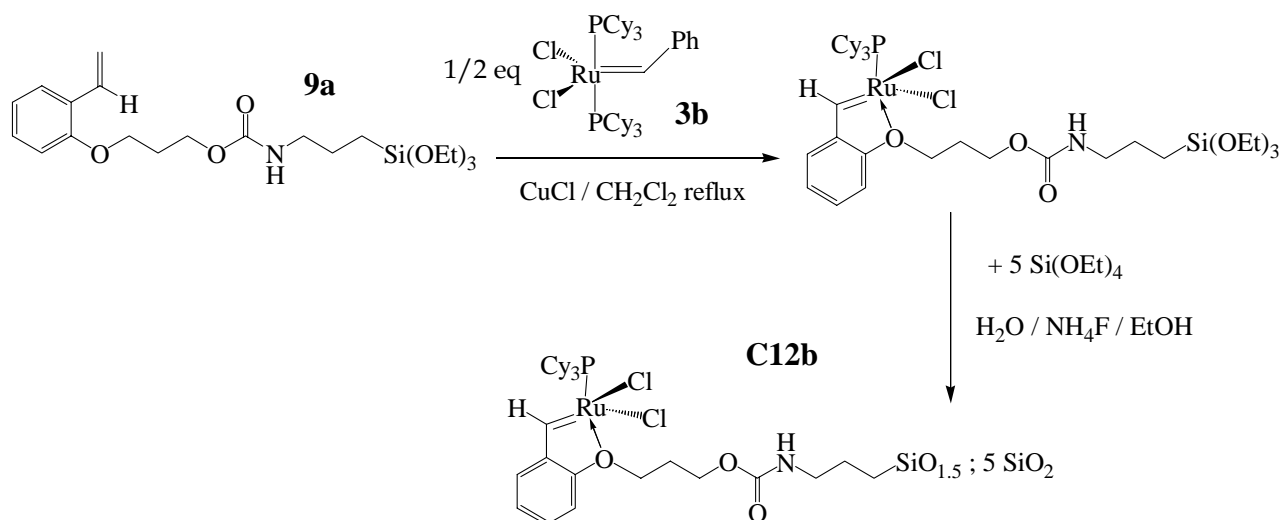


Esquema 40. Materials híbrids a partir del carbamat **9a**.

Es va preparar un últim material de la mateixa manera a com s'havia fet amb **C7b**, tractant en primer lloc el monòmer **9a** amb el catalitzador de Grubbs **3b** (1/2 eq.) en diclorometà a reflux i en presència de CuCl. Posteriorment es va realitzar el procés sol-gel en les mateixes condicions descrites anteriorment. La relació TEOS:complex va ser un altre cop de 5:1, i el catalitzador així obtingut es va anomenar **C12b** (Esquema 41).

Segons l'anàlisi elemental la quantitat de ruteni incorporada (1.02%) va ser molt menor a la esperada teòricament (6%), i el valor de l'àrea superficial obtingut per BET va ser de només $4 \text{ m}^2/\text{g}$. Igual que en el cas de **C7b**, el gran volum que ocupen els lligands al voltant del ruteni fa que la major part d'aquest es perdi i no s'incorpori al material, ja que no hi ha prou espai. Segurament relacions

TEOS: complex majors augmentarien l'espai disponible i tant la quantitat de ruteni com la superfície específica esdevindrien més grans.



Esquema 41. Preparació del catalitzador **C12b**.

A la taula **4** podem veure un resum d'algunes característiques físiques i espectroscòpiques dels materials preparats a partir de **9a**.

Material	RMN CP MAS ²⁹ Si							S _{BET} (m ² /g)	Diàmetre de porus (Å)	mmols ligand/g
	Me ₃ SiO	T ¹	T ²	T ³	Q ²	Q ³	Q ⁴			
S8			-56.6			-101.0	-109.8	293	30-150	0.407
S9		-51.4			-92.3	-100.8	-109.5	773	23-26	0.361
S9Si	13.5	-52.9	-58.1			-101.6	-109.3	485	20-22	0.421
S10			-57.0	-64.8	-90.6	-100.8	-110.2	8	50-300	1.55
S11				-65.0	-91.4	-100.2	-109.1	681	20-200	0.325
C12b								4		

Taula 4. Característiques físiques i espectroscòpiques dels materials preparats a partir de **9a**.

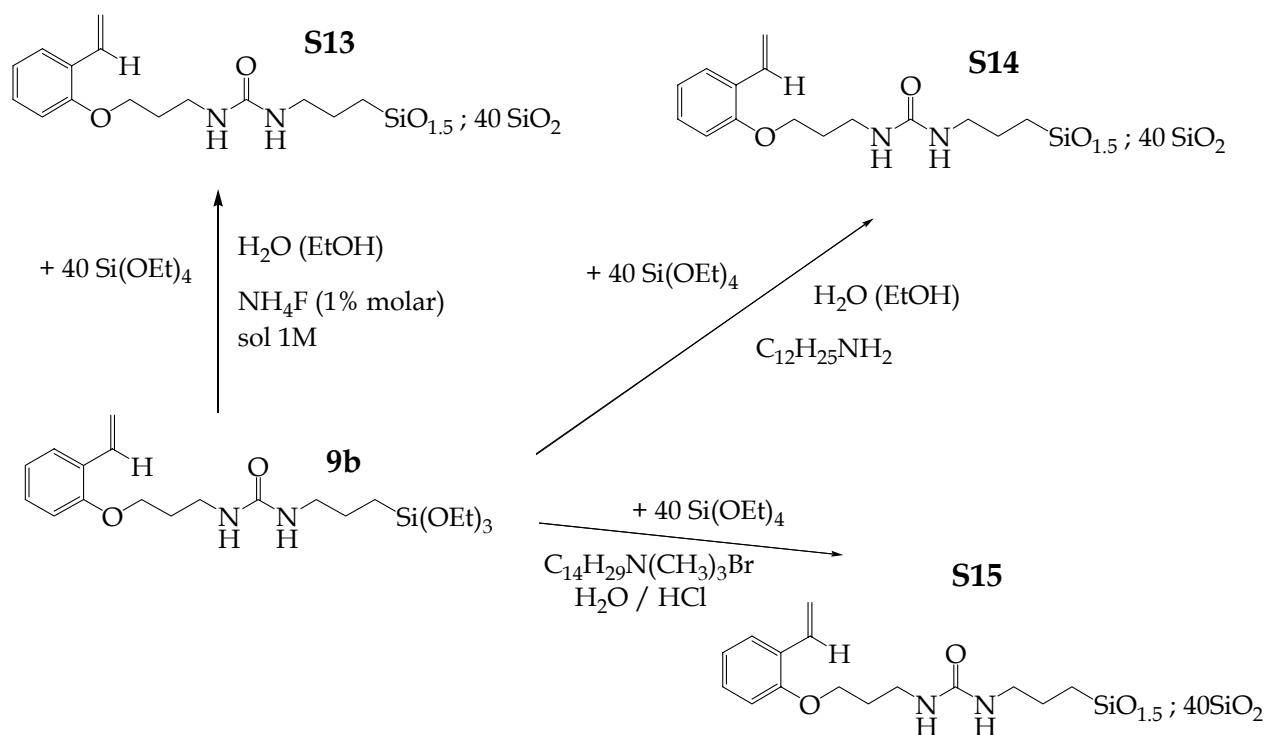
Observant la taula tornem a veure clarament l'augment de la superfície específica amb la dilució del lligand (**S10**<**S11**), mentre que la quantitat de funció orgànica incorporada segueix la tendència contrària (**S10**>**S11**). Un altre cop el

material al qual s'ha sililat la superfície (**S9Si**) dóna un valor major en l'anàlisi de nitrogen que el seu predecessor (**S9**). Caldria doncs rentar millor aquest tipus de materials per assegurar l'eliminació total de l'agent sililant.

4.4.- Síntesi de materials a partir de la urea **9b**.

Quan es va disposar del lligand **9b** per a la preparació de materials ja s'havien realitzat els primers assajos de catàlisi, que seran descrits en el següent capítol, amb els materials provinents de molts dels altres lligands, ja que cronològicament **9b** va ser l'últim monòmer que es va obtenir. Això feia que ja tinguéssim una idea de quins materials valia la pena preparar i de quins no era necessari ja que no donaven bones activitats catalítiques.

Així doncs, amb el lligand **9b** només es van preparar tres materials diferents (Esquema 42), el primer pel procés sol-gel amb 40 equivalents de TEOS, el segon en presència de dodecilamina com a agent estructurant i un tercer mitjançant un protocol que permetia la preparació per síntesi directa de materials de tipus MCM-41 en medi àcid, evitant així la possible hidròlisi del nostre lligand.



Esquema 42. Materials híbrids a partir de la urea **9b**.

Per a la síntesi de **S13** i **S14** es van seguir els mateixos mètodes ja descrits anteriorment, amb una relació TEOS/monòmer de 40:1 en tots dos casos.

El cas de **S15** era més interessant. Es va fer servir un protocol per a la seva síntesi directa en medi àcid⁶⁹. El material obtingut és doncs diferent a les MCM-41 utilitzades anteriorment, ja que aquelles es sintetitzaven primer, mentre que el lligand orgànic s'hi incorporava posteriorment per ancoratge. Els problemes de difusió podien fer que aquest només reaccionés amb la superfície exterior, sense arribar a accedir a l'interior dels porus. En canvi, en aquest nou cas la incorporació del lligand es fa directament durant la síntesi del material, i per tant serà present de forma homogènia al llarg de tota la seva estructura. Així doncs, es va preparar en primer lloc una solució de l'agent estructurant (bromur de miristiltrimetilamoni) en una solució aquosa àcida. Posteriorment s'hi van afegir el monòmer **9b** i TEOS (40 equivalents) i es va mantenir durant dos dies amb agitació. Després de filtrar i rentar fins a pH neutre es va agitar durant 24 hores en una solució de HCl en metanol per tal d'eliminar-ne el tensioactiu. El sòlid resultant, un cop filtrat, rentat, i assecat es va anomenar **S15**.

Si comparem les característiques físiques d'aquests materials (taula 5), podem veure que pel que fa a la RMN de ²⁹Si són pràcticament idèntics. Els tres han estat preparats directament amb una relació TEOS/monòmer igual. Això fa que la quantitat de lligand incorporada sigui també molt semblant en tots tres casos.

La única diferència que podem observar és en la superfície específica, lleugerament major a **S14** i **S15** (760 i 659 m²/g), que són materials mesoporosos ordenats, que a **S13** (529 m²/g), preparat pel procés sol-gel sense tensioactiu i per tant no ordenat.

Aquesta estructuració es confirma també amb els raigs X en pols (Figura 15). Mentre que **S14** i **S15** donen un senyal ben definit, això no ho veiem per a **S13**. També s'observa que no tots dos materials presenten la mateixa estructuració. El pic de **S15** és més estret que el de **S14**. Això és degut a que els materials sintetitzats amb

69.- Huo, Q.; Margolese, D.I.; Ciesla, U.; Demuth, D.G.; Feng, P.; Gier, T.G.; Sieger, P.; Forouzi, A.; Chmelka, B.F.; Schüth, F.; Stucky, G.D. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176.

tensioactius de tipus halur de tetraalquilamoni presenten estructures molt més regulars que les dels materials sintetitzats amb dodecilamina.

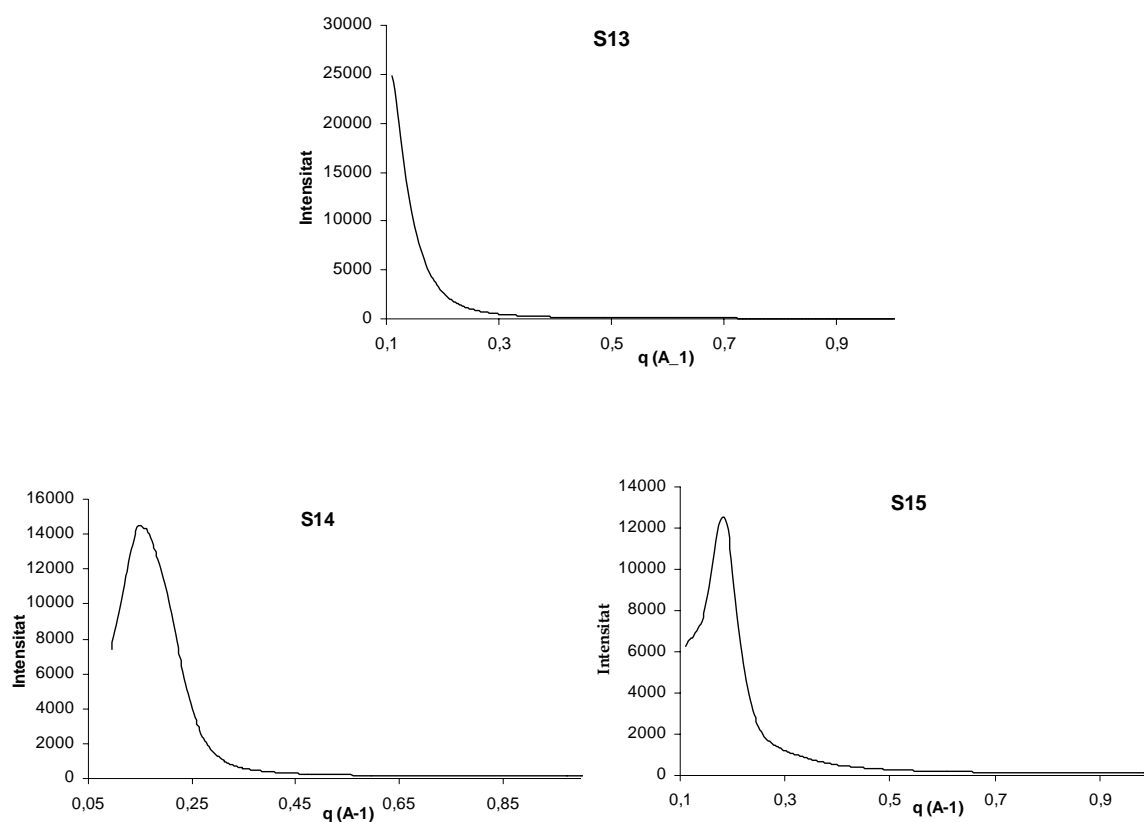


Figura 15. Espectres de raigs X en pols de **S13** (dalt), **S14** (esquerra) i **S15** (dreta).

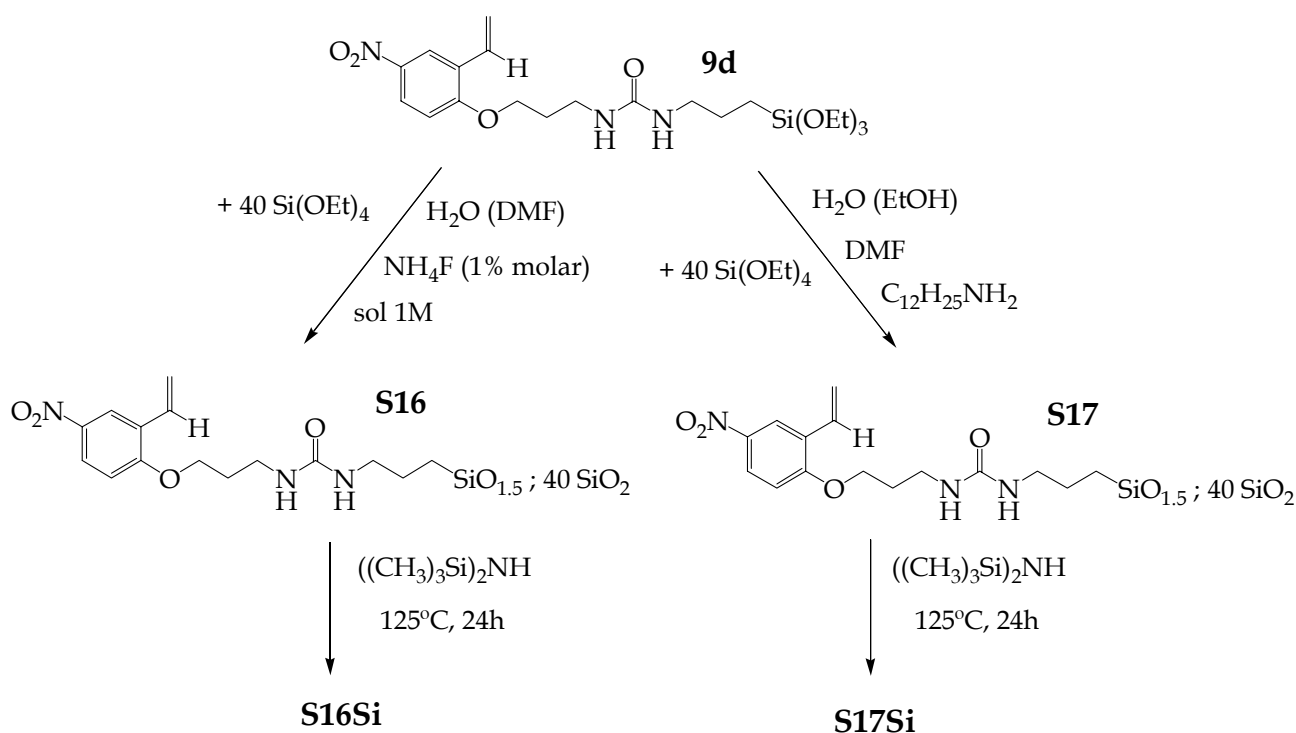
A la taula 5 podem veure un resum d'algunes característiques físiques i espectroscòpiques dels materials preparats a partir de **9b**.

Material	RMN CP MAS ^{29}Si							S_{BET} (m^2/g)	Diàmetre de porus (Å)	mmols ligand/g
	R_3SiO	T^1	T^2	T^3	Q^2	Q^3	Q^4			
S13				-64.0	-91.9	-101.2	-109.6	529	37-48	0.207
S14				-63.4		-101.8	-110.4	760	18-19	0.221
S15				-64.2	-91.3	-100.8	-109.5	659	18-22	0.203

Taula 5. Característiques físiques i espectroscòpiques dels materials preparats a partir de **9b**.

4.5.- Síntesi de materials a partir de la urea 9d.

El monòmer **9d** va resultar ser molt inestable, obligant-nos a preparar els materials immediatament després de la seva síntesi. A més era insoluble en etanol, que és el dissolvent utilitzat habitualment per al procés sol-gel, i en THF, que s'utilitza com a substitut quan no es pot fer servir etanol. Vam haver d'utilitzar DMF per tal de solubilitzar el monòmer. Els problemes d'estabilitat van fer que només es poguessin preparar dos materials diferents, així com els resultants de sililar-ne la superfície (Esquema 43).



Esquema 43. Materials preparats a partir de la urea **9d**.

Es va preparar doncs un material pel procés sol-gel amb 40 equivalents de TEOS. Les condicions van ser les habituals, amb fluorur amònic com a catalitzador i aigua en quantitat estequiomètrica, però amb el canvi de l'etanol per la DMF com a dissolvent. Es va obtenir així el material **S16**. La sililació de la seva superfície en les condicions habituals va permetre obtenir **S16Si**.

També es va preparar un material organitzat amb dodecilamina com a tensioactiu. El procediment va ser també el mateix que ja s'ha descrit, dissolvent però

el monòmer en DMF abans d'afegir-lo a la mescla de reacció. El material obtingut **S17** va ser també sililat donant lloc a **S17Si**.

Si ens fixem en les característiques físiques d'aquests materials, resumides a la taula 6, veiem que la superfície específica és considerablement major a **S17** (1163 m²/g) que a **S16** (635 m²/g). El primer és un valor típic d'un material mesoporós estructurat amb dodecilamina. El segon en canvi és molt més baix, i semblant als obtinguts anteriorment en materials preparats de forma semblant. En els materials sililats, aquestes superfícies es redueixen considerablement, fins a 292 m²/g a **S16Si** i a 712 m²/g a **S17Si**. La distribució estreta de les mides dels porus, al voltant de 20-25 Å en tots els casos, ens feia pensar en materials ordenats, cosa esperada per a **S17**, però en cap cas per a **S16**.

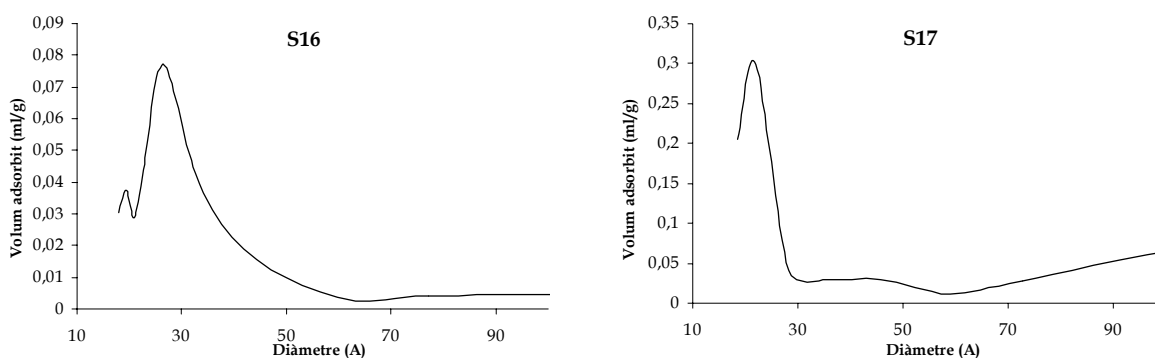


Figura 16. Distribució de les mides de porus de **S16** i **S17** pel mètode BET.

Els espectres de raigs X en pols confirmen l'estructuració de **S17**, mentre que desmenteixen la de **S16**.

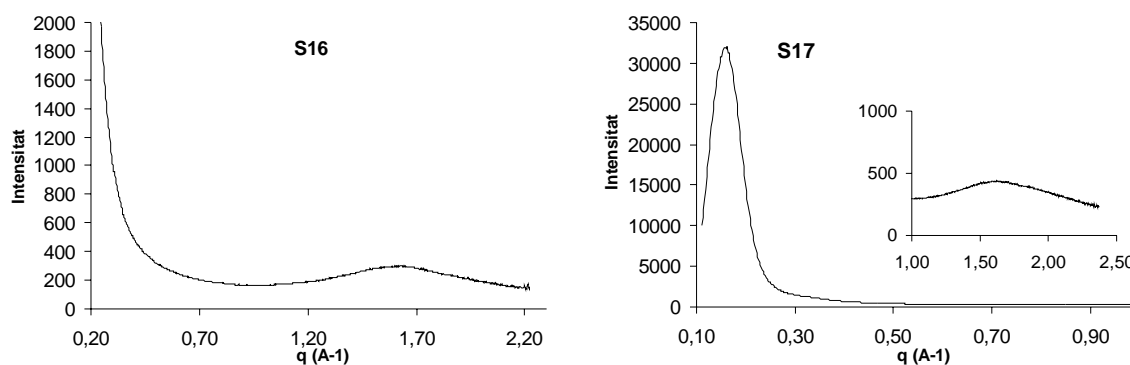


Figura 17. Espectres de raigs X en pols de: **S16** (esquerra) i **S17** (dreta).

Pel que fa als espectres de RMN de ^{29}Si es pot veure en tots els casos la presència de senyals de tipus T, que confirmen la presència de l'enllaç Si-C. També veiem l'aparició en els materials sililats de l'absorció de l'enllaç Si-(CH₃)₃ al voltant de 13 ppm (Figura 18).

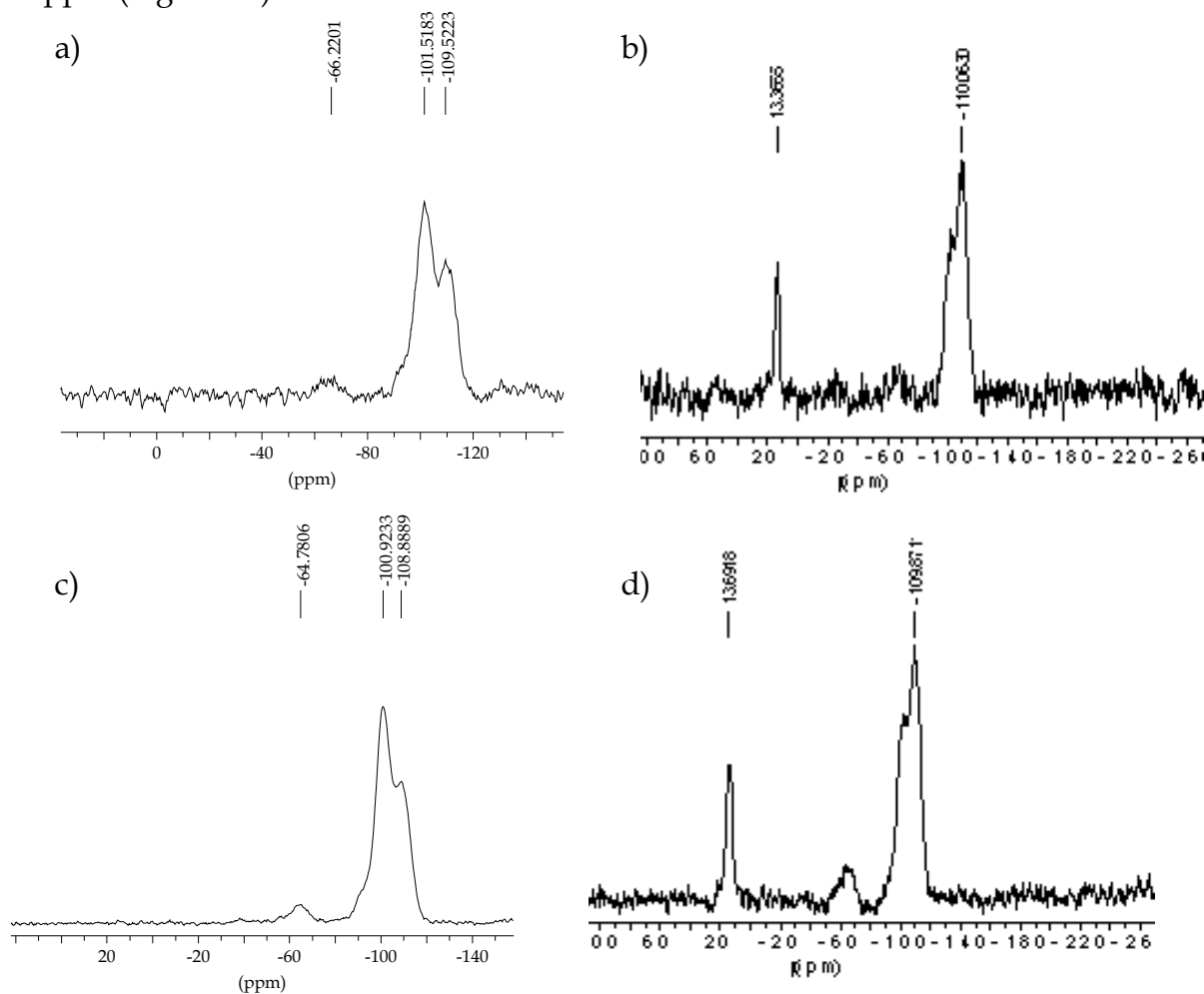


Figura 18. Espectre de RMN de ^{29}Si de: a) S16, b) S16Si, c) S17, d) S17Si.

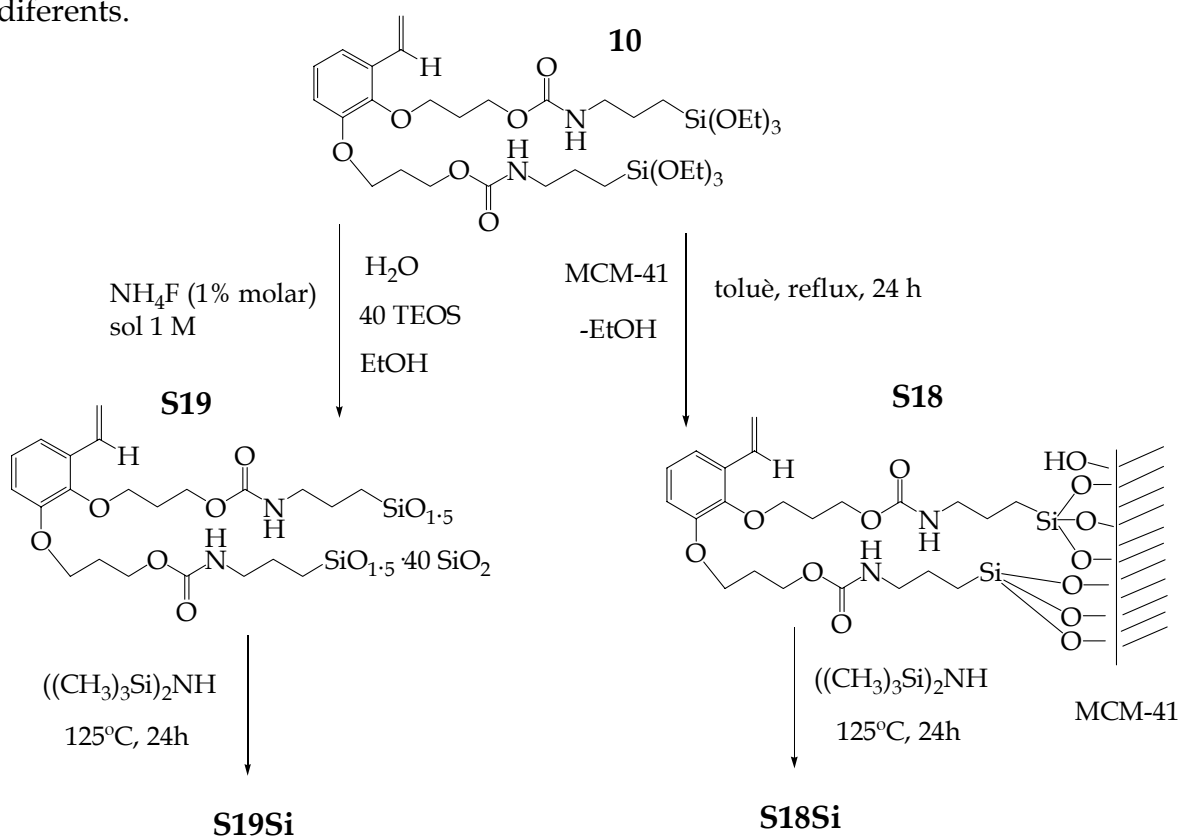
Finalment cal destacar, pel que fa a les quantitats de material orgànic incorporades en cada cas (taula 6), que aquesta vegada els valors obtinguts en els materials sililats indiquen que la *N,N*-bis(trimetilsilil)amina utilitzada si que s'ha eliminat totalment. Les quantitats molars de lligand per gram són menors que en els materials dels quals procedeixen, tal i com ha de ser, ja que la sililació augmenta el pes del material però no la quantitat de lligand.

Material	RMN CP MAS ²⁹ Si							S _{BET} (m ² /g)	Diàmetre de porus (Å)	mmols ligand/g
	Me ₃ SiO	T ¹	T ²	T ³	Q ²	Q ³	Q ⁴			
S16				-65.2		-100.9	-108.8	635	19-40	0.275
S16Si	13.7			-64.5		-102.1	-109.9	292	20-24	0.243
S17				-64.8		-101.5	-109.5	1163	20-30	0.265
S17Si	13.4			-69.4		-102.1	-110.1	712	21-24	0.238

Taula 6. Característiques físiques i espectroscòpiques dels materials preparats a partir de 9d.

4.6.- Síntesi de materials a partir del biscarbamat 10.

A partir del monòmer 10 es van preparar diversos materials. En primer lloc se'n van sintetitzar dos per mètodes ja utilitzats anteriorment (Esquema 44), per tal de comparar materials preparats de la mateixa manera, però a partir de monòmers diferents.



Esquema 44. Materials preparats a partir del biscarbamat 10.

Així, es va realitzar un ancoratge a sílica mesoestructurada MCM-41 preparada anteriorment, tal i com ja s'ha descrit, per obtenir el sòlid **S18** (Esquema 41). Tant l'alta superfície específica ($757 \text{ m}^2/\text{g}$) i la distribució estreta de les mides de porus (Figura 19), com l'espectre de raigs X en pols (Figura 20) confirmen que l'estructura mesoporosa i ordenada de la MCM-41 s'ha conservat.

Es va preparar un altre material pel procés sol-gel, amb una relació TEOS/monòmer de 40:1. D'aquesta manera es va obtenir el sòlid **S19**. La seva superfície específica ($766 \text{ m}^2/\text{g}$) és del mateix ordre que la de **S18**, ara bé, la distribució de les mides de porus en aquest cas no és estreta (Figura 19).

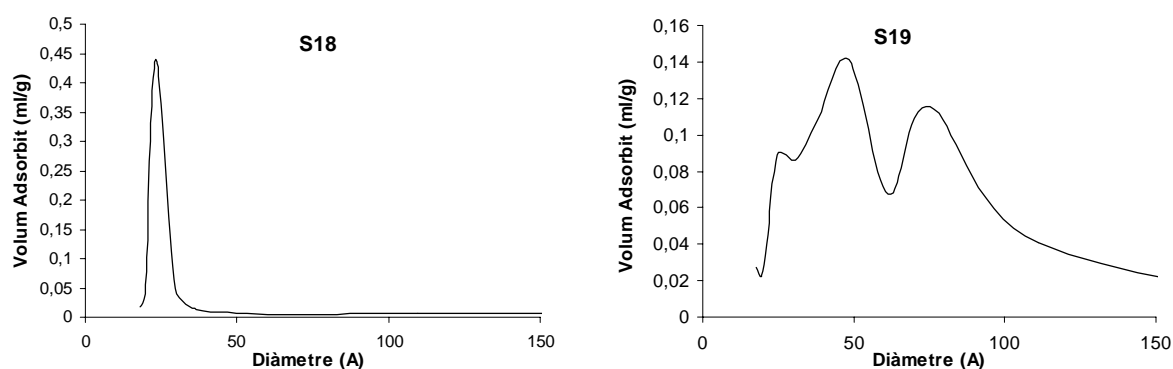


Figura 19. Distribució de les mides de porus de **S18** i **S19** pel mètode BET.

L'espectre de raigs X en pols mostra que **S19** es tracta d'un material no ordenat (Figura 20).

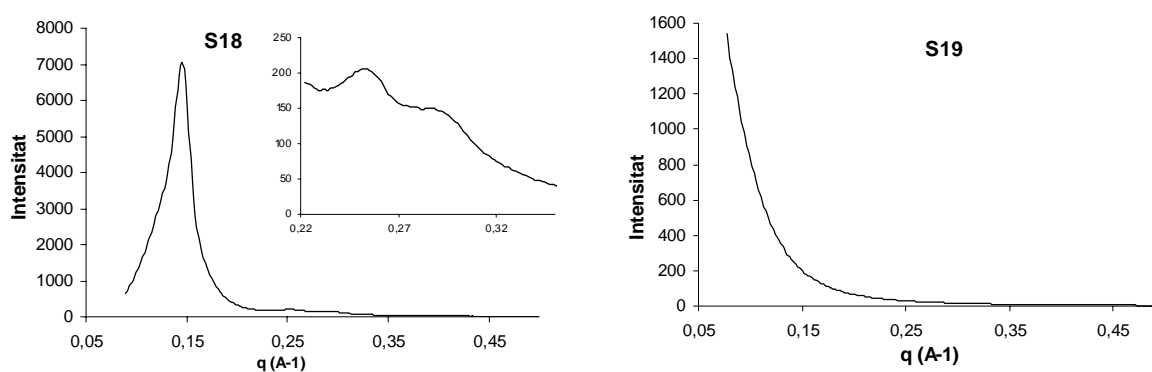


Figura 20. Espectre de raigs X en pols de **S18** i **S19**.

D'aquests dos sòlids se'n va agafar una part i se'n va sililar la seva superfície amb *N,N*-bis(trimetilsilil)amina, donant lloc a **S18Si** i **S19Si**, respectivament. En el primer d'ells la quantitat de N s'ha reduït lleugerament, tal i com era d'esperar. En canvi, a **S19Si** ha augmentat, indicant una altra vegada un rentat insuficient del material després de la sililació.

Si ens fixem en els espectres de RMN de ^{29}Si dels quatre sòlids (Figura 21), veiem clarament en tots els casos els pics de tipus T, que confirmen la presència de l'enllaç Si-C i per tant del lligand. També podem observar una disminució en la intensitat de les absorcions Q^2 i Q^3 en els materials que han estat sililats, així com l'aparició del nou pic al voltant de 13 ppm corresponent al grup $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

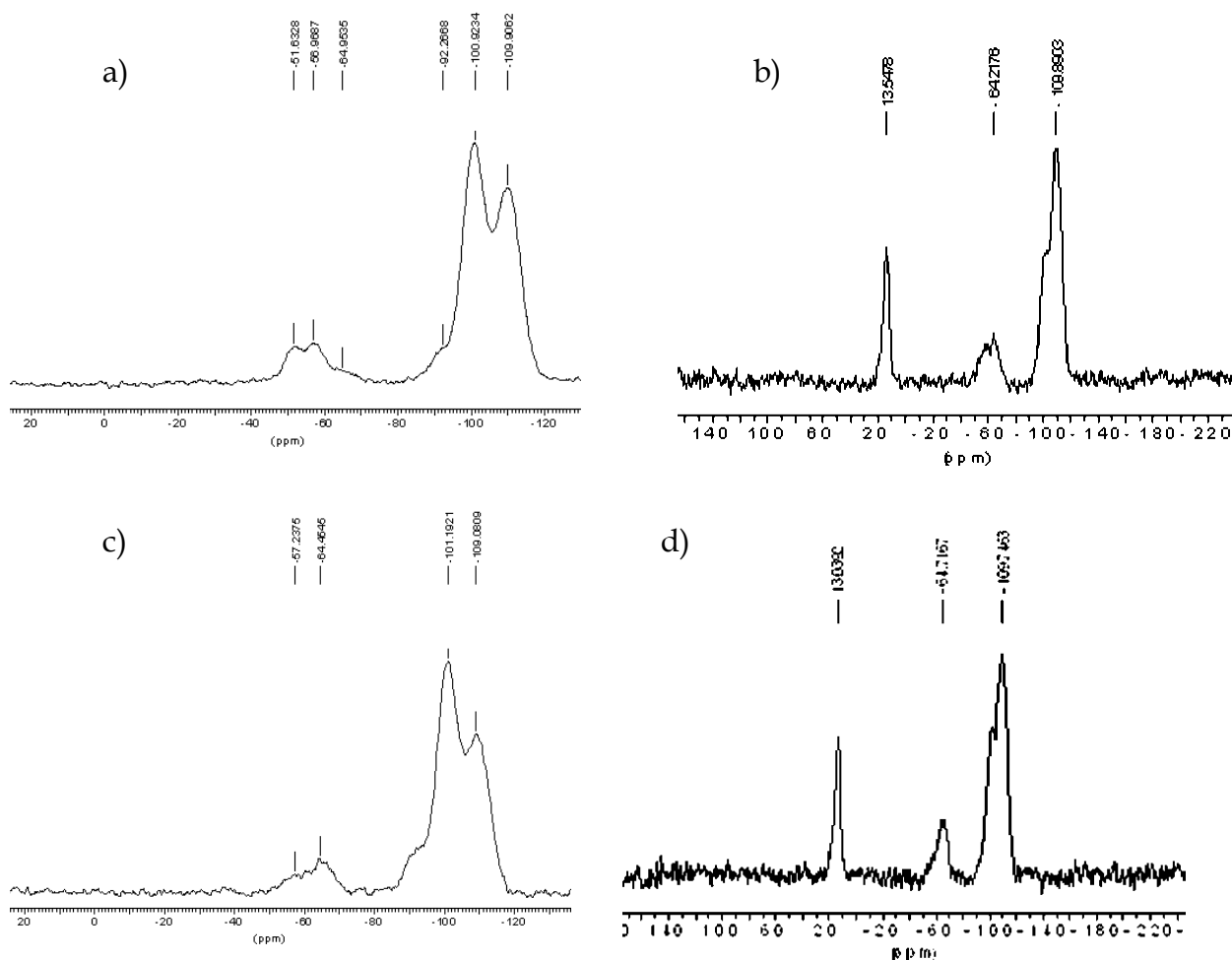


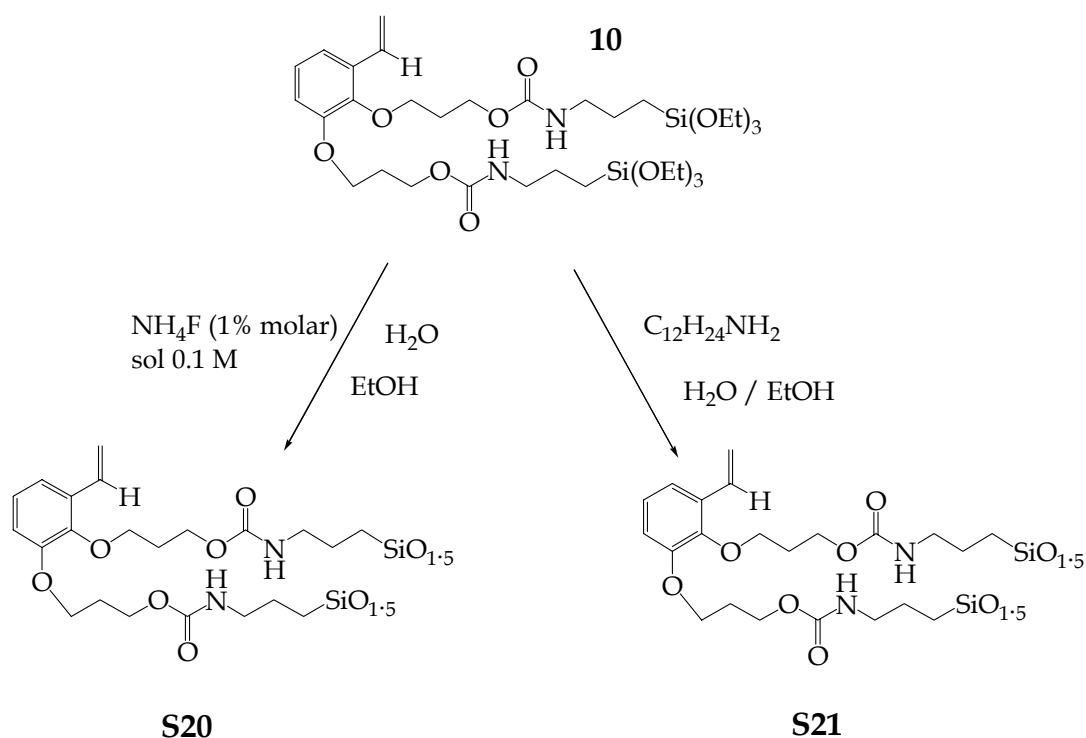
Figura 21. Espectres de RMN de ^{29}Si de: a) **S18**, b) **S18Si**, c) **S19** i d) **S19Si**.

Per altra banda el monòmer **10** resultava interessant ja que conté dos grups trietoxisilil. Això permetria preparar materials sense que calgués addicionar TEOS.

Les interaccions intermoleculars entre les cadenes serien més fàcils, augmentant així les possibilitats de que el material s'autoestructurés sense ser necessària l'addició de cap tensioactiu. Ens vam plantejar doncs la preparació de dos sòlids diferents.

El primer es va sintetitzar pel procés sol-gel en les condicions habituals, aigua en quantitat estequiomètrica i fluorur amònic com a catalitzador, però sense l'addició de TEOS, és a dir, formant un material que només contindria el lligand pur. Així es va obtenir el sòlid **S20** (Esquema 45).

L'altre material es va sintetitzar utilitzant dodecilamina com a catalitzador i agent estructurant, per tal d'obtenir un sòlid porós i ordenat. El procediment habitual sense l'addició de TEOS va donar lloc a **S21** (Esquema 45).



Esquema 45. Materials preparats a partir de **10** sense addició de TEOS.

A la RMN de ^{29}Si de **S21** podem veure que només hi ha presents pics de tipus T (Figura 22a). Això ens indica que no s'ha produït trencament de l'enllaç Si-C i que el lligand està unit covalentment a la matriu sililada. L'absència de pics de tipus Q és lògica ja que aquests provenen de la condensació del TEOS, absent en aquest material.

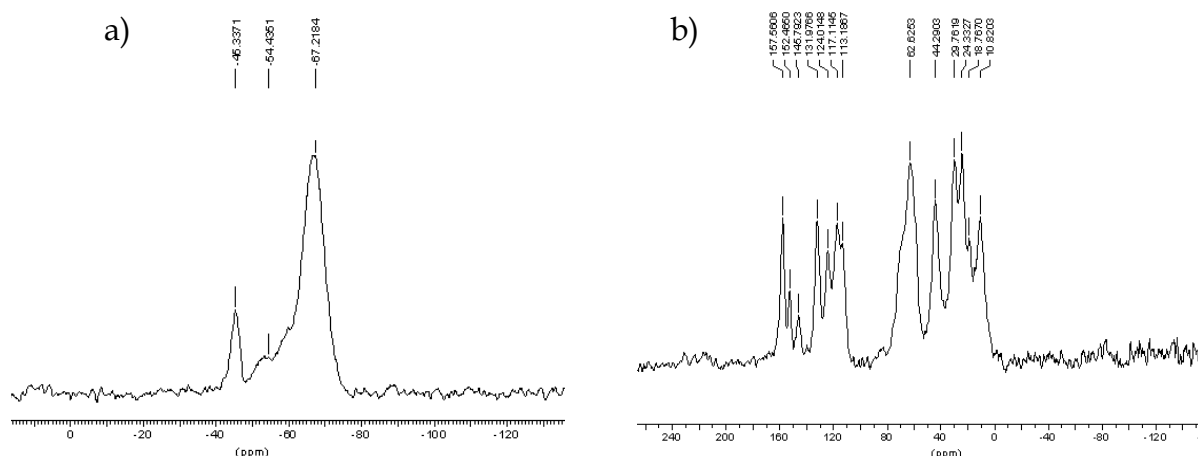


Figura 22. Espectres de RMN en estat sòlid de: a) ^{29}Si de **S21**, b) ^{13}C de **S20**.

En el cas de **S20** s'ha realitzat la RMN de ^{13}C en estat sòlid, que ha estat possible gràcies al seu alt contingut en lligand (taula 7). Es confirma la presència dels pics corresponents al lligand, i la senyal a 10.8 ppm indica que es conserva l'enllaç Si-C (Figura 22b).

A la taula 7 observem que la superfície específica determinada és extremadament baixa en tots dos casos, 7.5 i menor de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivament. Això es normal quan s'utilitzen grups orgànics voluminosos en absència de TEOS i era esperat per a **S20**. En canvi, sembla clar que l'ús de dodecilamina per a **S21** no ha donat lloc a un material mesoestructurat d'elevada superfície, tal i com preteníem, segurament degut a interaccions entre la cadena alquílica d'aquesta i les del monòmer, quedant desafavorida la organització del tensioactiu en el medi aquós.

Material	RMN CP MAS ^{29}Si							S_{BET} (m^2/g)	Diàmetre de porus (Å)	mmols lligand/g
	R_3SiO	T^1	T^2	T^3	Q^2	Q^3	Q^4			
S18		-51.6	-57.0	-65.0	-92.3	-100.9	-109.9	757	22-26	0.332
S18Si	13.5			-64.2		-103.0	-109.9	546	22	0.325
S19			-57.2	-64.5		-101.2	-109.2	766	20-110	0.136
S19Si	13.0			-64.7		-102.0	-109.7	672	28-39	0.232
S20								7.5	60-400	1.906
S21		-45.3	-54.4	-67.2				< 1	18-200	1.806

Taula 7. Característiques físiques i espectroscòpiques dels materials preparats a partir de **10**.

Pel que fa a l'organització dels materials, tant als espectres de raigs X en pols com a les imatges TEM no es veu res que indiqui que aquesta s'ha produït. Sembla doncs que el monòmer **10** no dóna lloc a interaccions intermoleculars prou fortes i regulars que en permetin la estructuració. Caldrà seguir treballant en el futur per assolir la síntesi dels compostos de tipus **11**, comentats en el capítol anterior, que contindrien grups urea i la farien més probable.

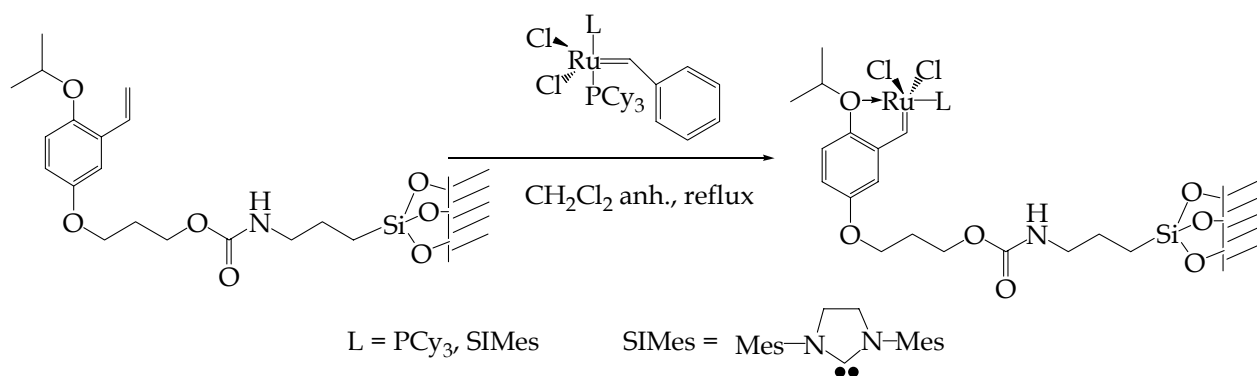
4.7.- Preparació dels catalitzadors.

Un cop preparats els diferents materials que contenien els lligands calia formar els corresponents alquilidens de ruteni per tal d'obtenir el que ja serien els catalitzadors suportats.

En fase homogènia, el bescanvi de lligands alquilidè se sol fer a reflux de diclorometà i normalment en presència de CuCl com a atrapador de la fosfina.⁷⁰ Però en el cas dels materials es va optar per simplificar el procediment i no utilitzar el CuCl. Les sals que forma aquest amb les fosfines són altament insolubles i molt difícils de separar dels materials.

El mètode utilitzat, doncs, consisteix simplement en tractar el material amb el corresponent catalitzador de Grubbs de primera o de segona generació en diclorometà anhidre a reflux (Esquema 46). Així es produeix la substitució del grup fenilalquilidè i del lligand triciclohexilfosfina pel lligand estirènic quelatant de Hoveyda. Al cap de 24 h el sòlid es filtra i es renta successivament amb fraccions del mateix dissolvent fins que els filtrats no tenen color. Un cop assecats al buit durant una nit se'n mesura el contingut en Ru per ICP (*Inductively Coupled Plasma*). La quantitat del catalitzador de Grubbs utilitzada és en tots els casos d'1 equivalent respecte al lligand present al material, excepte per a **S20** i **S21**. Al presentar aquests materials unes àrees superficials mínimes (7.5 i <1 m²/g, respectivament), entenem que no tot el lligand estarà disponible per entrar en contacte amb el catalitzador, i per tant la quantitat utilitzada ha estat de només 0.25 equivalents.

70.- Vegeu, per exemple: a) Garber, S.B.; Kingsbury, J.S.; Gray, B.L.; Hoveyda, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168, b) Wakamatsu, H.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 794.



Esquema 46. Exemple de càrrega dels materials amb el metall.

Els primers materials que es van preparar van ser carregats inicialment amb el catalitzador de Grubbs de primera generació, **3b**. Els seus continguts en ruteni es resumeixen a la taula 8.

Lligand	Material	Catalitzador	% Ru	mmols Ru/g
8b	S1	C1b	0.90	0.089
8b	S2	C2b	1.44	0.142
8b	S3	C3b	0.37	0.036
8b	--	C7b	0.91	0.090
9a	S8	C8b	1.17	0.115
9a	S10	C10b	0.54	0.053
9a	--	C12b	1.02	0.101

Taula 8. Contingut en ruteni dels materials carregats amb **3**.

Més tard es van carregar els mateixos materials amb el catalitzador de Grubbs de segona generació, **6a**. Tots els sòlids posteriors van ser carregats només amb el catalitzador de segona generació, ja que els resultats de les catàlisis indicaven que aquest era clarament superior al de primera generació. Els seus continguts en ruteni es resumeixen a la taula 9.

Les quantitats experimentals trobades de Ru en els catalitzadors suportats mostren que només una part de l'alquilidè de Grubbs que s'ha afegit ha quedat immobilitzat en el material.

Lligand	Material	→ Catalitzador	% Ru	mmols Ru/g
8b	S1	C1	0.84	0.083
8b	S2	C2	1.19	0.118
8b	S4	C4	1.34	0.133
8b	S5	C5	1.41	0.139
8b	S6	C6	2.43	0.240
8b	S6Si	C6Si	1.71	0.169
9a	S8	C8	1.20	0.119
9a	S9	C9	1.32	0.130
9a	S9Si	C9Si	0.42	0.041
9a	S10	C10	0.60	0.060
9a	S11	C11	1.75	0.173
9b	S13	C13	1.20	0.119
9b	S14	C14	1.29	0.128
9b	S15	C15	0.68	0.067
9d	S16	C16	0.36	0.036
9d	S16Si	C16Si	0.036	0.0036
9d	S17	C17	1.36	0.135
9d	S17Si	C17Si	0.89	0.089
10	S18	C18	1.14	0.113
10	S18Si	C18Si	0.50	0.049
10	S19	C19	1.17	0.116
10	S19Si	C19Si	0.51	0.050
10	S20	C20	1.82	0.180
10	S21	C21	0.71	0.070

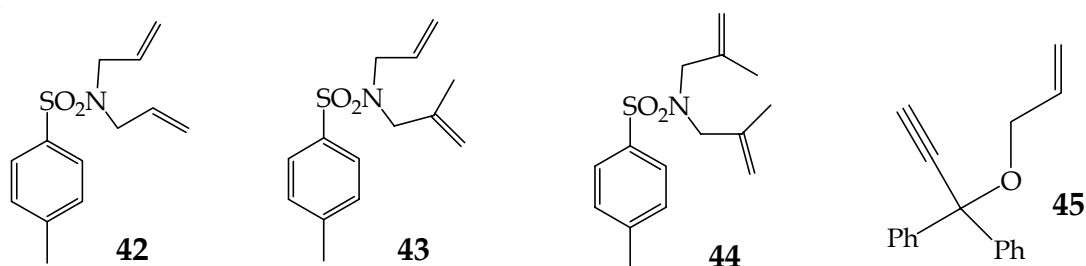
Taula 9. Contingut en ruteni dels materials carregats amb 6a.

5.- Assajos de catàlisi en reaccions de metàtesi

Amb els diferents catalitzadors preparats es volia assajar si eren bons iniciadors per a reaccions de metàtesi, tant de diens com d'enins. Era particularment interessant provar la seva activitat per a l'obtenció d'olefines altament substituïdes, que normalment són substrats força difícils de preparar per metàtesi. Finalment, un dels punts més importants era avaluar la seva capacitat per a ser separats fàcilment del cru de reacció i la possibilitat de reutilitzar-los en cicles catalítics successius.

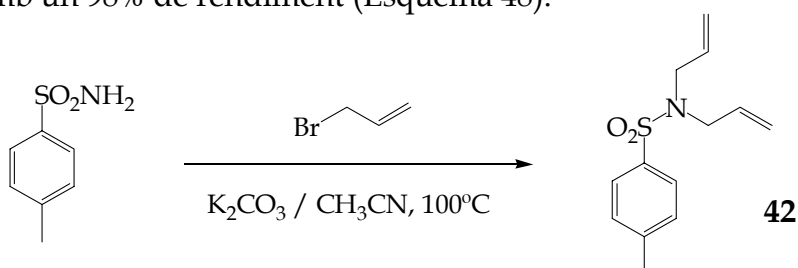
5.1.- Síntesi dels substrats per a les reaccions de metàtesi.

Es van preparar doncs quatre compostos diferents que servien com a substrats per a reaccions de metàtesi promogudes pels nostres catalitzadors (Esquema 47). La metàtesi intramolecular de **42** donaria una olefina cíclica disubstituida, mentre que **43** i **44** conduirien a olefines tri- i tetrasubstituïdes, respectivament.



Esquema 47 Productes de partida per a les reaccions de metàtesi intramolecular.

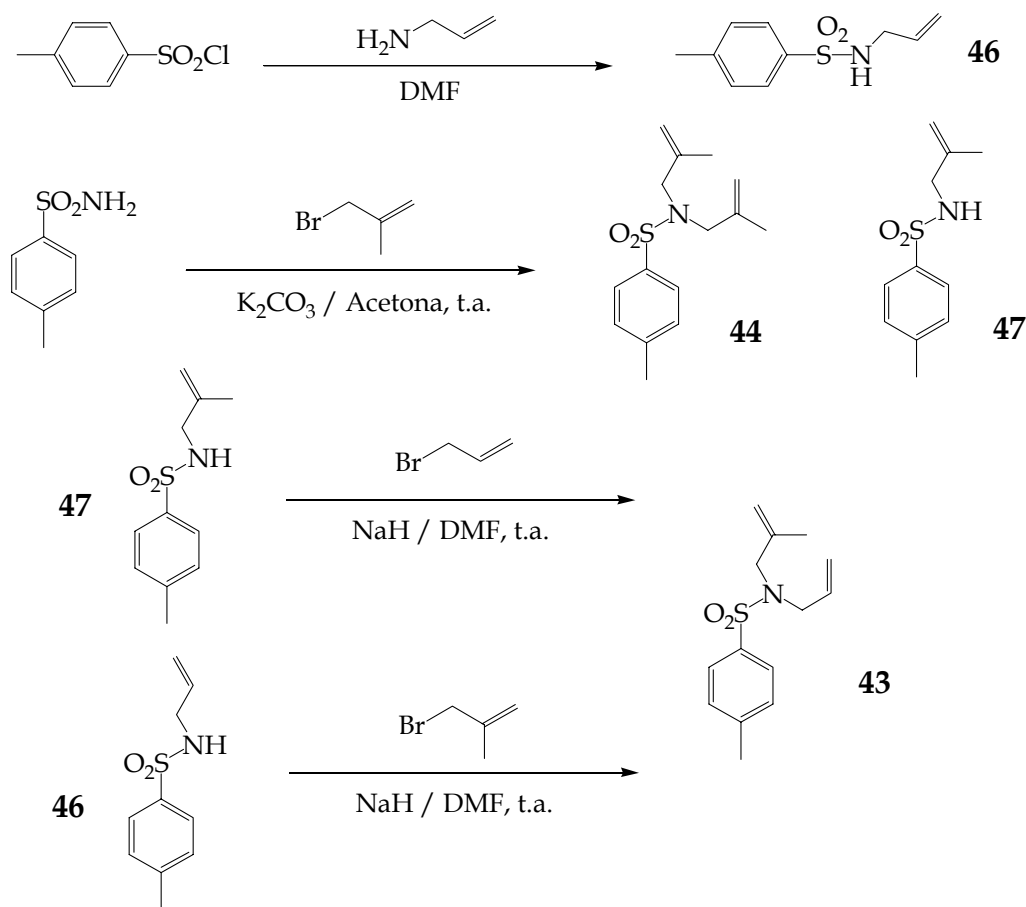
La *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **42**, es sintetitza fàcilment escalfant la 4-toluensulfonamida juntament amb excés de bromur d'al·lil en acetonitril, dins un tub tancat a 100°C i amb carbonat potàssic com a base. Després de filtrar el carbonat potàssic i d'evaporar l'excés de bromur d'al·lil i el dissolvent s'obté el producte desitjat, **42**, amb un 98% de rendiment (Esquema 48).



Esquema 48. Síntesi de la *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **42**.

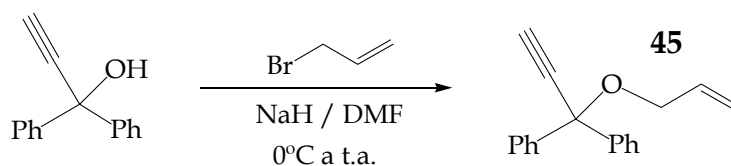
Per a la preparació de **43** es va tractar el clorur de l'àcid 4-toluensulfònic amb al·lilamina. Es va obtenir la *N*-al·lil-4-toluensulfonamida, **46**, que es va alquilar amb 3-bromo-2-metilpropè en el si de DMF i amb NaH com a base, donant lloc a la *N*-al·lil-*N*-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, **43** (Esquema 49).

Per a la síntesi de la *N,N*-bis-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, **44**, la 4-toluensulfonamida es fa reaccionar amb 2 equivalents de 3-bromo-2-metilpropè, amb carbonat potàssic com a base i acetona com a dissolvent (Esquema 49). Alternativament, si només es fa servir un sol equivalent de 3-bromo-2-metilpropè, el cru de reacció consisteix en una mescla dels productes mono i disubstituit **44** i **47**, així com de la sulfonamida de partida, que es poden separar fàcilment per cromatografia en columna. Així s'obtenen **44** en un 63%, i **47** en un 37%, que es torna a alquilar amb bromur d'al·lil, amb NaH com a base en el si de DMF (Esquema 49), donant lloc a la *N*-al·lil-*N*-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, **43**, amb un rendiment del 86%.



Esquema 49. Síntesi de les sulfonamides **43** i **44**.

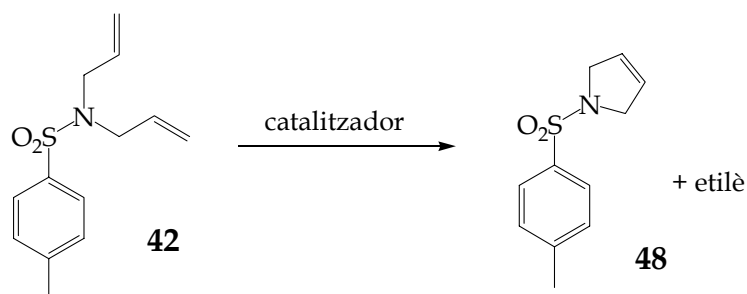
L'ení **45**, l'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, es va preparar per reacció entre 1,1-difenil-2-propin-1-ol i el bromur d'al·lil, utilitzant hidrur de sodi com a base en el si de DMF, amb un 84% de rendiment (Esquema 50).



Esquema 50. Preparació de l'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, **45**.

5.2.- Precedents de reaccions de metàtesi sobre els substrats **42-45** amb catalitzadors suportats.

La metàtesi intramolecular de **42** dona l'1-(4-toluensulfonil)-2,5-dihidro-1*H*-pirrole, **48** (Esquema 51). Com a dissolvent s'utilitza habitualment diclorometà, i en cas de que calgui escalfar més, toluè. És important treballar sempre en condicions anhidres i sota atmosfera inert, ja que els catalitzadors de tipus Grubbs, especialment el de primera generació, són poc estables enfront de l'aigua i l'oxigen.



Esquema 51. Metàtesi intramolecular de la *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **42**.

La transformació de **42** en **48** la vam dur a terme amb el catalitzador de Grubbs de segona generació **6a** en fase homogènia, utilitzant les condicions en les que posteriorment assajarem els nostres catalitzadors suportats (3.5% molar Ru, CH₂Cl₂, t.a., 0.05M), arribant a una conversió total en un temps inferior als 30 minuts.

Aquesta reacció ha estat àmpliament utilitzada a la literatura per a l'assaig de tot tipus de catalitzadors de metàtesi, alguns d'ells immobilitzats. Així, Mauduit⁷¹ ha fet servir complexos de Grubbs de primera i segona generació convenientment modificats, utilitzant líquids iònics com a dissolvent i agent immobilitzant (2.5% molar de Ru, BMIM·PF₆, 60°C, 45 min), obtenint conversions totals fins a 5 cicles. En un treball semblant, Yao⁷² (1% molar Ru, BMIM·PF₆/CH₂Cl₂ 1:9, 45°C, 1 h, 0.2M) ha assolit 17 cicles amb conversions des de >98% fins a 90%. Gibson⁷³ ha descrit l'encapsulació d'un catalitzador de segona generació en poliestirè (2.5% molar Ru, aigua/metanol 4:1, 50°C, 1.5 h), aconseguint 4 cicles amb rendiments decreixents (de 92% al 40%). Curran⁷⁴ ha realitzat la reacció amb versions fluorades dels catalitzadors de tipus Grubbs-Hoveyda de primera i segona generació (5% molar Ru, CH₂Cl₂, reflux, 2 h), aconseguint fins a 7 cicles amb conversions totals o 5 cicles fins al 94%. Lee⁷⁵ ha unit un catalitzador de segona generació de tipus Grubbs-Hoveyda a clústers d'or (5% molar de Ru, CH₂Cl₂, 40°C, 1.5h), amb conversions totals durant 4 cicles. Yao⁷⁶ ha descrit polímers solubles de tipus Grubbs-Hoveyda de primera generació ancorats a polietilenglicol, i els ha usat fins a 3 cicles (5% molar de Ru, CH₂Cl₂, reflux, 2 h) amb conversions decreixents (de 96% a 92%). Blechert⁷⁷ ha usat un polímer soluble d'un catalitzador Grubbs-Hoveyda de segona generació generat per ROMP, aconseguint 5 cicles amb conversions totals (1% molar Ru, CH₂Cl₂, t.a., 1h). Però el mètode més simple per separar i reciclar el catalitzador és la seva immobilització en un suport sòlid insoluble. Així, Barret⁷⁸ ha ancorat el catalitzador de Grubbs de segona generació a poliestirè a través del lligand alquilidè, i l'ha utilitzat fins a 5 cicles (2.5% molar Ru, toluè, 50°C, 2h) amb conversions decreixents (100% a 92%). Nolan⁷⁹ ha fet servir el mateix tipus de catalitzador ancorat a resina de polidivinilbenzè, arribant fins a 3 cicles (5% molar

71.- Clavier, H.; Audic, N.; Guillemin, J.-C.; Mauduit, M. *J. Organometallic Chem.* **2005**, 690, 3585.

72.- Yao, Q.; Shetts, M. *J. Organometallic Chem.* **2005**, 690, 3577.

73.- Gibson, S.E.; Swamy, V.M. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 619.

74.- Matsugi, M.; Curran, D.P. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1636.

75.- Lee, B.S.; Namgoong, S.K.; Lee, S. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 4501.

76.- Yao, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3896.

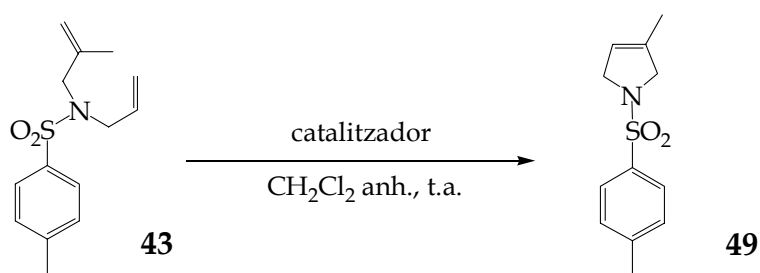
77.- Connon, S. J.; Dunne, A. M.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3835.

78.- Ahmed, M.; Arnauld, T.; Barrett, A.G.M.; Braddock, D. C.; Procopiu, P. A. *Synlett* **2000**, 1007.

79.- Jafarpour, L.; Heck, M.-P.; Baylon, C.; Man Lee, H.; Mioskowski, C.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2002**, 21, 671.

Ru, CH₂Cl₂, t.a., 1h) amb rendiments baixos (30-38%). Blechert⁸⁰ ha descrit l'ancoratge d'un catalitzador de Grubbs-Hoveyda a sílica gel, aconseguint 4 cicles (0.15% molar Ru, CH₂Cl₂, t.a., 1h) amb conversions decreixents (>99 % a 68%). Bannwarth⁸¹ ha unit també un catalitzador de Grubbs-Hoveyda a diversos suports, entre ells una sílica híbrida, i ha arribat a fer 5 cicles (2.5% molar Ru, 150bar scCO₂ 40°C, 24h) amb conversions decreixents (93% a 57%).

La metàtesi de la *N*-al·lil-*N*-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, **43**, dona lloc a l'1-(4-toluensulfonil)-2,5-dihidro-3-metil-1*H*-pirrole, **49** (Esquema 52). Utilitzant el catalitzador de segona generació **6a** en fase homogènia, i les mateixes condicions que en el cas anterior (3.5% molar Ru, 0.05M, CH₂Cl₂, t.a.), vam aconseguir una conversió completa en un temps inferior a 3 hores.



Esquema 52. Metàtesi intramolecular de la *N*-al·lil-*N*-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, **43**.

Hi ha pocs exemples a la literatura on s'hagi assajat aquesta reacció amb catalitzadors suportats, sent tots del mateix autor, Mauduit.⁸² Ha pogut realitzar fins a sis cicles (5% molar Ru, BMI·NTf₂, 40°C, 4h) amb rendiments decreixents entre el 98% i el 50%, amb els seus catalitzadors de primera i segona generació convenientment modificats utilitzant líquids iònics com a dissolvents i agents immobilitzants.

80.- Fischer, D.; Blechert, S. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1329.

81.- Michalek, F.; Mädge, D.; Rùhe, J.; Bannwarth, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 577.

82.- Clavier, H.; Audic, N.; Guillemin, J-C.; Mauduit, M. *J. Organometallic Chem.* **2005**, 690, 3585.

La metàtesi de la *N,N*-bis(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, **44**, produeix el 3,4-dimetil-1-(4-toluensulfonil)-2,5-dihidro-1*H*-pirrole, **50** (Esquema 53).



Esquema 53. Metàtesi intramolecular de la *N,N*-bis(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, **44**.

Es tracta d'un substrat molt més difícil, ja que dóna lloc a una olefina tetrasubstituída, i hi ha molt pocs exemples a la literatura on es menciona. Grella⁸³ ha arribat a un 45% de conversió en un procés homogeni amb un catalitzador modificat de Grubbs-Hoveyda de segona generació (5% molar Ru, CH₂Cl₂, reflux, 16h), i ha descrit també el primer intent d'obtenir **50** amb un catalitzador suportat, amb un 0% de conversió. Mauduit⁷¹ ha fet servir aquesta reacció amb complexos de ruteni modificats en líquids iònics (5% molar Ru, BMI·PF₆/toluè, 60°C, 7h) amb un 65% de conversió en el primer cicle i un 0% en el segon.

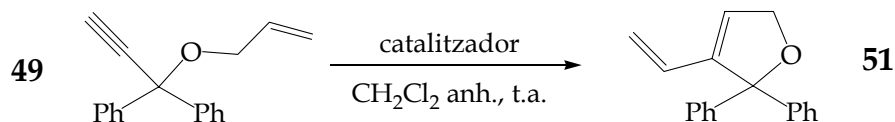
Amb el catalitzador de Grubbs de segona generació **6a** en fase homogènia (toluè, 80°C, 7h) vam poder obtenir **50** amb un 90% de conversió.

També són escassos els treballs on es reutilitzen catalitzadors de ruteni en la preparació d'altres olefines tetrasubstituídes, com la (*Z*)-4,5-dimetil-1-tosil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*-azepina. Yao⁷² ha descrit 3 cicles mitjançant un complex soluble de Grubbs-Hoveyda de segona generació immobilitzat a polietilenglicol (5% molar Ru, 0.4M, CH₂Cl₂ reflux, 18h), amb un 82% de conversió al tercer cicle, i també ha dut a terme 2 cicles amb un catalitzador de tipus Grubbs-Hoveyda de segona generació modificat (4% molar Ru, BMIM·PF₆/CH₂Cl₂ 1:1, 45°C, 16h) amb 79% i 78% de conversió⁷⁶. Nolan⁷⁹ ha preparat 3,4-dimetilciclopent-3-è-1,1-dicarboxilat de dietil amb un catalitzador de segona generació unit a poliestirè entrecreuat a través del

83.- Grella, K.; Tryznowski, M.; Bieniek, M. *Tet. Lett.* **2002**, 43, 9055.

l·ligand alquilidè, assolint fins a 4 cicles (5% molar Ru, toluè, 80°C, 3h) amb rendiments entre el 36% i el 22%.

Pel que fa a la metàtesi de l'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, **45**, aquesta dona lloc al 2,2-difenil-3-vinil-2,5-dihidrofuran, **51** (Esquema 54). Tot i que aquesta reacció ha estat descrita a la literatura utilitzant diversos catalitzadors en condicions homogènies⁸⁴, no hi ha encara cap exemple de reciclatge mitjançant catalitzadors suportats.



Esquema 54. Metàtesi intramolecular de **45**.

En les nostres condicions habituals (3.5% molar Ru, 0.05M en CH₂Cl₂, t.a.) la reacció va ser complerta en només 1 hora amb el catalitzador de segona generació **6a** en fase homogènia.

5.3.- Assajos de catàlisi en la metàtesi intramolecular de la *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **42**.

5.3.1.- Sòlids carregats amb el catalitzador de primera generació, **3b**.

A la taula 10 es resumeixen els resultats obtinguts fent servir com a catalitzadors aquells materials carregats amb el complex **3b**. En tots els casos la reacció es fa en diclorometà anhidre a temperatura ambient i sota atmosfera inert, amb el compost de partida **42** en una concentració 0.05 M i un 3.5% molar del catalitzador. Es deixa evolucionar la reacció fins que la conversió és superior al 98%

84.- a) Fürstner, A.; Ackermann, L.; Gabor, B.; Goddard, R.; Lehmann, C.W.; Mynott, R.; Stelzer, F.; Thiel, O.R. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236, b) Picquet, M.; Bruneau, B.; Dixneuf, P.H. *Chem. Commun.* **1998**, 2249, c) Grela, K.; Harutyunyan, S.; Michrowska, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4038, d) Michrowska, A.; Bujok, R.; Harutyunyan, S.; Sashuk, V.; Dolgonos, G.; Grela, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9318, e) Conrad, J.C.; Pamas, H.H.; Snelgrove, J.L.; Fogg, D.E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11882, f) Castarlenas, R.; Eckert, M.; Dixneuf, P.H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2576, g) Michrowska, A.; Gulajski, L.; Kaczmarska, Z.; Mennecke, K.; Kirschning, A.; Grela, K. *Green Chem.* **2006**, *8*, 685.

segons la cromatografia de gasos. En aquest punt es filtra el sòlid que, un cop rentat i assecat, es reutilitza en un altre cicle de catàlisi fins a un total de 5, utilitzant les mateixes condicions de reacció i el mateix temps que ha estat necessari en el primer cicle. El filtrat s'evapora i el residu s'analitza per RMN de ^1H per tal de calcular la conversió. Els crús de reacció són molt nets en tots els casos i només s'hi observa el producte final, i quan és el cas, el que pugui quedar del producte de partida.

Catalitzador		1	2	3	4	5
C1b	<i>t</i> (h)	24	24	24	24	24
	Conv. (%)	94	93	94	88	80
C2b	<i>t</i> (h)	17	16	16	16	16
	Conv. (%)	>98	>98	94	77	51
*C3b	<i>t</i> (h)	16	16	16	16	16
	Conv. (%)	97	96	89	78	60
C7b	<i>t</i> (h)	40**				
	Conv. (%)	4				
C8b	<i>t</i> (h)	20	20	20	95	
	Conv. (%)	96	30	8	6	
*C10b	<i>t</i> (h)	38	51	48	48	
	Conv. (%)	87	73	32	13	
C12b	<i>t</i> (h)	29***				
	Conv. (%)	0				

*Es va fer servir un 2% molar de ruteni.

**24 h a temp. ambient + 24 h a reflux.

***6 h a temp. Ambient + 23 h a reflux.

Taula 10. Assajos de catàlisi amb els materials carregats amb **3b**.

Si ens fixem en aquests resultats podem veure clarament que aquells materials que provenen del lligand **8b** (**C1b**, **C2b** i **C3b**, esquema 37 i taula 8) són bastant millors que els que provenen de **9a** (**C8b** i **C10b**, esquema 40 i taula 8), sobretot pel que fa a la capacitat de reciclatge. Dins el primer grup el que dóna temps de reacció menors és **C3b** (16 h). Cal considerar que en aquest cas la quantitat de catalitzador usada ha estat menor. Es tracta d'un material preparat directament per sol-gel (5:1), sent els altres dos ancoratges a gels de sílice ja preparats anteriorment. Quan aquest ancoratge és a MCM-41 (**C2b**) el catalitzador és millor que quan és a sílica comercial (**C1b**), sobretot pel que fa al temps de reacció. En el segon grup es fa difícil de dir quin dels dos funciona millor. **C8b** dóna reaccions una mica més ràpides, ara bé, amb una quantitat superior de catalitzador, i l'activitat

decreix molt ràpidament en tots dos casos, de manera que no s'ha arribat fins al cinquè cicle.

Pel que fa als dos catalitzadors preparats directament per sol-gel amb el lligand ja complexat, **C7b** i **C12b** (esquemes 39 i 41), els resultats són molt negatius, ja que la reacció no ha tingut lloc o la conversió ha estat molt petita. Augmentar la temperatura de la reacció fins a reflux de diclorometà no els ha millorat.

5.3.2.- Sòlids carregats amb el catalitzador de segona generació, 6a.

Les condicions utilitzades per a l'assaig d'aquests catalitzadors són les mateixes ja descrites en l'apartat anterior, diclorometà anhidre a temperatura ambient, atmosfera inert, 3.5% molar del catalitzador i substrat en concentració 0.05M. El seguiment de la reacció i el tractament un cop acabada es fan exactament de la mateixa manera. En tots els casos es comprova que els temps de reacció requerits per a la conversió complerta són molt inferiors als que s'observaven amb els materials carregats amb el catalitzador de Grubbs de primera generació, **3b**. Normalment es fan fins a 5 cicles amb cada sòlid mantenint els temps de reacció, i posteriorment un sisè cicle on es deixa 24 hores per comprovar si encara es pot arribar a una conversió complerta.

A la taula 11 es mostren els resultats dels assajos de catàlisi amb alguns dels catalitzadors, aquells que contenen el lligand de tipus **8b** (vegeu esquema 37 i taula 9).

Catalitzador		1	2	3	4	5	6
C1	<i>t</i> (h)	3	3	3	3	3	4
	Conv. (%)	96	93	96	85	73	90
C2	<i>t</i> (h)	4	4	4	4	4	24
	Conv. (%)	97	95	90	84	72	90
C4	<i>t</i> (h)	5	5	5	5	5	24
	Conv. (%)	97	>98	97	95	91	93
C5	<i>t</i> (h)	3	3	3	3	3	6
	Conv. (%)	96	>98	>98	>98	96	95
C6	<i>t</i> (h)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	4
	Conv. (%)	94	96	91	83	72	90
C6Si	<i>t</i> (h)	6	6	6	6	6	24
	Conv. (%)	97	>98	97	90	84	87

Taula 11. Assajos de catàlisi amb els materials que contenen el lligand **8b**.

Veiem clarament que el millor pel que fa a activitat, és a dir, temps més curts de reacció, és **C6** (1.5 h). Els altres són progressivament menys actius segons la seqüència **C6>C5=C1>C2>C4>C6Si**. **C6** és el material sintetitzat amb dodecilamina. Es doncs un sòlid ordenat amb una distribució uniforme del lligand al seu interior. També és un dels que presenta una major àrea superficial. És considerablement més actiu que **C4** (5 h), que conté la mateixa dilució del lligand (19:1), però que no és ordenat. Si comparem aquest catalitzador **C4** amb **C5**, que és igual però amb una altra dilució del lligand (40:1), el segon és més actiu (3 h). Pel que fa al catalitzador unit a gel de sílice comercial, **C1**, aquest funciona força bé (3 h). És molt semblant a **C5** i superior a l'altre preparat per ancoratge a MCM-41, **C2** (4 h). La sililació de la superfície de **C6** no ha millorat els resultats, sent **C6Si** el catalitzador que requereix temps més llargs (6 h) de tots els que contenen el lligand **8b**.

Pel que fa a la capacitat de reutilització, el millor és **C5** (96% al 5è cicle), i la tendència és **C5>C4>C6Si>C6=C1=C2**, és a dir, els dos catalitzadors preparats pel procés sol-gel, sense estructuració de cap tipus, són millors que tots els altres, tant els que si que ho estan com els preparats per ancoratge.

A la taula 12 es recullen els resultats obtinguts amb els catalitzadors que contenen el lligand **9a** (vegeu esquema 40 i taula 9).

Catalitzador		1	2	3	4	5	6
C8	<i>t</i> (h)	8	8	8	8	8	18
	Conv. (%)	>98	98	94	84	60	38
C9	<i>t</i> (h)	4.3	4	4	4	4	24
	Conv. (%)	>98	98	92	81	65	92
C9Si	<i>t</i> (h)	1	1	1	1	1	24
	Conv. (%)	98	88	76	58	38	76
C10	<i>t</i> (h)	8	8	8	8	8	24
	Conv. (%)	96	98	51	67	62	27
C11	<i>t</i> (h)	4	2	2	2	2	24
	Conv. (%)	>98	>98	96	88	76	95

Taula 12. Assajos de catàlisi amb els materials que contenen el lligand **9a**.

En aquest cas els resultats pel que fa a activitat (temps menors al primer cicle) segueixen la tendència **C9Si**>**C11**>**C9**>**C8**=**C10**. El material al que s'ha sililat la superfície, **C9Si**, és el que dona un temps de reacció menor (1 h), sent clarament millor que **C9** (4 h). En el cas dels materials preparats per sol-gel, un cop més la major dilució del lligand dona un catalitzador millor, **C11** (40:1, 4 h), enfront de **C10** (5:1, 8h). **C11** també resulta millor que el provinent d'ancoratge a sílica mesoestructurada MCM-41, **C9**, el qual a la vegada és superior al preparat per ancoratge a sílica comercial, **C8**.

Pel que fa a la reutilització, **C9Si** és en aquest cas el pitjor de tots, assolint les conversions més baixes en el quart i cinquè cicles (58 i 38%). Aquí el millor torna a ser el preparat per sol-gel amb major dilució (40:1), **C11** (76% al 5è cicle), tot i que les diferències no són considerables.

A la taula 13 es resumeixen els resultats dels catalitzadors que contenen el lligand **9b** (esquema 42 i taula 9).

Catalitzador		1	2	3	4	5	6
C13	<i>t</i> (h)	4	4	4	4	4	24
	Conv. (%)	96	97	94	90	87	>98
C14	<i>t</i> (h)	3	3	3	3	3	24
	Conv. (%)	96	98	94	88	82	>98
C15	<i>t</i> (h)	3	3	3	3	3	24
	Conv. (%)	>98	>98	74	31	--	--

Taula 13. Assajos de catàlisi amb els materials que contenen el lligand **9b**.

Tots tres catalitzadors contenen la mateixa dilució del lligand (40:1), i els materials dels quals provenen han estat preparats per sol-gel i tenen àrees superficials molt grans i que no difereixen gaire.

Els materials estructurats **C14** i **C15** (3 h) resulten lleugerament més actius que el no ordenat **C13** (4 h), però inesperadament l'activitat decau notablement a partir del tercer cicle en el cas de **C15**. No tenim cap explicació per a aquest fet.

Els resultats corresponents als catalitzadors que contenen el lligand **9d** es presenten a la taula 14 (esquema 43 i taula 9).

Catalitzador		1	2	3	4	5	6
C16	<i>t</i> (h)	24	24	24	--	--	--
	Conv. (%)	95	21	2	--	--	--
*C16Si	<i>t</i> (h)	--					
	Conv. (%)	--					
C17	<i>t</i> (h)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	24
	Conv. (%)	>98	96	80	51	30	78
C17Si	<i>t</i> (h)	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	24
	Conv. (%)	>98	83	65	43	24	49

* No assajat

Taula 14. Assajos de catàlisi amb els materials que contenen el lligand **9d**.

En aquest cas la diferència entre els dos tipus de materials és molt clara. Mentre que **C17** i **C17Si** donen els temps de reacció més curts de tots els catalitzadors assajats (0.75 i 0.5h respectivament), **C16** és el pitjor (24h). Cal dir que la quantitat de Ru incorporada és de les menors de tots els catalitzadors (taula 9). La reacció amb **C16Si** ja no es va provar, ja que la quantitat de ruteni que es va incorporar era encara menor, i tant baixa que no hi havia prou catalitzador disponible per a la reacció. No tenim una explicació satisfactòria per a aquest fet.

