



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
Escola de Postgrau
Departament de Química

**Materials híbrids orgànico-inorgànics
derivats de biperidines i de sals d'imidazoli.
Aplicacions en catàlisi.**

MONTSERRAT TRILLA CASTAÑO

TESI DOCTORAL

Juny 2008



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
Escola de Postgrau
Departament de Química

Materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de biperidines i de sals d'imidazoli. Aplicacions en catàlisi.

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

Montserrat Trilla Castaño

Revisada per la Directora

Dra. Roser Pleixats Rovira

Catedràtica de Química Orgànica

Cerdanyola del Vallès, juny de 2008

ÍNDEX

Pròleg	v
1. Introducció	1
1.1. Reaccions de metàtesi	1
1.2. Catalitzadors de metàtesi. Recuperació i reciclatge	4
1.3. Reaccions de Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura i Sonogashira catalitzades per pal·ladi	8
1.4. Catalitzadors de Pd. Recuperació i reciclatge	12
1.5. Ús de carbens <i>N</i> -heterocíclics i els seus precursors en organocatàlisi	16
1.6. Materials híbrids orgànico-inorgànics	17
1.7. Caracterització dels materials	22
2. Objectius	29
3. Resultats i discussió	33
3.1. Preparació de materials derivats d'un complex de pal·ladi de tipus bipyridínic i el seu assaig com a catalitzadors recuperables	33
3.1.1. Síntesi del monòmer 18 i dels materials M1 , M2 i M3	33
3.1.2. Aplicacions en catàlisi dels materials M1-M3	36
3.1.2.1. En reaccions de Suzuki-Miyaura	36
3.1.2.2. En reaccions de Mizoroki-Heck	43
3.1.2.3. En reaccions de Sonogashira	45
3.1.2.4. En un procés en <i>tandem</i> Suzuki-Heck	50
3.1.2.5. En altres reaccions	52
3.2. Preparació de materials derivats de sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli i el seu assaig com a catalitzadors recuperables	55
3.2.1. Síntesi dels monòmers 59 , 63 i 10 i dels materials M4-M12	55
3.2.2. Aplicacions dels materials M4-M12 en catàlisi	70
3.2.2.1. En reaccions de metàtesi	70
3.2.2.1.1. Sililació de la superfície dels materials M4 , M5 , M10 i M11	70

3.2.2.1.2. Preparació dels catalitzadors de metàtesi suportats	72
3.2.2.1.3. Síntesi dels substrats per a les reaccions de metàtesi	73
3.2.2.1.4. Assaig dels catalitzadors preparats en la RCM de diens i d'enins	75
3.2.2.1.4.1. Metàtesi intramolecular de la <i>N,N</i> -dial·lil-4-toluensulfonamida, 67	75
3.2.2.1.4.2. Metàtesi intramolecular amb altres diens	77
3.2.2.1.4.3. Metàtesi intramolecular de l'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, 70	78
3.2.2.2. En reaccions catalitzades per Pd	79
3.2.2.2.1. Reaccions de Suzuki-Miyaura	79
3.2.2.2.2. Reaccions de Mizoroki-Heck	84
3.2.2.2.3. Reaccions de Sonogashira	84
3.2.2.3. Reaccions d'organocatàlisi	88
3.2.2.3.1. Condensacions benzoíniques	88
3.2.2.3.2. Reaccions de Diels-Alder	89
3.2.2.3.3. Transoximacions	89
3.2.2.3.4. Condensacions de Knoevenagel	90
3.3. Síntesi i ús de monòmers bisililats i trisililats basats en sals d'imidazoli en la preparació de materials híbrids orgànico-inorgànics autoestructurats	97
3.4. <i>Synthesis and study of the mesomorphic properties of novel ionic liquid crystals (ILCs) based on mesitylene-containing bis- and trisimidazolium salts and their applications</i>	105
3.4.1. <i>Introduction to Liquid Crystals (LCs)</i>	105
3.4.2. <i>Introduction to Ionic Liquid Crystals (ILCs)</i>	108
3.4.3. <i>Synthesis and study of the mesomorphic properties of novel ionic liquid crystals based on mesitylene-containing bis- and trisimidazolium salts</i>	110
3.4.4. <i>Applications of ionic liquid crystals 103a/b and 104a/b</i>	124
3.4.4.1. <i>Use of the system Pd(OAc)₂/103a as catalyst in Suzuki cross-coupling</i>	124
3.4.4.2. <i>Use of 103a as organocatalyst in Knoevenagel condensations</i>	125
3.4.4.3. <i>Preparation of type I hybrid silica materials with 103b and their assay as catalysts in Suzuki cross-coupling and Knoevenagel condensation</i>	125

3.4.4.4. Assay of 103b as template in the synthesis of mesostructured silica under acidic medium	128
3.4.4.5. Preparation of silica gel with 103b as catalyst in neutral medium	129
3.4.4.6. Preparation of silica gel with 104b as catalyst in neutral medium	132
3.4.4.7. Assay of 103b/104b as templates in the synthesis of mesostructured hybrid silica under neutral/acidic medium	133
3.4.4.8. Preparation of a palladium NHC complex from 103a	134
4. Resum i conclusions	137
5. Descripció experimental	141
5.1. Preparació de <i>N</i> -(di-2-piridilmetil)- <i>N'</i> -(3-(trietoxisilil)propil)urea 5 i del seu complex de Pd(II). Formació de materials híbrids orgànic-inorgànics i assaig com a catalitzadors	143
5.1.1. Preparació de <i>N</i> -(di-2-piridilmetil)- <i>N'</i> -(3-(trietoxisilil)propil)urea, 5	143
5.1.2. Preparació del complex de pal·ladi derivat de <i>N</i> -(di-2-piridilmetil)- <i>N'</i> -(3-(trietoxisilil)propil)urea, 18	145
5.1.3. Preparació dels materials M1-M3 derivats del complex de pal·ladi 18	146
5.1.4. Assaig de M1-M3 com a catalitzadors en reaccions de Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck i Sonogashira	148
5.2. Preparació de monòmers basats en sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli. Formació de materials híbrids orgànic-inorgànics i assaig com a catalitzadors	151
5.2.1. Intents de preparació dels monòmers sililats 6, 7, 8 i 9	151
5.2.2. Preparació del monòmer monosililat 59	158
5.2.3. Preparació del monòmer bisililat 10	159
5.2.4. Preparació dels materials híbrids M4-M12	160
5.2.5. Sililació dels Si-OH de la superfície dels materials M4, M5, M10 i M11	165
5.2.6. Preparació dels catalitzadors de metàtesi suportats	167
5.2.7. Preparació dels substrats per a les reaccions de metàtesi	172

5.2.8. Assaig dels catalitzadors de metàtesi suportats	174
5.2.9. Assaig dels catalitzadors basats en sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli en reaccions catalitzades per Pd	175
5.2.10. Assaig dels materials basats en sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli en organocatàlisi	177
5.3. Preparació de monòmers bisililats i trisililats basats en sals d'imidazoli. Estudi de l'autoestructuració de materials híbrids orgànico-inorgànics	180
5.3.1. Preparació dels monòmers 13 i 14	180
5.3.2. Estudi de l'autoestructuració de materials híbrids orgànico-inorgànics preparats amb els monòmers 13 i 14	182
5.4. Preparació de nous cristalls líquids iònics basats en sals d'imidazoli i les seves aplicacions	187
5.4.1. Preparació de les sals de bis- i trisimidazoli 103a/b/c , 104a/b/c i 105	187
5.4.2. Aplicacions de les sals de bis- i trisimidazoli 103a/b i 104b	192
6. Índex de fórmules	201

Agraïments

Aquesta Tesi Doctoral s'ha dut a terme a la Unitat de Química Orgànica del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, sota la direcció de la Prof. Roser Pleixats Rovira, a qui sempre hauré d'agrair l'oportunitat que m'ha donat, tot el temps que m'ha dedicat i tot el que he après amb ella.

Agraeixo també als altres professors, a l'Adelina Vallribera Massó, la Rosa M^a Sebastián Pérez, l'Alexandr Shafir i també al Marcial Moreno Mañas, per haver estat sempre disposats a ajudar-me.

Vull donar les gràcies al Dr. Michel Wong Chi Man de l'*Ecole Nationale Supérieure de Chimie* de Montpellier (ENSCM) per haver-me acollit tan bé als seus laboratoris, per les seves idees i per l'ajuda en la caracterització dels materials híbrids orgànico-inorgànics, així com a la Catherine Bied i al Prof. J. J. E. Moreau. També de Montpellier, he de donar les gràcies al Philippe Dieudonné, pel seu treball amb els raigs X, al Yannick Guari, per la seva ajuda amb el DSC i al Christophe Blanc per la feina amb el POM.

La present Tesi s'ha pogut realitzar gràcies a la concessió d'una beca predoctoral per a la formació de personal investigador de la Generalitat de Catalunya, una beca per a estades per a la recerca fora de Catalunya de la Generalitat de Catalunya i un contracte de professor associat que m'ha proporcionat el Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona.

No em puc oblidar dels diferents serveis tècnics que he necessitat durat aquests anys: el servei d'Anàlisi Química, el servei de Ressonància Magnètica Nuclear i el servei de Microscòpia de la UAB, els serveis Científico-Tècnics de la UB i els serveis científics utilitzats durant la meva estada a l'ENSCM. També cal agrair la seva feina a les secretàries tant de la unitat com del departament, i altres treballadors de la UAB que ens faciliten la nostra feina.

Tampoc em puc oblidar dels meus companys, amb els qui he compartit un munt d'hores aquests últims anys, a tots gràcies per ser com sou. En primer lloc als del laboratori, als qui encara hi són i als que ja han marxat, perquè tots m'han aportat alguna cosa i han fet que el dia a dia hagi estat molt millor. Als dels altres laboratoris, perquè amb ells també he passat molt bones estones. I als companys amb qui he coincidit durant la meva estada a Montpellier, especialment a la Sònia.

Als meus amics del Sagrat Cor, perquè sempre m'ho passo bé amb ells, pels viatges de setmana santa, pels dies de platja a l'estiu, per tots els sopars i totes les festes. Especialment la Laura, la Dolors, la Cris i la Míriam, per ser tan bones amigues.

I finalment, a les persones més importants a la meva vida: als meus pares i al Joanda.

Publicacions

La present Tesi Doctoral ha donat lloc, de moment, a les següents publicacions:

- Hybrid organic-inorganic silica materials containing di(2-pyridyl)methylamine-palladium dichloride complex as recyclable catalysts for Suzuki cross-coupling reactions.

Montserrat Trilla, Roser Pleixats, Michel Wong Chi Man, Catherine Bied, Joël J. E. Moreau.
Tetrahedron Lett. **2006**, 47, 2399.

- Ionic Liquid Crystals Based on Mesitylene-Containing Bis- and Trisimidazolium Salts.

Montserrat Trilla, Roser Pleixats, Teodor Parella, Christophe Blanc, Philippe Dieudonné, Yannick Guari, Michel Wong Chi Man.
Langmuir **2008**, 24, 259.

- Hybrid Organic-Inorganic Materials from Di-(2-pyridyl)methylamine-Palladium Dichloride Complex as Recoverable Catalysts for Suzuki, Heck and Sonogashira Reactions.

Montserrat Trilla, Roser Pleixats, Michel Wong Chi Man, Catherine Bied, Joël J. E. Moreau.
Adv. Synth. Catal. **2008**, 350, 577.

- Capítol del llibre: *Sol-Gel Methods for Materials Processing. Focusing on Materials for Pollution Control, Water Purification, and Soil Remediation.*

Títol del Capítol: Molecularly designed sol-gel hybrid catalysts

Michel Wong Chi Man, Catherine Bied, Joël J. E. Moreau, Roser Pleixats, Xavier Elias, Montserrat Trilla.

Springer.

En premsa.

- Recoverable palladium catalysts for Suzuki cross-coupling reactions based on organic-inorganic hybrid silica materials containing imidazolium and dihydroimidazolium salts.

Montserrat Trilla, Guadalupe Borja, Roser Pleixats, Michel Wong Chi Man, Catherine Bied, Joël J. E. Moreau.

En preparació

Abreviatures

δ (a RMN):	desplaçament químic.
ν (a IR):	freqüència.
AcOEt	acetat d'etil.
AcOH:	àcid acètic.
ADMET:	<i>Acyclic diene metathesis.</i>
AE:	Anàlisi elemental.
AIBN:	azoisobutironitril.
anh.	anhidre.
aq.	aquós.
ATR:	<i>Attenuated Total Reflectance.</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller.
cat.:	catalitzador.
CG:	Cromatografia de Gasos.
CITMS:	trimetilclorosilà
CM:	<i>Cross-metathesis.</i>
CMICl:	<i>1-cetyl-3-methylimidazolium chloride</i>
CP-MAS:	<i>cross-polarised magic-angle-spinning.</i>
^{13}C -RMN	ressonància magnètica nuclear de carboni-13.
Cy:	ciclohexil.
d (a RMN):	doblet.
dd (a RMN):	doble doblet.
ddd (a RMN):	doble doble doblet.
ddt (a RMN):	doble doble triplet.
DMF:	dimetilformamida.
DMSO:	dimetilsulfòxid.
DSC:	<i>differential scanning calorimetry.</i>
ED:	<i>Electron Diffraction</i>
EM:	espectroscopia de masses
Et:	etil.
Fcc:	<i>face-centered cube</i>
h.	hores.

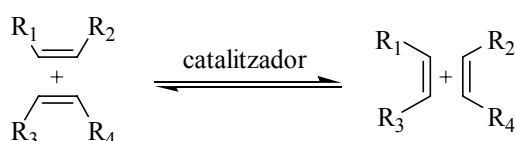
^1H -RMN:	ressonància magnètica nuclear de protó.
HR-TEM:	<i>High Resolution Transmission electron microscopy</i>
ICDD:	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
ICP:	<i>Inductively Coupled Plasma.</i>
ILC:	<i>Ionic liquid crystal</i>
IR:	espectroscopia d'infraroig.
IUPAC:	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
J (a RMN):	constant d'acoblament.
lit.	Literatura.
LC:	<i>Liquid crystal</i>
M:	molar.
m (a RMN):	multiplet.
Me:	metil.
N:	<i>nematic phase</i>
N_D :	<i>Discotic nematic phase</i>
NHC:	carbens <i>N</i> -heterocíclics.
NMP:	<i>N</i> -metil-2-pirrolidona
Pf.:	punt de fusió.
PMO:	<i>periodic mesoporous organosilicas.</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.
S_{BET} :	superfície específica determinada pel mètode BET
SEM:	<i>Scanning electron microscopy</i>
^{29}Si -RMN:	ressonància magnètica nuclear de silici.
SmA:	<i>Smectic A phase</i>
SmC:	<i>Smectic C phase</i>
t (a RMN):	triplet.
t.a.:	temperatura ambient.
td (a RMN):	triple doblet.

TBOS:	tetrabutoxisilà.
TEM:	<i>Transmission electron microscopy</i>
TEOS:	tetraetoxisilà.
THF:	tetrahidrofuran.
TMOS:	tetrametoxisilà.
TON:	<i>turn over number.</i>
TOF:	<i>turn over frequency.</i>
TPOS:	tetrapropoxisilà.
XRD:	<i>X-Ray Diffraction.</i>

1. Introducció

1.1. Reaccions de metàtesi.

El primer exemple de reacció de metàtesi el trobem en la polimerització d'olefines descrita per Karl Ziegler a mitjans del segle XX, però no va ser fins l'any 1967 que es va proposar el terme metàtesi d'olefines per designar el tipus de reacció que comporta una redistribució de dobles enllaços carboni-carboni catalitzada per metalls (Esquema 1). El mot metàtesi ve del grec, *meta* (canvi) i *tithemi* (lloc).

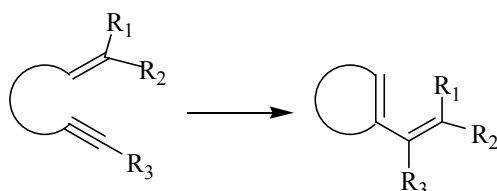


Esquema 1. Metàtesi d'olefines

Aquesta última dècada, la reacció de metàtesi intramolecular de diens (*ring-closing metathesis* o RCM)¹ promoguda per complexos carbènics s'ha convertit en una forma eficient i selectiva de trencar i formar C=C, conduint a la formació de compostos carbocíclics i heterocíclics de diferent mida, des d'anells de cinc membres fins a estructures macrocíclics. Altres tipus de reaccions de metàtesi d'olefines¹ condueixen a la formació d'alquens acíclics (*cross-metathesis* o CM), sistemes diènics acíclics a partir d'una olefina cíclica tensionada i una acíclica (*ring-opening metathesis* o ROM), o bé sistemes polimèrics, ja sigui a partir de diens acíclics (*acyclic diene metathesis* o ADMET) o per obertura i polimerització d'olefines cíclics (*ring-opening metathesis polymerization* o ROMP).

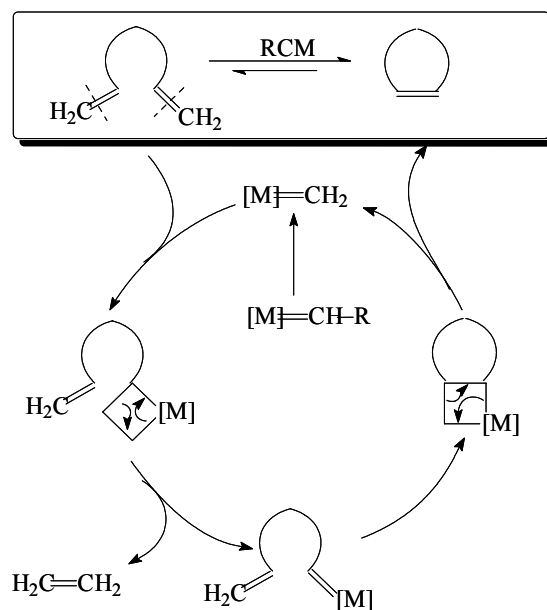
¹ Articles de revisió sobre diferents tipus de reaccions de metàtesi i el seu ús en síntesi orgànica: a) Grubbs, R. H.; Miller, S. J.; Fu, G. C. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446; b) Schmalz, H-G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1833; c) Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. 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. o) McReynolds, M. D.; Dougherty, J. M.; Hanson, P. R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2239. p) Deiters, A.; Martin, S. F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2199. q) Grubbs, R. H. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117. r) Katayama, H.; Ozawa, F. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1703. s) Astruc, D. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 42. t) Nicolaou, K.C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490. u) Conrad, J.C.; Fogg, D.E. *Current Organic Chemistry* **2006**, *10*, 185. v) Donohoe, T. J.; Orr, A. J.; Bingham, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2664. w) Gradillas, A.; Pérez-Castells, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6086. x) Clavier, H.; Grela, K.; Kirschning, A.; Mauduit, M.; Nolan, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6786.

Més recentment, també s'ha explorat la formació d'anells mitjançant la metàtesi intramolecular d'enins (Esquema 2),² en la que, partint d'enins acíclics s'arriba a l'obtenció de derivats 1-vinilcicloalquènics, en un procés amb economia d'àtoms. Aquests diens són substrats excel·lents en reaccions de cicloaddició de Diels-Alder, una altra reacció orgànica amb economia d'àtoms. Al grup de recerca s'han preparat derivats tricíclics i tetracíclics de benzoxepina mitjançant un procés de metàtesi d'enins seguit de reacció de Diels-Alder.²¹



Esquema 2. Metàtesi d'enins

El mecanisme acceptat per la RCM de diens va ser proposat per Chauvin³, i consisteix en una sèrie alternada de cicloaddicions [2+2] i cicloversions entre intermedis metal·laciclobutànics i metal·lalquilidènics (Esquema 3).

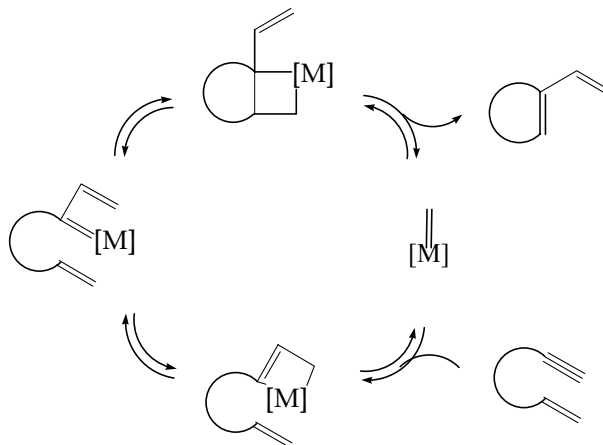


Esquema 3. Mecanisme de la RCM

² Articles de revisió sobre metàtesi d'enins: 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. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 73. e) Mortreux, A.; Coutelier, O. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *254*, 96. f) Hansen, E.C.; Lee, D. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 509. g) Mori, M. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 121. h) Chattopadhyay, S. K.; Karmakar, S.; Biswas, T.; Majumdar, K. C.; Rahaman, H.; Roy, B. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 3919. Per un article del grup de recerca sobre metàtesi d'enins: i) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Santamaria, A. *Synlett* **2001**, 1784.

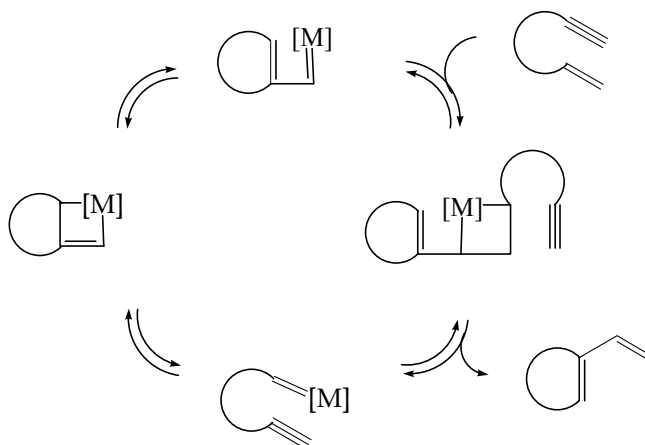
³ Chauvin, Y.; Hérisson, J.L.; *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161.

Un mecanisme anàleg té lloc en la metàtesi d'enins, tot i que en aquest cas és una qüestió no del tot resolta, ja que hi ha dues vies possibles diferents. En l'anomenada *yne-then-ene* el catalitzador reaccionaria en primer lloc amb el triple enllaç i posteriorment amb el doble (Esquema 4).



Esquema 4. Mecanisme de la metàtesi d'enins. Via *yne-then-ene*.

En l'altra via, coneguda com *ene-then-yne*, ho faria primer amb el doble enllaç i després amb el triple (Esquema 5).⁴



Esquema 5. 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.

⁴ Lloyd-Jones, G.C.; Margue, R.G.; de Vries, J.G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7442.

L'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.

1.2. Catalitzadors de metàtesi. Recuperació i reciclatge.

Un dels catalitzadors de metàtesi (el terme precatalitzador o iniciador és més rigorós) més utilitzat al món acadèmic durant l'última dècada és l'alquilidè de Ru **1**, anomenat catalitzador de Grubbs (Figura 1), assequible comercialment. Aquest compost presenta l'inconvenient de donar lloc a productes de descomposició que contaminen el producte final i fan més difícil la seva purificació. S'han proposat diversos mètodes⁵ de purificació, que no resolen, però, el problema del reciclatge del catalitzador. Per una altra banda, una segona generació de catalitzadors de ruteni, **2** i **3** (Figura 1) incorporen carbens heterocíclics nucleòfils d'Arduengo (NHC)⁶ com a lligands substitutius d'una fosfina. Aquests lligands tenen un caràcter σ -donador més pronunciat que les fosfines i són π -acceptors més dèbils, sent menys làbils i conferint més estabilitat als complexos metàl·lics. Aquests catalitzadors són més estables tèrmicament i més actius, permetent la formació d'alquens tri- i tetrasubstituïts. Hoveyda ha preparat⁷ els complexos de ruteni **4a** i **4b** (Figura 1), molt actius, estables enfront de l'aire i la humitat i que es poden recuperar per cromatografia. Els compostos **3**, **4a** i **4b** són comercials, però de preu elevat.

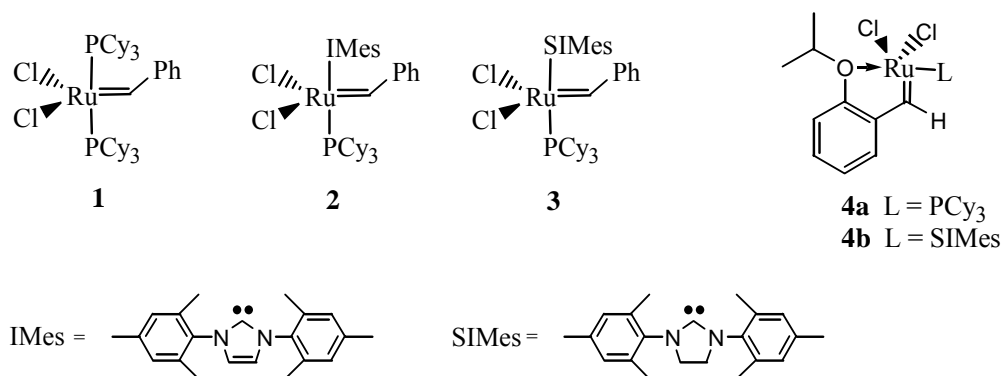


Figura 1. Catalitzadors de metàtesi

⁵ a) Maynard, H. D.; Grubbs, R.H. *Tetrahedron Letters* **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.

⁶ a) Regitz, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725. b) Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. *J. Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772. c) Arduengo III, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913.

⁷ a) Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; Bonitatebus Jr, P. J.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791. b) Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *122*, 8168.

Per tant, trobar un mètode per separar fàcilment el catalitzador del producte de metàtesi i, a la vegada, recuperar i reutilitzar aquest catalitzador és un tema de gran interès, atès la importància sintètica de la reacció de metàtesi i l'elevat preu dels complexos comercials.

La immobilització del catalitzador de metàtesi en un suport sòlid⁸ permetria la separació simplement per filtració. Aquest catalitzador hauria de ser prou estable com per poder ser recuperat i reutilitzat. El primer treball en aquest sentit és de Grubbs⁹, que realitza l'ancoratge del complex carbènic de ruteni a una matriu de poliestirè a través del lligand fosfina, però els materials obtinguts són menys actius que l'homogeni i es perd considerable activitat en els cicles successius. La mateixa aproximació és utilitzada per Verpoort¹⁰ immobilitzant un catalitzador de tipus **1** a una sílice modificada amb grups fosfina.

Barret ha descrit¹¹ la preparació i utilització en RCM de catalitzadors reciclables tipus *boomerang*, on l'ancoratge a poliestirè es fa a través del grup alquilidè. Durant la reacció es forma la veritable espècie catalítica soluble, que després és recuperada pel polímer. El mateix tipus d'ancoratge és emprat per Nolan¹² en la immobilització de diversos catalitzadors de metàtesi en una resina macroporosa de polidivinilbenzè mitjançant el mètode d'impregnació. L'eficiència dels catalitzadors suportats de tipus *boomerang* augmenta considerablement quan s'utilitza el lligand estirènic quelatant de Hoveyda⁷ present als complexos tipus **4**. Així, el mateix Hoveyda^{7b} ha descrit complexos d'aquest tipus units a dendrímers que permeten una millor separació cromatogràfica del catalitzador. Modificacions dels catalitzadors **4a** i **4b** ancorats a un polímer soluble de polietilenglicol han sigut descrites per Yao i Lamaty.¹³ La reacció té lloc en medi homogeni i el catalitzador es recupera per precipitació i filtració. Dowden¹⁴ i Grela¹⁵ utilitzen catalitzadors de tipus Hoveyda ancorats a diferents derivats

⁸ Per a la immobilització de lligands i complexos metàl·lics en polímers orgànics vegeu els següents articles de revisió: 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. Per a la immobilització de lligands i complexos metàl·lics en suports inorgànics vegeu: e) Ying, J.Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 56. f) Lindner, E.; Schneller, T.; Auer, F.; Mayer, H. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2154. g) Lu, Z.; Lindner, E.; Mayer, H. A. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3543. h) De Vos, D. E.; Dams, M.; Sels, B. F.; Jacobs, P. A. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3615. i) Wight, A. P.; Davis, M. E. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3589. j) Moreau, J. J. E.; Wong Chi Man, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 1073. Article de revisió sobre catalitzadors de metàtesi suportats: k) Buchmeiser, M. R. *New. J. Chem.* **2004**, 28, 549.

⁹ Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 195.

¹⁰ Verpoort, F.; Jacobs, P.; De Vos, D.; Melis, K. *J. Molecular Cat. A: Chemical* **2001**, 169, 47.

¹¹ a) Ahmed, M.; Barrett, A. G. M.; Braddock, D. C.; Cramp, S. M.; Procopiou, P. A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 8657; b) Barrett, A. G. M., Cramp, S. M.; Roberts, R. S. *Org. Lett.* **1999**, 1, 1083. c) Ahmed, M.; Arnauld, T.; Barrett, A.G.M.; Braddock, D. C.; Procopiou, P. A. *Synlett* **2000**, 1007.

¹² 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.

¹³ 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.

¹⁴ Dowden, J.; Savovic, J. *Chem. Commun.* **2001**, 37.

poliestirènics i el mateix Hoveyda¹⁶ els ha ancorat a discs monolítics de sílice. Blechert¹⁷ descriu una versió *self-supporting* del catalitzador de Hoveyda ancorat a un polímer obtingut per ROMP, soluble en alguns dissolvents orgànics i que es pot reciclar per precipitació en èter dietílic o hexà. El mateix autor¹⁸ utilitza catalitzadors carbènics de tipus Hoveyda units a suports hidrofílics (PEGA-NH₂), duent a terme les reaccions de RCM o CM en medis pròtics.

La immobilització de catalitzadors de metàtesi de tipus **3** o **4b** s'ha dut a terme també a través del carbè N-heterocíclic (NHC). En aquest cas es tracta de catalitzadors permanentment immobilitzats. Blechert¹⁹ utilitza un catalitzador de segona generació de tipus **3** unit a un derivat poliestirènic en reaccions de RCM i de metàtesi d'enins. El reciclatge millora²⁰ quan s'utilitza la versió Hoveyda (**4b**). La difusió és un problema en aquests suports de Merrifield i el temps de reacció s'incrementa considerablement en els cicles successius. Buchmeiser²¹ realitza un ancoratge de catalitzadors de tipus **3** a suports monolítics no porosos mitjançant un procés de ROMP i utilitza aquests sistemes de manera eficaç en reaccions de RCM i ROMP sense problemes de difusió. El mateix autor,²² emprant una metodologia semblant (mitjançant un procés de ROMP), immobilitza catalitzadors de segona generació tipus **3** en síliques no poroses i poroses comercials, amb resultats inferiors als anteriors, no esmentant el reciclatge.

Una altra opció és el bescanvi d'un halogen per un altre lligand. Mol²³ immobilitza el catalitzador de Grubbs **1** ancorant-lo a un poliestirè funcionalitzat a través d'un lligand aniònic carboxilat que substitueix a un clorur. L'activitat decreix considerablement en els cicles successius. Buchmeiser²⁴ ancora catalitzadors de segona generació de tipus **3** a suports monolítics mitjançant ROMP, també a través d'un grup carboxilat. Millors resultats aconseguen el mateix grup²⁵ amb l'ús de catalitzadors de tipus Hoveyda **4b** immobilitzats en una resina de Merrifield i en suports monolítics a través d'un lligand fluorocarboxilat.

¹⁵ Grela, K.; Tryznowski, M.; Bieniek, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9055.

¹⁶ a) 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. b) Hoveyda, A. H.; Gillingham, D. G.; Van Veldhuizen, J. J.; Kataoka, O.; Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 8.

¹⁷ Connon, S. J.; Dunne, A. M.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3835.

¹⁸ Connon, S. J.; Blechert, S. *Biorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1873.

¹⁹ Schürer, S. C.; Gessler, S.; Buschmann, N.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3898.

²⁰ Randl, S.; Buschmann, N.; Connon, S.J.; Blechert, S. *Synlett* **2001**, 1547.

²¹ Mayr, M.; Mayr, B.; Buchmeiser, M.R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3839.

²² Mayr, M.; Buchmeiser, M. R.; Wurst, K. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 712.

²³ Nieczydor, P.; Buchowicz, W.; Meester, W.J.N.; Rutjes, F.P.J.T.; Mol, J.C. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7103.

²⁴ Krause, J. O.; Lubbad, S.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M. R. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 996.

²⁵ a) Krause, J. O.; Wurst, K.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M. R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 778. B) Krause, J. O.; Lubbad, S. H.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M. R. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 875.

Fürstner i Shi²⁶ han descrit l'ancoratge d'un complex de tipus **2** a sílice a través del N d'un lligand carbènic N-heterocíclic convenientment modificat. També s'ha descrit el reciclatge de catalitzadors de metàtesi emprant líquids iònics,²⁷ CO₂ supercrític²⁸ i sistemes bifàsics, on s'incorporen cadenes altament fluorades al catalitzador.²⁹

A la figura 2 es mostren alguns exemples representatius de catalitzadors de metàtesi recuperables descrits a la bibliografia.

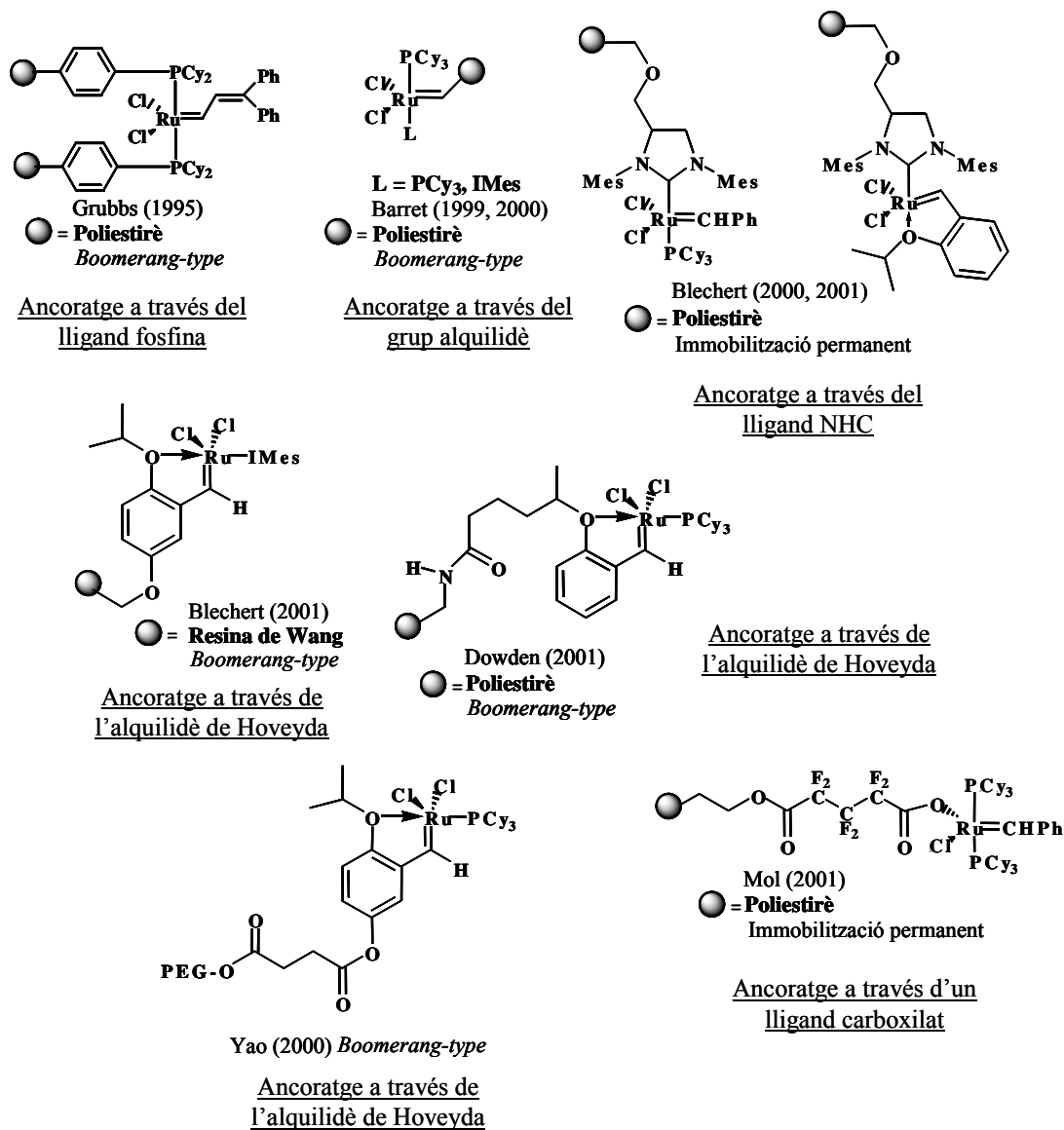


Figura 2. Exemples de catalitzadors de metàtesi recuperables descrits a la bibliografia

²⁶ a) Prühs, S.; Lehmann, C. W.; Fürstner, A. *Organometallics* **2004**, *23*, 280. b) Li, L.; Shi, J. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1745.

²⁷ 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.

²⁸ Michalek, F.; Maedgen, D.; Ruehe, J.; Bannwarth, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *3*, 577.

²⁹ a) Yao, Q.; Zhang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 74. b) Matsugi, M.; Curran, D.P. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1636.

Al grup de recerca, a la tesi del Dr. X. Elias, s'ha estudiat la formació i assaig de catalitzadors de metàtesi recuperables basats en lligands de tipus Hoveyda (catalitzadors de tipus *boomerang*, mecanisme de *release-return*) (Figura 3). S'han preparat materials per ancoratge a sílice comercial o sílice mesoestructurada MCM-41, per formació de materials híbrids orgànic-inorgànics pel procés sol-gel i utilitzant dodecilamina o bromur de miristiltrimetilamoni com agent estructurant. Aquests materials s'han caracteritzat gràcies a la col·laboració amb el grup de Prof. J. J. E. Moreau i del Dr. M. Wong Chi Man.³⁰

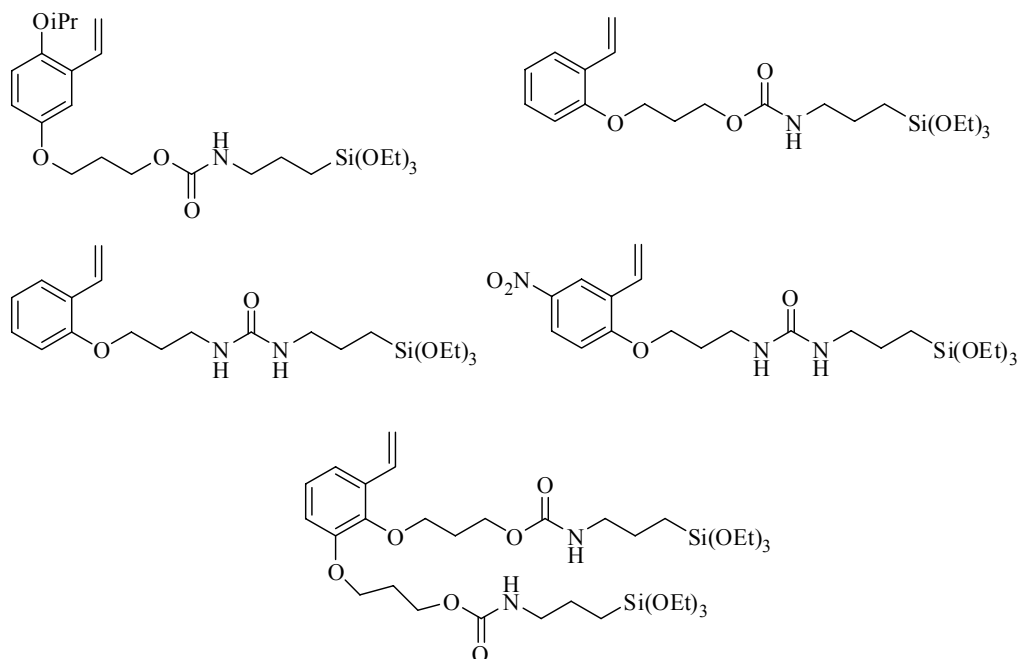


Figura 3. Lligands de tipus Hoveyda sintetitzats pel Dr. X. Elias.

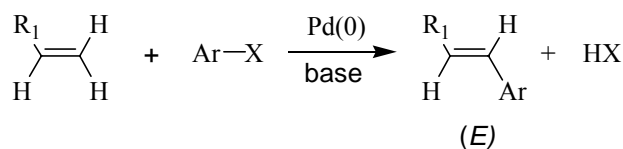
1.3. Reaccions de Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura i Sonogashira catalitzades per pal·ladi.

Les reaccions de formació d'enllaços C-C i C-N catalitzades per pal·ladi constitueixen mètodes sintètics potents i versàtils i han estat àmpliament utilitzades pels químics orgànics en la preparació d'una gran varietat de compostos.

L'arilació o alquenilació d'una olefina en presència d'una base i catalitzada per Pd(0) es coneix amb el nom de reacció de Mizoroki-Heck.³¹ A l'Esquema 6 es representa de manera general la reacció per un derivat arílic i una olefina monosubstituïda.

³⁰ a) Elias, X.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M.; Moreau, J. J. E. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 751. b) Elias, X.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M.; Moreau, J. J. E. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1701. c) Elias, X.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M. *Tetrahedron*, acceptat.

³¹ Articles de revisió sobre la reacció de Heck i les seves aplicacions: a) De Meijere, A.; Meyer, F. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379. b) Cabri, W.; Candiani, I. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2. c) Negishi, E.;

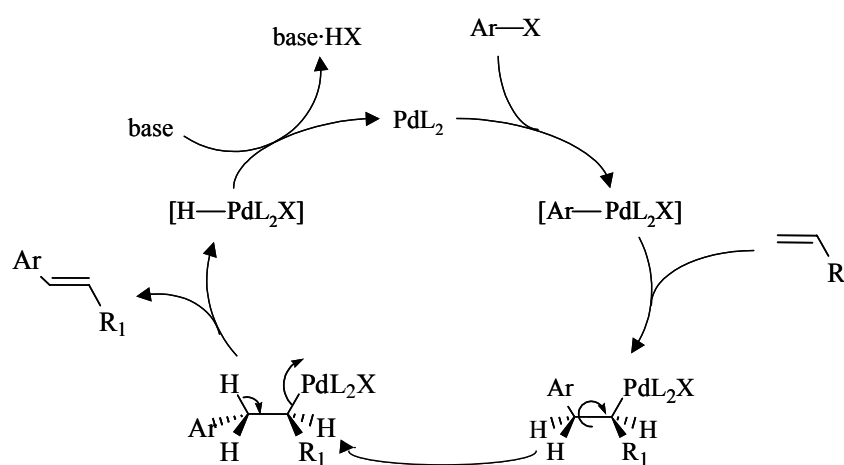


X=Cl, Br, I, OTf

Esquema 6. Reacció de Heck

La reacció de Mizoroki-Heck és un procés amb un gran impacte en la síntesi orgànica moderna, tant en el món acadèmic com industrial. Generalment es requereix una temperatura elevada, així que cal tenir en compte l'estabilitat del catalitzador.

El mecanisme proposat és el següent (Esquema 7):

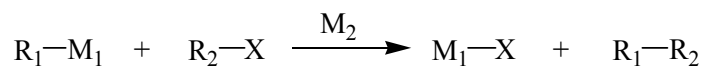


Esquema 7. Mecanisme de la reacció de Heck

A l'addició oxidant de la primera etapa segueix la inserció de l'olefina a l'enllaç Pd-C que és estereoselectiva en *syn*. A continuació, l'enllaç C-C gira adoptant la conformació adequada per la β-eliminació, que també és estereoselectiva en *syn*. Finalment, la base permet la recuperació del catalitzador.

Un altre tipus de reaccions catalitzades per Pd són les d'acoblament creuat, que condueixen a la formació d'enllaços C-C i que queden representades de manera general a l'Esquema 8, on M₁ actua com a metall estequiomètric i M₂ com a catalític.