Com ja s'ha comentat, el grup nitro que contenen aquests materials havia estat introduït amb l'objectiu de trobar catalitzadors més actius. Efectivament, si comparem **C17** (0.75 h, taula 14), amb **C14** (3 h, taula 13), el temps de reacció s'ha reduït notablement. La capacitat de reciclatge, en canvi, també ha disminuït, efecte que evidentment no desitjàvem.

A la taula 15 s'exposen els resultats dels catalitzadors que contenen el lligand bisililat, **10** (vegeu esquemes 44 i 45 i taula 9).

Catalitzador		1	2	3	4	5	6
C18	<i>t</i> (h)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	24
	Conv. (%)	>98	>98	91	60	32	38
C18Si	<i>t</i> (h)	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	24
	Conv. (%)	>98	69	29	13	3	23
C19	<i>t</i> (h)	2	2	2	2	2	24
	Conv. (%)	>98	>98	92	68	31	57
C19Si	<i>t</i> (h)	1.5	1	1.5	1.5	1.5	24
	Conv. (%)	>98	63	20	10	4	18
C20	<i>t</i> (h)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	24
	Conv. (%)	>98	>98	94	81	66	94
C21	<i>t</i> (h)	1.3	1	1	1	1	24
	Conv. (%)	>98	>98	94	68	53	93

Taula 15. Assajos de catàlisi amb els materials que contenen el lligand 10.

Aquí la tendència segueix la sèrie **C21>C20>C19>C18**. Tot i això les diferències no són gaire grans (tots els temps estan entre 1 i 2.5 h), sent molt semblant el preparat per sol-gel (**C19**) respecte l'ancoratge a MCM-41 (**C18**). Una altra vegada els materials sililats milloren l'activitat en el primer cicle, però el seu reciclatge és molt pitjor. En aquest sentit els catalitzadors que només contenen el lligand pur (preparats sense addició de TEOS), **C20** i **C21** (66% i 53% al 5è cicle), són millors que els altres, **C18** i **C19** (32% i 31% al 5è cicle).

Si comparem ara els materials que han estat preparats de la mateixa manera però que contenen un lligand diferent, aquell que dóna millor capacitat de reciclatge és el lligand **8b**. Es veu aquí la importància del grup isopropil voluminos en el lligand quelatant de Hoveyda. Dels treballs del mateix Hoveyda⁸⁵ es desprèn que l'isopropoxi és millor que un metoxi degut a la seva major grandària. Tot i que en tots els altres lligands que hem assajat l'isopropil ha estat substituït per una cadena que sens dubte és molt més voluminosa que un metil, sembla que no s'arriba a l'eficiència del primer. Això ho podem veure bàsicament comparant els resultats de la taula 11 amb els de les 12 i 13. Els temps de reacció són, en general, més baixos en el primer cas, i la reutilització força millor. Cal dir que aquestes dues darreres taules

85.- Kingsbury, J.S.; Harrity, J.P.A.; Bonitatebus Jr, P.J.; Hoveyda, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791.

corresponen a lligands anàlegs, amb la única diferència que en el segon cas a la cadena alquílica una urea substitueix el carbamat. Sembla que això no té una influència massa important en l'activitat del catalitzador, tot i que si que s'observa, excepte per a **C15**, una reciclabilitat lleugerament major en les urees.

El lligand **9d** en canvi augmenta considerablement l'activitat catalítica, almenys en el cas on l'elevada àrea superficial permet l'accés al centre actiu de la reacció. Aquest era l'efecte que esperàvem. L'efecte favorable que té la introducció d'un grup nitro al lligand benzilidè del catalitzador és ben conegut.⁸⁶ El que no sembla és que pugui augmentar-ne la capacitat de reciclatge, més aviat el contrari.

Pel que fa als materials que contenen el lligand bisililat **10**, en aquest cas es dona també un augment de l'activitat catalítica, que atribuïm a motius estèrics. Tal i com ha descrit Blechert,⁸⁷ grups voluminosos al lligand quelatant de Hoveyda adjacents al grup coordinant isopropoxi també tenen un efecte positiu en aquest sentit.

Els resultats dels lligands **9d** i **10** es poden explicar fàcilment tal i com ja s'ha comentat a la introducció. La presència d'un grup voluminos (per efectes estèrics) o d'un grup electroatraient com el nitro (per efectes electrònics) farien més fàcil la dissociació de l'enllaç entre el ruteni i l'oxigen de l'éter que hi està coordinat. Aquest pas és imprescindible per a la posterior coordinació al ruteni de la olefina que ha de reaccionar.

Si comparem ara els diferents materials entre ells, veiem que els millors són aquells que han estat sintetitzats en presència de dodecilamina. Els temps de reacció són sempre menors que en tots els altres. També veiem que, en general, a major dilució del lligand dins la matriu sililada millors són els resultats. Així, **C5** (40:1) (3h) és més actiu que **C4** (19:1) (5h), sent tots dos materials preparats per sol-gel a partir del mateix monòmer sense addició de cap tensioactiu. També l'activitat de **C11** (40:1) (4h) és clarament major que la de **C10** (5:1) (8h). Aquesta tendència es trenca només en els materials que contenen el lligand bisililat **10**, on els que no

86.- a) Grela, K.; Harutyunyan, S.; Michrowska, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4038, b) Michrowska, A.; Bujok, R.; Harutyunyan, S.; Sashuk, V.; Dolgonos, G; Grela, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9318.

87.- Wakamatsu, H.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2403.

contenen TEOS, **C20** i **C21** (1.5 i 1h), són superiors al preparat per cogelificació amb TEOS **C19** (40:1) (2h). **C20** i **C21** es poden considerar com a casos especials, ja que el monòmer està integrat a la matriu sililada, sent el seu contingut orgànic proper al 100%.

Els materials preparats per ancoratge a gels de sílice ja formats prèviament són la majoria de vegades inferiors als sintetitzats per sol-gel, i la recuperació que s'assoleix inferior. Quan el lligand utilitzat és **8b**, el que dóna més activitat als catalitzadors, la diferència entre l'ancoratge a sílica comercial (3 h) o a MCM-41 (4 h) no és gaire significativa. En canvi amb el lligand **9a** el temps de reacció és la meitat en el segon cas (8 i 4h, respectivament).

Amb **C15**, preparat per síntesi directa amb bromur de miristiltrimetilamoni com a tensioactiu, els resultats (3 h) són molt semblants als que s'obtenen amb la dodecilamina com a agent estructurant (**C14**, 3 h). Sembla doncs que el tipus d'ordre no seria un factor important. Els tres materials preparats amb la urea **9b**, **C13**, **C14** i **C15** (vegeu esquema 42 i taula 9), difereixen només en el tipus de tensioactiu utilitzat (cap, dodecilamina o bé bromur de miristiltrimetilamoni), ja que tots contenen la mateixa dilució del lligand (40:1). Les seves àrees superficials són també del mateix ordre. Tot això ens fa pensar que la millor estratègia és preparar un material amb elevada àrea superficial i prou porós per tal de permetre l'accés dels reactius al centre actiu de la reacció. El fet de que aquests porus siguin ordenats o no no sembla essencial. Tot i això, creiem que val la pena la preparació dels materials estructurats. Tot i que els materials preparats per sol-gel amb dilució 40:1 tenen en molts casos unes característiques físiques semblants, només amb l'addició d'un agent estructurant queden garantides l'elevada àrea superficial i un volum mínim dels porus per tal de facilitar l'accés dels reactius a l'interior del material.

Pel que fa a la sililació de la superfície dels materials per eliminar-ne els grups silanol i l'aigua adsorbida, els resultats obtinguts no han estat els esperats. Excepte a **C6Si**, en tots els altres casos el material sililat, tot i ser més actiu que el que no ho està, perd aquesta activitat molt més ràpidament a mida que es va utilitzant en cicles successius. Tal i com ja hem vist amb els lligands **9d** i **10**, sembla

que sempre que s'aconsegueix augmentar l'activitat és a canvi de perdre capacitat de reutilització.

Les nostres condicions són, en general, més suaus que les utilitzades en la majoria dels treballs anteriors (comentats a l'apartat 5.2), ja sigui en quant a temps de reacció inferiors, percentatge del catalitzador, o bé, en la majoria de casos, pel fet de dur a terme la reacció a temperatura ambient. La capacitat de reciclatge és millor que en la majoria dels exemples existents on el catalitzador es recupera mitjançant un suport sòlid, i semblant o fins tot millor amb molts dels nostres catalitzadors que en el recent treball de Blechert.⁸⁸ Algunes estratègies de reciclatge on la reacció té lloc en condicions homogènies són encara superiors. Tot i això, cal tenir en compte la facilitat de separació que comporta un catalitzador heterogeni que es pot separar a través d'una simple filtració.

5.4.- Assajos de catàlisi en la metàtesi intramolecular de la *N*-al·lil-*N*-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, **43**.

Per a la metàtesi de la *N*-al·lil-*N*-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, **43**, es van utilitzar les mateixes condicions ja descrites anteriorment, un 3.5% molar de catalitzador, una concentració de substrat del 0.05M, atmosfera inert i diclorometà a temperatura ambient com a dissolvent. El seguiment de la reacció, el reciclatge i el càlcul de la conversió també es van fer de la mateixa manera.

A la taula 16 es resumeixen els resultats obtinguts amb alguns dels nostres catalitzadors en aquesta reacció.

Lligand	Catalitzador		1	2	3	4	5	6
8b	C5	<i>t</i> (h)	7	7	7	7	7	15
		Conv. (%)	94	>98	>98	96	93	98
9a	C11	<i>t</i> (h)	3	3	3	3	3	24
		Conv. (%)	>98	>98	93	86	73	>98
9b	C14	<i>t</i> (h)	5	5	5	5	5	24
		Conv. (%)	96	>98	96	94	92	>98
9d	C17	<i>t</i> (h)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	24
		Conv. (%)	>98	92	78	70	25	>98

88.- Fischer, D.; Blechert, S. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1329.

Taula 16. Assajos de catàlisi en la metàtesi de **43**.

En aquest cas **C5**, que conté el lligand **8b** (esquema 37 i taula 9), és el que dóna temps de reacció més llargs (7h). Això és el contrari del que passava en la metàtesi de **42**, on el lligand que conté el grup isopropoxi era el més eficient. La reciclabilitat en canvi és bona (93% al 5è cicle). **C14**, que prové de la urea **9b**, dóna reaccions més lentes que **C11**, que prové del carbamat **9a**, però la seva reciclabilitat és major (92% enfront de 73% al 5è cicle). Tal i com era d'esperar, **C17**, amb el lligand que conté el grup nitro, **9d** (esquema 43 i taula 9), és el catalitzador més actiu (1.5h), i fins i tot supera a l'homogeni. Tot i això la seva capacitat per a ser reciclat (25% al 5è cicle) és menor que la dels altres, igual com ja passava en la metàtesi de **42**.

Aquests resultats són millors que els obtinguts per Mauduit⁸² (comentat a l'apartat 5.2), tant pel que fa a les conversions, com pel fet d'utilitzar en el nostre cas una quantitat menor de catalitzador i una temperatura més baixa.

5.5.- Assajos de catàlisi en la metàtesi intramolecular de la *N,N*-bis(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, **44.**

En aquest cas es van haver de canviar les condicions de reacció, ja que les que s'havien utilitzat en les reaccions anteriors (diclorometà, temperatura ambient) no van donar bons resultats. O bé la metàtesi no tenia lloc en absolut o la conversió era extremament baixa (<10% en 24h a reflux de diclorometà). Es va canviar doncs el dissolvent, passant a utilitzar toluè per tal d'escalfar a més temperatura. A 60°C la reacció encara era molt lenta, i finalment es va trobar que les condicions que donaven millors resultats eren a 80°C. Temperatures superiors feien que el catalitzador descomposés més ràpidament. Així doncs, els assajos de metàtesi amb els nostres catalitzadors suportats es van realitzar amb un 3.5% molar de Ru, 0.05M de substrat, toluè a 80°C com a dissolvent i atmosfera inert. En aquest cas la reacció no es segueix per cromatografia de gasos, ja que moltes vegades no s'arriba a acabar, sinó que es para al cap de 24 hores. L'aïllament i la recuperació del

catalitzador i l'anàlisi del producte es fan tal i com ja s'ha descrit, calculant les conversions per RMN de ^1H .

A la taula 17 es resumeixen els resultats obtinguts.

Lligand	Catalitzador		1	2	3
8b	C5	<i>t</i> (h)	24	24	
		Conv. (%)	88	29	
8b	C6	<i>t</i> (h)	22	22	22
		Conv. (%)	>98	93	31
9a	C11	<i>t</i> (h)	24	24	
		Conv. (%)	78	4	
9b	C14	<i>t</i> (h)	24		
		Conv. (%)	8		
9d	C17	<i>t</i> (h)	24		
		Conv. (%)	74		
10	C18	<i>t</i> (h)	24		
		Conv. (%)	26		
10	C19	<i>t</i> (h)	24	24	
		Conv. (%)	77	3	

Taula 17. Assajos de catàlisi en la metàtesi de **44**.

Aquells materials que donen millors resultats, sobretot pel que fa a la reutilització, són aquells que contenen el lligand de tipus **8b**. Les conversions assolides són més elevades, sent **C6** l'únic cas on s'ha pogut arribar a una conversió complerta. Aquesta és encara molt elevada en el segon cicle (93%) i decau ja de manera molt important en el tercer (31%). Amb **C11**, **C17** i **C19** s'assoleixen també conversions superiors a les descrites a la literatura, però a partir del segon cicle, en aquells casos en que s'ha intentat, aquestes són ja molt baixes.

Malgrat que els resultats obtinguts poden semblar força modestos, cal tenir en compte que es tracta del primer exemple reeixit de preparació de l'olefina tetrasubstituida **50** (esquema 53) amb un catalitzador suportat on s'assoleix una conversió complerta, i el que és més important, on s'arriba a reutilitzar el catalitzador en cicles successius amb cert èxit. Tots els intents descrites a la bibliografia, tal i com hem vist anteriorment, (apartat 5.2), havien donat un rendiment del 0% ja al segon cicle.

5.6.- Assajos de catàlisi en la metàtesi intramolecular de l'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, **45**.

Per a la metàtesi de l'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, **45**, per donar el compost diènic **51** (esquema 54), es va tornar a les condicions de reacció habituals, 3.5% molar de Ru, 0.05M de l'ení en CH₂Cl₂ a temperatura ambient i atmosfera inert.

Els resultats obtinguts amb alguns dels nostres catalitzadors es poden veure a la taula 18.

Lligand	Catalitzador		1	2	3	4	5	6
8b	C5	<i>t</i> (h)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	24
		Conv. (%)	>98	81	92	93	90	100
8b	C6	<i>t</i> (h)	3	3	3	3	3	
		Conv. (%)	>98	94	92	91	88	
8b	C6Si	<i>t</i> (h)	2	2	2	2		
		Conv. (%)	>98	>98	>98	28		
9a	C11	<i>t</i> (h)	5	5	5			
		Conv. (%)	93	72	40			
9b	C14	<i>t</i> (h)	2	2	2	2	2	
		Conv. (%)	>98	>98	94	90	90	
9d	C17	<i>t</i> (h)	1.3	1	1	1	1	1
		Conv. (%)	>98	>98	>98	>98	97	94
10	C18	<i>t</i> (h)	1.5	1.5	1.25	1.5	1.5	
		Conv. (%)	96	88	72	55	43	
10	C19	<i>t</i> (h)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.3	24
		Conv. (%)	>98	97	95	89	88	

Taula 18. Assajos de catàlisi en la metàtesi intramolecular de l'ení **45**.

Els catalitzadors més actius són aquells que provenen dels lligands **9d** i **10**, és a dir, els que contenen substituents al lligand quelatant de Hoveyda que n'afavoreixen l'activitat, és a dir, grups nitro o substituents voluminosos adjacents al grup alcoxi. Així doncs, **C17** (1 h), **C18** (1.5 h) i **C19** (1.1 h) són els que donen temps de reacció més curts. Tot i això, aquest és l'únic cas on aquesta major activitat no implica una reutilització més dolenta. Podem veure que les activitats al cinquè cicle, excepte per a **C18** (43%), són comparables a les dels materials que contenen el lligand **8b**, que presenta el grup isopropil, **C5** (90%) i **C6** (88%). De fet, **C17** és el

millor material des de tot dos punts de vista (1h, 97% al 5è cicle), ja que és el més actiu i a la vegada el que millor es recupera, havent-se realitzat fins a 6 cicles amb molt poca pèrdua d'activitat. L'excepció als bons resultats obtinguts per a aquesta reacció són els materials **C6Si** i **C11**. Mentre que **C6Si** era un catalitzador excel·lent fins al tercer cicle, els resultats de **C11** es poden qualificar com a bastant dolents, no havent arribat a una conversió completa ni tan sols en el primer cicle. Tot i això creiem que aquests resultats poden no ser significatius, i que el problema va estar en l'ení de partida utilitzat, **45**. Aquest va ser d'un lot de síntesi diferent per a **C11** i pel quart cicle de **C6Si** que per a tots els altres assajos, i tot i que no s'hi va detectar cap tipus d'impuresa ni per RMN de ^1H ni per cromatografia de gasos, segurament contenia alguna cosa que feia malbé el catalitzador. No es van poder repetir els assajos amb un lot nou de l'ení **45** ja que no quedava quantitat suficient d'aquests catalitzadors, **C6Si** i **C11**.

No hi ha descrit a la literatura cap cas de reciclatge en una reacció de metàtesi d'enins, ni cap preparació de **51** utilitzant un catalitzador suportat. Aquest és doncs el primer exemple. Únicament Yao⁸⁹ ha utilitzat els seus catalitzadors modificats en líquids iònics per realitzar 7 cicles de metàtesi sobre substrats diferents, sent el primer d'ells un ení. Els nostres resultats són fins i tot superiors a alguns dels exemples en condicions homogènies, tant pel que fa a condicions més suaus de la reacció com a temps inferiors.

5.7.- Experiments addicionals.

En les reaccions de metàtesi de la *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **42**, es va determinar la quantitat de ruteni present al producte, **48**, en el primer cicle de la reacció, per ICP. A partir d'aquesta dada es pot calcular el *leaching*, és a dir, el percentatge de Ru que s'ha perdut respecte el que s'havia introduït inicialment. Els valors calculats es recullen a la part experimental.

89.- Yao, Q.; Shetts, M. J. *Organometallic Chem.* **2005**, 690, 3577.

En general es veu, tal i com és lògic, que en aquells materials que presenten un *leaching* més elevat és on s'observa també una disminució més important de l'activitat catalítica al llarg dels cicles successius.

Els materials que pateixen una menor pèrdua de ruteni són aquells que contenen el lligand **8b**, i els valors estan entre el 7 i el 16%. Dins d'un grup de materials que contenen el mateix lligand, normalment es dona un *leaching* més elevat en aquells als quals s'ha sililat la superfície, arribant fins per sobre del 80% a **C18Si** i **C19Si**.

El fet que els nostres catalitzadors siguin de tipus "boomerang", ja que l'ancoratge al suport sòlid es realitza a través del lligand alquilidè quelatant de Hoveyda, fa que siguin previsibles valors de *leaching* elevats si no tot el ruteni alliberat a la solució és recapturat pel polímer al final de la reacció. En aquest sentit, els catalitzadors suportats permanentment immobilitzats, on l'ancoratge al suport sòlid es realitza a través del lligand carbènic N-heterocíclic, haurien de donar pèrdues menors del metall. En el grup de recerca s'està treballant ja en l'obtenció de catalitzadors de metàtesi recuperables d'aquest tipus, amb l'objectiu de compararlos, tant pel que fa a activitat com a capacitat de reciclatge, amb els que es descriuen en aquesta memòria.

Per tal de comprovar si l'elevada pèrdua de ruteni era deguda a la inestabilitat dels nostres catalitzadors, o bé a unes males condicions de conservació que fessin que aquest es degradés ja abans de fer els assajos de catàlisi, es va realitzar una petita prova. Es va agafar un dels catalitzadors preparats, **C4**, i se'l va refluir durant 24 hores en diclorometà anhidre. Es va filtrar i rentar diverses vegades, i un cop sec se'n va realitzar l'anàlisi de Ru. Podem anomenar aquest nou catalitzador **C4'**. Segons l'anàlisi per ICP el seu contingut en Ru era d'un 1.31%, enfront del 1.34% que contenia **C4**. Això ja ens indicava que el catalitzador s'havia conservat perfectament i que aguantava sense problemes les condicions de dissolvent i temperatura amb les que treballàvem. Amb **C4'** es va assajar també la metàtesi intramolecular de **42**. A la taula 19 es resumeixen els resultats obtinguts.

Catalitzador		1	2	3	4	5	6
C4	<i>t</i> (h)	5	5	5	5	5	24
	Conv. (%)	97	>98	97	95	91	93
C4'	<i>t</i> (h)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	24
	Conv. (%)	95	>98	96	92	89	95

Taula 19. Assajos de metàtesi de **42** amb **C4** i **C4'**.

D'aquests resultats queda clar que els dos catalitzadors són perfectament equivalents. Tot i una lleugera diferència en el primer cicle, els valors obtinguts són molt semblants en tots els casos.

Sembla doncs que el catalitzador és perfectament estable en les condicions utilitzades, i que la descomposició es dóna en alguna de les espècies intermèdies que es generen durant el cicle catalític. Aquest fet concorda amb els treballs de Grubbs⁹⁰ on s'estudia la descomposició dels catalitzadors en el medi de la reacció.

Es va realitzar també un altre experiment per tal de comprovar l'estabilitat del catalitzador al llarg del temps, consistent simplement en repetir els assajos de catàlisi amb un d'ells aproximadament un any després d'haver-los realitzat per primera vegada. Durant aquest temps el catalitzador es va guardar sota Ar i a 4°C. A la taula 20 es mostren els resultats obtinguts amb un material preparat a partir de **9a** de la mateixa manera que **S11**.

	1	2	3	4	5	6
<i>t</i> (h)	2	2	2	2	2	5
Conv. (%)	>98	>98	97	94	84	93
<i>t</i> (h)	2	2	2			
Conv. (%)	97	95	91			

Taula 20. Activitat del catalitzador al llarg del temps.

Tot i que es veu clarament que el catalitzador no funciona tan bé en el segon cas, la pèrdua d'activitat catalítica ha estat molt reduïda pel que fa al temps

90.- Ulman, M.; Grubbs, R.H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7202.

necessari per arribar a una conversió complerta. Es va decidir deixar la reacció exactament el mateix temps que havia requerit la primera vegada. Podem suposar perfectament que si aquesta s'hagués deixat simplement uns minuts més, 2.5 hores per exemple, la conversió hauria estat total. Pel que fa al reciclatge, també s'observa una disminució més gran de l'activitat al llarg dels tres cicles que es van realitzar en el segon cas respecte la que es veia en el primer. També creiem que si la reacció s'hagués deixat durant 2.5 hores enlloc de les 2 originals l'activitat al tercer cicle seria molt propera a la obtinguda en el primer cas. És a dir, que si bé és cert que el catalitzador ha perdut una certa activitat al llarg dels mesos que han transcorregut entre els dos experiments, aquesta ha estat molt petita.

6.- Resum i conclusions

-
- S'han preparat els monòmers **8b**, **9a**, **9b**, **9d** i **10**, lligands de tipus Hoveyda funcionalitzats amb grups trialcòxisilil, que permeten la preparació de materials híbrids orgànico-inorgànics.
 - No ha estat possible la preparació del monòmer **9c**, degut a la inestabilitat de l'alcohol precursor **30**.
 - No ha estat possible la preparació del monòmer **11**, degut a problemes en l'alquilació del 2-vinilfenol amb el mesilat **41**. Es preveuen altres alternatives per tal d'arribar a productes semblants que continguin dos grups trietoxisilil i dues urees.
 - A partir del monòmer **8b** s'han preparat diversos materials:
 - **S1**, per ancoratge a gel de sílice comercial.
 - **S2**, per ancoratge a gel de sílice mesoestructurat MCM-41.
 - **S3**, **S4** i **S5**, pel procés sol gel amb fluorur amònic com a catalitzador i 5, 19 o 40 equivalents de TEOS, respectivament.
 - **S6**, per síntesi directa amb dodecilamina com a catalitzador i tensioactiu estructurant, i 19 equivalents de TEOS.
 - **S6Si**, per sililació de la superfície de **S6**.
 - A partir de **9a** s'han preparat els següents materials:
 - **S8**, per ancoratge a gel de sílice comercial.
 - **S9**, per ancoratge a gel de sílice mesoestructurat MCM-41.
 - **S9Si**, per sililació de la superfície de **S9**.
 - **S10** i **S11**, pel procés sol gel amb fluorur amònic com a catalitzador i 5 i 40 equivalents de TEOS, respectivament.

- A partir del monòmer **9b** s'han preparat:

- **S13**, pel procés sol-gel amb fluorur amònic com a catalitzador i 40 equivalents de TEOS.
- **S14**, per síntesi directa en medi àcid amb dodecilamina com a catalitzador i tensioactiu estructurant, i 40 equivalents de TEOS.
- **S15**, per síntesi directa amb bromur de miristiltrimetilamoni com a tensioactiu estructurant i 40 equivalents de TEOS.

- A partir del monòmer **9d** s'han preparat:

- **S16**, pel procés sol-gel amb fluorur amònic com a catalitzador i 40 equivalents de TEOS.
- **S16Si**, per sililació de la superfície de **S16**.
- **S17**, per síntesi directa amb dodecilamina com a catalitzador i tensioactiu estructurant i 40 equivalents de TEOS.
- **S17Si**, per sililació de la superfície de **S17**.

- A partir del monòmer **10** s'han preparat els següents materials:

- **S18**, per ancoratge a gel de sílice mesoestructurat MCM-41.
- **S18Si**, per sililació de la superfície de **S18**.
- **S19**, pel procés sol gel amb fluorur amònic com a catalitzador i 40 equivalents de TEOS.
- **S19Si**, per sililació de la superfície de **S19**.
- **S20**, pel procés sol gel amb fluorur amònic com a catalitzador, però sense l'addició de TEOS.
- **S21**, per síntesi directa amb dodecilamina com a catalitzador i tensioactiu estructurant, i sense l'addició de TEOS.

- S'han caracteritzat els materials preparats per ressonància magnètica nuclear en estat sòlid de silici-29, i quan ha estat possible de carboni-13. Se n'ha determinat la superfície específica mitjançant el mètode BET, així com la distribució dels

diàmetres de porus i el seu volum. Les tècniques de raigs X en pols i de microscopia electrònica de transmissió (TEM) ens han permès determinar sin els materials estan estructurats.

- Les superfícies específiques determinades són més elevades quan s'ha preparat el material per síntesi directa, amb un tensioactiu com a agent estructurant, i quan la quantitat de TEOS utilitzada és major, és a dir, quan el lligand orgànic està més diluït en la matriu inorgànica.

- Per tal d'obtenir catalitzadors suportats, els diferents materials preparats han estat tractats amb el catalitzador de Grubbs de primera generació **3b** (**C1b-C10b**), i amb el catalitzador de Grubbs de segona generació **6a** (**C1-C21**).

- S'han preparat també catalitzadors (**C7b** i **C12b**) on s'ha introduït el metall al lligand abans de la formació del material. Aquests presenten però àrees superficials molt petites, segurament degut a la baixa relació TEOS:ligand utilitzada, i la seva activitat en catàlisi ha resultat ser gairebé nula.

- S'han assajat els catalitzador suportats en la metàtesi intramolecular de **42**, **43** i **44**, per tal d'obtenir olefines di-, tri- i tetrasubstituïdes respectivament, així com en la metàtesi de l'ení **45**. S'ha assajat també la capacitat d'aquests catalitzadors per a ser recuperats i reutilitzats en diversos cicles successius.

- Els materials que contenen el catalitzador de Grubbs de segona generació **6a** són molt més actius que aquells que contenen el de primera generació **3b**.

- En la metàtesi del diè **42** s'ha pogut observar que:

- Els catalitzadors que contenen el lligand **8b** són els que presenten una millor capacitat de reciclatge, mentre que els més actius en quant a temps de reacció són els que contenen els lligands **9d** (degut a efectes electrònics) i **10** (degut a efectes estèrics), tot i que això els fa perdre reciclabilitat.
- Els catalitzadors que provenen de materials preparats per sol-gel són més actius i es reciclen millor que els que provenen d'un ancoratge a gel de sílice.

- Quan els materials han estat preparats per cogelificació amb TEOS, els catalitzadors més actius són els que presenten majors superfícies específiques, i aquells on el lligand està més diluït en la matriu inorgànica.
 - Els materials preparats sense l'addició de TEOS presenten, malgrat tenir una superfície específica nula, una activitat comparable a la dels materials altament porosos.
 - La sililació de la superfície dels materials ha donat, amb l'excepció de **S6Si**, catalitzadors més actius, però que es reciclen pitjor.
 - Els resultats obtinguts són, en general, semblants als descrits a la literatura amb catalitzadors suportats, i les condicions de reacció utilitzades són fins i tot més suaus en la majoria dels casos.
- Els resultats obtinguts en la metàtesi de **43** són millors que els descrits a la literatura, tant pel que fa a les conversions obtingudes com al fet d'utilitzar unes condicions de reacció més suaus.
- Els resultats obtinguts en la metàtesi de **44** constitueixen al primer exemple reeixit de preparació de l'olefina tetrasubstituida **49** amb un catalitzador suportat on s'assoleix una conversió completa i on s'arriba a reutilitzar el catalitzador en cicles successius amb un cert èxit.
- La metàtesi intramolecular de **45** es tracta també del primer cas descrit on es recupera i recicla un catalitzador en la metàtesi d'un ení. La reciclabilitat és molt alta, arribant en algun cas a superar el 90% de conversió en el 5è cicle, i els temps de reacció són, en general, del mateix ordre que en el cas del catalitzador homogèni.

7.- Descripció experimental

Consideracions generals.

ESPECTROSCÒPIA I ESPECTROMETRIA

Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear: Els espectres de ^1H -RMN i de ^{13}C -RMN han estat enregistrats al servei de RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona a 250 i a 62.5 MHz respectivament, en un aparell Bruker AC250. Els desplaçaments químics (δ) estan referenciats respecte al Me_4Si . Els espectres CP-MAS ^{29}Si -RMN i CP-MAS ^{13}C en estat sòlid han estat enregistrats a 79.5 i a 100.62 MHz respectivament en un aparell Bruker FT-AM 400, a la universitat de Montpellier, o bé, ja al final de la tesi, al servei de RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona en un aparell Bruker AMX 400.

Espectroscòpia d'infraroig: Els espectres han estat enregistrats en film o en KBr en un espectrofotòmetre model Perkin Elmer 1720X amb transformada de Fourier, o bé directament en un Bruker Tensor 27 amb ATR Golden Gate.

Espectrometria de masses: Els espectres de masses s'han enregistrat al Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona en un espectròmetre Hewlett-Packard 5989A, emprant com a tècnica habitual d'ionització l'impacte electrònic a 70eV, mentre que els espectres d'alta resolució s'han realitzat al Servei d'Espectrometria de Masses de la Universitat de Còrdoba.

ANÀLISIS ELEMENTALS

Les anàlisi elementals (AE) de C, N i H han estat realitzades pel servei d'Anàlisi de la Universitat Autònoma de Barcelona i pels Serveis Científic-Tècnics de la Universitat de Barcelona.

Les anàlisis de Ru i de Si s'han efectuat per la tècnica de plasma d'inducció acoblat (ICP), als Serveis Científic-Tècnics de la Universitat de Barcelona.

CROMATOGRAFIA

Cromatografia de gasos (GC): les anàlisis per cromatografia de gasos s'han realitzat en un cromatògraf Hewlett-Packard 5890 Sèrie II Plus acoblat a un integrador Hewlett-Packard 3396 Sèrie II, amb una columna TRB-5 de 15 m x 0.25 mm x 0.25

µm. El programa utilitzat habitualment és: temp. injector 210 °C; temp. detector 240°C; temp. inicial del forn 100°C; temps inicial 1 minut; gradient 15 °C/min; temp final del forn 240 °C.

Cromatografia en columna: s'han realitzat sota pressió amb gel de sílice de mida de partícula 35-70 µm, mida de porus 60 Å.

Cromatografia en capa fina: s'han realitzat en cromatofolis Alugram Sil G/UV₂₅₄ de 0.25 mm de gruix.

ALTRES

Excepte si s'indica el contrari, totes les reaccions s'han realitzat utilitzant tècniques d'Schlenk convencionals.

Els reactius comercials s'han usat directament sense més purificació, excepte el 3-(trietoxisilil)propil isocianat, que s'ha destil·lat a 100°C i 1.5 mbar aproximadament just abans d'utilitzar.

En les cromatografies en columna s'utilitzen, en general, dissolvents destil·lats. L'éter dietílic es destil·la abans d'usar per eliminar-ne l'estabilitzant. La DMF s'utilitza després de passar almenys 1 nit en tamisos moleculars de 4Å. L'aigua per a la preparació dels materials és destil·lada i desionitzada, mentre que l'etanol s'anhidritza refluint-lo amb llimadures de magnesi activat amb uns cristalls de iode. La resta de dissolvents s'anhidritzen segons els procediments habituals descrits a la literatura.

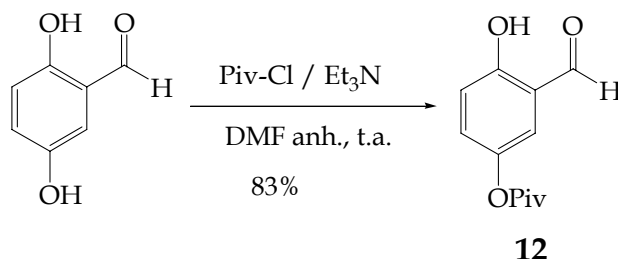
Punts de fusió: s'han determinat en un bloc Kofler de la marca Reichert i no han estat corregits.

Àrees superficials: han estat determinades pel mètode BET amb un aparell Micromeritics Gemini III 2375 a la Universitat de Montpeller.

TEM i raigs X en pols: Les imatges TEM i els espectres de raigs X en pols han estat enregistrats a la Universitat de Montpeller.

7.1.- Preparació de N-(3-trietoxisililpropil)carbamat d'O-(3-vinil-4-isopropoxifenil), 8a.

Preparació de 2-hidroxi-5-trimetilacetoxibenzaldehid, 12.

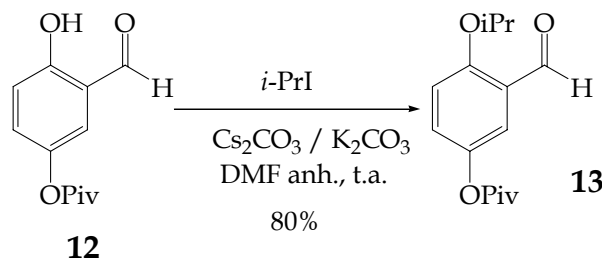


Es dissol 2,5-dihidroxibenzaldehid (2.52 g, 18.2 mmols) en 50 ml de DMF anhidra, i es refreda a 0 °C. S'afegeix el clorur de pivaloïl (2.4 ml, 0.979 g/ml, 19.5 mmols) i la trietilamina (3 ml, 0.726 g/ml, 21.4 mmols) i es deixa agitant tota la nit a temperatura ambient i sota atmosfera de N₂. S'afegeix aigua (100 ml) i s'extreu amb acetat d'etil (3X50 ml). Es renta amb solució saturada de NaCl, s'asseca (Na₂SO₄ anh.) i s'evapora al rotavapor. El residu es cromatografia en gel de sílice (hexà/AcOEt 3:1), obtenint un oli groc⁹¹ (3.358 g, 83%).

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 10.03 (s, 1H), 7.24-6.96 (m, 3H), 6.11 (s, 1H), 1.43 (s, 9H).

IR ν (cm⁻¹) (Film) 3410, 2976, 1754, 1728, 1689, 1586, 1494, 1451, 1398, 1295, 1188, 1110, 1030, 890, 804, 742.

Preparació de 2-isopropoxi-5-trimetilacetoxibenzaldehid, 13.



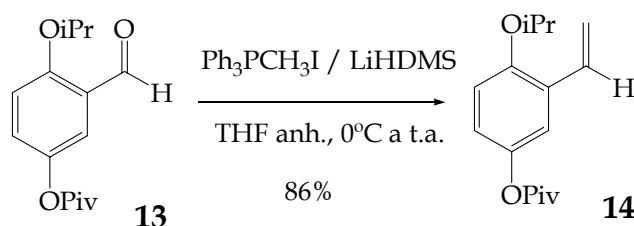
91.- Yao, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3896.

S'afegeix K_2CO_3 (1.533 g, 11.1 mmols) i Cs_2CO_3 (494 mg, 1.52 mmols) sobre una solució de 2-hidroxi-5-(trimetilacetiloxi)benzaldehyd (1.675 g, 7.53 mmols) i 2-iodopropà (2.105 g, 12.4 mmols) en 40 ml de DMF anhidra, i es deixa agitant tota la nit a temperatura ambient i sota atmosfera de N_2 . S'afegeix aigua (100 ml), i s'extreu amb AcOEt (3X50 ml). S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb solució saturada de NaCl, s'assequen (Na_2SO_4 anh.), i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es cromatografia en gel de sílice (hexà/ AcOEt 3:1), obtenint un oli transparent⁹¹ (80%, 1.58 g).

1H NMR ($CDCl_3$, 250MHz) δ (ppm): 10.47 (s, 1H), 7.51 (d, 1H, J = 3.1 Hz), 7.24 (dd, 1H, J = 9.1 Hz, 3.1 Hz), 7.02 (d, 1H, J = 9.1 Hz), 4.68 (sept, 1H, J = 6.0 Hz), 1.43 (d, 6H, J = 6.0 Hz), 1.38 (s, 9H).

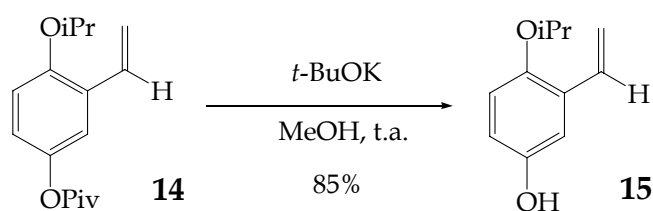
IR ν (cm^{-1}) (Film) 2978, 2936, 2873, 1756, 1684, 1608, 1487, 1426, 1386, 1268, 1202, 1111, 1030, 950, 913, 829, 745.

Preparació de 2-isopropoxi-5-trimetilacetoxiestirè, 14.



S'afegeix una solució de bis(trimetilsilil)amidur de liti 1M en THF (25.8 ml, 25.8 mmols) sobre una solució de Ph_3PCH_2I (10.44 g, 25.8 mmols) en 200 ml de THF anhidre, i s'agita a 0 °C durant 15 minuts. Es transfereix la solució groga formada sobre una altra de 2-(isopropoxi)-5-(trimetilacetoxi)benzaldehyd (6.5 g, 24.6 mmols) en 60 ml de THF, i es deixa agitant a temperatura ambient tota la nit sota atmosfera inert. S'afegeix Et_2O (450 ml), es filtra el sòlid format, i s'evapora el dissolvent del filtrat al rotavapor. El residu es cromatografia en gel de sílice (hexà/ CH_2Cl_2 3:2). S'obté un oli grogós (5.546 g, 86%) que s'identifica com el producte desitjat⁹¹.

1H NMR ($CDCl_3$, 250MHz) δ (ppm): 7.14-6.86 (m, 4H), 5.69 (dd, 1H, J = 17.7 Hz, 1.5 Hz), 5.25 (dd, 1H, J = 11.2 Hz, 1.3 Hz), 4.48 (sept, 1H, J = 6.0 Hz), 1.35 (s, 9H), 1.33 (d, 6H, J = 6.0 Hz).

Preparació de 4-isopropoxi-3-vinilfenol, **15**.

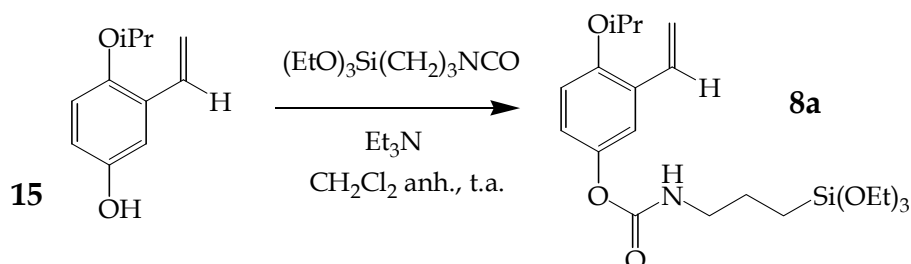
S'afegeix *t*-BuOK (3.205 g, 28.6 mmols) sobre una solució de **14** (1.53 g, 5.83 mmols) en MeOH (35 ml), i s'agita durant 4h a T^a ambient. S'afegeix una solució saturada de NH₄Cl en aigua (150 ml) i s'extreu amb AcOEt (3X75 ml). S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb solució saturada de NaCl, s'assequen (Na₂SO₄ anh.) i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu obtingut es cromatografia en gel de sílice (CH₂Cl₂, després hexà/AcOEt 7:3), obtenint 4-isopropoxi-3-vinilfenol⁹¹ (885 mg, 85%).

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.07-6.96 (m 2H), 6.78 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 6.68 (dd, 1H, J = 8.5, 3.0 Hz), 5.68 (dd, 1H, J = 18.0 Hz, 1.2 Hz), 5.24 (dd, 1H, J = 11.25 Hz, 1.2 Hz), 4.56 (s, 1H), 4.36 (sept, 1H, J = 6.1 Hz), 1.31 (d, 6H, J = 6.1 Hz).

IR ν (cm⁻¹) (Film) 3367, 2977, 2931, 1581, 1489, 1450, 1373, 1336, 1294, 1212, 1109, 997, 919, 850, 813, 722.

Preparació de *N*-(3-trietoxisililpropil)carbamat d'O-(3-vinil-4-isopropoxifenil), **8a**.

Mètode A.



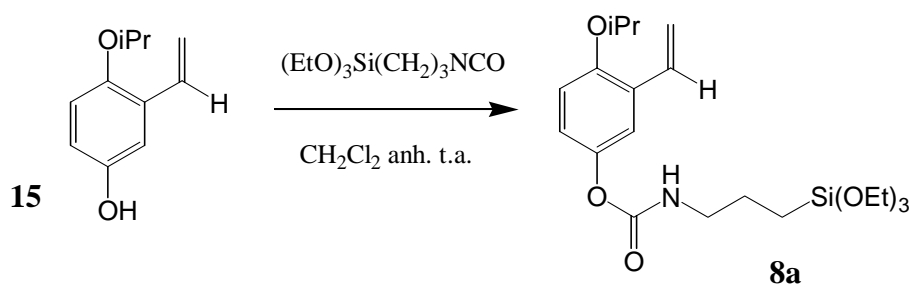
S'afegeix (3-trietoxisilil)propil isocianat destil·lat (0.35 ml, 0.99 g/ml, 1.4 mmols), sobre una solució de 4-isopropoxi-3-vinilfenol (202 mg, 1.13 mmols) i Et₃N anh. (0.5 ml, 0.73 g/ml, 3.6 mmols) en 1.5 ml de diclorometà anhidre, i s'agita a T^a ambient sota Ar durant 4 hores, fins que per ¹H-RMN ha desaparegut el producte

de partida. S'evapora el dissolvent, i es destil·la l'excés d'isocianat a 90°C i $4 \cdot 10^{-1}$ mbar aproximadament. El residu es dissol en Et₂O anh., es filtra i se n'evapora el dissolvent, obtenint l'organosilà **8a** com un oli groc pàl·lid que no es pot acabar de purificar.

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.24 (d, 1H, J = 2.85 Hz), 7.10-6.85 (m, 3H), 5.72 (dd, 1H, J = 17.9, 1.5 Hz), 5.34 (t ample, 1H, J = 4.8 Hz), 5.27 (dd, 1H, J = 11.2, 1.5 Hz), 4.50 (sept, 1H, J = 6.0 Hz), 3.87 (q, 6H, J = 7.0 Hz), 3.30 (q aparent, 2H, J = 6.3 Hz), 1.73 (quint, 2H, J = 8.0 Hz), 1.36 (d, 6H, J = 6.0 Hz), 1.27 (t, 9H, J = 7.0 Hz), 0.71 (t, 2H, J = 8.2 Hz).

IR ν (cm⁻¹) (ATR) : 3338, 2975, 2928, 1718, 1640, 1558, 1486, 1444, 1390, 1251, 1197, 1167, 1080, 958, 780, 466.

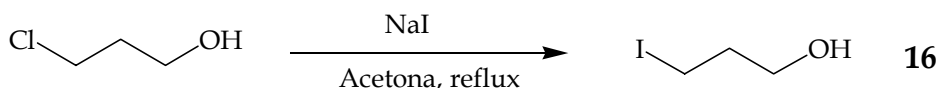
Mètode B.



S'afegeix (3-trietoxisilil)propil isocianat destil·lat (0.5 ml, 0.99 g/ml, 2.0 mmols), sobre una solució de 4-isopropoxi-3-vinilfenol (202 mg, 1.13 mmols) en 0.5 ml de diclorometà anhidre, i s'agita a T^a ambient sota Ar durant 2 dies, fins que per ¹H-RMN ha desaparegut totalment el producte de partida. S'evapora el dissolvent, i es destil·la l'excés d'isocianat a 90°C i $4 \cdot 10^{-1}$ mbar aproximadament. El residu es dissol en Et₂O anh., es filtra i se n'evapora el dissolvent, obtenint l'organosilà **8a** com un oli groc pàl·lid que no es pot acabar de purificar.

7.2.- Preparació de N-(3-trietoxisililpropil)carbamat d'O-(3-((3-vinil-4-isopropoxi)fenoxi)propil), 8b.

Preparació de 3-iodo-1-propanol, 16.

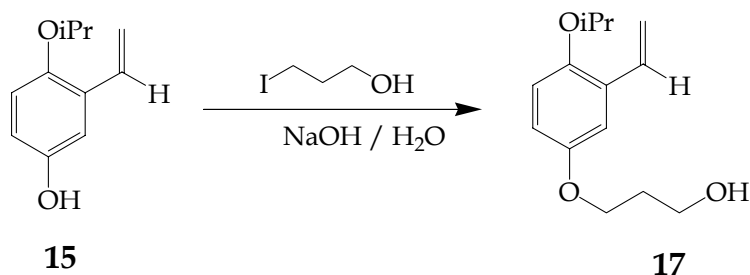


S'afegeix 3-cloro-1-propanol (5 ml, 1.131 g/ml, 58.6 mmols) a 150 ml d'acetona saturada amb NaI i es deixa agitant a reflux tota la nit. Es filtra el sòlid format i el filtrat s'evapora. Es dissol el residu en aigua i s'extreu amb acetat d'etil (3x50 ml). S'ajunten les fases orgàniques, s'assequen (Na_2SO_4 anh.) i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obté un líquid marró (10.612 g, 97%), que s'identifica com el producte desitjat.⁹²

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 3.75 (t, 2H, J = 5.92 Hz), 3.32 (t, 2H, J = 6.62 Hz), 2.06 (quint, 2H, J = 6.2 Hz), 1.69 (s, 1H).

IR ν (cm^{-1}) (ATR) : 3314 (ample), 2931, 2877, 1419, 1225, 1173, 1130, 1020, 885.

Preparació de 3-(4-isopropoxi-3-vinilfenoxi)propan-1-ol, 17. Via A.



Es dissol 4-isopropoxi-3-vinilfenol (1.012 g, 5.67 mmols) en una solució de NaOH (0.32 g, 8.0 mmols) en aigua (20 ml) i s'agita durant 10 minuts. S'afegeix el 3-iodo-1-propanol (1.25 g, 6.73 mmols) gota a gota i es deixa a reflux tota la nit. S'afegeix HCl 1M fins pH àcid, i s'extreu amb AcOEt. S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb H_2O , després amb $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$, s'assequen (Na_2SO_4 anh.) i se n'evapora el

92.- Edwards, M.P.; Ley, S.V.; Lister, S.G.; Palmer, B.D.; Williams, D.J. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3503.

dissolvent al rotavapor. El residu es cromatografia en gel de sílice (Hexà/ AcOEt 3:1) i s'obté **17** (205 mg, 20%) com un oli.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz) δ (ppm): 7.11-7.00 (m, 2H), 6.85 (d, 1H, $J = 8.9$ Hz), 6.78 (dd, 1H, $J = 8.9, 2.9$ Hz), 5.73 (dd, 1H, $J = 17.7, 1.4$ Hz), 5.26 (1H, $J = 11.1, 1.4$ Hz), 4.41 (sept, 1H, $J = 6.1$ Hz), 4.13 (t, 2H, $J = 5.9$ Hz), 3.86 (t, 2H, $J = 5.9$ Hz), 2.23 (s, 1H), 2.04 (quint, 2H, $J = 5.9$ Hz), 1.33 (d, 6H, $J = 6.1$ Hz).

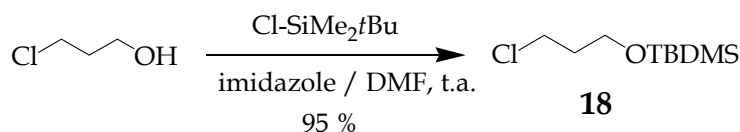
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 62.5MHz) δ (ppm): 152.9, 149.4, 131.6, 129.1, 116.8, 114.6, 113.9, 111.8, 72.1, 66.1, 60.2, 31.9, 22.0.

$\text{IR } \nu$ (cm^{-1}) (ATR) 3334, 2973, 1575, 1488, 1425, 1383, 1282, 1207, 1108, 1058, 995, 954, 907, 851, 807.

MS (m/z %) : 236 (M^+) (21), 194 (38), 136 (100), 107 (21), 91 (5), 77 (12), 65 (4), 43 (12), 41 (12).

HR-MS : M^+ calculada per $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$: 236.1395; Trobat 236.1412

Preparació de 1-(*t*-butildimetilsiloxi)-3-cloropropà, **18**.

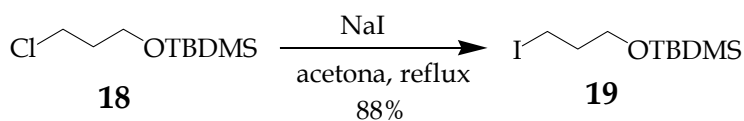


Es dissolen 3-cloro-1-propanol 98% (7 ml, 1.131 g/ml, 82 mmol) i imidazole 99% (14.1 g, 205 mmol) en DMF anh. (100 ml). S'afegeix clorur de *t*-butildimetilsilil 98% (13.2 g, 86 mmol) i la solució s'agita a temperatura ambient sota Ar tota la nit. S'afegeix aigua al cru (100 ml) i s'extreu amb èter de petroli (3x100 ml). S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb aigua (2x100 ml) i $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$, s'assequen (Na_2SO_4 anh.), i es concentren al rotavapor, obtenint **18** (16.245 g, 95%) com un líquid incolor.⁹³

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz) δ (ppm): 3.78 (t, 2H, $J = 5.85\text{Hz}$), 3.68 (t, 2H, $J = 6.36\text{Hz}$), 1.98 (quint, 2H, $J = 6.02\text{Hz}$), 0.93 (s, 9H), 0.09 (s, 6H)

$\text{IR: } \nu$ (cm^{-1}) (ATR) 2954, 2929, 2857, 1472, 1254, 1101, 970, 833, 774.

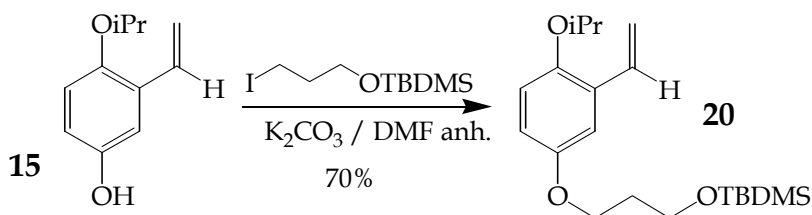
93.- Hill, S.T.; Mokotoff, M. J. *Org. Chem.* **1984**, 49, 1441.

Preparació de 1-(*t*-butildimetilsililoxi)-3-iodopropà, **19**.

Es dissol 1-*t*-butildimetilsililoxi-3-cloropropà (17.97 g, 71.7 mmol) en acetona (100 ml) saturada amb NaI i es reflueix tota una nit. S'afegeix aigua (75 ml) al cru, i s'extreu amb èter de petroli (2x70 ml). S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb NaCl_(aq), s'assequen (Na₂SO₄ anh.) i es concentren al rotavapor, obtenint **19** (18.876 g, 88%) com un líquid lleugerament groc.⁹⁴

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 3.68 (t, 2H, J = 5.7Hz), 3.29 (t, 2H, J = 6.7Hz), 2.00 (quint, 2H, J = 5.7Hz), 0.91 (s, 9H), 0.08 (s, 6H)

IR ν (cm⁻¹) (ATR) 2953, 2928, 2886, 2856, 1470, 1253, 1096, 1051, 928, 831, 774.

Preparació de 2-isopropoxi-5-(3-*t*-butildimetilsililoxipropoxi)estirè, **20**.

S'afegeix K₂CO₃ (1.940 g, 14.04 mmols) sobre una solució de 4-isopropoxi-3-vinilfenol (1.0 g, 5.62 mmols) i 1-(*t*-butildimetilsililoxi)-3-iodopropà (1.687 g, 5.62 mmols) en 44 ml de DMF anh. La mescla es deixa agitant a 40°C i sota atmosfera inert tota la nit. S'addiciona aigua (30 ml) i s'extreu amb èter de petroli (3x30 ml), s'assequen els extractes orgànics reunits (Na₂SO₄ anh.) i s'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es filtra en gel de sílice (hexà/CH₂Cl₂ 3:1), obtenint un oli transparent en dues fraccions: una més pura (0.780 g, 40%) i una menys pura (0.594 g, 30%) que s'identifiquen com el producte desitjat.

¹H NMR (250MHz) (CDCl₃) δ (ppm) = 7.10-6.97 (m, 2H), 6.82 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 6.75 (dd, 1H, J = 8.8, 2.8 Hz), 5.72 (dd, 1H, J = 18.0 Hz, 1.2 Hz), 5.27 (dd, 1H, J =

94.- Nicolaou, K.C.; Papahatjis, D.P.; Claremon, D.A.; Magolda, R.L.; Dolle, R.E. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1440.

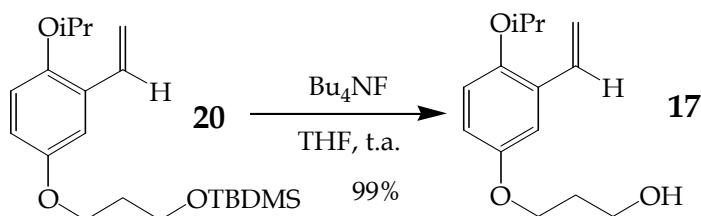
11.25, 1.2 Hz), 4.40 (sept, 1H, $J = 6.1$ Hz), 4.03 (t, 2H, $J = 6.2$ Hz), 3.80 (t, 2H, $J = 6.2$ Hz), 1.97 (quint, 2H, $J = 6.2$ Hz), 1.33 (d, 6H, $J = 6.1$ Hz), 0.93 (s, 9H), 0.09 (s, 6H)

^{13}C NMR (62.5 MHz) (CDCl_3) $\delta = 153.2, 149.1, 131.7, 129.1, 116.8, 114.5, 113.7, 111.8, 72.0, 64.8, 59.4, 32.3, 25.7, 22.0, 18.1, -5.6$

IR (cm^{-1}) (ATR) 2953, 2928, 2856, 1488, 1471, 1253, 1208, 1100, 834, 774

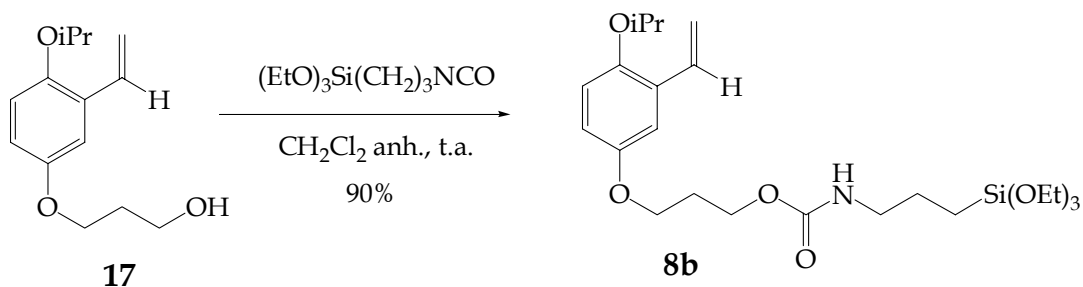
EM (m/z %) : 351 ($M^{+}+1$) (13), 350 (M^{+}) (3), 293 ($M^{+}-[\text{C}_4\text{H}_9]$) (23), 251 (72), 235 ($M^{+}-[\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Si}]$) (11), 233 (20), 193 ($M^{+}-[\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Si}]-[\text{C}_3\text{H}_6]$) (100), 177 (74), 167 (86), 96 (10), 88 (8), 73 (28), 59 (10), 43 (11).

Preparació de 3-(4-isopropoxi-3-vinilfenoxi)propan-1-ol, **17**. Via B.



Es dissol 2-isopropoxi-5-(3-(*t*-butildimetilsililoxi)propoxi)estirè (2.322 g, 6.62 mmols) en THF anh. (20 ml), i s'hi afegeix una solució de fluorur de tetrabutilamoni (4.314 g, 14 mmols) en 15 ml de THF anh. La mescla s'agita a 25 °C durant 2 h, s'hi afegeix H_2O (50 ml), i s'extreu amb Et_2O (3x50 ml). S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb H_2O , després amb $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$, s'assequen (Na_2SO_4 anh.) i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obté un oli groc, **17** (1.548 g, 99%).

Preparació de *N*-(3-trietoxisililpropil)carbamat d'*O*-(3-((3-vinil-4-isopropoxi)fenoxi)propil), **8b**.



Es dissol 3-(4-isopropoxi-3-vinilfenoxi)propan-1-ol (1.180 g, 4.99 mmols) en 7 ml de diclorometà anh. S'hi afegeix (3-trietoxisilil)propil isocianat (1.9 ml, 0.99 g/ml, 7.22 mmols) i s'agita a T^a ambient sota Ar durant 5 dies, seguint l'evolució per ¹H-RMN. Es destil·la l'excés d'isocianat a 100 °C i 1.7 mbar aproximadament, s'hi afegeix 4 ml de Et₂O anhidre, s'agita durant uns minuts, es filtra i s'evapora el dissolvent. S'obté un oli grogós, **8b** (2.169 g, 90%).

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.03-6.98 (m, 2H), 6.82 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 6.75 (dd, 1H, J = 8.8, 2.8 Hz), 5.71 (dd, 1H, J = 17.9, 1.4 Hz), 5.24 (dd, 1H, J = 11.1, 1.4 Hz), 5.02 (m, 1H), 4.37 (sept, 1H, J = 5.9 Hz), 4.24 (t, 2H, J = 6.1 Hz), 4.01 (t, 2H, J = 6.3 Hz), 3.82 (q, 6H, J = 7.0 Hz), 3.17 (q aparent, 2H, J = 6.4 Hz), 2.06 (m, 2H), 1.63 (m, 2H), 1.31 (d, 6H, J = 6.1 Hz), 1.22 (t, 9H, J = 7.0 Hz), 0.63 (t, 2H, J = 8.0Hz).

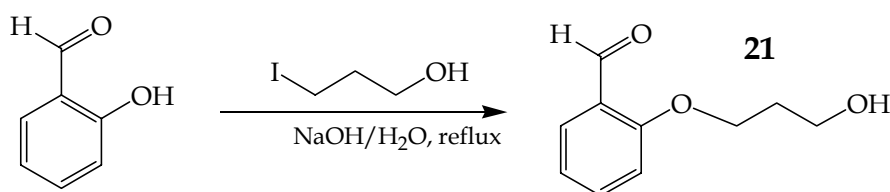
¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz) δ (ppm): 156.3, 152.9, 149.3, 131.6, 129.1, 116.7, 114.6, 113.8, 111.7, 72.0, 64.7, 61.2, 58.1, 43.1, 28.9, 23.0, 21.9, 18.0, 7.4.

IR ν (cm⁻¹) (ATR) 3341, 2973, 2927, 2883, 1704, 1525, 1489, 1426, 1385, 1371, 1279, 1243, 1209, 1165, 1101, 1074, 997, 953, 852, 772.

HR-MS : M⁺ calculada per C₂₄H₄₁O₇SiN: 483.2652; Trobat 483.2650

7.3.- Preparació de N-(3-trietoxisililpropil)carbamat d'O-(3-(2-vinilfenoxi)propil), **9a**.

Preparació de 2-(3-hidroxi-propoxi)benzaldehyd, **21**.

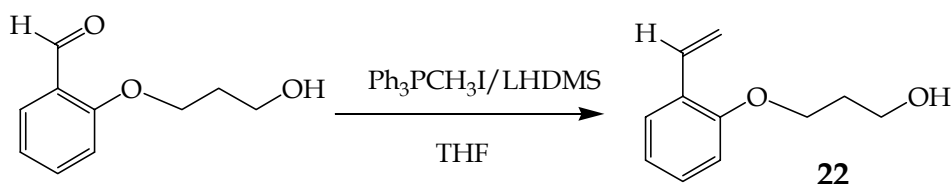


Es dissol aldehyd salicílic (1.506 g, 12.3 mmols) en una solució de NaOH (474 mg, 11.8 mmols) en 25 ml d'aigua. S'agita durant 20 minuts, s'afegeix 3-iodo-1-propanol (1.465 g, 7.88 mmols), i es deixa agitant a reflux tota la nit. La mescla es basifica fins pH >10 i s'extreu diverses vegades amb diclorometà. S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb solució saturada de NaCl, s'assequen (Na₂SO₄ anh.), i

s'evapora el dissolvent al rotavapor, obtenint un líquid taronja (1.003 g, 71%) que s'identifica com el producte desitjat.⁹⁵

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 10.38 (s, 1H), 7.82-6.99 (m, 4H), 4.25 (t, 2H, J = 5.8 Hz), 3.91 (q aparent, 2H, J = 5.7 Hz), 2.21 (t, 1H, J = 5.3 Hz), 2.16 (quint, 2H, J = 5.7 Hz).

Preparació de 3-(2-vinilfenoxi)propan-1-ol, 22. Via A.



Es dissol $\text{Ph}_3\text{PCH}_3\text{I}$ (6.601 g, 16.3 mmols) en 150 ml de THF anhidre, i es refreda a 0 °C. S'afegeix bis(trimetilsilil)amidur de liti 1M en THF (33 ml, 33 mmols) i es deixa agitant a 0 °C durant 20 minuts. Aquesta solució es transfereix a través d'una cànula sobre una altra de 2-(3-hidroxipropoxi)benzaldehid (2.802 g, 15.5 mmols) en 50 ml de THF anhidre, i es deixa agitant a T^a ambient tota la nit, sota atmosfera inert. S'evapora el dissolvent i s'hi afegeix aigua i diclorometà. Es separen les fases, s'asseca la orgànica (Na_2SO_4 anh.) i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es cromatografia en gel de sílice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 6:1), obtenint-se un oli transparent (1.10 g, 40%) que s'identifica com el producte desitjat.

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.46 (dd, 1H, J = 7.7, 1.8 Hz), 7.21-6.85 (m, 4H), 5.73 (dd, 1H, J = 17.7, 1.6 Hz), 5.25 (dd, 1H, J = 11.1, 1.6 Hz), 4.11 (t, 2H, J = 5.9 Hz), 3.85 (t, 2H, J = 5.9 Hz), 2.06 (s emmascarat, 1H), 2.05 (quint, 2H, J = 5.9 Hz).

¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz) δ (ppm): 155.7, 131.4, 128.7, 126.7, 126.3, 120.6, 114.3, 111.7, 65.6, 60.0, 31.9

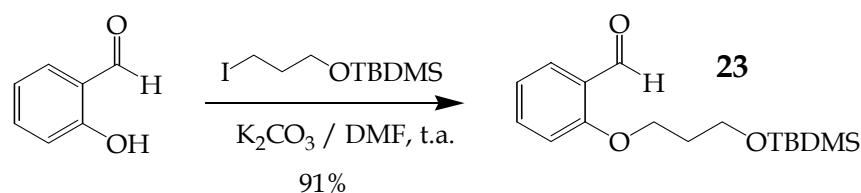
IR ν (cm⁻¹) (ATR) 3314, 2930, 2878, 1624, 1597, 1487, 1452, 1415, 1290, 1239, 1108, 1054, 992, 952, 907, 835, 746.

EM (m/z %) : 178 (M⁺) (36), 163 (6), 145 (12), 133 (8), 120 (M⁺ - [C₃H₆O]) (100), 91 (93), 77 ([C₆H₅]⁺) (13), 65 (18), 51 (9), 41 (6).

95.- Ellis, P.E.Jr.; Linard, J.E.; Szymanski, T.; Jones, R.D.; Budge, J.R.; Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1889.

HR-MS : M⁺ calculat per C₁₁H₁₄O₂: 178.1000; Trobat 178.0994

Preparació de 2-(3-*t*-butildimetilsililoxipropoxi)benzaldehyd, **23**.



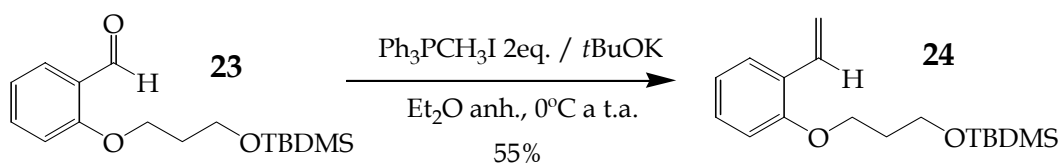
Es dissolen l'aldehyd salicílic (0.754 g, 6.17 mmols) i el 3-iodo-1-(*t*-butildimetilsililoxi)propà (1.84 g, 6.12 mmols) en 50 ml de DMF anh. S'afegeix K₂CO₃ (4.3 g., 30 mmols), i s'agita a T^a ambient tota la nit, sota Ar. S'afegeix H₂O (≈50 ml) i s'extreu amb èter de petroli (3x50 ml). S'ajunten els extractes orgànics i es renten amb aigua, després NaCl_(aq), s'assequen (Na₂SO₄ anh.) i s'evaporen, obtenint-se **23** (1.64 g, 91%) com un líquid transparent.

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 10.52 (s, 1H), 7.84 (dd, 1H, J = 8.0, 1.8 Hz) 7.54 (ddd, 1H, J = 8.4, 7.5, 1.8 Hz), 7.03 (m, 2H), 4.21 (t, 2H, J = 6.2 Hz), 3.84 (t, 2H, J = 5.9 Hz), 2.07 (quint, 2H, J = 6.1 Hz), 0.90 (s, 9H), 0.06 (s, 6H).

¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz) δ (ppm): 189.4, 161.2, 135.6, 128.0, 124.7, 120.3, 112.2, 64.8, 58.9, 32.0, 25.6, 18.0, -5.7.

IR ν (cm⁻¹) (ATR): 2952, 2928, 2855, 1687, 1598, 1457, 1389, 1285, 1242, 1188, 1161, 1100, 1007. 968, 833, 775, 755, 651.

Preparació de 2-(3-*t*-butildimetilsililoxipropoxi)estirè, **24**.



S'afegeix *t*-butòxid potàssic 98% (3.13 g, 27.3 mmols) sobre una suspensió de Ph₃PCH₃I (11.00 g, 27.2 mmols) en èter dietílic anh. (100 ml) a 0°C. S'agita durant 15 minuts i s'hi afegeix una solució de 2-(3-*t*-butildimetilsililoxipropoxi)benzaldehyd (4.00 g, 13.6 mmols) en 50 ml d'èter anhidre. La mescla es deixa agitant a 0°C sota Ar

durant 1 h. S'afegeixen 150 ml d'aigua al cru i se'n separa la fase orgànica, i l'aquosa s'extreu amb èter dietílic (2x100 ml). Les fases orgàniques reunides es filtren, es renten amb H₂O (100 ml) i NaCl_(aq) (50 ml), s'assequen (Na₂SO₄ anh.) i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es cromatografia en gel de sílice (hexà/CH₂Cl₂ 3:1, després 2:1) i s'obté **24** (2.19 g, 55%) com un líquid transparent.

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.24-6.92 (m, 5H), 5.81 (dd, 1H, J = 17.7, 1.4 Hz), 5.31 (dd, 1H, J = 11.1, 1.4 Hz), 4.15 (t, 2H, J = 6.1 Hz), 3.89 (t, 2H, J = 6.1 Hz), 2.08 (quint, 2H, J = 6.1 Hz), 0.96 (s, 9H), 0.11 (s, 6H).

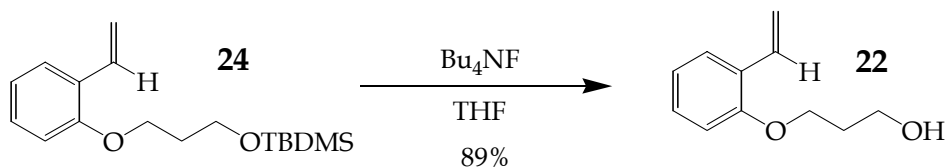
¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz) δ (ppm): 156.0, 131.6, 128.6, 126.6, 126.2, 120.2, 113.9, 111.7, 64.5, 59.4, 32.3, 25.7, 18.1, -5.6.

IR ν (cm⁻¹) (ATR) 2952, 2928, 2856, 1625, 1598, 1488, 1471, 1453, 1414, 1290, 1241, 1103, 1018, 970, 904, 832, 774, 746, 662.

MS (m/z %) : 235 (M⁺ - [C₄H₉]) (25), 177 (M⁺ - [C₆H₁₅Si]) (100), 161 (12), 151 (16), 135 (5), 91 (6), 73 (14), 59 (7), 41 (3).

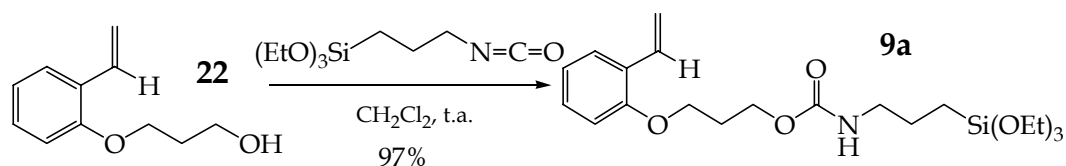
HR-MS : M⁺ calculada per C₁₇H₂₈O₂Si: 292.1864; Trobat 292.1859

Preparació de 3-(2-vinilfenoxi)propan-1-ol, **22**. Via B.



S'afegeix una solució de fluorur de tetrabutylamoni 97% (3.08 g, 9.46 mmols) en 15 ml de THF, sobre una de **24** (1.19 g, 4.07 mmols) en 10 ml de THF a 0°C, i s'agita durant una nit a T^a ambient sota Ar. S'hi afegeix aigua (25 ml) i s'extreu amb èter dietílic (3x25 ml). S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb aigua (2x20 ml), s'assequen (Na₂SO₄ anh.) i se n'evapora el dissolvent al rotavapor, obtenint l'alcohol **22** (0.64 g, 89%) com un oli.

Preparació de N-(3-trietoxisililpropil)carbamat d'O-(3-(2-vinilfenoxi)propil), 9a.



Es dissol **22** (805 mg, 4.52 mmols) en 5 ml de diclorometà anhidre. S'hi afegeix 3-(trietoxisilil)propil isocianat (1.8 ml, 0.99 g/ml, 7.2 mmols) i s'agita a T^a ambient sota Ar durant 8 dies. S'evapora el dissolvent i es destil·la l'excés d'isocianat a 110°C i 1.7 mbar aproximadament. S'afegeixen 5 ml d'Et₂O anhidre, s'agita 5 minuts, es filtra i s'evapora el dissolvent del filtrat al rotavapor, obtenint **9a** (1.88 g, 97%), una gelatina incolora.

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.51 (dd, 1H, J = 7.7, 1.7 Hz), 7.28-6.87 (m, 4H), 5.76 (dd, 1H, J = 17.9, 1.7 Hz), 5.28 (dd, 1H, J = 11.2, 1.5 Hz), 4.95 (s ample, 1H), 4.30 (t, 2H, J = 6.2 Hz), 4.10 (t, 2H, J = 6.2 Hz), 3.84 (q, 6H, J = 6.9 Hz), 3.20 (q aparent, 2H, J = 6.3 Hz), 2.16 (quint, 2H, J = 6.2 Hz), 1.65 (quint, 2H, J = 7.0 Hz), 1.25 (t, 9H, J = 7.0 Hz), 0.65 (t, 2H, J = 8.2 Hz).

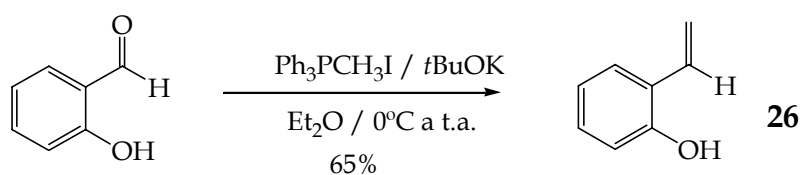
¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz) δ (ppm): 156.2, 155.7, 131.3, 128.5, 126.7, 126.2, 120.5, 114.0, 111.6, 64.6, 61.3, 58.2, 43.1, 28.9, 23.0, 18.0, 7.4.

IR ν (cm⁻¹) (ATR) 3338, 2972, 2926, 2883, 1700 (ample), 1525, 1488, 1453, 1389, 1237, 1164, 1100, 1073, 953, 857, 748.

AE calculat per C₂₁H₃₅NSiO₆: C 59.27%, H 8.29%, N 3.29%.; exp. C 59.37%, H 8.65%, N 3.68%.

7.4.- Preparació de 1-(3-(trietoxisilil)propil)-3-(3-(2-vinilfenoxi)propil)urea, 9b.

Preparació de 2-vinilfenol, 26.

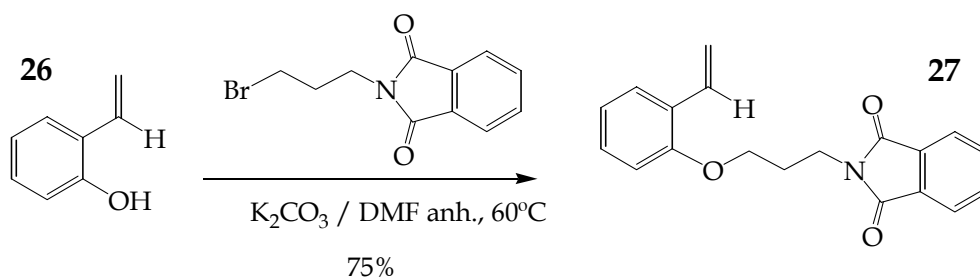


Es prepara una suspensió de $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{I}$ (6.92 g, 17.1 mmols) en èter dietílic anh. (100 ml) i s'hi afegeix *t*-BuOK (3.86 g, 33.7 mmols). S'agita la mescla a 0°C durant 15 minuts i s'hi afegeix una solució d'aldehid salicílic (2.00 g, 16.4 mmols) en 50 ml d'Et₂O anh. S'agita tot sota atmosfera inert una nit a temperatura ambient. S'hi afegeix solució de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ (100 ml) i se'n separa la fase orgànica. La fase aquosa s'extreu 2 cops més amb 60 ml d'Et₂O. S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$, s'assequen (Na_2SO_4 anh.) i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es cromatografia en gel de sílice (hexà/AcOEt 30:1, després 5:1), i s'obté **26** (1.28 g, 65%), un oli que un cop sec cristal·litza, però que fon a temperatura ambient.⁹⁶

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.43 (dd, 1H, J = 7.7, 1.6 Hz), 7.18 (dt, 1H, J = 7.7, 1.6 Hz), 6.98 (m, 2H), 6.82 (dd, 1H, J = 8.0, 1.0 Hz), 5.78 (dd, 1H, J = 17.7, 1.4 Hz), 5.39 (dd, 1H, J = 11.1, 1.3 Hz), 5.25 (s, 1H).

IR ν (cm⁻¹) (ATR) 3383 (ample), 3085, 1626, 1604, 1578, 1485, 1453, 1420, 1328, 1292, 1213, 1172, 1093, 994, 910, 839, 746.

Preparació de 2-(3-(2-vinilfenoxi)propil)isoindolina-1,3-diona, **27**.



Es dissol 2-vinilfenol 99% (1.016 g, 8.37 mmols) en 60 ml de DMF, s'afegeix *N*-(3-bromopropil)ftalimida 98% (2.273 g, 8.31 mmols) i carbonat potàssic (3.492 g, 25.0 mmols) i s'agita a 60°C sota Ar durant una nit. Es refreda, es filtra i s'afegeixen 150 ml d'aigua al filtrat. Es filtra el sòlid format, es renta 3 vegades amb aigua i s'asseca al buit a 60°C durant una nit, obtenint-se **27** (1.910 g, 75%) com un sòlid blanc.

96.- a) Kauffmann, T.; Fiegenbaum, P.; Wieschollek, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 531, b) Yus, M.; Foubelo, F.; Ferrandez, J.V. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2809.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz) δ (ppm): 7.89-7.72 (m, 4H), 7.47 (dd, 1H, $J = 7.5, 1.7$ Hz), 7.26-6.85 (m, 4H), 5.72 (dd, 1H, $J = 17.7, 1.5$ Hz), 5.19 (dd, 1H, $J = 11.2, 1.5$ Hz), 4.10 (t, 2H, $J = 6.0$ Hz), 3.96 (t, 2H, $J = 7.0$ Hz), 2.26 (quint, 2H, $J = 6.8$ Hz).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 62.5MHz) δ (ppm): 168.3, 155.8, 133.9, 132.1, 131.4, 128.7, 126.8, 126.4, 123.2, 120.8, 114.2, 111.9, 66.0, 35.5, 28.5.

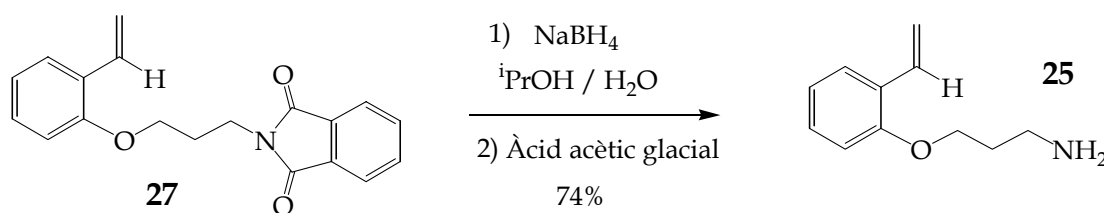
IR v (cm^{-1}) (ATR): 3060, 2943, 2871, 1711, 1596, 1393, 1369, 1243, 1144, 943, 710.

MS (m/z %) : 307 (M^+) (4), 188 ($\text{M}^+ - [\text{C}_8\text{H}_7\text{O}]$) (100), 160 ($\text{M}^+ - [\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2]$) (86), 130 (19), 91 (19), 77 (15), 41 (13).

Pf ($^\circ\text{C}$): 84-86.

$\text{AE calculat per C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3$: C 74.25%, H 5.57%, N 4.56%.; exp. C 73.96%, H 5.63%, N 4.64%.

Preparació de 3-(2-vinilfenoxi)propan-1-amina, 25



Es dissol 2-(3-(2-vinilfenoxi)propil)isoindolina-1,3-diona (495 mg, 1.61 mmols) en una mescla de isopropanol (14.4 ml) i aigua (2.5 ml) a 50°C . S'hi afegeix NaBH_4 98% (305 mg, 7.90 mmols) i s'agita a 50°C tota la nit. S'afegeix àcid acètic glacial (2.5 ml). Passats uns minuts s'escalfa a 80°C durant 24 h. S'acidifica fins $\text{pH}=1-2$ amb HCl 1M i s'extreu amb Et_2O (3x50 ml). Es basifica la fase aquosa fins $\text{pH}=9-10$ amb NaOH 2M i s'extreu amb Et_2O (3x50 ml). Aquesta fase eterea es renta amb aigua (15 ml), s'asseca (Na_2SO_4 anh.) i s'evapora, obtenint-se un oli transparent que després d'assecar al buit durant dos dies precipita com un sòlid blanc (210 mg, 74%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz) δ (ppm): 7.47 (dd, 1H, $J = 7.7, 1.8$ Hz), 7.25-6.85 (m, 4H), 5.74 (dd, 1H, $J = 17.9, 1.6$ Hz), 5.25 (dd, 1H, $J = 11.1, 1.4$ Hz), 4.07 (t, 2H, $J = 6.1$ Hz), 2.94 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz), 1.96 (quint, 2H, $J = 6.2$ Hz), 1.43 (s, 2H).

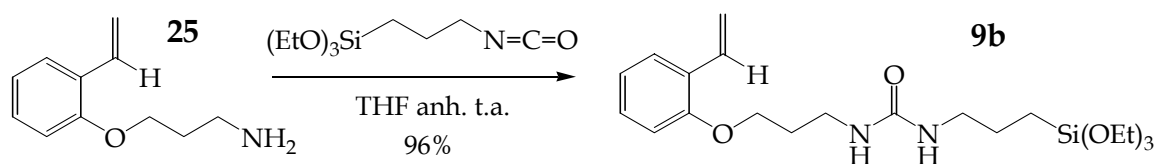
^{13}C NMR (CDCl_3 , 62.5MHz) δ (ppm): 155.8, 131.4, 128.6, 126.6, 126.2, 120.4, 114.0, 111.6, 65.9, 39.1, 32.9.

MS (m/z %) : 177 (M^+) (11), 120 ($\text{M}^+ - [\text{C}_3\text{H}_7\text{N}]$) (31), 91 (59), 77(15), 70 (10), 65 (21), 58 (86), 56 (100), 51 (11), 41 (25).

Pf ($^\circ\text{C}$): 61-64.

HR-MS : M^+ calculada per $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$: 177.1154; Trobat 177.1148

Preparació de 1-(3-(triètoxissilil)propil)-3-(3-(2-vinilfenoxi)propil)urea, 9b.



S'afegeix 3-(triètoxissilil)propil isocianat (220 μl , 0.99 g/ml, 0.88 mmols) sobre una solució de l'amina **25** 97% (161.2 mg, 0.88 mmols) en 2 ml de THF anh., i es deixa agitant sota Ar controlant-ne l'evolució per ^1H -RMN. Al cap d'una hora es filtra amb cànula sota N_2 , se n'evapora el dissolvent i s'asseca bé al buit, obtenint-se un sòlid blanc **9b** (362.7 mg, 96%).

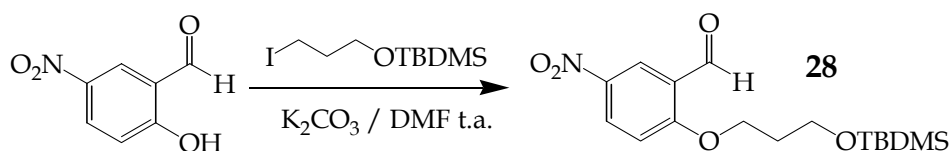
^1H NMR (CDCl_3 , 250MHz) δ (ppm): 7.60 (dd, 1H, $J = 7.7, 1.7$ Hz), 7.25-7.18 (m, 1H), 7.10-6.84 (m, 3H), 5.74 (dd, 1H, $J = 17.7, 1.5$ Hz), 5.26 (dd, 1H, $J = 11.2, 1.7$ Hz), 4.77 (t, 1H, $J = 5.7$ Hz), 4.60 (t, 1H, $J = 5.7$ Hz), 4.06 (t, 2H, $J = 5.7$ Hz), 3.80 (q, 6H, $J = 7.0$ Hz), 3.39 (q, 2H, $J = 6.35$ Hz), 3.12 (q, 2H, $J = 6.8$ Hz), 2.01 (quint, 2H, $J = 6.2$ Hz), 1.58 (quint, 2H, $J = 7.3$ Hz), 1.21 (t, 9H, $J = 6.9$ Hz), 0.61 (t, 2H, $J = 8.4$ Hz).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 62.5MHz) δ (ppm): 158.0, 155.5, 131.5, 128.7, 126.5, 126.3, 120.6, 114.3, 111.6, 66.1, 58.1, 42.7, 37.8, 29.5, 23.3, 18.0, 7.3.