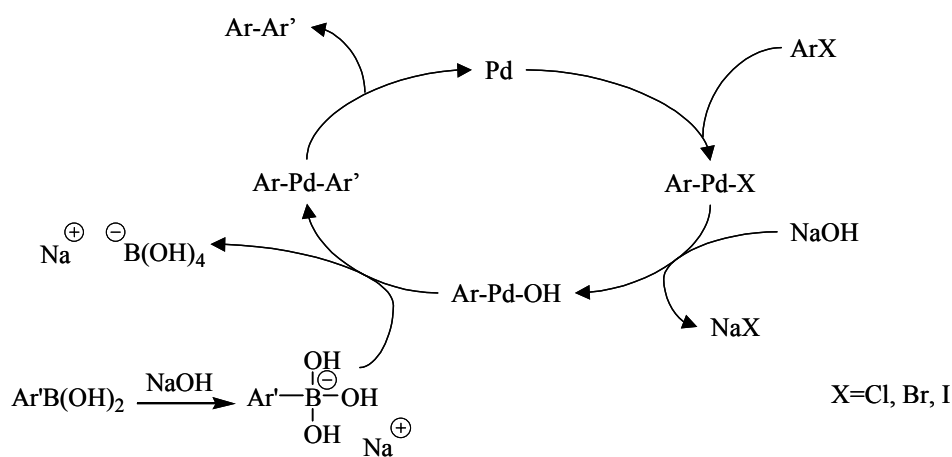
Copéret, C.; Ma, S.; Liou, S.; Liu, F. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 365. d) Jeffery, T.; *Adv. Metal-Organic. Chem.* **1996**, 5, 153. e) Crisp, G. T. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 427. f) Beller, M. M.; Riermeier, T. H.; Stark, G. *Trans. Met. For Org. Synth.* **1998**, 1, 208. g) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009. h) Whitcombe, N. J.; Kuok Hii, K.; Gibson, S. E. *Tetrahedron* **2001**, 57, 7449. i) Biffis, A.; Zecca, M.; Basato, M. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2001**, 173, 249. j) de Vries, J. G. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1086. k) Link, J. T. *Org. React.* **2002**, 60, 157. l) Dounay, A. B.; Overman, L. E. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2945. m) Guiry, P. J.; Kiely, D. *Current Org. Chem.* **2004**, 8, 781. n) Prashad, M. *Top. Organomet. Chem.* **2004**, 6, 181. o) Miyaura, N. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1522. p) Reetz, M. T.; de Vries, J. G. *Chem. Commun.* **2004**, 1559. q) Shibasaki, M.; Vogl, E. M.; Ohshima, T. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1533. r) Trzeciak, A. M.; Ziólkowski, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2308. s) Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Tetrahedron* **2005**, 61, 11771. t) Trzeciak, A. M.; Ziólkowski, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1281. u) Polshettiwar, V.; Molnár, Á. *Tetrahedron* **2007**, 63, 6949.

**Esquema 8.** Acoblaments creuats

Les principals característiques dels acoblaments creuats són les següents: a) R_1 i R_2 són, en general, radicals basats en àtoms de carboni amb hibridació sp o sp^2 , la qual cosa permet la formació d'ariletilens, bifenils, arilacetilens, vinilacetilens, etc. b) M_1 pot ser Mg (Kumada), Zn (Negishi), Al (Negishi), Zr (Negishi), Sn (Stille) o B (Suzuki). c) X és generalment un halogen, però també pot ser un sulfur, sulfona, alcohol, èter, fosfat o triflat. d) M_2 és normalment Ni(0) o Pd(0)

Dels diferents tipus d'acoblaments creuats el més utilitzat actualment és el de Suzuki-Miyaura³² a causa de la gran estabilitat dels àcids arilborònics, de la gran compatibilitat amb altres grups funcionals, de la gran varietat d'àcids borònics disponibles comercialment, i de la fàcil separació dels productes del cru de reacció. L'acoblament de Suzuki-Miyaura requereix l'ús d'una base inorgànica.

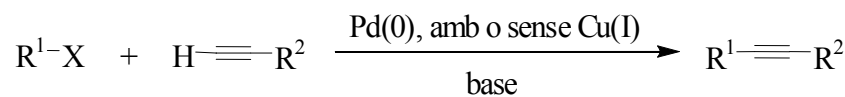
El mecanisme postulat es representa a l'Esquema 9 pel cas d'un halur de tipus arílic i un àcid arilborònic (no s'indiquen els lligands del Pd per a més claredat).

**Esquema 9.** Mecanisme de la reacció de Suzuki

La reacció s'inicia amb l'addició oxidant de l'halur orgànic al complex de Pd(0). La base desplaça l'halur per donar un intermediari més reactiu. El següent pas és una reacció de transmetal·lació seguida d'una eliminació reductora per donar el producte d'acoblament i recuperar el catalitzador.

³² Articles de revisió sobre acoblament de Suzuki: a) Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 213. b) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457. c) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147. d) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 83. e) Kotha, S.; Lahiri, K.; Kashinath, D. *Tetrahedron* **2002**, 58, 9633. f) Kotha, S.; Lahiri, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1221.

La reacció de Sonogashira³³ és un altre exemple de reacció de formació d'enllaços C-C catalitzada per Pd. Consisteix en l'acoblament entre un acetilè terminal i un derivat d'aril, heteroaril o vinil (Esquema 10).



R^1 = aril, heteroaril, vinil

R^2 = aril, heteroaril, alquenil, alquil, SiR_3

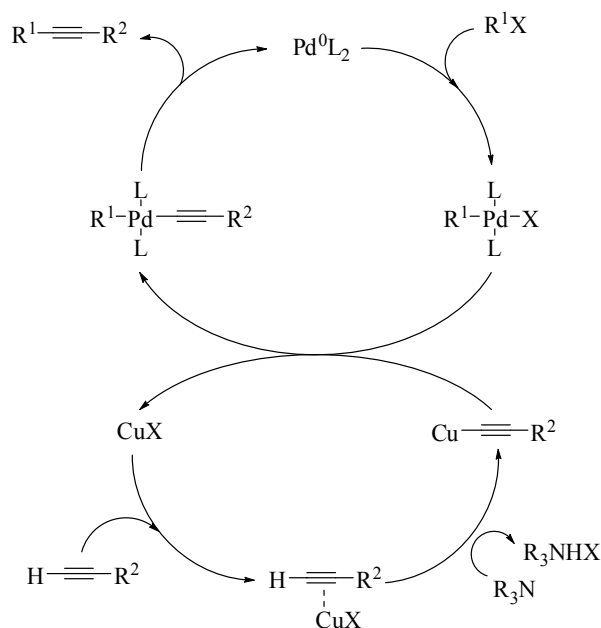
X = I, Br, Cl, OTf

Esquema 10. Reacció de Sonogashira

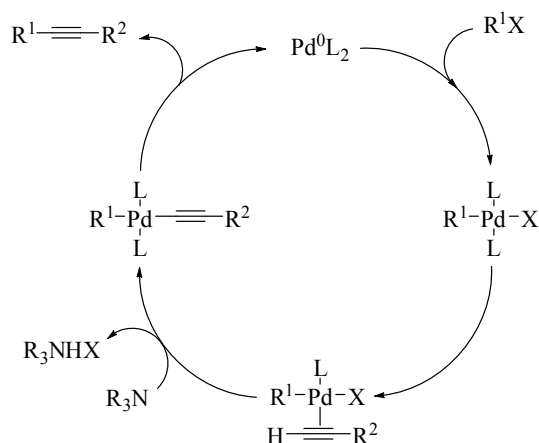
Tradicionalment s'han utilitzat sals de coure(I) com a cocatalitzador, tot i que actualment hi ha protocols que no requereixen la seva presència.

El mecanisme de la reacció no està del tot resolt, però hi ha propostes tant per la versió on s'utilitza coure(I) com a cocatalitzador com per la versió que no en necessita (Esquema 11).

Mecanisme A



Mecanisme B



Esquema 11. Mecanismes proposats per la reacció de Sonogashira amb coure (A) i sense coure (B).

³³ a) Sonogashira, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 46. b) Sonogashira, K. in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, vol. 1, pàg. 493-529. Ed. by E. Negishi; Wiley Interscience, **2002**. c) Negishi, E.; Anastasia, L. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1979. d) Doucet, H.; Hierso, J.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 834. e) Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874.

1.4. Catalitzadors de Pd. Recuperació i reciclatge.

Els principals reptes que es plantegen avui en dia pel que fa als catalitzadors de Pd són la preparació de complexos més robustos i eficaços (amb valors elevats de TON i TOF), que puguin ser reciclats fàcilment (el Pd és un metall car) i trobar sistemes catalítics que permetin utilitzar amb eficàcia clorurs d'aril (molt menys reactius, però més barats i accessibles) en lloc dels corresponents bromurs o iodurs en les reaccions de Heck i acoblament creuat.³⁴ Pel que fa a sistemes eficaços amb clorurs d'aril, recentment s'està investigant, amb bons resultats, l'ús d'una font de pal·ladi i fosfines bàsiques i voluminoses, els complexos de tipus pal·ladacicle i els sistemes de Pd que incorporen carbens N-heterocíclics d'Arduengo (NHC). Els lligands de tipus fosfina presenten l'inconvenient de la seva fàcil oxidació, raó per la qual es fa més difícil el seu reciclatge. S'han descrit diferents tipus de pal·ladacicles³⁵ estables tèrmicament i no sensibles a l'aire i a la humitat, derivats de fosfines (Hermann-Beller), de fosfites i fosfinites (Bedford), derivats d'amines (Yer, Dupont), d'imines (Milstein, Novotny, Gladysz) i d'oximes (Nájera), pal·ladacicles amb sofre (Dupont), pal·ladacicles de tipus *pincer* i complexos mixtes formats per pal·ladacicles i lligands fosfina o NHC.

Dins de l'àmplia gamma de lligands no basats en fosfines, s'han descrit catalitzadors de Pd amb lligands *N,N* que presenten dos anells coordinants de tipus pirimidínic o piridínic desenvolupats per Buchmeiser³⁶ i Nájera,³⁷ actius en reaccions de Heck, Sonogashira i Suzuki, en alguns casos amb clorurs d'aril (figura 4).

³⁴ Per a una discussió sobre sistemes catalítics amb elevats TON en reaccions de Heck i Suzuki, vegeu: a) Farina, V. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1553. Per a l'ús de sistemes catalítics de Pd en acoblaments creuats C-C i C-heteroàtom i en reaccions de Heck utilitzant clorurs d'aril, vegeu els següents articles de revisió: b) Littke, A.F.; Fu, G.C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176. c) Bedford, R. B.; Cazin, C. S. J.; Holder, D. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2283.

³⁵ Articles de revisió sobre l'ús de pal·ladacicles en catàlisi, vegeu: a) Herrmann, W. A.; Böhm, V. P. W.; Reisinger, C.-P. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 23. b) Dupont, J.; Pfeffer, M.; Spencer, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1917. c) Bedford, R. B. *Chem. Commun.* **2003**, 1787. d) Herrmann, W. A.; Öfele, K.; Preysing, D. V.; Schneider, S. K. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 229. e) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4055. f) Dupont, J.; Consorte, C. S.; Spencer, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527. g) Alacid, E.; Alonso, D. A.; Botella, L.; Nájera, C.; Pacheco, M. C. *Chem. Rec.* **2006**, *6*, 117.

³⁶ a) Sinner, F.; Buchmeiser, M. R.; Tessadri, R.; Mupa, M.; Wurst, K.; Bonn, G. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2790. b) Buchmeiser, M. R.; Wurst, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11101. c) Buchmeiser, M. R.; Schareina, T.; Kempe, R.; Wurst, K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 39-46. d) Buchmeiser, M. R.; Lubbad, S.; Mayr, M.; Wurst, K. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, *345*, 145-153.

³⁷ a) Nájera, C.; Gil-Moltó, J.; Karlström, S.; Falvello, L. R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1451. b) Nájera, C.; Gil-Moltó, J.; Karlström, S. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1798. c) Gil-Moltó, J.; Nájera, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4073. d) Gil-Moltó, J.; Karlström, S.; Nájera, C. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12168. e) Gil-Moltó, J.; Nájera, C. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1874.

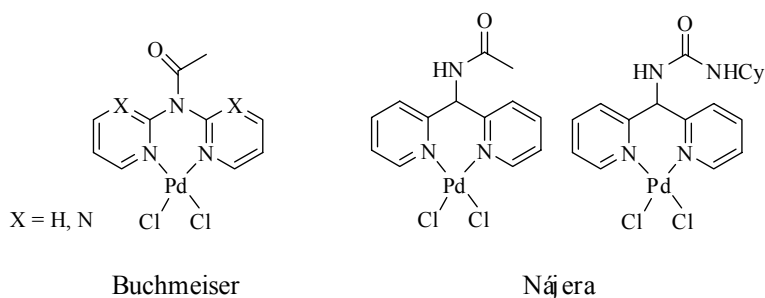


Figura 4. Catalitzadors de pal·ladi de tipus biperimidínic i biperidínic.

Als darrers anys, els carbens *N*-heterocíclics (NHCs)³⁸ han guanyat popularitat com a lligands en acoblaments creuats catalitzats per Pd a causa de les seves propietats. El fort caràcter σ -electrodonador d'aquests compostos facilita l'addició oxidant, mentre que el seu volum i la seva topologia són responsables d'una eliminació reductiva ràpida. L'estabilitat de les espècies actives s'explica per la fortalesa de l'enllaç Pd-NHC. Hi ha un gran nombre de precatalitzadors que són comercials, estables i fàcils d'utilitzar. Els primers NHCs van ser preparats per Wanzlick i Schönherr,³⁹ i Öfele⁴⁰ l'any 1968, però no es va despertar l'interès de la comunitat científica fins que Arduengo i col·laboradors varen preparar el primer carbè estable l'any 1991 (Figura 5, IAd).⁴¹

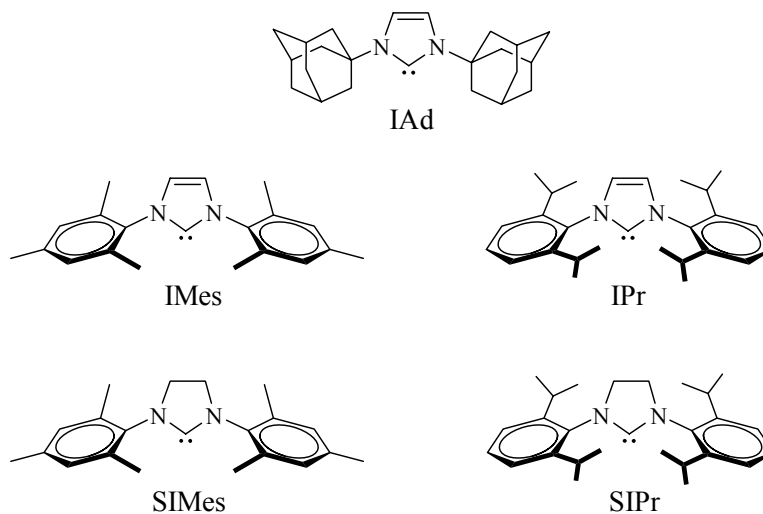


Figura 5. Carbens *N*-Heterocíclics més utilitzats.

³⁸ Articles de revisió sobre lligands NHC, vegeu: a) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39. b) Weskamp, T.; Böhm, V. P. W.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12. c) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290. d) Hillier, A.C.; Grasa, G. A.; Viciu, M. S.; Lee, H. M.; Yang, C.; Nolan, S. P. *J. Organomet. Chem.* **2002**, **653**, 69. e) Perry, M. C.; Burgess, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 951. f) Herrmann, W. A.; Öfele, K.; Preysing, D. V.; Schneider, S. K. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 229. g) Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239. h) Crudden, C. M.; Allen, D. P. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247. i) Scott, N. M.; Nolan, S. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1815. j) Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768. k) Clavier, H.; Nolan, S. P. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B*, **2007**, *103*, 193.

³⁹ Wanzlick, H.-W.; Schönherr, H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141.

⁴⁰ Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42.

⁴¹ Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361

El potencial d'aquest tipus de molècules com a lligands en complexos de metalls de transició va ser descobert per Herrmann⁴² el 1995. Des d'aleshores, s'han sintetitzat un gran nombre de NHCs, però els que s'han utilitzat més són els derivats de les sals d'imidazoli i de 4,5-dihidroimidazoli. Mentre que els IMes i SIMes han resultat ser els més adequats per la preparació de catalitzadors de Grubbs de segona generació, els IPr i SIPr són els que han donat millors resultats en reaccions d'acoblament creuat catalitzades per Pd (Figura 5). Pel que fa a aquests lligands NHCs en reaccions catalitzades per Pd, en molts casos es du a terme la seva formació *in situ* a partir de la sal d'imidazoli o dihidroimidazoli corresponent i una font de Pd(0) o bé de Pd(II) en presència de la base utilitzada en la reacció, encara que també s'ha descrit a la bibliografia la formació i utilització de diferents complexos estables.

Un altre tipus de catalitzadors de Pd recuperables i reutilitzables són els complexos macrocíclics de Pd(0) desenvolupats al nostre grup i al de la Dra. Anna Roglans (Figura 6), on el Pd coordina a les tres olefines del sistema macrocíclic.

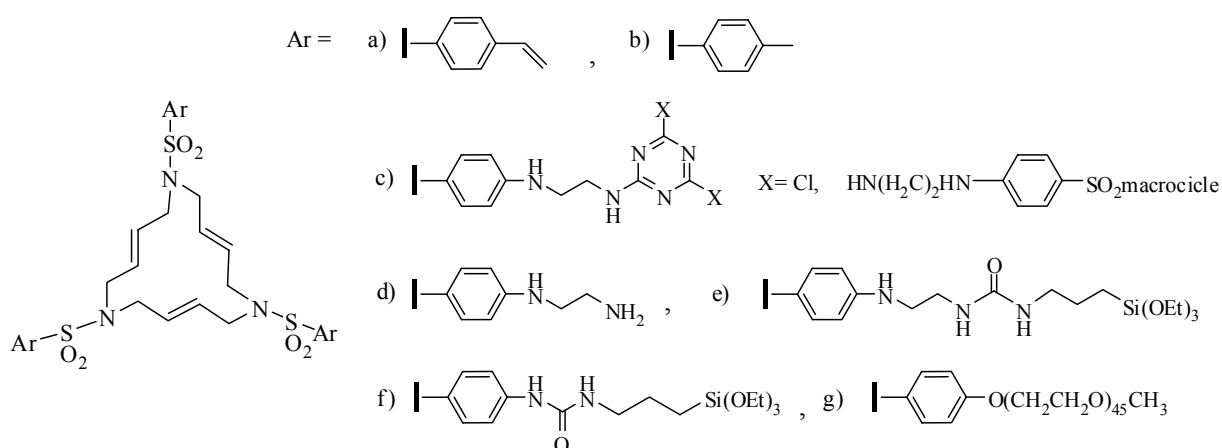


Figura 6. Macrocicles triolefínics funcionalitzats amb diferents grups aril

La introducció de l'aril *p*-vinilfenil *a*) ha permès la copolimerització del macrocicle amb estirè i divinilbenzè per formar un polímer orgànic recuperable a través d'una simple filtració.⁴³ El complex de Pd (0) preparat a partir del macrocicle amb tres grups *p*-tolil *b*) s'ha aconseguit reutilitzar en catàlisi en líquids iònics.⁴⁴ El grup *c*) dona una baixa solubilitat del macrocicle en la majoria de dissolvents orgànics. En aquest cas, la recuperació del complex un cop acabada la catàlisi, s'aconsegueix a través d'una precipitació i posterior filtració.⁴⁵ El

⁴² Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köchter, C.; Arthus, G. R. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371.

⁴³ Cortés, J.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 239.

⁴⁴ Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Goggiamani, A.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5537.

⁴⁵ Masllorens, J.; Roglans, A.; Moreno-Mañas, M.; Parella, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 2533.

grup aromàtic *d*) permet l'ancoratge del macrocicle a gels de sílice mesoporosos.⁴⁶ També es poden formar materials híbrids orgànico-inorgànics per cogelificació amb tetraetoxisilà (TEOS) pel mètode sol-gel a través dels grup aril *e*) i *f*).⁴⁷ Si es modifica el grup aril amb una cadena polietoxietilenada *g*) s'obté un macrocicle soluble en aigua que ha resultat ser un bon estabilitzant de nanopartícules de Pd(0). Aquestes nanopartícules s'han utilitzat com a catalitzadors de reaccions de Heck amb iodurs d'aril.⁴⁸ Aquests complexos macrocíclics triolefínics, molt estables a l'aire i a la humitat i recuperables, presenten, però, l'inconvenient de què només reaccionen amb iodurs d'aril en reaccions de Heck i acoblament creuat. Per tal d'aconseguir un acoblament de Suzuki amb clorurs d'aril i heteroaril cal emprar sistemes complex macrocíclic de Pd(0)/fosfines alquíliques voluminoses.⁴⁹

En el nostre cas, ens centrarem en l'heterogeneització de catalitzadors de pal·ladi derivats de biperidines de Nájera o de carbens *N*-heterocíclics d'Arduengo per mitjà de la metodologia sol-gel. Hi ha alguns precedents recents d'immobilització d'aquests catalitzadors en polímers orgànics de tipus poliestirènic o en sílice i la seva reutilització en reaccions de Heck, Suzuki i Sonogashira.^{50, 36,37d}

⁴⁶ Blanco, B.; Mehdi, A.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Reyé, C. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8789.

⁴⁷ a) Blanco, B.; Brissart, M.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Bouquillon, S.; Hénin, F.; Muzart, J. *Appl. Catal. A: General* **2006**, *297*, 117. b) Blanco, B.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Mehdi, A.; Reyé, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *269*, 204.

⁴⁸ Serra-Muns, A.; Soler, R.; Badetti, E.; de Mendoza, P.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1584.

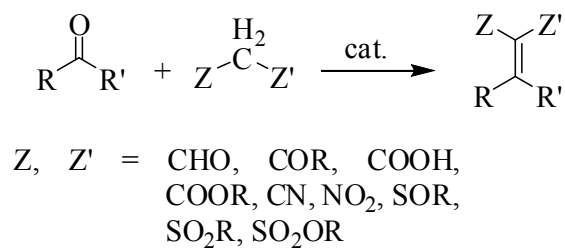
⁴⁹ Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Serra-Muns, A. *Synlett* **2006**, *18*, 3001.

⁵⁰ a) Schwarz, J.; Böhm, V. P. W.; Gardiner, M. G.; Grosche, M.; Herrmann, W. A.; Hieringer, W.; Raudaschl-Sieber, G. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1773. b) Kim, J.-H.; Jun, B.-H.; Byun, J.-W.; Lee, Y.-S. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5827. c) Byun, J.-W.; Lee, Y.-S. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1837. d) Gürbüz, N.; Ozdemir, I.; Seçkin, T.; Çetinkaya, B. *J. Inorg. Organomet. P.* **2004**, *14*, 149. e) Tsai, F.-Y.; Wu, C.-L.; Mou, C.-Y.; Chao, M.-C.; Lin, H.-P.; Liu, S.-T. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7503. f) Steel, P. G.; Teasdale, W. T. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8977. g) Stevens, P. D.; Li, G.; Fan, J.; Yen, M.; Gao, Y. *Chem. Commun.* **2005**, 4435. h) Aksin, Ö.; Türkmen, H.; Artok, L.; Çetinkaya, B.; Ni, C.; Büyükgüngör, O.; Özkal, E. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3027. i) Karimi, B.; Enders, D. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1237. j) Altava, B.; Burguete, I.; García-Verdugo, E.; Karbass, N.; Luis, S. V.; Puzary, A.; Sans, V. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2311. k) Kim, J.-W.; Kim, J.-H.; Lee, D.-H.; Lee, Y.-S. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4745. l) Tandukar, S.; Sen, A. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2007**, *268*, 112. m) Polshettiwar, V.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6784. n) Polshettiwar, V.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5363.

1.5. Ús de carbens *N*-heterocíclics i els seus precursors en organocatàlisi.

Els carbens *N*-heterocíclics també s'han utilitzat com a catalitzadors en diferents tipus de reaccions orgàniques en absència de metalls (organocatàlisi).⁵¹ Alguns exemples són la trifluorometilació d'aldehids,⁵² transesterificacions,⁵³ amidació d'èsters,⁵⁴ condensació benzoínica,⁵⁵ acilació d'alcohols,⁵⁶ reacció d'aldehids α,β -insaturats amb compostos carbonílics per la formació de γ -butirolactones,⁵⁷ obertura i polimerització d'èsters cíclics⁵⁸ i cianosililació d'aldehids.⁵⁹ També s'ha descrit recentment l'ús de sals d'imidazolini en reaccions de Diels-Alder⁶⁰, transoximacions⁶¹ i en l'alquilació de sals d'amoni.⁶²

En el nostre cas, hem triat la condensació de Knoevenagel, un dels mètodes més utilitzats per la preparació d'alquens substituïts. Permet formar C=C a partir d'un compost carbonílic o heterocarbonílic i un compost amb un grup metilènic activat (Esquema 12).



Esquema 12. Reacció de Knoevenagel.

⁵¹ a) Dalko, P. I.; Moisan, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5138. b) Enders, D.; Balensiefer, T. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534. c) Seayad, J.; List, B. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 719. d) Marion, N.; Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988.

⁵² Song, J. J.; Tan, Z.; Reeves, J. T.; Gallou, F.; Yee, N. K.; Senanayake, C. H. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2193.

⁵³ Grasa, G. A.; Güveli, T.; Singh, R.; Nolan, S.P. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2812.

⁵⁴ Movassaghi, M.; Schmidt M. A. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2453.

⁵⁵ a) Storey, J.M.D.; Williamson, C. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7337. b) Enders, D.; Niemeier, O.; Balensiefer, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1463. c) Xu, L.-W.; Gao, Y.; Yin, J.-J.; Li, L.; Xia, C.-G. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5317. d) Iwamoto, K.; Hamaya, M.; Hashimoto, N.; Kimura, H.; Suzuki, Y.; Sato, M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7175.

⁵⁶ Suzuki, Y.; Muramatsu, K.; Yamauchi, K.; Morie, Y.; Sato, M. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 302.

⁵⁷ a) Burstein, C.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6205. b) Sohn, S. S.; Rosen, E. L.; Bode, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14370.

⁵⁸ a) Connor, E. F.; Nyce, G. W.; Myers, M.; Möck, A.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 914. b) Nyce, G. W.; Glauser, T.; Connor, E. F.; Möck, A.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3046.

⁵⁹ a) Suzuki, Y.; Bakar, A.; Muramatsu, K.; Sato, M. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 4227. b) Yamaguchi, K.; Imago, T.; Ogasawara, Y.; Kasai, J.; Kotani, M.; Mizuno, N. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1516. c) Kano, T.; Sasaki, K.; Konishi, T.; Mii, H.; Maruoka, K. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4615.

⁶⁰ Jurcik, V.; Wilhelm, R. *Org. Biomolec. Chem.* **2005**, *3*, 239.

⁶¹ a) Shi, F.; Zhang, Q.; Li, D.; Deng, Y. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5279. b) Li, D.; Shi, F.; Guo, S.; Deng, Y. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 265.

⁶² Zheng, Z. Q.; Wang, J.; Wu, T. H.; Zhou, X. P. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1095.

Tradicionalment, s'han utilitzat bases febles com a catalitzadors (amines primàries o secundàries, piperidina, piridina, etc.) o les corresponents sals. Més recentment han aparegut nous catalitzadors com, per exemple, zeolites,⁶³ BiCl₃,⁶⁴ MgO/ZrO₂⁶⁵ i líquids iònics.⁶⁶ Hi ha alguns exemples recents de líquids iònics ancorats a gels de sílice eficaços com a catalitzadors en la condensació de Knoevenagel entre diferents aldehids aromàtics i el malononitril o el cianoacetat d'etil.⁶⁷

1.6. Materials híbrids orgànico-inorgànics.

Els materials híbrids orgànico-inorgànics⁶⁸ presenten alhora les propietats d'un polímer inorgànic (ens centrarem només en gels de sílice), com són una gran estabilitat química, tèrmica i mecànica, i les pròpies del precursor orgànic triat.

Aquests materials híbrids es poden dividir en dues grans famílies:⁶⁹

- **Tipus I:** En els materials híbrids orgànico-inorgànics de tipus I les molècules orgàniques no estan unides covalentment a la matriu inorgànica sinó que queden atrapades dins del sòlid unides per interaccions febles (Figura 7).

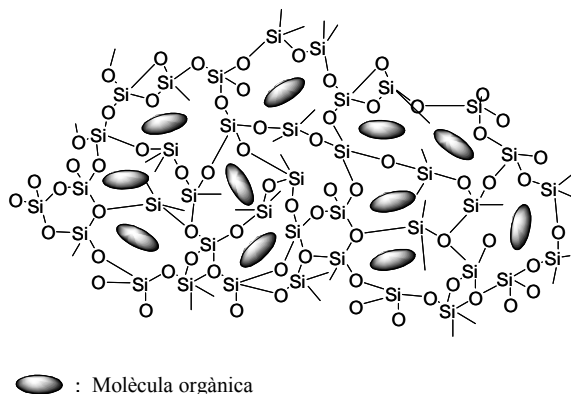


Figura 7. Molècules orgàniques no unides per enllaços covalents a la matriu inorgànica

- **Tipus II:** Són aquells materials formats per una única fase en la que la part orgànica està unida covalentment a la part inorgànica.

⁶³ Reddy, T. I.; Varma, R. S. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1721.

⁶⁴ Prajapati, D.; Sandhu, J. S. *Chem. Lett.* **1992**, 1945.

⁶⁵ Gawande, M. B.; Jayaram, R. V. *Catal. Commun.* **2006**, 7, 931.

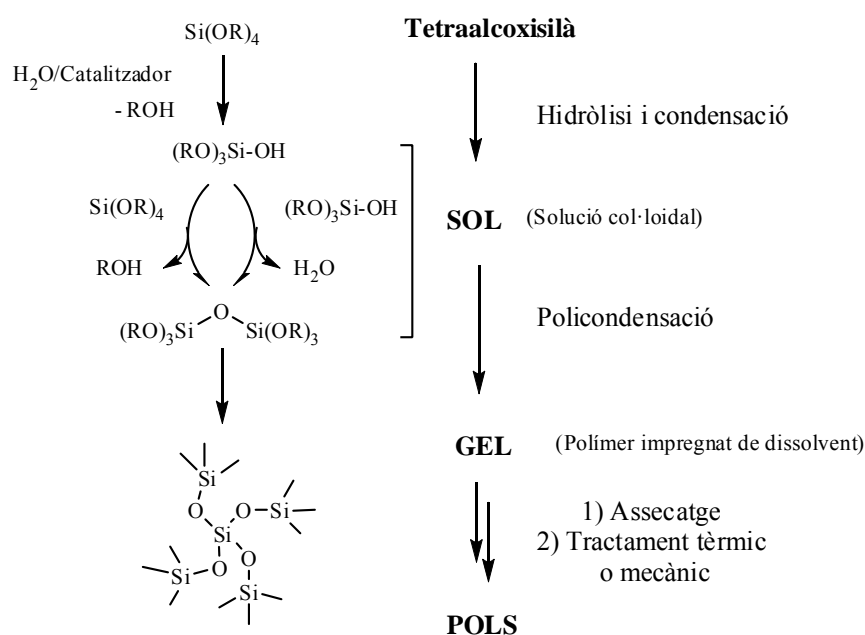
⁶⁶ Zhang, J.; Jiang, T.; Han, B.; Zhu, A.; Ma, X. *Synthetic Commun.* **2006**, 36, 3305.

⁶⁷ a) Lai, G.; Peng, J.; Li, J.; Qiu, H.; Jiang, J.; Jiang, K.; Shen, Y.; *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 6951. b) Liu, Y.; Peng, J.; Zhai, S.; Li, J.; Mao, J.; Li, M.; Qiu, H.; Lai, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2947.

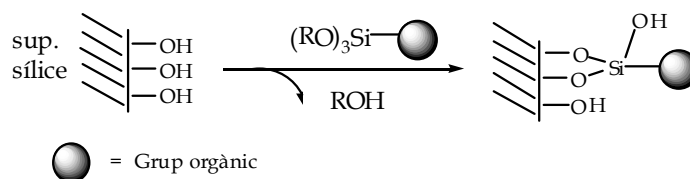
⁶⁸ a) Kickelbick, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3102. b) Corriu, R. J. P.; Mehdí, A.; Reyé, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4285. c) Hoffmann, F.; Cornelius, M. Morell, J.; Fröba, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3216.

⁶⁹ Sanchez, C.; Ribot, F. *New. J. Chem.* **1994**, 18, 1007.

Un dels mètodes més utilitzats en la preparació de materials inorgànics, com els gels de sílice, o de materials híbrids orgànico-inorgànics, és el procés sol-gel, amb el que es preparen materials purs i homogènis en condicions suaus. En la metodologia sol-gel es parteix, generalment, de tetraetoxisilà (TEOS) o tetrametoxisilà (TMOS), que es fa reaccionar amb aigua en presència d'un catalitzador àcid, bàsic o nucleòfil (F^-) en un dissolvent (etanol, THF, DMF,...), molt sovint a temperatura ambient. S'obté una dissolució col·loidal que s'anomena *sol* i que es deixa evolucionar per tal que es pugui donar la reticulació i obtenir el *gel*, que és el polímer impregnat de dissolvent. Si aquest s'asseca, s'obté el xerogel. Després d'un tractament tèrmic o mecànic del gel o del xerogel es pot obtenir un material en forma de pols (Esquema 13).

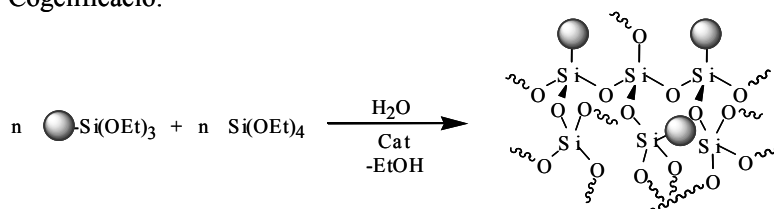


La modificació d'un gel de sílice per introduir-hi grups funcionals orgànics es pot dur a terme per ancoratge, mitjançant la unió covalent del component orgànic, convenientment funcionalitzat amb grups trialcoxisilil, a la superfície o a l'interior del sòlid a través dels grups silanol (Esquema 14).

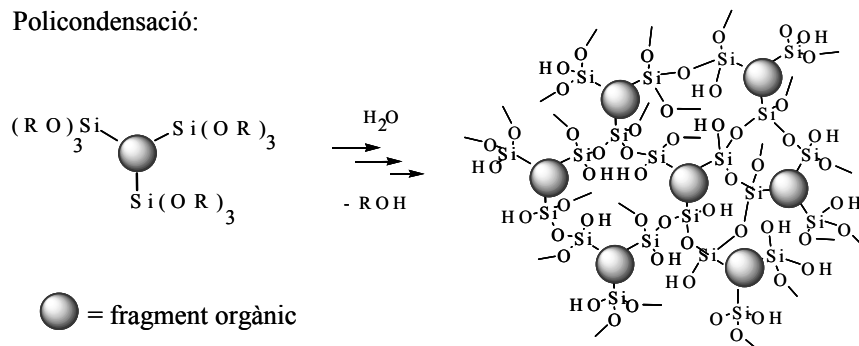


Alternativament, la part orgànica es pot incorporar a la matriu inorgànica emprant la metodologia sol-gel. S'utilitzen com a compostos de partida una mescla d'un trialcoxisilà, amb un radical R orgànic, i un tetraalcoxisilà (Esquema 15, cogelificació). Quan el compost conté dues o més funcions trialcoxisilil no és necessari afegir TEOS per efectuar la policondensació (Esquema 15, policondensació).

Cogelificació:



Policondensació:

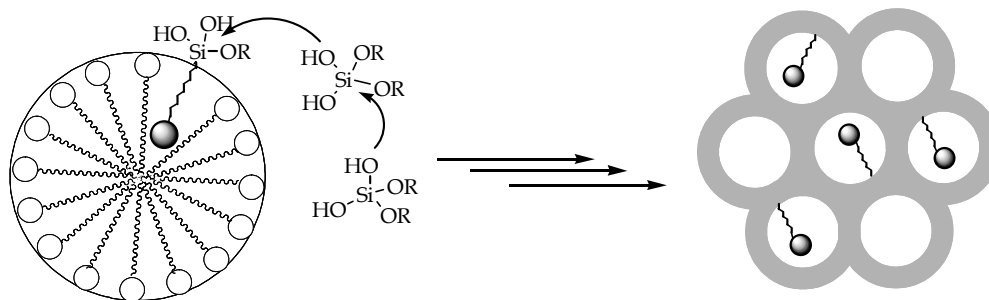


Esquema 15. Cogelificació i policondensació

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.⁷⁰ 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. Els tensioactius són compostos orgànics amb un cap polar hidròfil i una cua hidròfoba. En un medi aquós s'organitzen en micel·les quedant la part polar a l'exterior i la cua hidròfoba a l'interior. Les reaccions d'hidròlisi i policondensació es produeixen a la superfície de les micel·les. El catalitzador utilitzat depèn de quin sigui el tensioactiu (T), ja que les interaccions entre ells són de tipus electrostàtic. Normalment es fa servir medi bàsic per als tensioactius catiónics, com sals d'amoni quaternàries (T^+I^- , I = espècies inorgàniques derivades del substrat de silici) i àcid per als aniónics, com sulfonats o fosfats (TI^+). Sinó, cal utilitzar un contraió que permeti la interacció del tensioactiu amb l'espècie derivada del substrat (T^+XI^- o T^-MI^+). En medi

⁷⁰ 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.

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 (T^{010}). La mida dels porus i la seva distribució es poden controlar modificant la llargada de la cadena hidrocarbonada i la concentració del tensioactiu, que posteriorment s'elimina per calcinació o per extracció amb un dissolvent. D'aquesta manera s'obtenen materials amb una elevada superfície específica ($> 500 \text{ m}^2/\text{g}$), 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 ($< 20 \text{ Å}$), mesoporosos (20-500 Å) o macroporosos ($> 500 \text{ Å}$). Quan s'utilitzen trialcoxisilans amb un radical orgànic, aquests s'orienten en el medi de la reacció de manera que la part orgànica (hidròfoba) es troba a l'interior de la micel·la i el cap sililat a la superfície, que és on es produeix la polimerització (Esquema 16). En aquest cas l'eliminació del tensioactiu s'ha de fer per extracció, ja que la calcinació faria malbé la part orgànica.

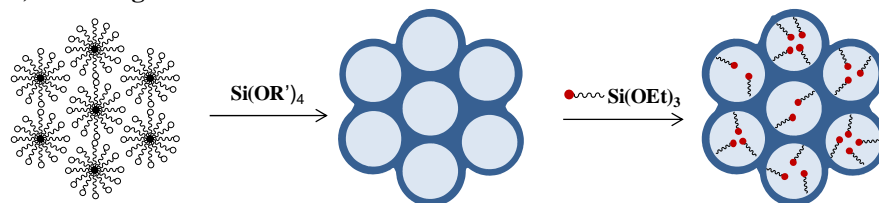


Esquema 16. Cogelificació entre un trialcoxisilà i un tetraalcoxisilà en presència d'un tensioactiu.

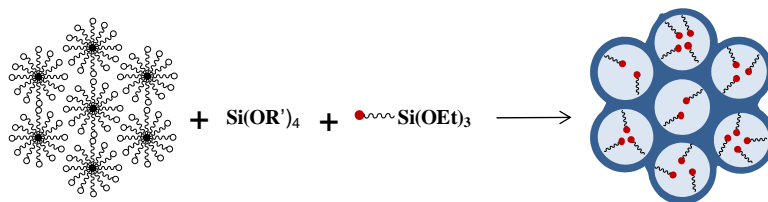
Per a l'obtenció d'híbrids orgànic-inorgànics mesoestructurats hi ha tres aproximacions: a) la funcionalització de síliques mesoestructurades ja formades, mitjançant l'ancoratge de la molècula orgànica desitjada, b) la síntesi directa, a partir d'un tetraalcoxisilà i un trialcoxisilà en presència d'un tensioactiu i c) la síntesi directa a partir d'un monòmer amb dues o més funcions trialcoxisilil també en presència d'un tensioactiu. En aquest últim cas s'obtenen les anomenades *periodic mesoporous organosilicas* (PMO),⁷¹ que contenen grups orgànics pont integrats a l'estructura inorgànica mesoestructurada (Esquema 17). El fet que aquests materials estiguin organitzats fa que la funcionalitat orgànica sigui més accessible.

⁷¹ 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.; Grondy, 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.

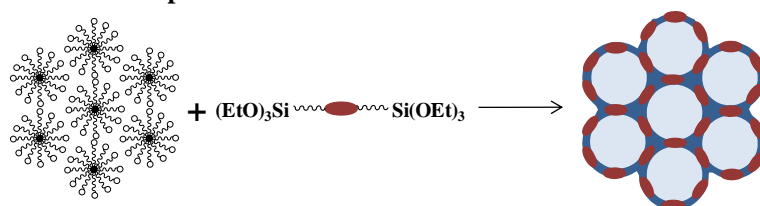
a) Ancoratge a materials mesoestructurats



b) Síntesi directa a partir d'un monòmer monosililat



c) Síntesi directa a partir d'un monòmer bisililat



Esquema 17. Preparació de materials híbrids orgànic-inorgànics mesoestructurats

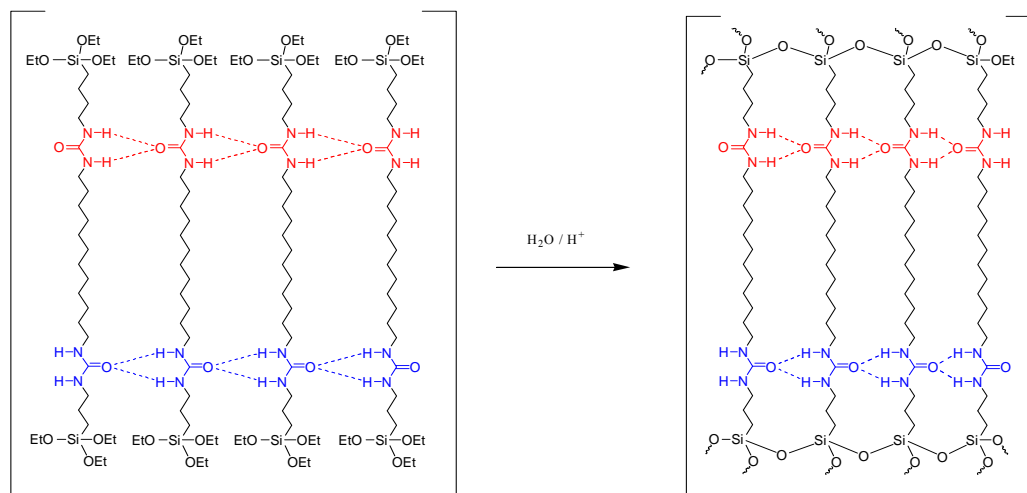
Les propietats dels materials híbrids obtinguts per un procés post-sintètic d'ancoratge i les dels materials obtinguts per síntesi directa difereixen considerablement. El procés d'ancoratge no permet el control de la concentració de grups orgànics incorporats ni la seva distribució a la superfície i a l'interior dels porus; la part orgànica no forma part de la matriu.

Recentment s'han descrit treballs molt interessants que fan referència a l'autoorganització de materials híbrids sense necessitat d'afegir additius estructurants als precursors per part dels grups de R. J. P. Corriu⁷² i J. J. E Moreau / M. Wong Chi Man.⁷³ La

⁷² a) Boury, B.; Corriu, R. J. P. *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) Boury, B.; Corriu, R. J. P. *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 120. e) Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Lerouge, F.; Bellec, N.; Lorcy, D.; Nobili, M. *Chem. Commun.* **2004**, 396. f) Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Framery, E.; Lerouge, F. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3794. g) Alauzun, J.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R. J. P. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 841. h) Alauzun, J.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R. J. P. *Chem. Commun.* **2006**, 347. i) Bellec, N.; Lerouge, F.; Jeannin, O.; Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Lorcy, D. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5774. j) Lerouge, F.; Cerveau, G.; Corriu, R. J. P. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 90. k) Lerouge, F.; Cerveau, G.; Corriu, R. J. P. *New. J. Chem.* **2006**, *30*, 1364. l) Lerouge, F.; Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Stern, C.; Guillard, R. *Chem. Commun.* **2007**, 1553.

⁷³ 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.; Bantignies, J.-L.; Dieudonné, P.; Sauvajol, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7957. c) Moreau, J. J. E.; Vellutini, L.; Wong Chi Man, M.; Bied, C. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1594. d) 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. e) 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. f) Moreau, J. J. E.; Pichon, B. P.; Bied, C.; Wong Chi Man, M. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3929. g) Moreau, J. J. E.; Vellutini, L.; Dieudonné, P.; Wong Chi Man, M.; Bantignies, J.-L.; Sauvajol, J.-L.; Bied, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4943.

formació d'interaccions febles així com l'efecte π -stacking entre grups aromàtics pot conduir a l'organització dels components orgànics a l'interior del sòlid. S'ha observat que les molècules amb grups funcionals urea tenen la particularitat de formar ponts d'hidrogen intermoleculars. A més, cadenes hidrocarbonades llargues, 10-12 C, poden afavorir l'organització (Esquema 18). Amb cadenes més curtes, en canvi, s'obtenen materials amorfs.