IR ν (cm^{-1}) (ATR): 3321, 2973, 2925, 2879, 1623, 1578, 1487, 1454, 1389, 1242, 1074, 951, 746.

7.5.- Intent de preparació de *N*-(3-(triètoxissilil)propil)carbamat d'O-(3-(4-nitro-2-vinilfenoxi)propil), 9c.

Preparació de 2-(3-*t*-butildimetilsililoxipropoxi)-5-nitrobenzaldehyd, 28.



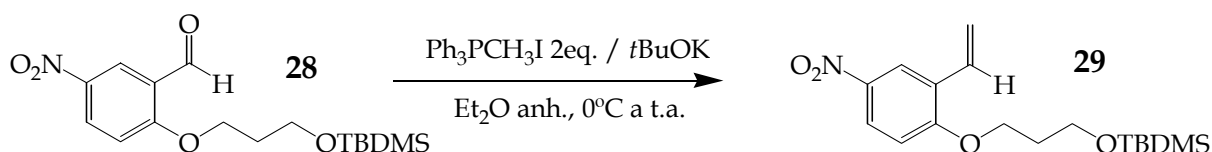
Es dissolen 2-hidroxi-5-nitrobenzaldehyd 99% (5.00 g, 29.6 mmols) i 3-iodo-1-(*t*-butildimetilsililoxi)propà (8.89 g, 29.6 mmols) en 220 ml de DMF anh. S'afegeix K_2CO_3 (18.8 g., 0.135 mols), i s'agita a 60°C durant 3 dies, sota Ar. S'afegeix H_2O (200 ml) i s'extreu amb acetat d'etil (4x150 ml). S'ajunten els extractes orgànics i es renten amb aigua (200 ml), i després amb $NaCl_{(aq)}$ (100ml), s'assequen (Na_2SO_4 anh.) i s'evaporen. El residu es filtra primer en una columna curta de sílica gel (Hexà/AcOEt 3:1) i després es cromatografia també en gel de sílice (Hexà/ CH_2Cl_2 1:3) obtenint-se **28** (4.25 g., 42%) com un líquid vermellós.

1H NMR ($CDCl_3$, 250MHz) δ (ppm): 10.43 (s, 1H), 8.62 (d, 1H, $J = 2.9$ Hz), 8.38 (dd, 1H, $J = 9.1, 2.9$ Hz), 7.15 (d, 1H, $J = 9.3$ Hz), 4.34 (t, 2H, $J = 6.1$ Hz), 3.81 (t, 2H, $J = 5.6$ Hz), 2.08 (quint, 2H, $J = 5.8$ Hz), 0.84 (s, 9H), 0.01 (s, 6H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5MHz) δ (ppm): 187.1, 165.0, 141.1, 130.3, 124.3, 124.1, 112.8, 66.3, 58.5, 31.6, 25.6, 18.0, -5.7.

IR ν (cm^{-1}) (ATR): 2953, 2928, 2856, 1691, 1608, 1589, 1522, 1462, 1340, 1272, 1099, 1075, 1006, 963, 941, 833, 775, 664.

Preparació de 2-(3-(*t*-butilidimetilsililoxi)propoxi)-5-nitroestirè, 29.



S'afegeix *t*-butòxid potàssic 98% (2.43 g, 21.2 mmols) sobre una suspensió de Ph_3PCH_2I (8.54 g, 21.1 mmols) en èter dietílic anh. (80 ml) a 0°C. S'agita durant 15

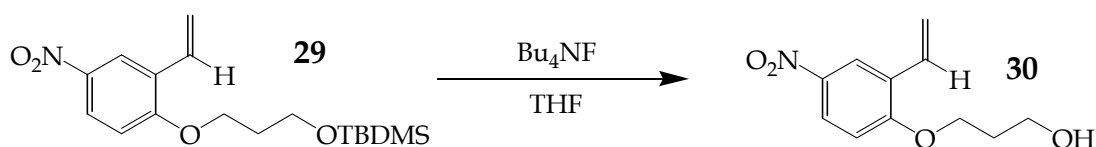
minuts i s'hi afegeix una solució de 2-(3-*t*-butildimetilsililoxipropoxi)-5-nitrobenzaldehyd (3.49 g, 10.0 mmols) en 35 ml d'èter anhidre. La mescla es deixa agitant a 0°C sota Ar durant 1h i després una hora més a T^a ambient. S'afegeix aigua al cru (120 ml), se'n separa la fase orgànica, i l'aquosa s'extreu amb èter (2x75 ml). Les fases orgàniques reunides es renten amb aigua (50 ml) i NaCl_(aq) (50 ml), s'assequen (Na₂SO₄ anh.) i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. S'afegeix hexà al residu, es filtra per eliminar l'òxid de trifenilfosfina i es torna a evaporar. Es cromatografia en gel de sílice (Hexà/AcOEt 10:1) i s'obté **29** (2.13 g, 63%) com un líquid vermellós.

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 8.35 (d, 1H, J = 2.9 Hz), 8.13 (dd, 1H, J = 9.1, 2.9 Hz), 6.99 (dd, 1H, J = 17.7, 11.3 Hz), 6.94 (d, 1H, J = 9.1 Hz), 5.87 (dd, 1H, J = 17.7, 1.1 Hz), 5.41 (dd, 1H, J = 11.3, 1.1 Hz), 4.21 (t, 2H, J = 6.2 Hz), 3.82 (t, 2H, J = 5.9 Hz), 2.06 (quint, 2H, J = 6.1 Hz), 0.88 (s, 9H), 0.04 (s, 6H).

¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz) δ (ppm): 160.6, 141.1, 129.7, 124.4, 124.1, 121.9, 116.8, 110.9, 65.4, 58.8, 31.8, 25.6, 18.0, -5.7.

IR ν (cm⁻¹) (ATR): 2928, 2855, 1608, 1583, 1515, 1463, 1338, 1254, 1084, 1007, 967, 908, 834, 774, 740, 650.

Preparació de 3-(4-nitro-2-vinilfenoxi)propan-1-ol, **30**.

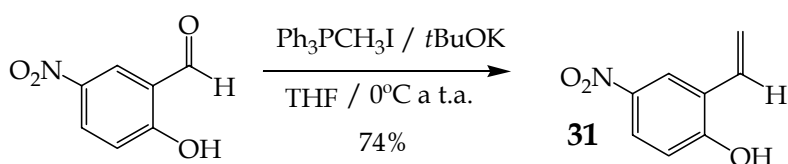


S'afegeix una solució de fluorur de tetrabutilamoni 97% (3.95 g, 13.0 mmols) en 20 ml de THF anh., sobre una de **29** (1.89 g, 5.61 mmols) en 15 ml de THF anh., i s'agita durant una nit a T^a ambient sota Ar. S'hi afegeix aigua (70 ml) i s'extreu amb èter dietílic (3x40 ml). S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb aigua (2x50 ml) i amb NaCl_(aq), s'assequen (Na₂SO₄ anh.) i se n'evapora el dissolvent al rotavapor, obtenint l'alcohol **30** (1.31 g), com un oli. El residu oliós es digereix diverses vegades amb pentà fins que aquest no conté cap impuresa segons la cromatografia de gasos. S'asseca bé al buit i s'obté **30** (0.86 g, 69%) com un oli vermellós.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz) δ (ppm): 8.34 (d, 2H, $J = 2.7$ Hz), 8.12 (dd, 1H, $J = 9.1$, 2.9 Hz), 6.98 (dd, 1H, $J = 17.9$, 11.3 Hz), 6.94 (d, 1H, $J = 6.9$ Hz), 5.86 (dd, 1H, $J = 17.6$, 0.9 Hz), 5.41 (dd, 1H, $J = 11.1$, 0.9 Hz), 4.24 (t, 2H, $J = 6.1$ Hz), 3.89 (t, 2H, $J = 5.9$ Hz), 2.12 (quint, 2H, $J = 6.1$ Hz), 1.71 (s, 1H).

7.6.- Preparació de 1-(3-(4-nitro-2-vinilfenoxi)propil)-3-(3-(trietoxisilil)propil)urea, 9d.

Preparació de 4-nitro-2-vinilfenol, 31.



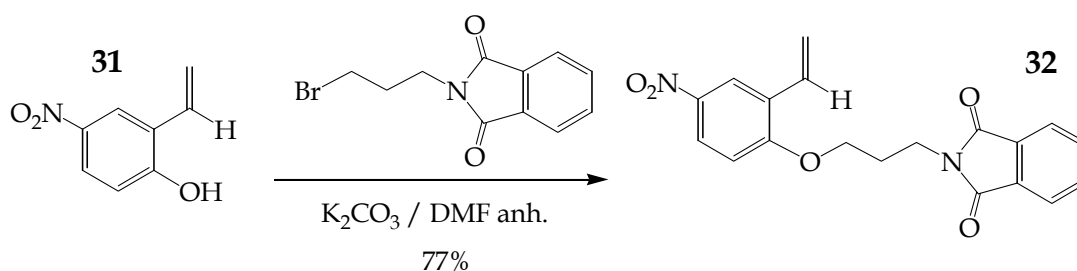
S'afegeix *tert*-butòxid potàssic 98% (3.050 g, 26.6 mmols) sobre una suspensió de $\text{Ph}_3\text{PCH}_3\text{I}$ (5.204 g, 12.9 mmols) en 40 ml de THF anhidre, i s'agita a 0°C durant 30 minuts. S'hi afegeix una solució de 2-hidroxi-5-nitrobenzaldehyd 99% (2.054 g, 12.17 mmols) en 20 ml de THF anhidre, i s'agita tot a temperatura ambient durant 4 hores. S'afegeixen 70 ml de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ i se'n separa la fase orgànica, a la qual s'afegeixen 70 ml d'aigua i 70 ml d'èter dietílic. Se'n separa la fase orgànica, i la aquosa s'extreu amb èter dietílic (2x30 ml). Les fases orgàniques reunides es renten amb 50 ml d'aigua i després 50 ml de $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$, s'assequen (Na_2SO_4 anh.) i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu oliós es cromatografia en gel de sílice amb Hexà:AcOEt (3:1). S'obté 4-nitro-2-vinilfenol com un sòlid taronja⁹⁷ (1.48 g, 74%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz) δ (ppm): 8.31 (d, 1H, $J = 2.7$ Hz), 8.06 (dd, 1H, $J = 8.9$, 2.7 Hz), 6.90 (d, 1H, $J = 8.9$ Hz), 6.92 (dd, 1H, $J = 17.7$, 11.2 Hz), 6.08 (s, 1H), 5.88 (dd, 1H, $J = 17.7$, 0.8 Hz), 5.53 (dd, 1H, $J = 11.2$, 0.8 Hz).

Pf ($^\circ\text{C}$): 78-80.

97.- Yamaguchi, M.; Arisawa, M.; Omata, K.; Kabuto, K.; Hiramama, M.; Uchimaru, T. *J. Org. Chem* **1998**, 63, 7298.

Preparació de 2-(3-(4-nitro-2-vinilfenoxi)propil)isoindolina-1,3-diona, 32.



Es dissolen 4-nitro-2-vinilfenol 96% (2.000 g, 11.62 mmols) i *N*-(3-bromopropil)ftalimida 98% (3.176 g, 11.61 mmols) en 85 ml de DMF anhidra. S'hi afegeix carbonat potàssic (6.729 g, 48.2 mmols) i s'agita a temperatura ambient sota Ar durant 4 dies. S'afegeixen 200 ml d'aigua i es filtra el sòlid format, que es renta amb aigua 3 cops. Aquest es cromatografia en gel de sílice (Hexà:AcOEt, primer 5:1, després 1:1, al final AcOEt) i s'obté **32** (3.166 g, 77%) com un sòlid grogós.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz) δ (ppm): 8.30 (d, 1H, $J = 2.7$ Hz), 8.10 (dd, 1H, $J = 9.0$, 2.8 Hz), 7.81-7.69 (m, 4H), 6.95-6.84 (m, 2H), 5.79 (dd, 1H, $J = 17.5$, 1.0 Hz), 5.28 (dd, 1H, $J = 11.1$, 1.0 Hz), 4.17 (t, 2H, $J = 5.8$ Hz), 3.93 (t, 2H, $J = 6.7$ Hz), 2.27 (quint, 2H, $J = 6.2$ Hz).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 62.5MHz) δ (ppm): 168.0, 160.1, 141.3, 133.8, 131.8, 129.2, 127.2, 124.3, 123.0, 121.8, 116.8, 110.8, 66.5, 34.9, 28.0.

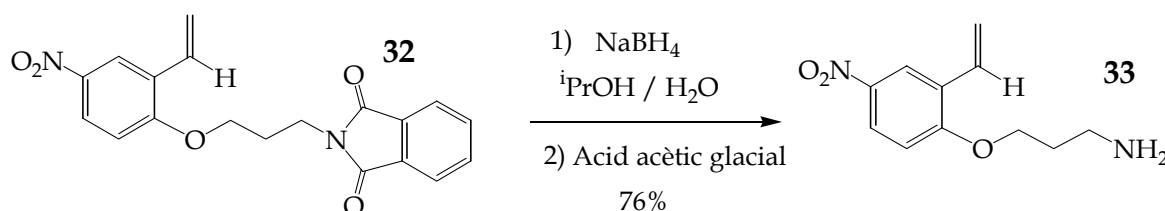
$\text{IR } \nu$ (cm^{-1}) (ATR): 3089, 2952, 1706, 1501, 1373, 1329, 1273, 1244, 1137, 1085, 1057, 1026, 937, 831, 717.

MS (m/z %): 352 (M^+) (17), 188 (100), 160 (96), 130 (28), 41 (18).

Pf ($^\circ\text{C}$): 174-175.

AE calculat per $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$: C 64.77%, H 4.58%, N 7.95%.; exp. C 64.24%, H 4.54%, N 7.84 %.

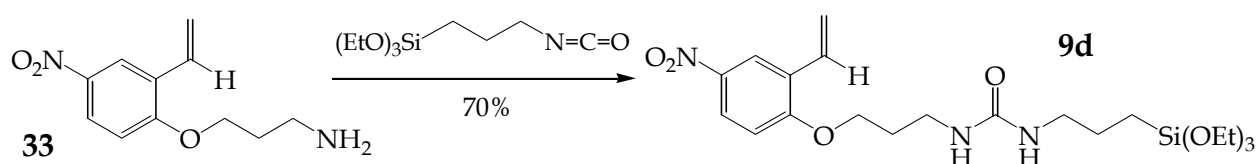
Preparació de 3-(4-nitro-2-vinilfenoxi)propan-1-amina, 33.



Es prepara una suspensió de 2-(3-(4-nitro-2-vinilfenoxi)propil)isoindolina-1,3-diona, **32** (297 mg, 0.84 mmols) en una mescla de 7.5 ml d'isopropanol i 1.2 ml d'aigua, i s'hi afegeix hidrur de bor i sodi 98% (152 mg, 3.94 mmols). S'escalfa a 60 °C i se'n controla l'evolució per cromatografia en capa prima (Hexà:AcOEt 1:1). Al cap de 1 hora i mitja s'hi afegeix 1 ml d'àcid acètic glacial i s'escalfa a 80°C durant tota la nit. S'acidifica a pH 1-2 amb HCl 1M i s'extreu amb Et₂O (2x25 ml). La fase etèria es descarta, i l'aquosa es basifica amb NH₄OH fins pH 11-12 i s'extreu amb Et₂O (3x50 ml). Aquest es renta amb aigua, amb NaCl_(aq), s'asseca (Na₂SO₄ anh.) i se n'evapora el dissolvent al rotavapor, obtenint **33** (143 mg, 76%) com un oli taronja.

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 8.35 (d, 1H, J = 2.8 Hz), 8.13 (dd, 1H, J = 9.0 Hz, 2.8 Hz), 6.99 (dd, 1H, J = 17.6 Hz, 11.0 Hz), 6.93 (d, 1H, J = 9.2 Hz), 5.87 (dd, 1H, J = 17.8 Hz, 1 Hz), 5.41 (dd, 1H, J = 11.2 Hz, 1Hz), 4.20 (t, 2H, J = 6.2 Hz), 2.95 (t, 2H, 6.7 Hz), 2.01 (quint, 2H, J = 6.7 Hz).

Preparació de 1-(3-(4-nitro-2-vinilfenoxi)propil)-3-(3-(trietoxisilil)propil)urea, **9d**.



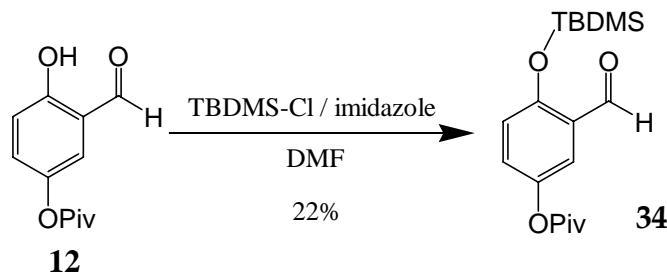
S'afegeix 3-(trietoxisilil)propil isocianat (217 µl, 0.99 g/ml, 0.87 mmols) sobre l'amina **33** (193 mg, 0.87 mmols) amb agitació i sota Ar. Al cap de 4 hores es dissol el sòlid format en diclorometà anh., es filtra i se n'evapora el dissolvent, obtenint **9d** (229 mg, 70%) com un sòlid taronja.

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 8.32 (d, 1H, J = 2.7 Hz), 8.11 (dd, 1H, J = 9.0, 2.7 Hz), 6.98 (dd, 1H, J = 18.0, 11.3 Hz), 6.91 (d, 1H, J = 9.0 Hz), 5.86 (d, 1H, J = 17.7 Hz), 5.42 (d, 1H, J = 11.0 Hz), 4.61 (t ample, 1H), 4.54 (t ample, 1H), 4.15 (t, 2H, J = 6.0 Hz), 3.80 (q, 6H, J = 7.0 Hz), 3.40 (q, 2H, J = 6.2 Hz), 3.14 (q, 2H, J = 6.3 Hz), 2.07 (quint, 2H, J = 6.3 Hz), 1.60 (quint, 2H, J = 7.85 Hz), 1.21 (t, 9H, J = 6.8 Hz), 0.62 (t, 2H, J = 8.3 Hz).

¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz) δ (ppm): 160.3, 157.9, 141.2, 129.5, 127.2, 124.4, 121.9, 117.1, 110.9, 66.6, 58.2, 42.6, 37.2, 29.5, 23.3, 18.1, 7.3.

7.7.- Preparació de N-(3-trietoxisililpropil)carbamat d'O-(3-(2-(3-trietoxisililpropilcarbamoiloxipropoxi)-6-vinilfenoxi)propil), 10.

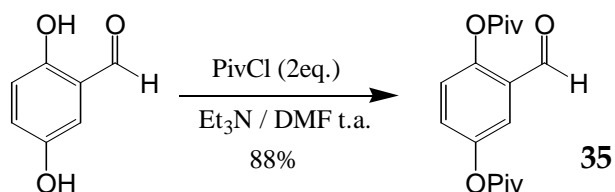
Preparació de 2-*t*-butildimetilsililoxi-5-trimetilacetoxibenzaldehyd, 34.



Es dissol 2-hidroxi-5-trimetilacetoxibenzaldehyd (1.98 g, 8.92 mmols) en DMF anh. (30 ml), s'hi afegeixen clorur de *t*-butildimetilsilil (1.77 g, 11.7 mmols) i imidazole (1.71 g, 25 mmols) i s'agita a 55°C tota la nit sota atmosfera inert. S'afegeix NaCl_(aq) (30 ml) i s'extreu amb AcOEt (3x30 ml). S'ajunten les fases orgàniques, s'assequen (Na₂SO₄ anh.) i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es cromatografia en gel de sílice (hexà/AcOEt 19:1), i s'obté el producte en forma de líquid (1.25 g, 42%).

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 10.09 (s, 1H), 7.32 (d, 1H, J = 2.9 Hz), 7.10 (dd, 1 H, J = 8.8, 3.0 Hz), 7.02 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 1.42 (s, 9H), 1.01 (s, 9H), 0.23 (s, 6H).

Preparació de 2,5-bis(trimetilacetoxi)benzaldehyd, 35.



Es dissol 2,5-dihidroxibenzaldehyd (1.5 g, 11.0 mmols) en 35 ml de DMF anhidra, i es refreda a 0 °C. S'afegeixen clorur de pivaloïl (2.71 g, 22.0 mmols) i trietilamina (2.22 g, 0.73 g/ml, 22.0 mmols) i s'agita tota la nit a temperatura ambient i sota atmosfera de N₂. S'afegeix aigua (75 ml) i s'extreu amb hexà (3x50 ml). S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb NaCl_(aq), s'assequen (Na₂SO₄ anh.)

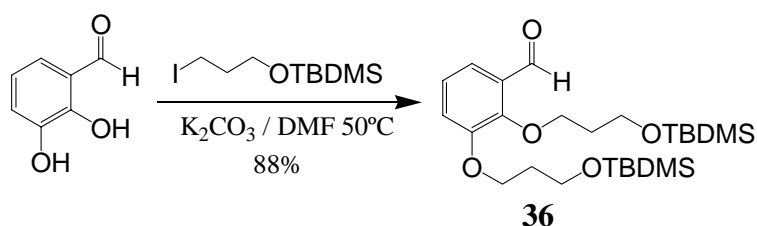
i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obté un oli groc (2.945 g, 88%) que s'identifica com el producte desitjat, i que cristal·litza després d'unes setmanes.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz) δ (ppm): 10.11 (s, 1H), 7.61 (d, 1H, $J = 2.8$ Hz), 7.35 (dd, 1H, $J = 8.7, 2.8$ Hz), 7.18 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz), 1.41 (s, 9H), 1.36 (s, 9H).

IR v (cm^{-1}) (ATR) 2974, 2933, 2872, 1746, 1694, 1660, 1583, 1477, 1392, 1367, 1272, 1257, 1239, 1194, 1146, 1093, 1033, 943, 916, 851, 792, 756, 678.

Pf : 50-53 °C.

Preparació de 2,3-bis(3-*t*-butildimetilsililoxipropoxi)benzaldehyd, 36.



Es dissol 2,3-dihidroxi-benzaldehyd (2.85 g, 20.0 mmols) en 150 ml de DMF anh., s'hi afegeix 1-(*t*-butildimetilsililoxi)-3-iodopropà (12.02 g, 40.0 mmols) i K_2CO_3 (14.38 g, 0.1 mols) i s'agita a 50°C sota Ar durant tota la nit. S'afegeix aigua (150 ml) a la mescla de reacció i s'extreu amb èter de petroli (3x100 ml). S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb 100 ml d'aigua i 75 ml de $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$, s'assequen (Na_2SO_4 anh.) i se n'evapora el dissolvent al rotavapor, obtenint **36** (8.50 g, 88%) com un oli marró, que es pot cromatografiar en gel de sílice (hexà, després hexà/AcOEt 20:1) per obtenir una major puresa.

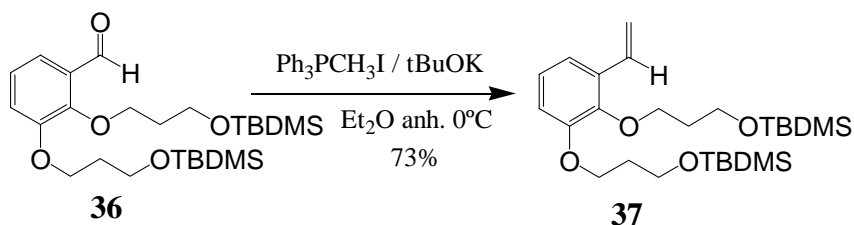
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz) δ (ppm): 10.47 (s, 1H), 7.43 (dd, 1H, $J = 7.5, 2.0$ Hz), 7.15 (m, 2H), 4.27 (t, 2H, $J = 6.4$ Hz), 4.15 (t, 2H, $J = 6.3$ Hz), 3.84 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 2.07 (quint, 2H, $J = 6.1$ Hz), 2.02 (quint, 2H, $J = 6.4$ Hz), 0.91 (s, 18H), 0.08 (s, 6H), 0.07 (s, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 62.5MHz) δ (ppm): 190.2, 152.2, 151.9, 129.8, 123.6, 118.8, 118.7, 71.5, 65.4, 59.4, 59.2, 33.1, 32.2, 25.6, 18.0, -5.6.

IR v (cm^{-1}) (ATR) 2953, 2928, 2882, 2856, 1687, 1583, 1470, 1375, 1310, 1248, 1080, 1005, 953, 833, 773, 662.

MS (m/z %) : 367 (M⁺ - [C₆H₁₅Si]) (29), 173 (65), 151 (7), 131 (24), 126 (46), 115 (20), 101 (9), 89 (54), 73 (100), 59 (12), 41 (6).

Preparació de 2, 3-bis(3-*t*-butildimetilsililoxipropoxi)estirè, 37.



S'afegeix *t*-butòxid potàssic (3.8 g, 33.2 mmols) sobre una suspensió de Ph₃PCH₃I (13.7 g, 33.9 mmols) en 120 ml d'èter dietílic anhidre, i s'agita a 0°C durant 15 minuts. S'hi afegeix una solució de **36** (8.0 g, 16.6 mmols) en 50 ml d'Et₂O anh., i s'agita la mescla sota Ar a 0°C 1 h, després a T^a ambient 3 h. S'afegeix aigua (200 ml), i se'n separa la fase orgànica. La fase aquosa s'extreu 2 vegades més amb Et₂O (100 ml), i les fases orgàniques reunides es renten amb aigua (100 ml) i NaCl_(aq) (50 ml), s'assequen (Na₂SO₄ anh.) i es concentren al rotavapor. El residu obtingut es dissol en hexà i es filtra en una columna curta de gel sílice per eliminar la major part de l'òxid de trifenilfosfina. S'evapora l'hexà, i es cromatografia el residu en gel de sílice (hexà/ AcOEt 30:1), obtenint un oli grogós que s'identifica com **37** (5.8 g, 73%).

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.16-6.98 (m, 3H), 6.88 (dd, 1H, J = 8.05, 1.6 Hz), 5.75 (dd, 1H, J = 16.3, 1.4 Hz), 5.29 (dd, 1H, J = 9.6, 1.4 Hz), 4.10 (t, 2H, J = 6.3 Hz), 4.06 (t, 2H, J = 6.2 Hz), 3.86 (t, 2H, J = 6.3 Hz), 3.85 (t, 2H, J = 6.1 Hz), 2.05 (quint, 2H, J = 6.1 Hz), 2.00 (quint, 2H, J = 6.3 Hz), 0.93 (s, 9H), 0.92 (s, 9H), 0.09 (s, 6H), 0.08 (s, 6H).

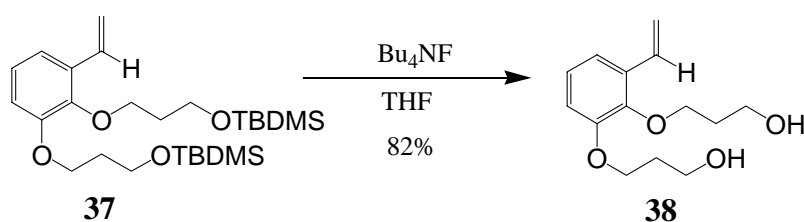
¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz) δ (ppm): 152.2, 145.8, 131.7, 131.3, 123.4, 117.4, 114.4, 112.5, 70.1, 65.1, 59.9, 59.4, 33.4, 32.4, 25.7, 18.0, -5.58, -5.63.

IR ν (cm⁻¹) (ATR): 2953, 2928, 2856, 1575, 1461, 1388, 1361, 1296, 1254, 1205, 1082, 1005, 906, 833, 773, 743, 662.

EM-ESI (m/z) 503 (M + Na⁺).

HR-MS : M⁺ calculada per C₂₆H₄₈O₄Si₂: 480.3094; Trobat 480.3091

Preparació de 2, 3-bis(3-hidroxipropoxi)estirè, 38.



S'afegeix una solució de fluorur de tetrabutilamoni 97% (10.42 g, 32 mmols) en 25 ml de THF anh., sobre una de **37** (4.01 g, 8.35 mmols) en 25 ml THF anh., i s'agita a T^a ambient sota Ar tota la nit. S'hi afegeix aigua (100 ml) i s'extreu amb èter dietílic destil·lat (3x60 ml). S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb aigua (2x50 ml), NaCl_(aq) (50 ml), s'assequen (Na₂SO₄ anh.) i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu oliós obtingut es digereix 3 vegades agitant-lo amb èter de petroli a temperatura ambient durant 1 h. Se'n decanta el líquid sobrenedant i l'oli que queda s'asseca al buit. S'obté així el dialcohol **38** (1.72 g, 82%).

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.15-6.96 (m, 3H), 6.84 (dd, 1H, J = 8.0, 1.6 Hz), 5.76 (dd, 1H, J = 17.7, 1.2), 5.31 (dd, 1H, J = 11.1, 1.2 Hz), 4.15 (t, 2H, J = 5.8 Hz), 4.04 (t, 2H, J = 5.8 Hz), 3.90 (t, 2H, J = 5.8 Hz), 3.85 (t, 2H, J = 5.8 Hz), 3.43 (s, 2H), 2.07 (quint, 2H, J = 5.8 Hz), 2.00 (quint, 2H, J = 5.8 Hz).

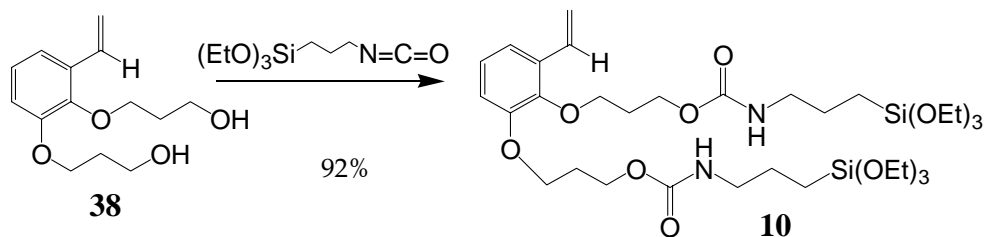
¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz) δ (ppm): 151.7, 145.3, 131.8, 130.8, 124.0, 117.8, 115.1, 112.2, 71.3, 66.3, 60.2, 59.8, 32.3, 31.7.

IR ν (cm⁻¹) (ATR) 3316 (ample), 2878, 1574, 1459, 1415, 1384, 1296, 1263, 1204, 1051, 912, 795, 744.

MS (m/z %) : 252 (M⁺) (17), 194 (M⁺-[C₃H₆O]) (13), 147 (6), 136 (M⁺-[C₆H₁₂O₂]) (100), 107 (19), 91 (6), 77 (11), 41 (7).

AE calculat per C₁₄H₂₀O₄: C 66.65%, H 7.99%; exp. C 66.83%, H 8.30%.

Preparació de N-(3-(trietoxisilil)propil)carbamat d'O-(3-(2-(3-(trietoxisilil)propilcarbamoiloxipropoxi)-3-vinilfenoxi)propil), 10.



S'afegeix 3-(trietoxisilil)propil isocianat (2.4 ml, 0.99 g/ml, 9.6 mmols) directament sobre el dialcohol **38** (0.88 g, 3.49 mmols) i s'agita a temperatura ambient sota Ar durant 4 dies i després a 50°C durant 1 nit, seguint-ne l'evolució per ¹H-RMN. S'afegeixen uns mil·lilitres d'Et₂O anh., es filtra sota N₂ i se n'evapora el dissolvent. Es destil·la l'excés d'isocianat a 100 °C i 1.7 mbar aproximadament, s'hi afegeix Et₂O anh. (10 ml), es filtra i se n'evapora el dissolvent, obtenint **10** en forma d'oli (2.40 g, 92%).

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.09-6.95 (m, 3H), 6.80 (d, 1H), 5.72 (dd, 1H, J = 17.7, 1.2 Hz), 5.33 (s, 1H), 5.27 (dd, 1H, J = 11.8, 1.2 Hz), 5.03 (s, 1H), 4.27 (t, 4H, J = 3.9 Hz), 4.05 (t, 2H, J = 6.1 Hz), 3.99 (t, 2H, J = 6.4 Hz), 3.80 (q, 12H, J = 7.0 Hz), 3.15 (q, 4H, J = 6.4 Hz), 2.10 (sept, 4H, J = 7.3 Hz), 1.61 (quint, 4H, J = 8.2 Hz), 1.21 (t, 18H, J = 7.0 Hz), 0.61 (t, 4H, J = 8.4 Hz).

¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz) δ (ppm): 157.1, 157.0, 152.6, 146.2, 132.5, 131.6, 124.3, 118.3, 115.5, 113.0, 70.5, 65.5, 62.0, 58.9, 58.8, 43.9, 30.5, 29.5, 23.7, 18.7, 8.0.

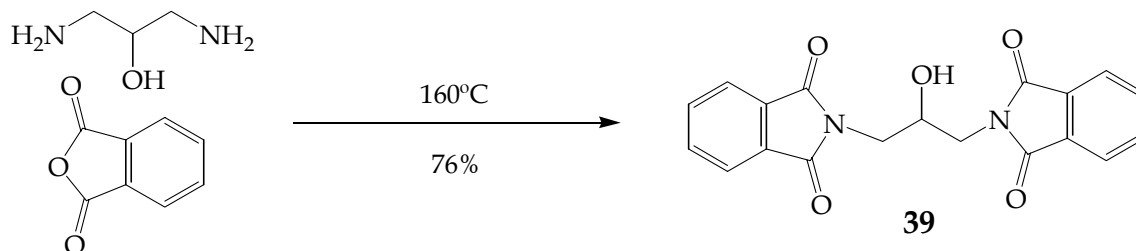
IR ν (cm⁻¹) (ATR) 3332, 2972, 2883, 1699, 1532, 1460, 1389, 1245, 1072, 951, 772.

HR-MS : M⁺ calculada per C₃₄H₆₂N₂O₁₂Si₂: 746.3841; Trobat 746.3842.

7.8.- Intents de preparació del monòmer 11.

Preparació de 2,2'-(2-hidroxiopropan-1,3-diil)diisoindolina-1,3-diona, **39**.

Mètode A.



Es posen 1,3-diamino-2-propanol 95% (1.984 g, 20.9 mmols) i anhídrid ftàlic 98.5% (6.523 g, 43.4 mmols) en un baló sota Ar i s'escalfen fins que es fonen. Quan la massa de color marronós torna a solidificar s'escalfa a 160°C durant 2h. El sòlid obtingut es recristal·litza en àcid acètic glacial, i s'obté un sòlid blanc⁹⁸, **39** (5.57 g, 76%).

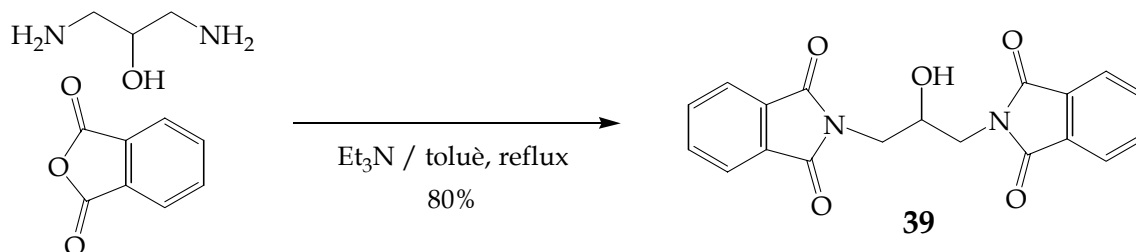
¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.88-7.84 (m, 4H), 7.75-7.72 (m, 4H), 4.30 (quint, 1H, J = 5.7 Hz), 3.86 (m, 4H).

¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz) δ (ppm): 168.4, 133.9, 131.7, 123.3, 68.4, 41.9.

IR ν (cm⁻¹) (ATR): 3486, 1769, 1695, 1393, 719.

Pf (°C): 203-206.

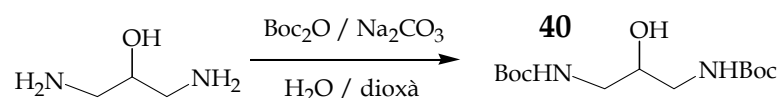
Mètode B.



98.- Appleton, T.G.; Hall, J.R. *Inorganic Chemistry*, 11, **1972**, 112-117.

Es dissolen 1,3-diamino-2-propanol 95% (4.03 g, 42 mmols) i anhídrid ftàlic 98.5% (12.8 g, 85 mmols) en toluè (125 ml), s'hi afegeix Et₃N (0.6 ml) i es reflueix durant una nit amb un muntatge de Dean-Stark. Es filtra i es renta amb toluè. El sòlid obtingut es recristal·litza en àcid acètic glacial, i s'obté un sòlid blanc⁹⁹, **39** (11.8 g, 80%).

Preparació de 2-hidroxiopropan-1,3-diil dicarbamat de di-*tert*-butil, **40**.

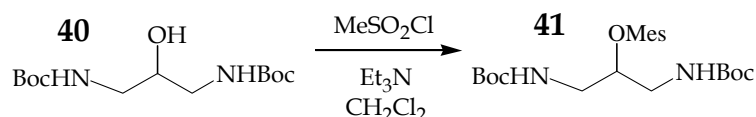


S'afegeix una solució de dicarbonat de di-*tert*-butil 99% (25.43 g, 0.11 mols) en 40 ml de dioxà sobre una altra d'1,3-diamino-2-propanol 95% (4.982 g, 52.5 mmols) en 20 ml d'aigua a 0°C. S'hi afegeix carbonat de sodi (11.94 g, 0.135 mols) i s'agita durant dues hores a 0°C i després a temperatura ambient tota la nit. S'evapora el dissolvent, al residu s'hi afegeixen 100 ml d'aigua i s'extreu amb AcOEt (3x40 ml). S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb aigua i amb NaCl_(aq), s'assequen (Na₂SO₄ anh.) i se n'evapora el dissolvent. El residu es recristal·litza en Et₂O / Hexà, obtenint-se **40** (11.35 g, 74%) com un sòlid blanc.¹⁰⁰

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 5.12 (s, 2H), 3.74 (m, 1H), 3.65 (s, 1H), 3.31-3.10 (m, 4H), 1.44 (s, 18H).

Pf (°C): 97-98; Lit¹⁰⁰: 99-101.

Preparació de metanosulfonat de 2,2,12,12-tetrametil-4,10-dioxo-3,11-dioxa-5,9-diazatridecan-7-il, **41**.



99.- Dunn, T. Jeffrey; Moore, Dennis A.; Periasamy, Muthunadar P.; Rogic, Milorad M.; Wallace, Rebecca A.; White, David H.; Woulfe, Steven R. PCT Int. Appl. (1995) WO 9501124 A1.

100.- Ramalingam, K.; Raju, N.; Nanjappan, P.; Nowotnik, D.P. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2875.

Es dissol **40** (2.90 g, 9.99 mmols) en 15 ml de CH₂Cl₂ anh., s'hi afegeix trietilamina anh. (2.3 ml, 0.726 g/ml, 16.5 mmols) i es refreda a 0°C. S'hi afegeix clorur de mesil 95% (1.05 ml, 1.46 g/ml, 12.7 mmols) gota a gota durant mitja hora. Es deixa agitant a temperatura ambient tota la nit sota Ar. S'afegeixen 30 ml de CH₂Cl₂ i es renta amb aigua (3x30 ml) i després amb NaCl_(aq). La fase orgànica s'asseca (Na₂SO₄ anh.) i se n'evapora el dissolvent. El residu es recristal·litza en CH₂Cl₂ / Hexà, i s'obté **41** (2.80 g, 76%), un sòlid blanc¹⁰⁰.

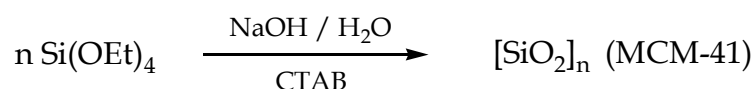
¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 5.17 (s, 2H), 4.66 (m, 1H), 3.55-3.09 (m, 4H), 3.09 (s, 3H), 1.44 (s, 18H).

EM-ESI (m/z): 391 (M⁺+Na⁺).

Pf (°C): 135-137; Lit¹⁰⁰: 136-138.

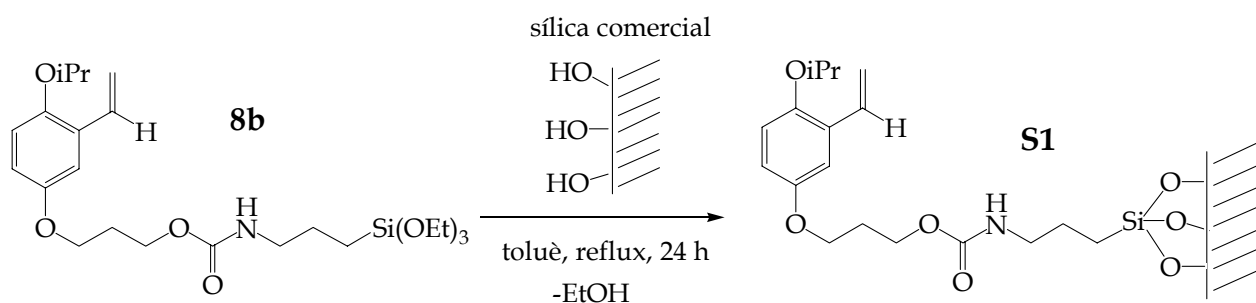
7.9.- Preparació de materials a partir de 8b.

Preparació de MCM-41.



Es dissol NaOH (577 mg, 14.4 mmols) en 100 ml d'aigua, i s'hi afegeix bromur de cetiltrimetilamoní (2.22 g, 6.08 mmols). S'agita vigorosament durant una estona i s'hi afegeix tetraetilortosilicat (10.41 g, 50 mmols), i es continua agitant a temperatura ambient durant 24h. S'escalfa a 90°C durant 24 hores més sense agitació. Es filtra el sòlid format i es renta alternativament amb aigua i amb metanol fins que el pH de la fase aquosa és neutre, 5 vegades en total. S'asseca el sòlid a l'aire, i posteriorment s'agita durant 24 h a 80°C en una solució de 30 ml de HCl concentrat en 900 ml de metanol. Es filtra, es renta 4 vegades amb metanol i s'asseca a 60°C, obtenint el gel de sílice mesoestructurat de tipus MCM-41 (2.55 g).

Preparació de S1.



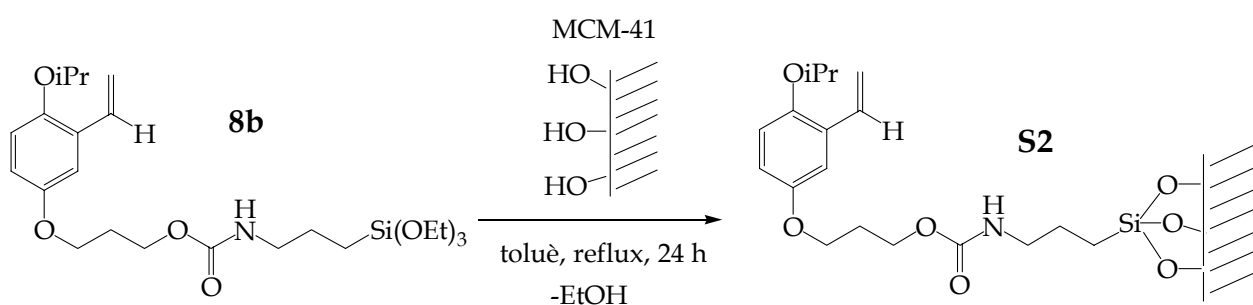
Es dissol **8b** (650 mg, 1.34 mmols) en 30 ml de toluè, i s'hi afegeix gel de sílice (silicagel ultrapure, 60-200 μm , 60 Å, ref: 36006 ACROS) activat (4.024 g). Es deixa agitant a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra a través d'una placa filtrant i es renta successivament amb toluè, 2 cops amb AcOEt i 2 cops amb diclorometà. El sòlid s'asseca al buit i s'obté **S1**, un sòlid groc pàl·lid (4.332 g) que segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.271 mmols lligand/g.

AE: C 6.00%; H 1.26%; N 0.38%.

^{29}Si CP-MAS NMR δ (ppm): -48.8, -56.0, -91.6, -101.0, -110.1.

BET: superfície específica: 324 m^2/g ; **diàmetre de porus:** 30-150 Å; **volum de porus:** 0.550 cm^3/g .

Preparació de S2.



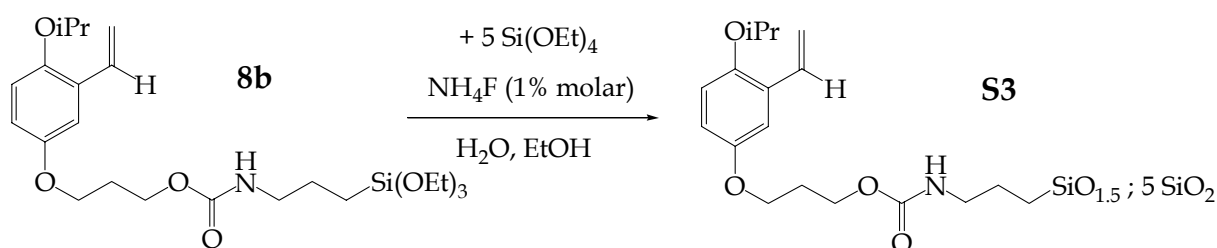
Es dissol **8b** (71.3 mg, 0.15 mmols) en 20 ml de toluè, s'hi afegeix gel de sílice mesoestructurat de tipus MCM-41 (443 mg) i s'hi acobla un muntatge de Dean-Stark, deixant-lo a reflux durant 24 h. Es filtra el sòlid, i es renta diverses vegades amb acetona. S'asseca al buit i es col·loca el sòlid en un Soxhlet, on s'extreu amb acetona durant 4 hores. Es filtra, es renta amb acetona i s'asseca al buit, obtenint la

sílca mesoestructurada funcionalitzada **S2** (380 mg), que segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.164 mmols lligand/g.

AE: C 5.33%; H 1.74%; N 0.23%, Si 37.26%.

BET: superfície específica: 915 m²/g; **diàmetre de porus:** 20-35 Å; **volum de porus:** 0.830 cm³/g.

Preparació de S3.

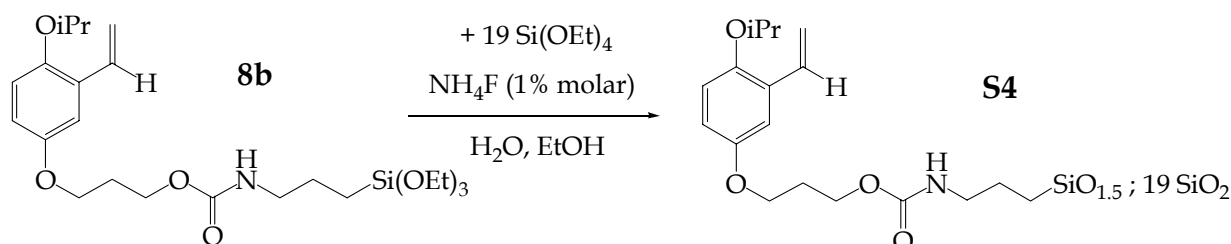


S'afegeix una solució 1M de NH₄F (60µl, 60 µmols) i aigua (414 µl, 23 mmols) en 6 ml d'etanol sobre una altra de **8b** (483 mg, 1.0 mmols) i tetraetilortosilicat (1.04 g, 5 mmols) en 6 ml d'etanol. S'agita i es deixa reposar. Passats uns minuts la solució comença a espessir. Al cap de 2 dies es tritura el gel format i es recull en una placa filtrant. Es renta successivament amb aigua i després amb etanol. S'asseca el sòlid obtingut **S3** (620 mg) al buit, que segons l'anàlisi de nitrogen conté 1.21 mmols lligand/g.

AE: C 25.22%; H 4.05%; N 1.70%, Si 24.50%.

BET: superfície específica: <1 m²/g; **diàmetre de porus:** ---; **volum de porus:** 0.002 cm³/g.

Preparació de S4.



S'afegeix una solució 1M de NH_4F (100 μl , 100 μmol s) i aigua (0.7 ml, 39 mmols) en 5 ml d'etanol sobre una altra de **8b** (240 mg, 0.5 mmols) i tetraetilortosilicat (1.997 g, 9.6 mmols) en 5 ml d'etanol. S'agita i es deixa reposar. Passats uns minuts la solució comença a espessir. Al cap de 5 dies es tritura el gel format i es recull en una placa filtrant. Es renta 3 cops amb aigua i 5 cops amb etanol. S'asseca el sòlid obtingut **S4** (751 mg) al buit. Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.485 mmols lligand/g.

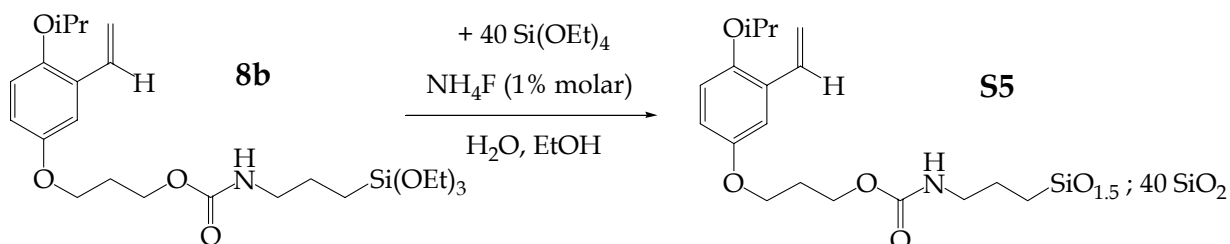
AE: 0.68 N %.

IR v (cm^{-1}) (ATR): 3428, 2982, 1699, 1538, 1492, 1086, 957, 801.

^{29}Si CP-MAS NMR δ (ppm): -59.3, -65.4, -90.9, -101.0, -108.7.

BET: superfície específica: 584 m^2/g ; **diàmetre de porus:** 37 Å; **volum de porus:** 0.56 cm^3/g .

Preparació de S5.



S'afegeix una solució 1M de NH_4F (0.2 ml, 0.2 mmols) i aigua (1.0 ml, 55.5 mmols) en 10 ml d'etanol sobre una altra de **8b** (241 mg, 0.50 mmols) i tetraetilortosilicat (4.183 g, 20.1 mmols) en 10 ml d'etanol. S'agita i es deixa reposar. Passats uns minuts la solució comença a espessir. Al cap de 5 dies es tritura el gel format i es recull en una placa filtrant. Es renta diverses vegades amb aigua i després amb etanol. S'asseca el sòlid obtingut **S5** (1.50 g) al buit. Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.349 mmols lligand/g.

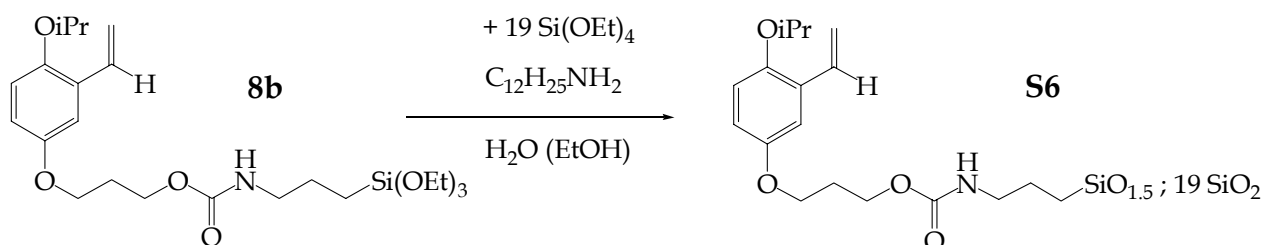
AE: C 11.26%; H 2.55%; N 0.49%, Si 33.1%.

IR v (cm^{-1}) (ATR): 3215, 2981, 2901, 1700, 1490, 1222, 1035, 956, 801.

^{29}Si CP-MAS NMR δ (ppm): -59.3, -65.6, -90.9, -100.9, -110.0.

BET: superfície específica: 747 m²/g; **diàmetre de porus:** 44 Å; **volum de porus:** 0.804 cm³/g.

Preparació de S6.



Es dissol dodecilamina (0.4 g, 2.16 mmols) en una barreja de 30 ml d'aigua i 10 ml d'etanol i s'agita durant 30 minuts. S'hi afegeixen **8b** (239 mg, 0.5 mmols) i tetraetilortosilicat (1.981 g, 9.62 mmols) i s'agita la mescla a temperatura ambient durant 24 hores. Es filtra el sòlid obtingut i es deixa assecat a l'aire tota la nit. Es tritura bé en un morter, i s'extreu en un Soxhlet amb etanol durant 48 hores. Es recull el sòlid **S6**, es renta diverses vegades amb etanol i es deixa assecat bé a l'aire (763 mg). Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.557 mmols lligand/g.

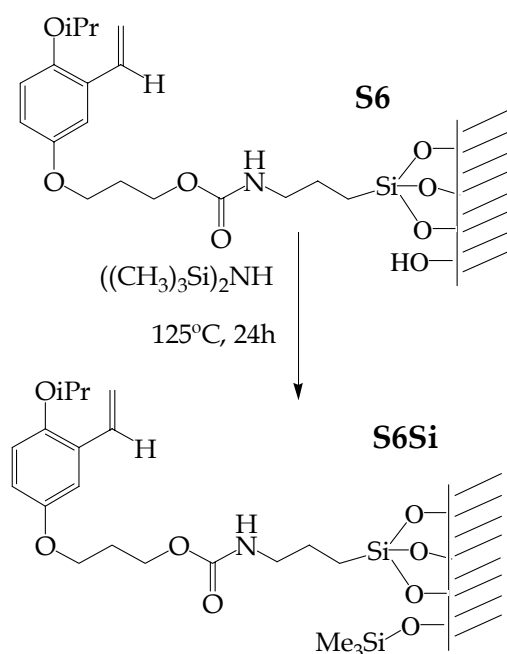
AE: C 14.96%; H 2.37%; N 0.78%, Si 28.0%.

IR v (cm⁻¹) (ATR): 3430, 2982, 1701, 1491, 1205, 1079, 957, 797.

²⁹Si CP-MAS NMR δ (ppm): -53.7, -65.0, -100.7, -109.3.

BET: superfície específica: 893 m²/g; **diàmetre de porus:** 18-23 Å; **volum de porus:** 0.756 cm³/g.

Preparació de S6Si.

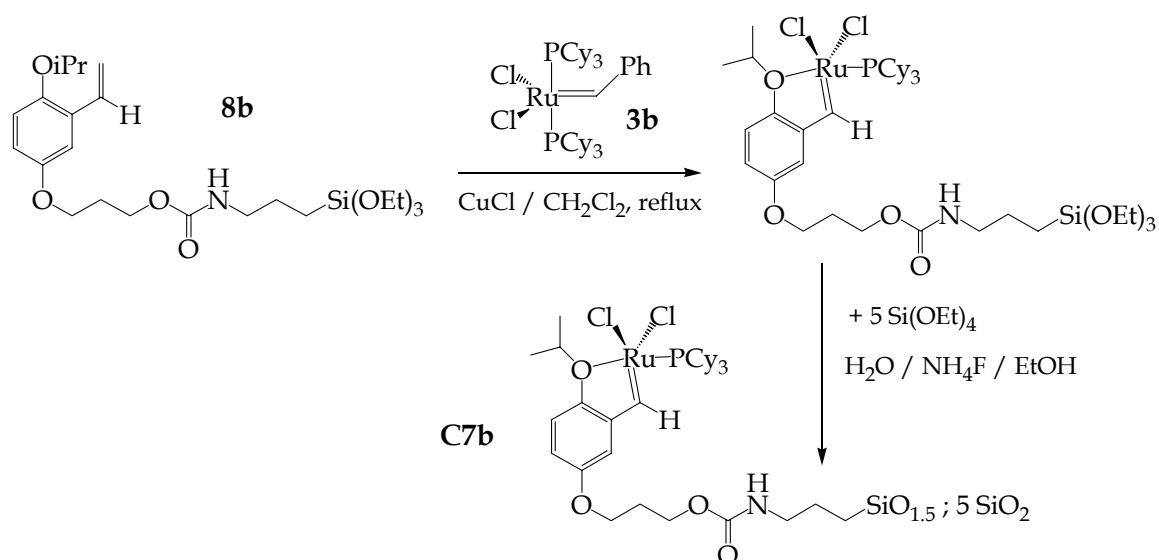


Es prepara una suspensió de **S6** (254.0 mg) en 12 ml de *N,N*-bis(trimetilsilil)amina i s'escalfa a 125°C sota Ar durant 24 hores. Es refreda, es filtra el sòlid i es renta 3 cops amb etanol, 3 amb acetona i 3 amb èter dietílic. S'asseca el sòlid obtingut **S16Si** (259.2 mg) al buit a 70°C durant una nit. Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.603 mmols lligand/g.

AE: trobat C 19.31%; H 3.55%, N 0.85%.

^{29}Si CP-MAS NMR δ (ppm): 11.9, -66.7, -103.1, -111.2.

Preparació de C7b.



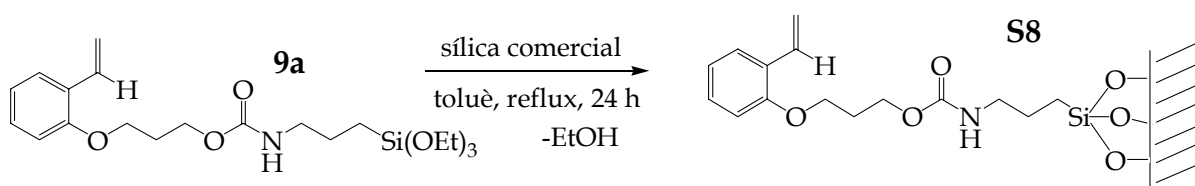
S'afegeix una solució del catalitzador de Grubbs de primera generació, **3b** (164 mg, 0.2 mmols) i CuCl (22.8 mg, 0.24 mmols) en 4 ml de diclorometà anh. sobre una altra de **8b** (193 mg, 0.4 mmols) en 16 ml del mateix dissolvent, i s'agita a reflux durant 1h. Es filtra i se n'evapora el dissolvent. Al residu se li afegeix tetraetilortosilicat (416 mg, 2 mmol) i després una solució 1M de NH₄F (72 µl, 72 µmols) i aigua (180 mg, 10 mmols) en etanol. Després de 10 dies s'observa un precipitat verdós, que es filtra i renta diverses vegades amb etanol (5 cops), S'asseca bé al buit i s'obté el catalitzador **C7b** (190 mg). Segons l'anàlisi de ruteni conté 0.090 mmols ruteni/g.

AE: C 22.89% ; H 3.88% ; N 1.24% , Si 23.92% , Ru 0.91%.

BET: superfície específica: 24 m²/g.

7.10.- Preparació de materials a partir de **9a**.

Preparació de **S8**.



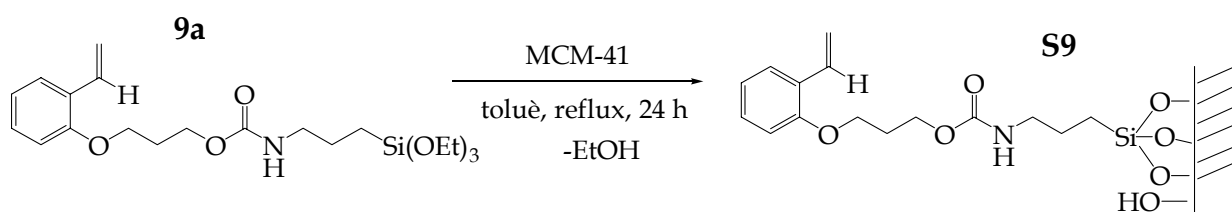
Es dissol **9a** (654 mg, 1.54 mmols) en 30 ml de toluè, i s'hi afegeix gel de sílice (silicagel ultrapure, 60-200 µm, 60 Å, ref: 36006 ACROS) activat (2.637 g). S'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra a través d'una placa filtrant i es renta successivament 4 vegades amb toluè, 4 amb AcOEt i 4 més amb diclorometà, i s'asseca el sòlid obtingut al buit. Es col·loca en un Soxhlet, on s'extreu amb acetona durant una nit. Es filtra, es renta amb acetona i s'asseca, obtenint la sílice funcionalitzada **S8** (2.772 g), amb un contingut de lligand de 0.407 mmols/g segons l'anàlisi de N.

AE: trobat C 7.65%; H 1.36%; N 0.57%; Si 36.4%.

²⁹Si CP-MAS NMR δ (ppm): -56.6, -101.0, -109.8.

BET: superfície específica: 293 m²/g; diàmetre de porus: 30-150 Å; volum de porus: 0.490 cm³/g.

Preparació de S9.



Es dissol **9a** (124 mg, 0.291 mmols) en 20 ml de toluè i s'hi afegeix MCM-41 (699 mg, 11.65 mmols). S'acobra un aparell de Dean-Stark i es posa a reflux durant 24h. Es filtra el sòlid i es renta 3 cops amb toluè, 1 amb etanol i finalment 4 amb acetona. S'asseca el sòlid obtingut **S9** (711 mg) al buit a 60°C durant una nit. Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.361 mmols lligand/g.

AE: trobat C 11.12%; N 0.50%.

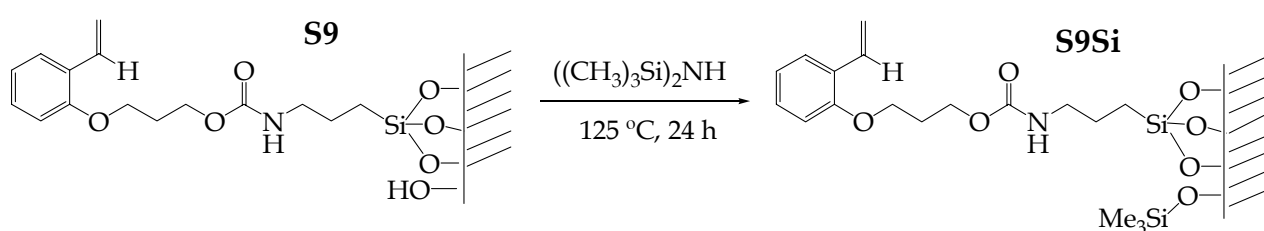
IR ν (cm⁻¹) (KBr): 3392, 1699, 1072, 953, 796, 457.

²⁹Si CP-MAS NMR δ (ppm): -51.4, -92.3, -100.8, -109.5.

¹³C CP-MAS NMR δ (ppm): 158.0, 131.9, 129.0, 126.5, 113.9, 59.0, 29.2, 16.0.

BET: superfície específica: 773 m²/g; **diàmetre de porus:** 23-26 Å; **volum de porus:** 0.651 cm³/g.

Preparació de S9Si.



Es prepara una suspensió de **S9** (300 mg) en 12 ml de *N,N*-bis(trimetilsilil)amina i s'escalfa a 125°C sota Ar durant 24 hores. Es refreda, es filtra el sòlid i es renta 3 cops amb etanol, 3 amb acetona i 3 amb èter dietílic. S'asseca el sòlid obtingut **S9Si** (331 mg) al buit a 60°C durant una nit. Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.421 mmols lligand/g.

AE: trobat C 15.98%; H 3.32%, N 0.59%.

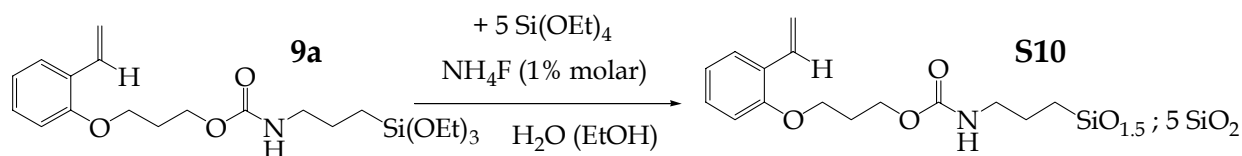
IR ν (cm^{-1}) (KBr): 3484 (residual), 2970, 1233, 1083, 846, 757, 456.

^{29}Si CP-MAS NMR δ (ppm): 13.5, -52.9, -58.1, -101.6, -109.3.

^{13}C CP-MAS NMR δ (ppm): 157.4, 132.0, 128.6, 120.5, 111.5, 59.9, 29.3, 16.4, 1.02.

BET: superfície específica: 485 m^2/g ; **diàmetre de porus:** 20-22 Å; **volum de porus:** 0.367 cm^3/g .

Preparació de S10.



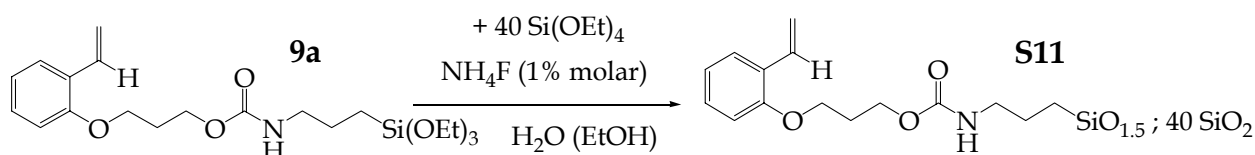
S'afegeix una solució de **9a** (213.3 mg, 0.501 mmols) i tetraetilortosilicat (522.8 mg, 2.51 mmols) en 3 ml d'etanol anh. sobre una altra de NH_4F 1M (30 μl , 30 μmol) i aigua (212 μl , 11.8 mmols) en 3 ml d'etanol anh. S'agita i es deixa reposar. Passats uns minuts la solució comença a espessir. Al cap de 2 dies es tritura el gel format i es recull en una placa filtrant. Es renta diverses vegades amb aigua i després amb etanol. S'asseca el sòlid obtingut **S10** (288 mg) al buit durant una nit. Segons l'anàlisi de nitrogen conté 1.55 mmols lligand/g.

AE: trobat C 25.73%, N 2.16%.

^{29}Si CP-MAS NMR δ (ppm): -57.0, -64.8, -90.6, -100.8, -110.2.

BET: superfície específica: 8 m^2/g ; **diàmetre de porus:** 50-300 Å; **volum de porus:** <1 cm^3/g .

Preparació de S11.



Es prepara una solució de **9a** (217.2 mg, 0.51 mmols) i tetraetilortosilicat (4.16g, 20.0 mmols) en 10 ml d'etanol. Sobre aquesta s'hi afegeixen aigua (1.0 ml, 55.6 mmols) i NH_4F 1M (0.2 ml, 0.2 mmols), s'agita i es deixa reposar. Passats uns

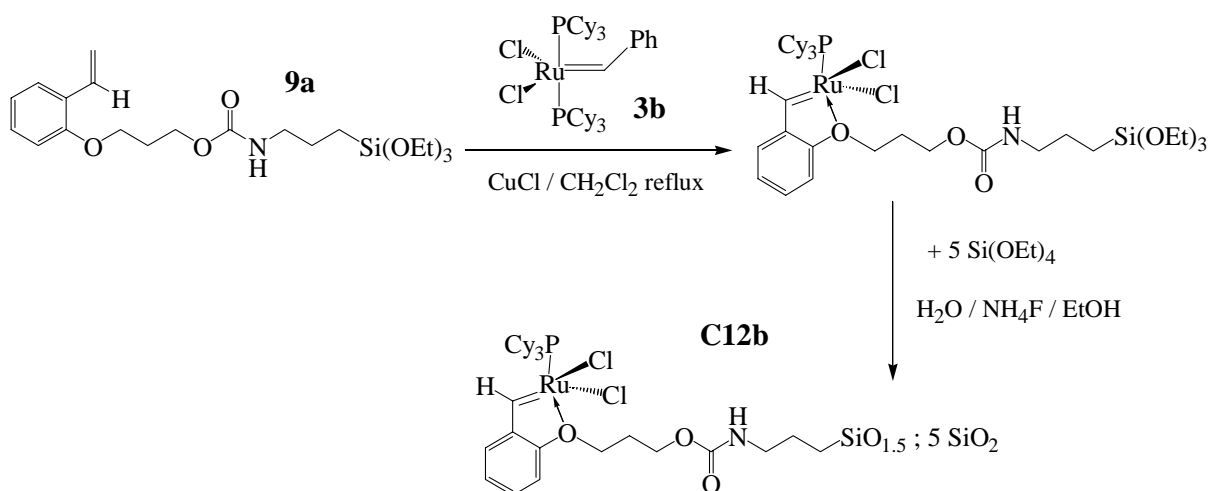
minuts la solució comença a espessir. Al cap de 5 dies el gel es recull en una placa filtrant i es renta diverses vegades amb aigua i després amb etanol. Es tritura el sòlid obtingut **S11** (1.54 g) i s'asseca a l'aire a 70°C. Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.325 mmols lligand/g.

AE: trobat C 9.57%, N 0.45%.

²⁹Si CP-MAS NMR δ (ppm): -65.0, -91.4, -100.2, -109.1.

BET: superfície específica: 682 m²/g; **diàmetre de porus:** 50-300 Å; **volum de porus:** 1.39 cm³/g.

Preparació de C12b



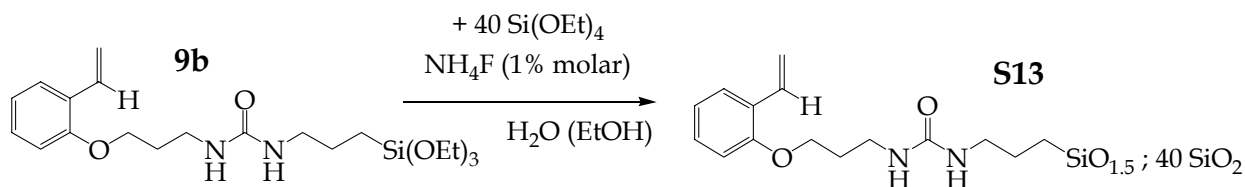
S'afegeix una solució del catalitzador de Grubbs de primera generació, **3b** (82.2 mg, 0.1 mmols) i CuCl (11.4 mg, 0.12 mmols) en 2 ml de diclorometà anh. sobre una altra de **9a** (85 mg, 0.2 mmols) en 8 ml del mateix dissolvent, i s'agita a reflux durant 1 h sota atmosfera inert. Es filtra i se n'evapora el dissolvent. Al residu se li afegeix tetraetilortosilicat (208 mg, 1 mmol) i després una solució de NH_4F 1M (36 μl , 36 μmols) i aigua (90 mg, 5 mmols) en etanol. Després de 3 setmanes s'observa un precipitat negre, que es filtra i renta diverses vegades amb etanol (5 cops). S'asseca bé al buit i s'obté el catalitzador **C12b** (90 mg). Segons l'anàlisi de ruteni conté 0.101 mmols ruteni/g.

AE: trobat C 23.20%; H 4.01%, N 1.28%, Si 25.33%, Ru 1.02%.

BET: superfície específica: 4 m²/g.

7.11.- Preparació de materials a partir de 9b.

Preparació de S13.



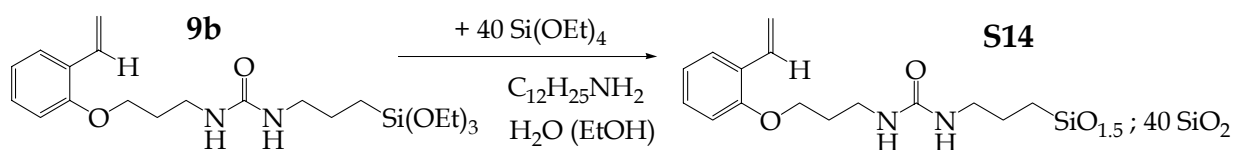
S'afegeix una solució de NH_4F 1M (77 μl , 77 μmol s) i aigua (0.480 ml, 26.7 mmols) en 3 ml d'etanol sobre una altra de **9b** (79.8 mg, 0.188 mmols) i tetraetilortosilicat (1.571 g, 7.54 mmols) en 4.7 ml d'etanol. S'agita i es deixa reposar. Passats uns minuts la solució comença a espessir. Al cap de 4 dies es tritura el gel format i es recull en una placa filtrant. Es renta diverses vegades amb aigua i després amb etanol. S'asseca el sòlid blanc obtingut **S13** (549 mg) a l'aire. Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.207 mmols lligand/g.

AE: trobat 0.58 N %.

^{29}Si CP-MAS NMR δ (ppm): -64.0, -91.9, -101.2, -109.6.

BET: superfície específica: 529 m^2/g ; diàmetre de porus: 37-48 Å; volum de porus: 0.506 cm^3/g .

Preparació de S14.



Es dissol dodecilamina (0.20 g, 1.08 mmols) en 5 ml d'etanol. S'afegeixen 15 ml d'aigua i s'agita durant 30 minuts. S'hi afegeixen **9b** (106 mg, 0.25 mmols) i tetraetilortosilicat (2.06 g, 9.89 mmols). i s'agita la mescla a temperatura ambient durant 24 hores. Es filtra el sòlid obtingut i es renta amb etanol. S'extreu en un Soxhlet amb etanol durant 48 hores, es filtra i es renta diverses vegades amb etanol i

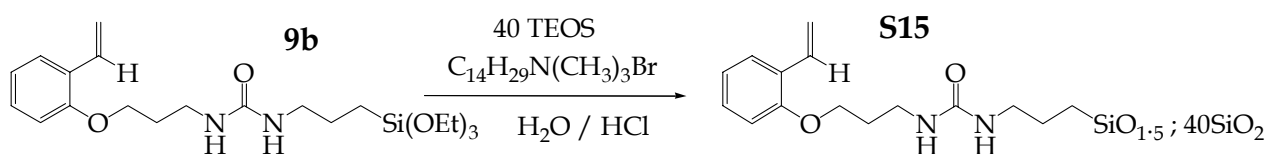
es deixa assecar a l'aire. Finalment es tritura bé en un morter, obtenint una pols blanca **S14** (552 mg). Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.221 mmols lligand/g.

AE: trobat N 0.62%.

²⁹Si CP-MAS NMR δ (ppm): -63.4, -101.8, -110.4.

BET: superfície específica: 760 m²/g; **diàmetre de porus:** 18-19 Å; **volum de porus:** 0.501 cm³/g.

Preparació de S15.



Es dissol bromur de miristiltrimetilamoni (0.39 g, 1.15 mmols) en 17 ml d'aigua i s'hi afegeixen 7.5 ml de HCl 37%. La mescla s'agita durant 1 hora, i s'hi afegeix una solució de **9b** (0.10 g, 0.24 mmols) i tetraetilortosilicat (1.988 g, 9.54 mmols) en 2 ml d'etanol, mantenint sempre l'agitació. Al cap d'uns 30 minuts comença a aparèixer un precipitat. Passats dos dies el sòlid format es recull en una placa filtrant i es renta amb aigua fins a pH neutre i diverses vegades amb etanol. S'agita durant 24 hores en una solució de 8 ml d'àcid clorhídric concentrat en 150 ml de metanol. Es filtra, es renta diverses vegades amb metanol i s'asseca a l'aire, obtenint **S15** (627 mg). Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.203 mmols lligand/g.

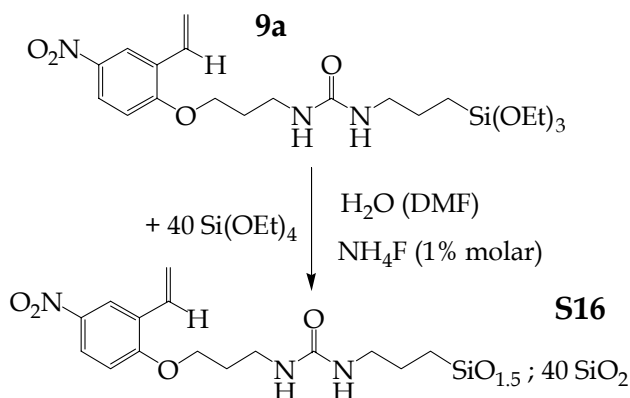
AE: trobat N 0.57%.

²⁹Si CP-MAS NMR δ (ppm): -64.2, -91.3, -100.8, -109.5.

BET: superfície específica: 659 m²/g; **diàmetre de porus:** 18-22 Å; **volum de porus:** 0.341 cm³/g.

7.12.- Preparació de materials a partir de 9d.

Preparació de S16.



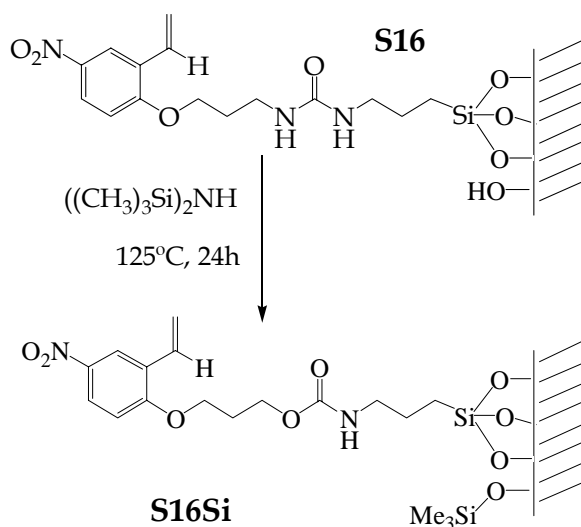
S'afegeix una solució de NH_4F 1M (71 μl , 71 μmol s) i aigua (0.5 ml, 27.8 mmols) en 3.5 ml de DMF anh. sobre una altra de **9d** (82.3 mg, 0.18 mmols) i tetraetilortosilicat (1.459 g, 7.01 mmols) en 3.5 ml de DMF anh.. S'agita i es deixa reposar. Passada una nit la solució ha espessit. Al cap de 3 dies es tritura el gel format i es recull en una placa filtrant. Es renta 2 cops amb aigua i 3 amb etanol. Es tritura una altra vegada en un morter i s'asseca el sòlid **S16** (481 mg) al buit a 60°C durant una nit. Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.275 mmols lligand/g.

AE: trobat C 8.48%; H 1.93%, N 1.15%.

^{29}Si CP-MAS NMR δ (ppm): -65.2, -100.9, -108.8.

BET: superfície específica: 635 m^2/g ; diàmetre de porus: 19-40 Å; volum de porus: 0.360 cm^3/g .

Preparació de S16Si.



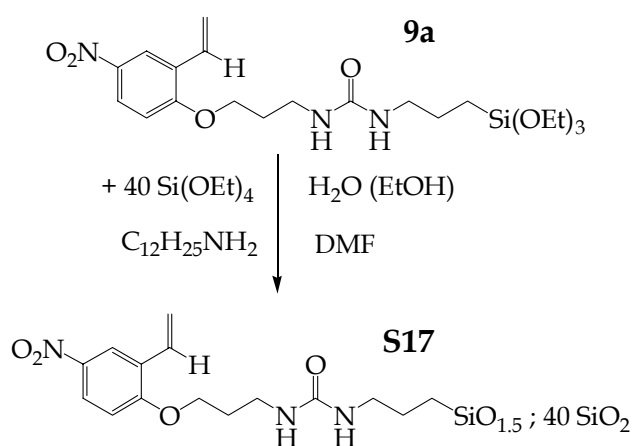
Es prepara una suspensió de **S16** (184.5 mg) en 10 ml de *N,N*-bis(trimetilsilil)amina i s'escalfa a 125°C sota Ar durant 24 hores. Es refreda, es filtra el sòlid i es renta 3 cops amb etanol, 3 amb acetona i 3 amb èter dietílic. S'asseca el sòlid obtingut **S16Si** (181 mg) al buit a 60°C durant una nit. Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.243 mmols lligand/g.

AE: trobat C 11.13%; H 2.63%, N 1.02%.

^{29}Si CP-MAS NMR δ (ppm):13.7, -64.5, -102.1, -109.9.

BET: superfície específica: 292 m^2/g ; **diàmetre de porus:** 20-24 Å; **volum de porus:** 0.166 cm^3/g .

Preparació de S17.



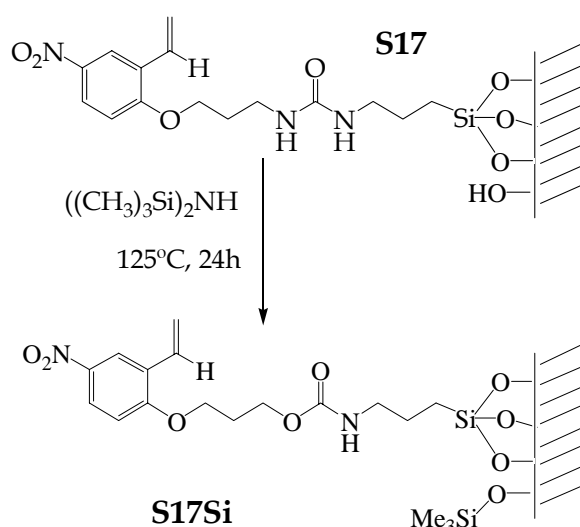
Es dissol dodecilamina (402 mg, 2.17 mmols) en 10 ml d'etanol, s'hi afegeixen 30 ml d'aigua i s'agita la mescla durant 30 minuts. S'hi afegeix una solució de **9d** (116 mg, 0.25 mmols) i tetraetilortosilicat (2.064 g, 9.91 mmols) en aproximadament 3 ml de DMF, i es deixa agitant a temperatura ambient durant 24 hores. Es filtra el sòlid format i es renta 3 cops amb etanol. Es col·loca en un Soxhlet i s'extreu amb etanol durant 48 hores. Es filtra el sòlid **S17** (690 mg), es renta diverses vegades amb etanol i s'asseca al buit a 60°C durant una nit. Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.265 mmols lligand/g.

AE: trobat C 11.82%; H 2.24%, N 1.11%.

²⁹Si CP-MAS NMR δ (ppm): -64.8, -101.5, -109.5.

BET: superfície específica: 1163 m²/g; diàmetre de porus: 20-30 Å; volum de porus: 1.052 cm³/g.

Preparació de S17Si.



Es prepara una suspensió de **S17** (251.3 mg) en 12 ml de *N,N*-bis(trimetilsilil)amina i s'escalfa a 125°C sota Ar durant 24 hores. Es refreda, es filtra el sòlid i es renta 3 cops amb etanol, 3 amb acetona i 3 amb èter dietílic. S'asseca el sòlid obtingut **S17Si** (246.9) al buit a 60°C durant una nit. Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.238 mmols lligand/g.

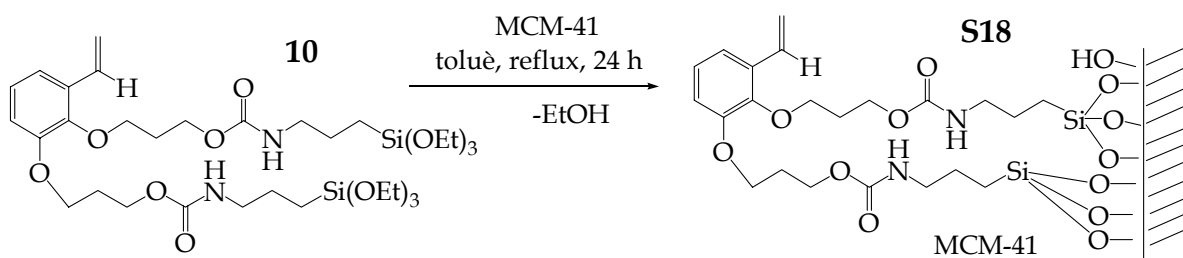
AE: trobat C 14.51%; H 3.21%, N 1.00%.

²⁹Si CP-MAS NMR δ (ppm): 13.4, -69.4, -102.1, -110.1.

BET: superfície específica: 712 m²/g; **diàmetre de porus:** 21-24 Å; **volum de porus:** 0.578 cm³/g.

7.13.- Preparació de materials a partir de 10.

Preparació de S18.



Es dissol **10** (148 mg, 0.198 mmols) en 10ml de toluè i s'hi afegeix MCM-41 (480 mg, 8 mmols). S'acobra un aparell de Dean-Stark i es posa a reflux 24h. Es filtra el sòlid i es renta 2 cops amb toluè, 3 amb etanol i finalment 2 amb acetona. S'asseca el sòlid obtingut **S18** (547 mg) a l'aire a 70°C. Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.332 mmols lligand/g.