Esquema 18. Ordenament afavorida per grups funcionals urea i cadenes hidrocarbonades llargues

A part de les seves propietats en catàlisi, que han sigut relativament poc explotades, els materials híbrids orgànic-inorgànics han suscitat un gran interès per altres variades aplicacions (òptiques, electroquímiques, sensors, ...).⁷⁴

1.7. Caracterització dels materials.

Un cop sintetitzats els materials cal caracteritzar-los químicament, per saber la quantitat de matèria orgànica present als gels de sílice, i físicament, ja que la superfície específica, mida i distribució de porus i tipus d'estructuració poden influir en la capacitat catalítica del material degut a la diferent difusió dels reactius i accessibilitat al centre actiu del catalitzador.

h) Moreau, J. J. E.; Pichon, B. P.; Arrachart, G.; Wong Chi Man, M.; Bied, C. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 653. i) Pichon, B. P.; Wong Chi Man, M.; Dieudonné, P.; Bantignies, J.-L.; Bied, C.; Sauvajol, J.-L.; Moreau, J. J. E. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2349.

⁷⁴ a) Walcarius, A. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3351. b) Schottner, G. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3422. c) Sánchez, C.; Lebeau, B.; Chaput, F.; Boilot, J.-P. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1969. d) Ruiz-Hitzky, E. *The Chemical Record* **2003**, *3*, 88. e) Corriu, R.; Mehdi, A.; Reyé, C. *J. Organometallic Chem.* **2004**, *689*, 4437.

- Anàlisi elemental:

Per tal de conèixer la composició química dels materials es determina la quantitat de carboni, nitrogen i hidrogen per anàlisi elemental, i de Si i metalls, com el pal·ladi o ruteni, per anàlisi elemental per ICP (*Inductively Coupled Plasma*). Els valors trobats poden diferir dels valors calculats ja que la velocitat de condensació dels monòmers i del tetraalcoxisilà és diferent. També depenen del grau de condensació del material. La velocitat d'hidròlisi i condensació d'un tetraalcoxisilà és més gran que la d'un trialcoxisilà. Per un mateix tipus de molècula, com per exemple un tetraalcoxisilà, la velocitat disminueix en aquest ordre: tetrametoxisilà (TMOS) > tetraetoxisilà (TEOS) > tetrapropoxisilà (TPOS) > tetrabutoxisilà (TBOS).

- Espectroscòpia d'infraroig:

S'enregistra l'espectre d'infraroig per tal de reconèixer diferents grups funcionals, sempre que la dilució de la part orgànica al material ho permeti.

- Ressonància magnètica nuclear en estat sòlid:

La ressonància magnètica nuclear de carboni en estat sòlid (^{13}C NMR CP-MAS, *Nuclear Magnetic Resonance Cross Polarised-Magic Angle Spinning*) ens permet comprovar que la part orgànica és present al material. Aquests espectres s'enregistren quan la dilució de la part orgànica respecte la matriu inorgànica no és molt gran, per exemple 1 mol de molècula orgànica per 10 mols de SiO_2 , ja que per dilucions superiors l'elevat temps d'acumulació requerit fa inviable l'experiment. L'espectre que s'obté presenta pics amples que no ens permeten reconèixer un senyal per cada carboni, però sí identificar les diferents parts de la molècula.

La ressonància magnètica nuclear de silici en estat sòlid (^{29}Si NMR CP-MAS) s'utilitza per conèixer el grau de condensació del material i per comprovar que la part orgànica està unida covalentment al gel de sílice. S'hi observen tants senyals com tipus de silici hi hagi al material. Els silicis monofuncionals (M) provenen de monoalcoxisilans, els difuncionals (D) de dialcoxisilans, els trifuncionals (T) de trialcoxisilans i els quadrifuncionals (Q) de tetraalcoxisilans. S'utilitza un superíndex numèric per indicar el grau de condensació, 0 si no hi ha hagut condensació, 1 si ha condensat un grup alcoxi-, 2 si n'han condensat dos, 3 si ho han fet tres i 4 si han condensat els quatre. Cadascun dels senyals té un desplaçament característic que ens permet diferenciar-los (Figura 8).

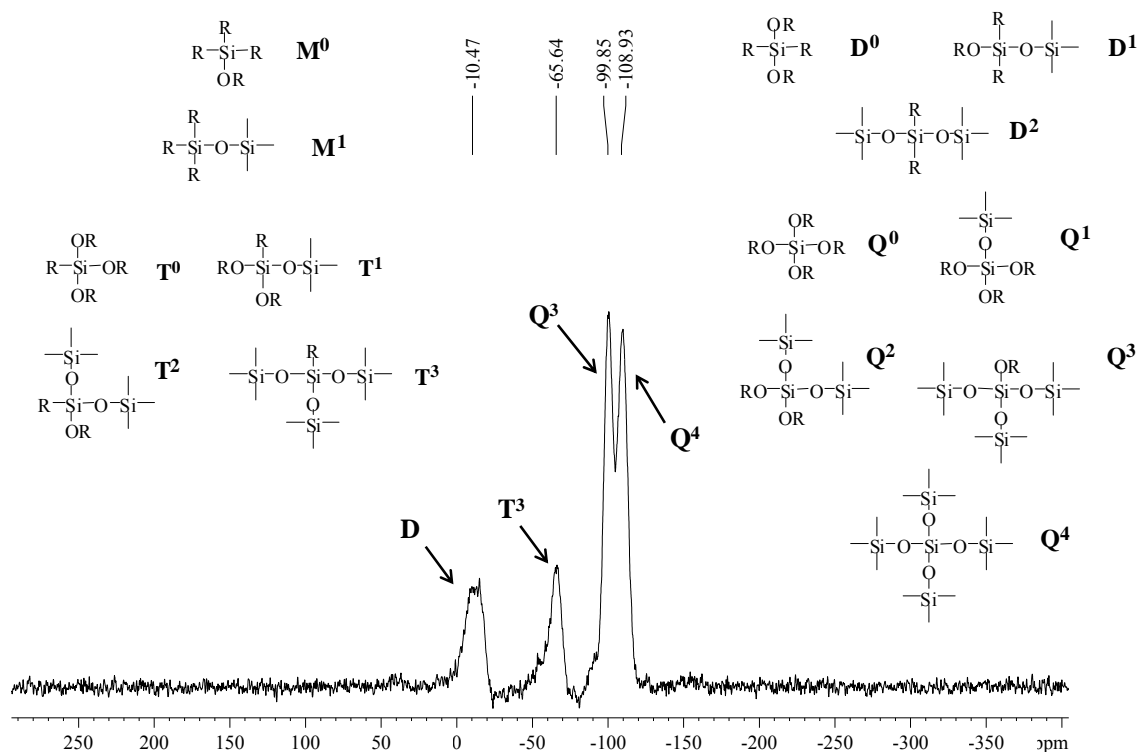


Figura 8. Diferents espècies de Si i exemple d'un espectre de ^{29}Si -RMN CP-MAS.

- Determinació de la superfície específica mitjançant el mètode BET:

La tècnica BET (Brunauer-Emmett-Teller)⁷⁵ ens dona informació de la porositat de materials mesoporosos, de la seva superfície específica i de la mida i distribució dels porus. En el mètode BET generalment es determina la quantitat de nitrogen gas adsorbit a 77 K en un interval de pressions relatives (p/p^0) entre 0 i 1 atmosfera. En aquestes condicions es poden adsorbir consecutivament diferents capes moleculars sobre la superfície del sòlid. Per poder determinar l'àrea és necessari identificar la quantitat adsorbida que correspon a una capa monomolecular.

La quantitat de gas adsorbit a una temperatura determinada i per diferents pressions relatives s'anomena isoterma d'adsorció⁷⁶. Segons la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) les formes de les isoterms d'adsorció es classifiquen en sis grups (Figura 9).

⁷⁵ Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

⁷⁶ Keller, J. U.; Staudt, R. *Gas adsorption equilibria. Experimental methods and adsorptive isotherms*. Springer, Boston, **2005**.

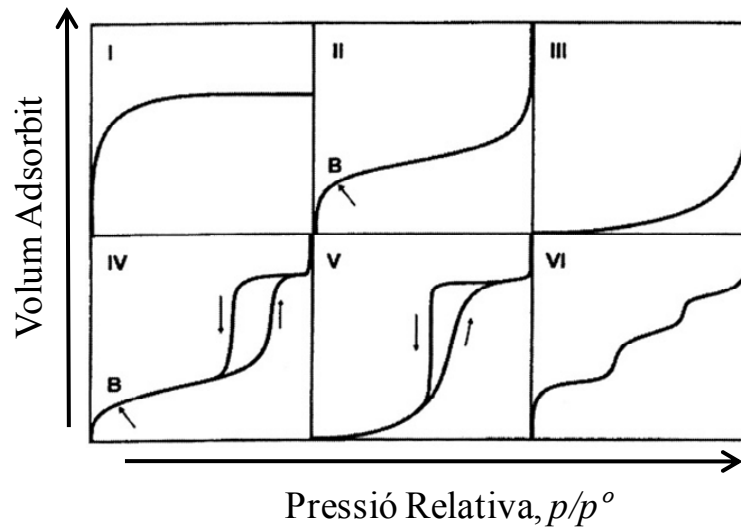


Figura 9. Isothermes d'adsorció de nitrogen per diferents tipus de materials

Les isothermes més habituals són les de tipus I, II i IV.

- **Tipus I:** són isothermes de tipus langmuir, característiques de sòlids microporosos, on l'adsorció té lloc a pressions relatives baixes. El mètode BET no es pot utilitzar per mesurar la superfície específica de materials microporosos.
- **Tipus II:** descriuen l'adsorció a materials mesoporosos que presenten una adsorció en monocapes a pressions baixes i saturació de l'adsorció en multicapes a pressions elevades, però sense corbes d'histeresi. També són característiques de sòlids macroporosos o no porosos.
- **Tipus III:** s'observen en sistemes on la interacció adsorbat-adsorbent és petita comparada amb la interacció adsorbat-adsorbat.
- **Tipus IV:** Descriuen l'adsorció de sòlids mesoporosos especials, característica de materials mesoestructurats com els de tipus MCM-41. En aquest cas, hi ha un augment important de la quantitat de gas adsorbit a pressions relatives intermèdies i passa per mitjà d'un mecanisme d'emplenat en multicapes.
- **Tipus V:** desviació de les corbes de tipus IV. L'adsorció-desorció té lloc a una pressió relativa $p/p_0 \approx 0.5$.
- **Tipus VI:** presenten una adsorció en multicapes esglaonada.

Tanmateix, els materials reals sovint presenten isothermes d'adsorció que són una combinació d'aquests tipus. Moltes vegades els materials mesoporosos tenen una certa quantitat de microporus que es reconeix per una adsorció més gran a baixes pressions seguida d'una adsorció de tipus IV.

Els cicles d'histèresi que apareixen al rang de multicapa de les isoterms de fisorció s'associen normalment amb la condensació capil·lar a l'estructura de mesoporus. Segons la IUPAC hi ha quatre tipus de cicles d'histèresi (Figura 10).

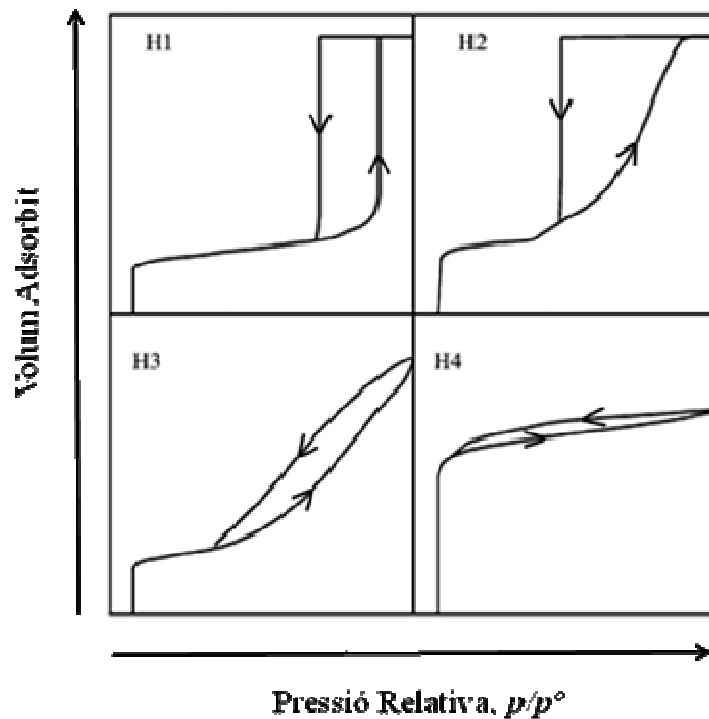


Figura 10. Representació esquemàtica de la classificació de cicles d'histèresi segons la IUPAC.

Els cicles d'histèresi més habituals són els de tipus H1 i H2:

- Tipus H1: Les branques d'adsorció i de desorció són pràcticament paral·leles. Típiques de materials mesoestructurats tals com SBA-15, MCM-41, MCM-48, etc.
- Tipus H2: Característiques de materials amb un grau de desordre més gran. Aquest desordre afecta a la posició de la branca de desorció, però no a la branca d'adsorció. Generalment la branca de desorció té una pendent més pronunciada que la d'adsorció.

- Microscòpia electrònica:

Per conèixer la morfologia dels materials s'utilitza la microscòpia electrònica de transmissió (*TEM*, *Transmission Electron Microscopy*) i la microscòpia electrònica de rastreig (*SEM*, *Scanning Electron Microscopy*).

Els microscopis electrònics utilitzen un feix d'electrons amb una gran energia per examinar objectes a molt petita escala. Aquest examen ens dona informació de la topologia, textura, morfologia, composició i característiques cristal·logràfiques.

En el cas de la microscòpia electrònica de transmissió és necessari un tall molt fi de mostra ja que els electrons que la travessen són els que en formen la imatge. S'aconsegueixen imatges augmentades fins a un milió de vegades.

En canvi, en la microscòpia electrònica de rastreig no és necessari tenir mostres amb un gruix molt petit perquè el microscopi explora la superfície de la mostra, recoberta per una capa molt prima de metall, punt per punt. Els electrons del feix que recorre la mostra poden dispersar-se o provocar l'aparició d'electrons secundaris. Els electrons perduts i els secundaris són recollits i comptats per un dispositiu electrònic que genera un píxel. S'obtenen imatges tridimensionals realistes de la superfície de la mostra.

- Difracció de raigs X de pols:

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

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

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 ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$) (Figura 11). Així doncs, coneixent el raig incident i els angles als quals es dispersa aquest raig, 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 es pot conèixer el tipus d'estructura que presenta.

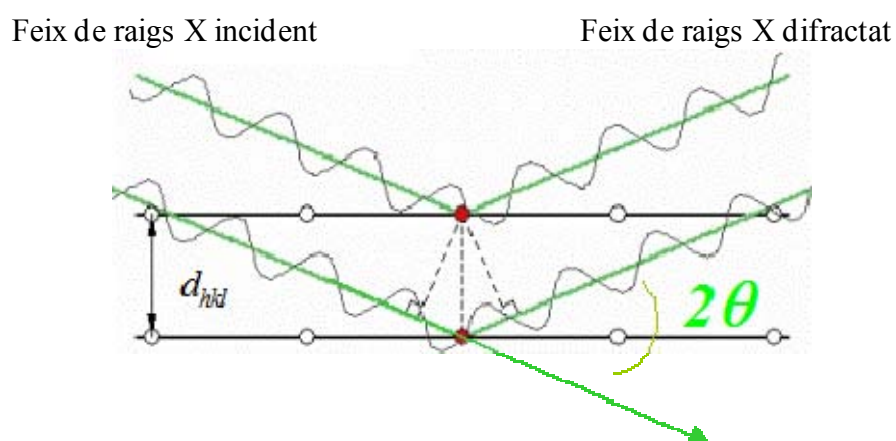


Figura 11. Representació de la llei de Bragg.

Els gràfics de difracció de raigs X de pols s'acostumen a representar com intensitat, en unitats arbitràries, en funció del paràmetre q que correspon a la posició del pic de Bragg

associat, on $q = (4\pi\sin\theta)/\lambda$. A la figura 12 podem veure alguns exemples de difracció de raigs X de pols de materials que presenten diferents estructures.

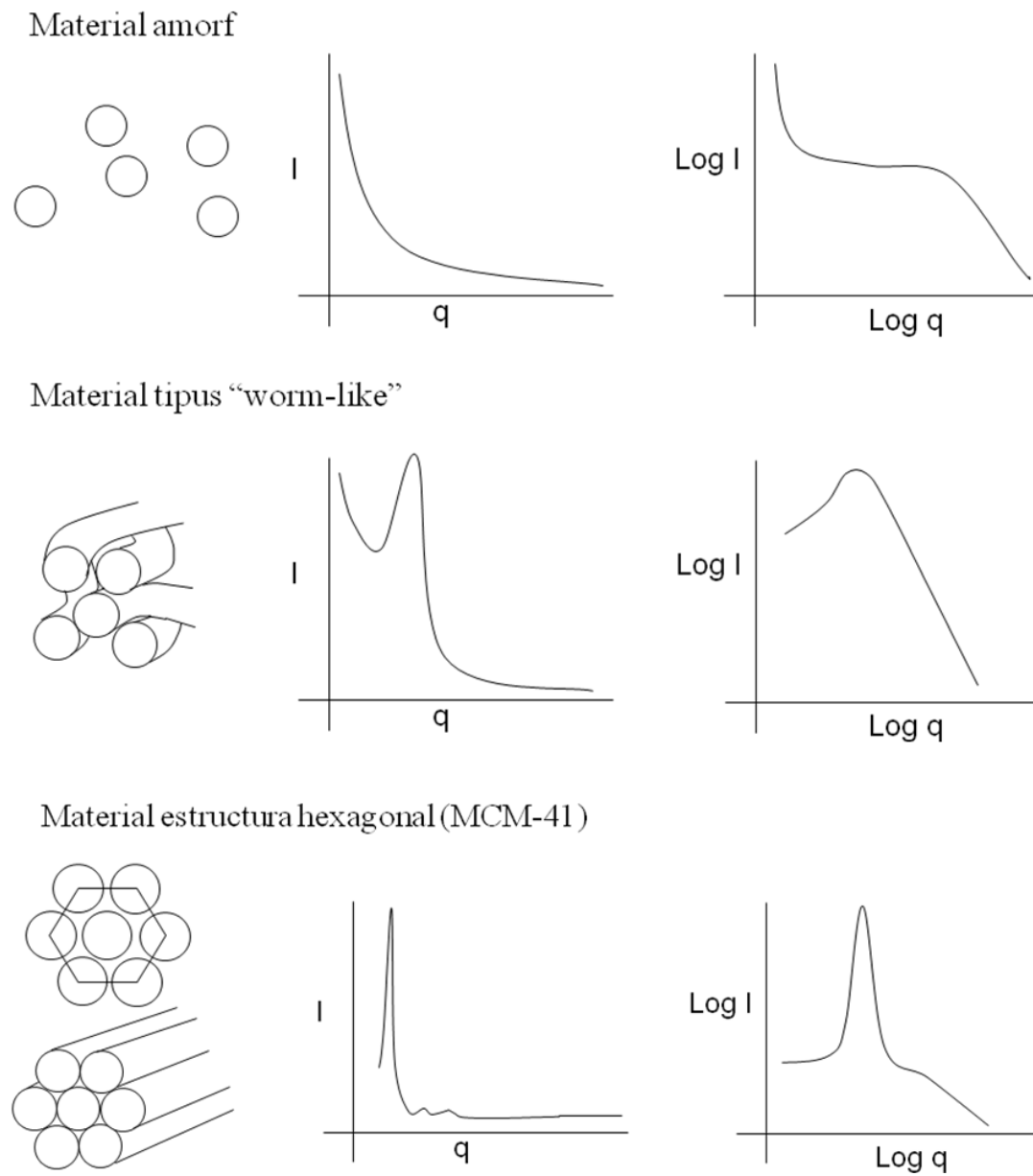


Figura 12. Exemples de difracció de raigs X de pols.

2. Objectius

Amb els precedents comentats a la introducció, els objectius que ens vàrem plantejar per aquesta tesi doctoral foren:

- Preparació de catalitzadors de pal·ladi estables ancorats a polímers inorgànics basats en sílice, formant materials híbrids orgànico-inorgànics, assaig de la seva activitat catalítica i capacitat de reciclatge en reaccions de Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura i Sonogashira.

Els monòmers que volíem sintetitzar són lligands derivats de bipiridines i també de sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli (Figura 13), precursors de carbens *N*-heterocíclics (NHC).

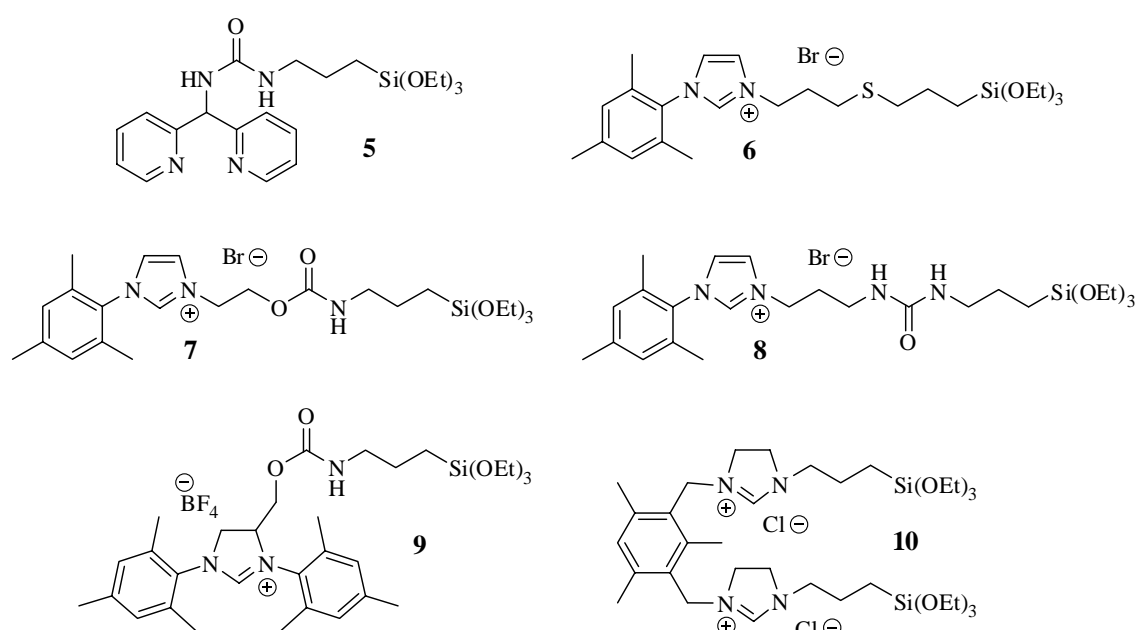


Figura 13. Monòmers sililats derivats de bipiridines, de sals d'imidazoli i de sals de dihidroimidazoli

- Preparació de catalitzadors carbènics de ruteni estables ancorats de forma permanent (a través de lligands del tipus NHC) a polímers inorgànics basats en sílice, formant materials híbrids orgànico-inorgànics, assaig de la seva activitat catalítica i la seva capacitat de reciclatge en reaccions de metàtesi de diens i enins. Utilitzaríem com a monòmers els lligands derivats de sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli mencionats anteriorment (Figura 13).

- Assaig de materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli (Figura 13) com a organocatalitzadors en diferents tipus de reaccions: condensacions de Knoevenagel, transoximacions, condensacions benzoíniques o reaccions de Diels-Alder.

- Preparació de materials mesoestructurats utilitzant tensioactius catiònics. S'utilitzarien sals d'amoni i d'imidazoli com agents estructurants i se'n sintetitzarien de nous (Figura 14). En preparar els compostos bis i trisimidazòlics de la figura 14 i d'altres anàlegs amb diferents anions ens vàrem adonar de què tenien propietats de cristalls líquids. Encara que aquest objectiu no estava previst inicialment, vàrem creure interessant estudiar amb més profunditat les propietats mesomòrfiques d'aquests compostos.

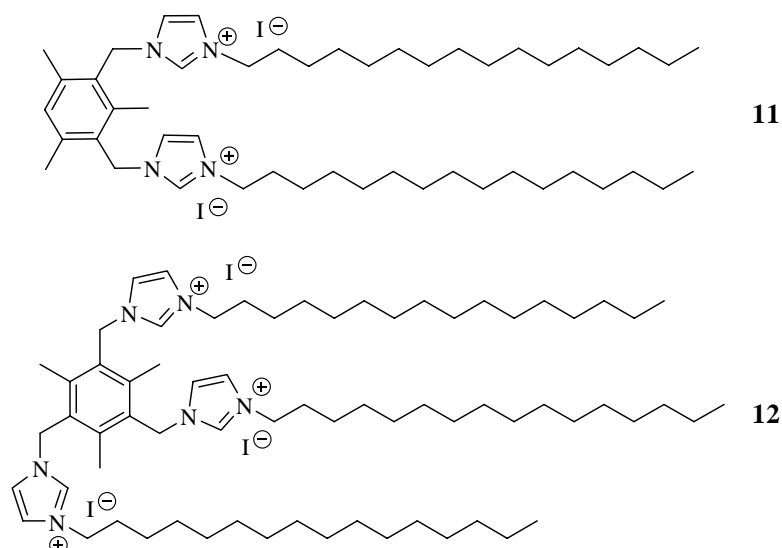


Figura 14. Nous agents estructurants derivats de sals d'imidazoli.

- Preparació de materials híbrids orgànic-inorgànics derivats de sals d'imidazoli autoestructurats. Amb aquesta finalitat ens vàrem proposar la síntesi de monòmers bisililats i trisililats amb cadenes hidrocarbonades llargues (Figura 15).

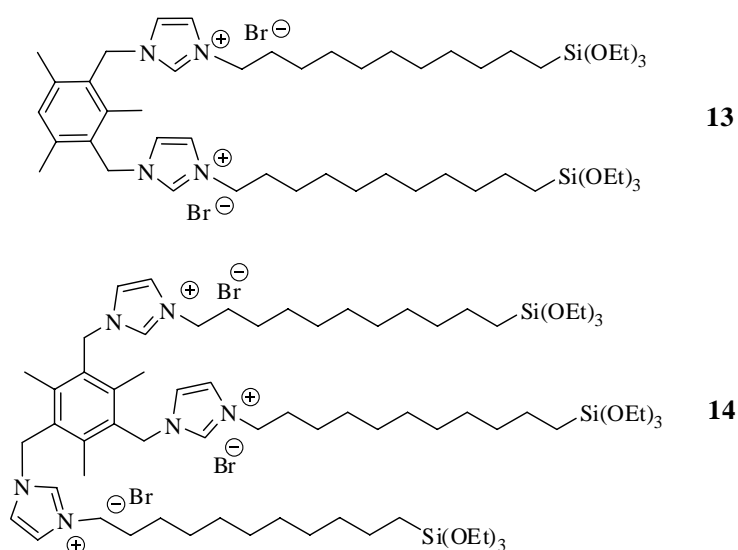


Figura 15. Monòmers bisililats i trisililats derivats de sals d'imidazoli amb cadenes hidrocarbonades llargues.

- Preparació de catalitzadors basats en materials híbrids orgànico-inorgànics de tipus I (on el lligand orgànic no està unit covalentment a la matriu inorgànica), assaig de la seva activitat i de la seva capacitat de reciclatge en organocatàlisi i en reaccions catalitzades per Pd. Per aquesta finalitat varem considerar els compostos bis i trisimidazòlics no sililats **11** i **12** (Figura **14**) que, a més, ens podrien permetre obtenir un material estructurat en cas d'actuar com a tensioactius.

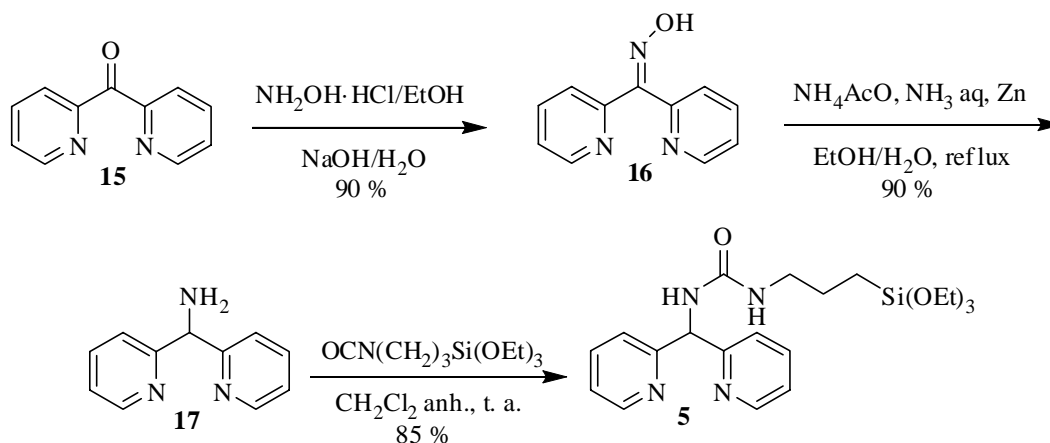
El metall pot introduir-se abans o després del procés de polimerització o ancoratge a sílices mesoporoses, segons resulti més convenient en cada cas.

3. Resultats i discussió

3.1. Preparació de materials derivats d'un complex de pal·ladi de tipus biperidínic i el seu assaig com a catalitzadors recuperables.

3.1.1. Síntesi del monòmer 18 i dels materials M1, M2 i M3:

El primer lligand que s'ha sintetitzat ha estat un monòmer de tipus biperidínic, similar als desenvolupats per Nájera,⁷⁷ funcionalitzat amb un grup trietoxisilil. El monòmer **5** es va preparar seguint la seqüència sintètica de l'esquema **19**. La transformació de la cetona comercial **15** en l'oxima **16**, es du a terme en medi bàsic per tractament amb clorhidrat d'hidroxilamina.⁷⁸ La reducció de **16** per obtenir l'amina **17** s'efectua amb zinc activat.⁷⁸ L'amina **17** no és gaire estable i es fa reaccionar immediatament amb 3-(trietoxisilil)propil isocianat destil·lat per donar **5** amb un 85 % de rendiment.

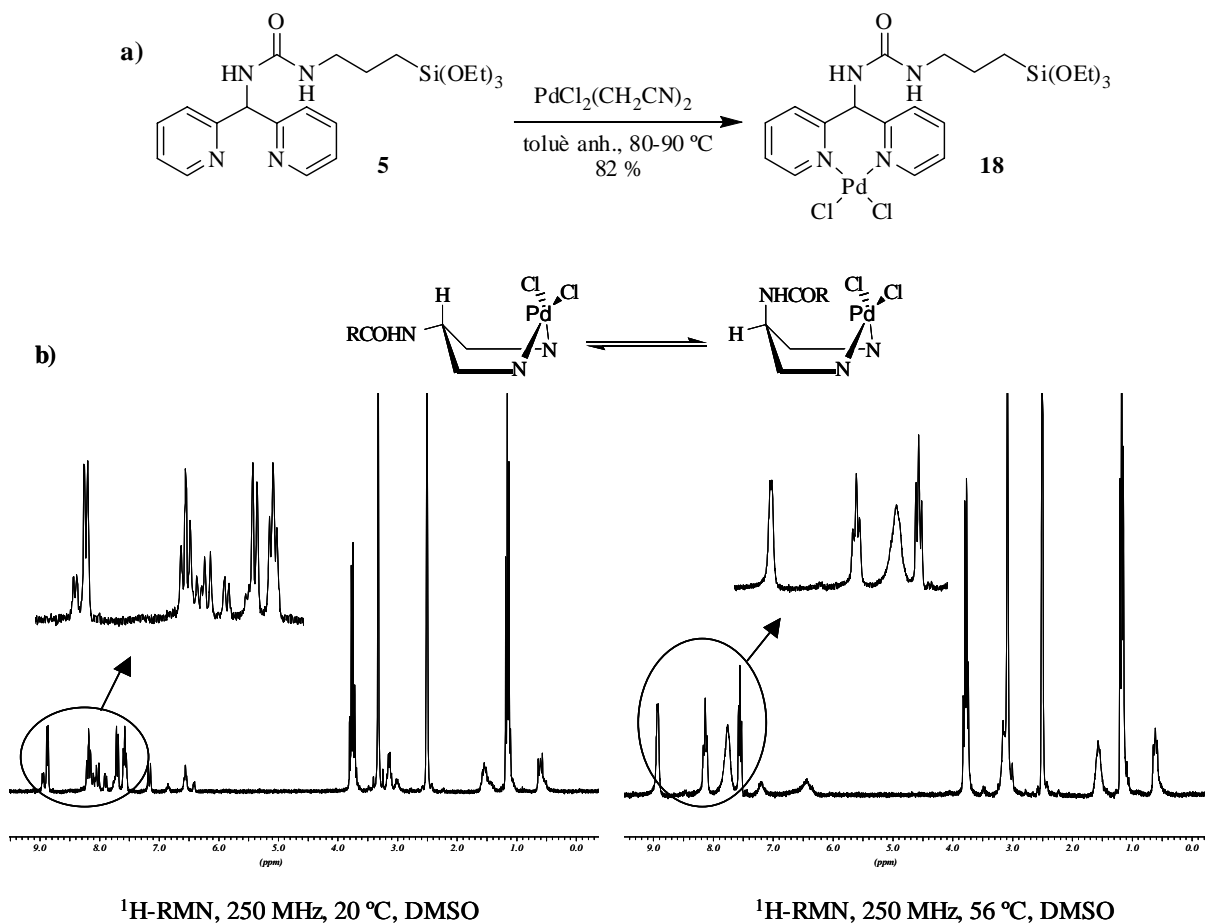


Esquema 19. Síntesi del monòmer **5**

La reacció del lligand **5** amb bis(acetonitril)dicloropal·ladi(II) en toluè anhidre a 80-90 °C dóna lloc a **18** amb un 82% de rendiment (Esquema **20**). Aquest complex presenta dos isòmers conformacionals amb una relació 1:3.5 a temperatura ambient. Un fenomen similar s'ha observat a la bibliografia^{77b} per complexos semblants. Quan s'escalfa a 56 °C s'afavoreix la interconversió entre tots dos isòmers amb la corresponent simplificació de l'espectre de protó (Esquema **20**).

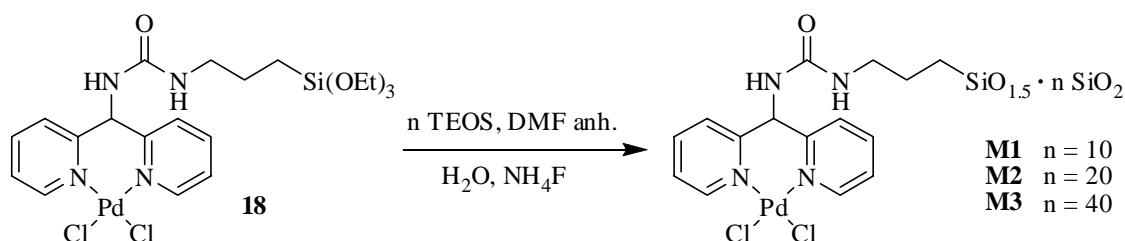
⁷⁷ a) Nájera, C.; Gil-Moltó, J.; Karlström, S.; Falvello, L. R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1451. b) Nájera, C.; Gil-Moltó, J.; Karlström, S. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1798. c) Gil-Moltó, J.; Nájera, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4073. d) Gil-Moltó, J.; Karlström, S.; Nájera, C. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12168. e) Gil-Moltó, J.; Nájera, C. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1874.

⁷⁸ Chang, J.; Plummer, S.; Berman, E. S. F.; Striplin, D.; Blauch, D. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1735.



Esquema 20. a) Preparació de **18** b) Espectres $^1\text{H-RMN}$ de **18** a t.a. i a 56 °C

Amb aquest complex **18** s'han preparat tres materials pel mètode sol-gel amb diferents relacions monòmer:TEOS (tetraetoxisilà); **M1** (1:10), **M2** (1:20) i **M3** (1:40). El dissolvent triat ha estat DMF per raons de solubilitat, s'ha utilitzat una quantitat estequiomètrica d'aigua i fluorur amònic com a catalitzador (Esquema **21**). L'ús d'un catalitzador nucleòfil com l'anió fluorur suposa una alternativa, àmpliament utilitzada, a les catàlisis àcida i bàsica, ja que no sempre aquestes són compatibles amb els grups funcionals dels monòmers sililats. S'han preparat tres materials amb diferent concentració de Pd per estudiar l'efecte de la dilució del metall en la capacitat catalítica i el reciclatge d'aquests catalitzadors.



Esquema 21. Preparació dels materials **M1**, **M2** i **M3**.

Aquests materials s'han caracteritzat enregistrant els espectres de ^{29}Si i ^{13}C RMN CP-MAS en estat sòlid, determinant la superfície específica, el diàmetre i el volum de porus amb el mètode BET, l'espectre d'infraroig i l'anàlisi elemental per ICP per conèixer la quantitat de Pd present als materials (Taula 1).

	%Pd	mmol Pd/g	^{29}Si RMN CP-MAS	S_{BET} (m^2/g)	Diàmetre de porus ^a (Å)	Volum de porus ^b (cm^3/g)
M1	6.05	0.569	-65.4 (T ³), -101.9 (Q ³), -109.9 (Q ⁴)	165	61	0.274
M2	3.88	0.365	-65.7 (T ³), -102.0 (Q ³), -110.6 (Q ⁴)	171	99	0.454
M3	2.63	0.247	-64.8 (T ³), -101.3 (Q ³), -110.0 (Q ⁴)	176	97	0.464

^a Diàmetre de porus mitjà per l'adsorció

^b Volum de porus acumulatiu per l'adsorció

Taula 1. Caracterització dels materials **M1**, **M2** i **M3**.

Si bé la relació molar de Pd:N pel complex **18** és de 1:4 tal com s'esperava, pel cas dels materials aquesta relació és de 1:5, evidenciant una descomplexació parcial durant la formació dels materials pel procés sol-gel (Taula 2).

	%N	%Pd	mmol N/g	mmol Pd/g	Pd:N
Monòmer 18	9.10	16.52	6.497	1.552	1:4.2
Material M1	4.43	6.05	3.163	0.569	1:5.6
Material M2	2.66	3.88	1.899	0.365	1:5.2
Material M3	1.86	2.63	1.328	0.247	1:5.4

Taula 2. Relació Pd:N al monòmer **18** i als materials **M1-M3**.

S'han utilitzat grans quantitats de TEOS (10, 20 i 40 equivalents respecte el monòmer **18**) per afavorir la formació de materials amb elevades superfícies específiques que generalment acostumen a ser més eficients en catàlisi. La superfície específica dels tres materials és del mateix ordre (165-176 m^2/g), encara que el volum de porus augmenta amb la dilució. La presència del lligand orgànic queda demostrada amb els espectres de ^{29}Si i ^{13}C RMN CP-MAS. Els espectres de ^{29}Si mostren dos grups de senyals, els silicis que deriven d'un trialcòxisilà (monòmer **18**) i els que deriven d'un tetraalcòxisilà (TEOS). Entre -55 i -75 ppm trobem els senyals T que resulten de la hidròlisi-condensació del monòmer **18**, i entre -100 i -120 ppm els senyals Q que provenen del TEOS (Figura 16). La relació d'intensitats

entre aquests senyals, T:Q, disminueix de **M1** fins **M3**, seguint la disminució de la quantitat de matèria orgànica present als materials. L'espectre de ^{13}C només s'ha enregistrat per **M1** ja que la quantitat de matèria orgànica en **M2** i **M3** és massa petita per tal d'obtenir els corresponents espectres en un temps raonable. Pel cas de **M1** s'observa el senyal del carboni unit al silici a 8.7 ppm ($\text{CH}_2\text{-Si}$), i els altres senyals corresponents a la part orgànica, a 16.6 (CH_3 corresponents als grups etoxi residuals), 23.0 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 42.6 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 58.1 (CH_2 corresponents als grups etoxi residuals), 74.3 (CH-N), 126.8, 141.7, 154.5 (3 C dels anells de piridina) i 158 (C=O) ppm (Figura 16).

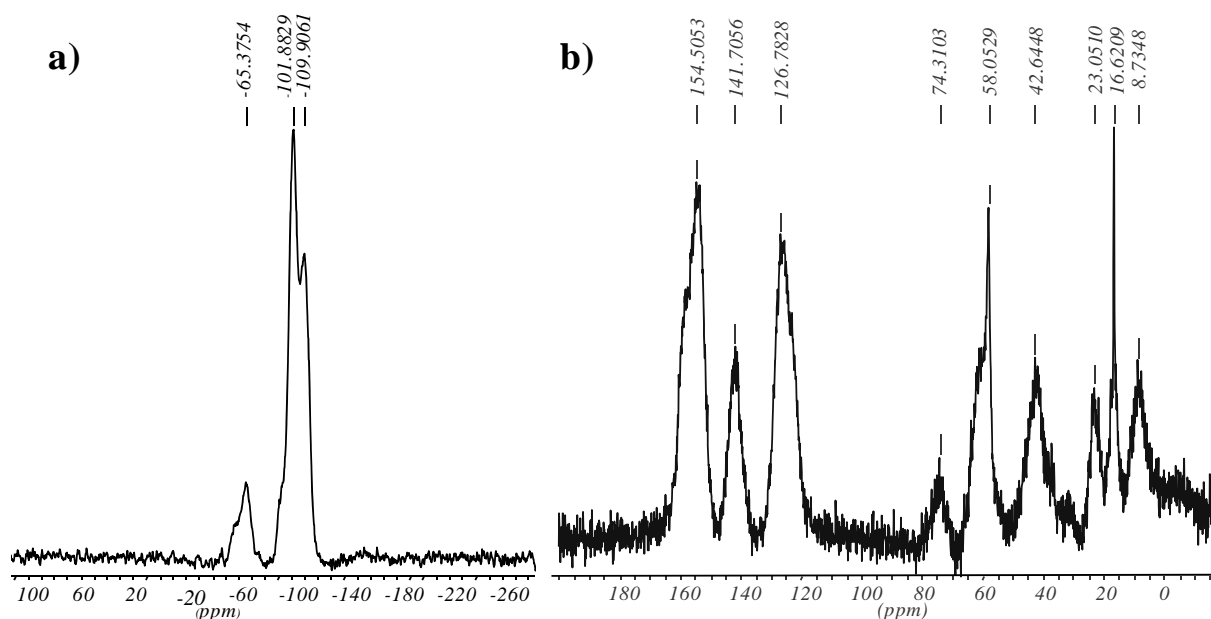


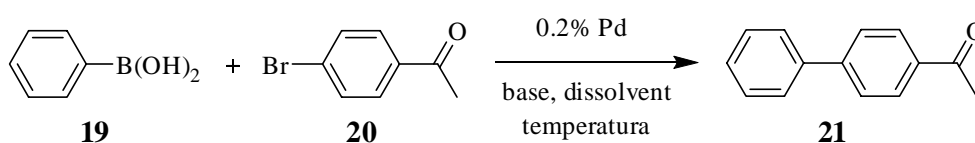
Figura 16. a) Espectre ^{29}Si RMN CP-MAS de **M1**. b) Espectre ^{13}C RMN CP-MAS de **M1**.

3.1.2. Aplicacions en catàlisi dels materials **M1-M3**:

S'ha estudiat l'activitat d'aquests catalitzadors, **M1-M3**, en reaccions de Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck, Sonogashira, arilació d'arens i oxidació d'alcohols.

3.1.2.1. En reaccions de Suzuki-Miyaura.

Pel que fa a les reaccions de Suzuki és va escollir la reacció de l'àcid fenilborònic, **19**, amb la 4-bromoacetofenona, **20**, per optimitzar les condicions de reacció (Esquema 22).



Esquema 22. Reacció de Suzuki entre l'àcid fenilborònic i la 4-bromoacetofenona.

S'han assajat diferents condicions: A) KOH, MeOH/H₂O (3:1), 60 °C; B) K₂CO₃, toluè, 110 °C; C) K₂CO₃, DMF/H₂O (95:5), 110 °C. Els resultats es resumeixen a la taula 3.

cicle	Condicions A ^a		Condicions B ^b		Condicions C ^c		Condicions C ^c		Condicions C ^c	
	t (h)	Conversió (%) ^d	t (h)	Conversió (%) ^d	t (h)	Rendiment (%) ^e	t (h)	Rendiment (%) ^e	t (h)	Rendiment (%) ^e
1	0.75	100	3	98	0.75	100	0.75	100	1	100
2	0.75	78	3	94	0.75	100	0.75	100	1	99
3	0.75	74	3	89	0.75	96	0.75	99	1	98
4	0.75	73	3	91	0.75	97	0.75	96	1	98
5					0.75	96	0.75	96	1	97
6					0.75	95	0.75	94	1	98
7					0.75	97	0.75	96	1	96
8					0.75	98	0.75	96	1	97
9					0.75	97	0.75	97	1	95
10					0.75	94	0.75	96	1	95

^a 0.2% molar de Pd, [ArX]=0.5M, PhB(OH)₂ (1.5 equiv.), KOH (2 equiv.), MeOH/H₂O (3:1), 60 °C.