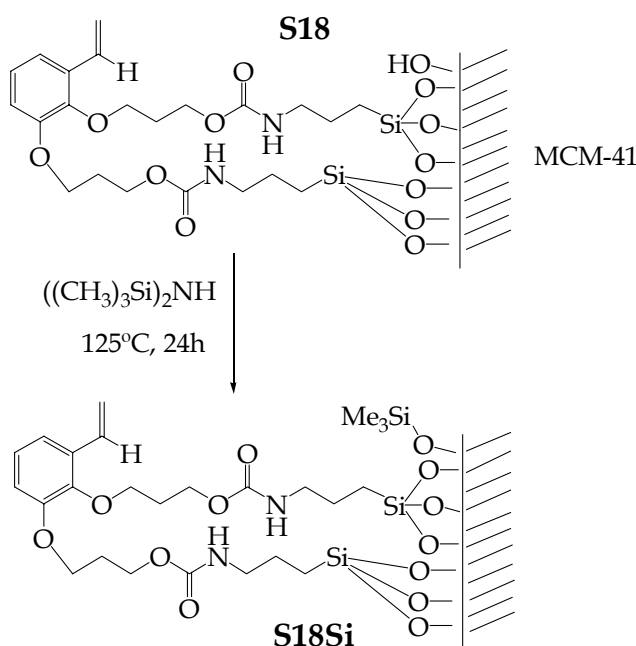
AE: trobat C 11.22%; H 1.96%, N 0.93%, Si 33.4%.

IR v (cm⁻¹) (ATR): 3440, 2976, 1700, 1538, 1466, 1235, 1079, 953, 798.

²⁹Si CP-MAS NMR δ (ppm): -51.6, -57.0, -65.0, -92.3, -100.9, -109.9.

BET: superfície específica: 757 m²/g; **diàmetre de porus:** 22-26 Å; **volum de porus:** 0.593 cm³/g.

Preparació de S18Si.



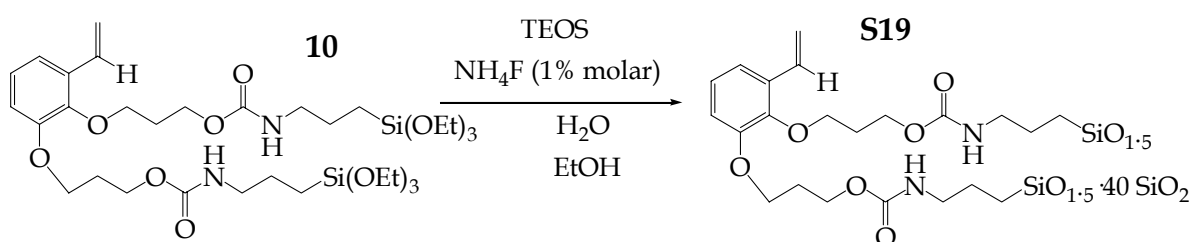
Es prepara una suspensió de **S18** (170 mg) en 10 ml de *N,N*-bis(trimetilsilil)amina i s'escalfa a 125°C sota Ar durant 24 hores. Es refreda, es filtra el sòlid i es renta 3 cops amb etanol, 3 amb acetona i 3 amb èter dietílic. S'asseca el sòlid obtingut **S18Si** (168 mg) al buit a 60°C durant una nit. Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.325 mmols lligand/g.

AE: trobat C 15.27%; H 3.03%, N 0.91%.

²⁹Si CP-MAS NMR δ (ppm): 13.5, -64.2, -103.0, -109.9.

BET: superfície específica: 546 m²/g; diàmetre de porus: 22 Å; volum de porus: 0.304 cm³/g.

Preparació de S19.



S'afegeix una solució de NH_4F 1M (82 μl , 82 μmols) i aigua (0.45 ml, 25 mmols) en 4 ml d'etanol sobre una altra de **10** (147 mg, 0.20 mmols) i tetraetilortosilicat (1.693 g, 8.14 mmols) en 4.2 ml d'etanol. S'agita i es deixa reposar. Passats uns minuts la solució comença a espessir. Al cap de 5 dies es tritura el gel format i es recull en una placa filtrant. Es renta diverses vegades amb aigua i després amb etanol. S'asseca el sòlid obtingut **S19** (609 mg) al buit. Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.136 mmols lligand/g.

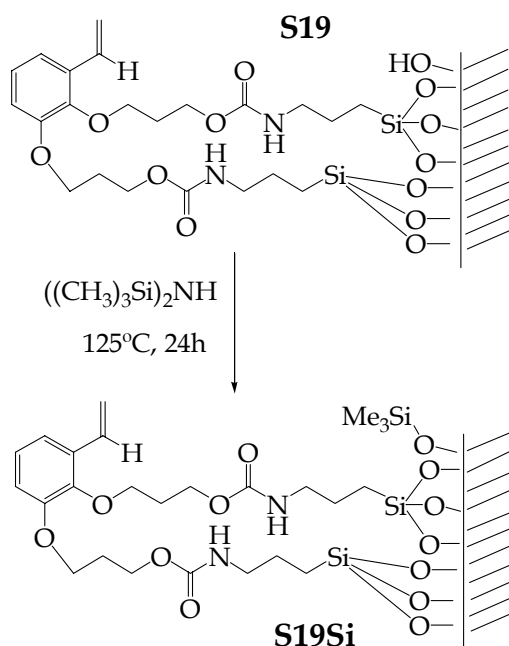
AE: trobat C 12.03%; H 2.83%, N 0.38%, Si 33.8%.

IR ν (cm^{-1}) (ATR): 3418, 2983, 1698, 1538, 1079, 958, 798.

^{29}Si CP-MAS NMR δ (ppm): -57.2, -64.5, -101.2, -109.2.

BET: superfície específica: 766 m^2/g ; **diàmetre de porus:** 20-110 Å; **volum de porus:** 0.755 cm^3/g .

Preparació de S19Si.



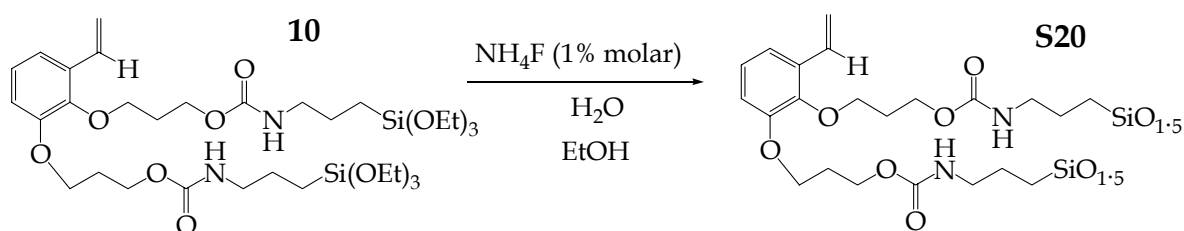
Es prepara una suspensió de **S19** (157.2 mg) en 10 ml de *N,N*-bis(trimetilsilil)amina i s'escalfa a 125°C sota Ar durant 24 hores. Es refreda, es filtra el sòlid i es renta 3 cops amb etanol, 3 amb acetona i 3 amb èter dietílic. S'asseca el sòlid obtingut **S19Si** (155 mg) al buit a 60°C durant una nit. Segons l'anàlisi de nitrogen conté 0.232 mmols lligand/g.

AE: trobat C 13.90%; H 2.65%, N 0.65%.

^{29}Si CP-MAS NMR δ (ppm): 13.0, -64.7, -102.0, -109.7.

BET: superfície específica: 672 m²/g; **diàmetre de porus:** 28-39 Å; **volum de porus:** 0.692 cm³/g.

Preparació de S20.



S'afegeix una solució de NH_4F 0.1M (50 μl , 50 μmol) i aigua (10 μl , 0.56 mmols) en 0.25 ml d'etanol sobre una altra de **10** (372 mg, 0.5 mmols) en 0.25 ml d'etanol. S'agita i es deixa reposar. Al cap d'unes hores ha començat a gelificar. Passats 6 dies es tritura el gel format i es recull en una placa filtrant. Es renta 2 cops amb aigua i 5 cops amb etanol. S'asseca el sòlid obtingut **S20** (231 mg) al buit. Segons l'anàlisi de nitrogen conté 1.906 mmols lligand/g.

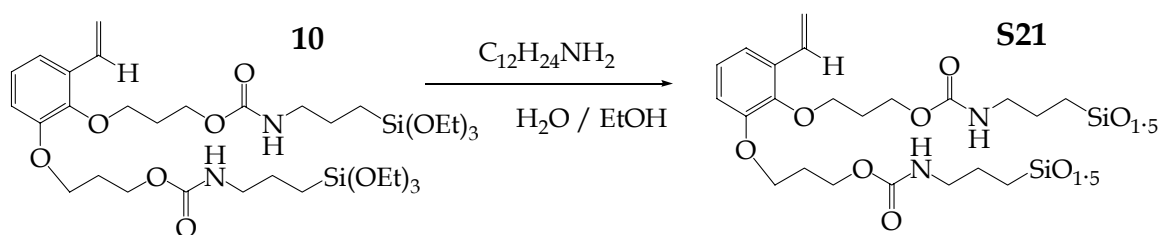
AE: trobat N 5.34%.

IR ν (cm⁻¹) (ATR): 3342, 2937, 2884, 1702, 1577, 1542, 1415, 1461, 1267, 1201, 1136, 1045, 913, 778, 746, 695.

^{13}C CP-MAS NMR δ (ppm): 157.6, 152.5, 145.8, 132.0, 124.0, 117.1, 113.2, 62.6, 44.3, 29.8, 24.3, 18.8, 10.8.

BET: superfície específica: 7.5 m²/g; **diàmetre de porus:** 60-400 Å; **volum de porus:** 0.015 cm³/g.

Preparació de S21.



Es dissol dodecilamina (41 mg, 0.22 mmols) en 0.3 ml d'etanol, s'afegeix sobre 3 ml d'aigua i s'agita durant al menys 30 minuts. S'hi afegeix **10** (373 mg, 0.5 mmols) dissolt en 0.2 ml d'etanol i després 2 ml més d'aigua. S'agita la mescla a temperatura ambient durant 24 hores. Es filtra el sòlid obtingut i es deixa assecant a l'aire tota la nit. Es tritura bé en un morter, i s'extreu en un Soxhlet amb etanol durant 48 hores. Es recull el sòlid **S21**, es renta diverses vegades amb etanol i s'asseca (197 mg). Segons l'anàlisi de nitrogen conté 1.806 mmols lligand/g.

AE: trobat N 5.06%.

IR ν (cm^{-1}) (ATR): 3354, 3072, 2933, 1711, 1538, 1464, 1260, 1201, 1103, 1066, 953, 776, 691.

^{29}Si CP-MAS NMR δ (ppm): -45.3, -54.4, -67.2.

BET: superfície específica: <1 m²/g; **diàmetre de porus:** 18-200 Å; **volum de porus:** 0.003 cm³/g.

7.14.- Introducció del metall en els materials.

Preparació de C1b.

S'afegeixen 12 ml de diclorometà anh. sobre el material **S1***, (743 mg, 0.168 mmols lligand/g, 0.0125 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 1^a generació **3b** (121 mg, 0.150 mmols, 1.2 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 12 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C1b** (691 mg).

AE: trobat C 10.72%, H 1.87%, N 0.50%, Si 26.6%, Ru 0.90%.

* Es va utilitzar un lot diferent de **S1** que el descrit al capítol 4.

Preparació de C2b.

S'afegeixen 5 ml de diclorometà anh. sobre el material **S2** (170.2 mg, 0.164 mmols lligand /g, 0.0279 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 1^a generació **3b** (28.0 mg, 0.034 mmols, 1.2 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 5 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C2b** (156.4 mg).

AE: trobat C 10.48%, H 2.24%, N 0.27%, Si 36.27%, Ru 1.44%.

Preparació de C3b.

S'afegeixen 20 ml de diclorometà anh. sobre el material **S3** (195 mg, 1.21 mmols lligand /g, 0.161 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 1^a generació **3b** (153 mg, 0.186 mmols, 1.2 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades primer amb diclorometà anh. i després amb èter dietílic anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C3b** (155 mg).

AE: trobat C 27.55%, H 3.92%, N 1.94%, Si 23.1, Ru 0.37%.

Preparació de C8b.

S'afegeixen 20 ml de diclorometà anh. sobre el material **S8** (760 mg, 0.407 mmols lligand /g, 0.309 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 1^a generació **3b** (309 mg, 0.375 mmols, 1.2 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 5 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C8b** (818 mg).

AE: trobat C 10.86%, H 1.86%, N 0.58%, Si 34.4%, Ru 1.17%.

Preparació de C10b.

S'afegeixen 20 ml de diclorometà anh. sobre el material **S10** (120.9 mg, 1.56 mmols lligand /g, 0.189 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 1^a generació

3b (172.8 mg, 0.210 mmols, 1.1 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 5 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C10b** (94.1 mg).

AE: trobat C 25.35%, H 3.48%, N 2.39%, Si 29.3%, Ru 0.54%.

Preparació de C1.

S'afegeixen 7.5 ml de diclorometà anh. sobre el material **S1** (386 mg, 0.271 mmols lligand /g, 0.105 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (87.7 mg, 0.103 mmols, 0.98 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 7.5 ml de diclorometà anhidre fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C1** (366.9 mg).

AE: trobat C 10.26%, H 1.62%, N 0.63%, Si 34.5%, Ru 0.84%.

Preparació de C2.

S'afegeixen 4.5 ml de diclorometà anh. sobre el material **S2** (126.5 mg, 0.164 mmols lligand /g, 0.0207 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (17.9 mg, 0.0211 mmols, 1.02 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 5 ml de diclorometà anhidre fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C2** (116.8 mg).

AE: trobat C 9.78%, H 1.82%, N 0.52%, Ru 1.19%.

Preparació de C4.

S'afegeixen 15 ml de diclorometà anh. sobre el material **S4** (298.1 mg, 0.485 mmols lligand /g, 0.145 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (128.4 mg, 0.151 mmols, 1.05 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 10 ml de diclorometà anhidre fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C4** (292.0 mg).

AE: trobat C 17.80%, N 1.31%, Ru 1.34%.

Preparació de C5.

S'afegeixen 20 ml de diclorometà anh. sobre el material **S5** (500 mg, 0.349 mmols lligand /g, 0.174 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (157.0 mg, 0.185 mmols, 1.06 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 10 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C5** (491 mg).

AE: trobat C 14.66%, H 2.13%, N 0.87, Ru 1.41%.

Preparació de C6.

S'afegeixen 20 ml de diclorometà anh. sobre el material **S6** (350.1 mg, 0.557 mmols lligand /g, 0.195 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (162.0 mg, 0.185 mmols, 0.95 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 10 ml de diclorometà anhidre fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C6** (381.5 mg).

AE: trobat C 21.73%, H 3.16%, N 1.38%, Ru 2.43%.

Preparació de C6Si.

S'afegeixen 14 ml de diclorometà anh. sobre el material **S6Si** (219.1 mg, 0.603 mmols lligand /g, 0.132 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (110.7 mg, 0.130 mmols, 0.98 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 10 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C6Si** (221.1 mg).

AE: trobat C 21.37%, H 3.31%, N 1.25%, Ru 1.71%.

Preparació de C8.

S'afegeixen 10 ml de diclorometà anh. sobre el material **S8** (351 mg, 0.407 mmols lligand /g, 0.142 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (122 mg, 0.139 mmols, 0.96 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es

renta diverses vegades amb porcions de 10 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **S9** (400 mg).

AE: trobat C 10.98%, H 1.69%, N 1.02%, Si 33.4%, Ru 1.20%.

Preparació de C9.

S'afegeixen 13 ml de diclorometà anh. sobre el material **S9** (305.2 mg, 0.361 mmols lligand /g, 0.1102 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (101.7 mg, 0.1212 mmols, 1.1 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 10 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C9** (291.8 mg).

AE: trobat C 13.78%, H 2.44%, N 1.02%, Ru 1.32%.

Preparació de C9Si.

S'afegeixen 10 ml de diclorometà anh. sobre el material **S9Si** (205.8 mg, 0.421 mmols lligand/g, 0.0866 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (81.2 mg, 0.0956 mmols, 1.1 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 10 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C9Si** (198.3 mg).

AE: trobat C 16.14%, H 3.40%, N 0.74%, Ru 0.42%.

Preparació de C10.

S'afegeixen 14 ml de diclorometà anh. sobre el material **S10** (172.4 mg, 1.55 mmols lligand /g, 0.267 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (111.3 mg, 0.131 mmols, 0.49 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 10 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C10** (163.4 mg).

AE: trobat C 24.13%, H 2.72%, N 2.11%, Ru 0.60%.

Preparació de C11.

S'afegeixen 18 ml de diclorometà anh. sobre el material **S11** (502 mg, 0.325 mmols lligand /g, 0.163 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (145.0 mg, 0.171 mmols, 1.05 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 10 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C11** (500.8 mg).

AE: trobat C 14.70%, H 2.06%, N 0.97%, Ru 1.75%.

Preparació de C13.

S'afegeixen 6.7 ml de diclorometà anh. sobre el material **S13** (323.8 mg, 0.207 mmols lligand /g, 0.067 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (62.4 mg, 0.073 mmols, 1.1 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 7 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C13** (283.7 mg).

AE: trobat Ru 1.20%.

Preparació de C14.

S'afegeixen 7.3 ml de diclorometà anh. sobre el material **S14** (329.8 mg, 0.221 mmols lligand /g, 0.0729 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (65.0 mg, 0.0766 mmols, 1.05 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 7 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C14** (326.8 mg).

AE: trobat Ru 1.29%.

Preparació de C15.

S'afegeixen 7.3 ml de diclorometà anh. sobre el material **S15** (359.6 mg, 0.203 mmols lligand /g, 0.0733 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (69.9 mg, 0.082 mmols, 1.1 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es

renta diverses vegades amb porcions de 7 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C15** (315.9 mg).

AE: trobat Ru 0.68%.

Preparació de C16.

S'afegeixen 6.5 ml de diclorometà anh. sobre el material **S16** (222.9 mg, 0.275 mmols lligand /g, 0.0613 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (57.9 mg, 0.0682 mmols, 1.11 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 6 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C16** (176.7 mg).

AE: trobat C 11.06%, H 2.17%, N 1.40%, Ru 0.36%.

Preparació de C16Si.

S'afegeixen 2.7 ml de diclorometà anh. sobre el material **S16Si** (111.6 mg, 0.243 mmols lligand /g, 0.027 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (24.2 mg, 0.028 mmols, 1.05 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 3 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C16Si** (99.9 mg).

AE: trobat C 11.26%, N 0.92%, Ru 0.036%.

Preparació de C17.

S'afegeixen 11 ml de diclorometà anh. sobre el material **S17** (349.9 mg, 0.265 mmols lligand/g, 0.0927 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (86.5 mg, 0.102 mmols, 1.1 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 10 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C17** (355.9 mg).

AE: trobat C 16.30%, H 2.81%, N 1.47%, Ru 1.36%.

Preparació de C17Si.

S'afegeixen 4.2 ml de diclorometà anh. sobre el material **S17Si** (176.9 mg, 0.238 mmols lligand /g, 0.042 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (37.6 mg, 0.044 mmols, 1.05 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 4 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C17Si** (173.4 mg).

AE: trobat C 16.41%, N 1.07%, Ru 0.89%.

Preparació de C18.

S'afegeixen 10 ml de diclorometà anh. sobre el material **S18** (299.7 mg, 0.332 mmols lligand /g, 0.0995 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (87.5 mg, 0.103 mmols, 1.04 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 5 ml de diclorometà anhidre fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C18** (301.1 mg).

AE: trobat C 15.60%, H 2.46%, N 1.25%, Ru 1.14%.

Preparació de C18Si.

S'afegeixen 3.5 ml de diclorometà anh. sobre el material **S18Si** (90.0 mg, 0.325 mmols lligand /g, 0.0292 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (25.2 mg, 0.0297 mmols, 1.01 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 4 ml de diclorometà anhidre fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C18Si** (79.7 mg).

AE: trobat N 1.40%, Ru 0.50%.

Preparació de C19.

S'afegeixen 6 ml de diclorometà anh. sobre el material **S19** (375 mg, 0.136 mmols lligand /g, 0.051 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (47.6 mg, 0.0561 mmols, 1.1 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 5 ml de diclorometà anhidre fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C19** (321.3 mg).

AE: trobat C 14.97%, N 1.15%, Ru 1.17%.

Preparació de C19Si.

S'afegeixen 2.2 ml de diclorometà anh. sobre el material **S19Si** (84.2 mg, 0.232 mmols lligand /g, 0.0195 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (17.0 mg, 0.020 mmols, 1.02 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 2.5 ml de diclorometà anhidre fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C19Si** (72.2 mg).

AE: trobat N 1.18%, Ru 0.51%.

Preparació de C20.

S'afegeixen 5 ml de diclorometà anh. sobre el material **S20** (99.5 mg, 1.906 mmols lligand /g, 0.190 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (40.9 mg, 0.0482 mmols, 0.25 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i es renta diverses vegades amb porcions de 5 ml de diclorometà anhidre fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C20** (87.9 mg).

AE: trobat Ru 1.82%.

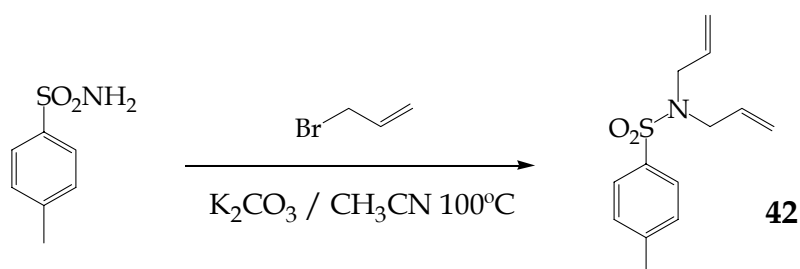
Preparació de C21.

S'afegeixen 4 ml de diclorometà anh. sobre el material **S21** (84.8 mg, 1.806 mmols lligand /g, 0.153 mmols lligand) i el catalitzador de Grubbs de 2^a generació **6a** (32.1 mg, 0.0378 mmols, 0.25 eq.), i s'agita a reflux sota Ar durant 24 h. Es filtra i

es renta diverses vegades amb porcions de 5 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'asseca al buit durant una nit i s'obté **C21** (67.7 mg).

AE: trobat C 43.71%, H 4.96%, N 4.36%, Ru 0.71%.

7.15.- Preparació de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **42**.

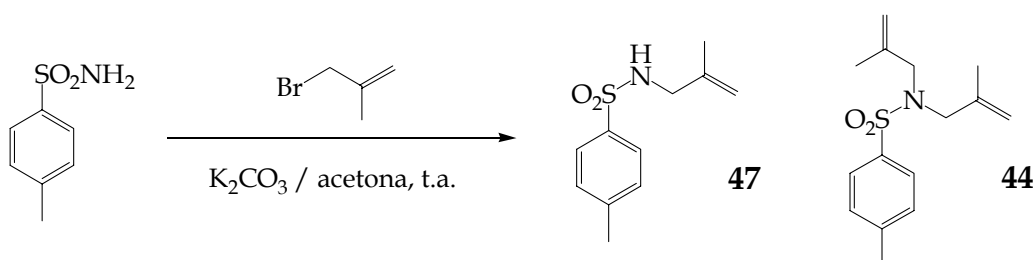


Es dissolen 4-toluensulfonamida 98% (3.17 g, 18.2 mmols) i bromur d'al·lil (6 ml, 1.398 g/ml, 68.6 mmols) en 100 ml d'acetonitril, i s'afegeix K_2CO_3 (11.9 g, 85.4 mmols). S'agita tot dins un reactor a pressió a 100°C durant 24 h. Es filtra i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. S'hi afegeix una mica d'acetonitril i es centrifuga per eliminar petites restes del carbonat potàssic. Es decanta el líquid i se n'evapora el dissolvent. S'obté un líquid grogós, **42**¹⁰¹ (4.47 g, 98%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz) δ (ppm): 7.73 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.32 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz), 5.64 (m, 2H), 5.17 (dd, 4H, $J = 14.9, 2.35$ Hz), 3.83 (d, 4H, $J = 6.2$ Hz), 2.46 (s, 3H).

$\text{IR } \nu$ (cm^{-1}) (ATR): 3081, 2982, 2920, 2862, 1341, 1153, 1090, 925, 814, 761, 659.

7.16.- Preparació de *N,N*-bis-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, **44**, i *N*-2-metilal·lil-4-toluensulfonamida, **47**.



101.- Cerezo, S.; Cortes, J.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Roglans, A. *Tetrahedron* **1998**, 54, 14869.

Es dissol 4-toluensulfonamida 98% (2.01 g, 11.5 mmols) en 40 ml d'acetona. S'afegeixen K_2CO_3 (5.0 g, 36 mmols) i després 3-bromo-2-metilpropè 97% (1.2 ml, 1.339 g/ml, 11.5 mmols) i s'agita tot a temperatura ambient durant 5 dies. Es filtra i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es cromatografia en gel de sílice (Hexà/AcOEt, 4:1), obtenint dos productes diferents, un oli transparent (1.012 g, 63%) que s'identifica com la *N,N*-bis-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida¹⁰², **44**, i un altre oli (0.969 g, 37%), que s'identifica com la *N*-2-metilal·lil-4-toluensulfonamida¹⁰³, **47**.

***N,N*-bis-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, 44:**

1H NMR ($CDCl_3$, 250MHz) δ (ppm): 7.71 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.28 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 4.86 (s, 2H), 4.78 (s, 2H), 3.70 (s, 4H), 2.42 (s, 3H), 1.61 (s, 6H).

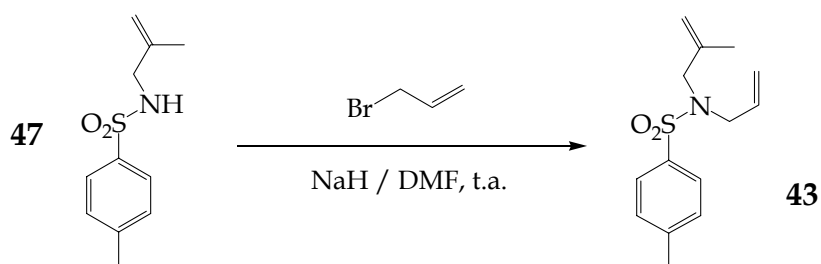
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5MHz) δ (ppm): 142.8, 139.8, 137.1, 129.2, 126.9, 114.2, 52.8, 21.3, 19.7.

IR ν (cm^{-1}) (ATR): 3077, 2973, 2917, 1655, 1598, 1442, 1335, 1156, 1100, 1004, 901, 814, 777, 653.

***N*-2-metilal·lil-4-toluensulfonamida, 47:**

1H NMR ($CDCl_3$, 250MHz) δ (ppm): 7.75 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.30 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 4.85 (s, 1H), 4.82 (s, 1H), 4.69 (t, 1H, J = 6.2 Hz), 3.47 (d, 2H, J = 6.5 Hz), 2.43 (s, 3H), 1.68 (s, 3H).

7.17.- Preparació de *N*-al·lil-*N*-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, 43.



Es dissol *N*-2-metilal·lil-4-toluensulfonamida, **47** (0.992 g, 4.40 mmols) en 60 ml de DMF anh.. S'afegeixen NaH 60% (0.183 g, 4.57 mmols) i bromur d'al·lil 99% (0.58

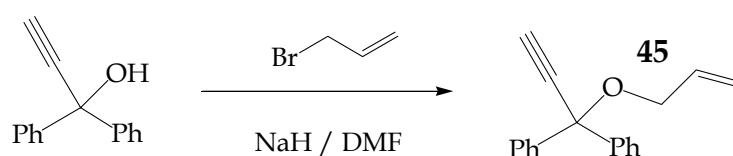
102.- Ackermann, L.; Furstner, A.; Weskamp, T.; Kohl, F.J.; Herrmann, W.A. *Tet. Lett.* **1999**, 40, 4787.

103.- Marsan, C.M.; Giles, P.R. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 8067.

ml, 1.398 g/ml, 6.64 mmols) i s'agita tot a temperatura ambient durant 1 dia. S'afegeix aigua (60 ml) i s'extreu amb èter dietílic (3x60 ml). Els extractes orgànics es renten amb aigua (2x50 ml) i amb NaCl_(aq) (30 ml), i s'assequen (Na₂SO_{4anh}). Se n'evapora el dissolvent al rotavapor i el residu es cromatografia en gel de sílice (Hexà/ AcOEt, 8:1), obtenint **43**¹⁰⁴ (1.008 g, 86%) com un oli transparent.

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.70 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.29 (d, 2H, J = 7.9 Hz), 5.51 (m, 1H) 5.08 (m, 2H), 4.90 (s, 1H), 4.85 (s, 1H), 3.76 (d, 2H, J = 6.7 Hz), 3.70 (s, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.69 (s, 3H).

7.18.- Preparació d'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, **45**.



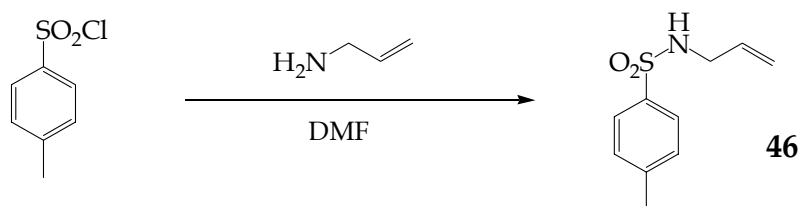
Es prepara una suspensió de NaH 60% (0.198 g, 4.95 mmols) en DMF anh. a 0°C. S'hi afegeix 1,1-difenil-2-propin-1-ol 99% (0.999 g, 4.75 mmols) i immediatament després bromur d'al·lil 99% (1.6 ml, 1.398 g/ml, 18.3 mmols). S'agita a 0°C fins que es deixa de veure bombolleig, i en aquest punt es deixa pujar a temperatura ambient, on s'hi deixa durant una nit. S'afegeix aigua (150 ml) i s'extreu amb èter dietílic (3x100 ml). S'ajunten els extractes orgànics i es renten amb aigua (50 ml) i amb NaCl_(aq). S'assequen (Na₂SO_{4anh}) i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es cromatografia en gel de sílice (Hexà/ AcOEt 19:1), obtenint un oli transparent, **45**¹⁰⁵ (0.992 g, 84%).

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.61 (d, 4H, J = 6.7 Hz), 7.30 (m, 6H), 6.02 (m, 1H), 5.39 (dq, 1H, J = 17.2, 1.8 Hz), 5.19 (dq, 1H, J = 10.4, 1.5 Hz), 4.06 (m, 2H), 2.91 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz) δ (ppm): 142.9, 134.5, 127.9, 127.5, 126.3, 115.9, 83.0, 79.8, 77.3, 65.7.

104.- Yao, Q.; Zhang, Y. J. *Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 74.

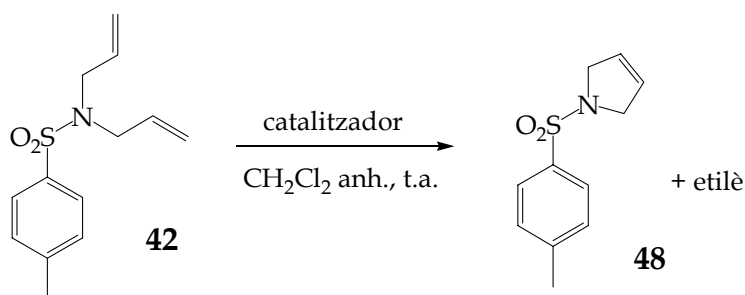
105.- Picquet, M.; Bruneau, C.; Dixneuf, P.H. *Chem. Com.* **1998**, 20, 2249.

7.19.- Preparació de *N*-al·lil-4-toluensulfonamida, **46**.

Es prepara una solució d'al·lilamina (2.0 ml, 0.762 g/ml, 26.7 mmols) en DMF (7 ml), i se n'hi afegeix lentament una altra de 4-toluensulfonamida (2.715 g, 14.2 mmols) en DMF (7 ml). S'agita durant 30 minuts a temperatura ambient i després 5 minuts a 45°C. S'afegeix aigua (60 ml), es filtra el precipitat i es renta amb aigua freda, obtenint la *N*-al·lil-4-toluensulfonamida, **46**, com un sòlid blanc (1.70 g, 57%).

Pf (°C): 61; **Lit**¹⁰⁶: 60-62

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.76 (d, 2H, J = 8.25 Hz), 7.31 (d, 2H, J = 7.75 Hz), 5.70 (m, 1H), 5.16 (d, 1H, J = 19.5 Hz), 5.10 (d, 1H, J = 10.2 Hz), 4.49 (m ample, 1H), 3.59 (t aparent, 2H, J = 6.5 Hz), 2.44 (s, 3H).

7.20.- Assajos dels catalitzadors suportats en la metàtesi intramolecular de **42**.

Assaig de C1b com a catalitzador.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (103 mg, 0.41 mmols) en 8 ml de diclorometà anh. i desgasat sobre el catalitzador **C1b** (151 mg, 0.089 mmols Ru/g, 0.013 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a

106.- Barluenga, J.; Fananás, F.J.; Sanz, R.; Marcos, C.; Ignacio, J.M. *Chem. Commun.* **2005**, 7, 933.

temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 24 h es filtra amb cànula sota N₂ i es renta diverses vegades amb porcions de 5 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48**¹⁰⁷ (68 mg, 15.7 mols **48**/mol **42**, 94% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 3310 ppm de Ru, que corresponen a un 17% de *leaching*.

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.75 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.35 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 5.68 (s, 2H) 4.15 (s, 4H), 2.45 (s, 3H).

IR ν (cm⁻¹) (ATR): 2927, 2853, 1333, 1157, 1097, 810, 662.

Assaig de C2b.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (50.4 mg, 0.201 mmols) en 4 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C2b** (48.9 mg, 0.142 mmols Ru/g, 0.0069 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 17 h es filtra amb cànula sota N₂ i es renta diverses vegades amb porcions de 5 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (40.8 mg, 100% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 1928 ppm de Ru, que corresponen a un 11% de *leaching*.

Assaig de C3b.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (44.8 mg, 0.178 mmols) en 4 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C3b** (100 mg, 0.036 mmols Ru/g, 0.0036 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 16 h es filtra amb cànula sota N₂ i es renta diverses vegades amb porcions de 5 ml de diclorometà

107.- Cerezo, S.; Cortes, J.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Roglans, A. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14869.

anh. fins que els rentats no tenen color. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (38 mg, 31.1 mols **48**/mol **42**, 97% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 1528 ppm de Ru, que corresponen a un 16% de *leaching*.

Assaig de C7b.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (52 mg, 0.21 mmols) en 4 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C7b** (73 mg, 0.090 mmols Ru/g, 0.0066 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 24 hores es posa a reflux, i 24 h més tard es filtra amb cànula sota N₂ i es renta diverses vegades amb porcions de 5 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (41 mg, 0.039 mols **48**/mol **42**, 4% de conversió segons la ¹H-RMN). El producte conté 309 ppm de Ru, que corresponen a un 2.1% de *leaching*.

Assaig de C8b.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (100 mg, 0.40 mmols) en 8 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C8b** (121 mg, 0.115 mmols Ru/g, 0.014 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 20 h es filtra amb cànula sota N₂ i es renta diverses vegades amb porcions de 5 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (85 mg, 23.8 mols **48**/mol **42**, 96% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 7170 ppm de Ru, que corresponen a un 43% de *leaching*.

Assaig de C10b.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (41.9 mg, 0.167 mmols) en 3.5 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C10b** (62.9 mg, 0.053 mmols Ru/g, 0.0033 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 38 h es filtra amb cànula sota N₂ i es renta diverses vegades amb porcions de 5 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (32.9 mg, 6.4 mols **48**/mol **42**, 87% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 995 ppm de Ru, que corresponen a un 9.8% de *leaching*.

Assaig de C12b.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (50.4 mg, 0.200 mmols) en 4 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C12b** (65.7 mg, 0.101 mmols Ru/g, 0.0066 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 6h, sense haver-se detectat l'aparició del producte de la metàtesi, es posa a reflux. 1 dia més tard es filtra amb cànula sota N₂ i es renta diverses vegades amb porcions de 5 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **42**, el producte de partida, segons la ¹H-RMN.

Assaig de C1.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (75.4 mg, 0.300 mmols) en 6 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C1** (125.9 mg, 0.083 mmols Ru/g, 0.0104 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 3 h es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 4 ml de diclorometà anh.

S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (63.7 mg, 22.2 mols **48**/mol **42**, 96% de conversió segons la $^1\text{H-RMN}$). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 2270 ppm de Ru, que corresponen a un 14% de *leaching*.

Assaig de C2.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (49.7 mg, 0.198 mmols) en 4 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C2** (59.0 mg, 0.118 mmols Ru/g, 0.00696 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 4 h es filtra amb cànula sota N_2 i es renta 4 cops amb porcions de 4 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (42.8 mg, 37.3 mols **48**/mol **42**, 97% de conversió segons la $^1\text{H-RMN}$). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 1088 ppm de Ru, que corresponen a un 6.6% de *leaching*.

Assaig de C4.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (100.4 mg, 0.399 mmols) en 8 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C4** (105.1 mg, 0.133 mmols Ru/g, 0.0140 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 5 h es filtra amb cànula sota N_2 i es renta 4 cops amb porcions de 8 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (84 mg, 32.7 mols **48**/mol **42**, 97% de conversió segons la $^1\text{H-RMN}$). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 1725 ppm de Ru, que corresponen a un 10% de *leaching*.

Assaig de C5.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (100.2 mg, 0.399 mmols) en 8 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C5** (100.4 mg, 0.139 mmols Ru/g, 0.0140 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 3 h es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 8 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (83 mg, 25.8 mols **48**/mol **42**, 96% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 2116 ppm de Ru, que corresponen a un 12% de *leaching*.

Assaig de C6.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (100.0 mg, 0.398 mmols) en 8 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C6** (58.3 mg, 0.240 mmols Ru/g, 0.0140 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passats 90 minuts es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 8 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (89.1 mg, 17.3 mols **48**/mol **42**, 94% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 1427 ppm de Ru, que corresponen a un 9.0% de *leaching*.

Assaig de C6Si.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (50.0 mg, 0.199 mmols) en 4 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C6Si** (41.3 mg, 0.169 mmols Ru/g, 0.00698 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 6 h es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 4 ml de diclorometà anh.

S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (43.2 mg, 31.8 mols **48**/mol **42**, 97% de conversió segons la $^1\text{H-RMN}$). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 2539 ppm de Ru, que corresponen a un 16% de *leaching*.

Assaig de C8.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (101 mg, 0.40 mmols) en 8 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C8** (116 mg, 0.119 mmols Ru/g, 0.014 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 8 h es filtra amb cànula sota N_2 i es renta diverses vegades amb porcions de 5 ml de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (95 mg, 65.2 mols **48**/mol **42**, >98% de conversió segons la $^1\text{H-RMN}$). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 5516 ppm de Ru, que corresponen a un 37% de *leaching*.

Assaig de C9.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (740.5 mg, 0.296 mmols) en 6 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C9** (79.9 mg, 0.130 mmols Ru/g, 0.0104 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 4 hores i 20 minuts es filtra amb cànula sota N_2 i es renta 4 cops amb porcions de 6 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (64.8 mg, 100% de conversió segons la $^1\text{H-RMN}$). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 2872 ppm de Ru, que corresponen a un 18% de *leaching*.

Assaig de C9Si.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (25.2 mg, 0.1003 mmols) en 2 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C9Si** (84.6 mg, 0.0413 mmols Ru/g, 0.0035 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passada 1 hora es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 2 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (25.0 mg, 50.5 mols **48**/mol **42**, 98% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 5039 ppm de Ru, que corresponen a un 36% de *leaching*.

Assaig de C10.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (50.9 mg, 0.203 mmols) en 4 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C10** (118.8 mg, 0.0597 mmols Ru/g, 0.00709 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 8 h es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 4 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (42.1 mg, 23.7 mols **48**/mol **42**, 96% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 3147 ppm de Ru, que corresponen a un 18% de *leaching*.

Assaig de C11.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (99.9 mg, 0.397 mmols) en 8 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C11** (80.5 mg, 0.173 mmols Ru/g, 0.0139 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 4 h es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 8 ml de diclorometà anh.

S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (87.8 mg, 154 mols **48**/mol **42**, >98% de conversió segons la $^1\text{H-RMN}$). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 3958 ppm de Ru, que corresponen a un 25% de *leaching*.

Assaig de C13.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (74.8 mg, 0.298 mmols) en 6 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C13** (87.7 mg, 0.119 mmols Ru/g, 0.0104 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 4 hores es filtra amb cànula sota N_2 i es renta 4 cops amb porcions de 6 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (66.7 mg, 27 mols **48**/mol **42**, 96% de conversió segons la $^1\text{H-RMN}$). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 2043 ppm de Ru, que corresponen a un 13% de *leaching*.

Assaig de C14.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (75.1 mg, 0.299 mmols) en 6 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C14** (81.7 mg, 0.128 mmols Ru/g, 0.0105 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 3 hores es filtra amb cànula sota N_2 i es renta 4 cops amb porcions de 6 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (69.8 mg, 25.6 mols **48**/mol **42**, 96% segons la $^1\text{H-RMN}$). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 1704 ppm de Ru, que corresponen a un 11% de *leaching*.

Assaig de C15.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (49.9 mg, 0.199 mmols) en 4 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C15** (104.0 mg, 0.067

mmols Ru/g, 0.0070 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 3 hores es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 4 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (42.0 mg, 74.1 mols **48**/mol **42**, >98% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 3290 ppm de Ru, que corresponen a un 20% de *leaching*.

Assaig de C16.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (15.0 mg, 0.060 mmols) en 1.2 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C16** (57.8 mg, 0.0361 mmols Ru/g, 0.0021 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 24 hores es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 1.2 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (17.6 mg, 74.1 mols **48**/mol **42**, 95% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

Assaig de C17.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (75.4 mg, 0.300 mmols) en 6 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C17** (77.7 mg, 0.135 mmols Ru/g, 0.0105 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passats 45 minuts es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 6 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (63.8 mg, 85.7 mols **48**/mol **42**, >98% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 3365 ppm de Ru, que corresponen a un 20% de *leaching*.

Assaig de C17Si.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (40.0 mg, 0.159 mmols) en 3.2 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C17Si** (62.6 mg, 0.089 mmols Ru/g, 5.57 µmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passats 40 minuts es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 3.2 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (35.6 mg, 130 mols **48**/mol **42**, >98% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 4614 ppm de Ru, que corresponen a un 29% de *leaching*.

Assaig de C18.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (100.2 mg, 0.399 mmols) en 8 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C18** (123.2 mg, 0.113 mmols Ru/g, 0.0139 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 2.5 h es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 8 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (88.8 mg, 105.8 mols **48**/mol **42**, >98% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 4973 ppm de Ru, que corresponen a un 31% de *leaching*.

Assaig de C18Si.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (28.3 mg, 0.1126 mmols) en 2.3 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C18Si** (45.7 mg, 0.0494 mmols Ru/g, 2.26 µmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passada 1 hora i 10 minuts es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 2.3 ml de

diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (25.1 mg, 100% de conversió segons la $^1\text{H-RMN}$). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 7414 ppm de Ru, que corresponen a un 81% de *leaching*.

Assaig de C19.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (100.4 mg, 0.399 mmols) en 8 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C19** (120.4 mg, 0.116 mmols Ru/g, 0.0140 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 2 h es filtra amb cànula sota N_2 i es renta 4 cops amb porcions de 8 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (96 mg, 52.8 mols **48**/mol **42**, >98% de conversió segons la $^1\text{H-RMN}$). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 3756 ppm de Ru, que corresponen a un 25% de *leaching*.

Assaig de C19Si.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (22.4 mg, 0.0891 mmols) en 1.8 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C19Si** (35.6 mg, 0.0500 mmols Ru/g, 1.78 μmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passada 1 hora i mitja es filtra amb cànula sota N_2 i es renta 4 cops amb porcions de 1.8 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (21.2 mg, 100% de conversió segons la $^1\text{H-RMN}$). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 7479 ppm de Ru, que corresponen a un 88% de *leaching*.

Assaig de C20.

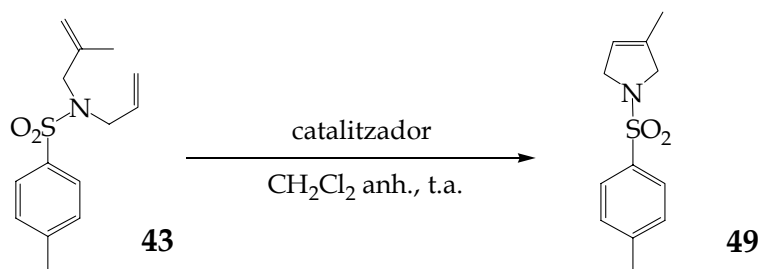
S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (71.8 mg, 0.286 mmols) en 5.75 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C20** (55.7 mg, 0.180

mmols Ru/g, 0.01003 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passats 90 minuts es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 5.75 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (59 mg, 115.9 mols **48**/mol **42**, >98% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 4727 ppm de Ru, que corresponen a un 27% de *leaching*.

Assaig de C21.

S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (16.3 mg, 0.0648 mmols) en 1.3 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C21** (32.1 mg, 0.0705 mmols Ru/g, 0.00226 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passats 80 minuts es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 1.5 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (13.0 mg, 100% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 4079 ppm de Ru, que corresponen a un 23% de *leaching*.

7.21.- Assajos dels catalitzadors suportats en la metàtesi intramolecular de **43**.



Assaig de C5.

S'afegeix una solució de *N*-al·lil-*N*-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida (53.5 mg, 0.202 mmols) en 4.0 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C5** (50.8 mg,

0.139 mmols Ru/g, 7.06 μ ols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 7 hores es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 4.0 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **49**¹⁰⁸ (46.6 mg, 16.1 mols **49**/mol **43**, 94% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.71 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.31 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 5.24 (s ample, 1H), 4.06 (s ample, 2H), 3.97 (d ample, 2H, J = 3.2 Hz), 2.42 (s, 3H), 1.67 (s, 3H).

Assaig de C11.

S'afegeix una solució de N-al·lil-N-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida (79.4 mg, 0.299 mmols) en 6.0 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C11** (60.7 mg, 0.173 mmols Ru/g, 0.0105 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 3 hores es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 6 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **49** (73.4 mg, 57.4 mols **49**/mol **43**, >98% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

Assaig de C14.

S'afegeix una solució de N-al·lil-N-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida (79.6 mg, 0.300 mmols) en 6.0 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C14** (81.9 mg, 0.128 mmols Ru/g, 0.0105 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 5 hores es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 6 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **49**

108.- Audic, N.; Clavier, H.; Mauduit, M.; Guillemin, J-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9248.

(77.2 mg, 27.3 mols **49**/mol **43**, 96% de conversió segons la $^1\text{H-RMN}$). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

Assaig de C17.

S'afegeix una solució de *N*-al·lil-*N*-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida (79.8 mg, 0.301 mmols) en 6.0 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C17** (77.9 mg, 0.135 mmols Ru/g, 0.0105 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 1.5 hores es filtra amb cànula sota N_2 i es renta 4 cops amb porcions de 6 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **49** (70.9 mg, 74.3 mols **49**/mol **43**, >98% de conversió segons la $^1\text{H-RMN}$). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

7.22.- Assajos dels catalitzadors suportats en la metàtesi intramolecular de **44**.



Assaig de C5.

S'afegeix una solució de *N,N*-bis(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida (100.4 mg, 0.359 mmols) en 7.2 ml de toluè anh. sobre el catalitzador **C5** (90.3 mg, 0.139 mmols Ru/g, 0.0126 mmols Ru) en atmosfera inert i es deixa agitant a 80°C , seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 24 h es filtra amb cànula sota N_2 i es renta 4 cops amb porcions de 7 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i

se n'evapora el dissolvent, obtenint **50**¹⁰⁹ (92.5 mg, 7.41 mols **50**/mol **44**, 88% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.72 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.32 (d, 2H, J = 7.9 Hz), 3.97 (s, 4H), 2.43 (s, 3H), 1.54 (s, 6H).

Assaig de C6.

S'afegeix una solució de *N,N*-bis(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida (99.6 mg, 0.356 mmols) en 7 ml de toluè anh. sobre el catalitzador **C6** (52.0 mg, 0.240 mmols Ru/g, 0.0125 mmols Ru) en atmosfera inert i es deixa agitant a 80°C, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 22 h es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 7 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **50** (86.2 mg, 66.7 mols **50**/mol **44**, >98% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

Assaig de C11.

S'afegeix una solució de *N,N*-bis(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida (75.3 mg, 0.269 mmols) en 6 ml de toluè anh. sobre el catalitzador **C11** (54.5 mg, 0.173 mmols Ru/g, 9.43 μmols Ru) en atmosfera inert i s'agita a 80°C durant 24 h, es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 6 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **50** (48.7 mg, 3.50 mols **50**/mol **44**, 78% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

109.- Ackermann, L.; Furstner, A.; Weskamp, T.; Kohl, F.J.; Herrmann, W.A. *Tet. Lett.* **1999**, *40*, 4787.

Assaig de C14.

S'afegeix una solució de *N,N*-bis(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida (50.1 mg, 0.179 mmols) en 4 ml de toluè anh. sobre el catalitzador **C14** (49.0 mg, 0.128 mmols Ru/g, 6.27 µmols Ru) en atmosfera inert i s'agita a 80°C durant 24 h, es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 4 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint el que majoritàriament és producte de partida (49.3 mg, 0.088 mols **50**/mol **44**, 8% de conversió segons la ¹H-RMN).

Assaig de C17.

S'afegeix una solució de *N,N*-bis(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida (75.4 mg, 0.270 mmols) en 6 ml de toluè anh. sobre el catalitzador **C17** (69.9 mg, 0.135 mmols Ru/g, 9.44 µmols Ru) en atmosfera inert i s'agita a 80°C durant 24 h, es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 6 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **50** (63.4 mg, 2.86 mols **50**/mol **44**, 74% de conversió segons la ¹H-RMN).

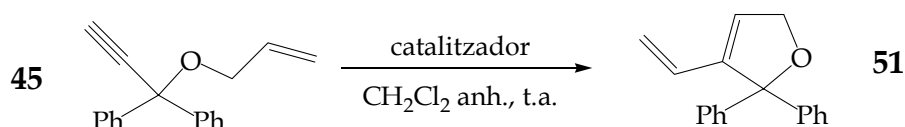
Assaig de C18.

S'afegeix una solució de *N,N*-bis(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida (51.3 mg, 0.184 mmols) en 3.7 ml de toluè anh. sobre el catalitzador **C18** (56.9 mg, 0.113 mmols Ru/g, 6.43 µmols Ru) en atmosfera inert i s'agita a 80° C durant 24 h, es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 3.7 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint una mescla on el producte de partida és majoritari (55.8 mg, 0.35 mols **50**/mol **44**, 26% de conversió segons la ¹H-RMN).

Assaig de C19.

S'afegeix una solució de *N,N*-bis(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida (74.4 mg, 0.266 mmols) en 5.5 ml de toluè anh. sobre el catalitzador **C19** (80.5 mg, 0.116 mmols Ru/g, 9.34 μ mol Ru) en atmosfera inert i s'agita a 80°C durant 24 h, es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 5.5 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **50** (73.5 mg, 3.31 mols **50**/mol **44**, 77% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

7.23.- Assajos dels catalitzadors suportats en la metàtesi intramolecular de **45**.



Assaig de C5.

S'afegeix una solució d'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí (76.0 mg, 0.306 mmols) en 6.0 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C5** (76.9 mg, 0.139 mmols Ru/g, 0.0107 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 4 hores i mitja es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 6 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **51**¹¹⁰ (73.2 mg, 81.2 mols **51**/mol **45**, >98% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 7.38-7.28 (m, 10H), 6.25 (dd, 1H, J = 17.5, 11.0 Hz), 6.21 (s ample, 1H), 5.33 (d, 1H, J = 17.7 Hz), 5.12 (d, 1H, J = 11.2 Hz), 4.80 (s ample, 2H).

110.- Picquet, M.; Bruneau, C.; Dixneuf, P.H. *Chem. Com.* **1998**, 20, 2249.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 62.5MHz) δ (ppm): 144.1, 143.8, 130.2, 128.3, 128.3, 127.9, 125.4, 118.0, 95.0, 73.6.

Assaig de C6.

S'afegeix una solució d'1-al liloxi-1,1-difenil-2-propí (75.9 mg, 0.306 mmols) en 6.0 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C6** (44.6 mg, 0.240 mmols Ru/g, 0.0107 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 3 hores es filtra amb cànula sota N_2 i es renta 4 cops amb porcions de 6 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **51** (73.4 mg, 79.7 mols **51**/mol **45**, >98% de conversió segons la ^1H -RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

Assaig de C6Si.

S'afegeix una solució d'1-al liloxi-1,1-difenil-2-propí (63.8 mg, 0.257 mmols) en 5.1 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C6Si** (53.0 mg, 0.169 mmols Ru/g, 8.96 μmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 2 hores es filtra amb cànula sota N_2 i es renta 4 cops amb porcions de 5 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **51** (64.0 mg, 96.4 mols **51**/mol **45**, >98% de conversió segons la ^1H -RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

Assaig de C11.

S'afegeix una solució d'1-al liloxi-1,1-difenil-2-propí (75.6 mg, 0.304 mmols) en 6 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C11** (61.5 mg, 0.173 mmols Ru/g, 0.0106 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 5 hores es filtra amb cànula sota N_2 i es renta 4 cops amb porcions de 6 ml de diclorometà anh. S'ajunten

tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **51** (80.5 mg, 13.7 mols **51**/mol **45**, 93% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

Assaig de C14.

S'afegeix una solució d'1-al liloxi-1,1-difenil-2-propí (75.0 mg, 0.302 mmols) en 6 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C14** (82.5 mg, 0.128 mmols Ru/g, 0.0106 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 2 hores es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 6 ml de diclorometà anh. S'ajunen tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **51** (73.7 mg, 91.0 mols **51**/mol **45**, >98% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

Assaig de C17.

S'afegeix una solució d'1-al liloxi-1,1-difenil-2-propí (75.6 mg, 0.304 mmols) en 6 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C17** (78.8 mg, 0.135 mmols Ru/g, 0.0106 mmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 1.3 hores es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 6 ml de diclorometà anh. S'ajunen tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **51** (64.6 mg, 103 mols **51**/mol **45**, >98% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

Assaig de C18.

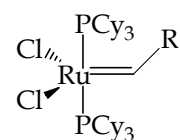
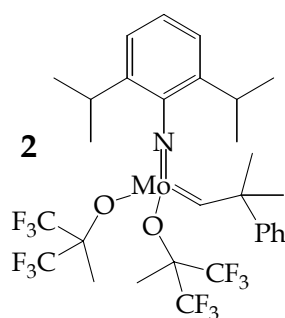
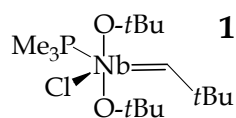
S'afegeix una solució d'1-al liloxi-1,1-difenil-2-propí (60.1 mg, 0.242 mmols) en 4.8 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C18** (75.1 mg, 0.113 mmols Ru/g, 8.49 μmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passada 1 hora i mitja es filtra amb cànula

sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 5 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **51** (59.0 mg, 74.9 mols **51**/mol **45**, >98% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

Assaig de C19.

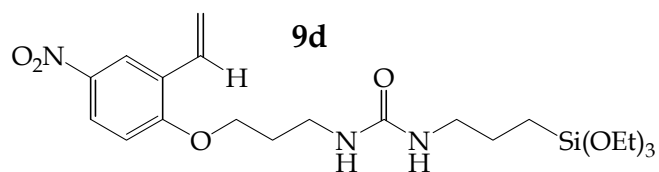
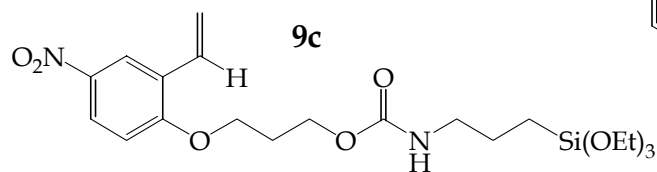
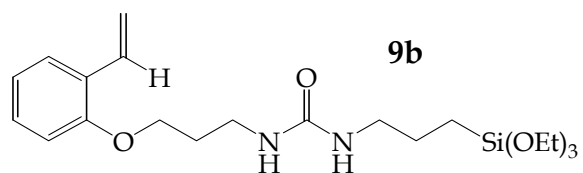
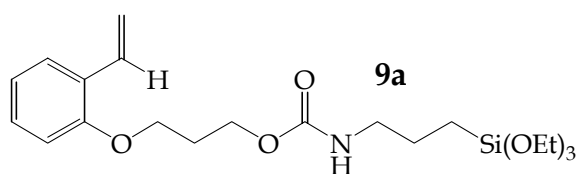
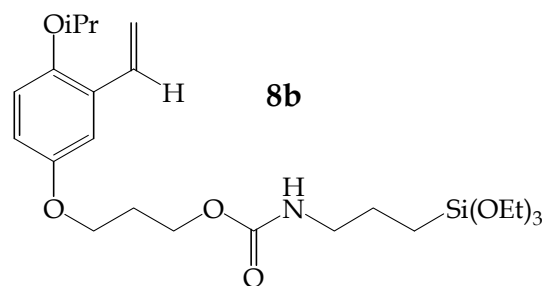
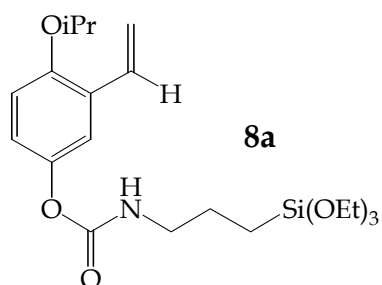
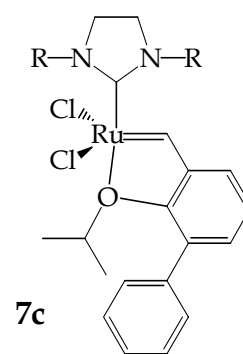
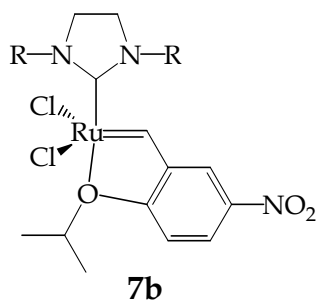
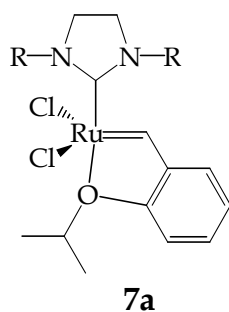
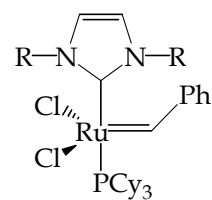
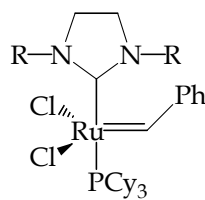
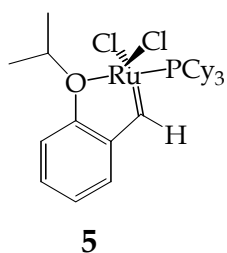
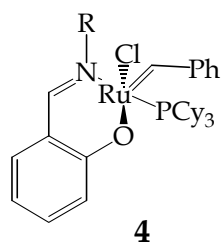
S'afegeix una solució d'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí (63.1 mg, 0.254 mmols) en 5.0 ml de diclorometà anh. sobre el catalitzador **C19** (76.6 mg, 0.116 mmols Ru/g, 8.89 μmols Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passada 1 hora i 5 minuts es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 5 ml de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **51** (65.8 mg, 81.2 mols **51**/mol **45**, 94.3 mols **51**/mol **45**, >98% de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

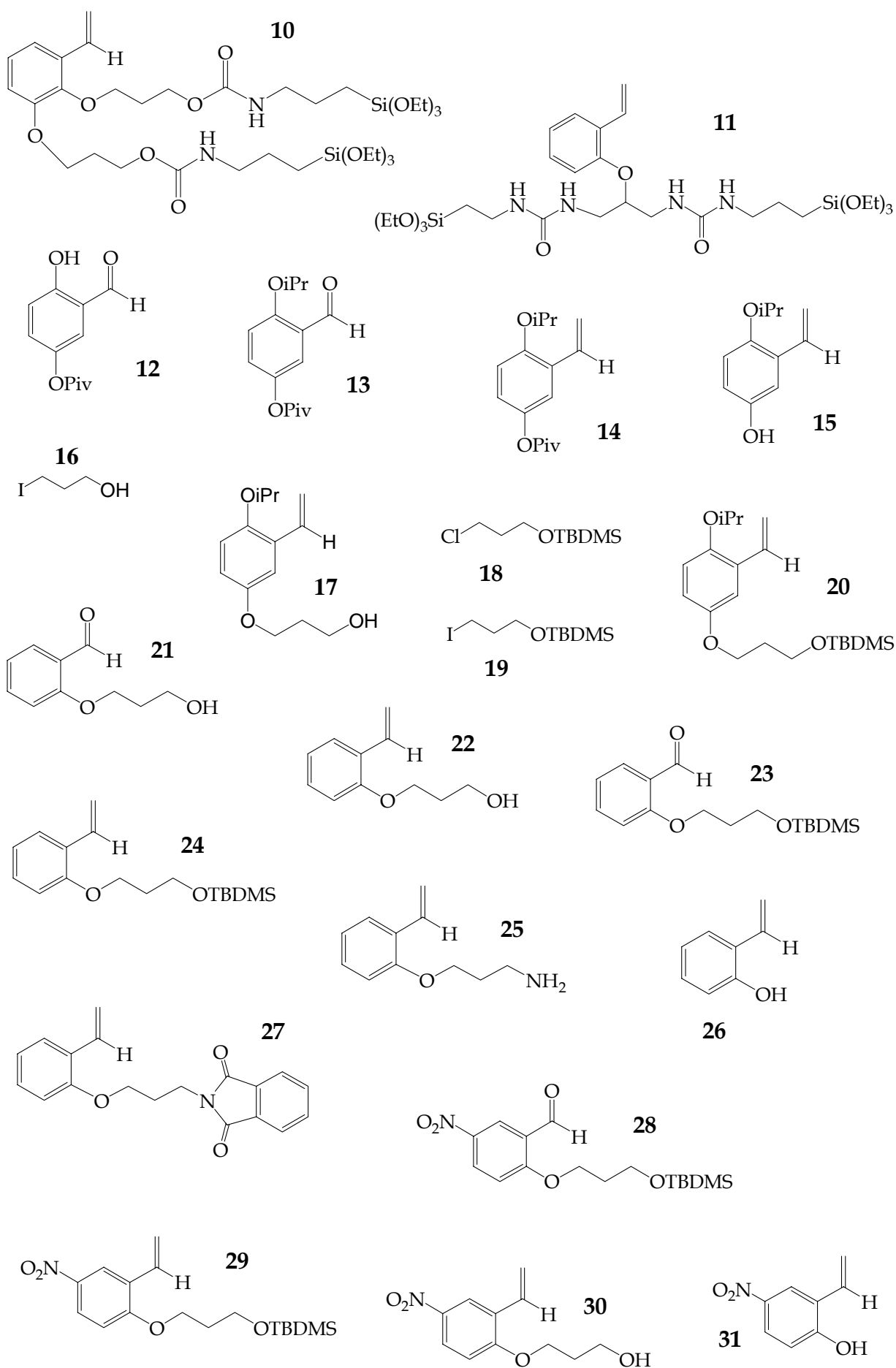
8.- Índice de fórmulas

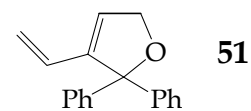
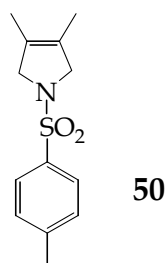
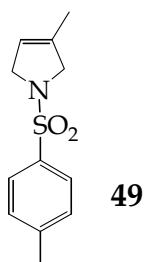
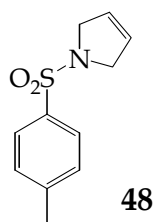
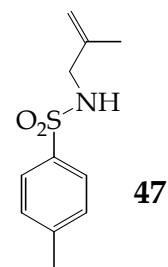
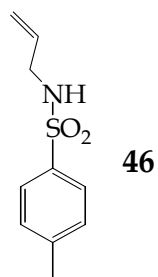
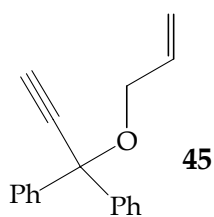
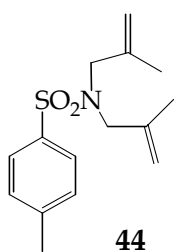
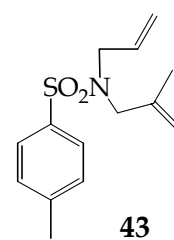
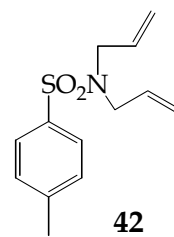
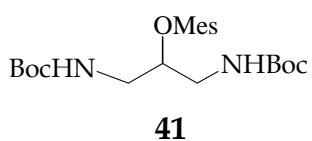
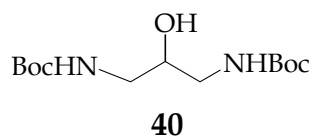
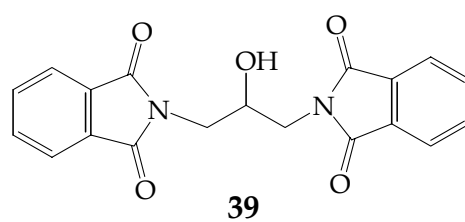
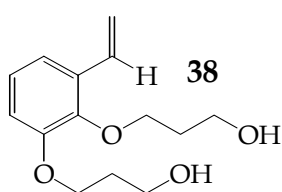
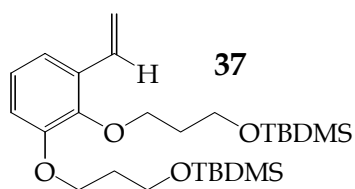
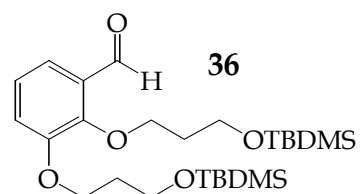
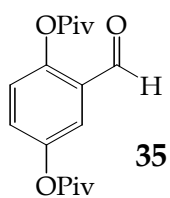
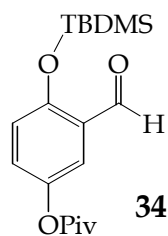
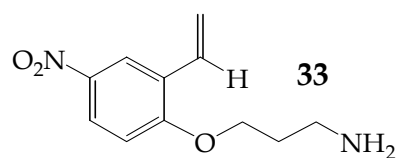
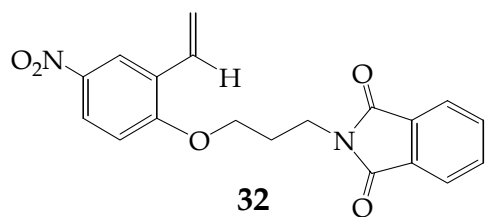


3a R = CH=CPh₂

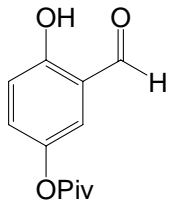
3b R = Ph



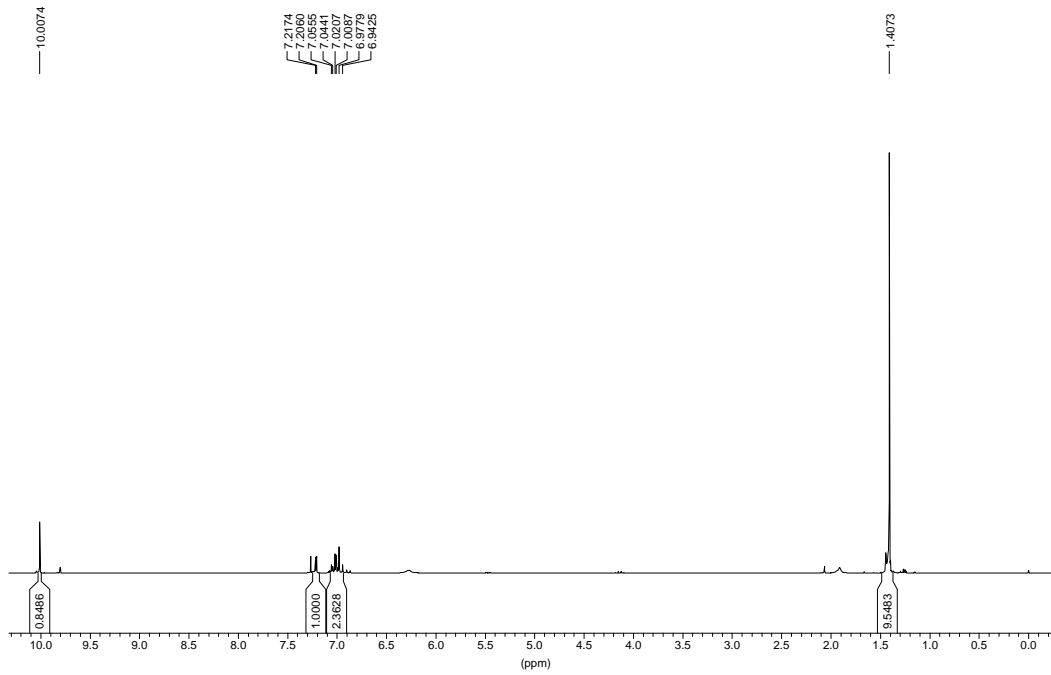
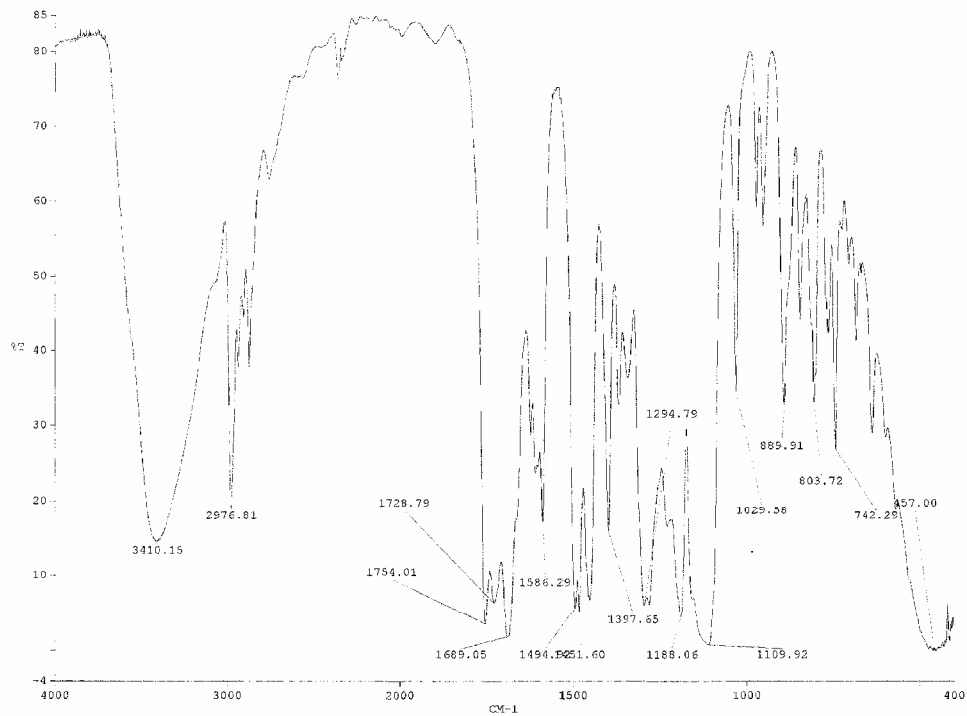


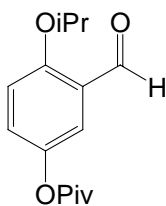


Annex 1: Col·lecció d'espectres



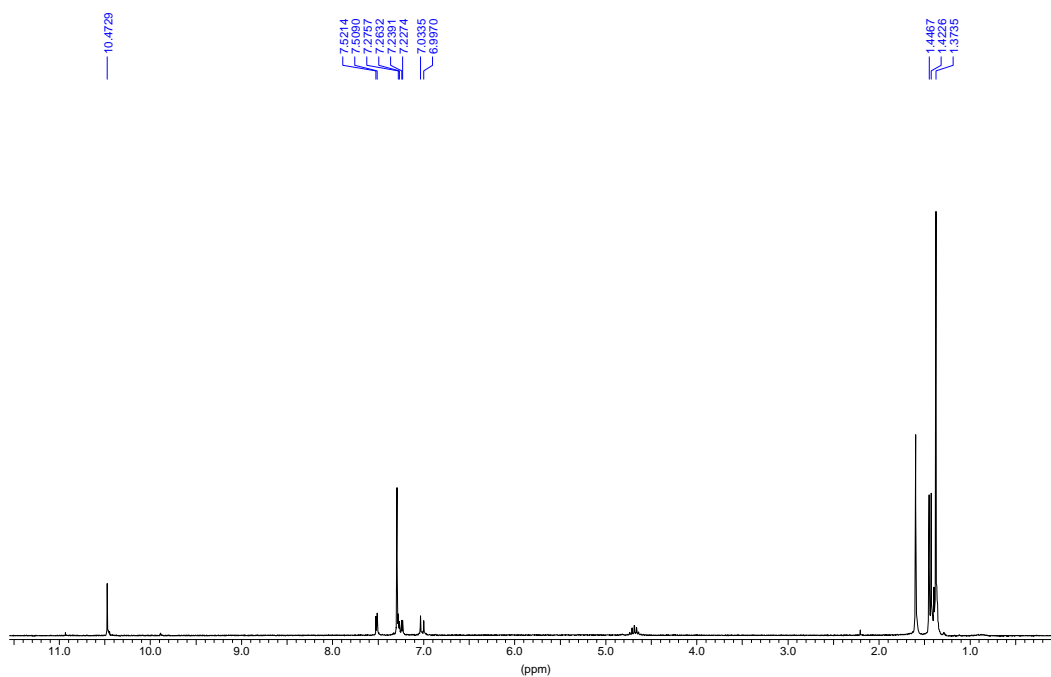
2-hidroxi-5-trimetilacetoxibenzaldehid, 12

 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz)IR ν (cm^{-1}) (Film)

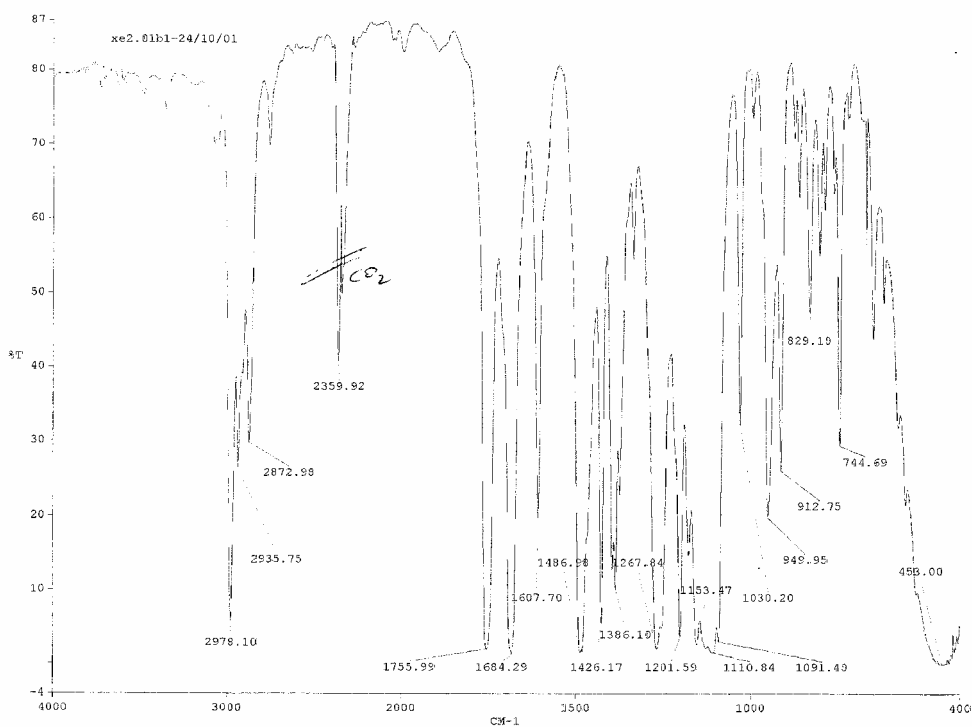


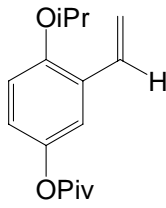
2-isopropoxi-5-trimetilacetoxibenzaldehid, 13

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz)



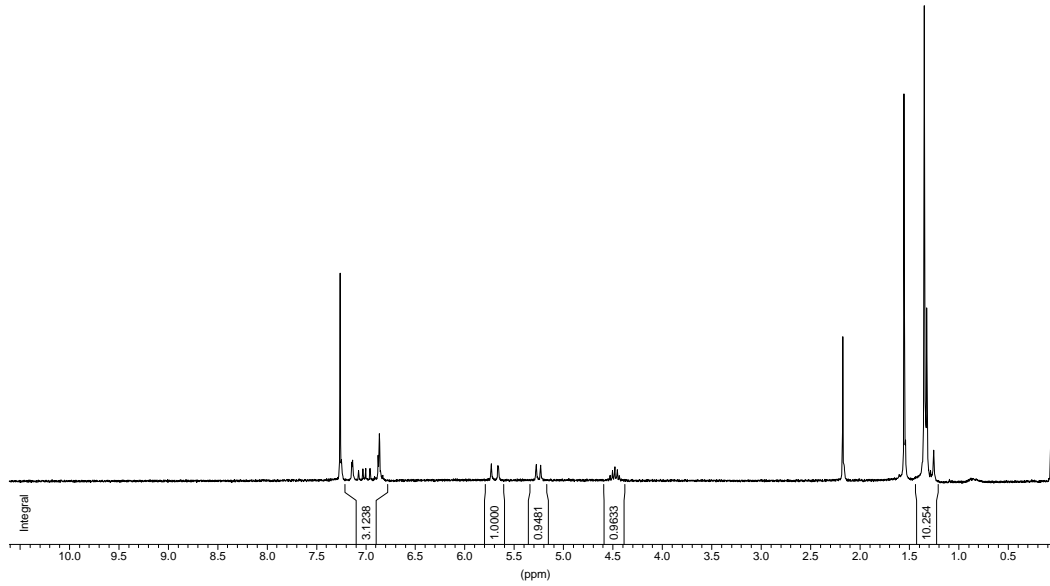
IR ν (cm^{-1}) (Film)

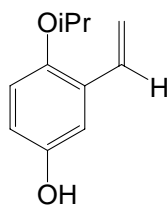




2-isopropoxi-5-trimetilacetoxiestirè, 14

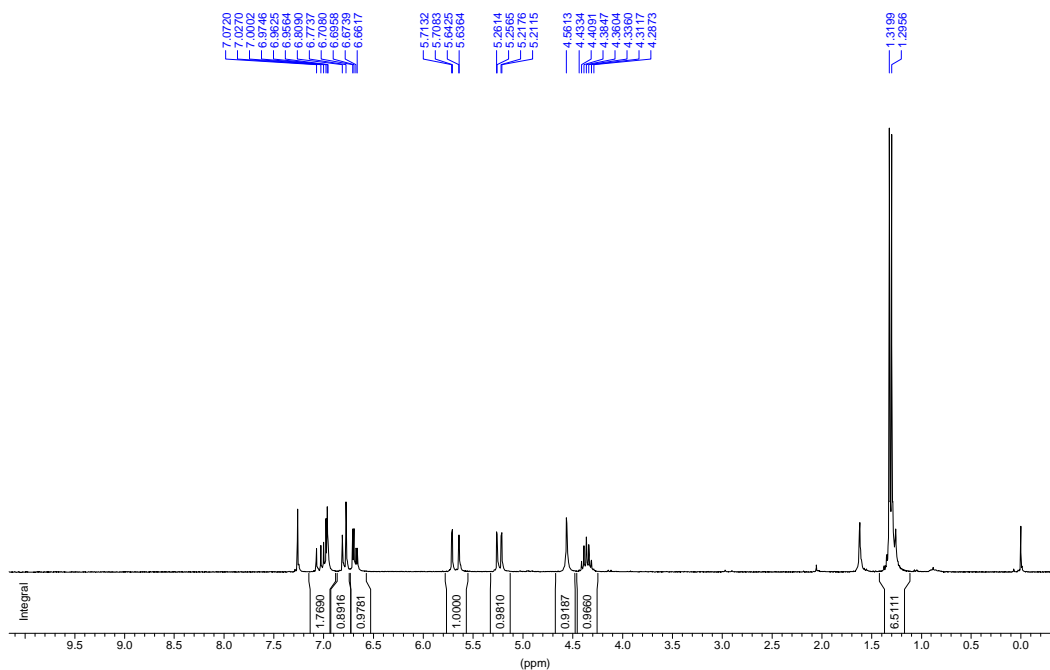
¹H NMR (CDCl₃, 250MHz)



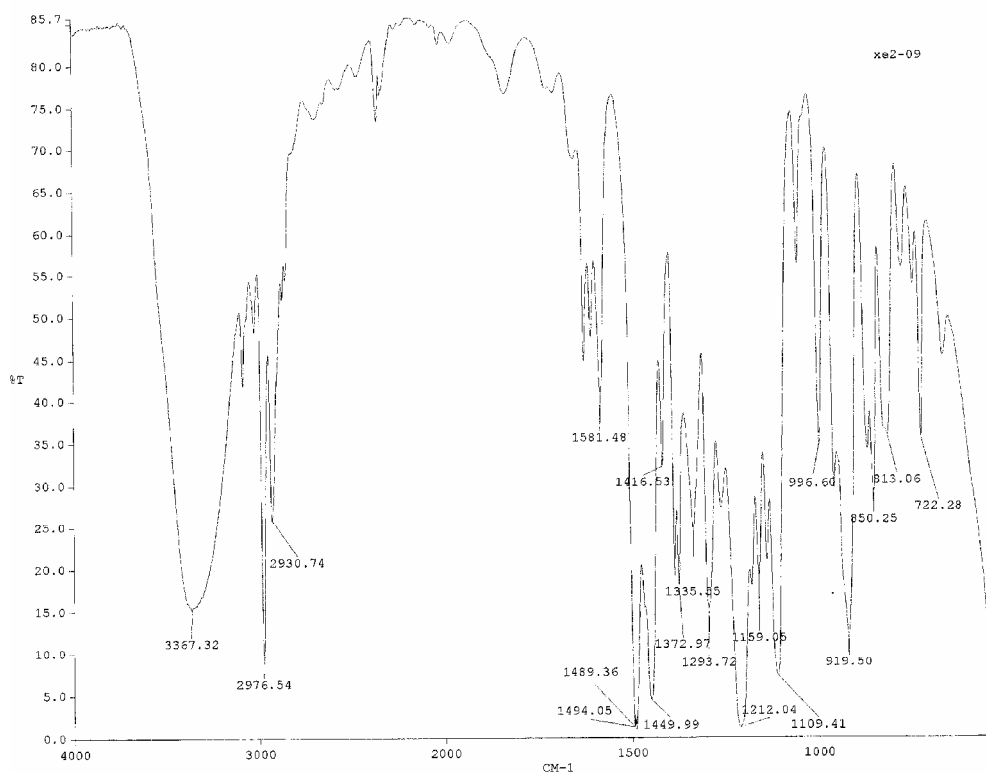


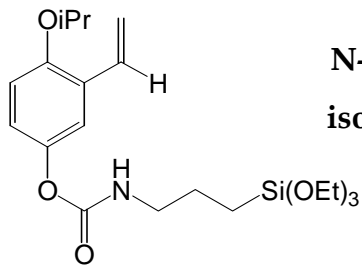
4-isopropoxi-3-vinilfenol, 15

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz)



IR ν (cm⁻¹) (Film)

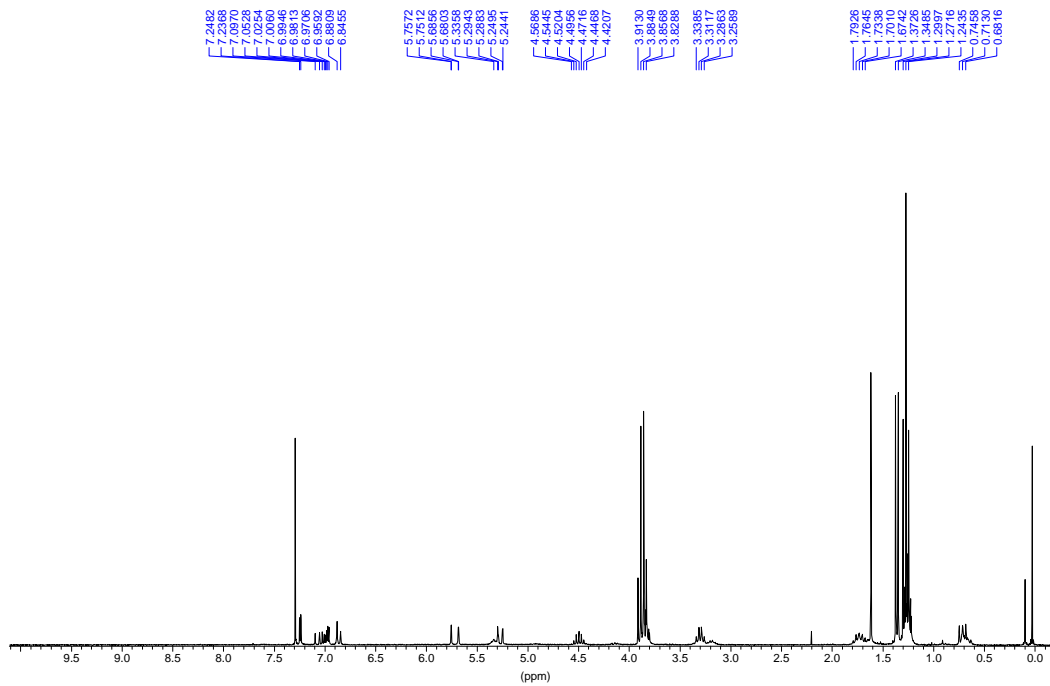




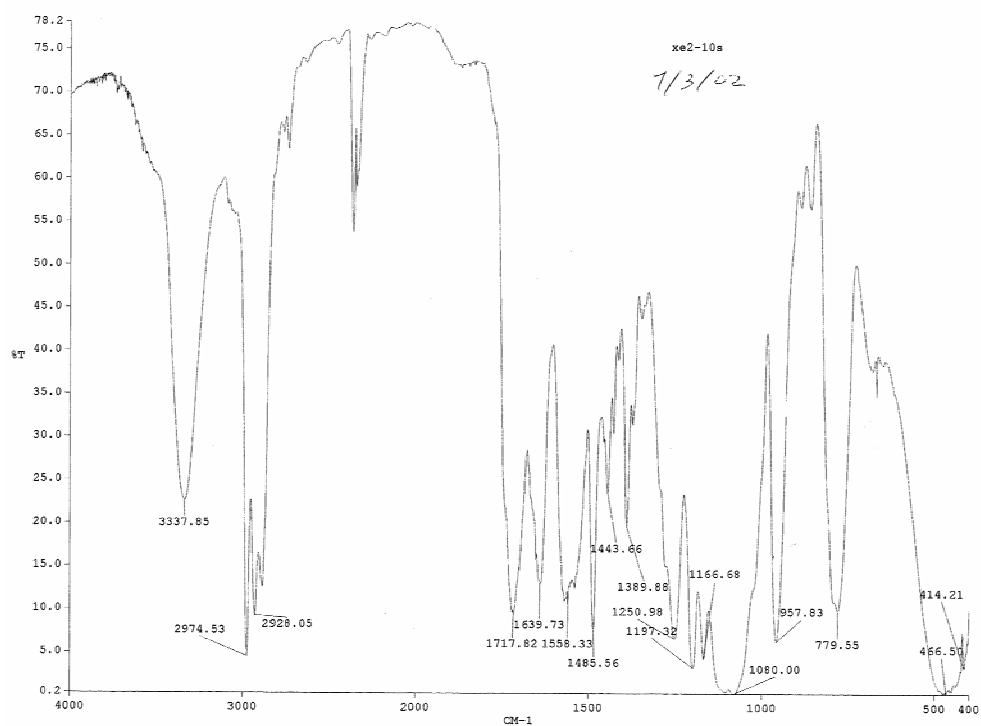
N-(3-trietoxisililpropil)carbamat
isopropoxifenil), 8a

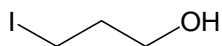
d'O-(3-vinil-4-

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz)



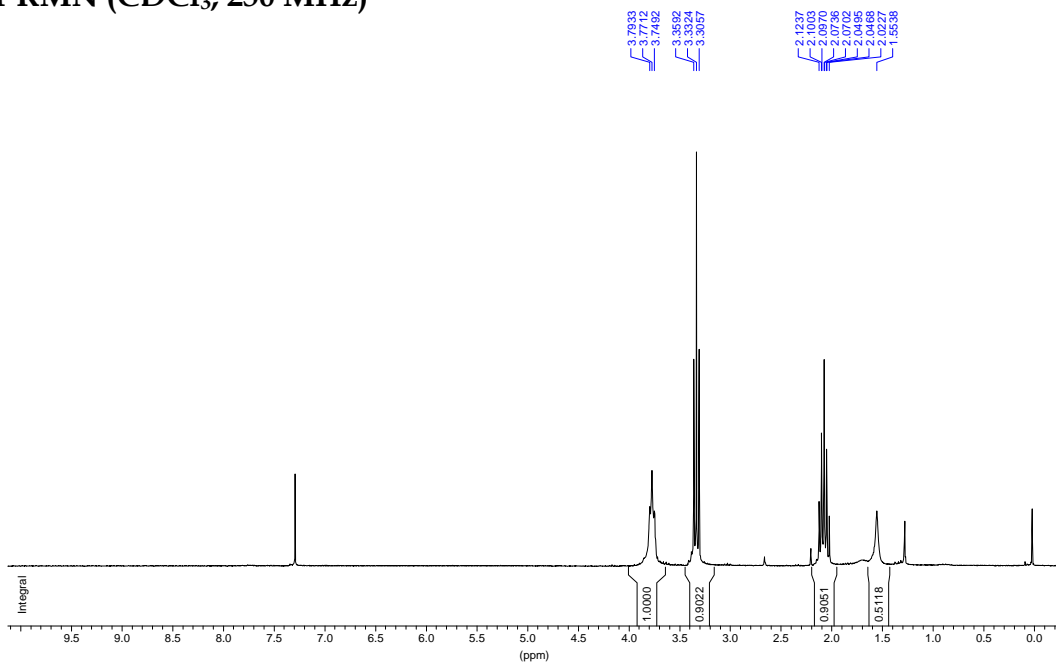
IR ν (cm^{-1}) (Film)



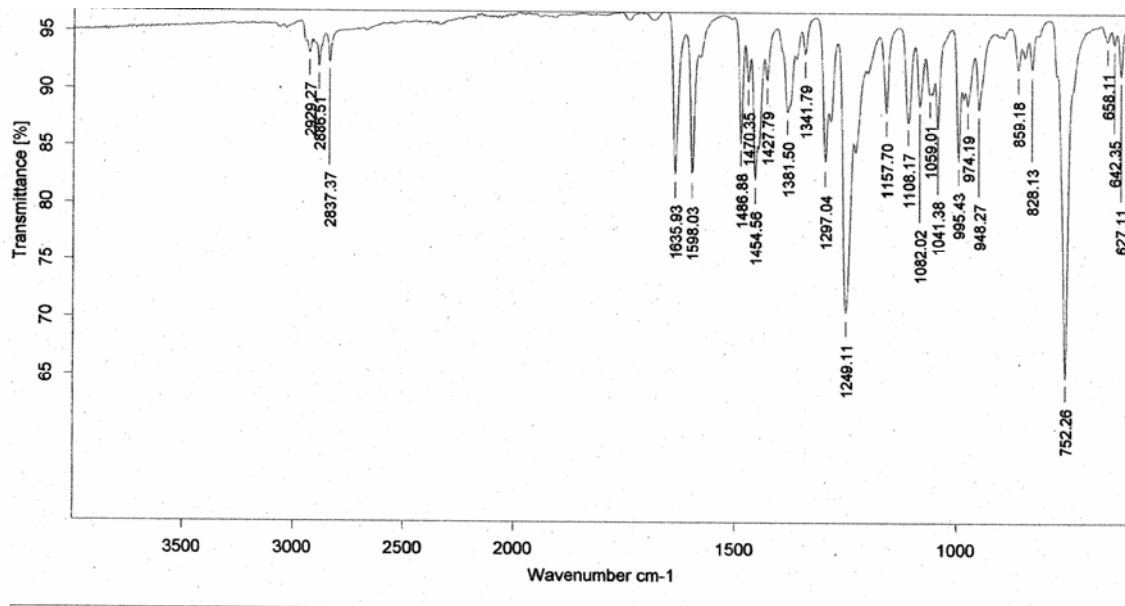


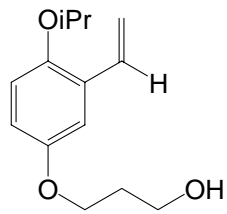
3-iodo-1-propanol, 16

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)

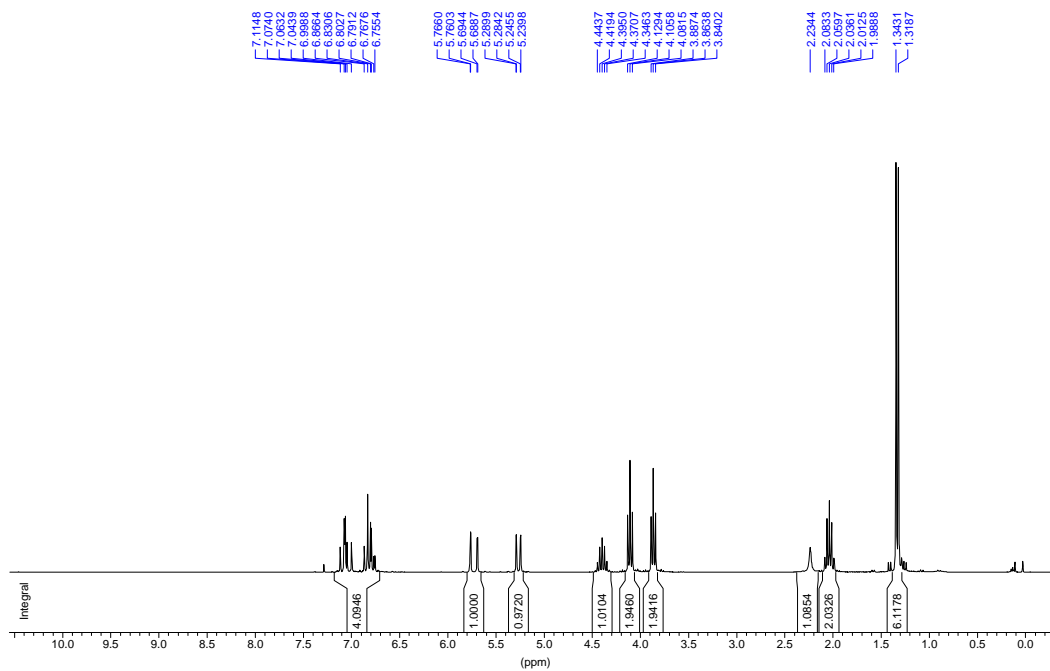
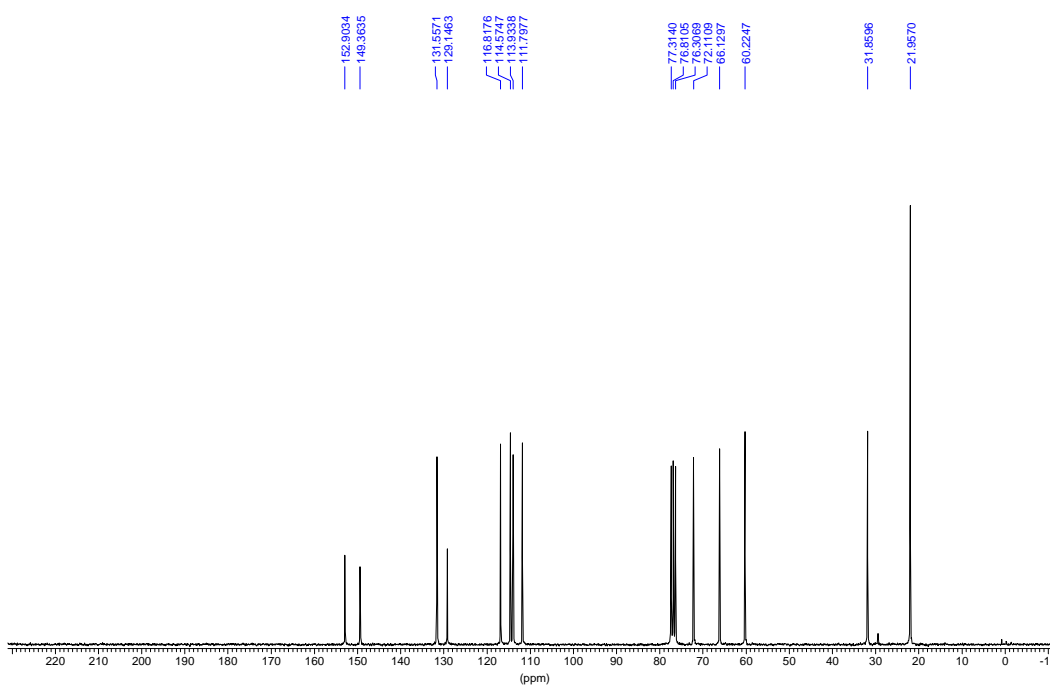


IR ν (cm^{-1}) (ATR)

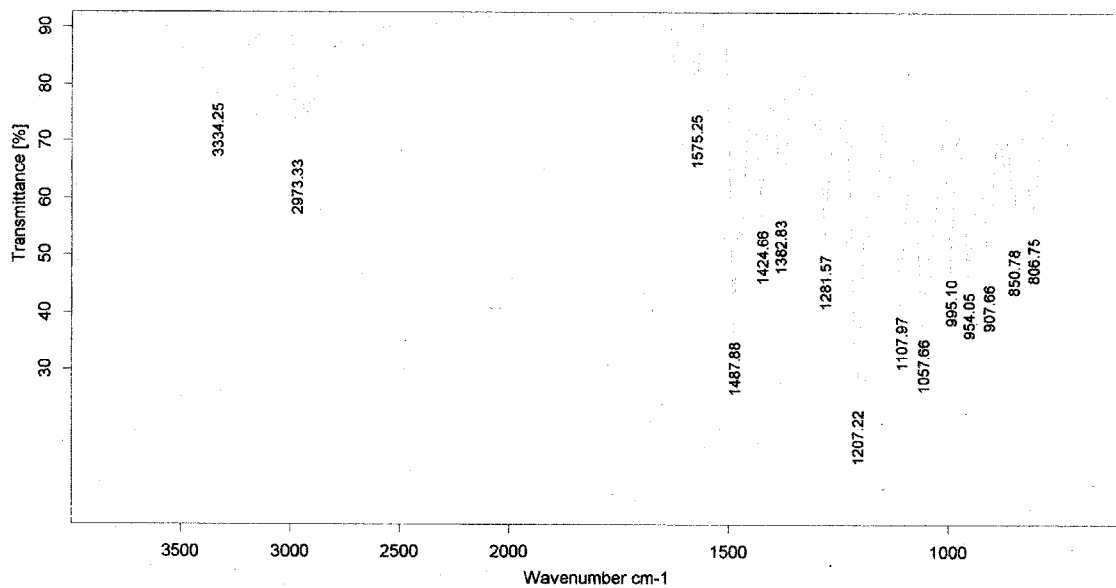




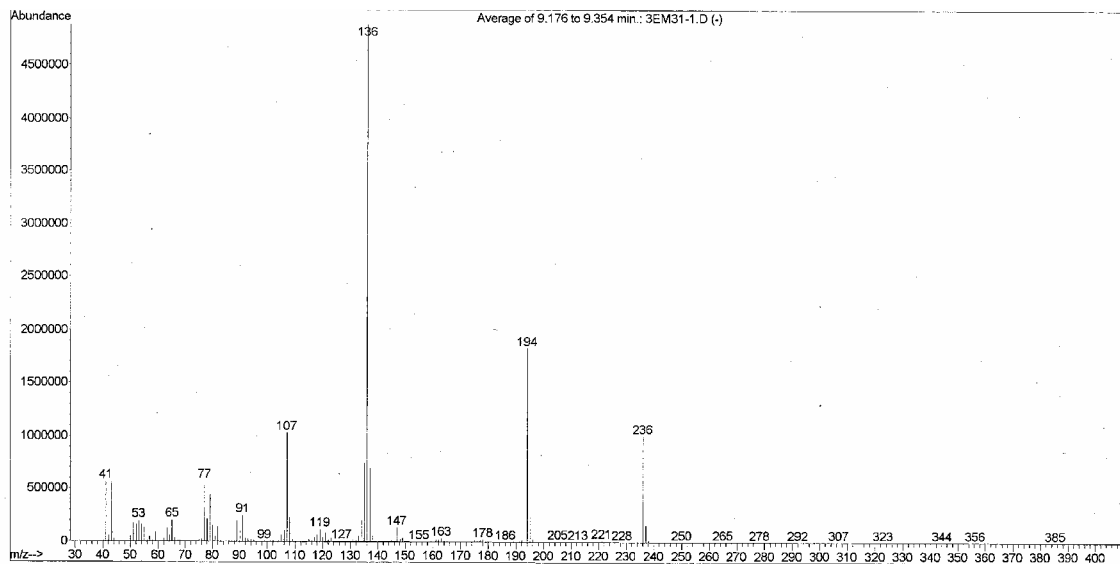
2-isopropoxi-5-(3-hidroxiopoxi)estirè, 17

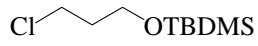
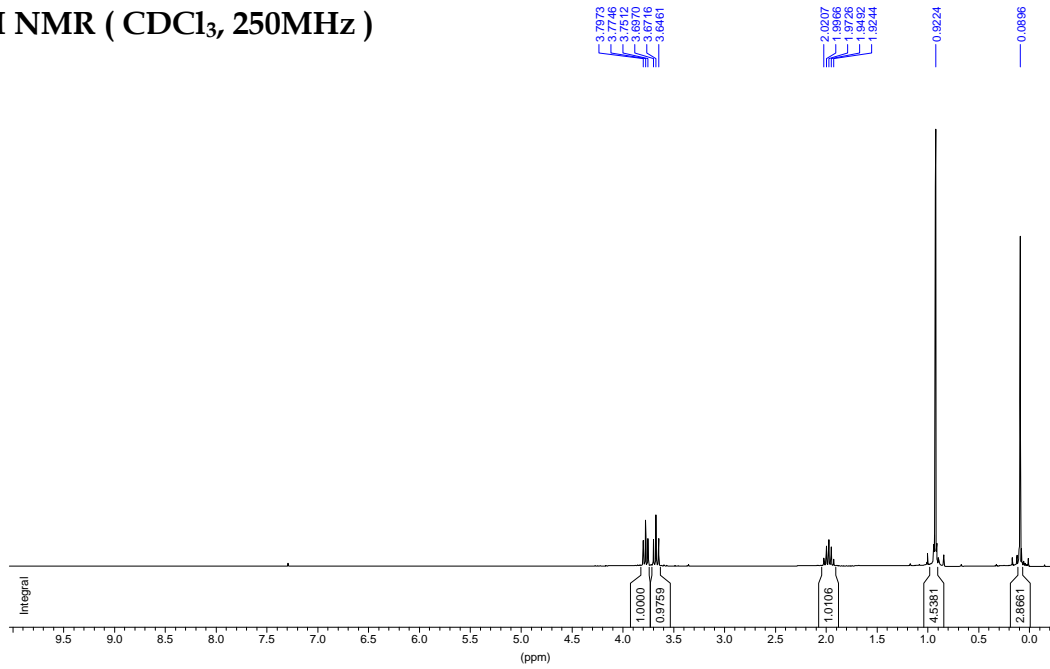
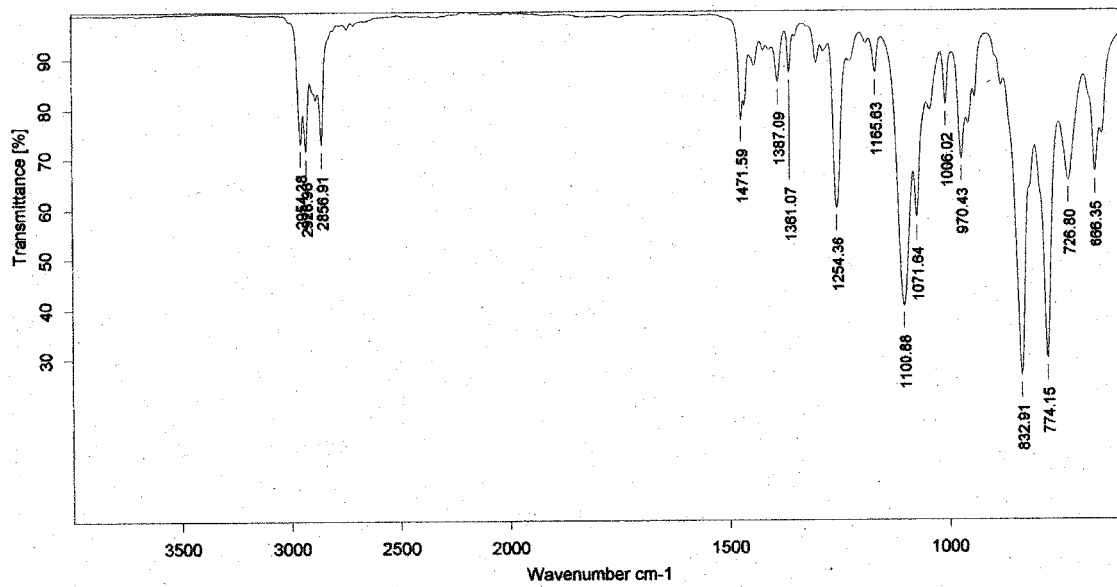
 ^1H NMR (CDCl_3 , 250MHz) ^{13}C NMR (CDCl_3 , 62.5MHz)

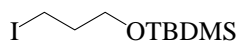
IR v (cm⁻¹) (ATR)



Espectre de masses

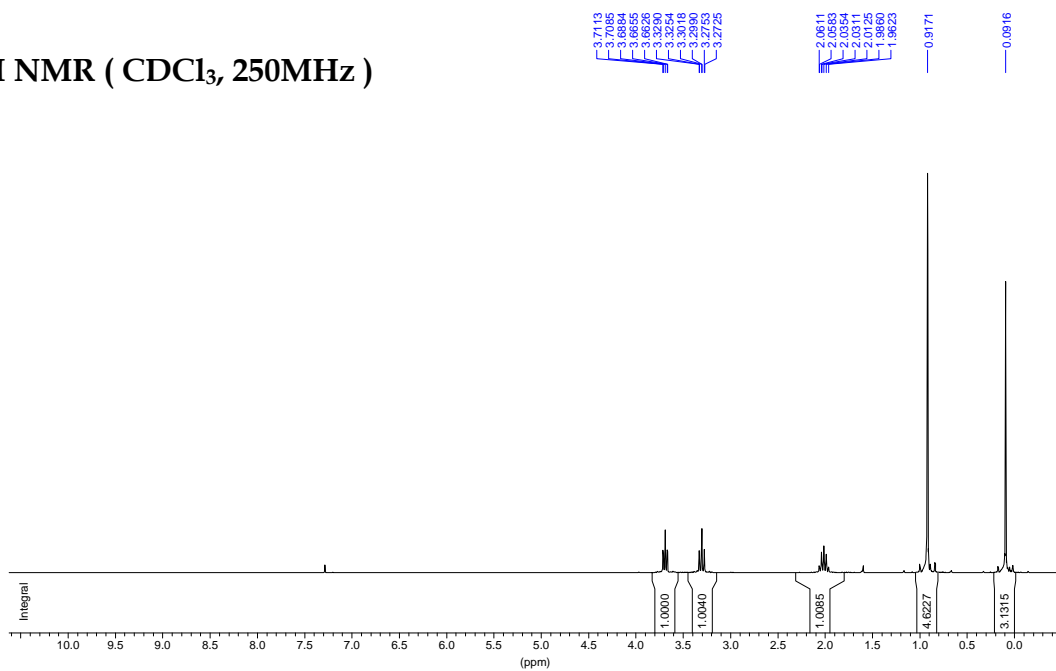


1-(*t*-butildimetilsililoxi)-3-cloropropà, 18 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz)IR ν (cm^{-1}) (ATR)

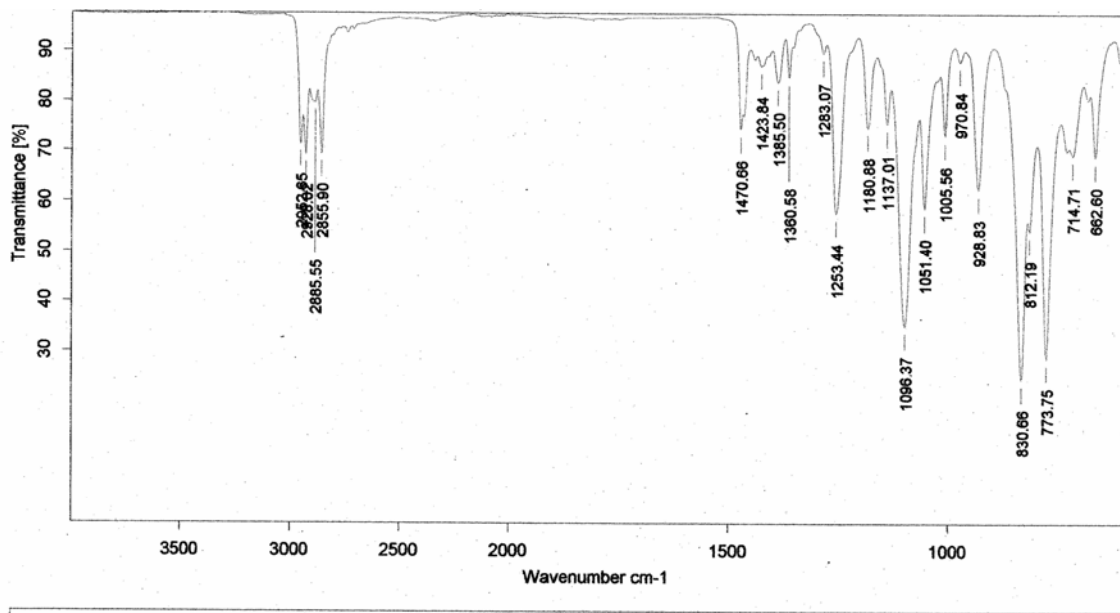


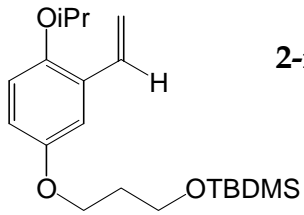
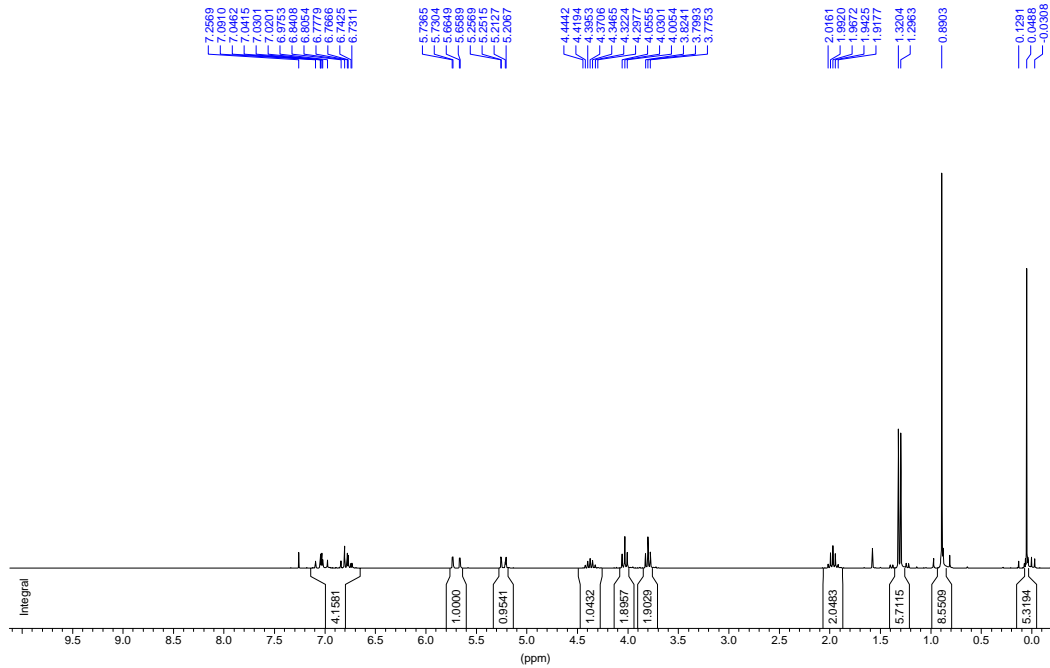
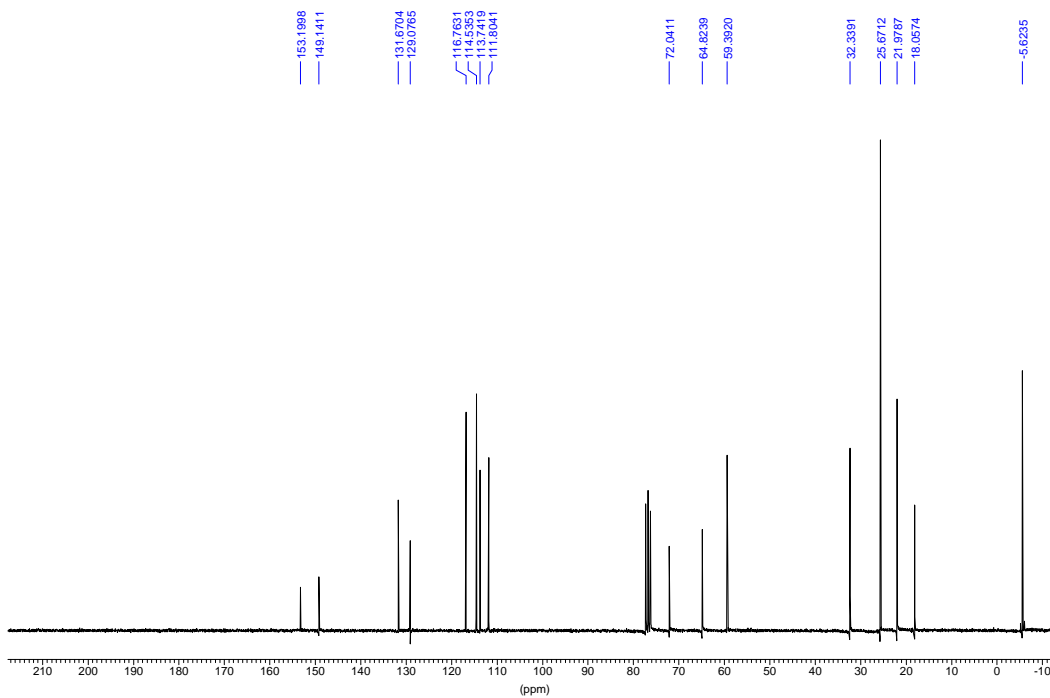
1-(*t*-butildimetilsililoxi)-3-iodopropà, 19

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz)

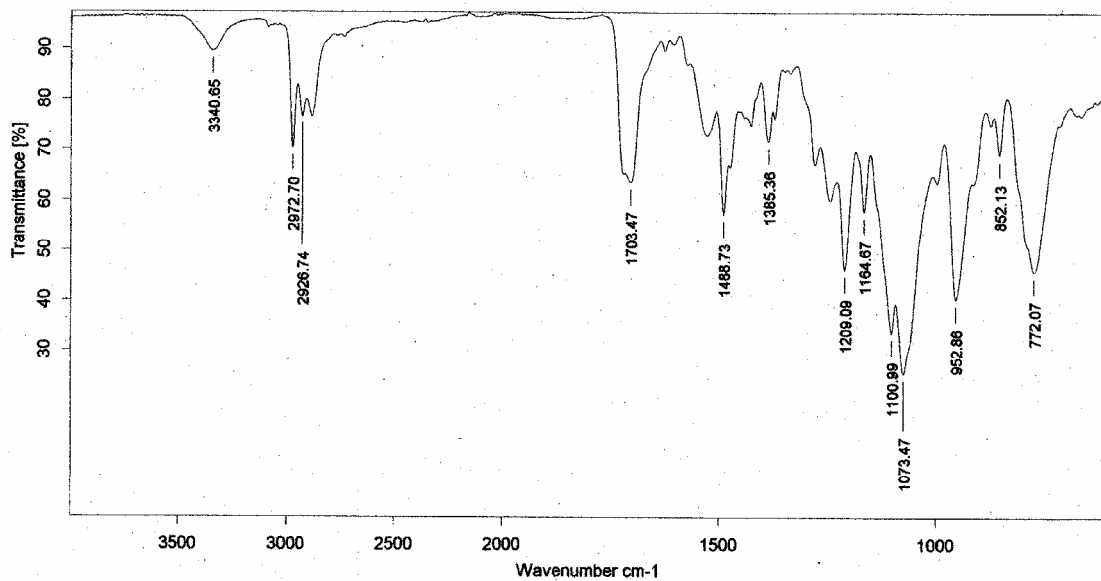


IR ν (cm^{-1}) (ATR)

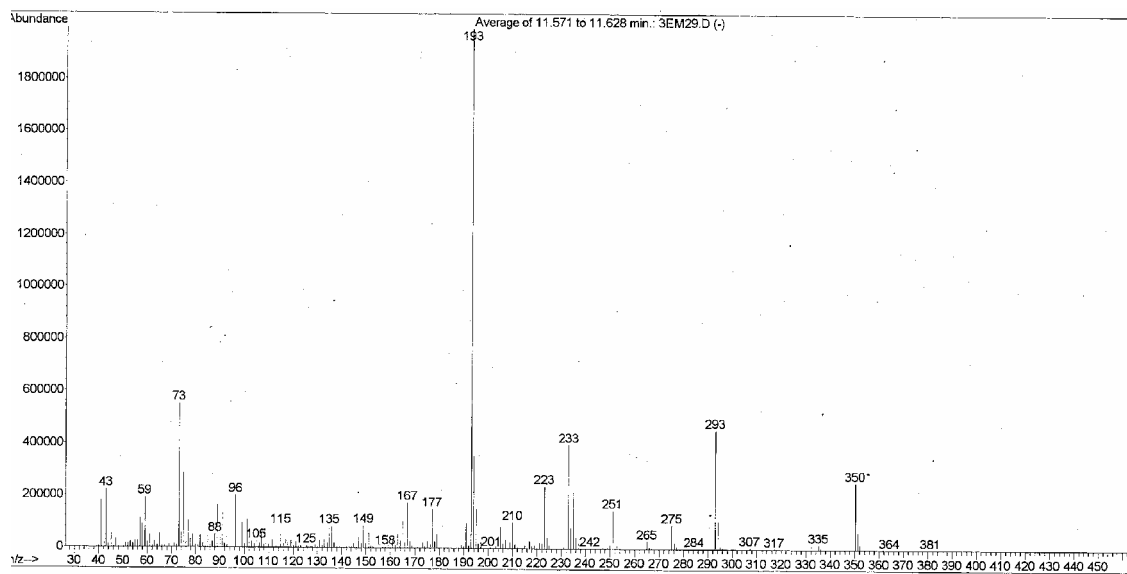


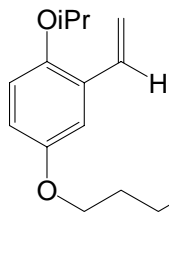
2-isopropoxi-5-(3-*t*-butildimetilsililoxipropoxi) estirè, 20 ^1H NMR (CDCl_3 , 250MHz) ^{13}C NMR (CDCl_3 , 62.5MHz)

IR ν (cm^{-1}) (ATR)



Espectre de masses

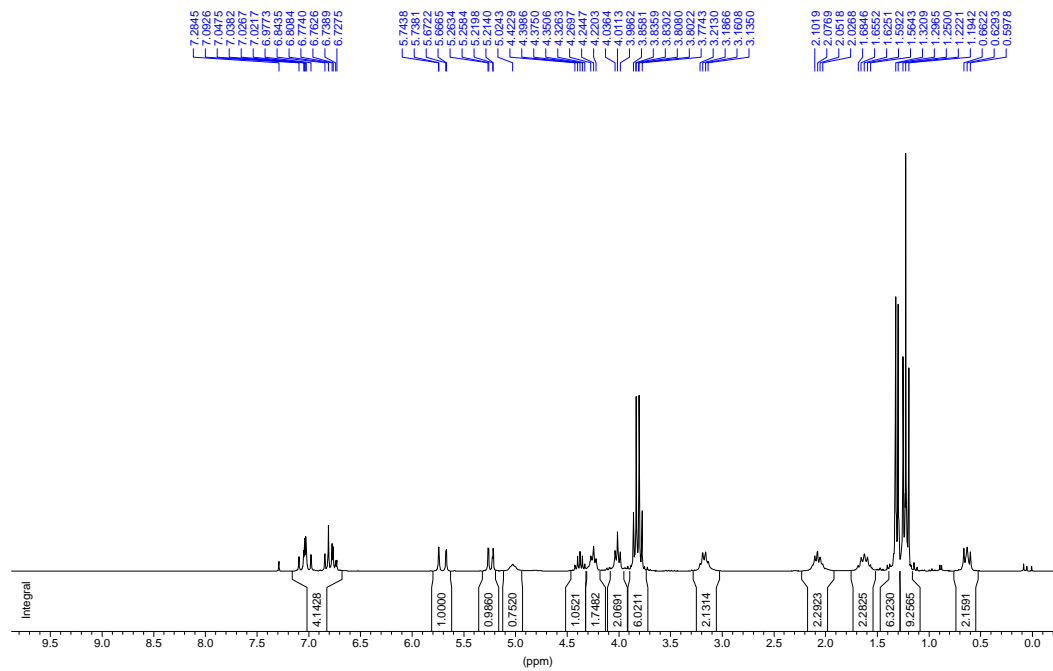




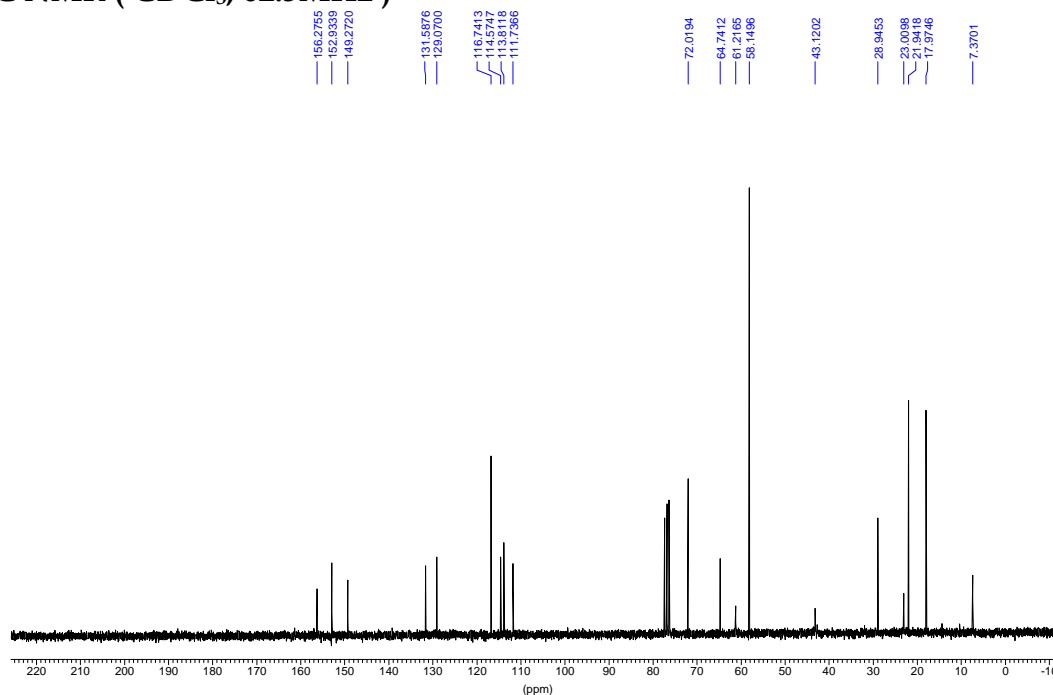
N-(3-(3-(3-(4-(isopropoxy)phenoxy)propyl)propyl)carbamate
isopropoxi)fenoxi)-propil), 8b

d'O-(3-((3-vinil-4-

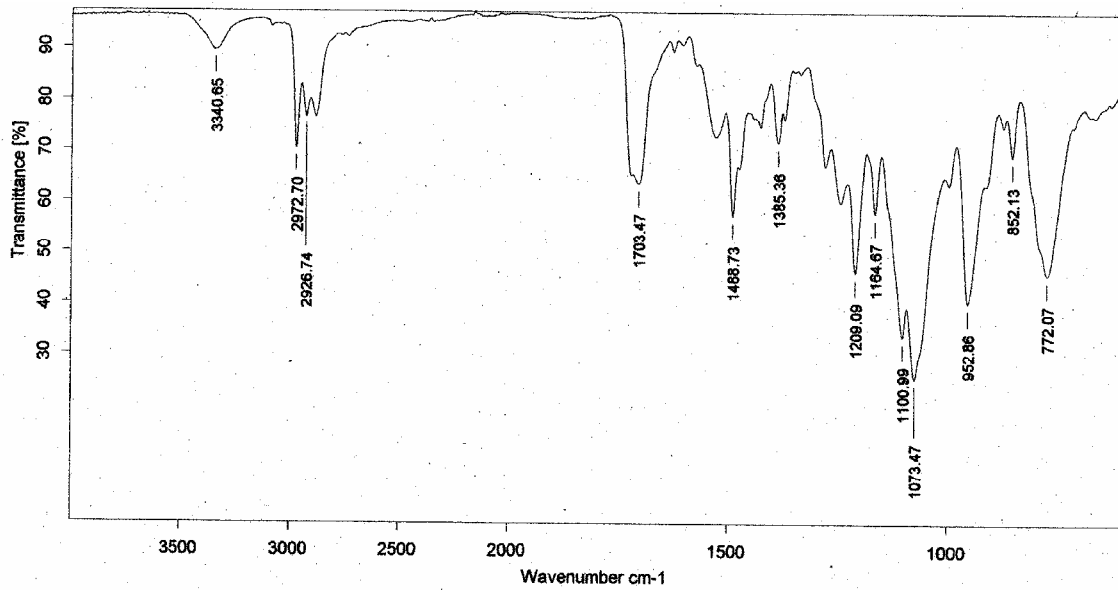
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz)

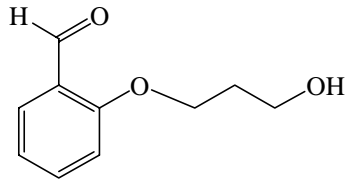


$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 62.5MHz)



IR ν (cm^{-1}) (ATR)

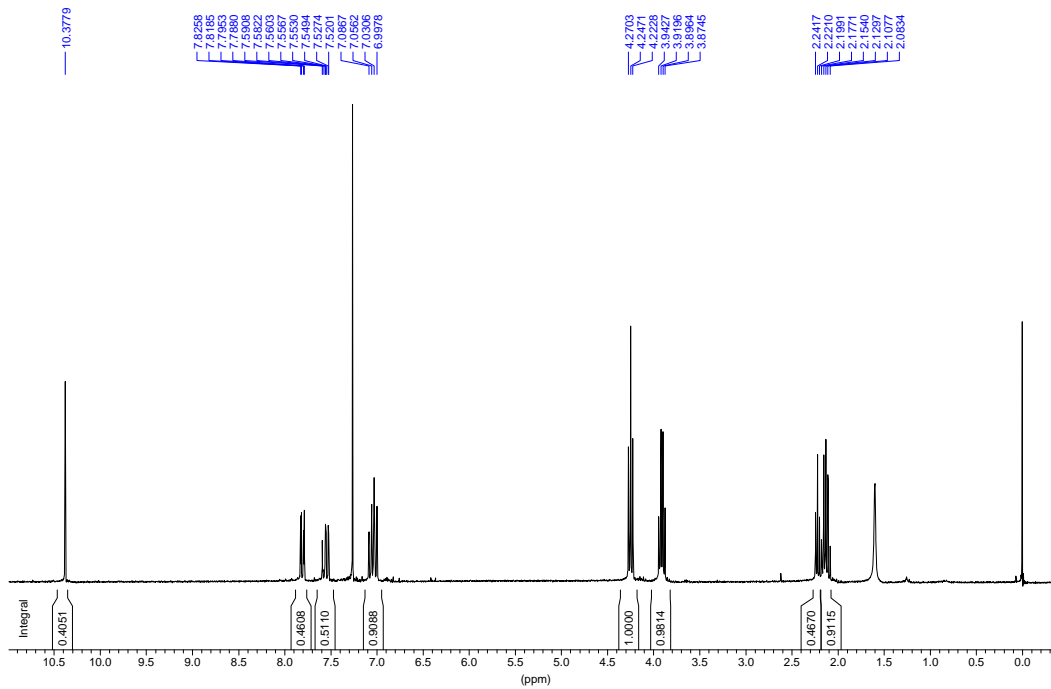


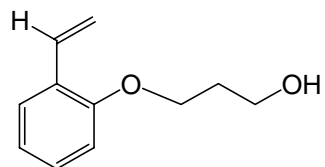


2-(3-hidroxiopropoxi)benzaldehyd, 21

 ^1H -RMN (CDCl_3 , 250 MHz)

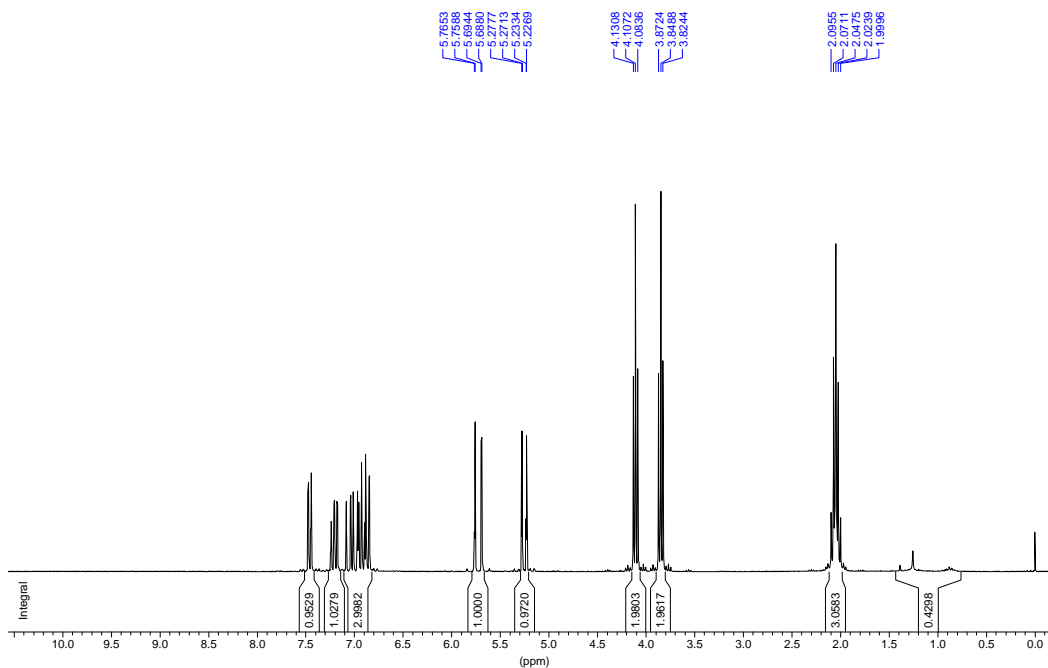
teo_proto CDCl3 e. Moreno 40



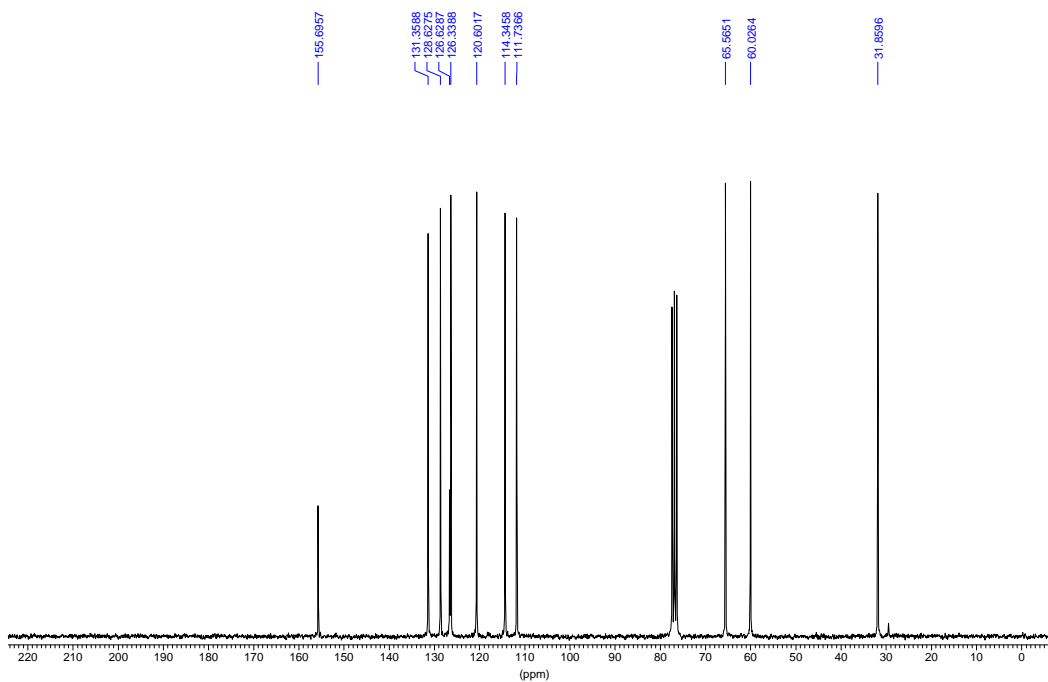


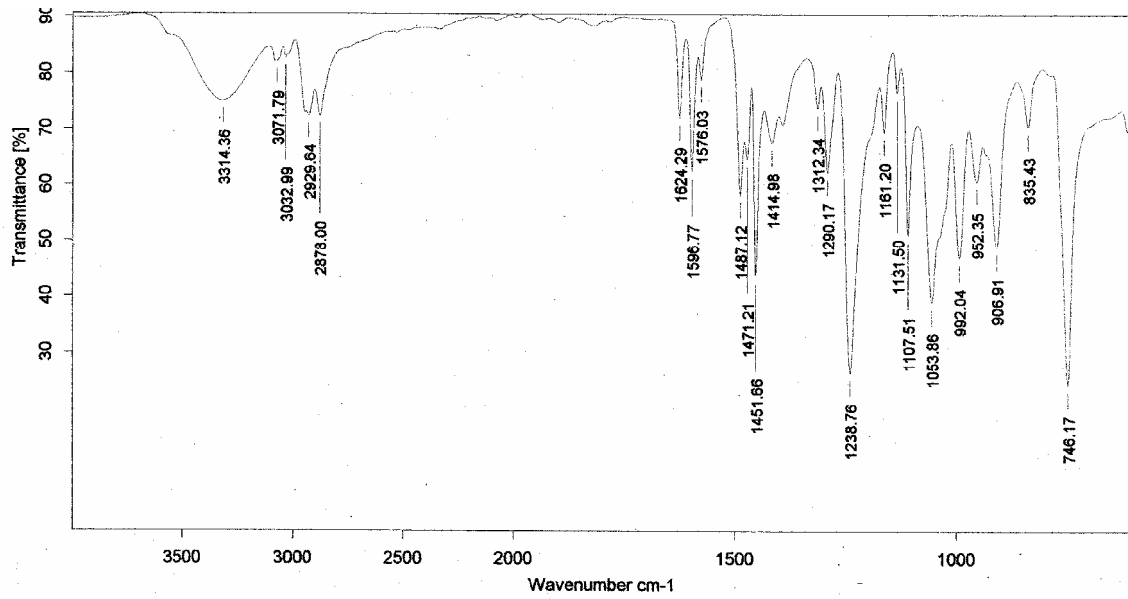
2-(3-hidroxiopoxi)estirè, 22

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)

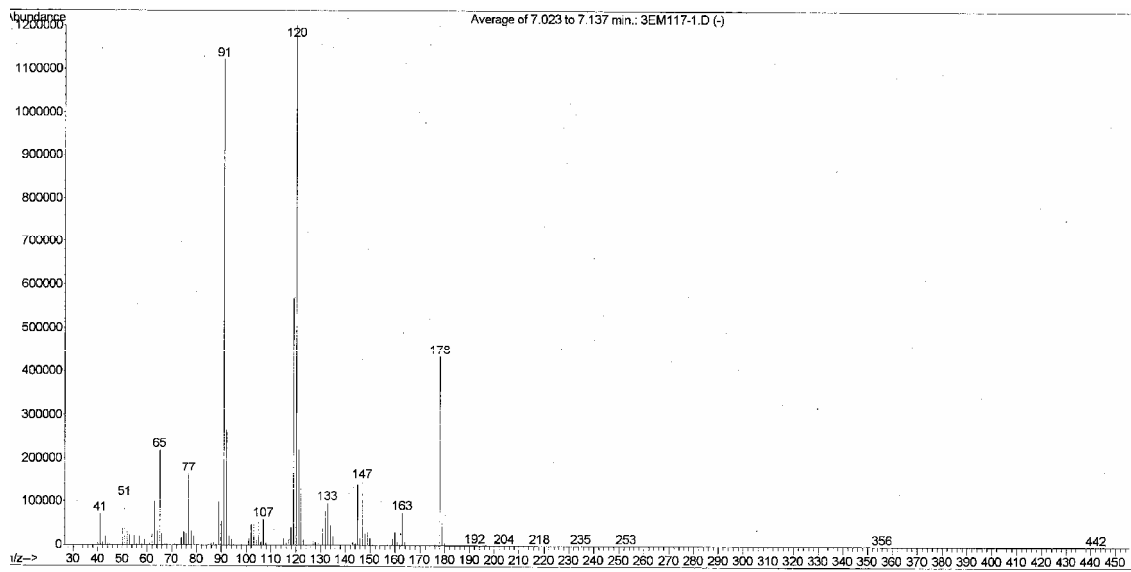


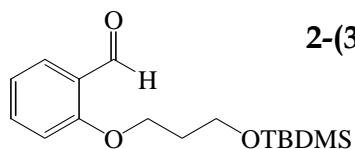
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 62.5MHz)



IR v (cm⁻¹) (ATR)

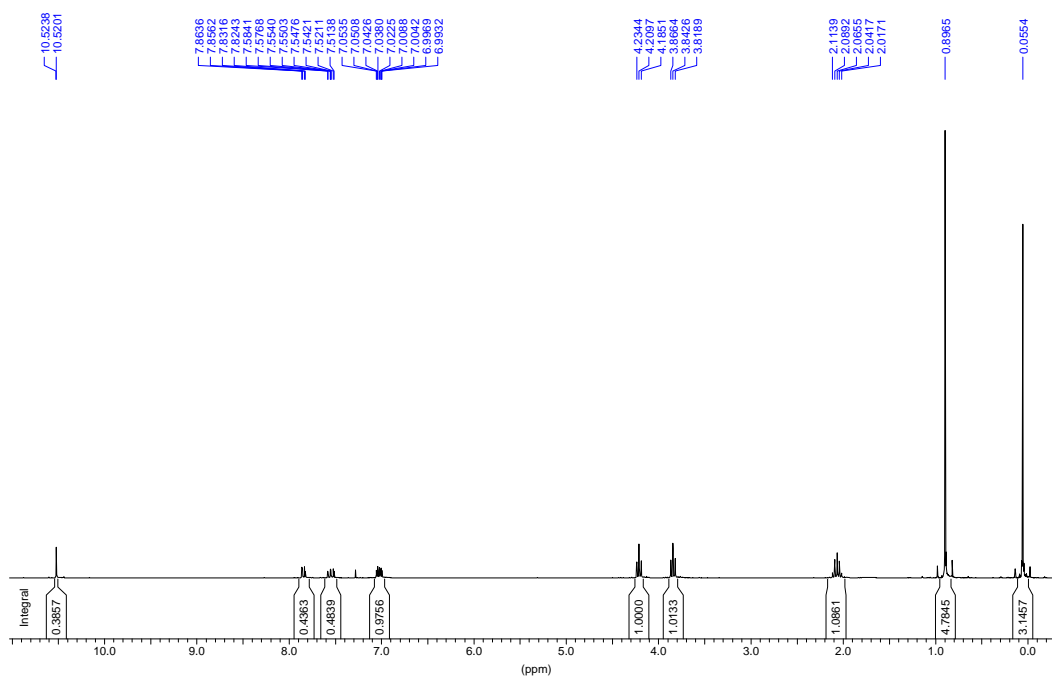
Espectre de masses



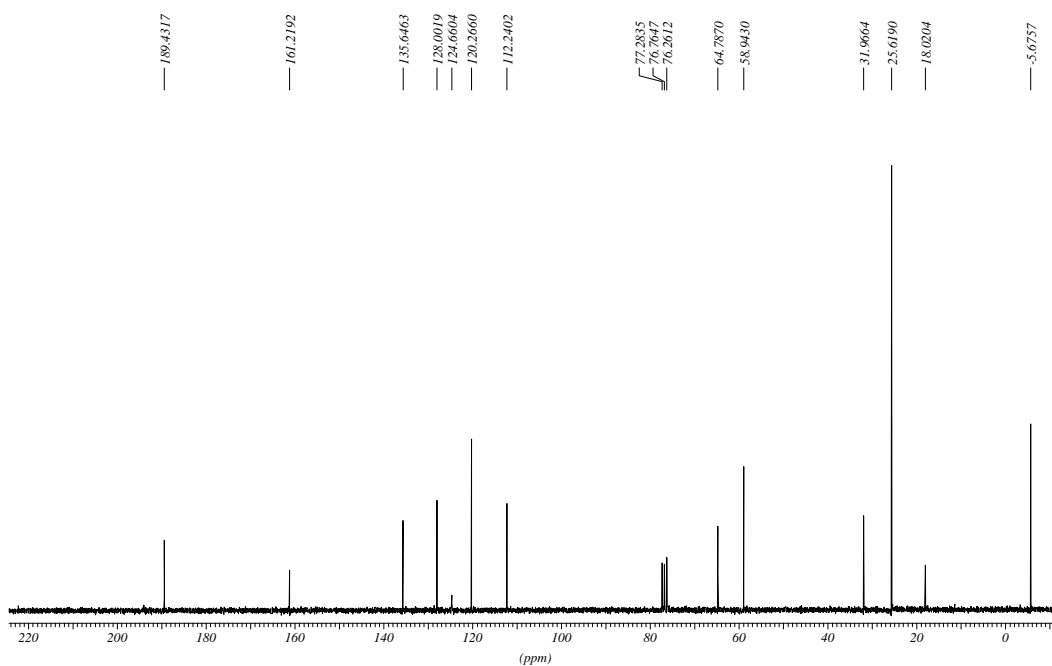


2-(3-*t*-butildimetilsililoxipropoxi)benzaldehyd, 23

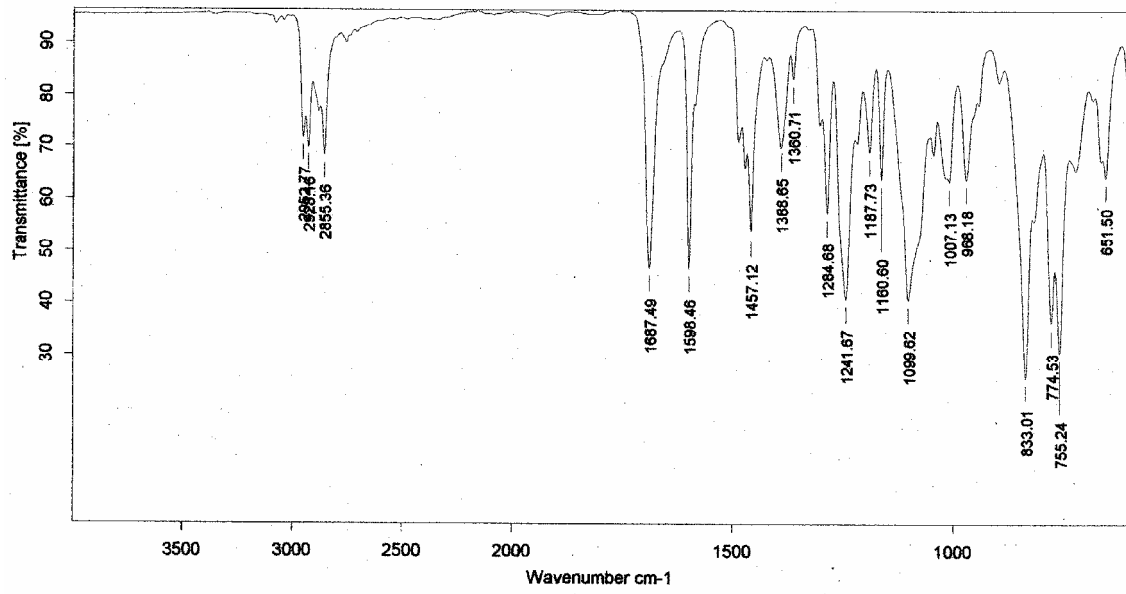
¹H NMR (CDCl₃, 250MHz)

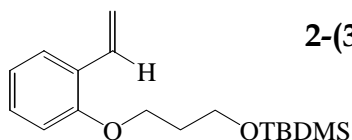


¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz)



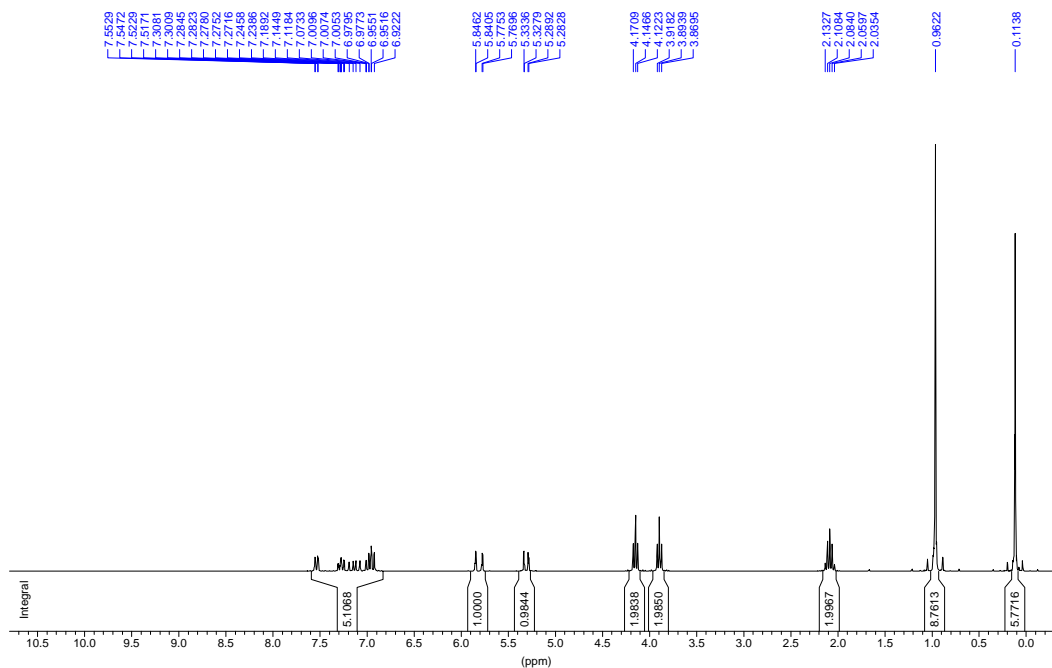
IR ν (cm^{-1}) (ATR)



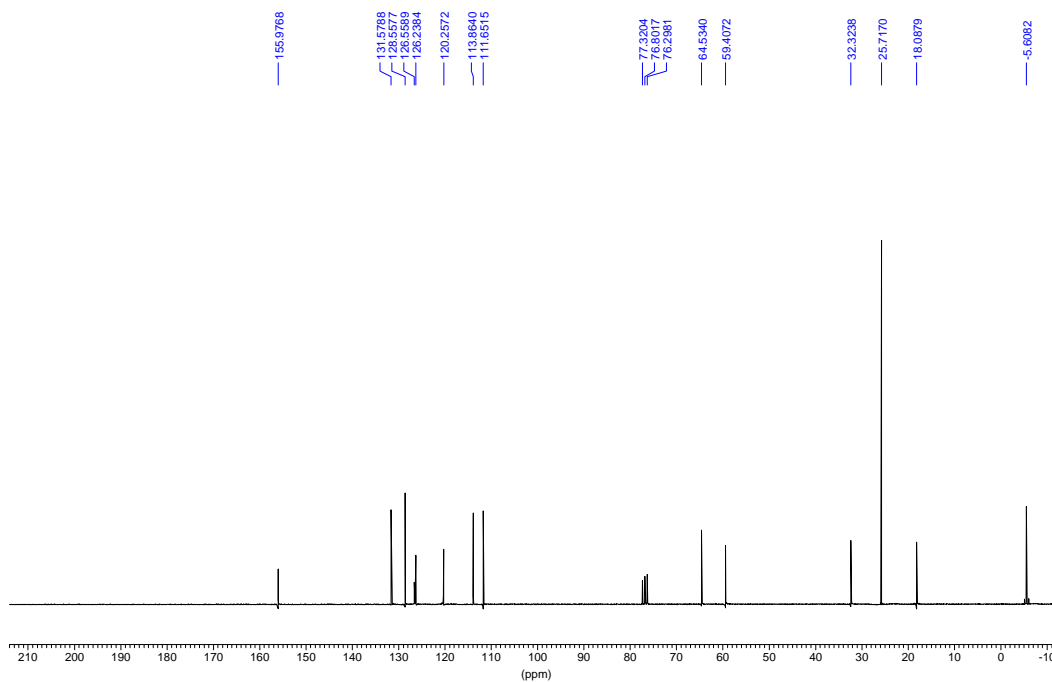


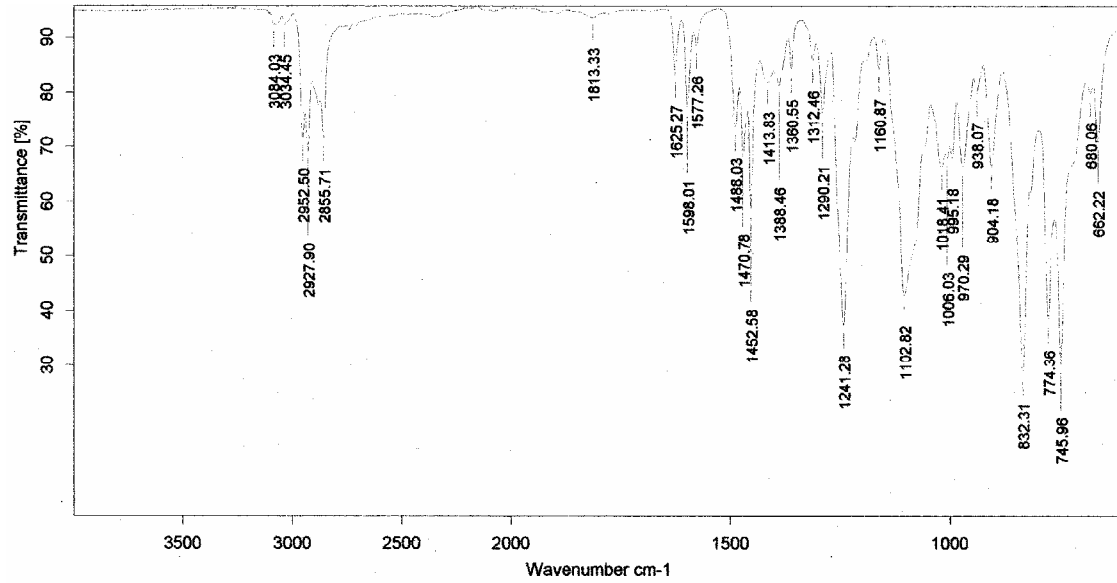
2-(3-t-butildimetilsililoxipropoxi)estirè, 24

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz)

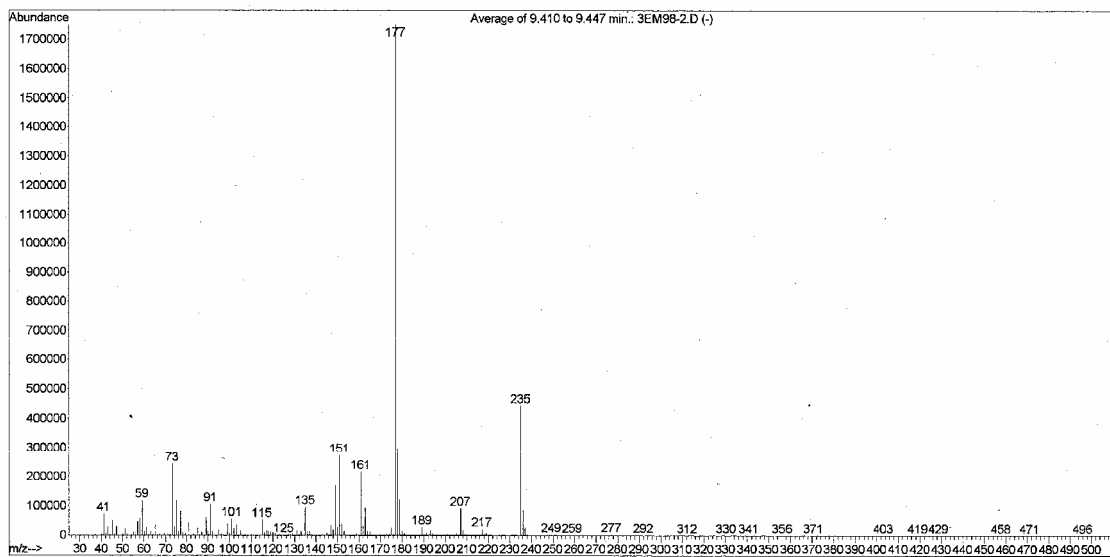


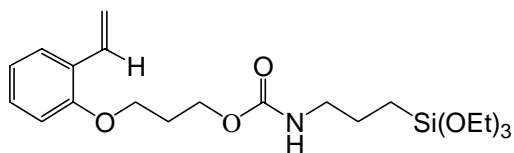
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 62.5MHz)



IR ν (cm^{-1}) (ATR)

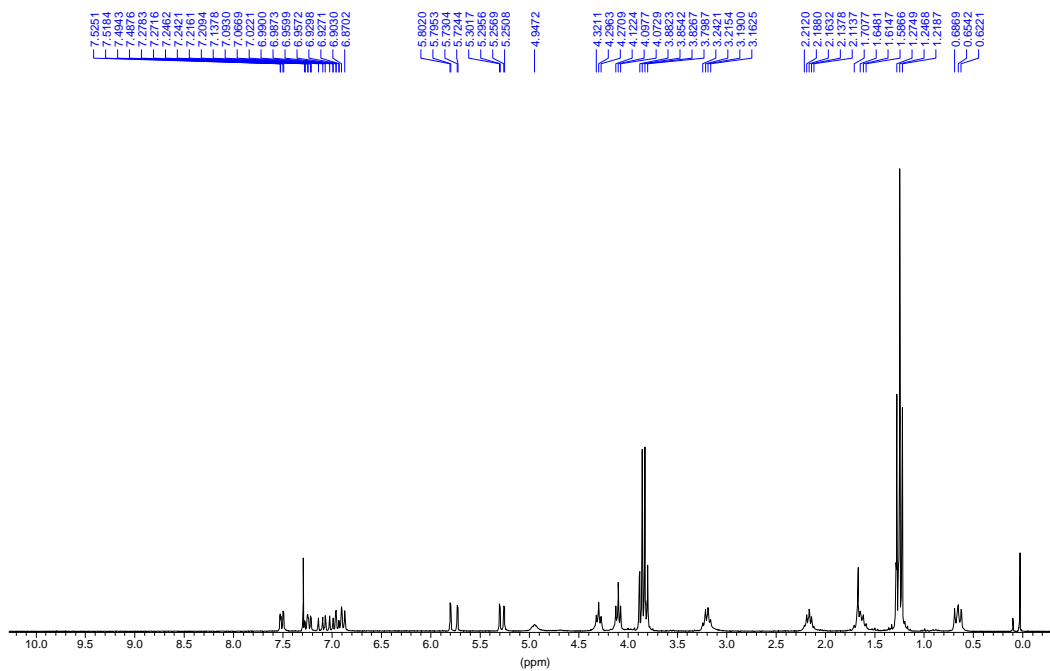
Espectre de masses



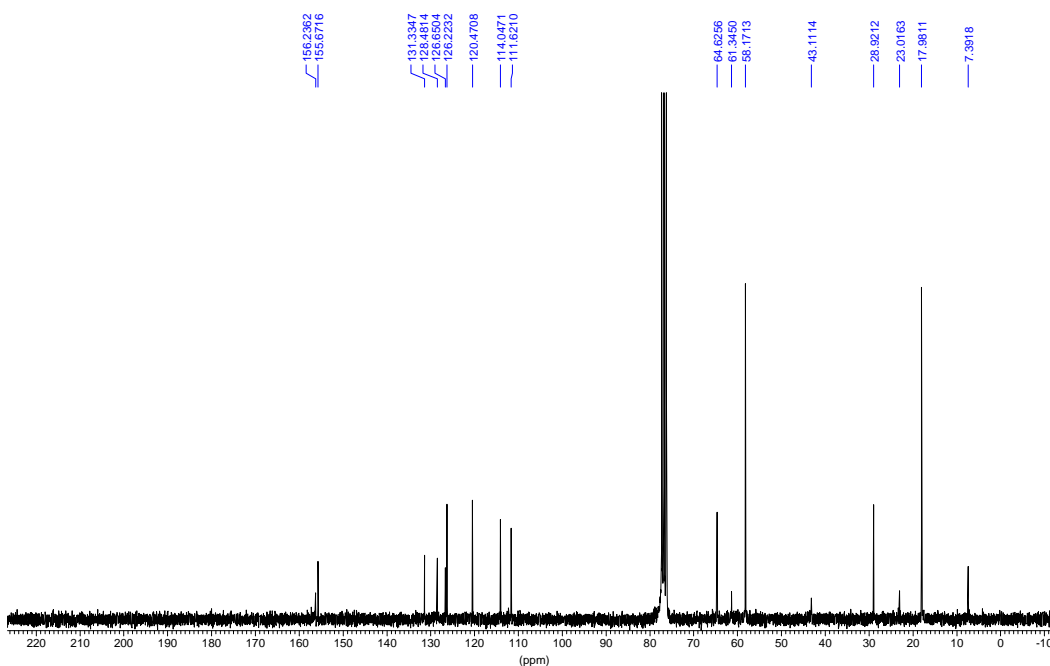


N-(3-trietoxisililpropil)carbamat
d'O-(3-(2-vinilfenoxi)propil), 9a

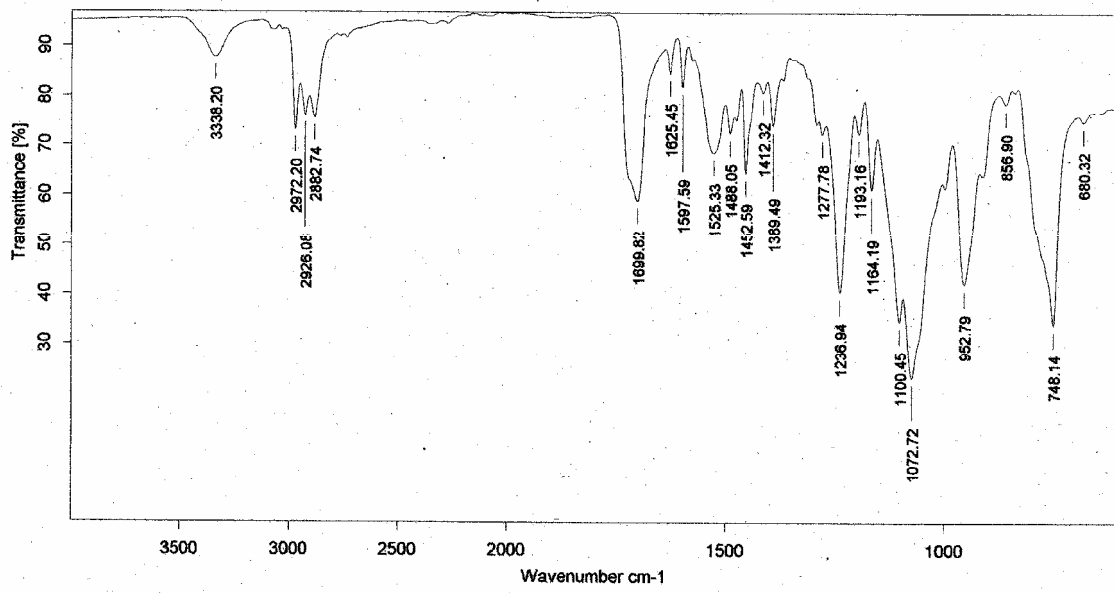
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz)

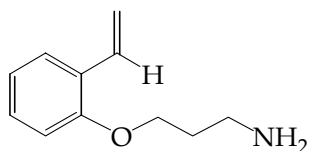


¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz)



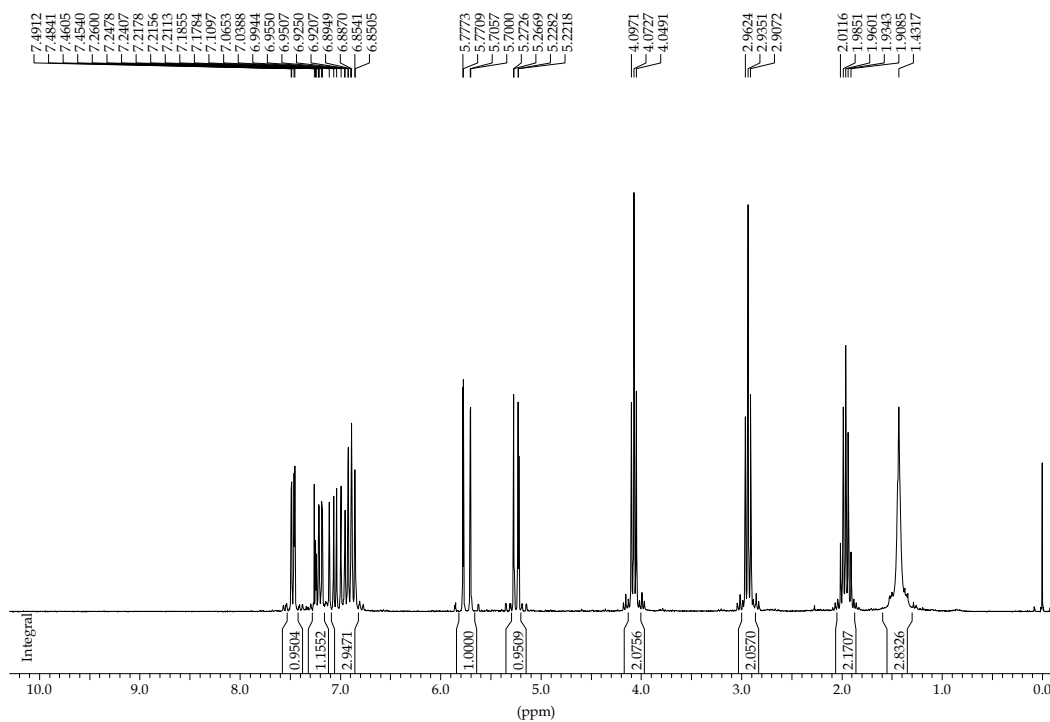
IR v (cm⁻¹) (ATR)



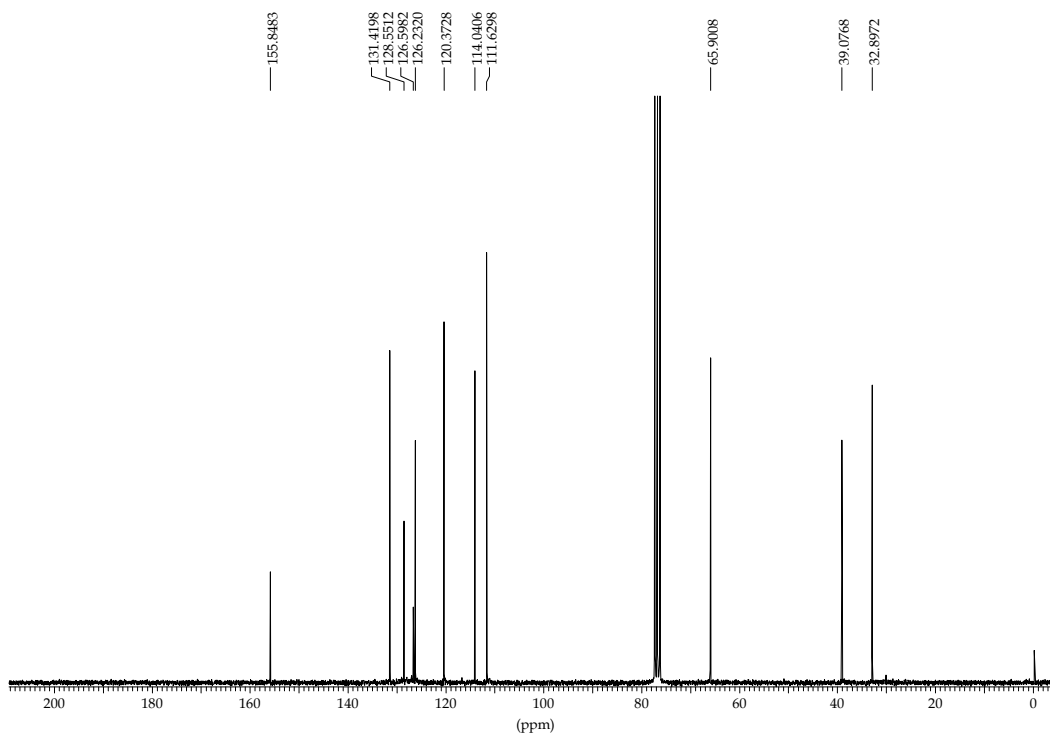


3-(2-vinilfenoxi)propan-1-amina, 25

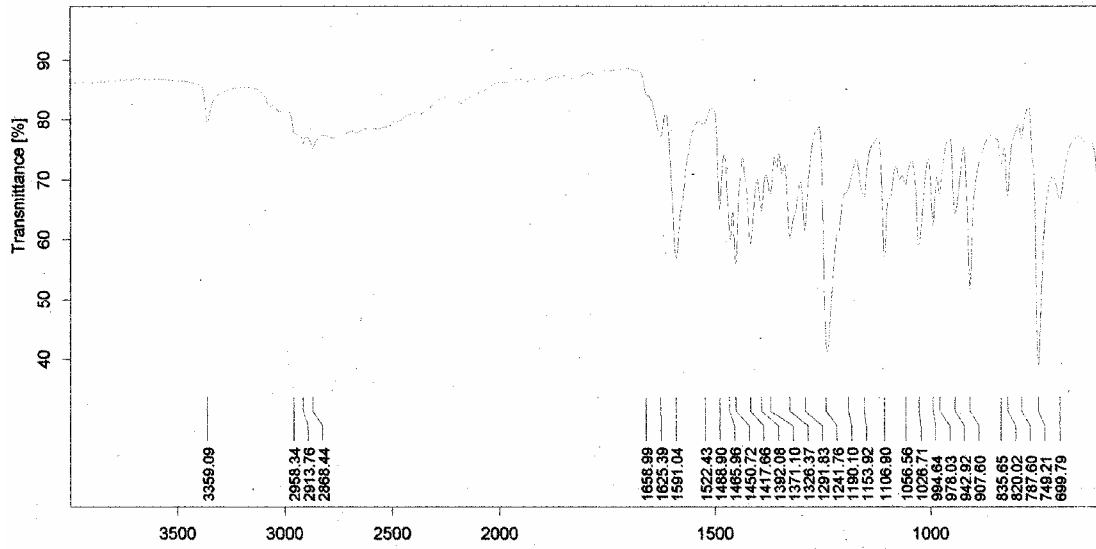
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)