^b 0.2% molar de Pd, [ArX]=0.5M, PhB(OH)₂ (1.5 equiv.), K₂CO₃ (2 equiv.), toluè, 110 °C.

^c 0.2% molar de Pd, [ArX]=0.5M, PhB(OH)₂ (1.5 equiv.), K₂CO₃ (2 equiv.), DMF/H₂O (95:5), 110 °C.

^d conversions per cromatografia de gasos, CG (utilitzant undecà com a patró).

^e rendiment aïllat.

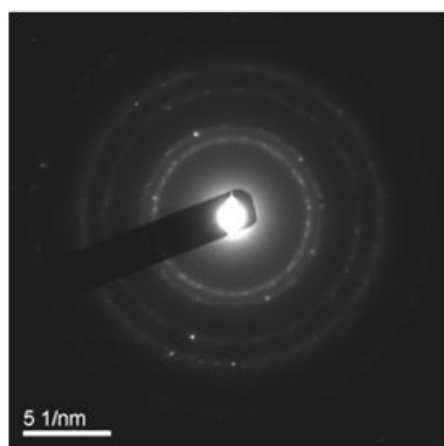
Taula 3. Resultats de l'acoblament de Suzuki entre la 4-bromoacetofenona i l'àcid fenilborònic amb els catalitzadors **M1-M3**.

Els millors resultats es varen obtenir utilitzant K₂CO₃ com a base, DMF/H₂O (95/5) com a dissolvent a 110 °C (condicions C). Amb aquestes condicions s'ha aconseguit reutilitzar 10 vegades el catalitzador pràcticament sense pèrdua d'activitat. Hem vist que la dilució del metall al material no és un factor determinant en la capacitat catalítica i el reciclatge ja que s'obtenen resultats molt similars en tots tres casos. Pel cas de **M3**, que conté una menor quantitat de Pd, podríem dir que la reacció és una mica més lenta perquè triga 1 hora en acabar en lloc dels 45 minuts de **M1** i **M2** (el producte s'obté amb una puresa del 100% per CG, cromatografia de gasos). Els tres materials són sòlids de color groc clar, però després del primer cicle es recuperen en forma de sòlids de color gris i es van enfosquit a mesura que es reutilitzen. Això ens va fer pensar en la possibilitat de formació de nanopartícules.

La microscòpia electrònica de transmissió⁷⁹ (TEM) ens permet determinar la mida i forma de les nanopartícules metàl·liques. L'alta densitat electrònica dels àtoms metàl·lics, especialment dels metalls pesants, dona un bon contrast al microscopi, cosa que ens permet diferenciar les nanopartícules de la resta de substàncies presents a la mostra (estabilitzants, matrius inorgàniques, matèria orgànica, etc.). El fet d'utilitzar un microscopi d'alta resolució

⁷⁹ Chescoe, D.; Goodhew, P. J. *The Operation of the Transmission Electron Microscope*. Oxford University Press. Royal Microscopical Society, New York, 1984.

(HR-TEM, *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) ens permet mesurar partícules més petites amb una major precisió. Amb aquest microscopi s'arriben a veure els plans de la xarxa metàl·lica de les nanopartícules i, a més, l'aparell pot realitzar la difracció d'electrons⁸⁰ (ED, *Electron Diffraction*) de la zona de la mostra que estem observant. La difracció d'electrons ens permet determinar l'estructura cristal·lina del material i el tipus de substància a partir de les distàncies interplanars o espaiats reticulars designats com a d_{hkl} (els espaiats reticulars de molts elements i minerals estan tabulats a la base de dades de la ICDD, *International Centre for Diffraction Data*). A la figura 17 podem veure un exemple de la difracció d'electrons d'una mostra amb nanopartícules de Pd(0). Es poden veure els anells concèntrics que corresponen als diferents plans de difracció i les distàncies experimentals i teòriques pel Pd(0) amb estructura cúbica centrada a les cares (fcc, *face-centered cube*).



anell, [hkl]	d_{hkl} experimental (nm)	d_{hkl} teòric per Pd(0) fcc (nm)
1er, [111]	0.226	0.225
2on, [200]	0.197	0.195
3er, [220]	0.139	0.138
4art, [311]	0.119	0.117

Figura 17. Exemple de la difracció d'electrons d'una mostra amb nanopartícules de Pd(0).

El material **M3** es va observar en un microscopi electrònic de transmissió d'alta resolució (HR-TEM) abans d'utilitzar-lo com a catalitzador i després del quart cicle (condicions de reacció C, taula 3). Les mostres es van preparar dipositant una gota d'una suspensió del material en un dissolvent volàtil (Et₂O) sobre la reixeta que s'introdueix al microscopi. Es va corroborar la formació de nanopartícules de Pd(0) que no eren presents al material abans del seu ús en catàlisi (Figura 18). Això es veu en les diferents micrografies del material **M3** i en les corresponents difraccions d'electrons que mostren l'absència de substàncies cristal·lines (Figura 18). En canvi, un cop realitzada la catàlisi, el sòlid gris recuperat presenta nanopartícules d'un diàmetre mitjà d'uns 5 nm. La difracció d'electrons

⁸⁰ Beeston, B. E. P.; Horne, R. W.; Markham, R. *Electron Diffraction and Optical Diffraction Techniques. A Practical Methods in Electron Microscopy*. Ed. Glauert, A. N., North Holland, Amsterdam, 1972.

mostra el patró característic del Pd(0) amb una estructura cúbica centrada a les cares (espaiats reticulars, d_{hkl} , trobats = 0.239, 0.207, 0.147 i 0.124) (Figura 18).

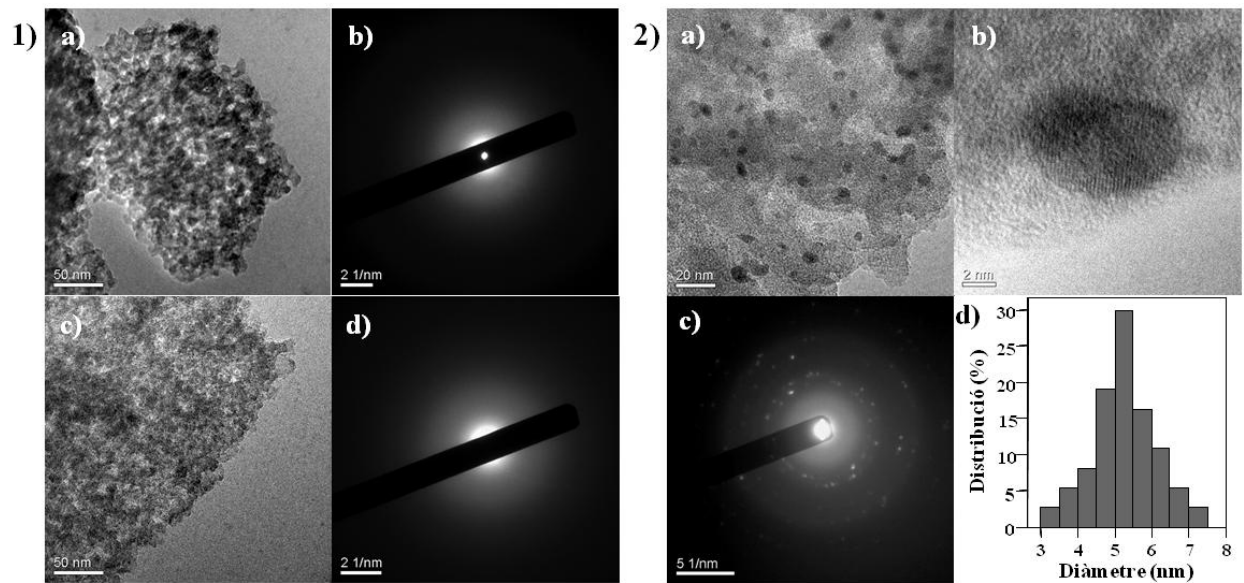


Figura 18. 1) a i c són dues zones diferents del material M3 abans de ser utilitzat en catàlisi i b i d són les difraccions d'electrons corresponents. 2) a i b són dues micrografies on es veuen les nanopartícules de Pd(0), c és la difracció d'electrons i d la distribució de diàmetres de les nanopartícules (104 partícules; diàmetre mitjà: 5.1 ± 0.9 nm).

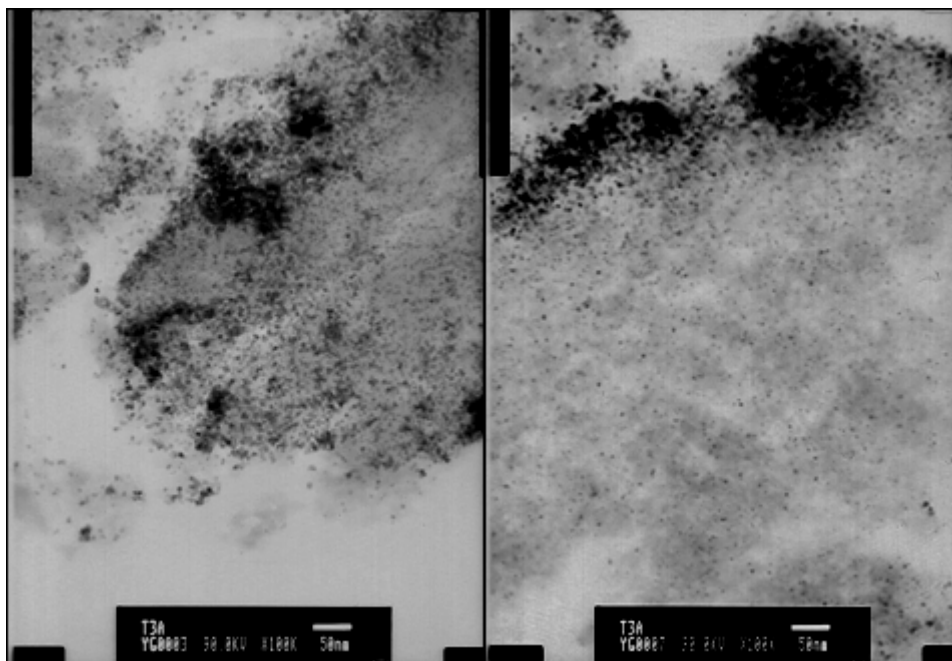


Figura 19. Micrografies d'una mostra del material M3 preparada per tècniques d'ultramicrotomia

Tant la matriu inorgànica com el lligand orgànic poden ser responsables de l'estabilització de les nanopartícules formades durant la catàlisi.⁸¹ Per verificar que les nanopartícules estaven distribuïdes per l'interior del material i no només adsorbides a la superfície es va preparar una mostra del material per TEM seguint tècniques d'ultramicrotomia en lloc de dipositar una gota d'una suspensió del material sobre la reixeta. La preparació de la mostra, i l'observació de la mateixa, va ser duta a terme pel doctor Yannick Guari a la Universitat de Montpellier II. A les micrografies podem veure com hi ha nanopartícules tant a l'interior com a la superfície, tot i que hi ha una major acumulació de partícules a l'exterior del material (Figura 19).

S'ha determinat el contingut de Pd al producte final i al residu que queda en evaporar la fase aquosa després del primer cicle (vegeu descripció experimental) pels tres materials (condicions C de taula 3) i s'han trobat els valors que es mostren a la taula 4. Veiem que hi ha una certa quantitat de pal·ladi que és perd després del primer cicle i que la major part la trobem a la fase aquosa

	M1		M2		M3	
	Producte 21	Fase aquosa	Producte 21	Fase aquosa	Producte 21	Fase aquosa
ppm Pd	12 ± 4	80 ± 12	106 ± 54	131 ± 6	72 ± 39	88 ± 18
% leaching	1.1 ± 0.4	15.2 ± 2.3	9.8 ± 5.0	27.0 ± 1.2	6.6 ± 3.6	19.0 ± 3.9

Taula 4. *Leaching* dels materials M1, M2 i M3.

Com que hi ha una part de pal·ladi en fase homogènia durant la reacció vam decidir estudiar si la catàlisi tenia lloc en fase homogènia o en fase heterogènia. Alguns autors mantenen la teoria⁸² que el pal·ladi que s'allibera durant la reacció és el que actua realment com a catalitzador en sistemes de pal·ladi immobilitzats i que, un cop la reacció s'ha acabat, el pal·ladi es rediposita al suport sòlid. El catalitzador M2 es va filtrar de la mescla de reacció en calent (condicions C) al cap de 15 minuts, quan la reacció estava a un 47 % de conversió per cromatografia de casos, CG. Al filtrat s'hi va afegir la base una altra vegada i es va fer reaccionar a la mateixa temperatura, arribant a un 80% de conversió (CG) al cap de 6 hores. Això ens demostra que, en part, la reacció té lloc en fase homogènia, però com que la reacció és molt més lenta, una bona part de la reacció deu transcórrer també en fase heterogènia.

⁸¹ Per a l'adsorció de nanopartícules metàl·liques en diferents suports vegeu: a) Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757. Per a l'estabilització de nanopartícules de Pd(0) amb lligands biperidítics vegeu: b) Naka, K.; Yaguchi, M.; Chujo, Y. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 849.

⁸² Vegis, per exemple: a) Zhao, F.; Bhanage, B. M.; Shirai, M.; Arai, M. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 843. b) Biffis, A.; Zecca, M.; Basato, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1131.

També s'ha dut a terme la mateixa reacció amb el material **M2** utilitzant KOH com a base en MeOH/H₂O (3:1) a temperatura ambient i la reacció finalitza passades 24 hores. El material recuperat, també de color gris, va ser observat per HR-TEM (Figura 20). En aquest cas les nanopartícules obtingudes són més petites, d'uns 3.5 nm de diàmetre mitjà aproximadament. El canvi de color dels catalitzadors, de color groc clar a gris, té lloc en totes les condicions assajades, cosa que ens fa pensar que sempre es formen nanopartícules.

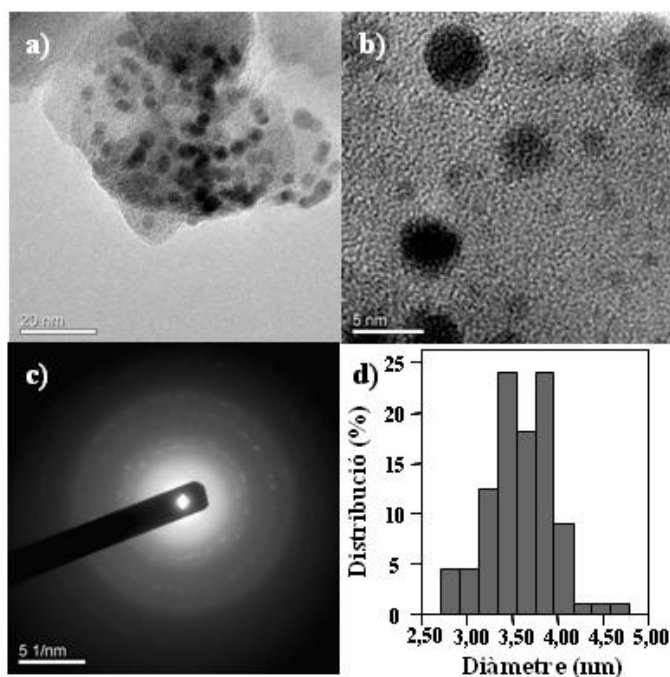
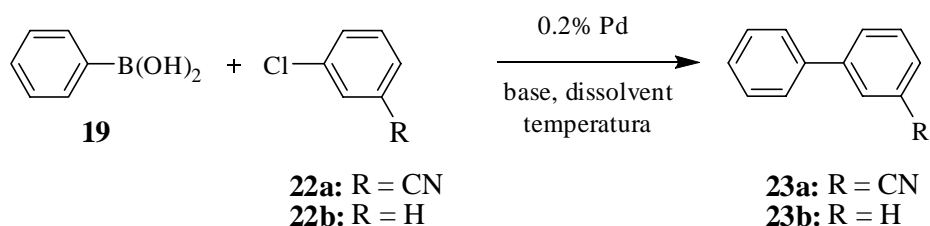


Figura 20. **a)** i **b)** són micrografies del material **M2** on es veuen les nanopartícules de Pd(0), **c)** és la difracció d'electrons i **d)** la distribució de diàmetres de les nanopartícules.

La mateixa reacció de l'esquema **22** es va assajar amb K₂CO₃, en DMF/H₂O a 110 °C (condicions C) amb el material **M2sil**, que s'obté per tractament del material **M2** amb un excés d'hexametildisilazà a reflux per tal de sililar els hidroxils de la superfície del material. En aquest cas, la reacció va ser més lenta i es va obtenir el producte **21** amb un 97% de rendiment després de 4 hores.

Després dels bons resultats obtinguts amb aquest bromur d'aril activat és va estudiar la capacitat catalítica dels nostres materials amb clorurs d'aril. La indústria química està interessada en l'ús de clorurs d'aril ja que són substrats més accessibles i econòmics. Aquests materials han resultat ser actius i reciclables en reaccions de Suzuki amb clorurs d'aril (Esquema **23**) tot i que no s'aconsegueixen conversions completes i l'activitat disminueix a mesura que es reutilitza el catalitzador.



Esquema 23. Reacció de Suzuki entre l'àcid fenilborònic i clorurs d'aril

A la taula 5 es recullen els resultats de la reacció de Suzuki entre el 3-clorobenzonitril, **22a**, i l'àcid fenilborònic, **19**, en les condicions de reacció C. Després d'un dia de reacció no s'aconsegueixen conversions completes. Es determina la conversió (per CG) a les 7 hores i a les 24 hores i veiem que l'augment del temps de reacció no millora gaire els resultats. S'observa una disminució considerable de l'activitat del catalitzador a mesura que es reutilitza.

cicle	Condicions C ^a M2			
	t (h)	Conversió (%) ^b	t (h)	Conversió (%) ^b
1	7	61	24	82
2	7	44	24	59
3	7	34	24	38
4	7	31	24	34
5	7	25	24	26

^a 0.2% molar de Pd, [ArX]=0.5M, PhB(OH)₂ (1.5 equiv.), K₂CO₃ (2 equiv.), DMF/H₂O (95:5), 110 °C.

^b conversions per CG (utilitzant undecà com a patró).

Taula 5. Resultats de la reacció de Suzuki entre el 3-clorobenzonitril i l'àcid fenilborònic.

S'han utilitzat les mateixes condicions de reacció en l'acoblament de Suzuki entre el clorobenzè, **22b**, i l'àcid fenilborònic, **19**, i s'aconsegueix un 36% de conversió per CG a les 6 hores. Quan s'augmenta la temperatura de reacció a 150 °C no es milloren gaire els resultats (42% conversió per CG a les 6 hores). Tot i així, els nostres resultats són millors que els descrits per Nájera⁸³ amb un complex de Pd biperidínic similar ancorat a un polímer orgànic. Aquest grup aconsegueix conversions baixes a partir del segon cicle amb un clorur d'aril activat, 4-cloroacetofenona, a 130 °C en H₂O utilitzant K₂CO₃ com a base i un 4.4% de Pd, tot i augmentar el temps de reacció de 3 a 14 hores.

⁸³ Gil-Moltó, J.; Karlström, S.; Nájera, C. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12168.

es recupera un sòlid de color gris-negre i quan s'utilitza acetat sòdic o carbonat potàssic el sòlid manté el color groc clar que tenia inicialment. Si s'observen aquests materials recuperats en un microscopi electrònic de transmissió d'alta resolució s'observen nanopartícules d'uns 15 nm de diàmetre pel primer cas i, en canvi, quan es fa la reacció en les condicions B i C no es veuen nanopartícules metàl·liques. A la figura 21 podem veure micrografies de HR-TEM del material **M2** després del primer cicle utilitzant les condicions A (taula 6), la difracció d'electrons (espaiats reticulars, d_{hkl} , trobats = 0.226, 0.197, 0.139 i 0.119 nm) i la distribució de diàmetres de partícula.

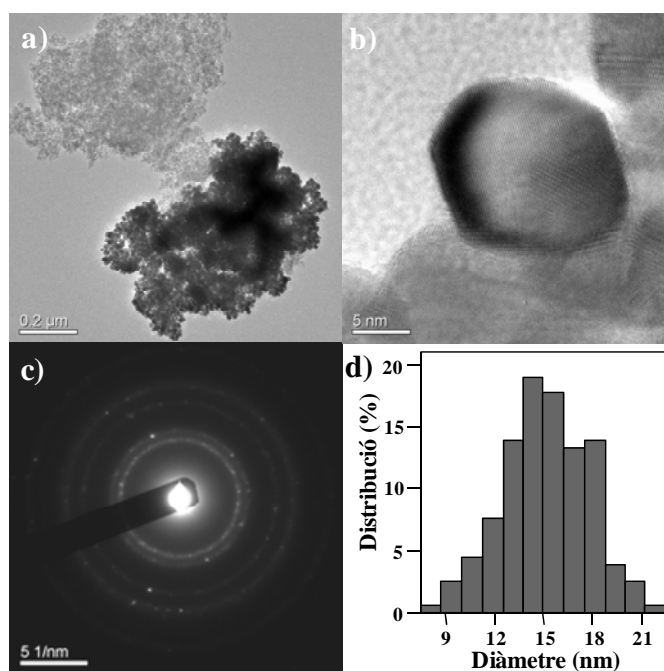


Figura 21. a) i b) són dues micrografies on es veuen les nanopartícules formades en la reacció de Heck (material **M2**, condicions A, taula 6), c) és la difracció d'electrons i d) la distribució de diàmetres de les nanopartícules (158 partícules; diàmetre mitjà: 15.1 ± 2.6 nm).

Les nanopartícules obtingudes en les condicions de reacció A són més grans que les formades en la reacció de Suzuki, i en lloc d'estar repartides d'una manera més o menys uniforme pel material s'acumulen i sembla que no estiguin estabilitzades per la matriu inorgànica. L'estabilitzant podria ser el bromur de tributilamoni format durant la reacció, cosa que explicaria el diferent comportament dels catalitzadors en les tres condicions assajades, ja que quan s'utilitza una base inorgànica no es forma aquesta sal capaç d'estabilitzar nanopartícules. L'estabilització de nanopartícules metàl·liques per sals d'amoni està documentada en nombroses publicacions.⁸⁴ Probablement, quan s'utilitzen les condicions de

⁸⁴ a) Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Joussen, T.; Korall, B. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1312. b) Reetz, M. T.; Helbig, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*,

reacció B i C, la major part del pal·ladi és perd després del primer cicle al no ser retingut pel material i per això el sistema perd la seva capacitat catalítica en cicles successius.