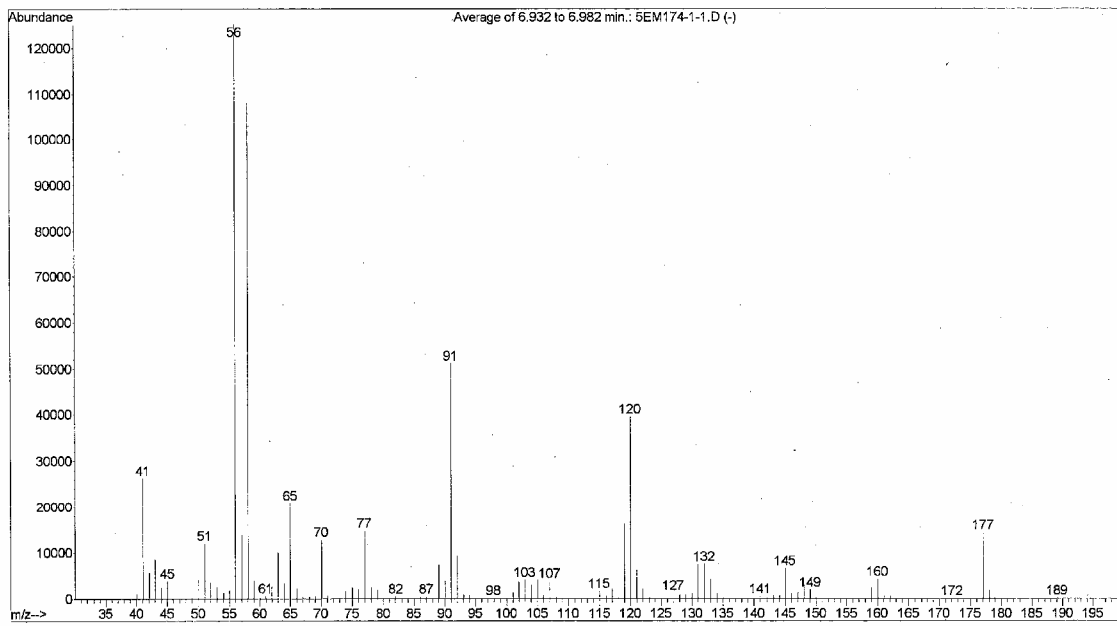
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 62.5MHz)

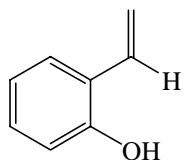


IR v (cm⁻¹) (ATR)



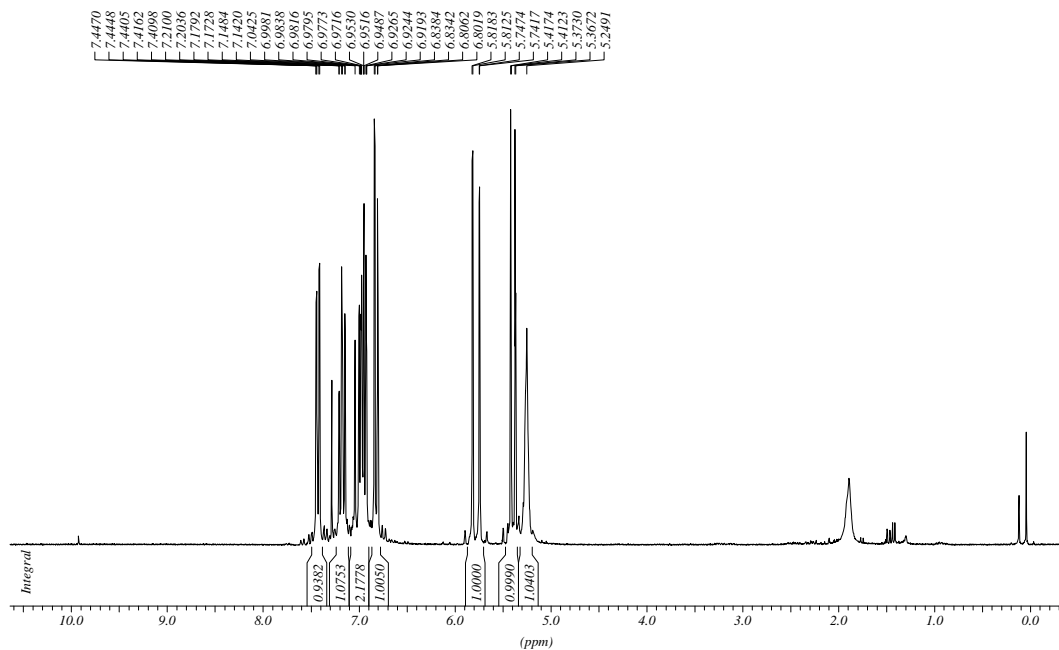
Espectre de masses



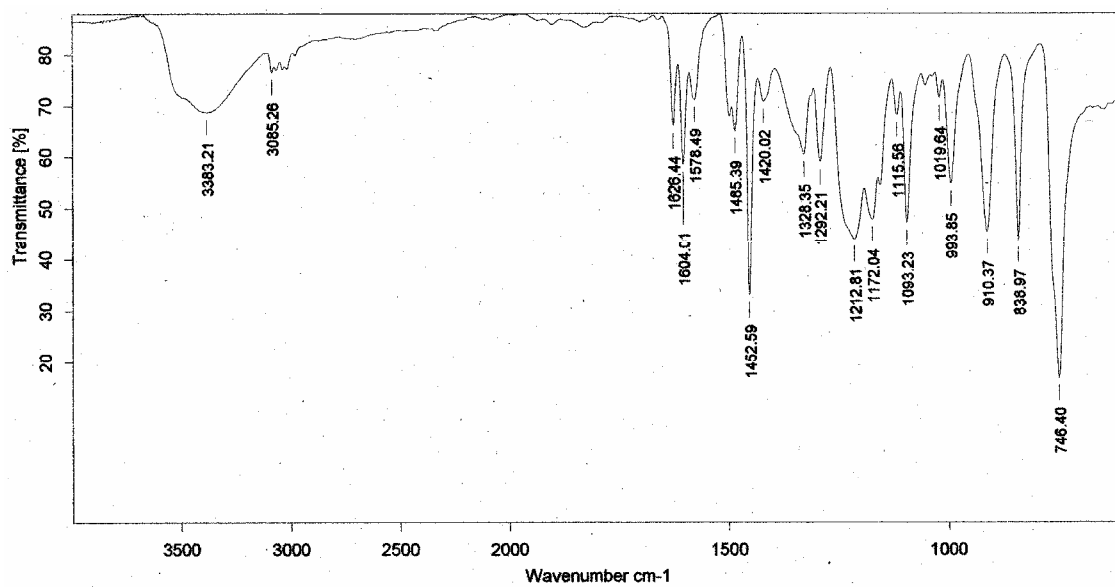


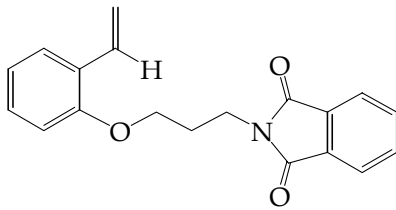
2-vinilfenol, 26

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)



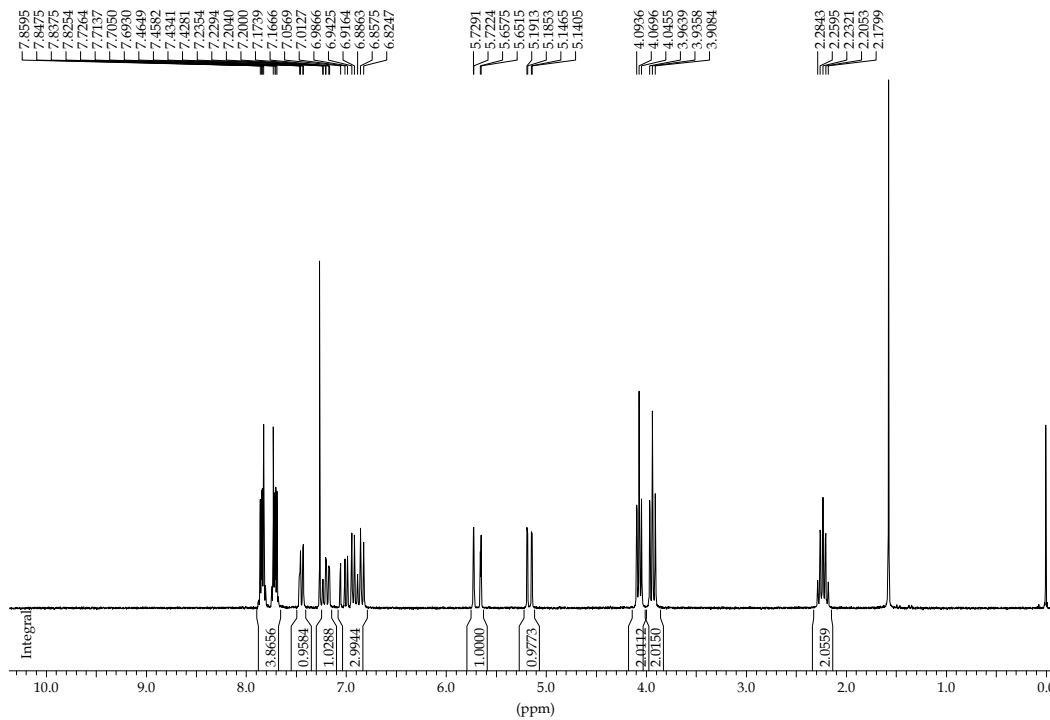
IR ν (cm^{-1}) (ATR)



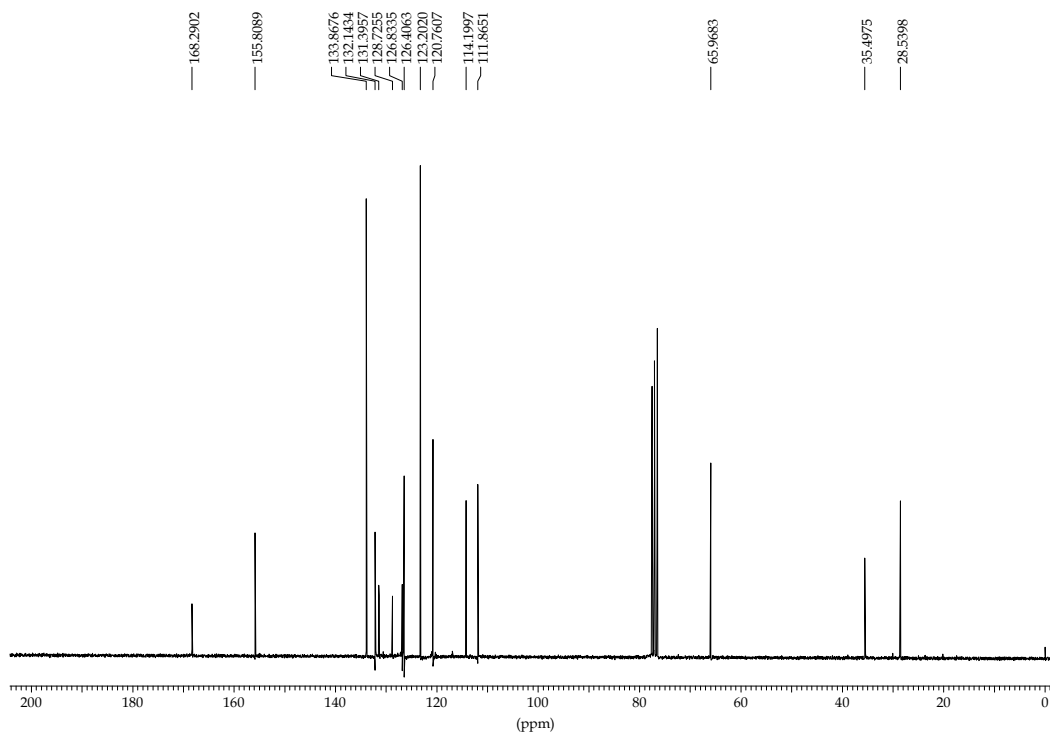


2-(3-(2-vinilfenoxi)propil)isoindolina-1,3-diona, 27

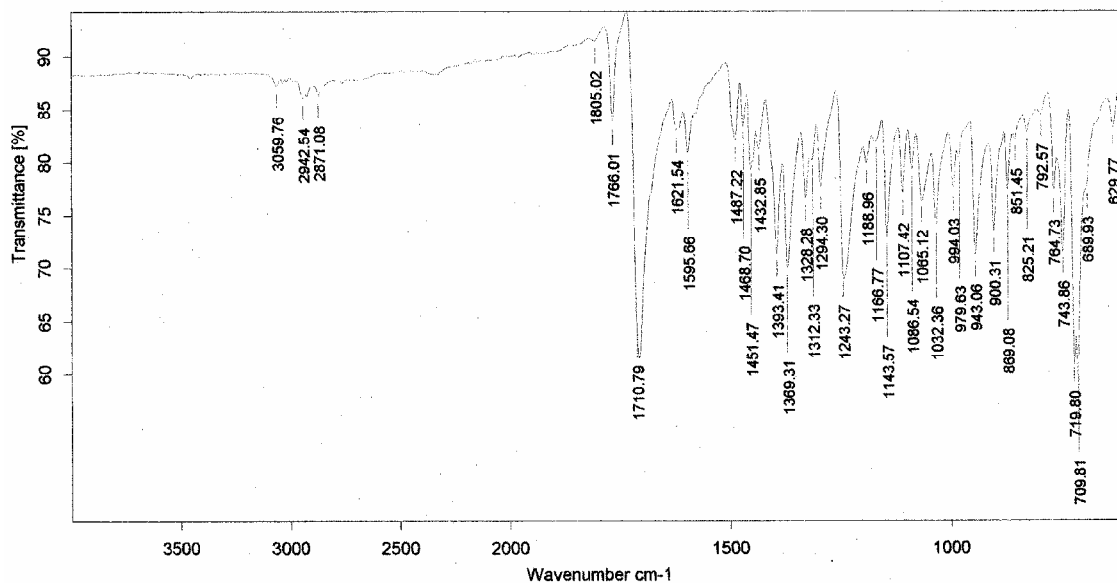
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)



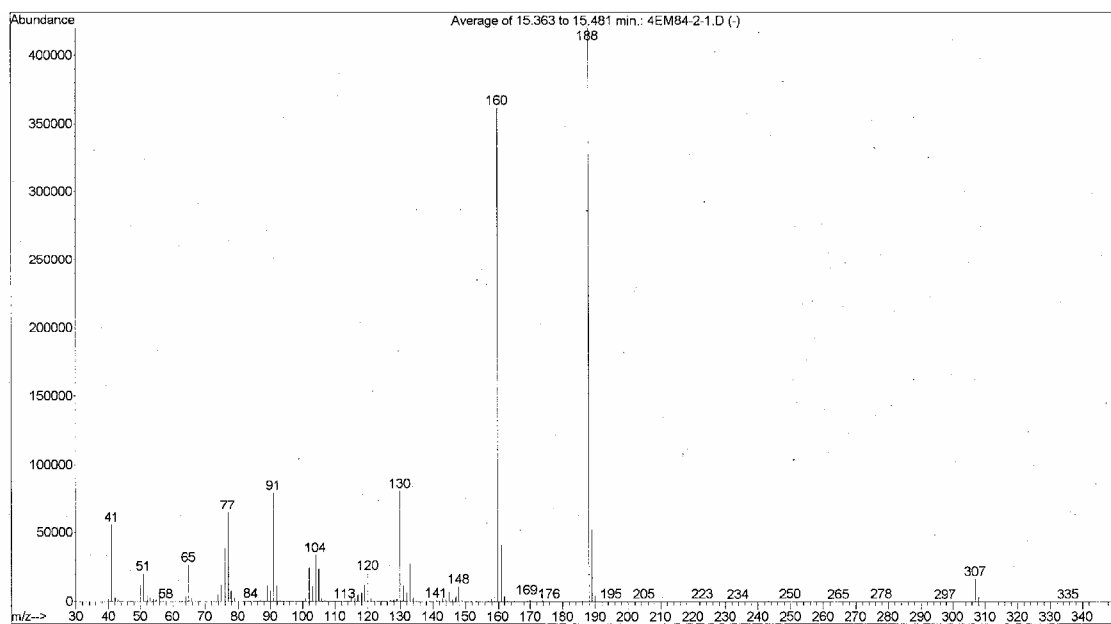
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.5MHz)

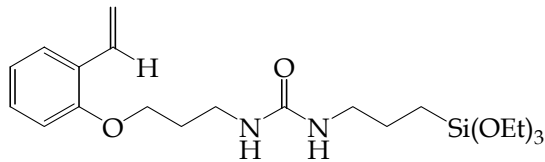


IR v (cm⁻¹) (ATR)



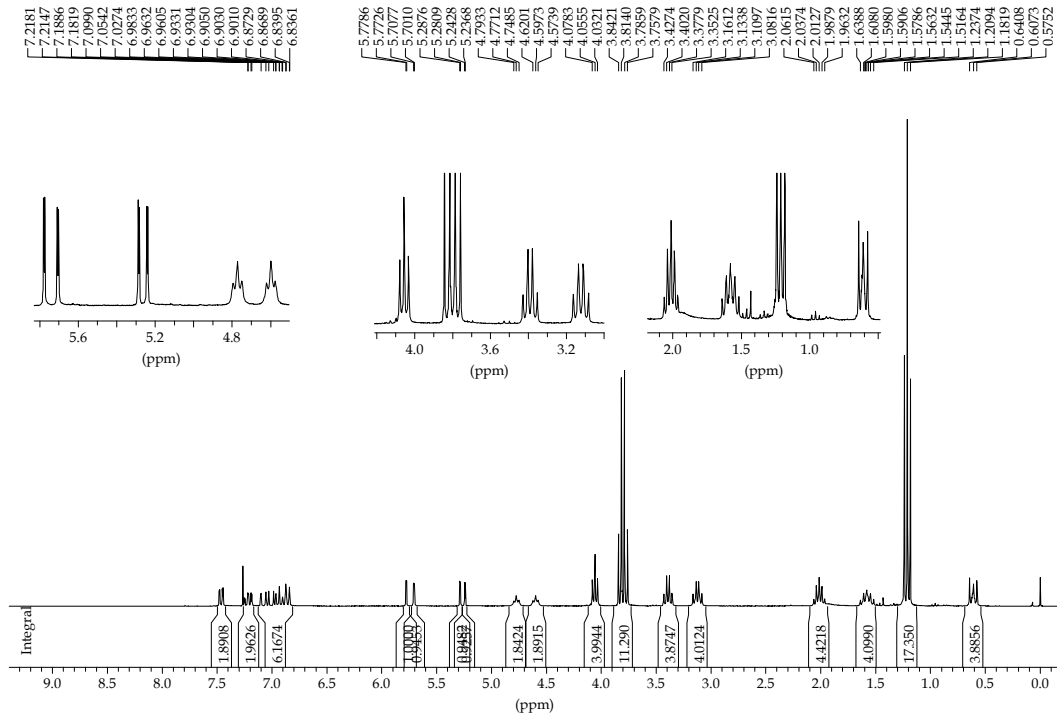
Espectre de masses



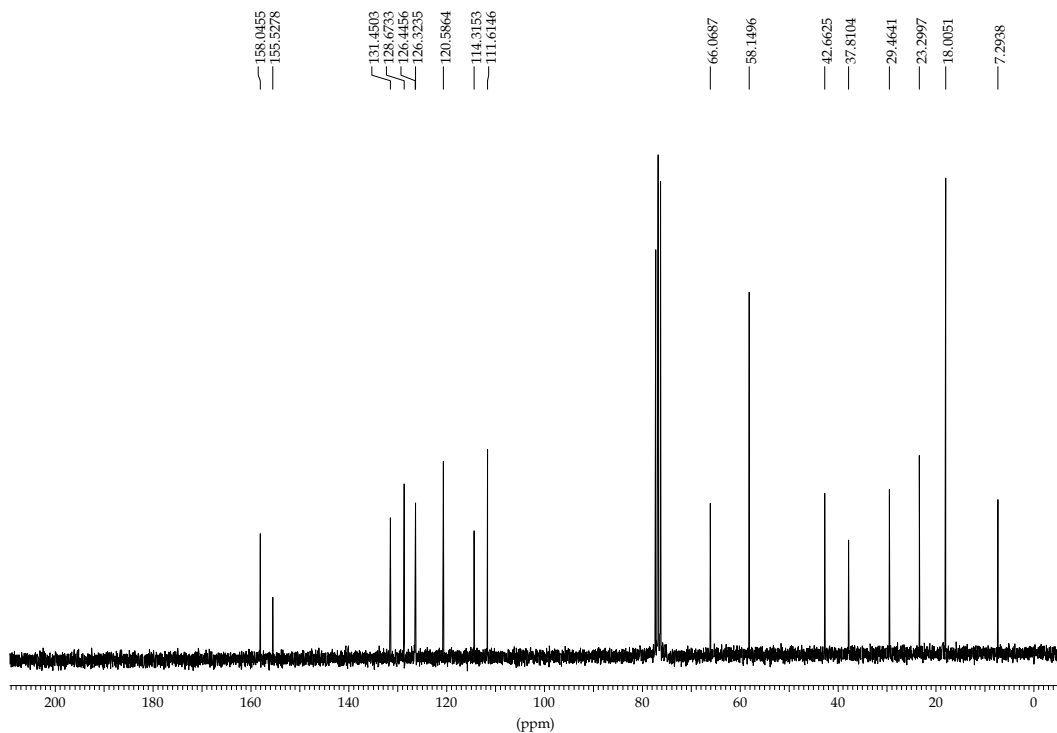


1-(3-(triethoxisilil)propil)-3-(3-(2-vinilfenoxi)propil)urea, 9b

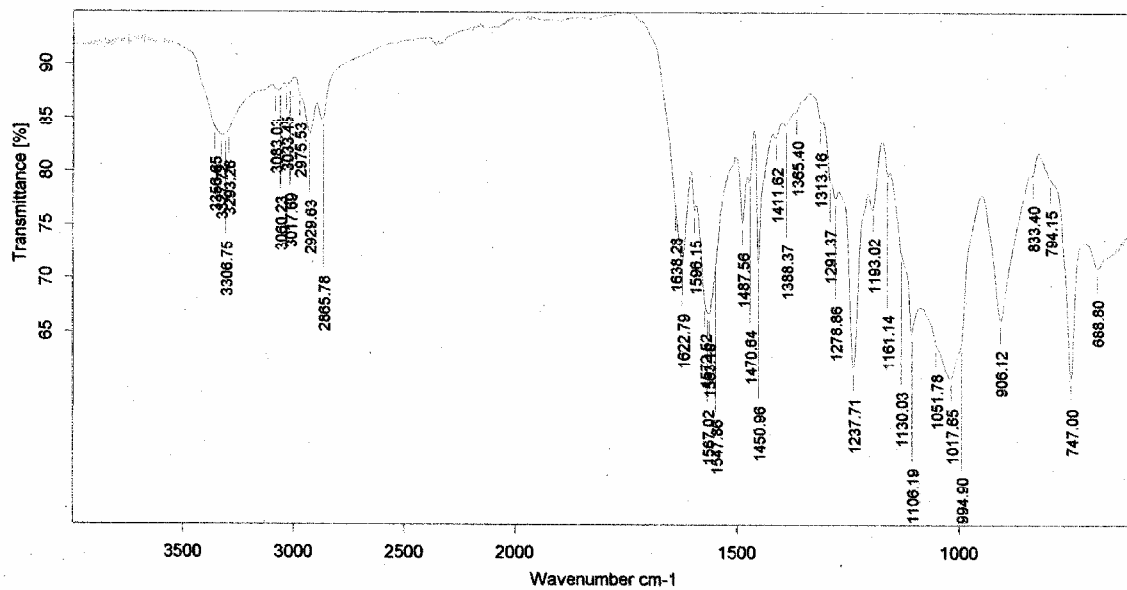
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz)

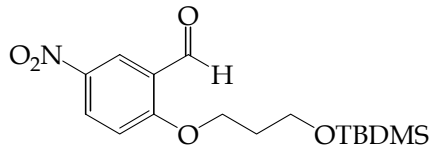


¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz)



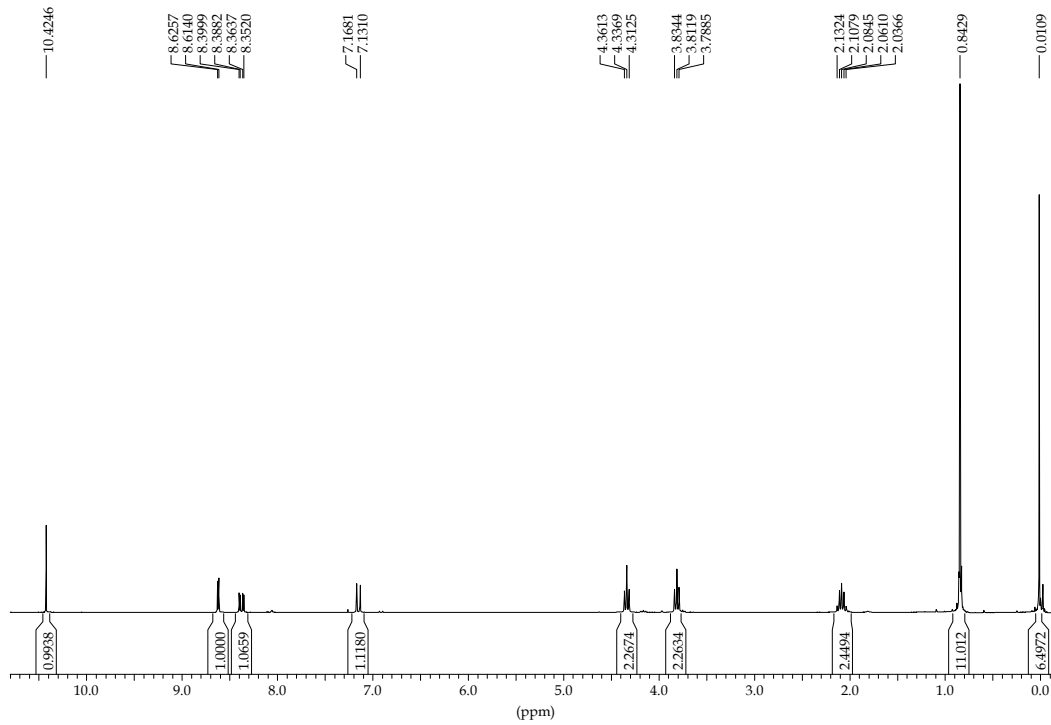
IR v (cm⁻¹) (ATR)



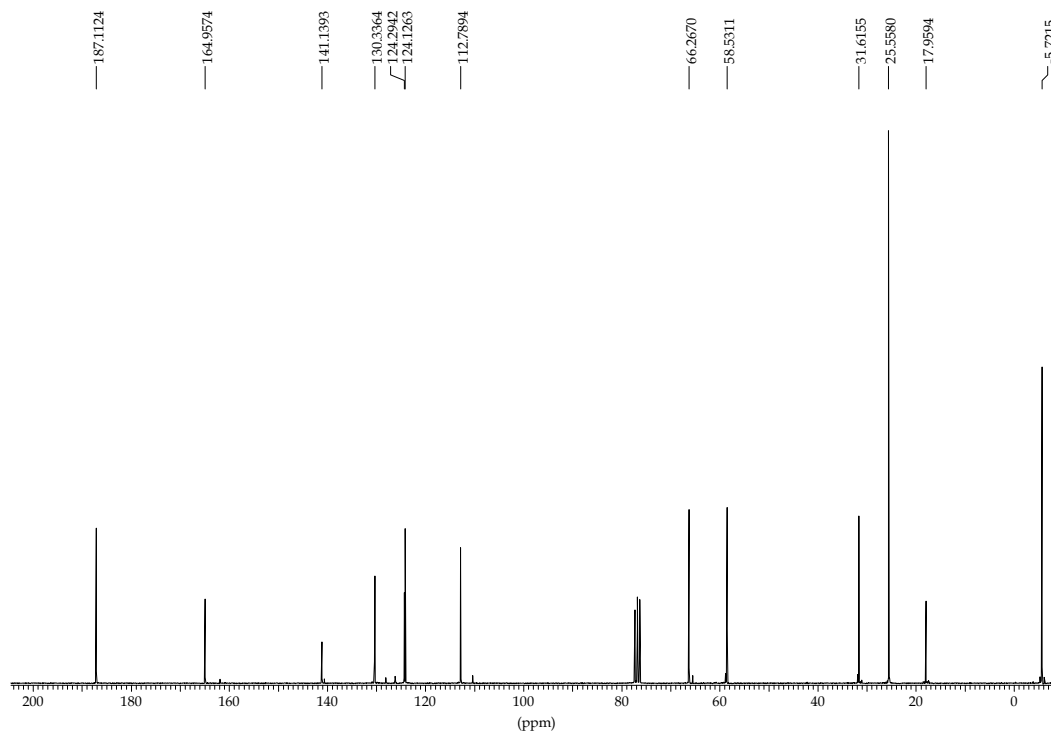


2-(3-*t*-butildimetilsililoxipropoxi)-5-nitrobenzaldehyd, 28

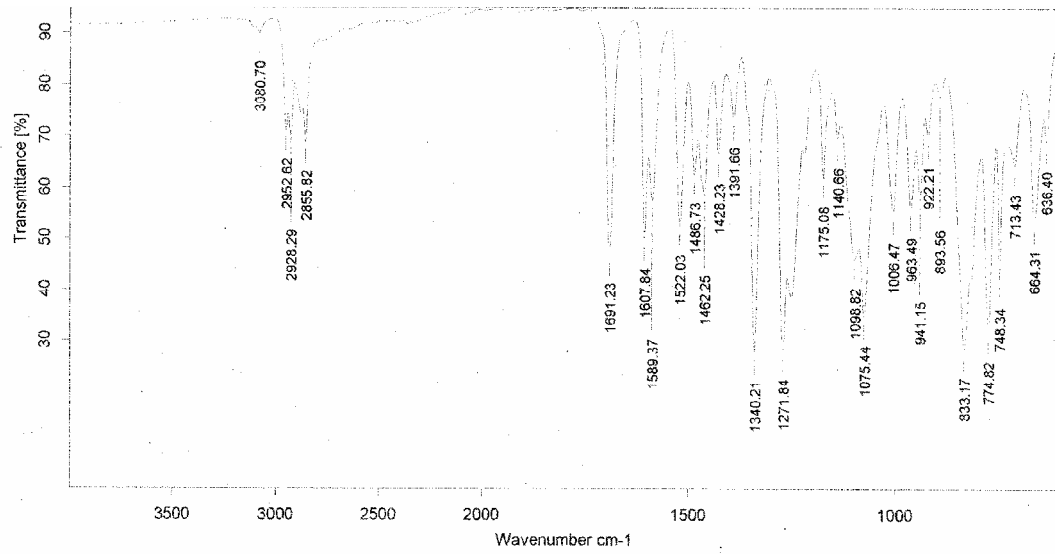
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)

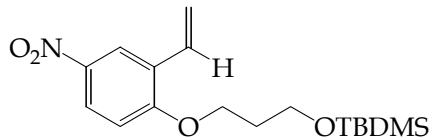


$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 62.5MHz)



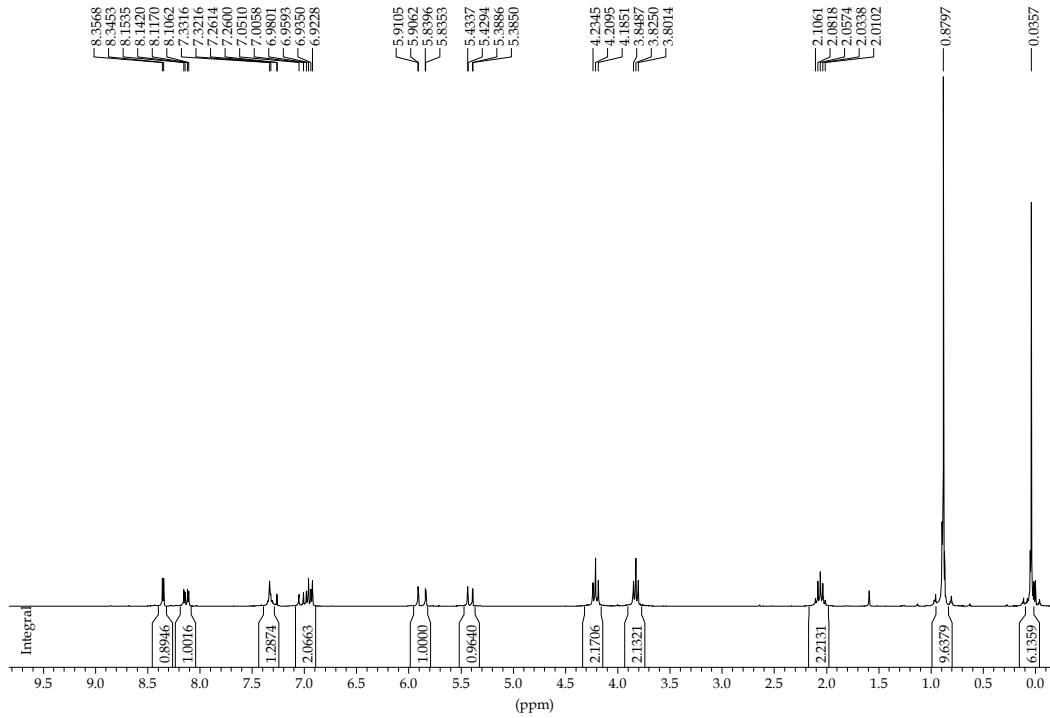
IR v (cm⁻¹) (ATR)



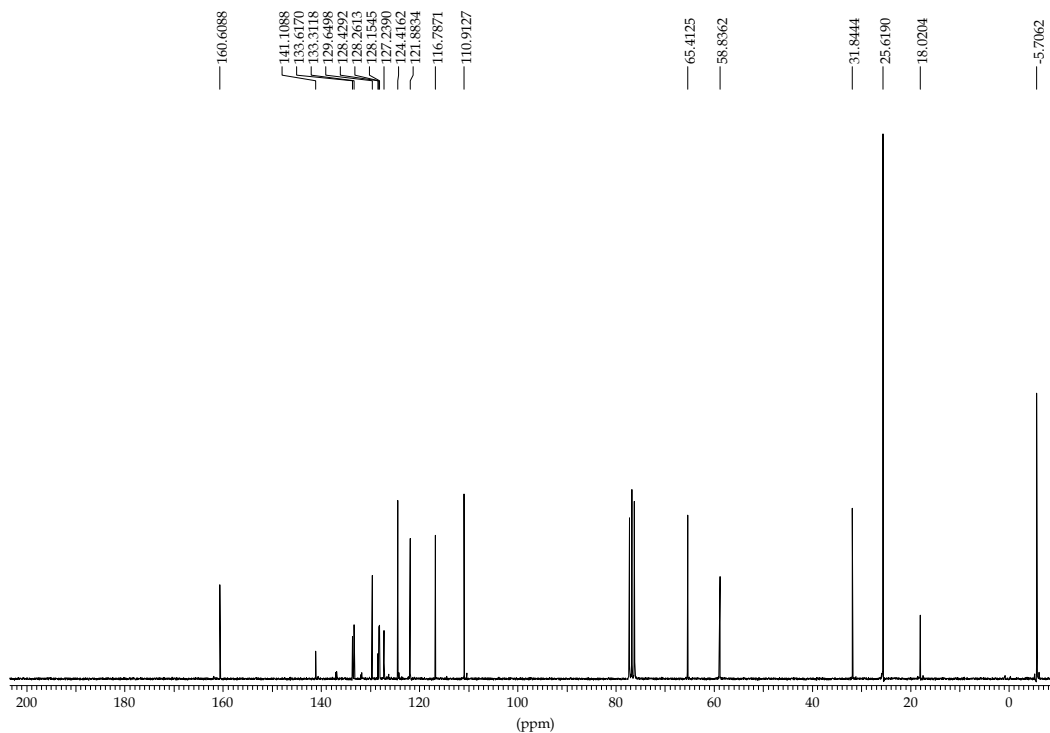


2-(3-(*t*-butildimetilsililoxi)propoxi)-5-nitrostirè, 29

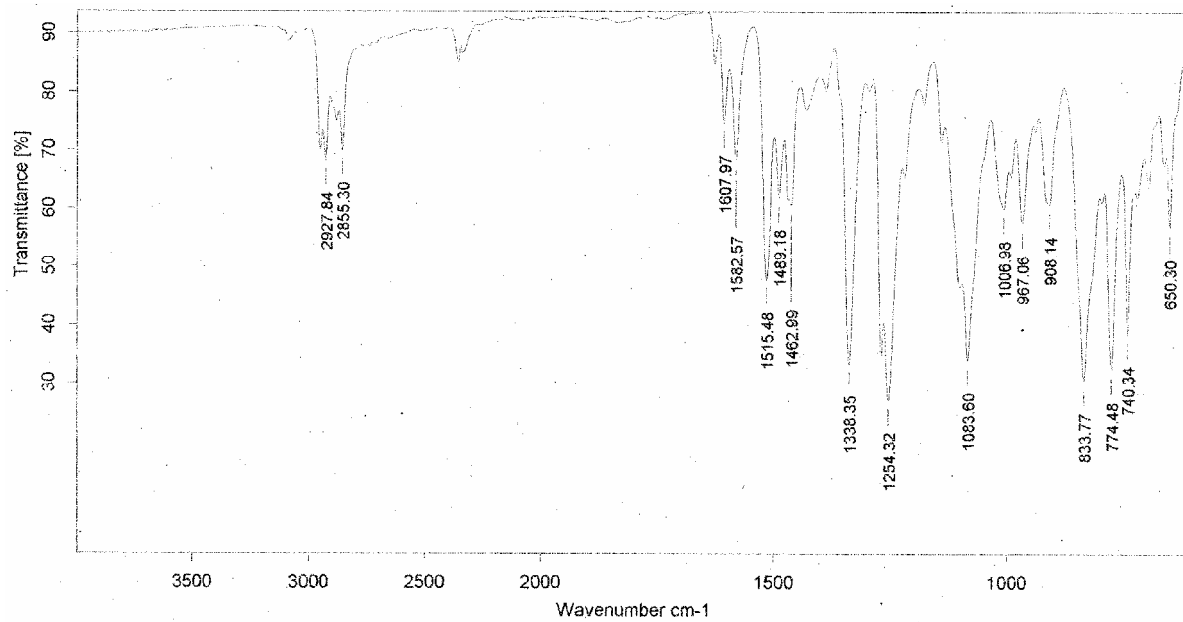
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)



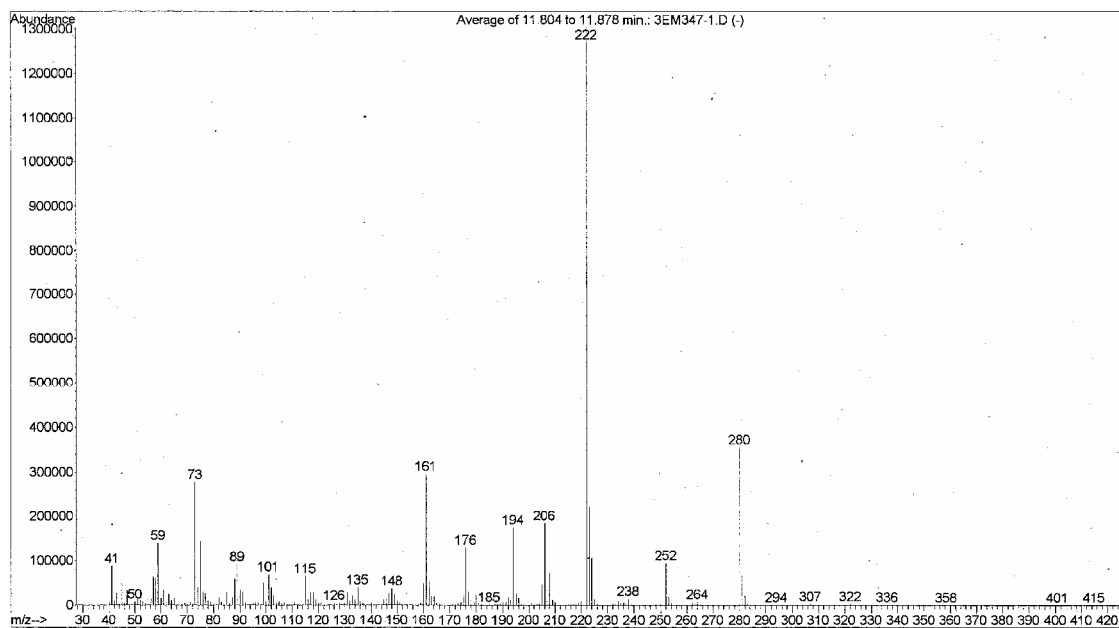
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz)

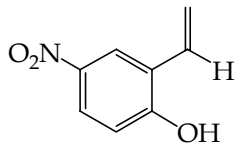
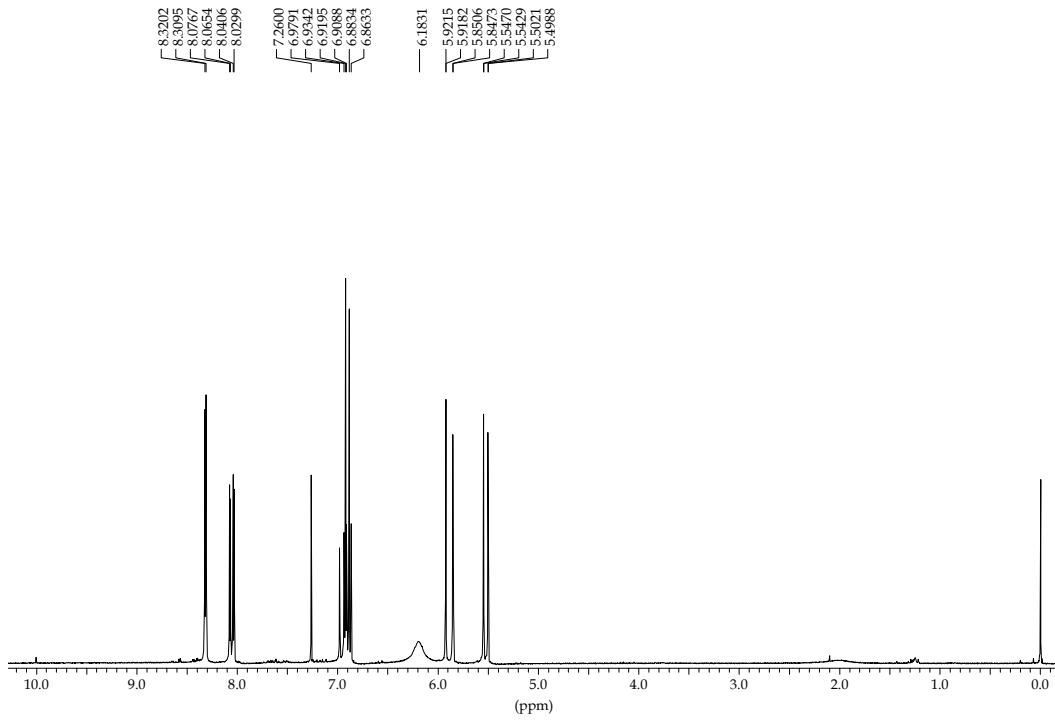


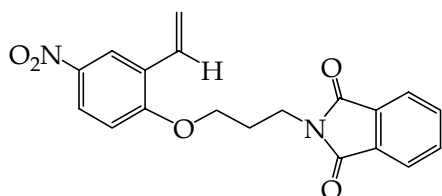
IR v (cm⁻¹) (ATR)



Espectre de masses.

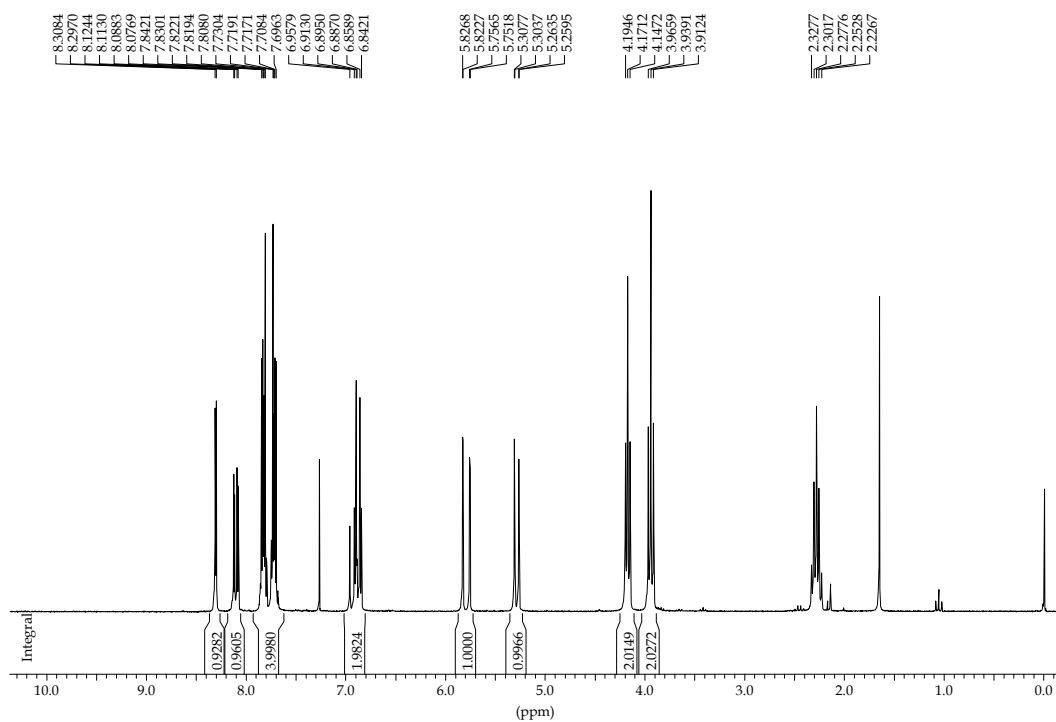


**4-nitro-2-vinilfenol, 31****¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz)**

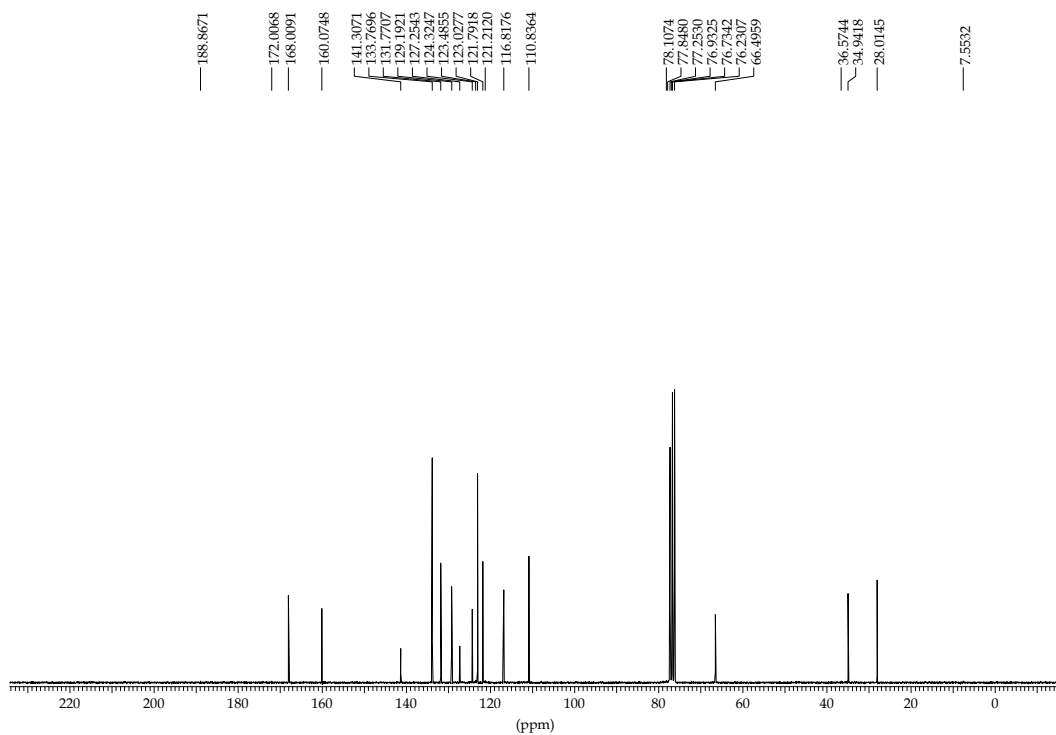


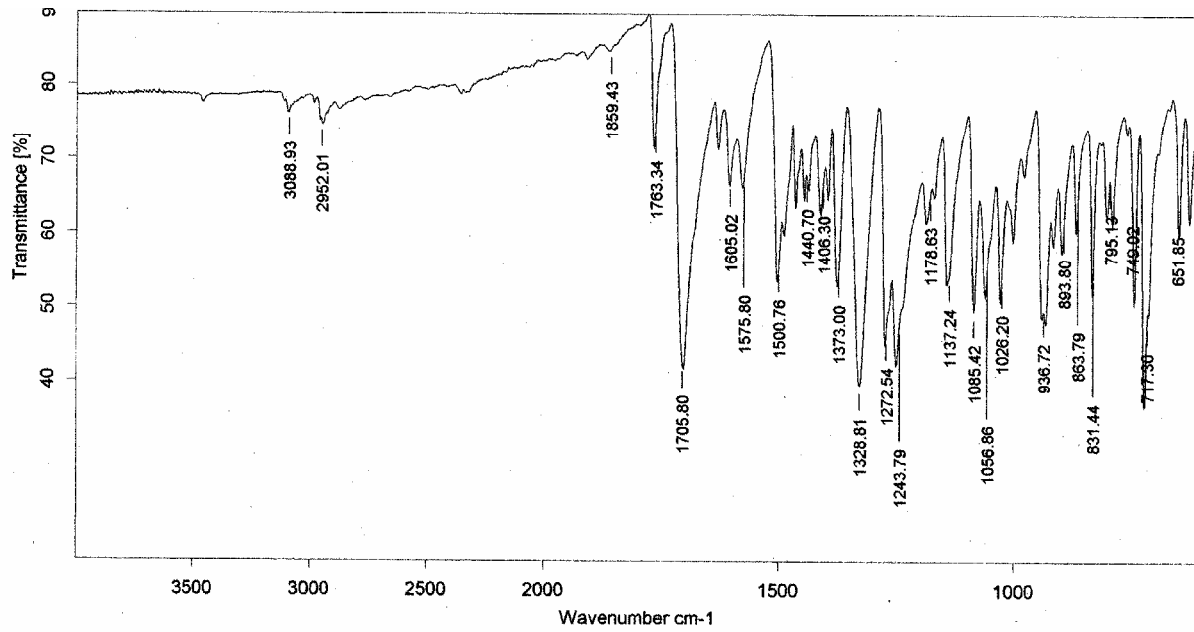
2-(3-(4-nitro-2-vinylphenoxy)propyl)isoindolin-1,3-dione, 32

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz)

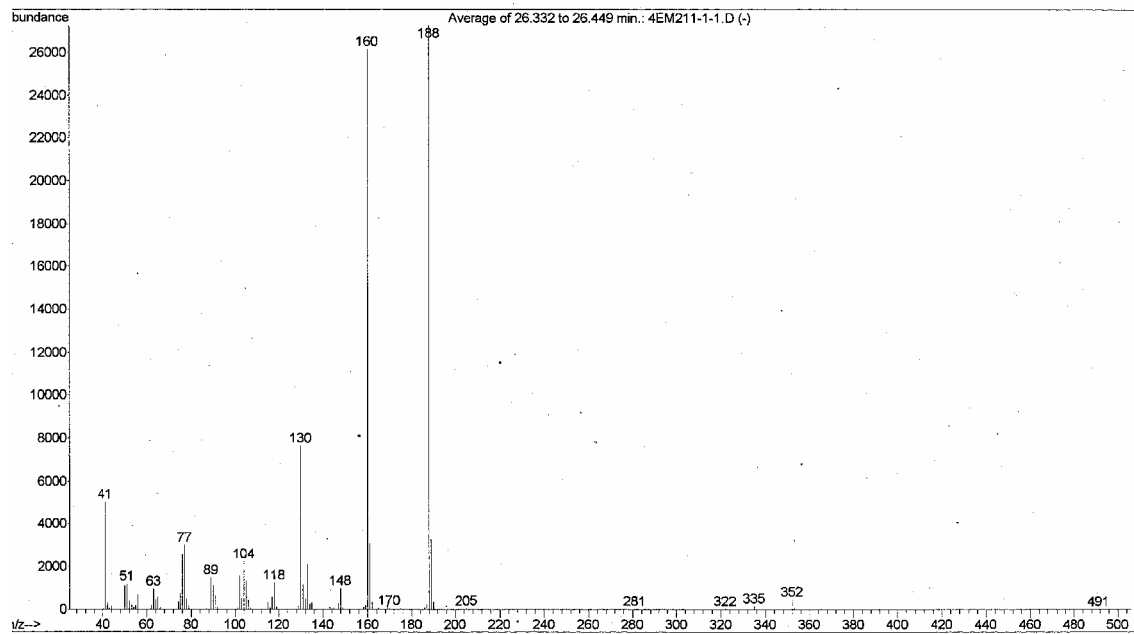


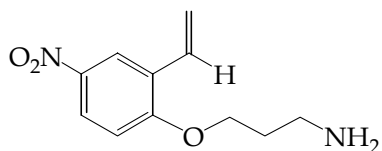
¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz)



IR v (cm⁻¹) (ATR)

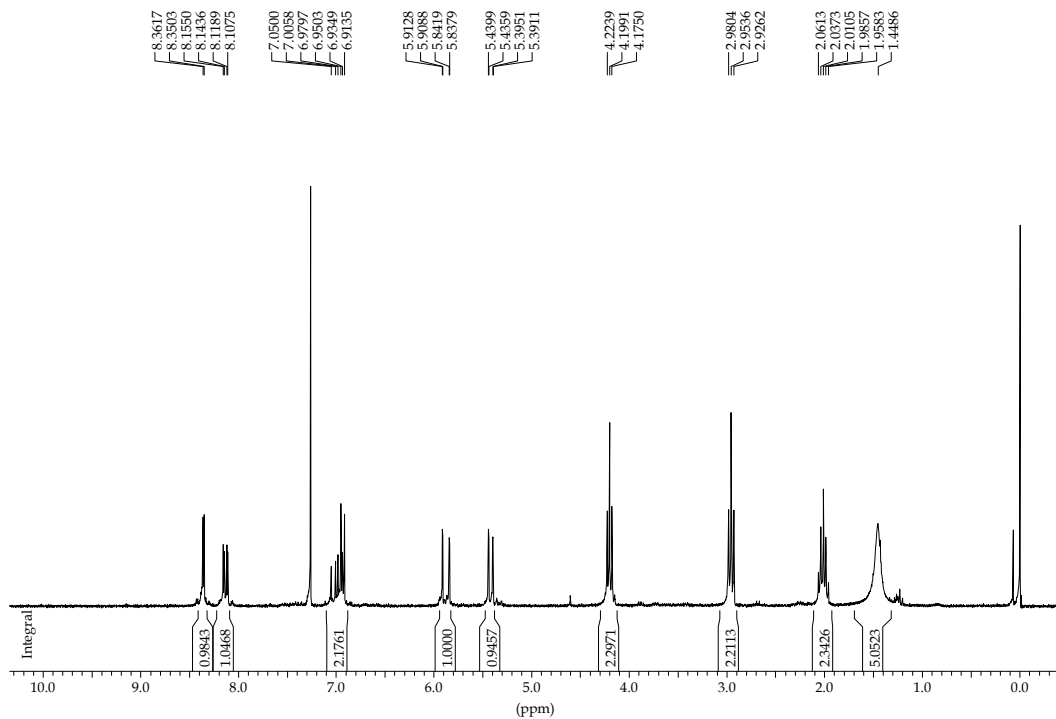
Espectre de masses

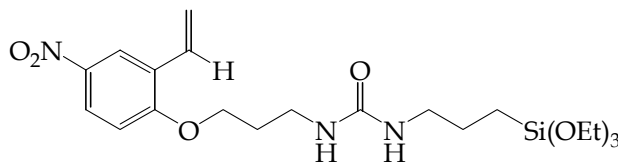




3-(4-nitro-2-vinilfenoxi)propan-1-amina, 33

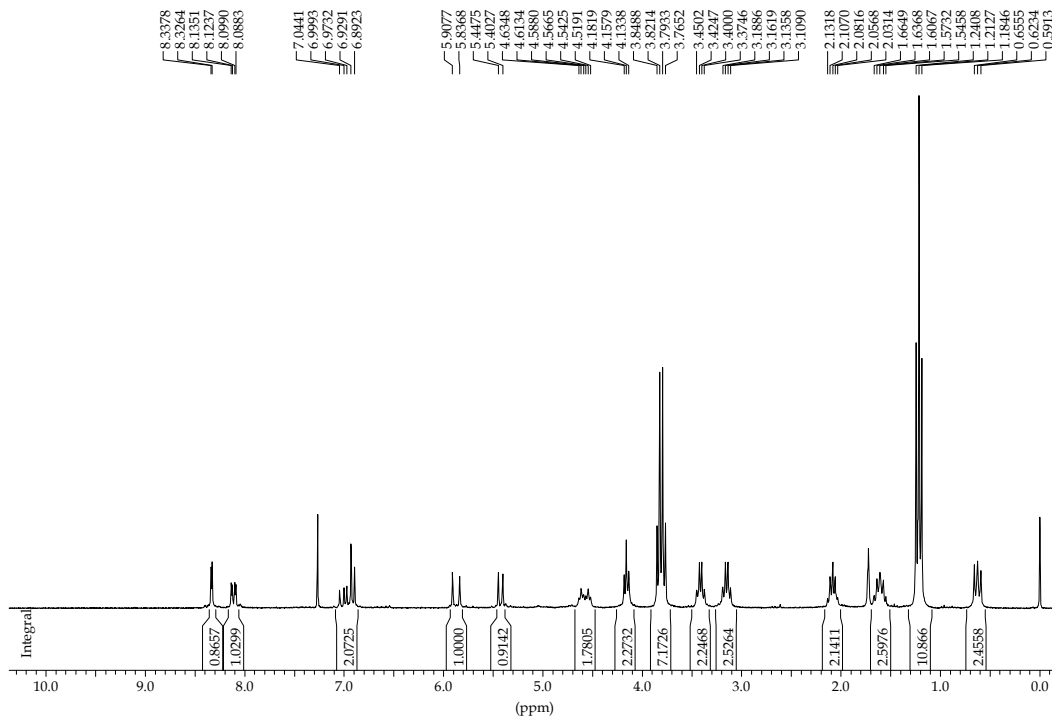
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz)



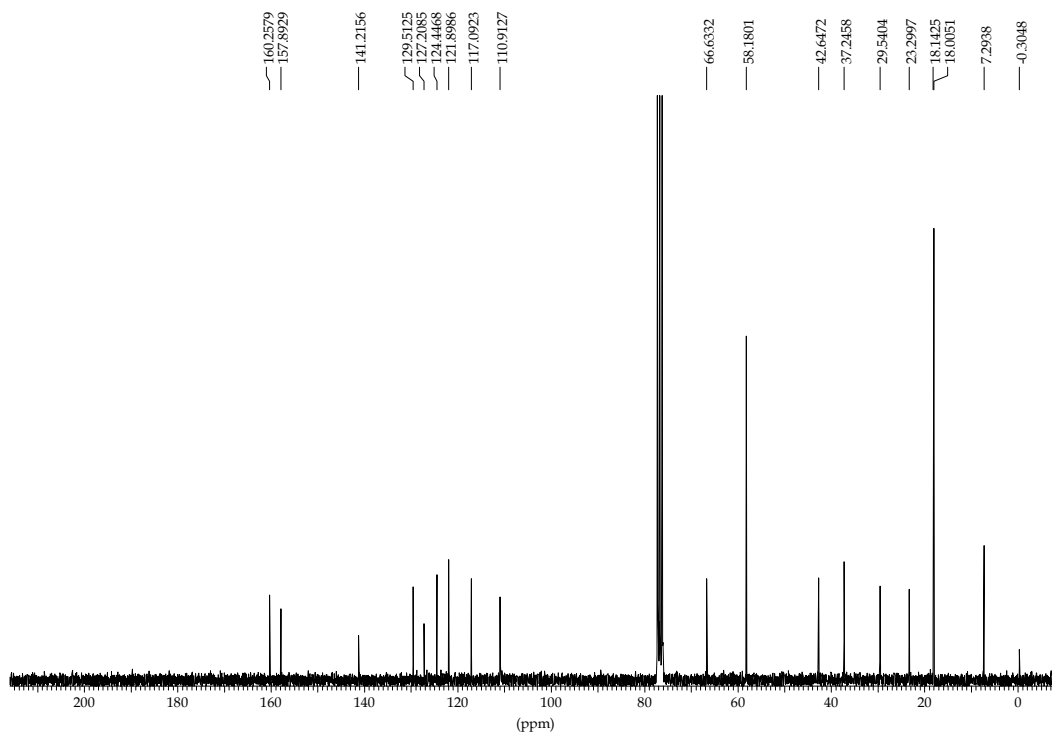


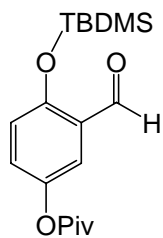
1-(3-(4-nitro-2-vinilfenoxi)propil)-3-(3-(triètoxisilil)propil)urea, 9d

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)



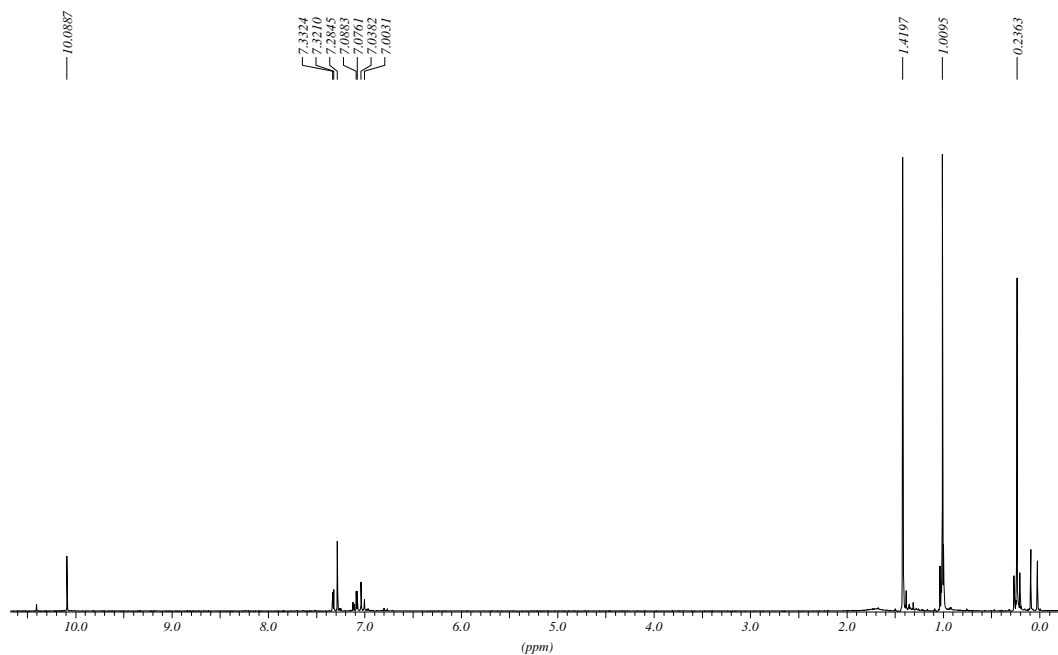
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 62.5MHz)

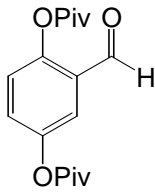




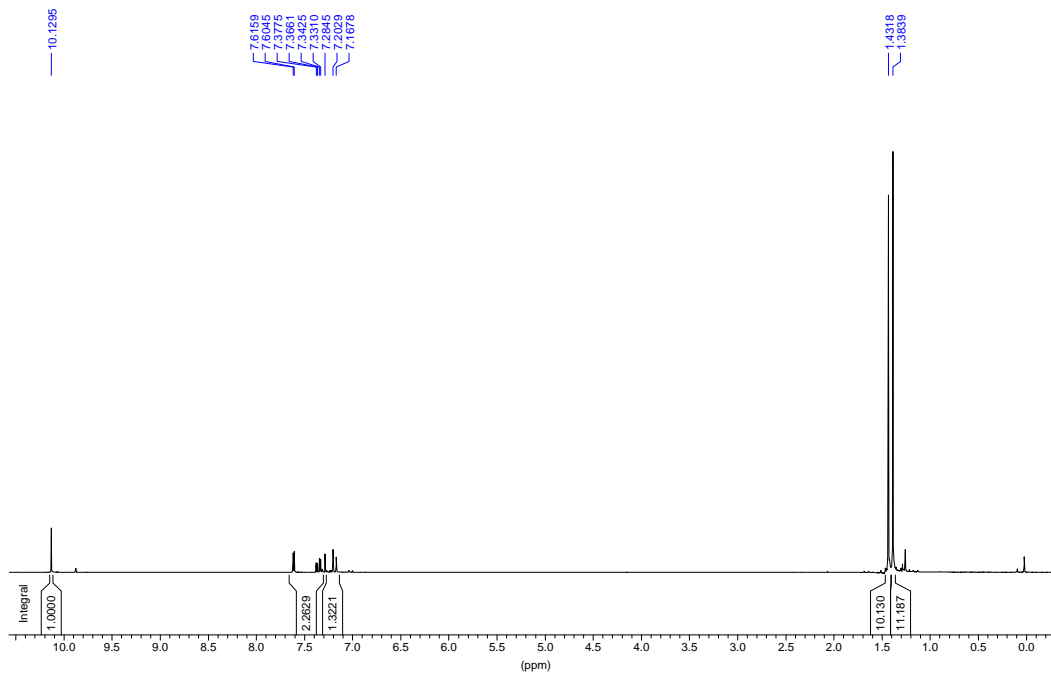
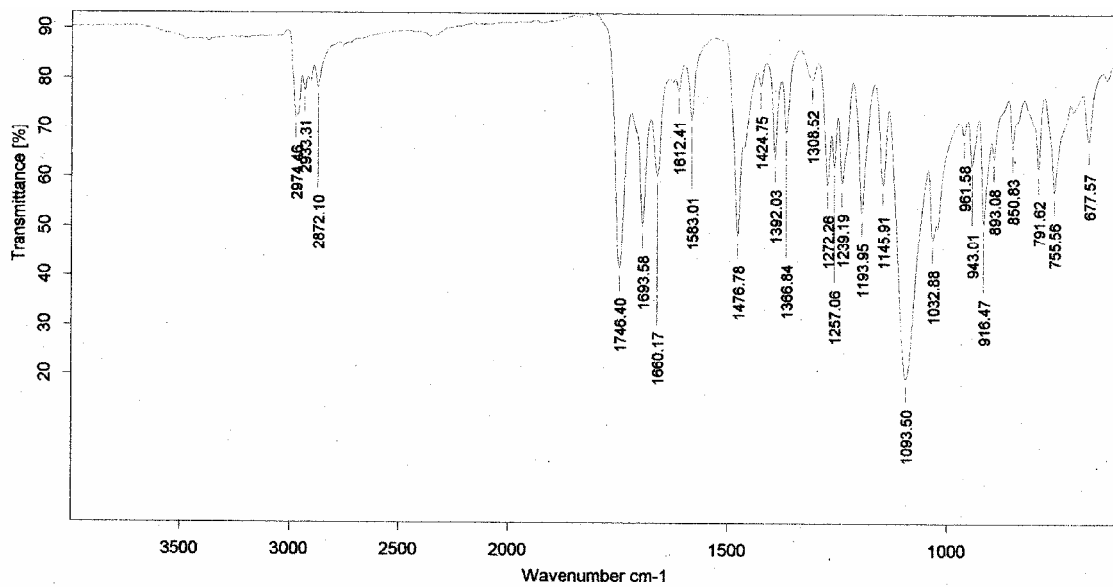
2-*t*-butildimetilsililoxi-5-trimetilacetoxi-benzaldehyd, 34

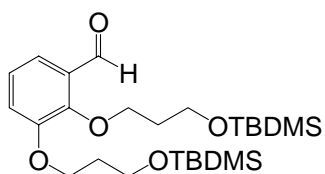
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz)





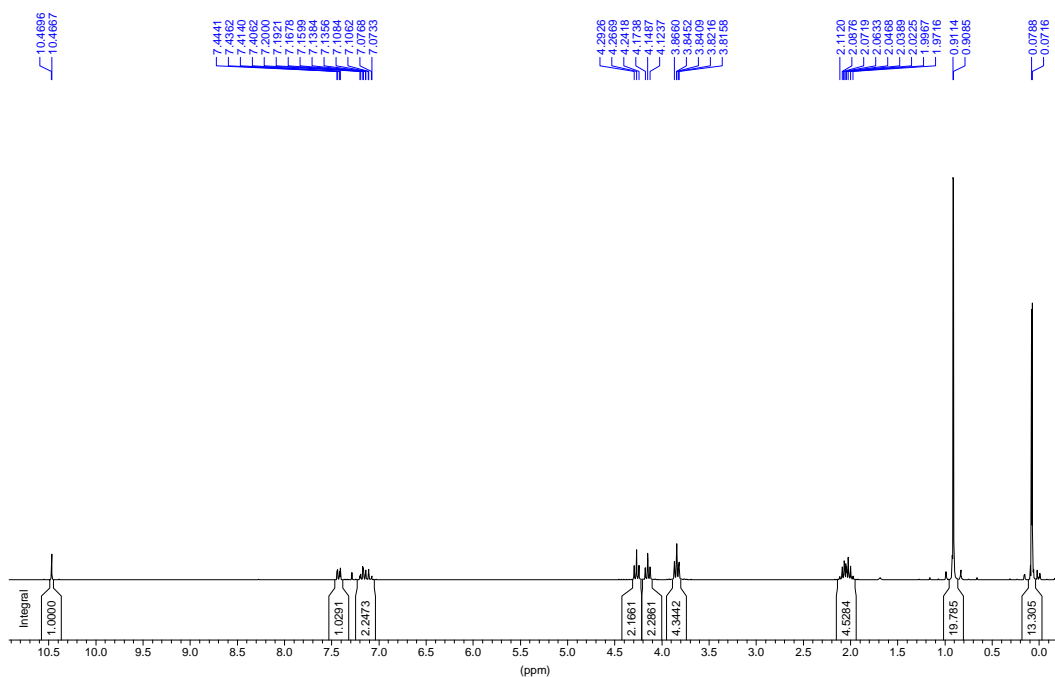
2,5-bis(trimetilacetoxi)benzaldehyd, 35

 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz)IR ν (cm^{-1}) (ATR)

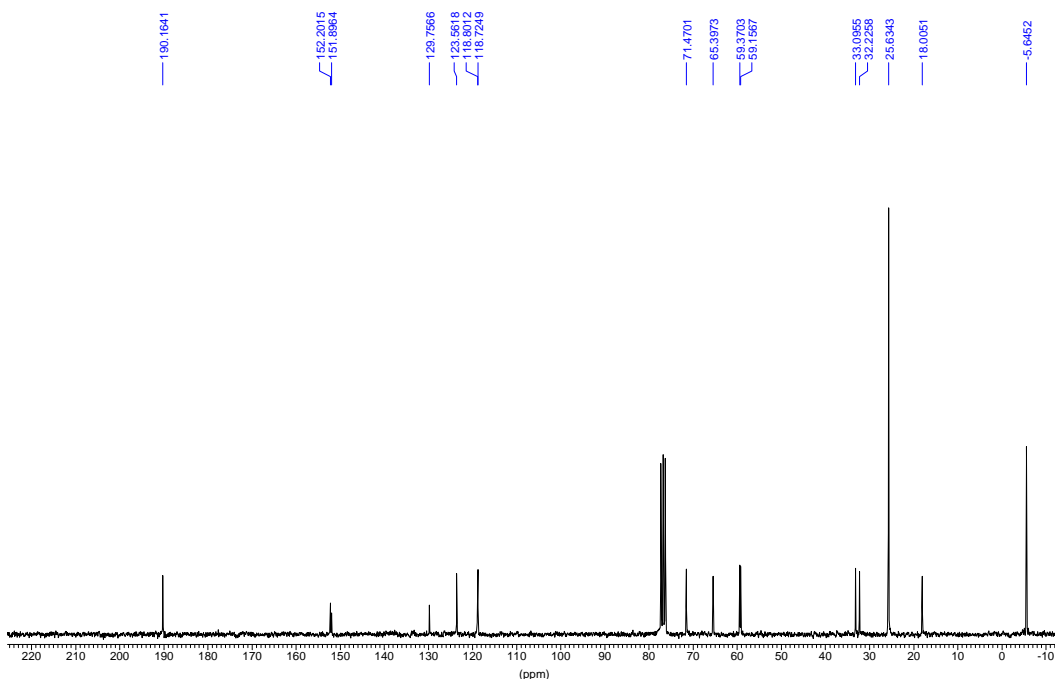


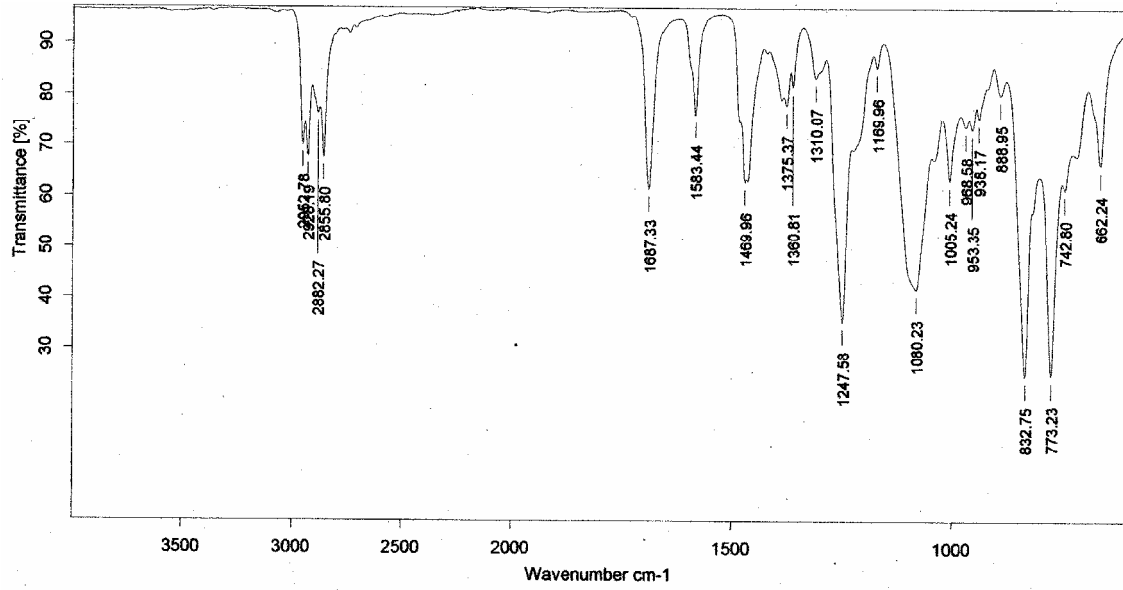
2,3-bis(3-*t*-butildimetilsililoxipropoxi)benzaldehyd, 36

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz)

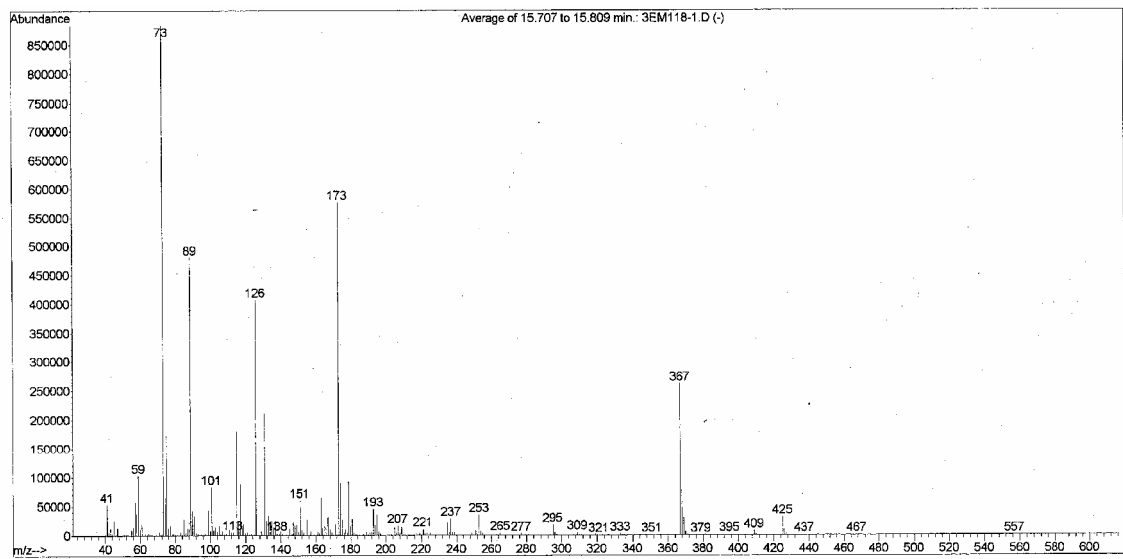


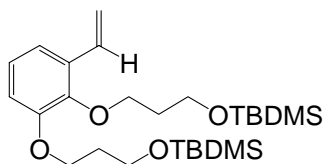
¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz)



IR ν (cm^{-1}) (ATR)

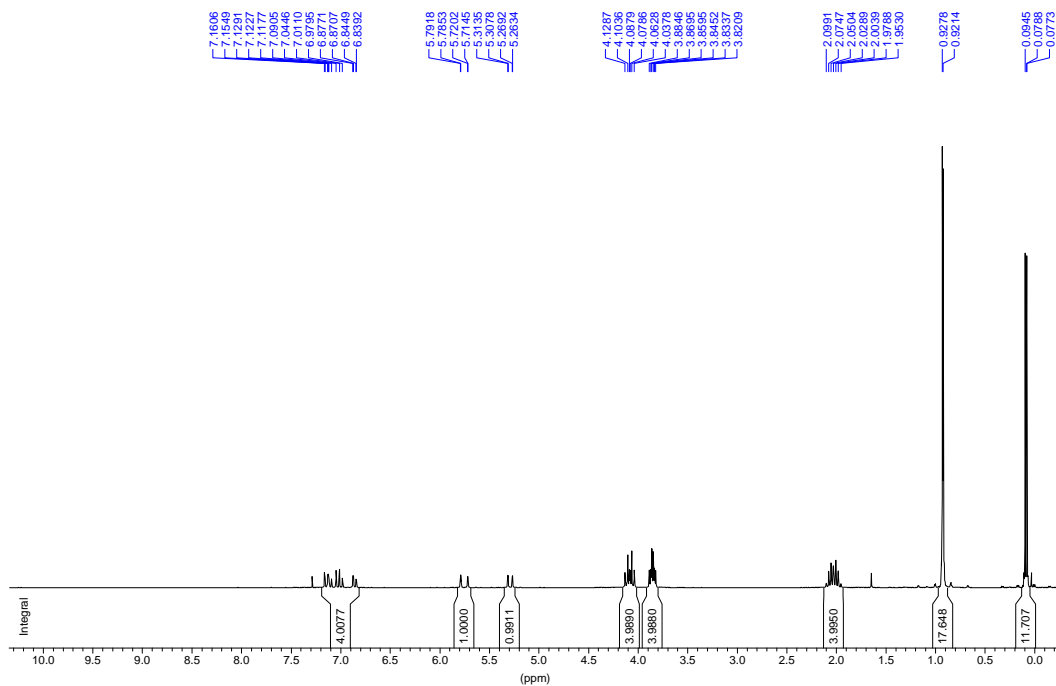
Espectre de masses



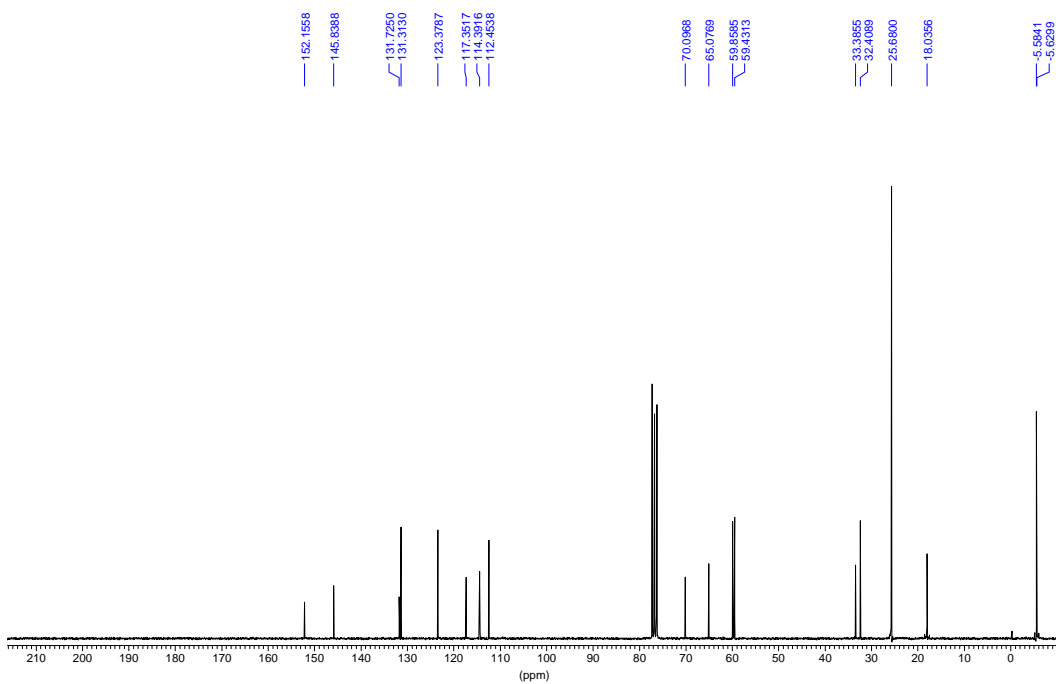


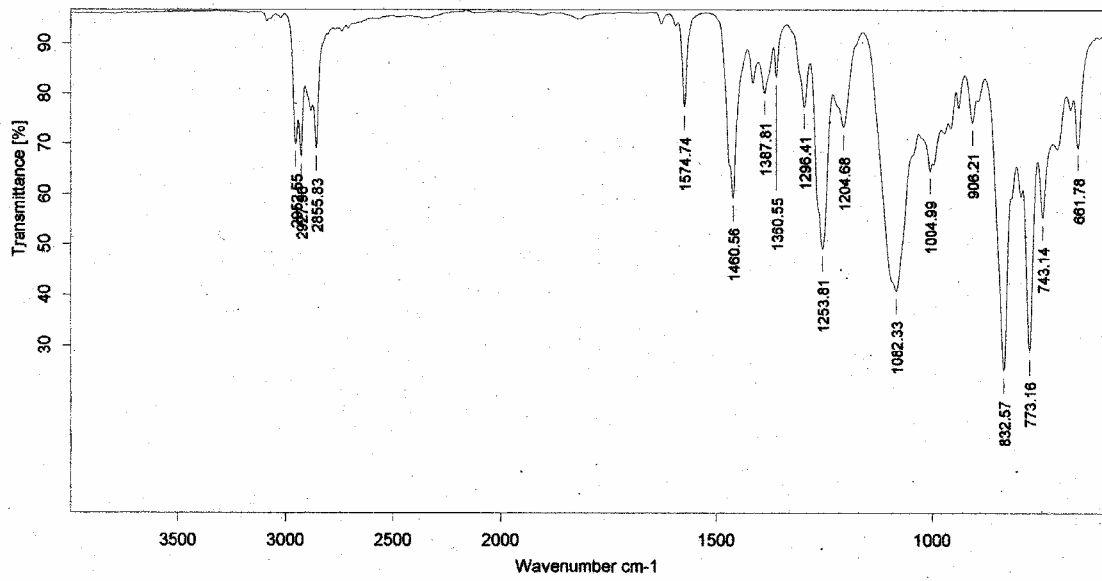
2, 3-bis(3-*t*-butildimetilsiloxipropoxi)estirè, 37

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz)

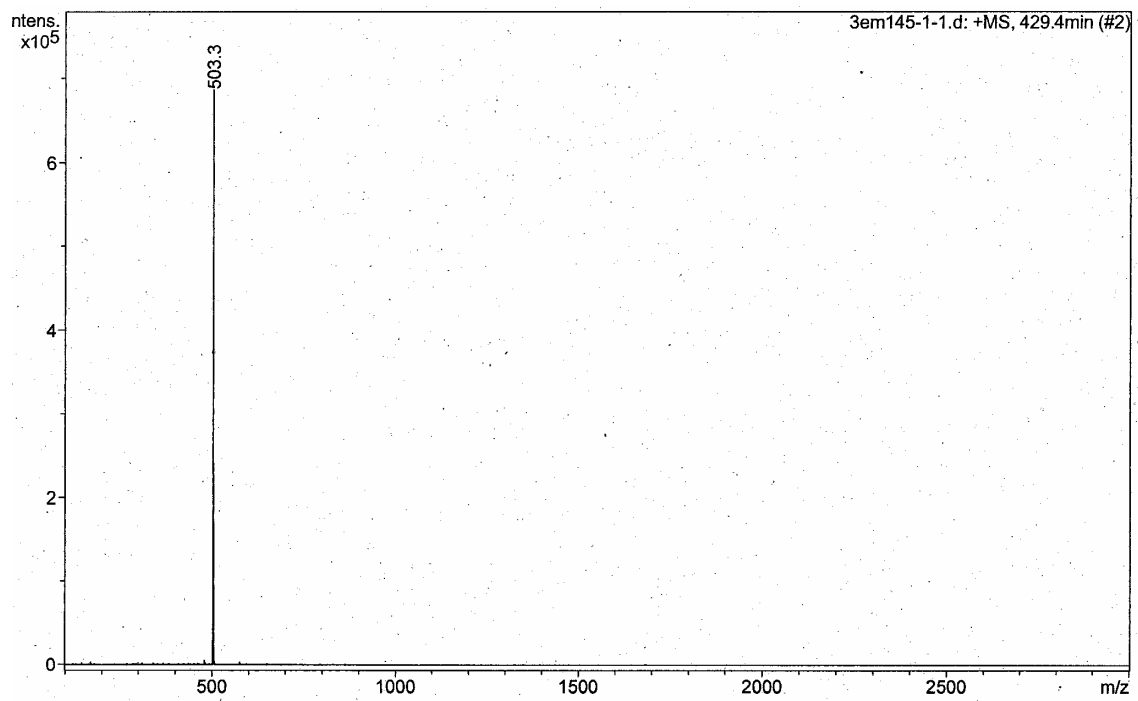


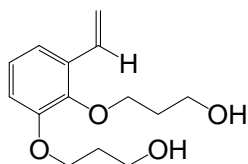
¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz)



IR ν (cm^{-1}) (ATR)

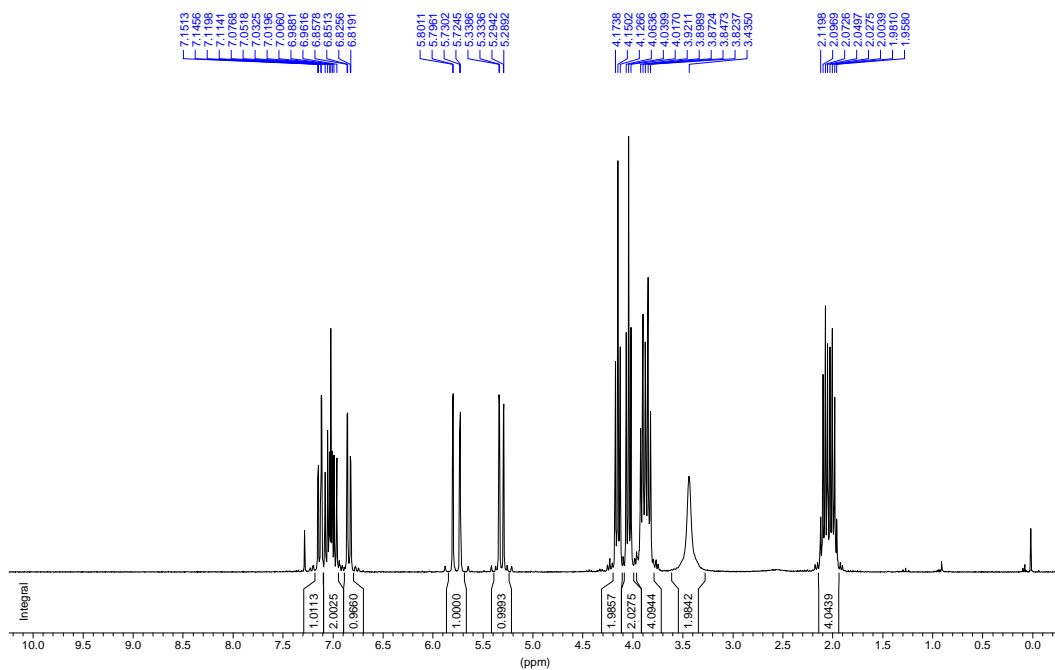
Espectre de masses (ESI)



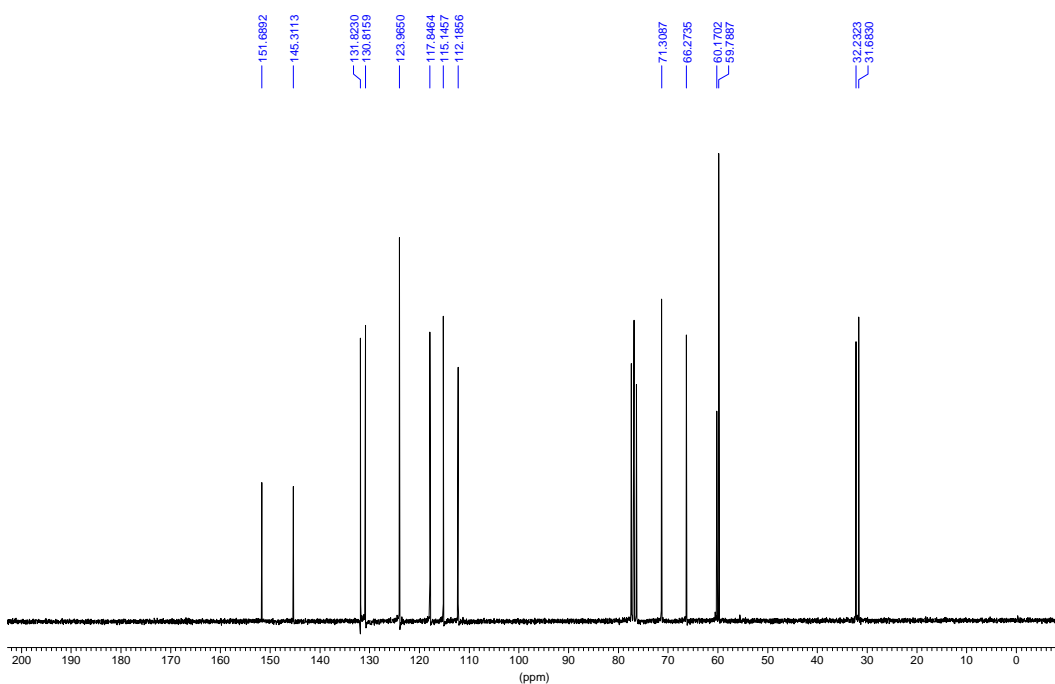


2, 3-di(3-hidroxiopoxi)estirè, 38

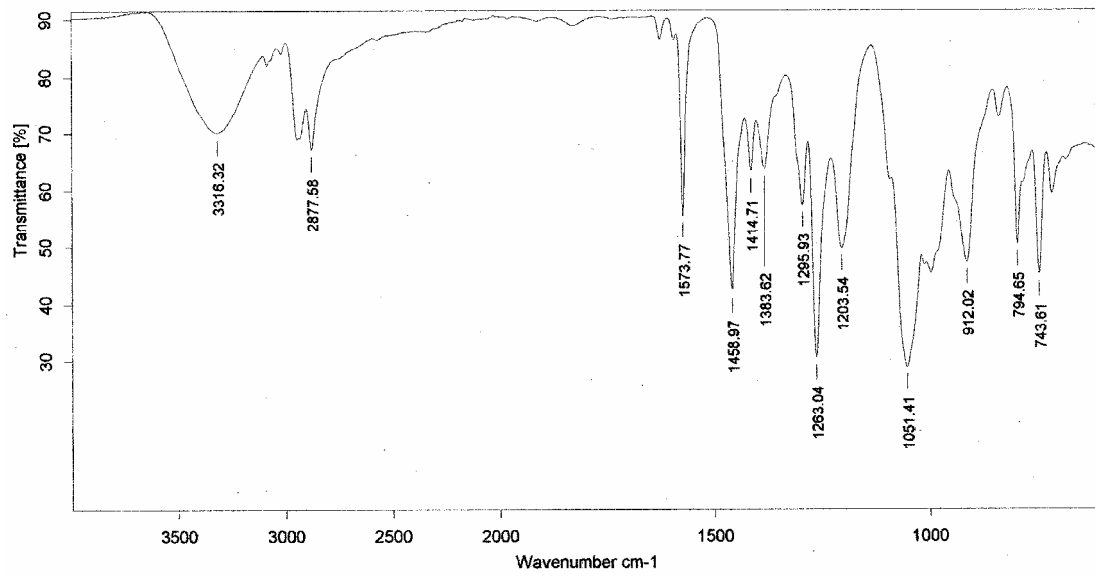
¹H NMR (CDCl₃, 250MHz)



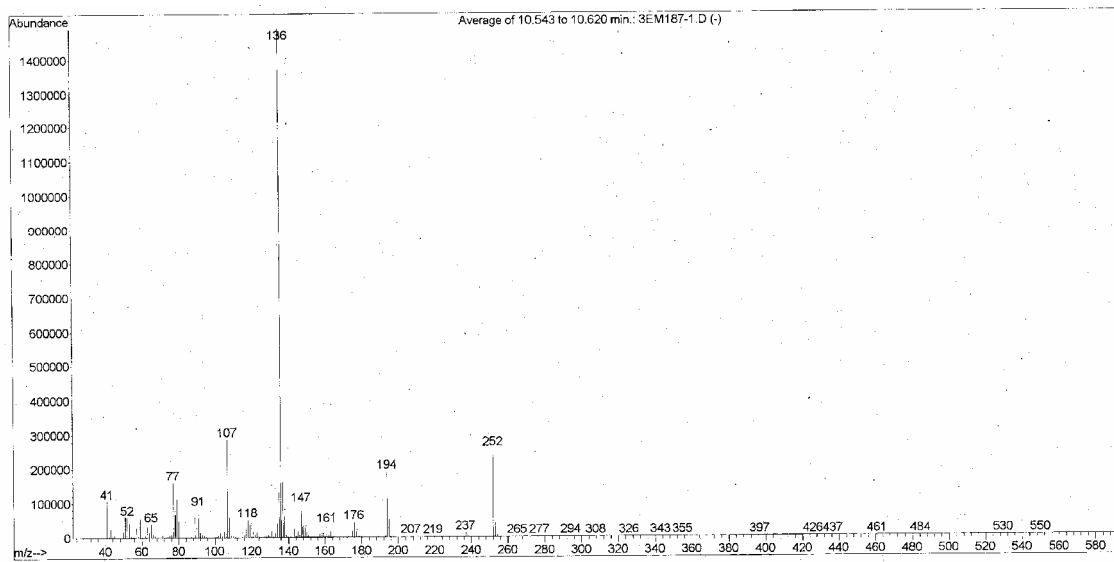
¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz)

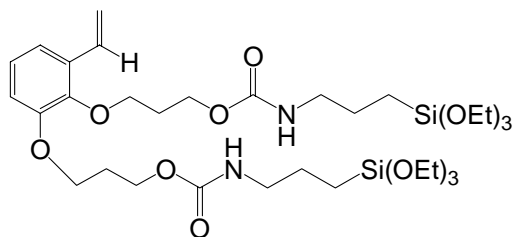


IR ν (cm^{-1}) (ATR)



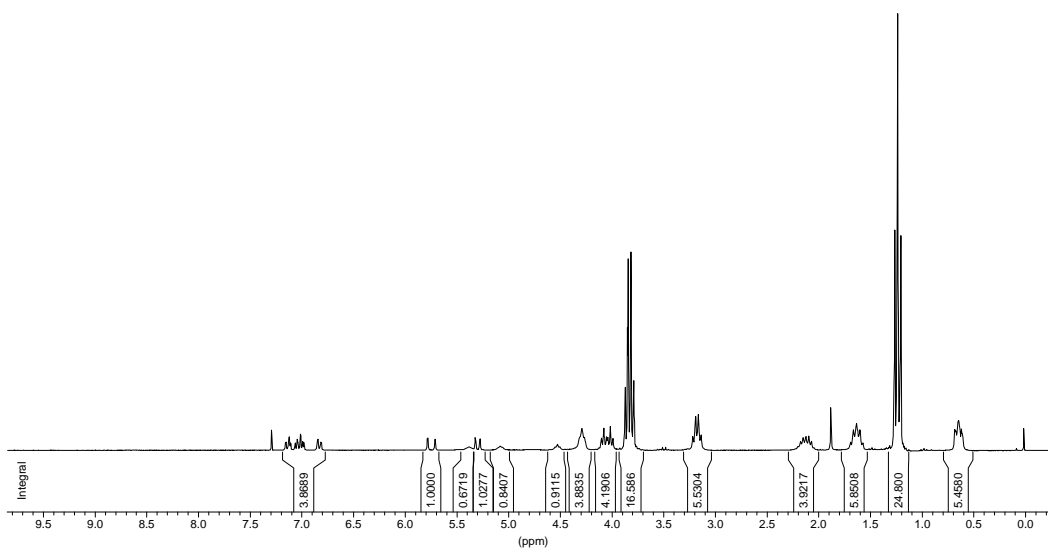
Espectre de masses



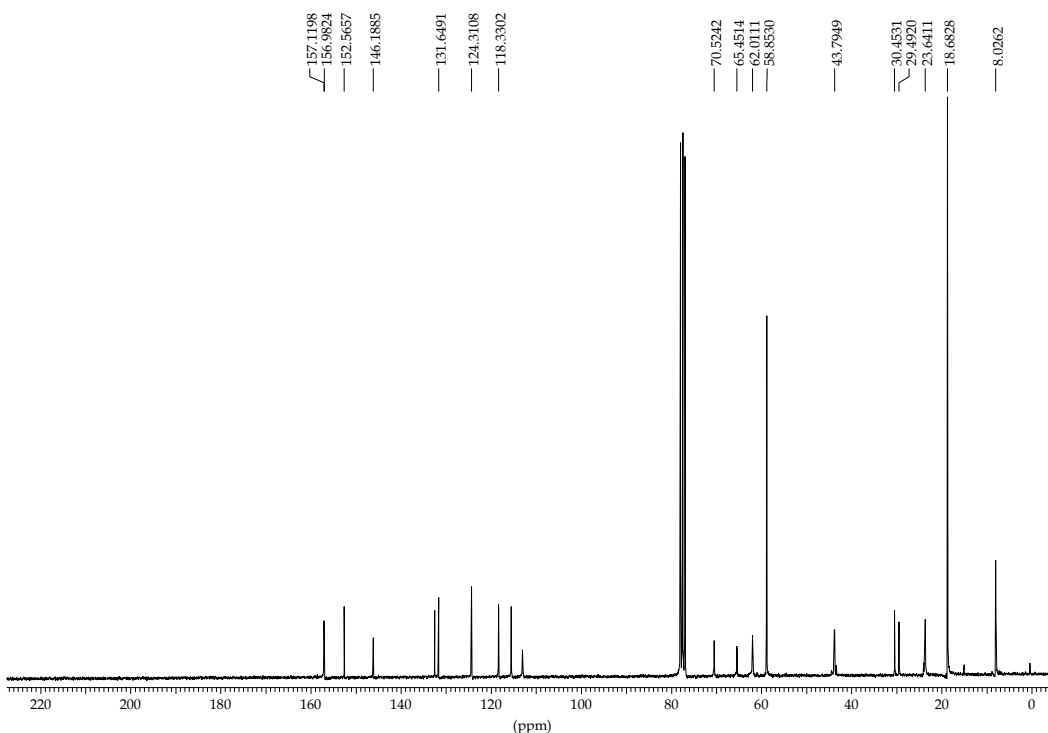


N-(3-triethoxisililpropil)carbamate d'O-(3-(2-(3-triethoxisililpropil-carbamoiloxipropoxi)-6-vinilfenoxi)propil), 10

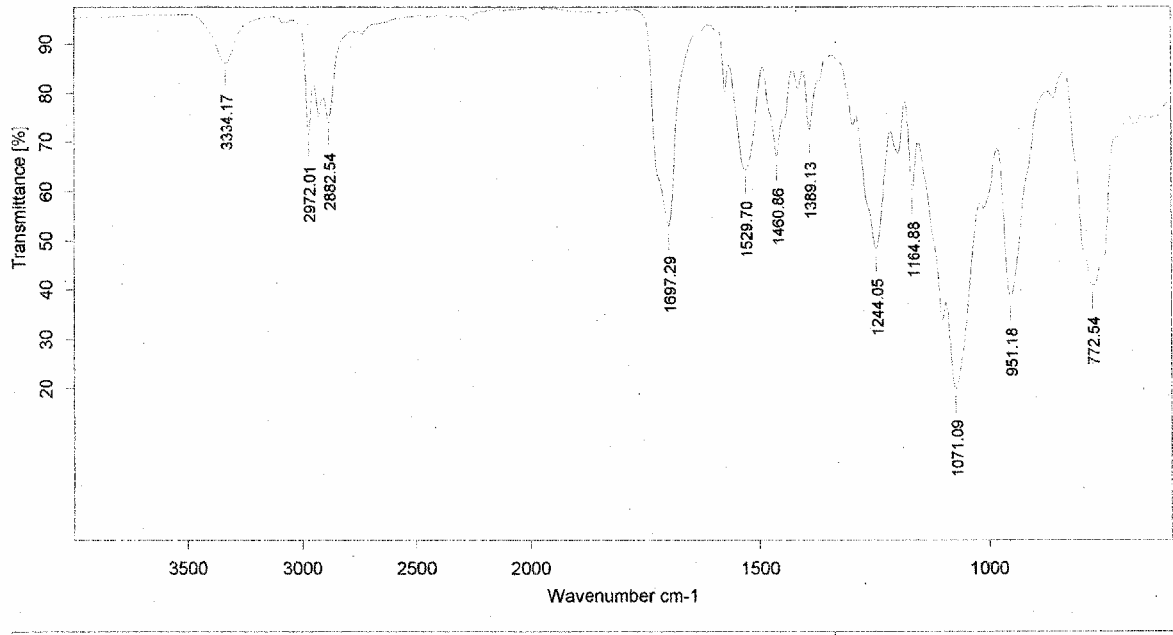
¹H NMR (CDCl₃, 250MHz)

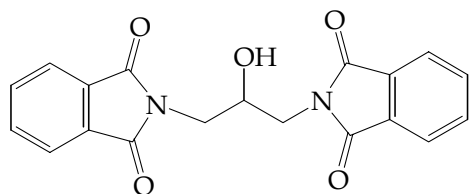


¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz)



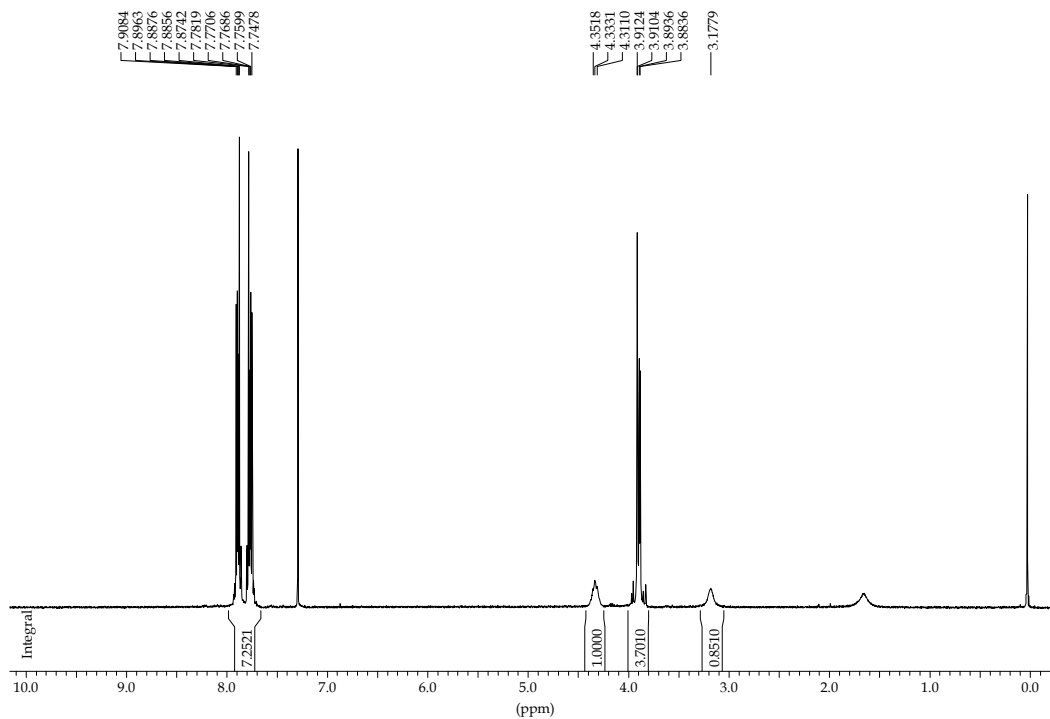
IR ν (cm^{-1}) (ATR)



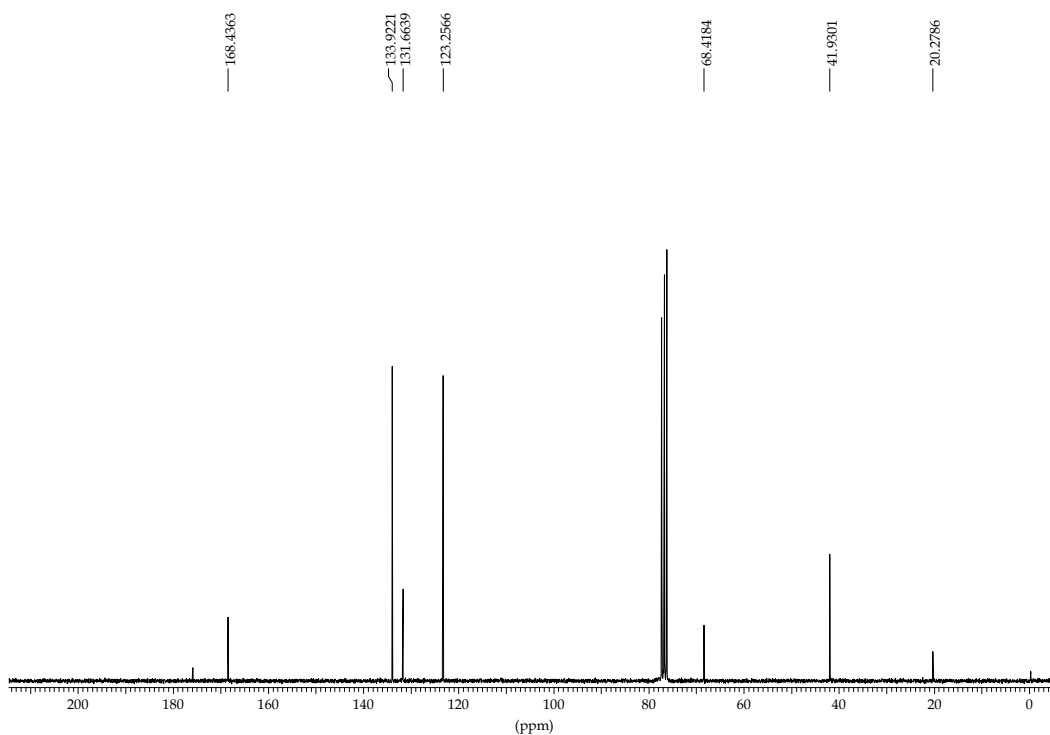


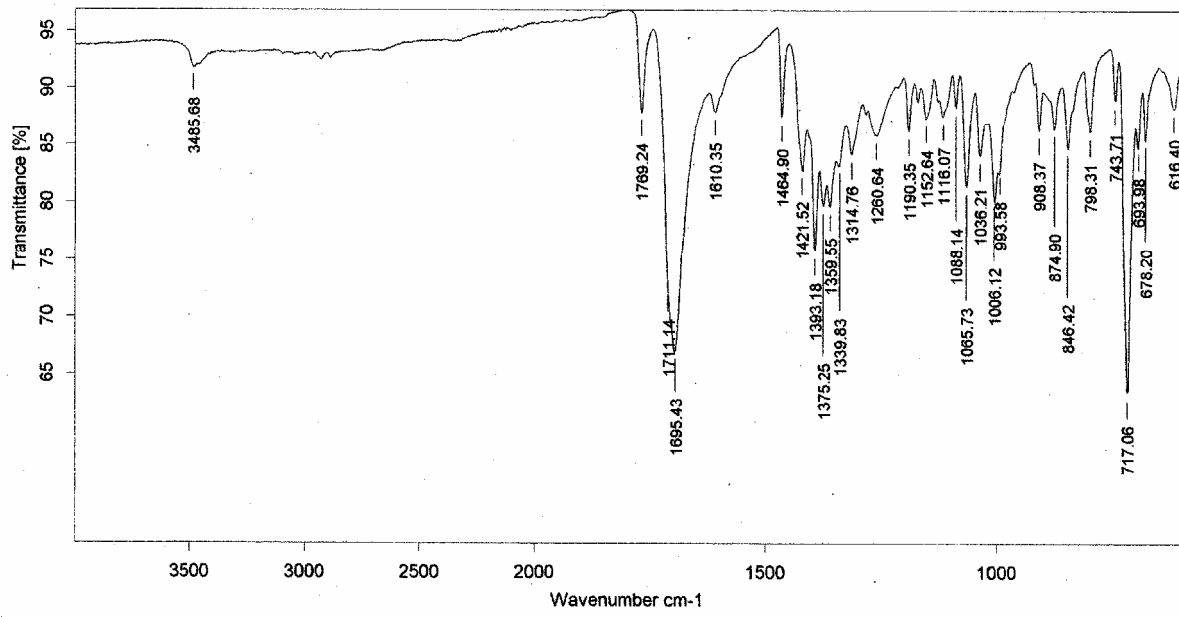
2,2'-(2-hidroxiopropan-1,3-diil)diisoindolina-1,3-diona, 39

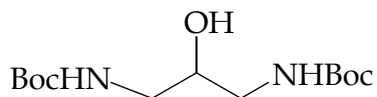
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz)



$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 62.5MHz)

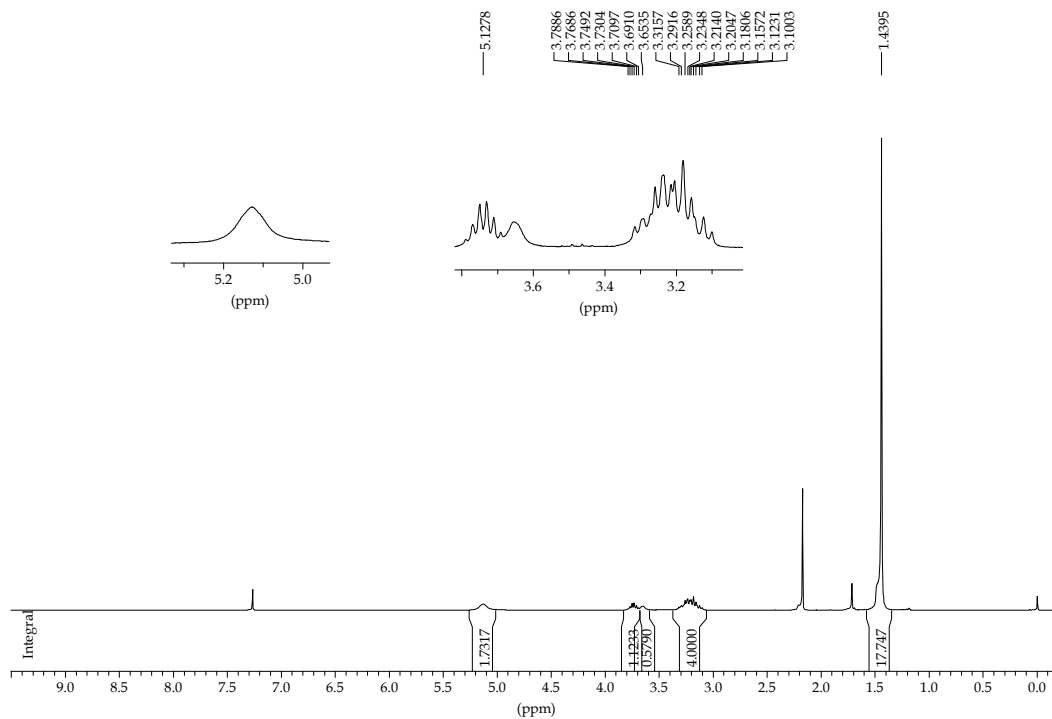


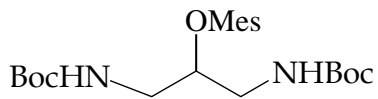
IR ν (cm^{-1}) (ATR)



2-hidroxiopropan-1,3-diil dicarbat de di-*tert*-butil, 40

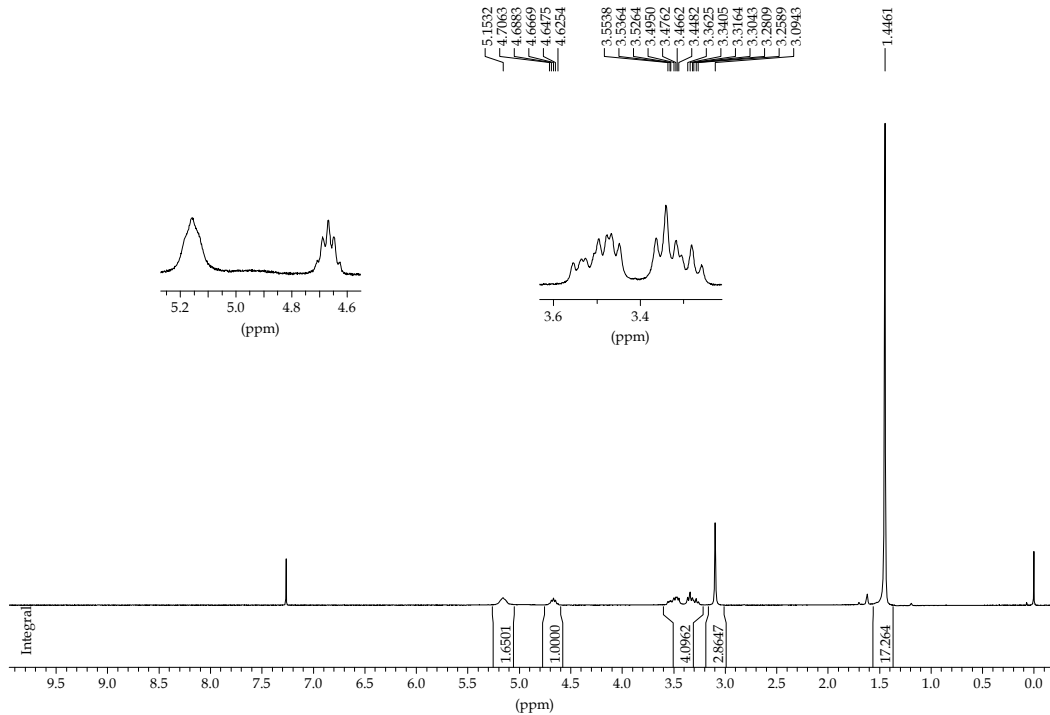
¹H NMR (CDCl₃, 250MHz)



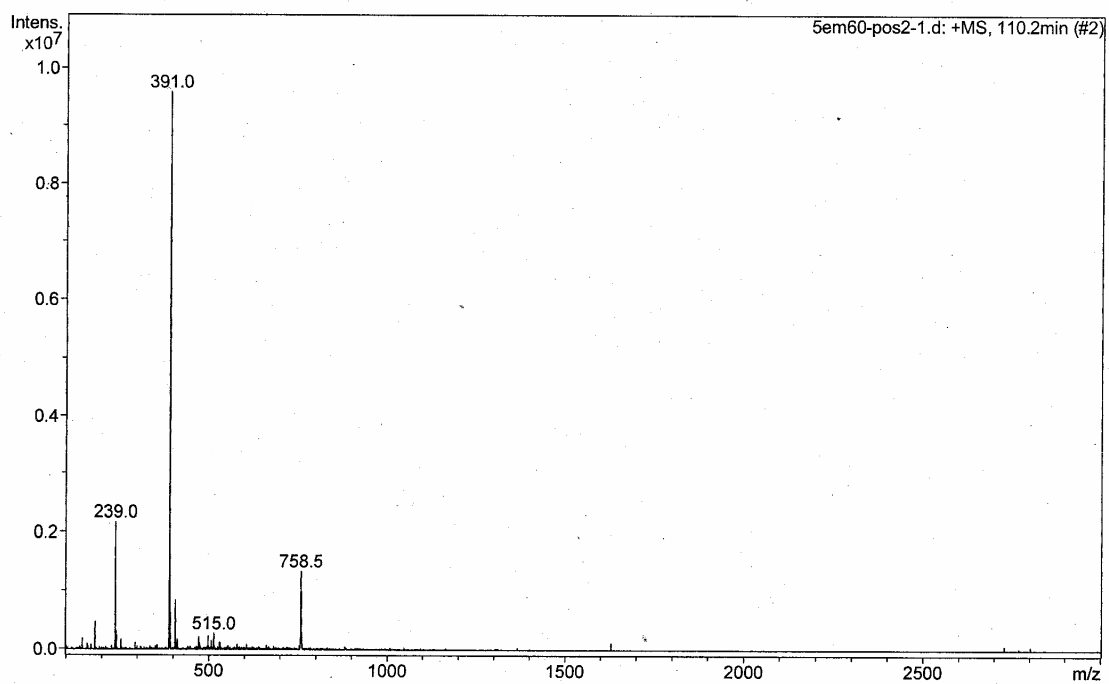


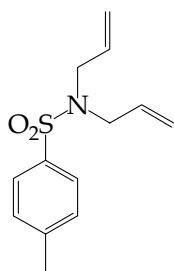
metanosulfonat de 2,2,12,12-tetrametil-4,10-dioxo-3,11-dioxa-5,9-diazatridecan-7-il, 41

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz)



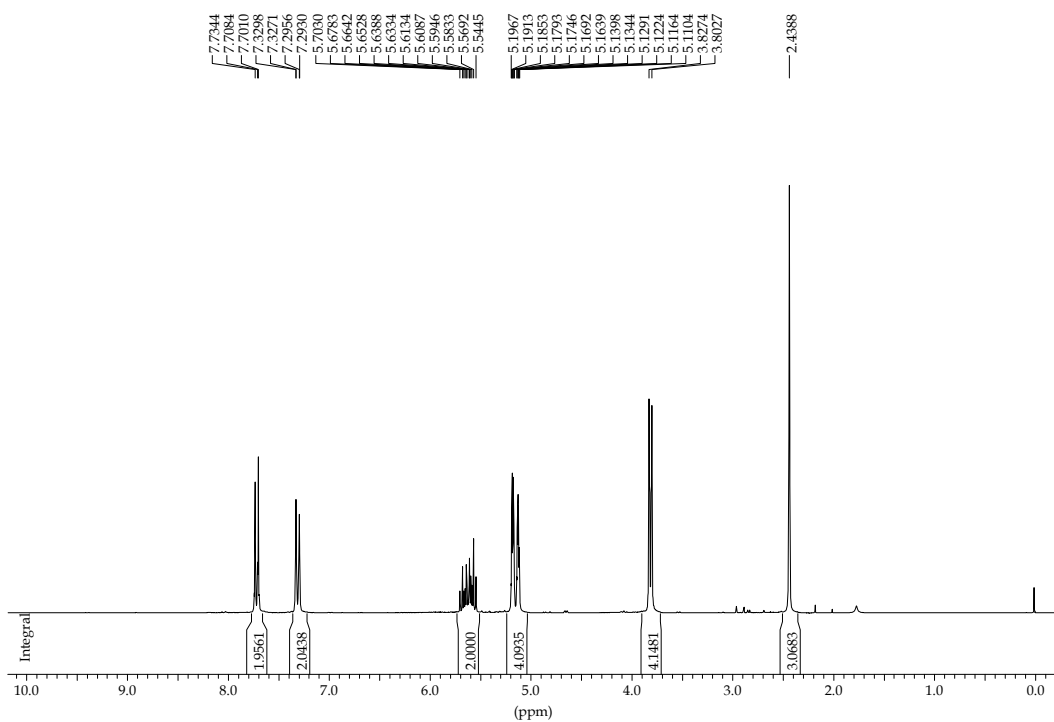
Espectre de masses (ESI)



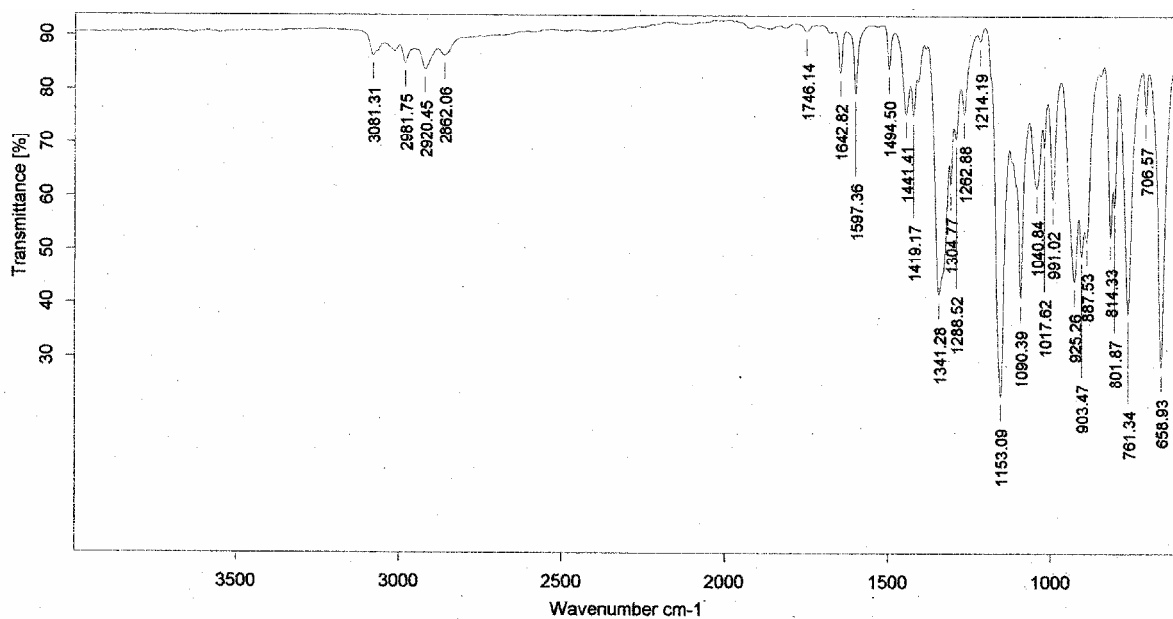


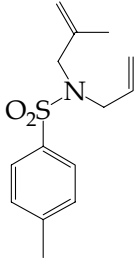
N,N-dial·lil-4-toluensulfonamida, 42

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz)



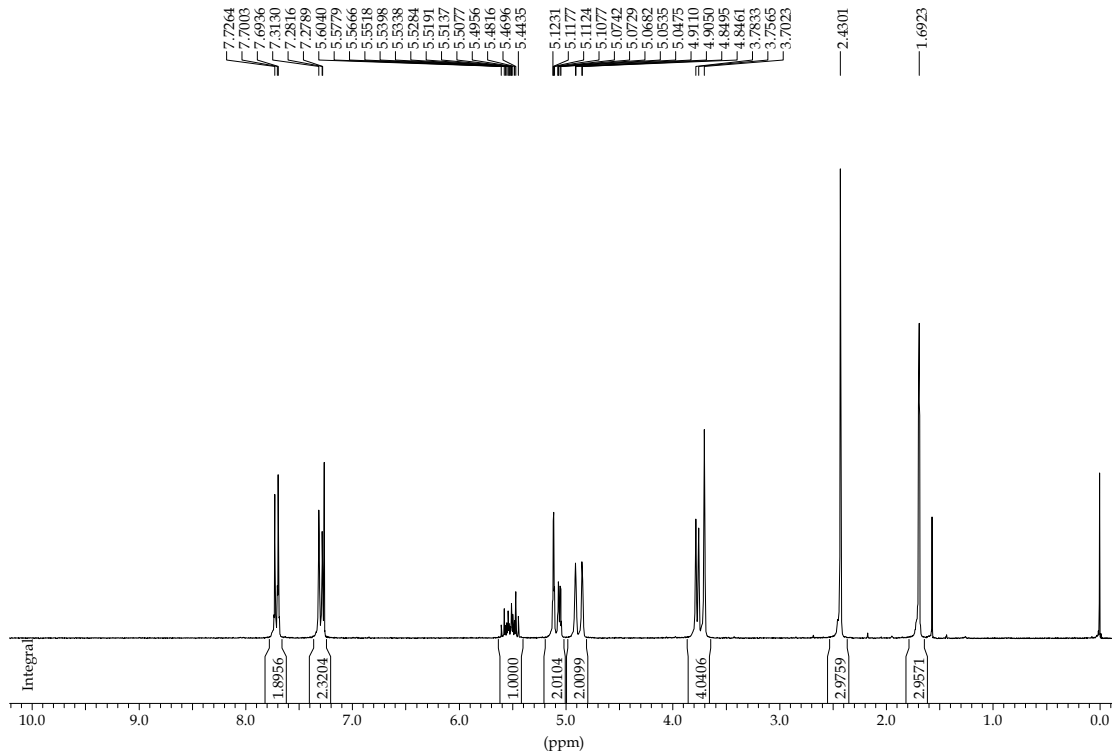
IR ν (cm^{-1}) (ATR)

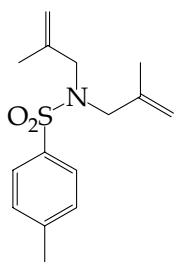




N-(4-metilal·il)-N-(2-metilal·il)-4-toluensulfonamida, 43

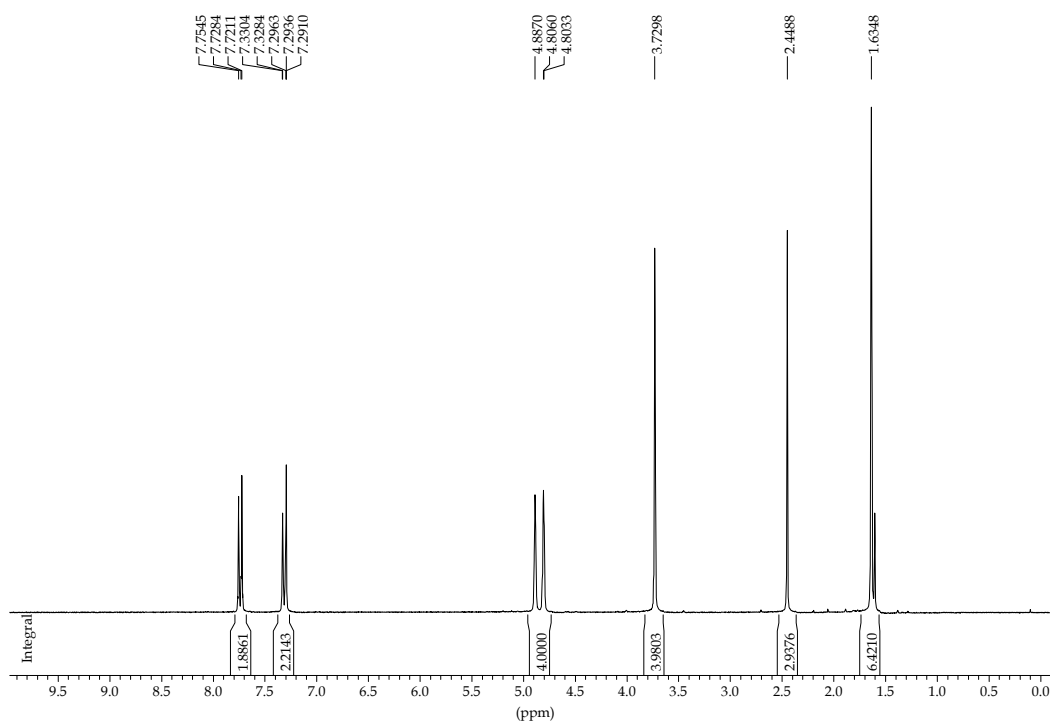
^1H NMR (CDCl_3 , 250MHz)



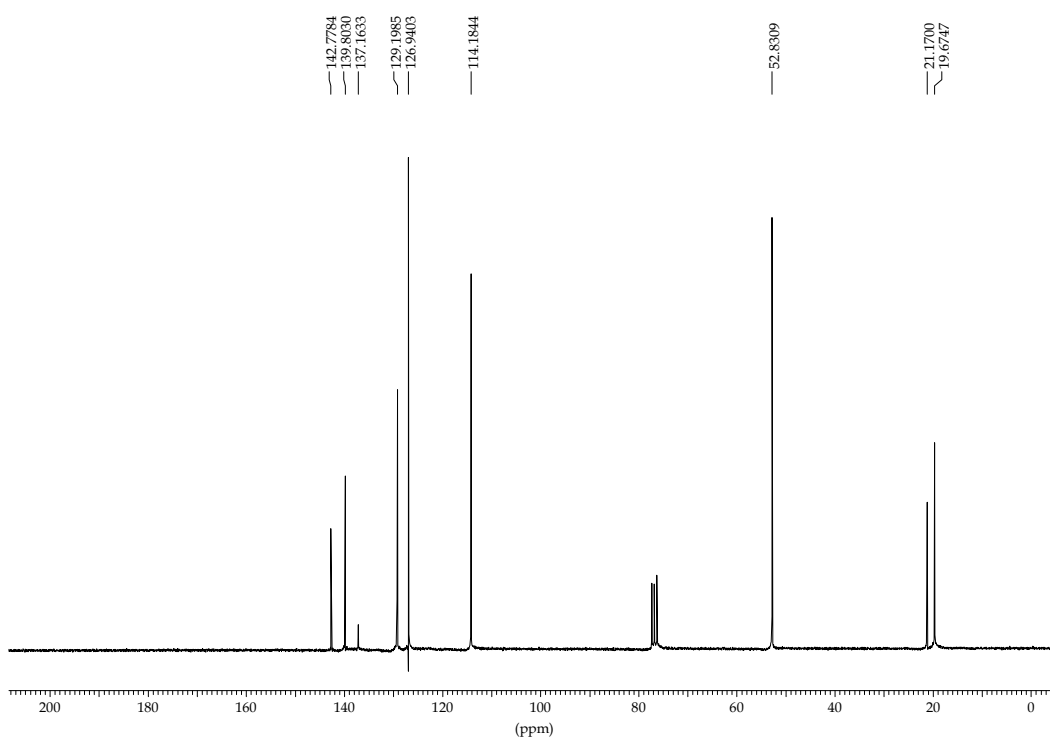


***N,N*-bis-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, 44**

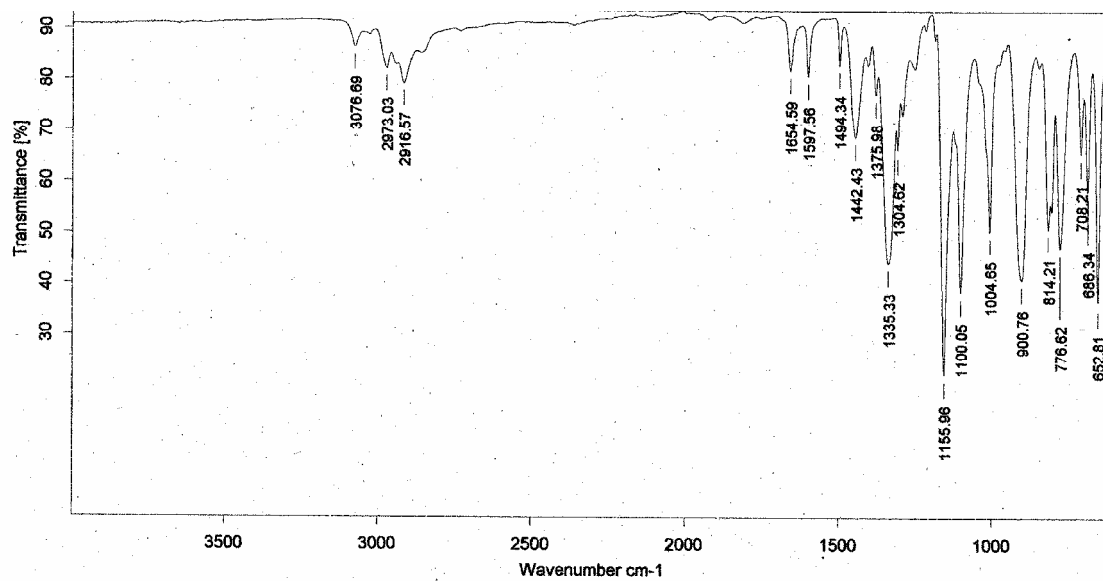
¹H NMR (CDCl₃, 250MHz)

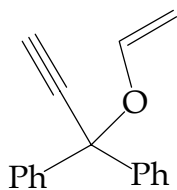


¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz)



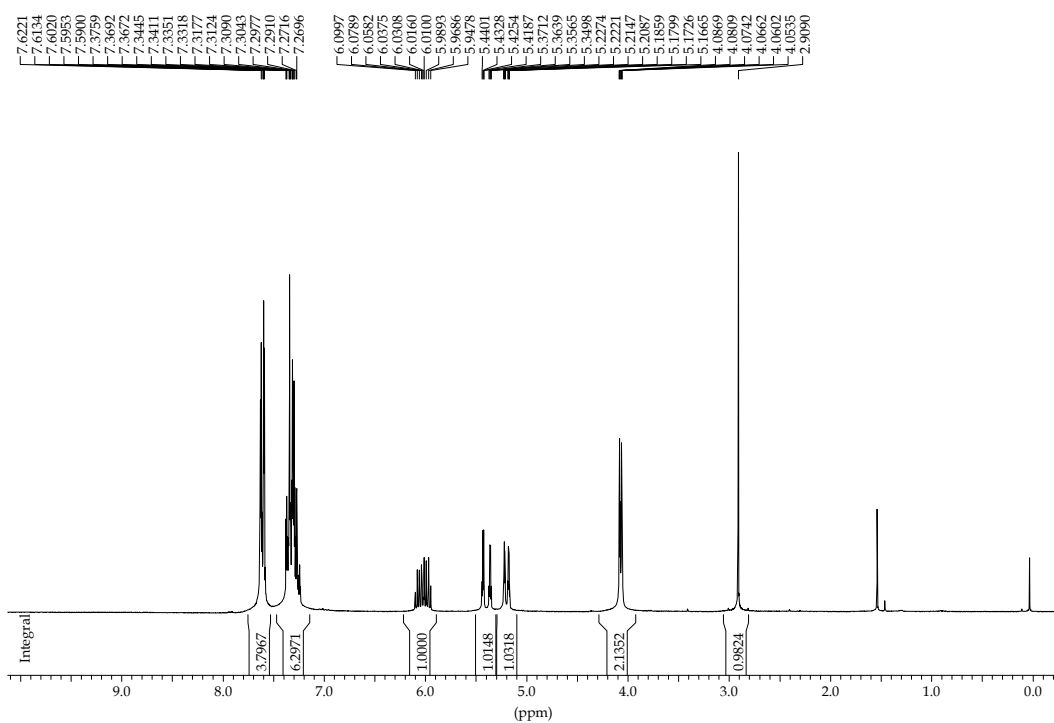
IR ν (cm^{-1}) (ATR)



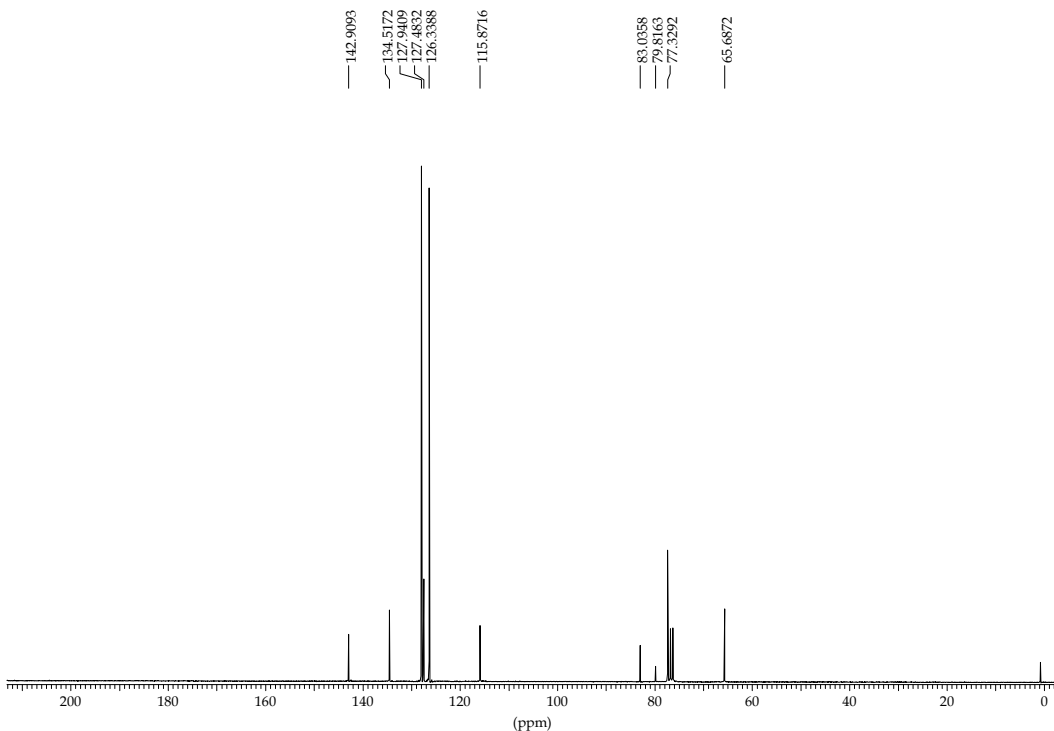


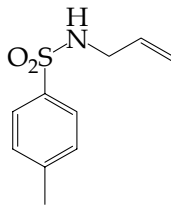
1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, 45

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz)

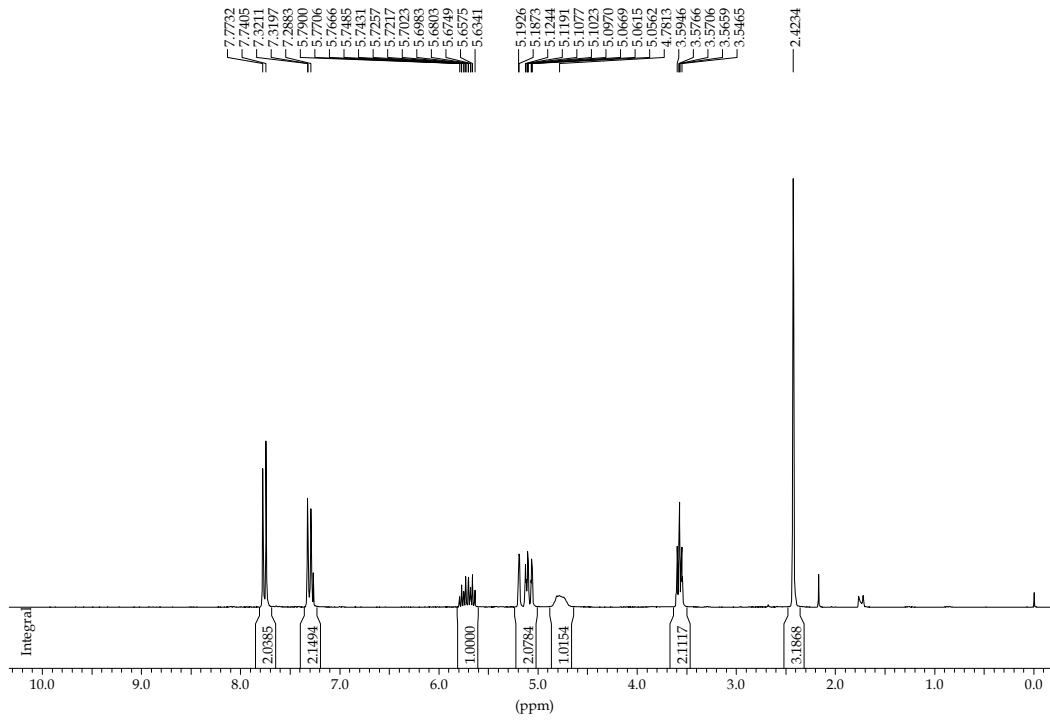


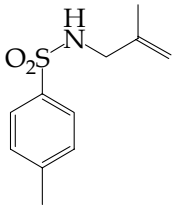
¹³C NMR (CDCl₃, 62.5MHz)





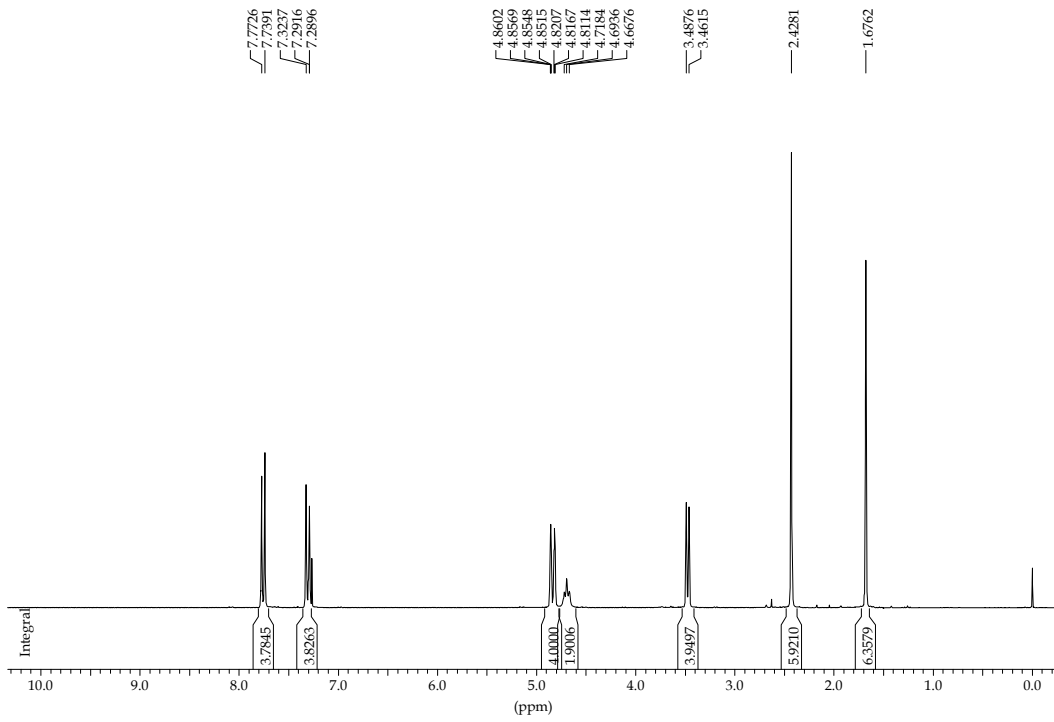
N-allyl-4-toluensulfonamida, 46

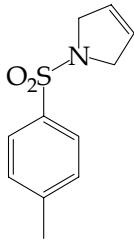
 ^1H NMR (CDCl_3 , 250MHz)



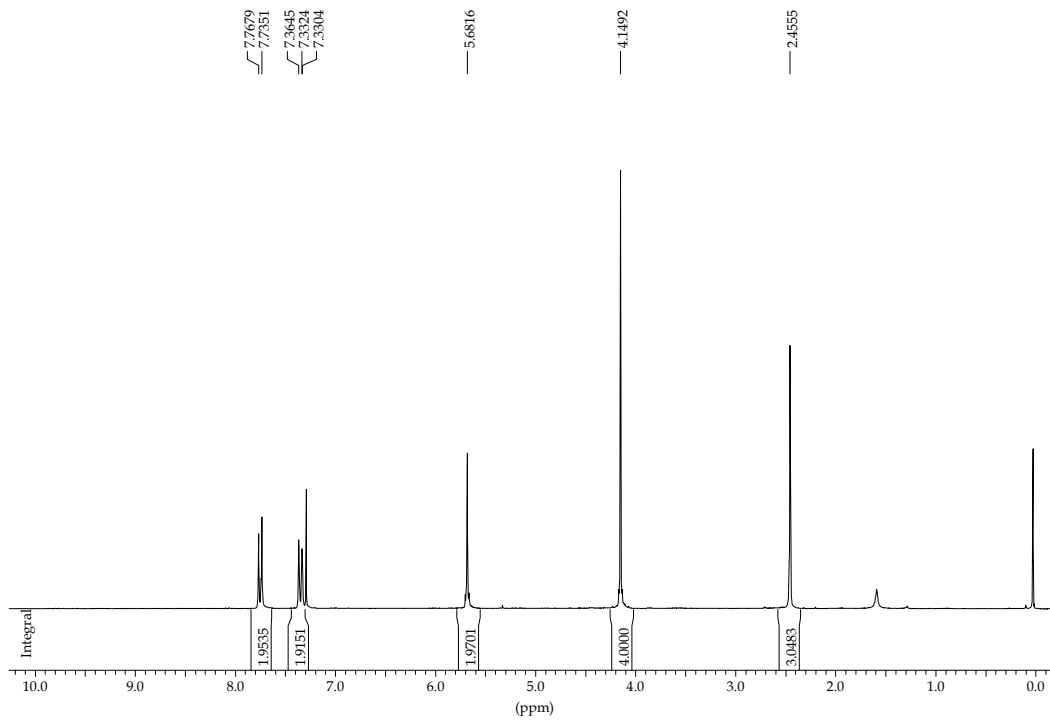
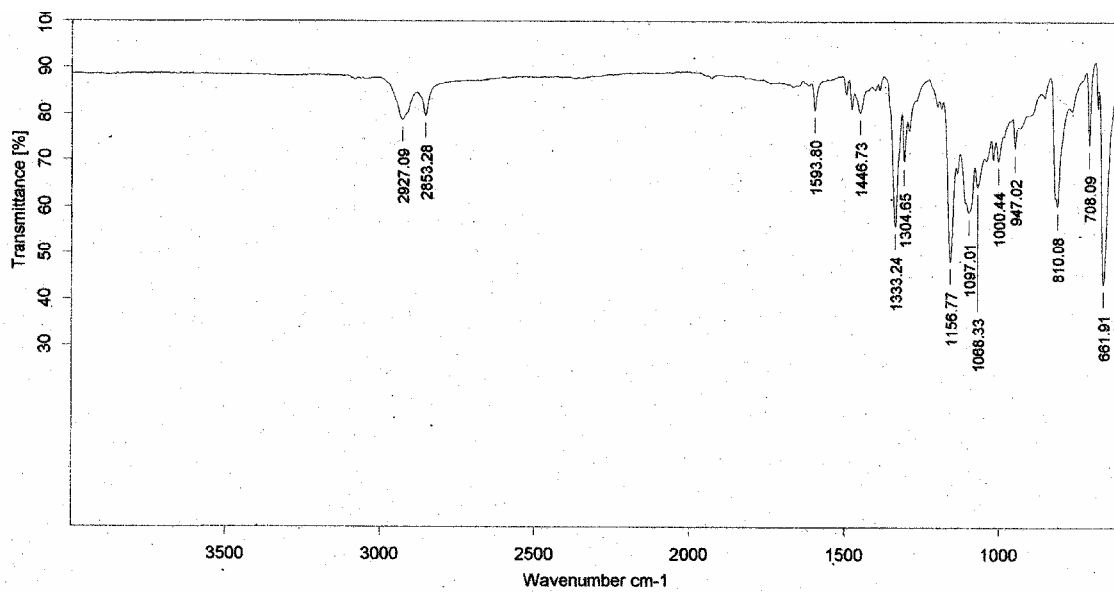
N-2-metilal·lil-4-toluensulfonamida, 47

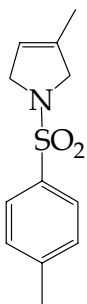
¹H NMR (CDCl₃, 250MHz)





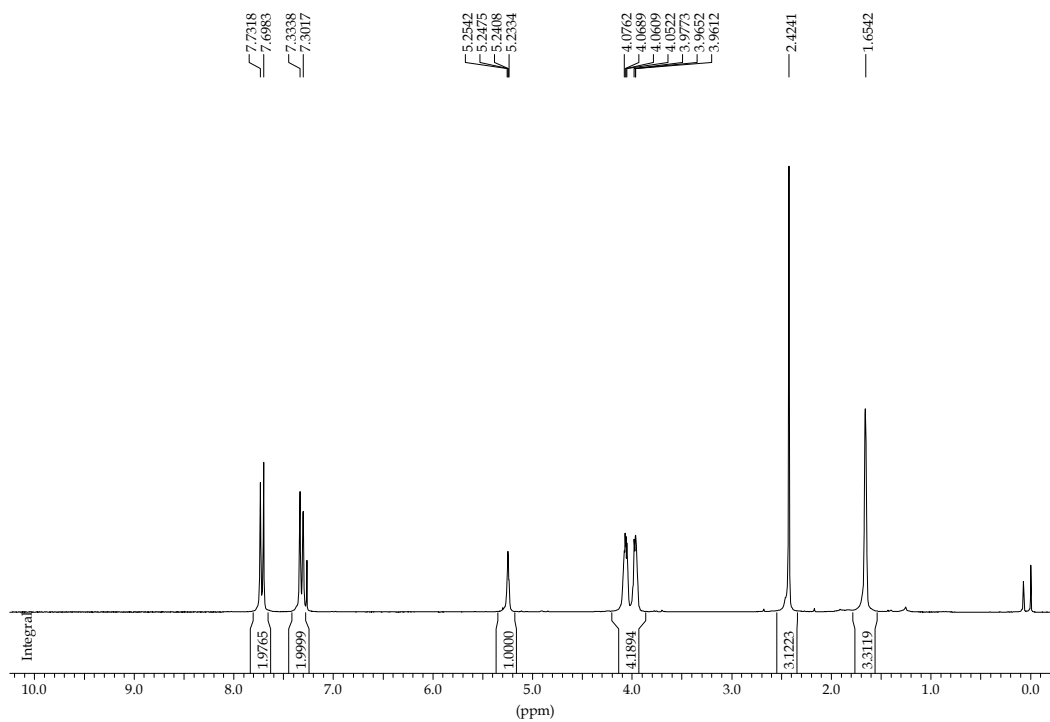
1-(4-toluensulfonyl)-2,5-dihidro-1H-pirrole, 48

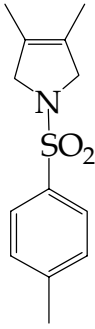
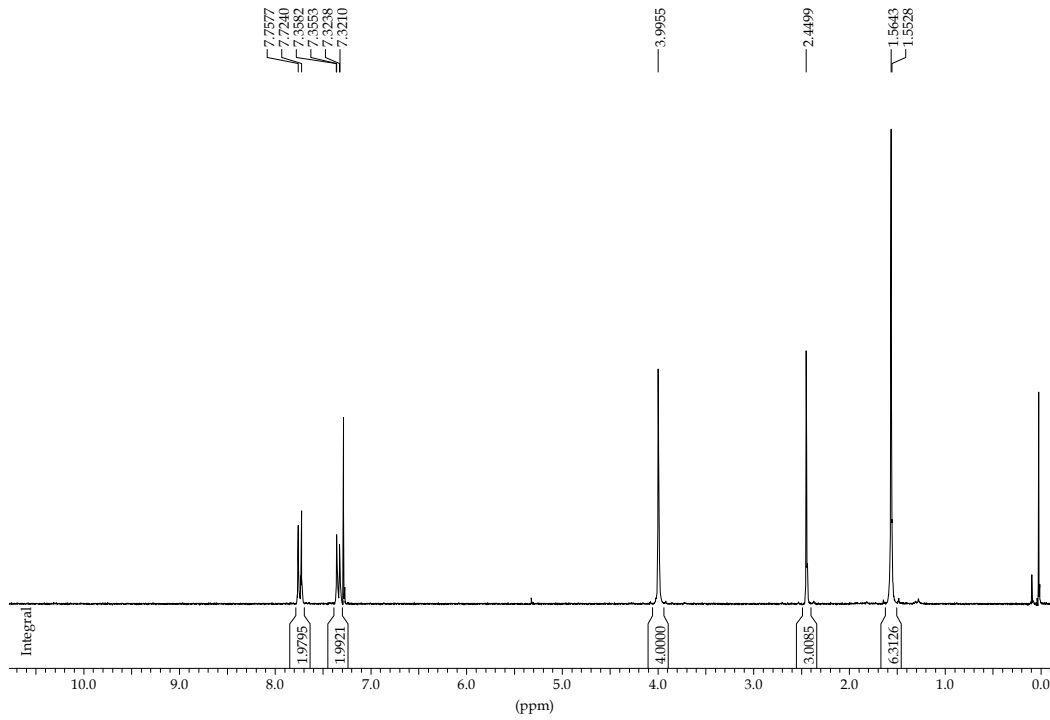
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz)IR ν (cm^{-1}) (ATR)

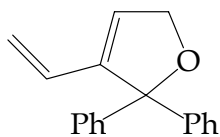


1-(4-toluensulfonil)-2,5-dihidro-3-metil-1H-pirrole, 49

¹H NMR (CDCl₃, 250MHz)

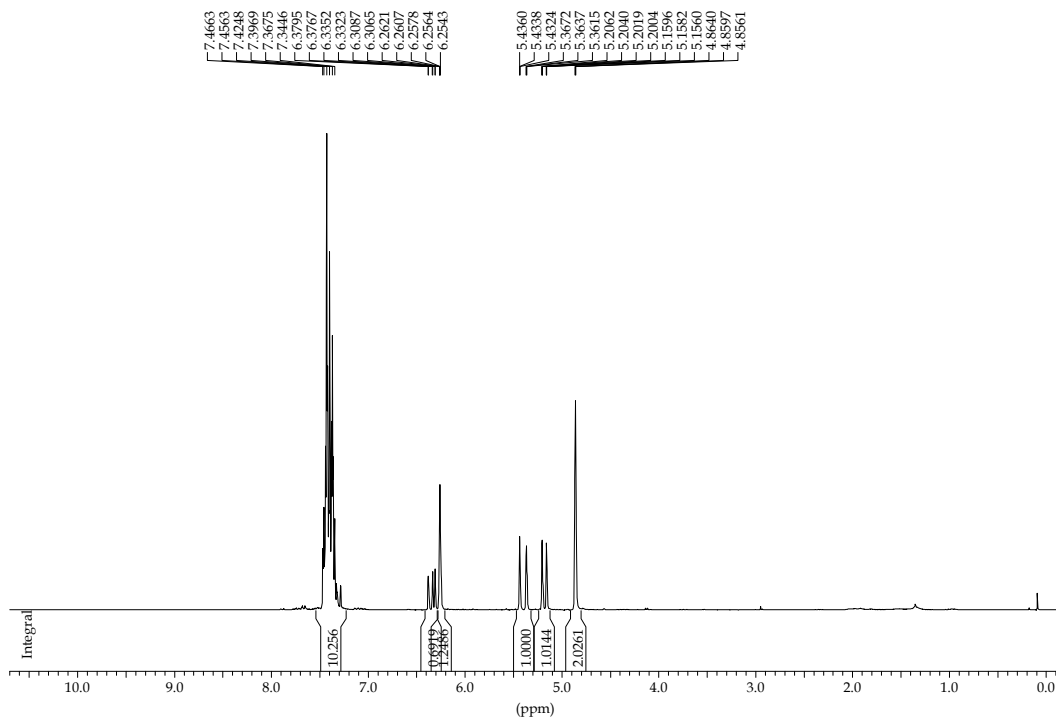


**3,4-dimetil-1-(4-toluensulfonyl)-2,5-dihidro-1H-pirrole, 50****¹H NMR (CDCl₃, 250MHz)**

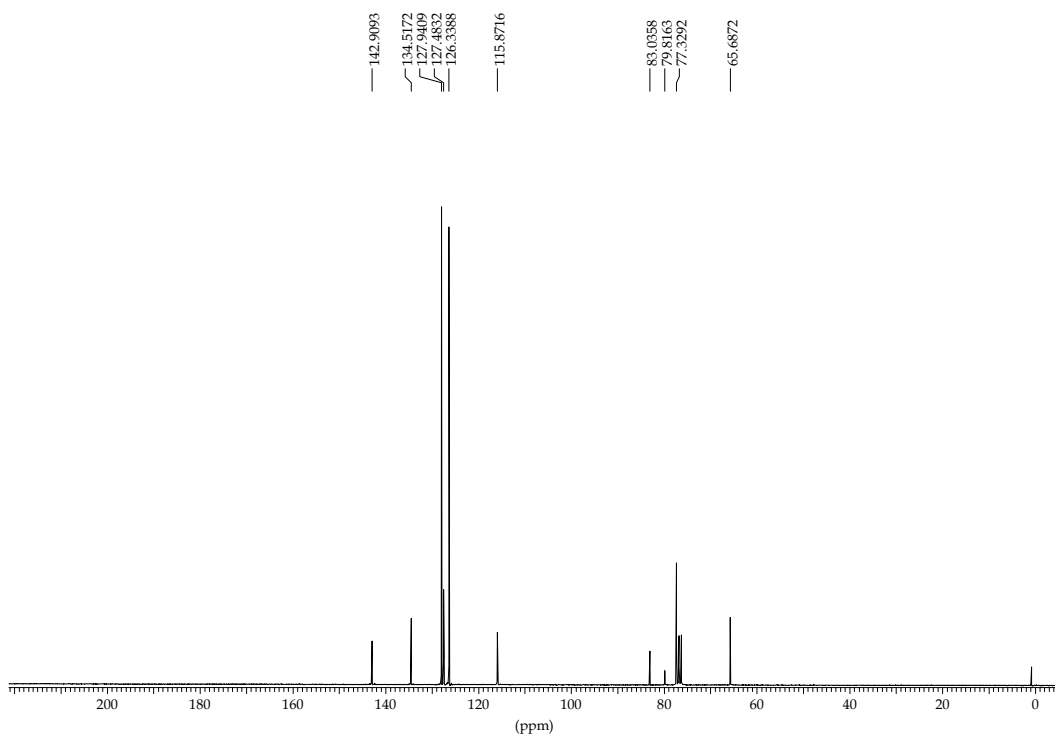


2,2-difenil-3-vinil-2,5-dihidrofuran, 51

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz)

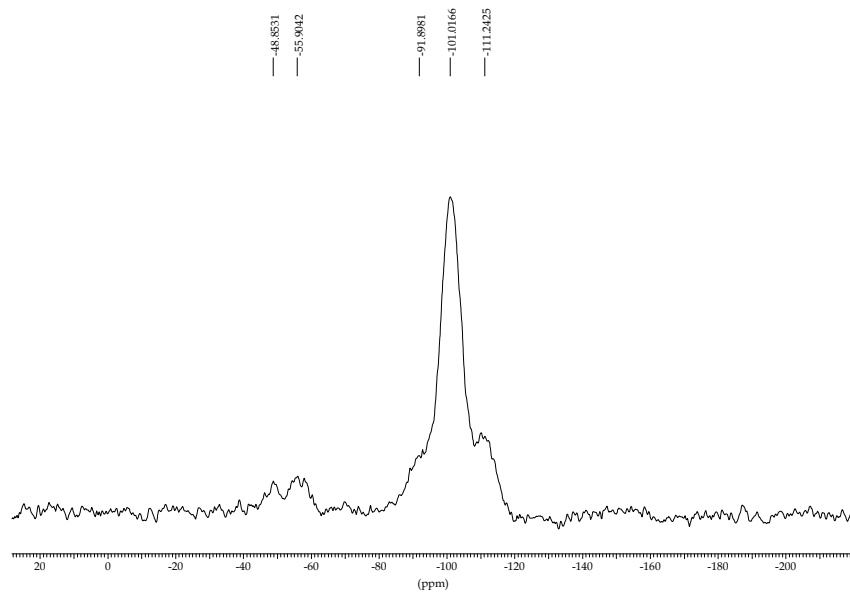


$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 62.5MHz)

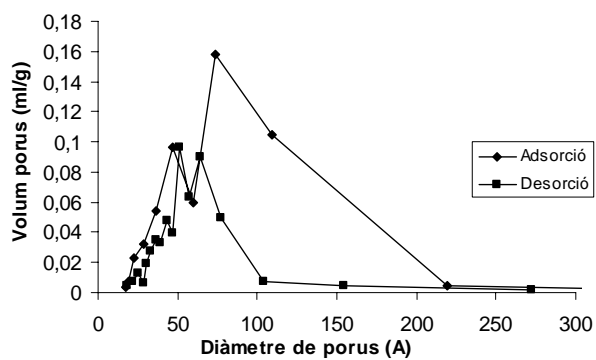
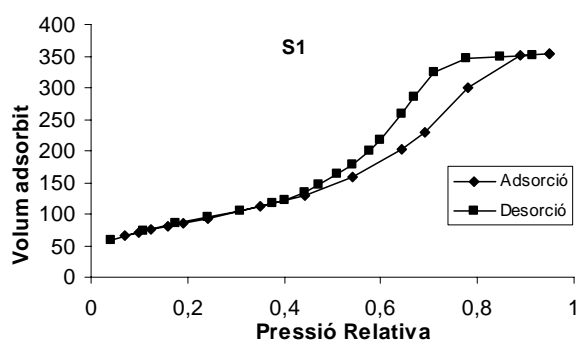


Annex 2: Caracterització dels materials

Material S1.

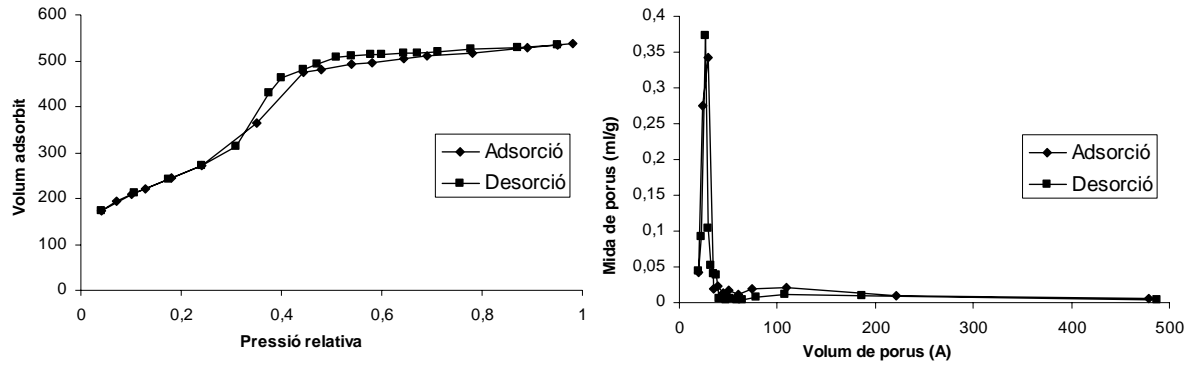
 ^{29}Si CP-MAS NMR

BET



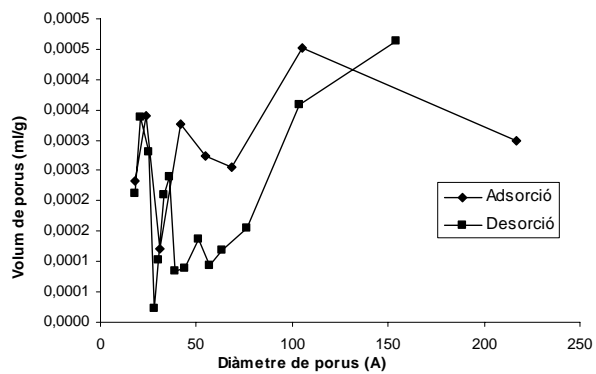
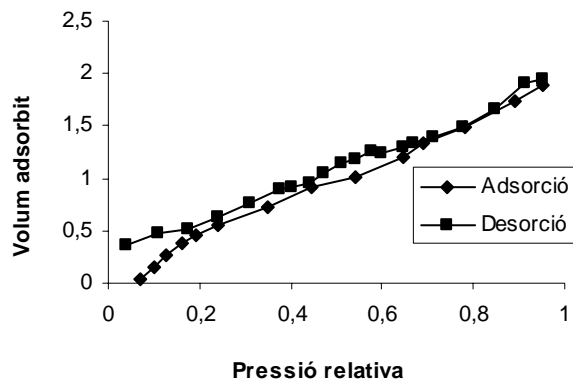
Material S2.

BET



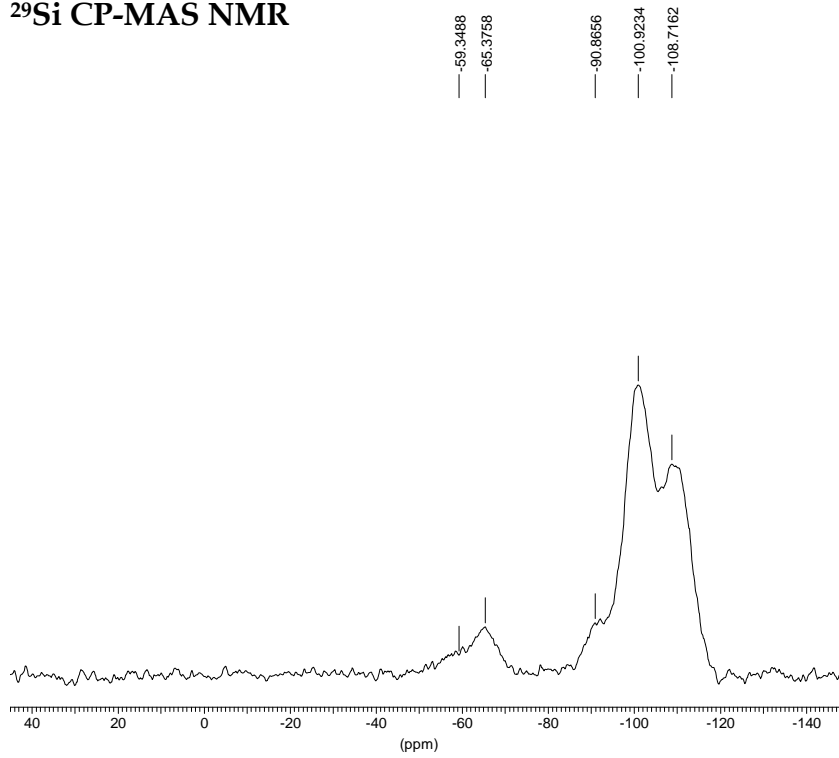
Material S3.

BET

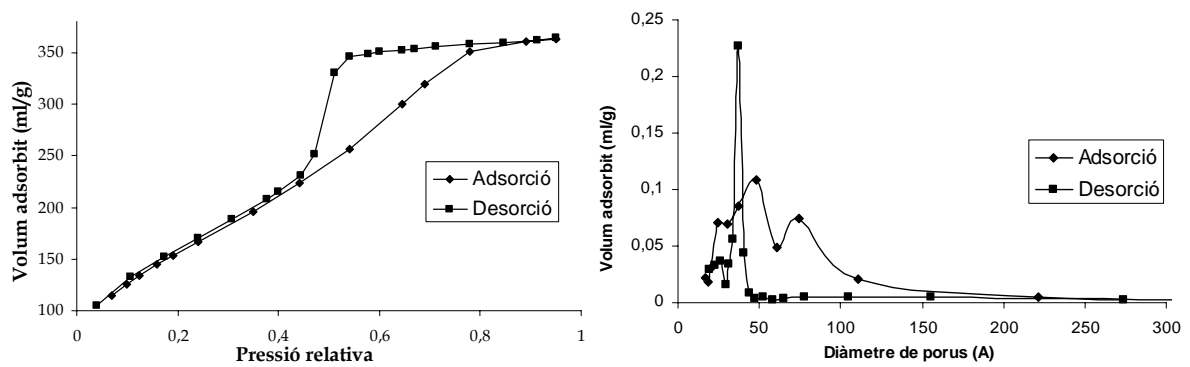


Material S4.

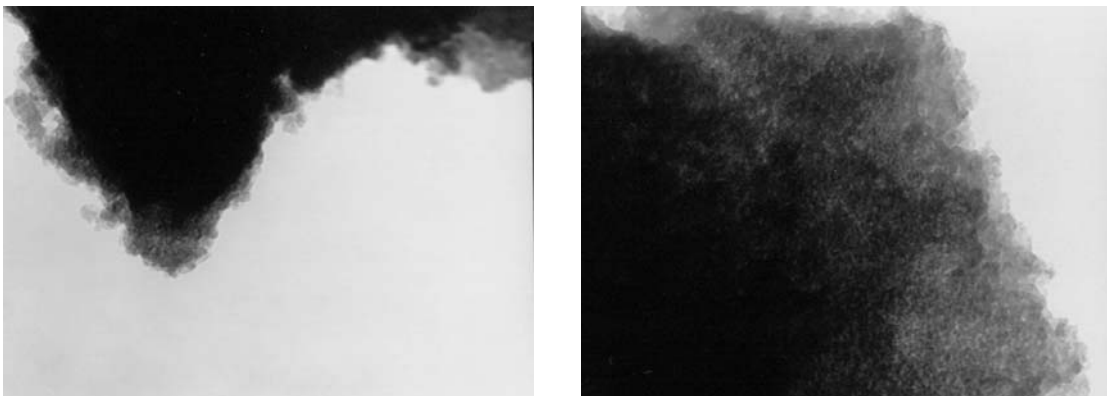
²⁹Si CP-MAS NMR



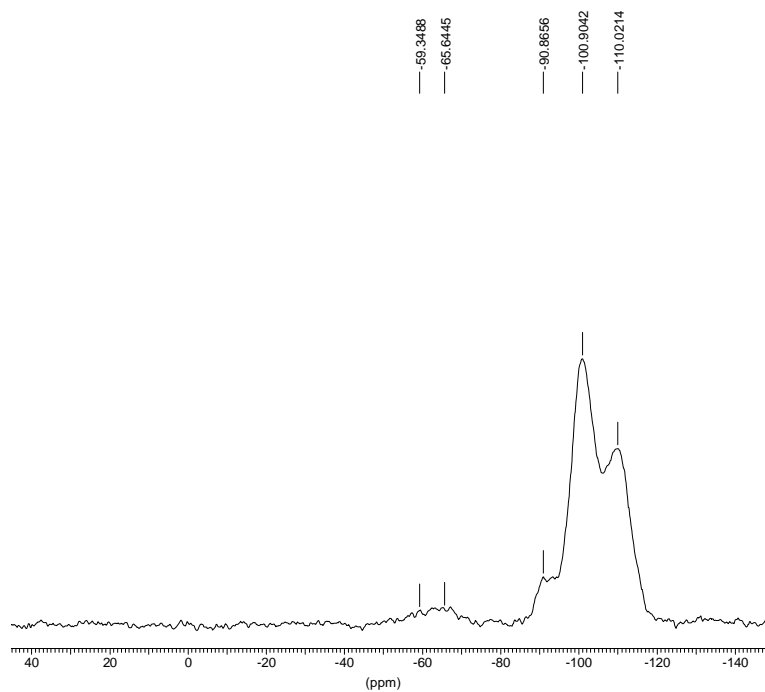
BET



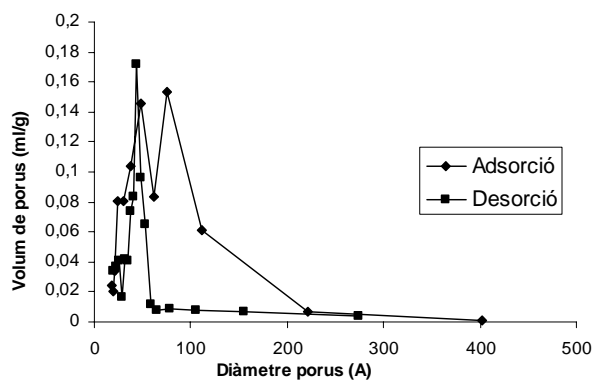
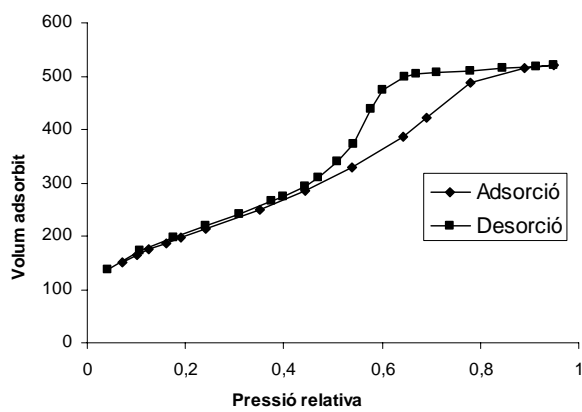
TEM



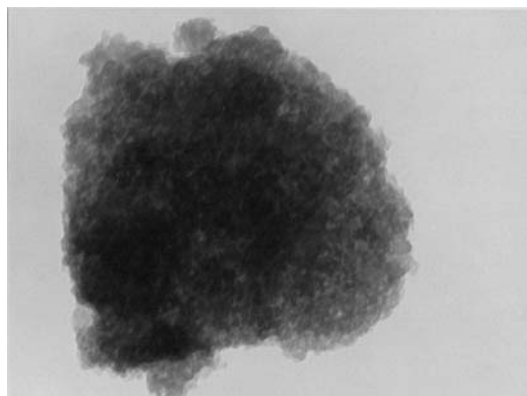
Material S5.

 ^{29}Si CP-MAS NMR

BET

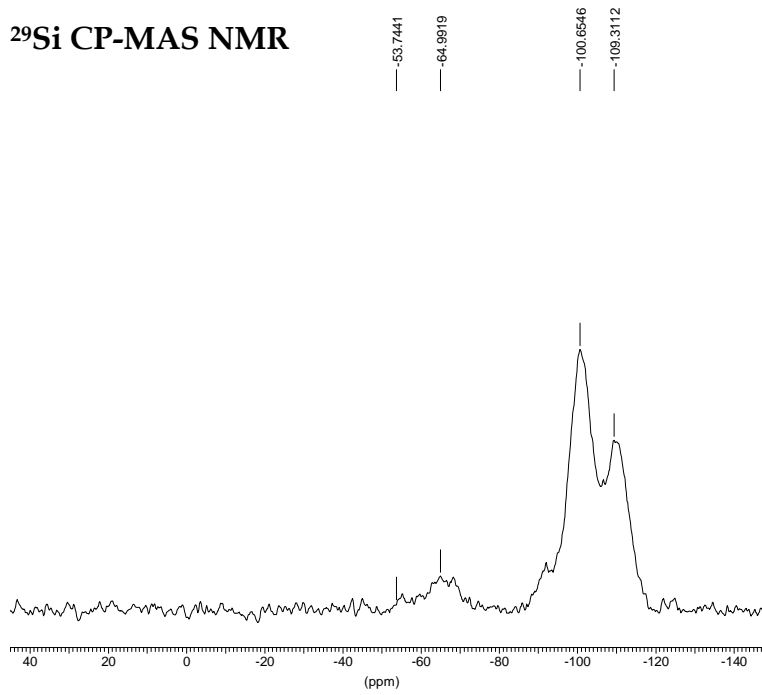


TEM

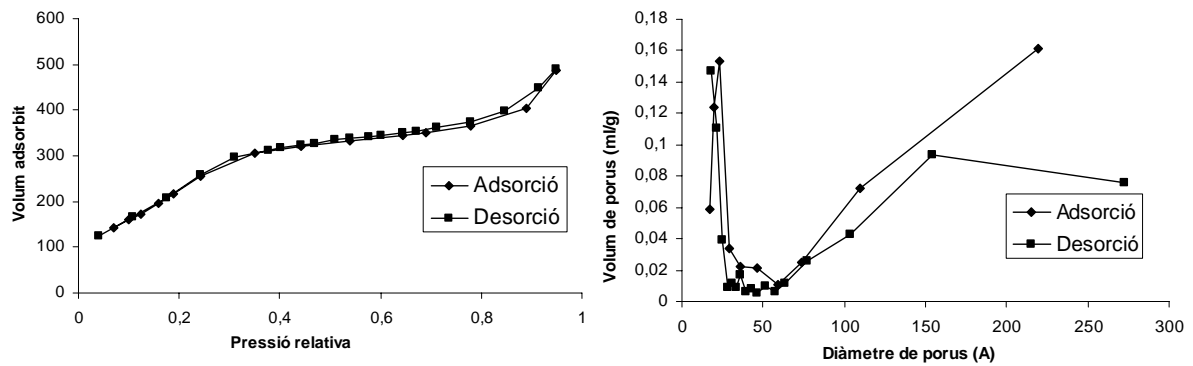


Material S6.

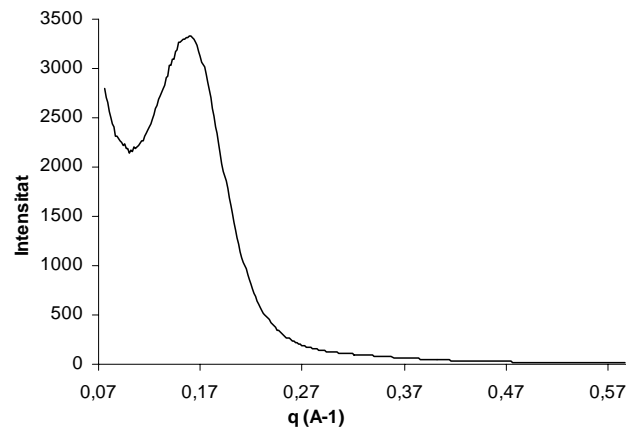
²⁹Si CP-MAS NMR

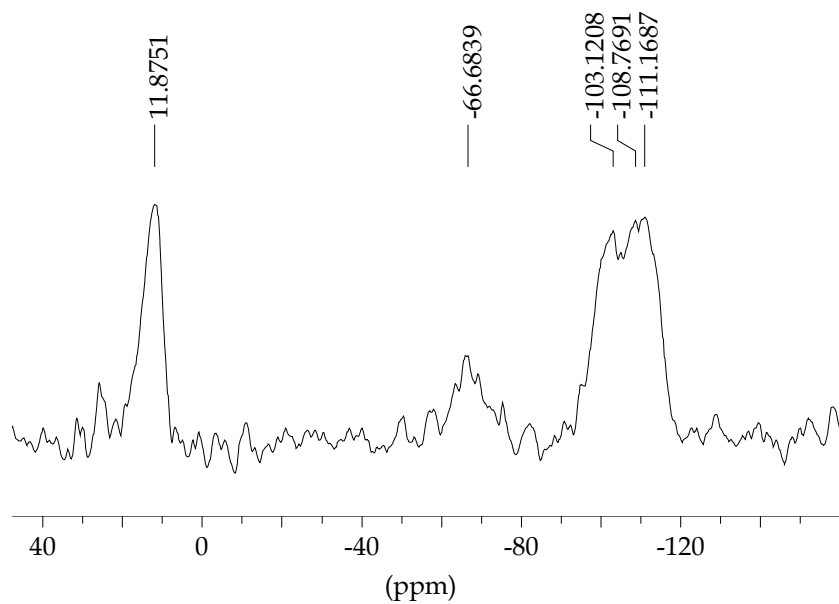


BET



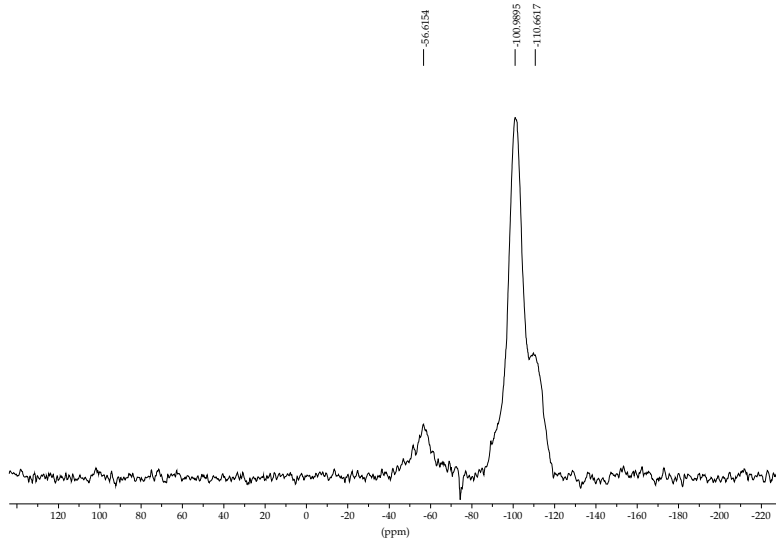
Raigs X en pols



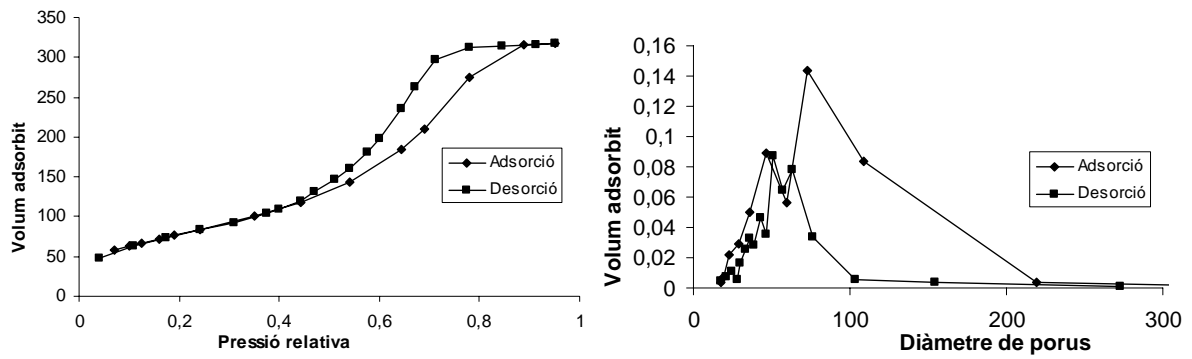
Material S6Si. **^{29}Si CP-MAS NMR**

Material S8.

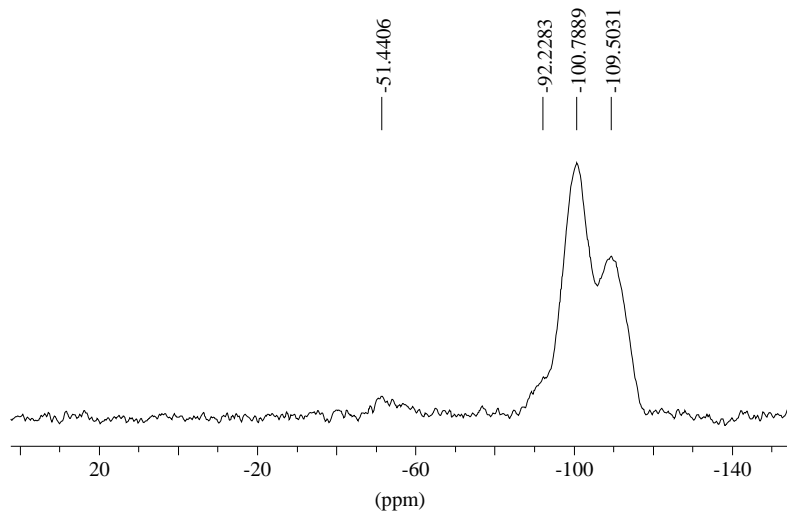
²⁹Si CP-MAS NMR



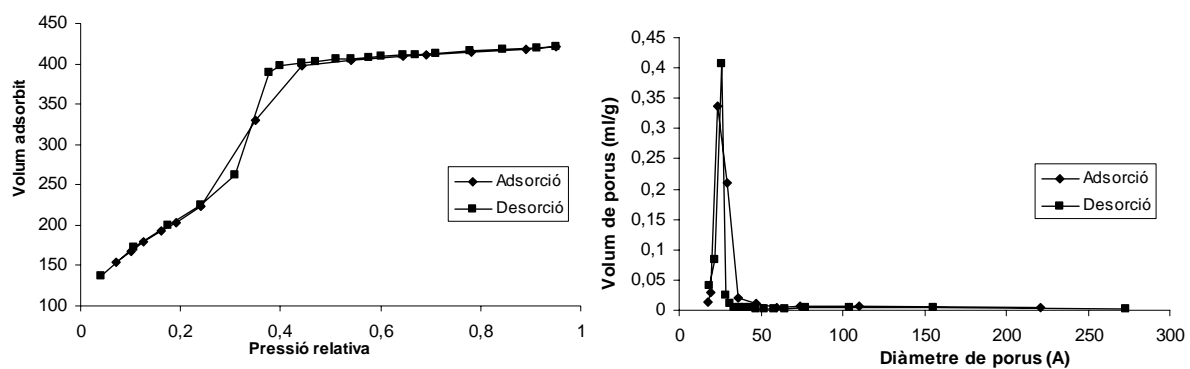
BET



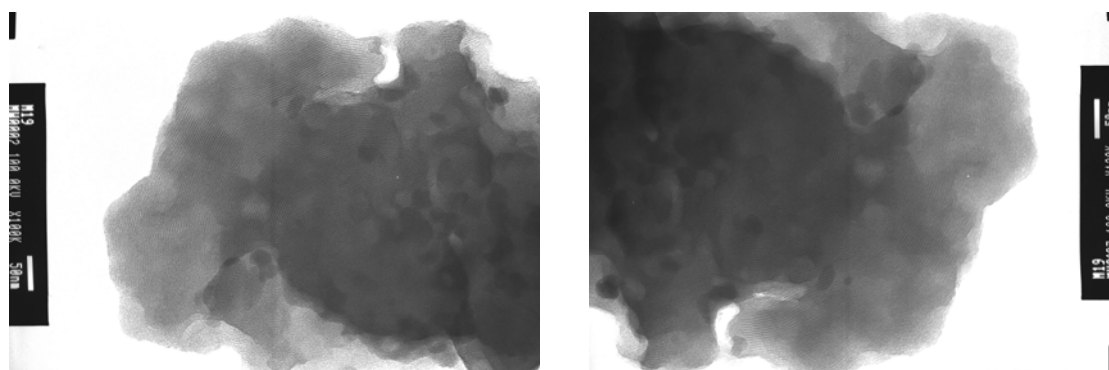
Material S9.

 ^{29}Si CP-MAS NMR

BET

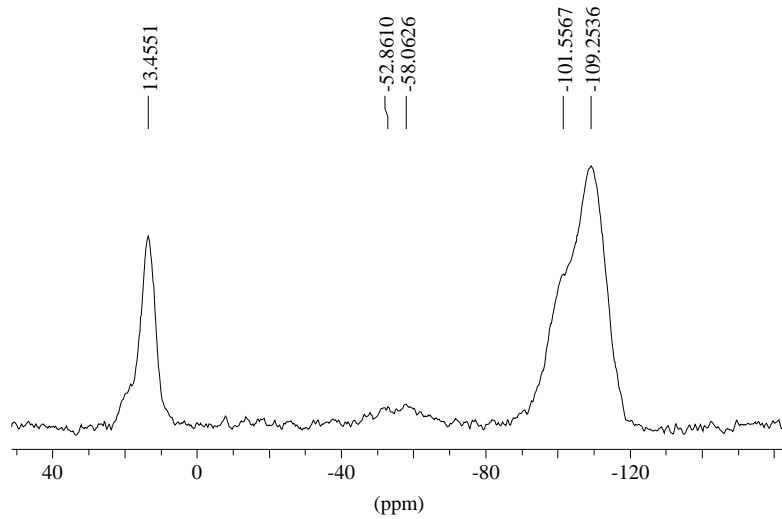


TEM

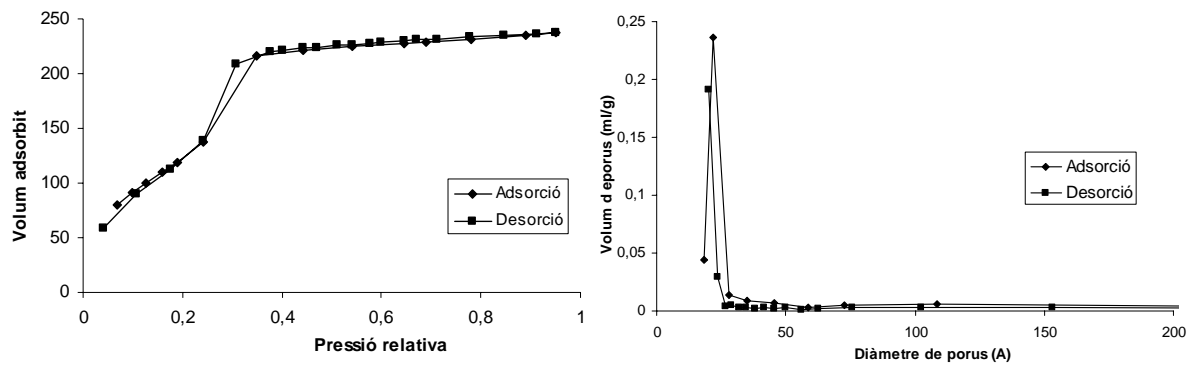


Material S9Si.

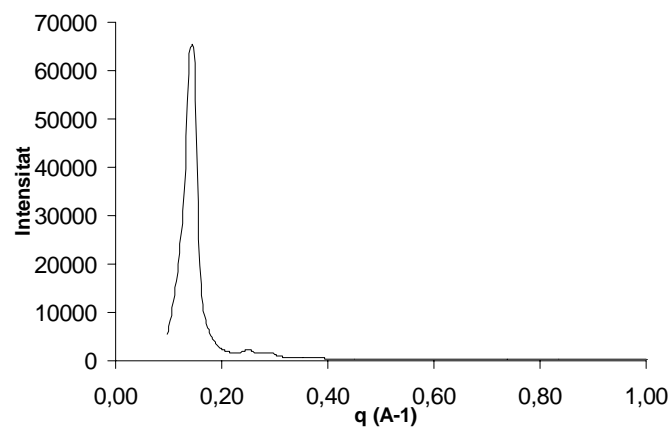
²⁹Si CP-MAS NMR



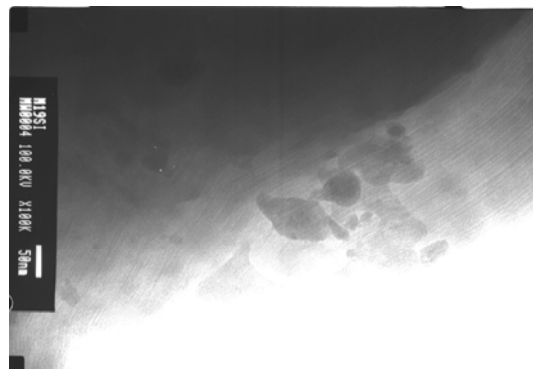
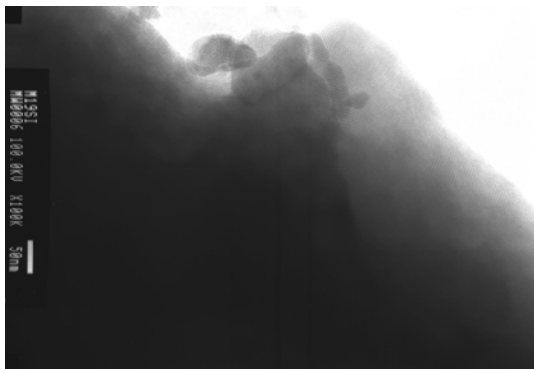
BET



Raigs X en pols

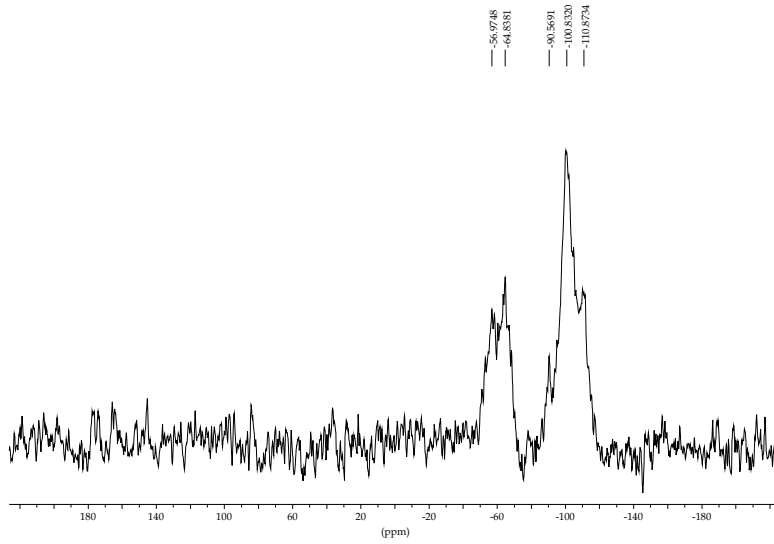


TEM

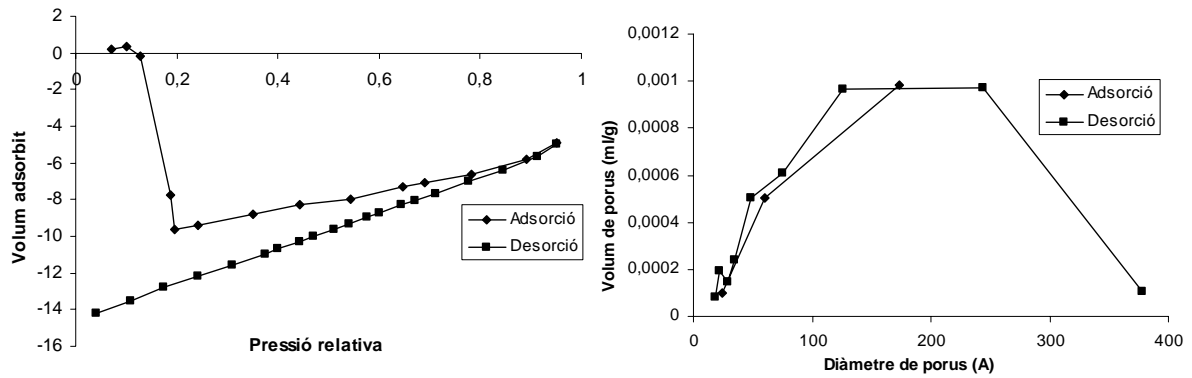


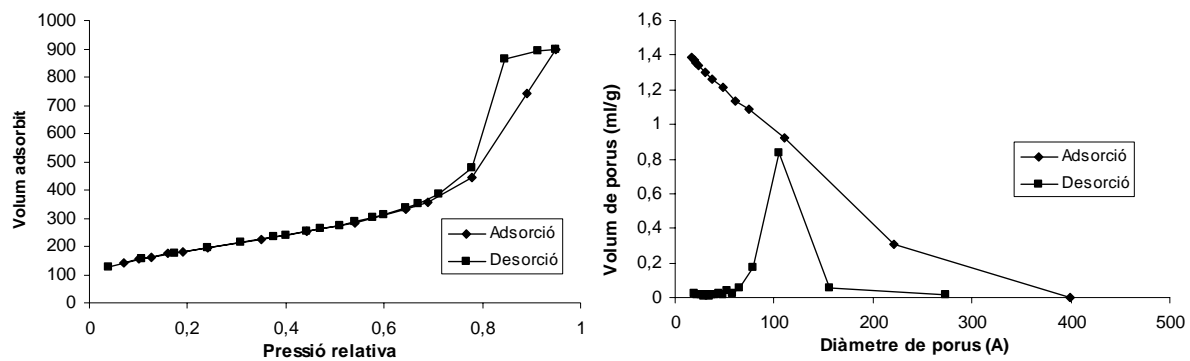
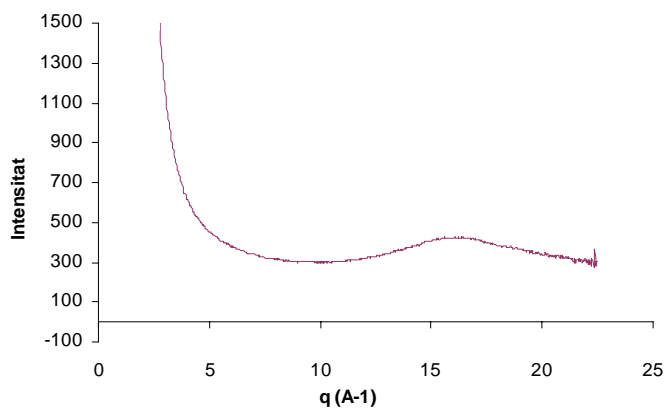
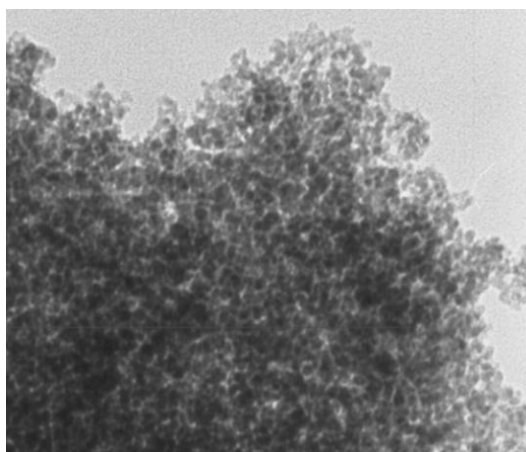
Material S10.

²⁹Si CP-MAS NMR



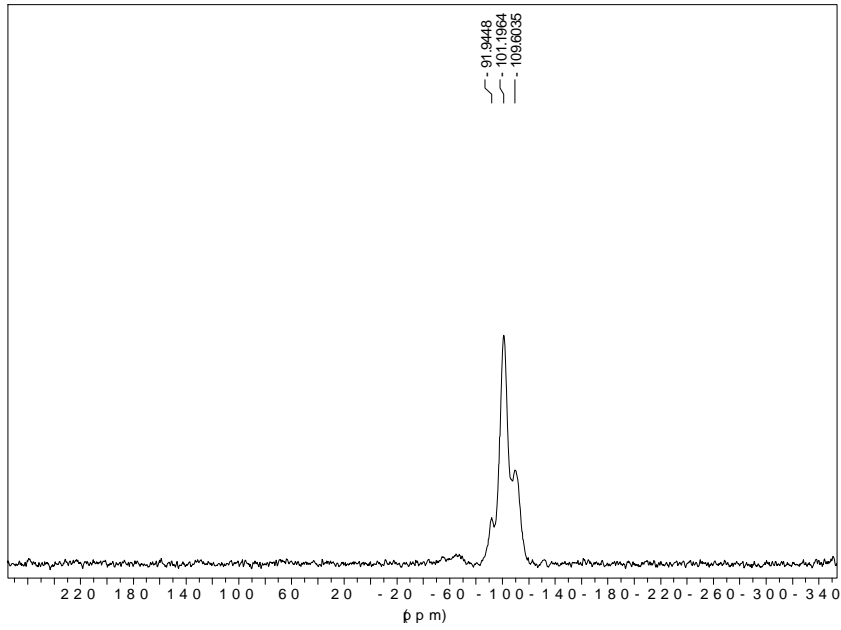
BET



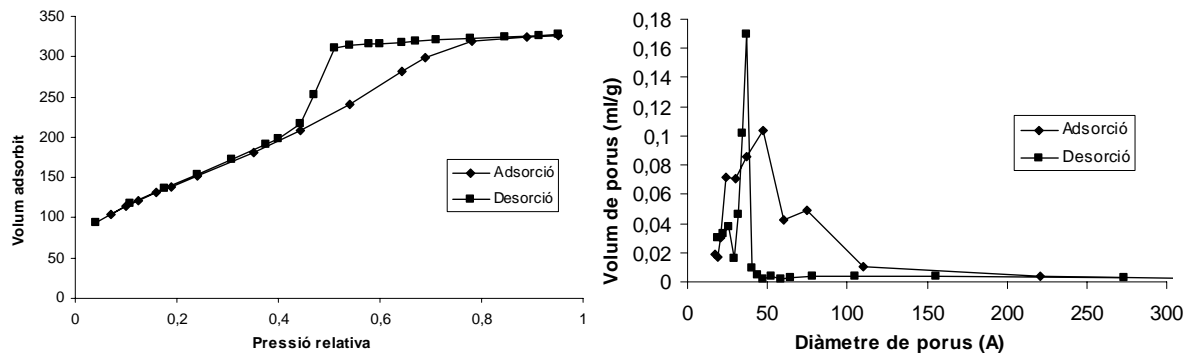
Material S11.**BET****Raigs X en pols****TEM**

Material S13.

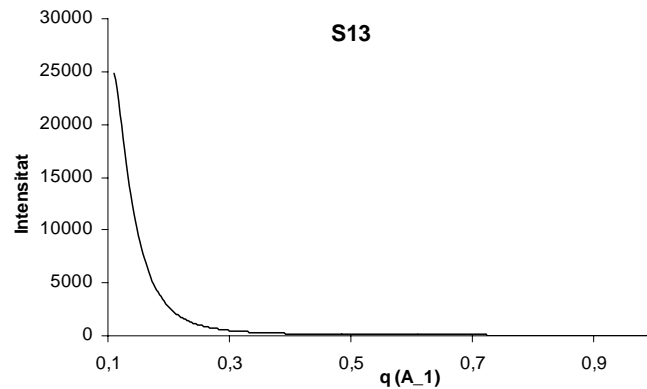
²⁹Si CP-MAS NMR



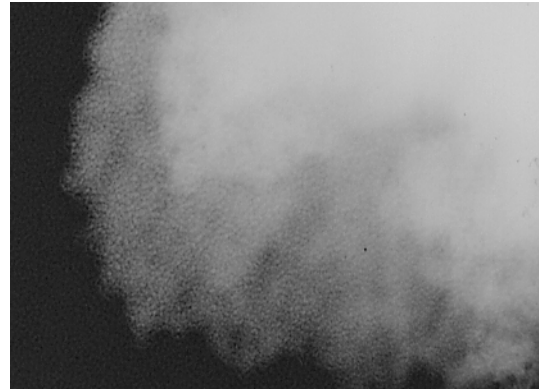
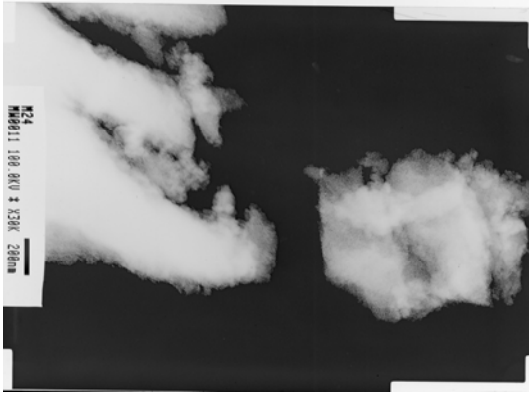
BET



Raigs X en pols

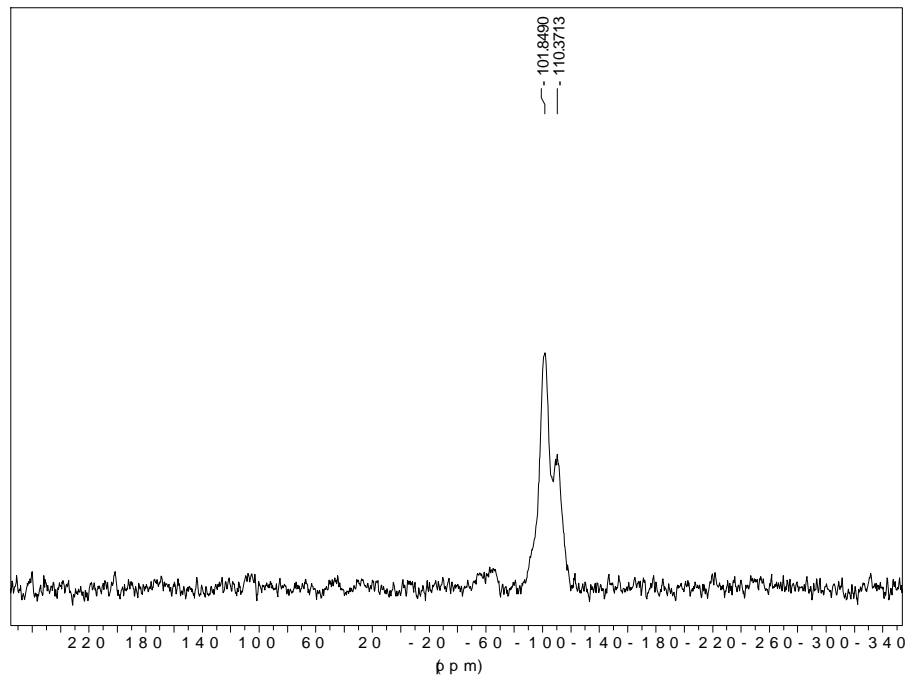


TEM

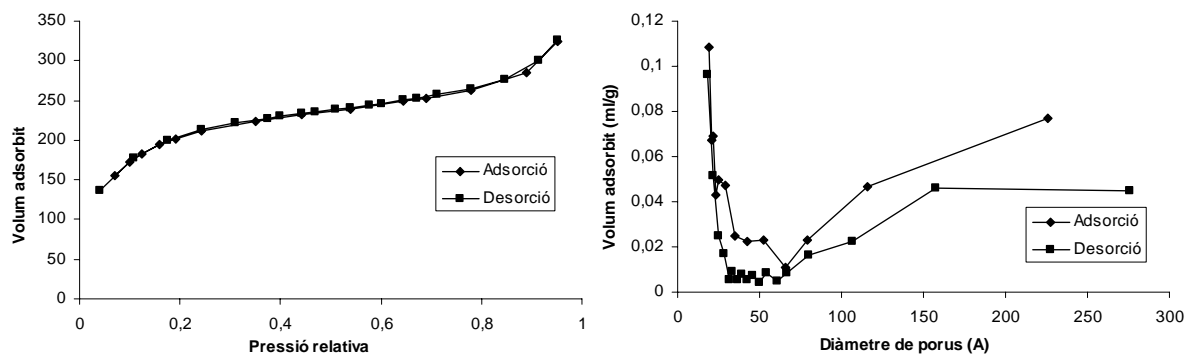


Material S14.

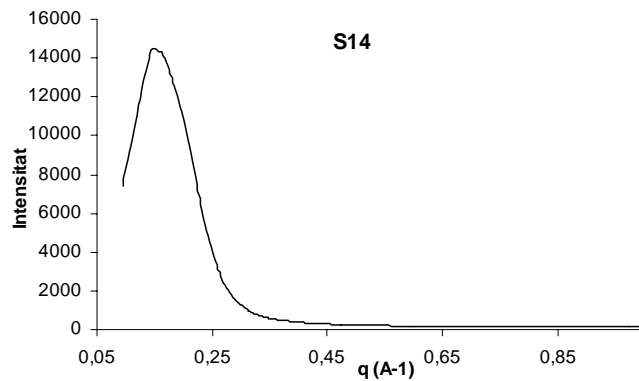
²⁹Si CP-MAS NMR



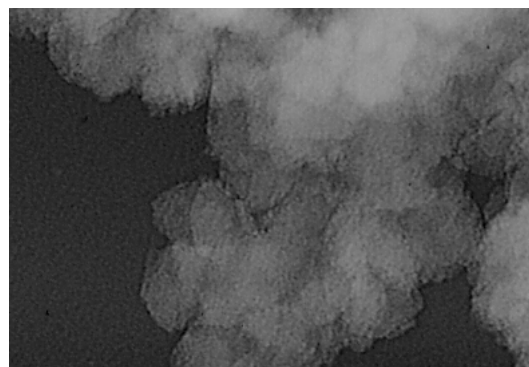
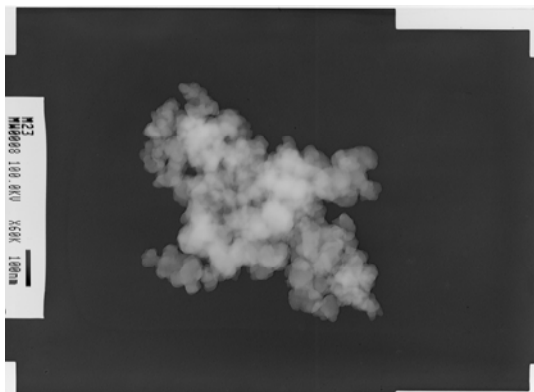
BET



Raigs X en pols

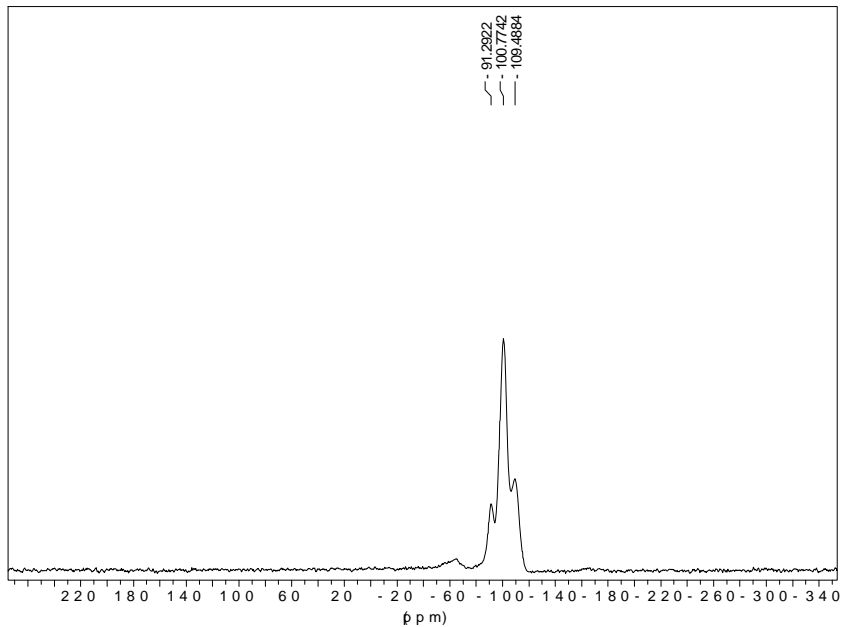


TEM

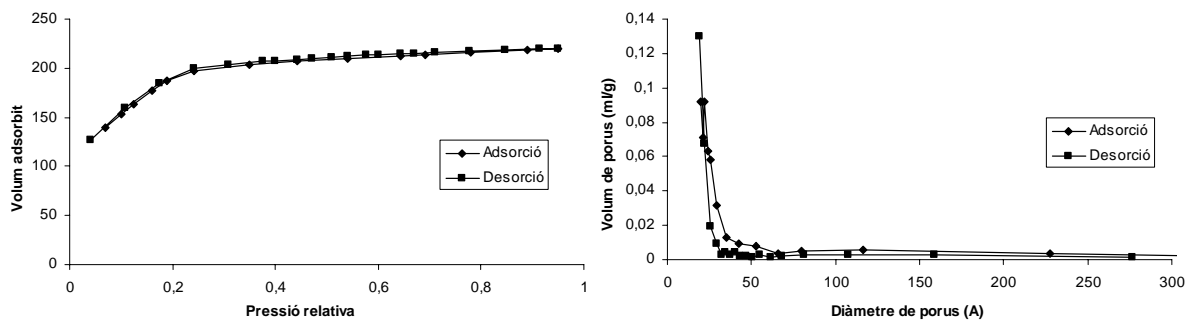


Material S15.

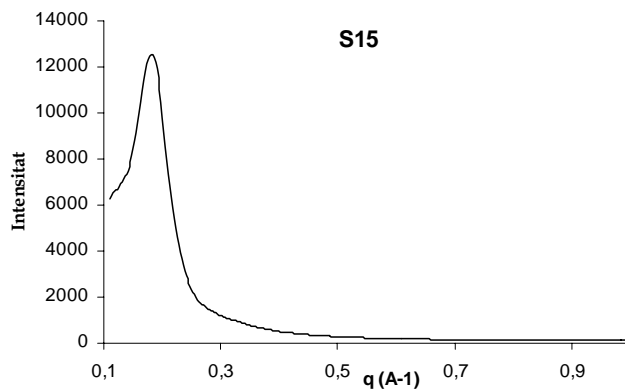
²⁹Si CP-MAS NMR



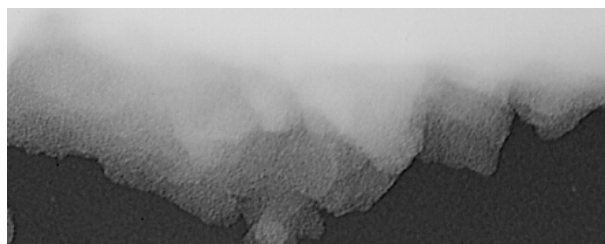
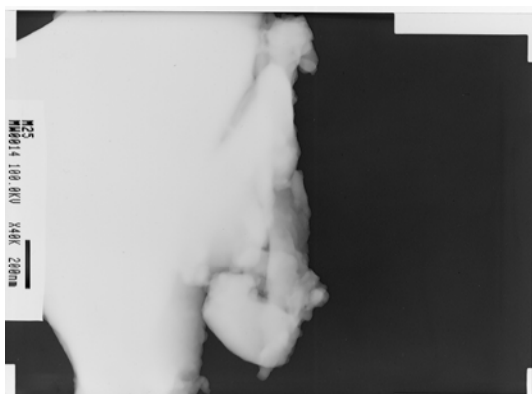
BET



Raigs X en pols

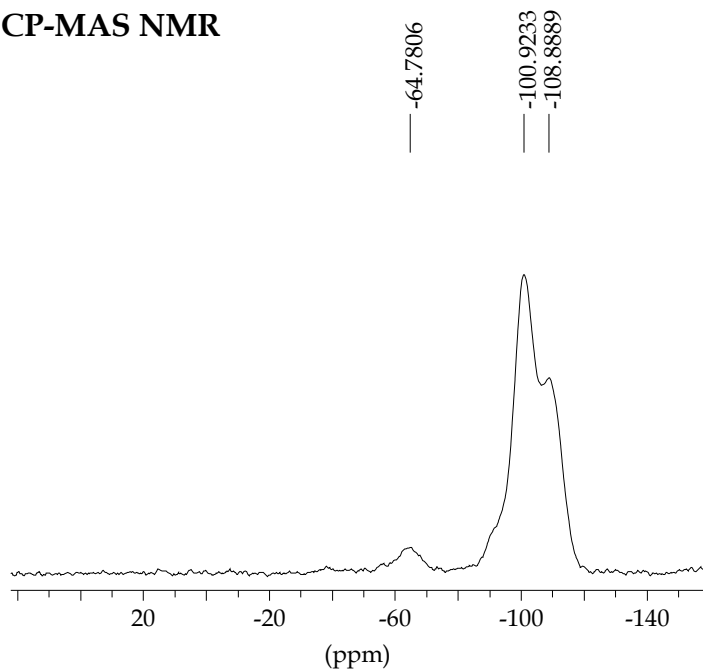


TEM

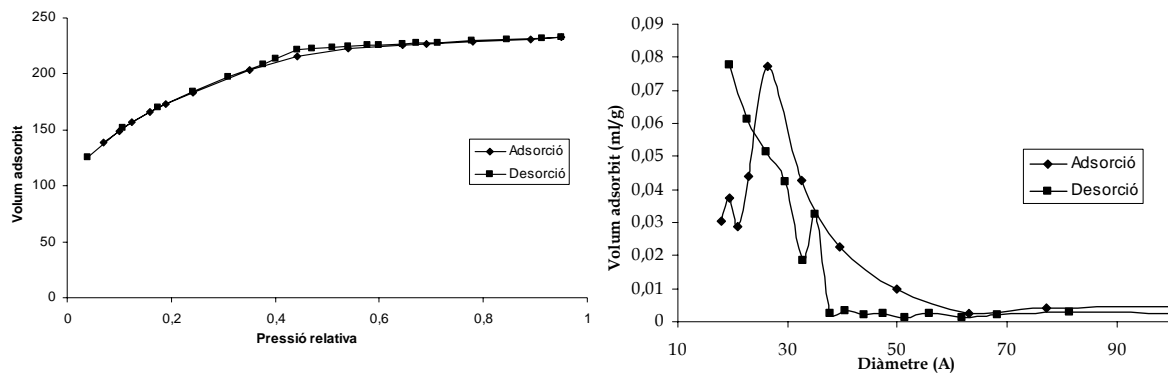


Material S16.

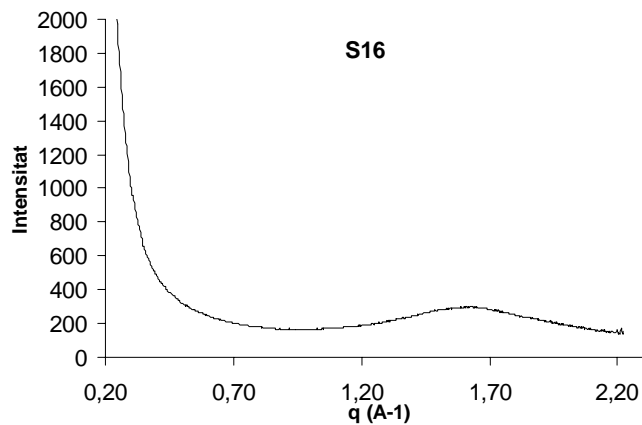
²⁹Si CP-MAS NMR



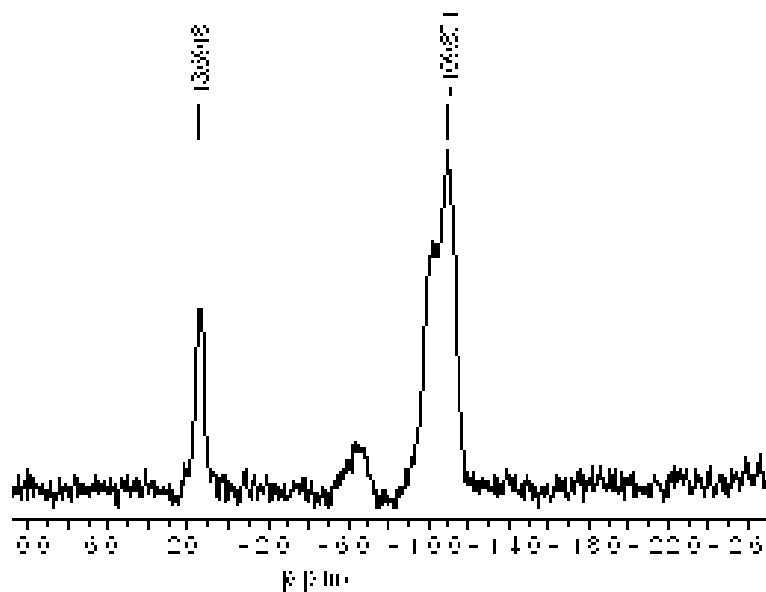
BET



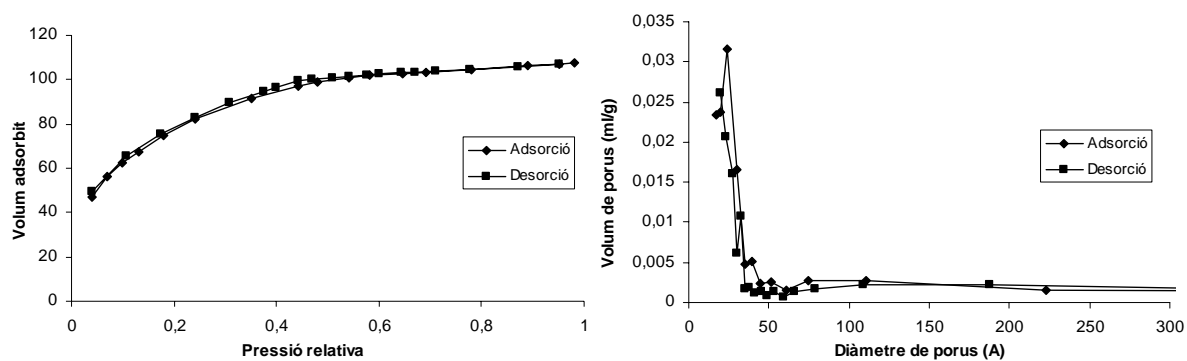
Raigs X en pols



Material S16Si.

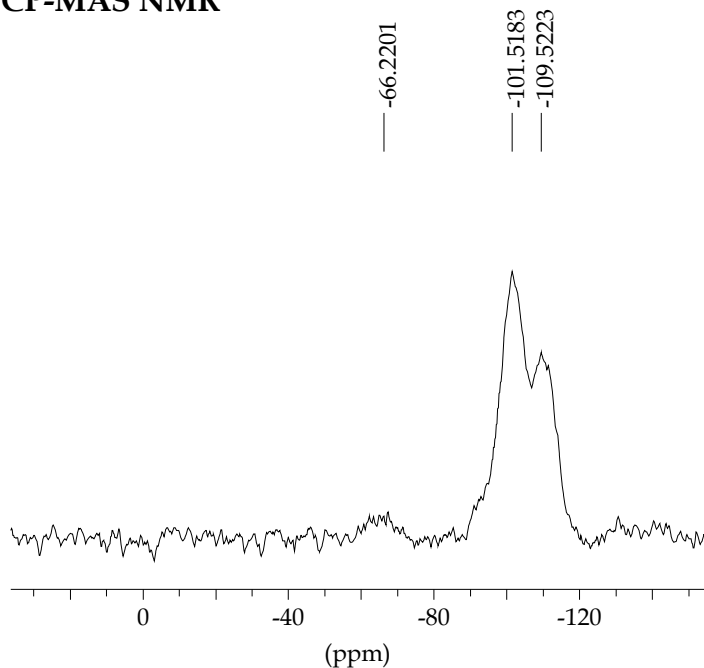
 ^{29}Si CP-MAS NMR

BET

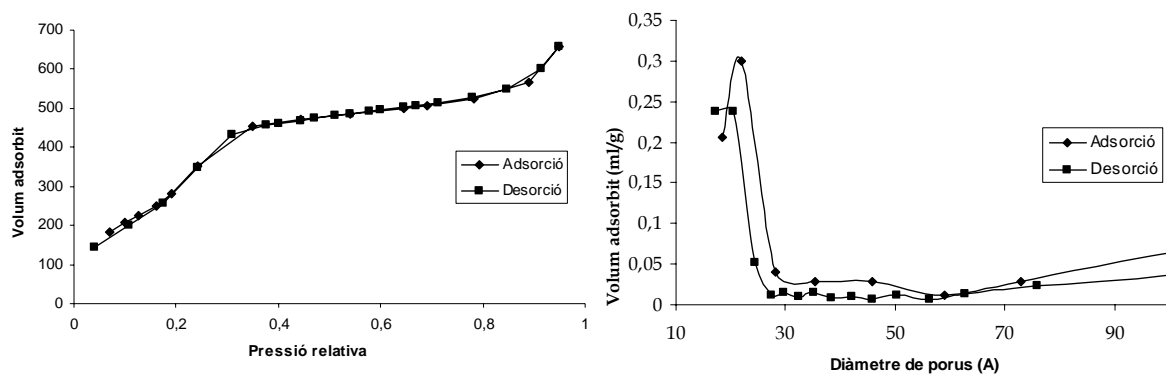


Material S17.

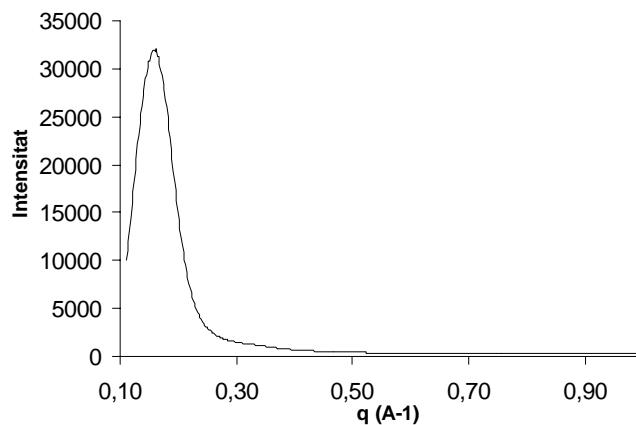
²⁹Si CP-MAS NMR



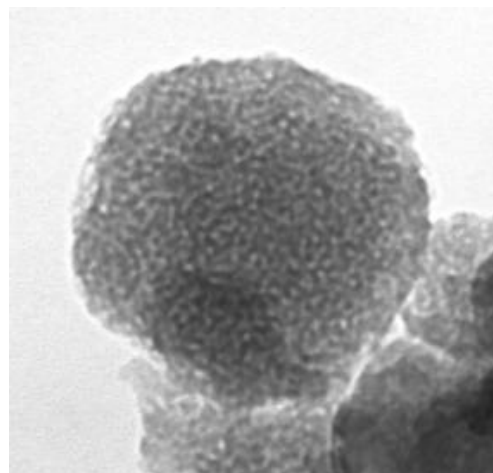
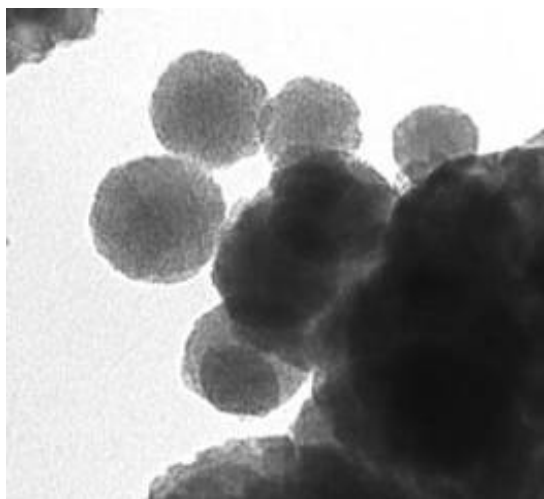
BET



Raigs X en pols

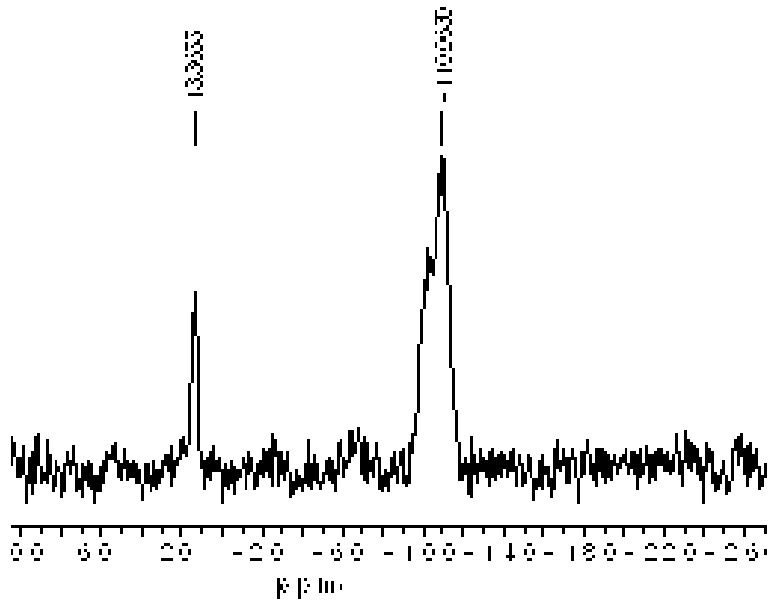


TEM

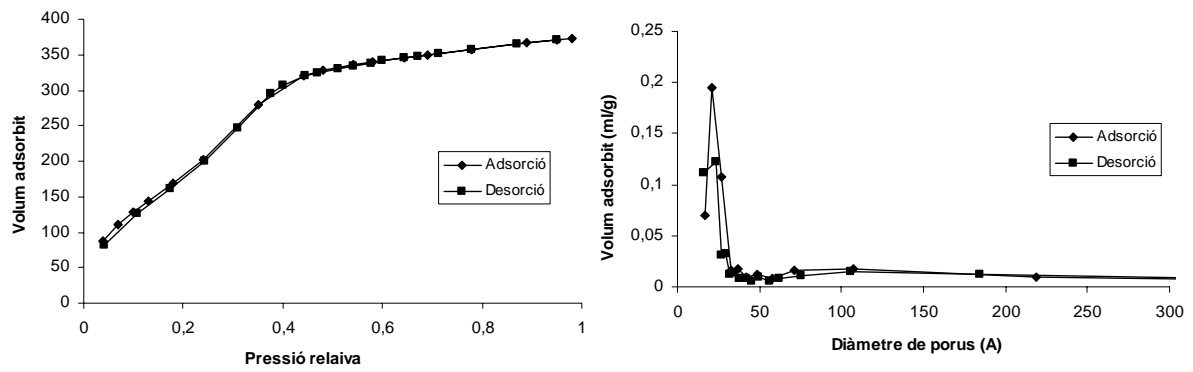


Material S17Si.

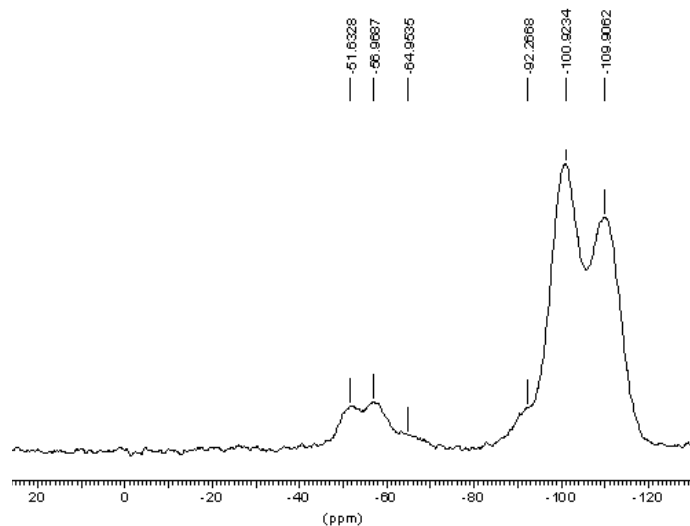
²⁹Si CP-MAS NMR



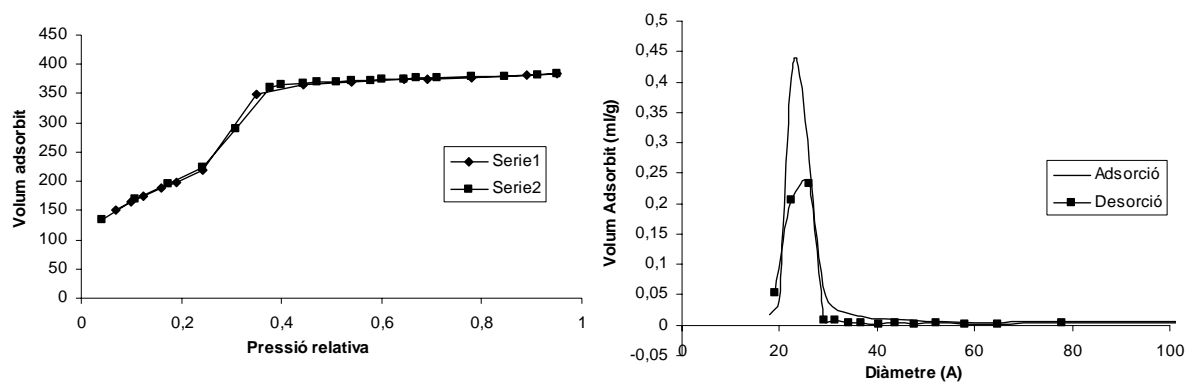
BET



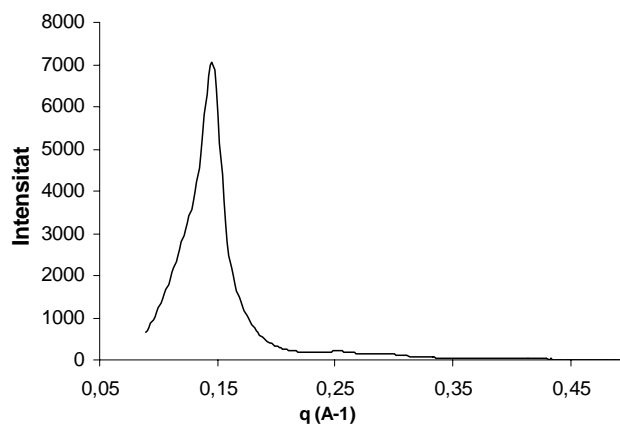
Material S18.

 ^{29}Si CP-MAS NMR

BET

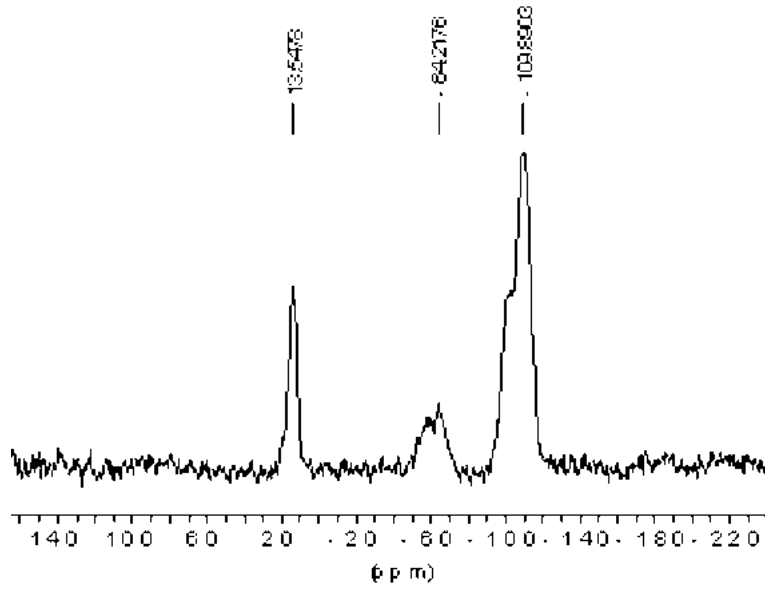


Raigs X en pols

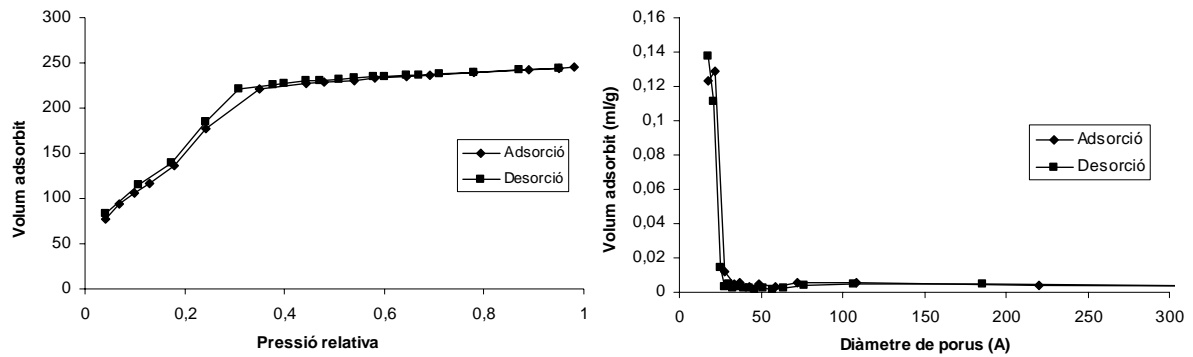


Material S18Si.

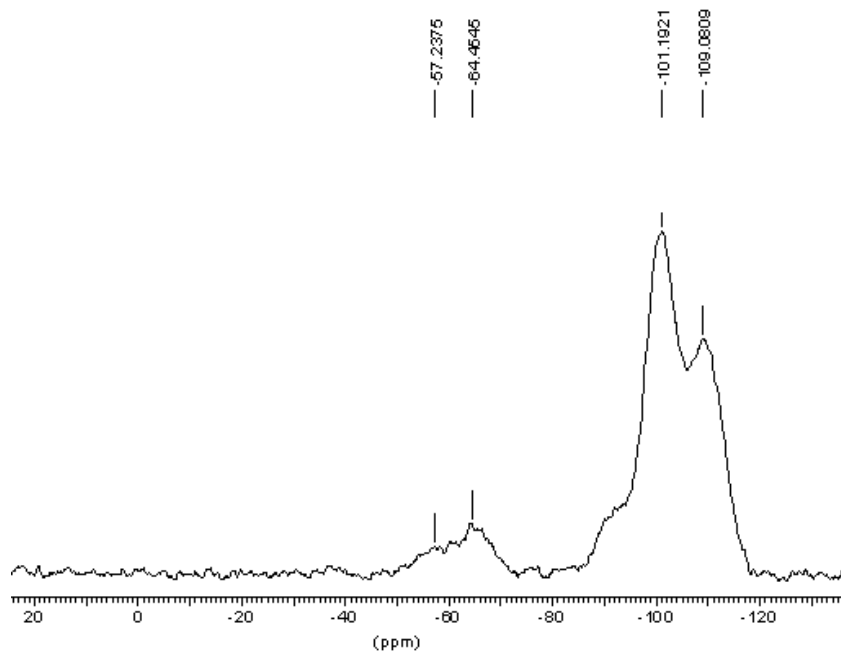
²⁹Si CP-MAS NMR



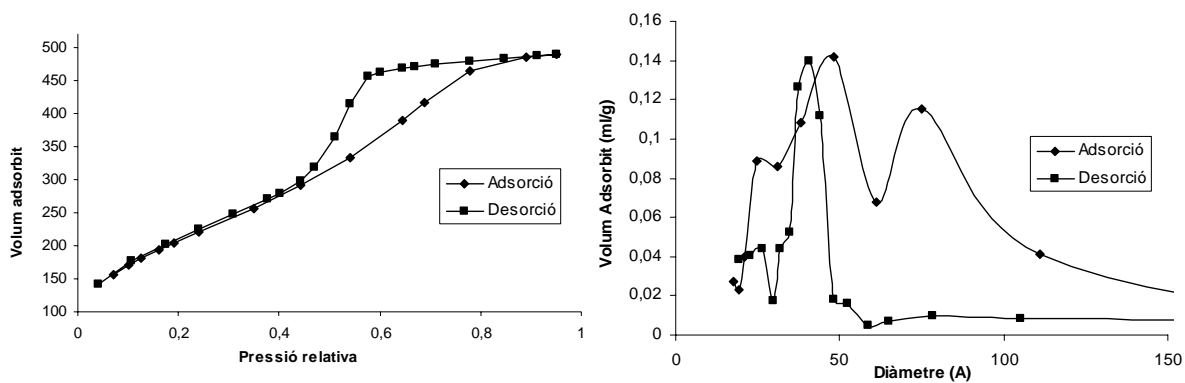
BET



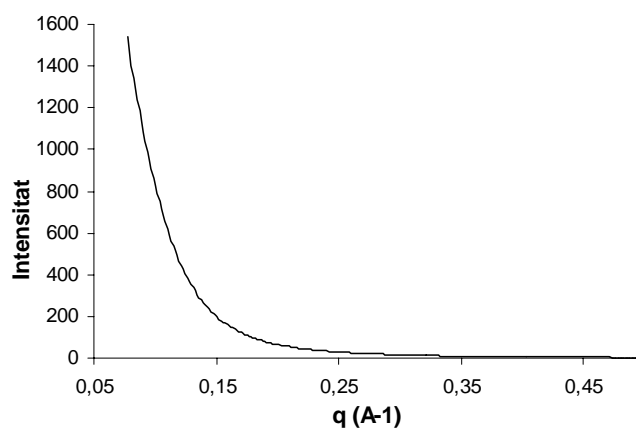
Material S19.

 ^{29}Si CP-MAS NMR

BET



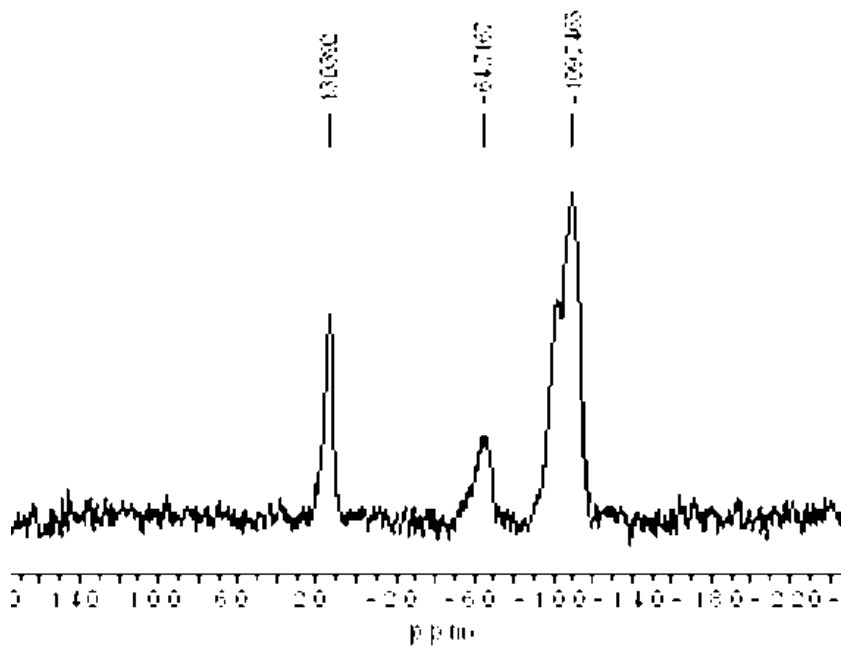
Raigs X en pols



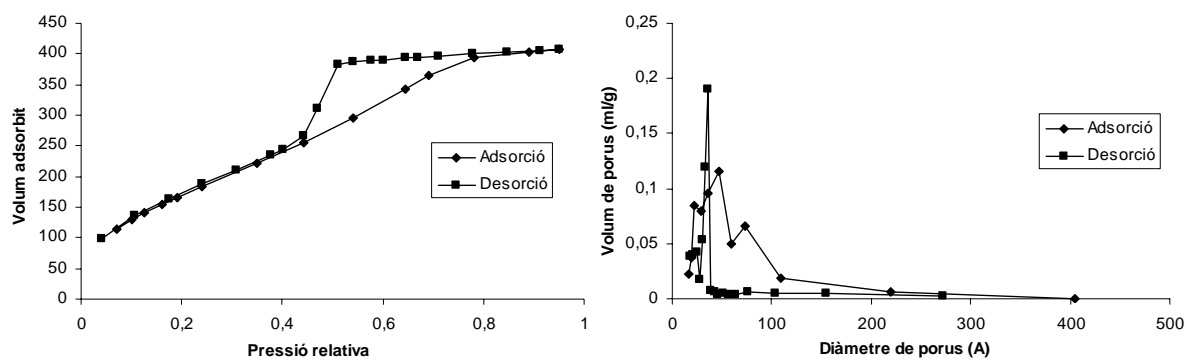
TEM



Material S19Si.

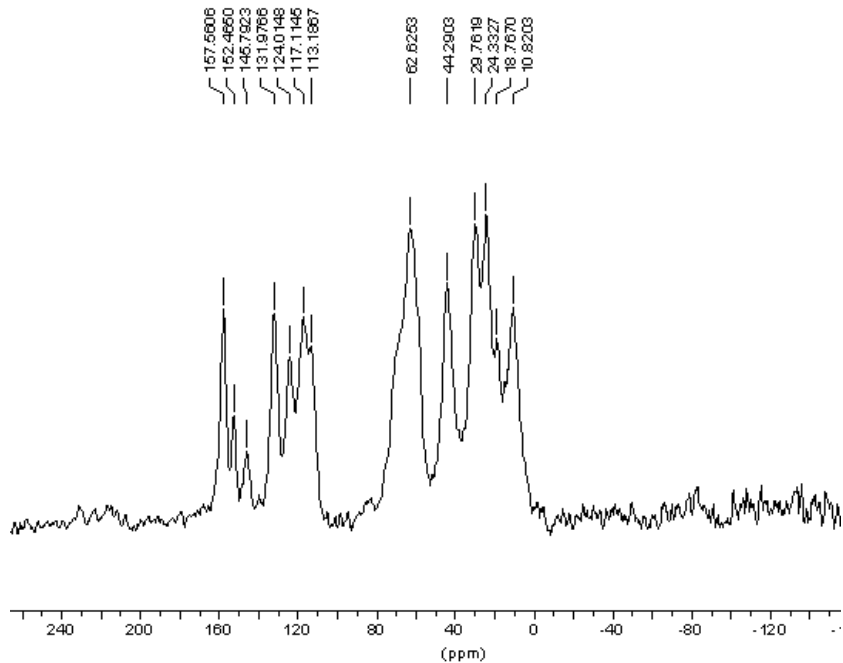
 ^{29}Si CP-MAS NMR

BET

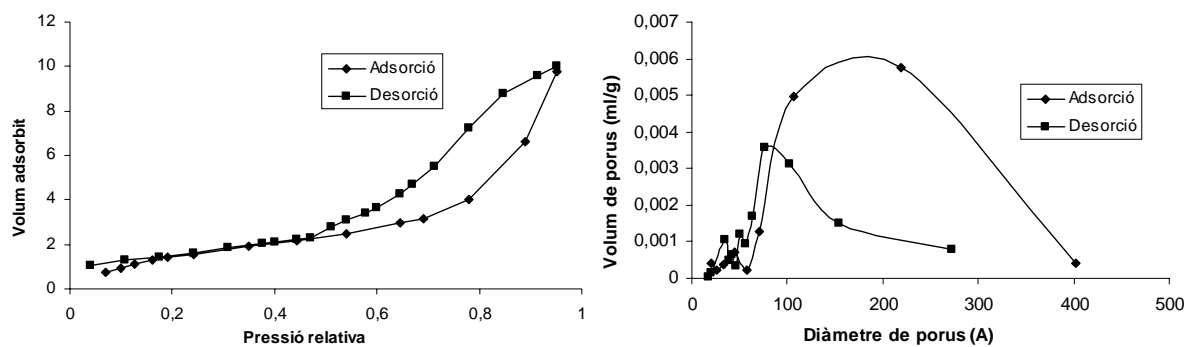


Material S20.

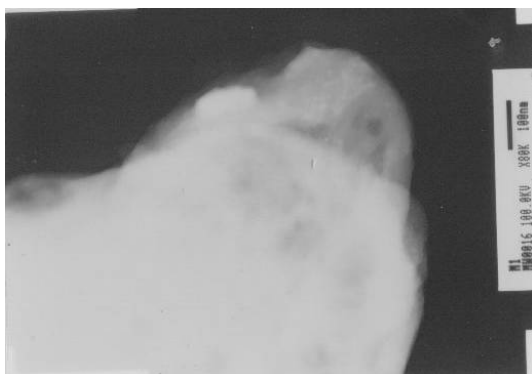
¹³C CP-MAS NMR



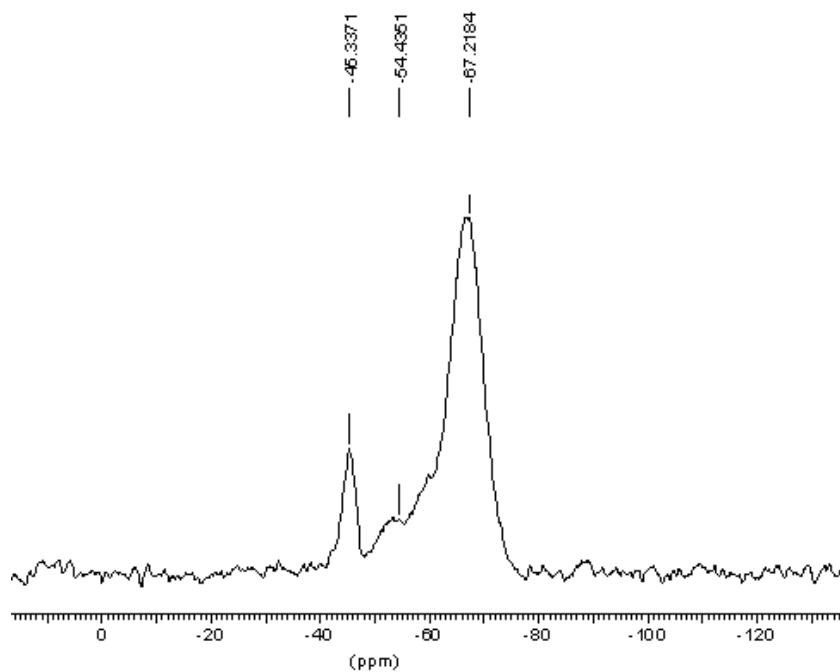
BET



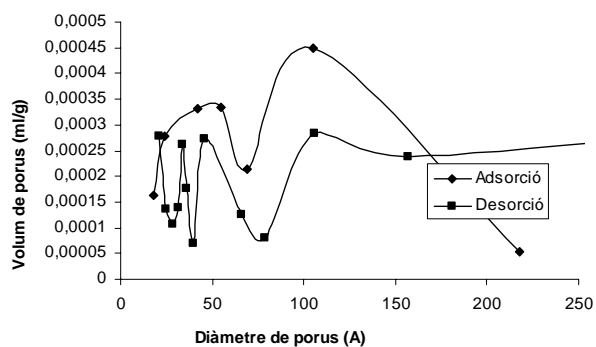
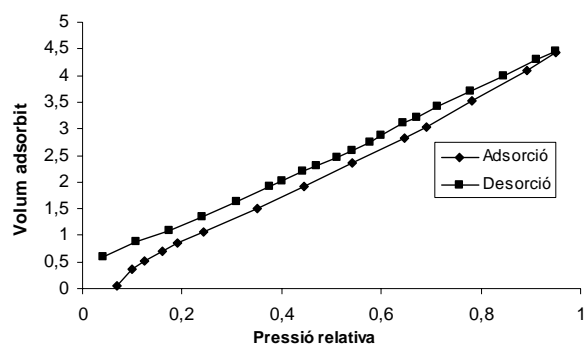
TEM



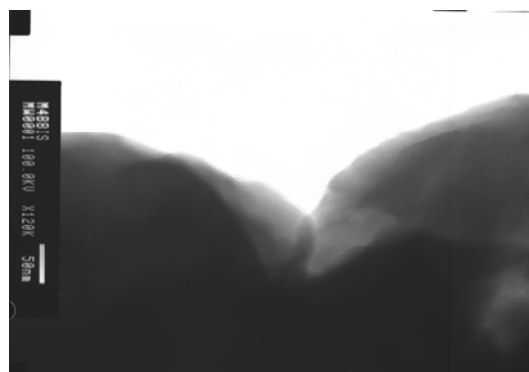
Material S21.

 ^{13}C CP-MAS NMR

BET



TEM





Unitat de Química Orgànica
Departament de Química
Facultat de Ciències
Universitat Autònoma de Barcelona
08193 Cerdanyola del Vallès