El catalitzador **M2** es va filtrar de la mescla de reacció en calent (condicions A, taula 6) al cap de 20 minuts, quan la reacció estava al 26% de conversió (determinada per CG). El filtrat es va fer reaccionar a la mateixa temperatura, arribant a un 100% de conversió (per CG) al cap de 15 hores de reacció. Això ens demostra que, en part, la reacció té lloc en fase homogènia, però com que la catàlisi és molt més lenta una bona part de la reacció transcorre també en fase heterogènia.

La quantitat de Pd determinada per anàlisi elemental (ICP) al filtrat, un cop separat el catalitzador, és de 25 ppm (primer cicle, condicions A, taula 6, material **M2**).

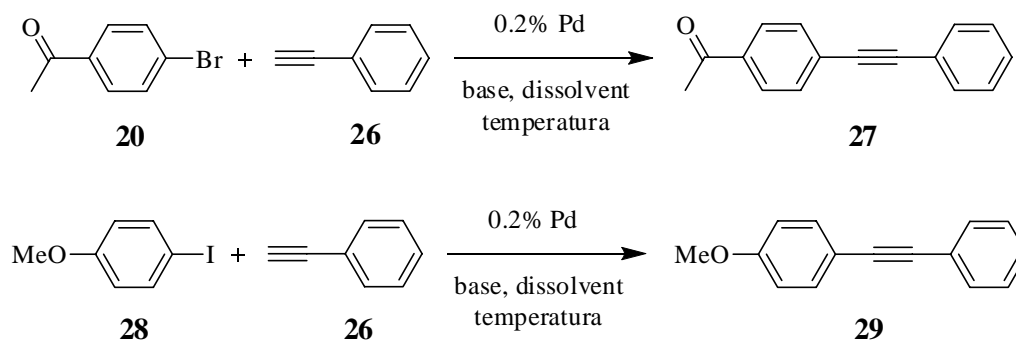
Les condicions de reacció A es van provar en la reacció de la 4-cloroacetofenona amb l'acrilat de *n*-butil, però el catalitzador **M2** va resultar ser inactiu en la reacció de Heck amb aquest clorur d'aril.

Si comparem els nostres resultats amb els obtinguts per Nájera⁸³ amb el complex bipiridínic ancorat a un polímer orgànic, veiem que en el seu cas les millors condicions s'aconsegueixen quan s'utilitza aigua com a dissolvent, diisopropilamina com a base i en presència de bromur de tetrabutilamoni a 100 °C. En aquestes condicions s'arriba a una conversió completa a les 6 hores en el primer cicle i a les 22 hores en el segon cicle. Amb els nostres materials, hem usat un dissolvent orgànic en lloc d'aigua, i temperatures més elevades. En tots dos casos (immobilització a polímer orgànic o inorgànic) s'utilitza una base orgànica per aconseguir un sistema catalític reciclable, que disminueix considerablement la seva activitat després del primer cicle, però que es manté en cicles successius.

3.1.2.3. En reaccions de Sonogashira

Amb el catalitzador **M2** vam assajar la reacció de Sonogashira entre el fenilacetilè, **26**, i dos halurs d'aril: 4-bromoacetofenona, **20**, (bromur d'aril activat) i 4-iodoanisole, **28** (iodur d'aril desactivat) (Esquema 25).

7401. c) Reetz, M. T.; Helbig, W.; Quaiser, S. A.; Stimming, U.; Breuer, N.; Vogel, R. *Science* **1995**, 267, 367. d) Arul Dhas, N.; Gedanken, A. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 445. e) Reetz, M. T.; Maase, M.; *Adv. Mater.* **1999**, 11, 773. f) Reetz, M. T.; Westermann, E. *Angew. Chem.* **2000**, 112, 170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 165. g) Calo, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Laera, S.; Cioffi, N. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2929. h) Reetz, M. T.; Vries, J. G. *Chem. Commun.* **2004**, 1559. i) Le Bras, J.; Mukherjee, D. K.; González, S.; Tristany, M.; Ganchev, B.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Hénin, F.; Muzart, J. *New J. Chem.* **2004**, 28, 1550.



Esquema 25. Reaccions de Sonogashira assajades amb el material **M2**

Es va fer reaccionar la 4-bromoacetofenona amb el fenilacetilè en diferents condicions de reacció. Es van utilitzar diferents dissolvents com NMP (*N*-metil-2-pirrolidona), DMF, CH₃CN o EtOH i diverses bases com pirrolidina, Bu₄NOAc, K₂CO₃, NaOAc o KF, sempre amb un 0.2 % molar de Pd (Taula 7).

Condicions A NMP, Pirrolidina, 110 °C, 4h		Condicions B NMP, Bu ₄ NOAc, 110 °C, 1h		Condicions C DMF/H ₂ O (95/5), K ₂ CO ₃ , 110 °C, 5h		Condicions D EtOH, Bu ₄ NOAc, 100 °C, 6h	
cicle	conversió (%) ^a	cicle	conversió (%) ^a	cicle	conversió (%) ^a	cicle	conversió (%) ^a
1	50	1	93	1	74	1	25
		2	86	2	55		
Condicions E DMF, K ₂ CO ₃ , Bu ₄ NBr, 110 °C, 5h		Condicions F CH ₃ CN, Bu ₄ NOAc, 100 °C, 1.5h		Condicions G DMF, NaOAc, 110 °C, 1h		Condicions H DMF, KF, 110 °C, 3h	
cicle	conversió (%) ^a	cicle	conversió (%) ^a	cicle	conversió (%) ^a	cicle	conversió (%) ^a
1	77	1	89	1	70	1	70

^aConversions per CG (s'utilitza undecà com a patró).

Taula 7. Diferents condicions que s'han assajat en la reacció de Sonogashira entre **20** i **26**.

Finalment es va escollir DMF com a dissolvent i Bu₄NOAc com a base, a la temperatura de 110°C. Els resultats es recullen a la taula 8 (condicions I). El producte **27** s'obté amb una puresa del 97% per CG i el producte **29** amb una puresa del 96% també per CG. Després de veure que en les reaccions de Heck la sal de tributilamoni formada durant la reacció sembla actuar com a estabilitzant de nanopartícules, podríem esperar que l'acetat de tetrabutilamoni actués també com a estabilitzant, però el material **M2** es recupera com un sòlid de color groc clar (el mateix passa en totes les altres condicions que s'han provat) i quan l'observem al microscopi electrònic de transmissió no es veuen nanopartícules (Figura 22).

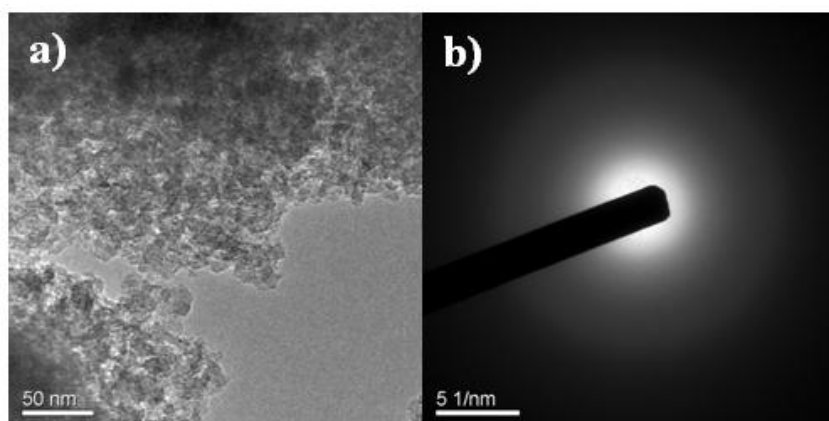


Figura 22. a) micrografia de HR-TEM del material **M2** després de la reacció de Sonogashira i b) difracció d'electrons.

Com que el Bu_4NOAc és una base més cara que el K_2CO_3 o la Bu_3N (bases escollides per les reaccions de Suzuki i Heck respectivament) és va assajar la reacció utilitzant K_2CO_3 com a base en DMF a 110°C i afegint Bu_4NBr com additiu (condicions **E**, taula 7). Tot i tenir el mateix catió tetrabutilamoni en el medi de reacció, si comparem les condicions de reacció **E** (taula 7) amb les condicions **I** (taula 8), veiem que l'ús de Bu_4NOAc dóna clarament un millor resultat (77% conversió en 5 h vs 100% conversió en 1.5 h).

cicle	Condicions I , ^a M2 , preparació de 27		Condicions I , ^a M2 , preparació de 29	
	t (h)	Conversió (%) ^b	t (h)	Conversió (%) ^b
1	1.5	100	0.5	100
2	1.5	96	0.5	68
3	1.5	92	0.5	50
4	1.5	92	0.5	48
5	1.5	85	0.5	43

^a 0.2% molar de Pd, $[\text{ArX}] = 0.5\text{M}$, fenilacetilè (1.5 equiv.), Bu_4NOAc (1.5 equiv.), DMF, 110°C .

^b Conversions per CG (s'utilitza undecà com a patró).

Taula 8. Resultats de reaccions de Sonogashira per obtenir **27** i **29**.

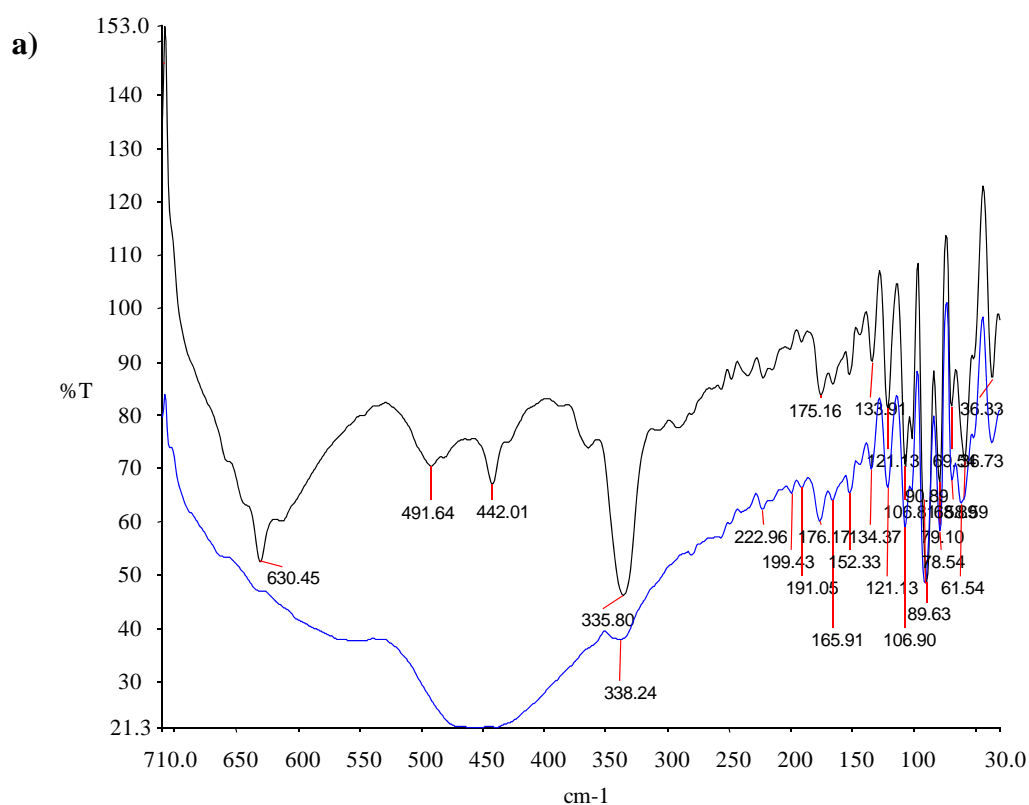
Observem que la reacció de 4-iodoanisole, **28**, amb el fenilacetilè, **26**, és més ràpida (conversió completa en 0.5 hores) que la reacció de la 4-bromoacetofenona, **20**, amb el mateix alquí **26** (conversió completa en 1.5 hores), però el reciclatge és pitjor.

Es va provar la reacció de la 4-cloroacetofenona amb el fenilacetilè en les millors condicions, **I**, però el catalitzador **M2** va resultar ser inactiu amb aquests substrats.

El grup de la professora Nájera⁸³ va escollir, pel seu catalitzador ancorat a un polímer orgànic, pirrolidina com a base amb bromur de tetrabutilamoni com additiu en aigua a reflux. Els nostres resultats són comparables amb els seus si tenim en compte que per mantenir la

conversió augmenten els temps de reacció a mesura que es reutilitza el catalitzador en els següents cicles.

Comparant els tres tipus de reaccions observem que, per tal d'aconseguir un bon reciclatge del catalitzador, en el cas de la reacció de Suzuki i la reacció de Heck, és necessària la formació de nanopartícules. En canvi, en el cas de la reacció de Sonogashira hi ha un bon reciclatge tot i que no s'observa la formació de nanopartícules de Pd. Sembla que la veritable espècie catalítica formada a partir del complex de Pd biperidínic sigui diferent per cada tipus de reacció. Per tal d'estudiar l'estat del catalitzador després de la catàlisi es va enregistrar l'espectre d'infraroig a la regió entre 30 i 700 cm^{-1} del monòmer sililat **18** i del material **M1** (s'utilitza el material amb una major concentració de complex de Pd a la matriu inorgànica per obtenir els espectres amb un temps raonable) abans de la catàlisi i després de la reacció de Sonogashira i de la reacció de Suzuki (Figura 23).



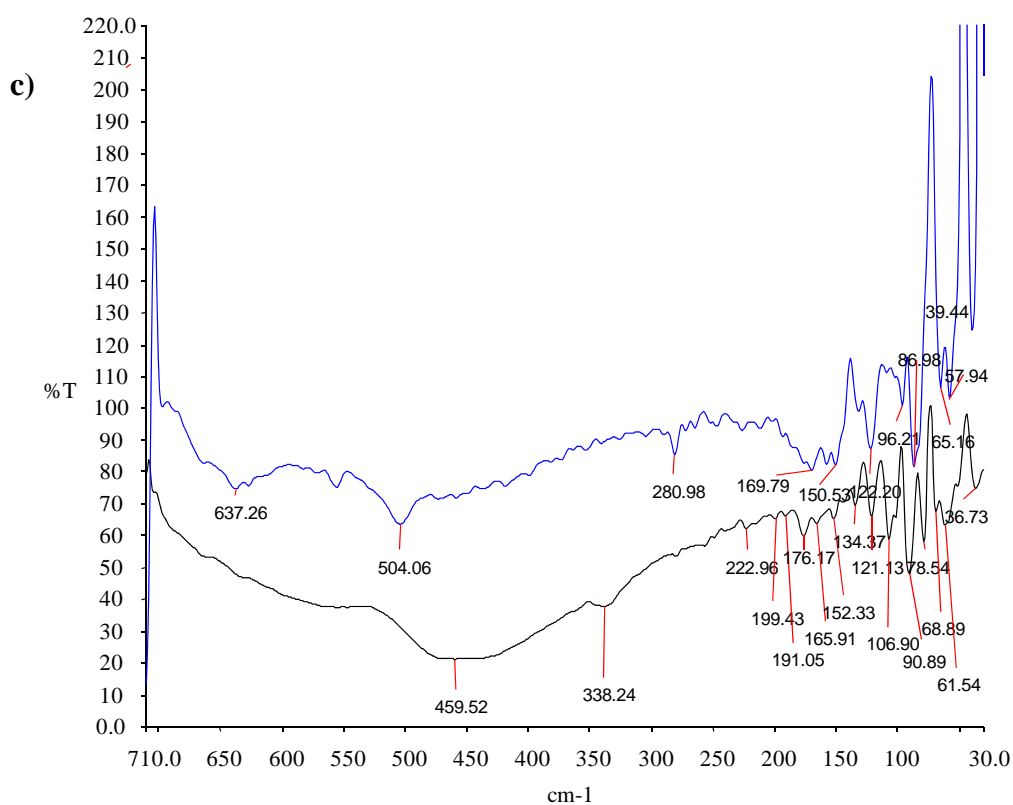
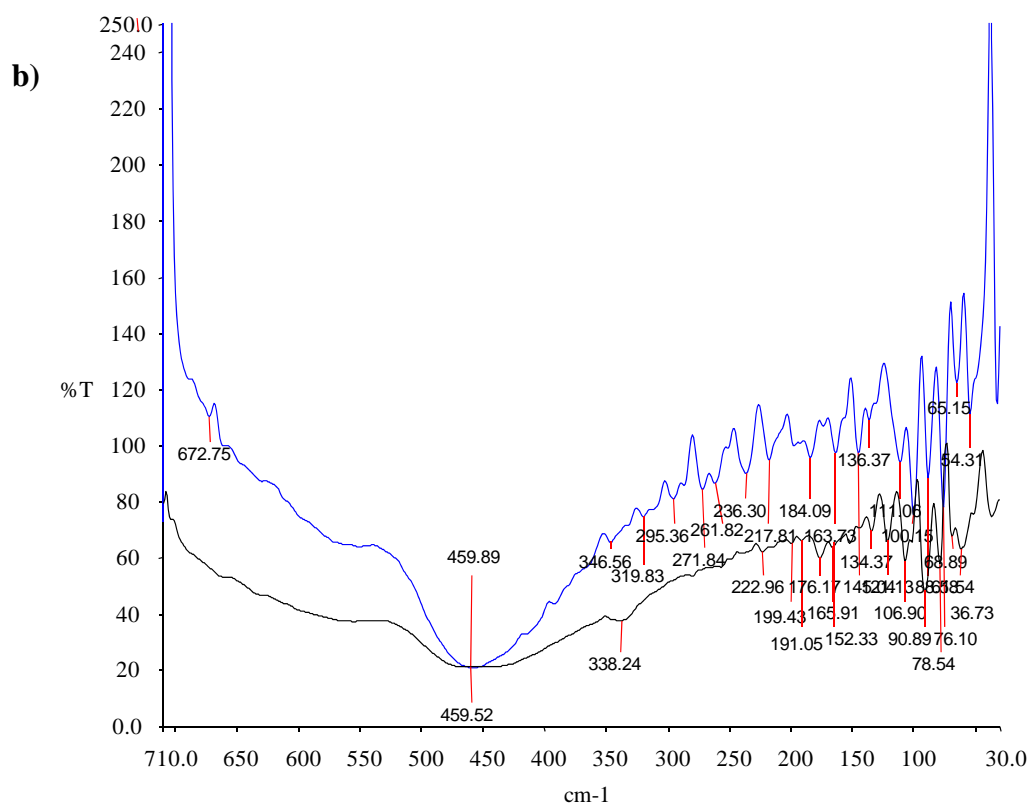


Figura 23. a) espectre IR (30–700 cm^{-1}) del complex **18** (línia superior) i material **M1** (línia inferior). b) espectre IR (30–700 cm^{-1}) del material **M1** després de la reacció de Sonogashira (línia superior) i **M1** abans de la catàlisi (línia inferior). c) espectre IR (30–700 cm^{-1}) del material **M1** després de la reacció de Suzuki (línia superior) i **M1** abans de la catàlisi (línia inferior).

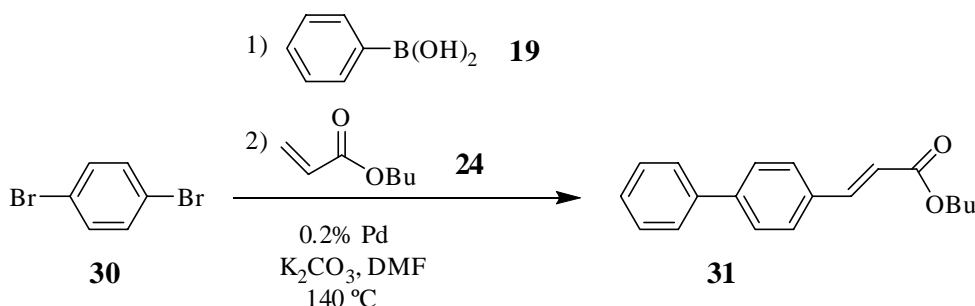
Les bandes de vibració corresponents als enllaços Pd-Cl⁸⁵ apareixen entre 350 i 330 cm⁻¹ i les bandes dels enllaços Pd-N, menys intenses, apareixen entre 530 i 430 cm⁻¹. Les absorcions a 336 cm⁻¹ del complex **18** i a 338 cm⁻¹ del material **M1** corresponen a les vibracions de l'enllaç Pd-Cl (Figura 23, part a). L'espectre d'infraroig del material **M1** recuperat que s'assembla més al material **M1** abans de la catàlisi és el que s'obté després de la reacció de Sonogashira (Figura 23, part b). El material després de la reacció de Suzuki (Figura 23, part c) ha canviat considerablement, cosa que concorda amb la formació de nanopartícules de Pd(0).

En la reacció de **20** amb **26** el catalitzador **M2** es va filtrar de la mescla de reacció en calent (condicions I) al cap de 20 minuts, quan la reacció estava al 49% de conversió (determinada per CG). El filtrat es va fer reaccionar a la mateixa temperatura, arribant a un 95% de conversió (per CG) al cap de 6 hores. Això ens demostra que, en part, la reacció té lloc en fase homogènia, però com que la catàlisi és molt més lenta, una bona part de la reacció deu transcórrer en fase heterogènia.

La quantitat de Pd determinada per anàlisi elemental (ICP) en el filtrat un cop separat el catalitzador és de 157 ppm (condicions I, catalitzador **M2**, preparació del producte **27**).

3.1.2.4. En un procés en *tandem* Suzuki-Heck.

A més, es va preparar el 4-fenil-*trans*-cinamat de *n*-butil (94% puresa per CG), **31**, a partir del *p*-dibromobenzè, **30**, per mitjà d'un procés en *tandem* en dues etapes, combinant una reacció de Suzuki amb àcid fenilborònic, **19**, seguida d'una reacció de Heck amb acrilat de *n*-butil, **24** (Esquema 26).



Esquema 26. Aplicació del catalitzador **M1** en la síntesi en *tandem* del producte **31**.

⁸⁵ K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th edn., John Wiley and Sons, Chichester 1986.

Hi ha diversos treballs publicats sobre l'ús de complexos de Pd(II) ancorats a gels de sílice en reaccions de Suzuki⁸⁶, Heck^{86e,86i,86l,86n,86r,86u,86v,87} i Sonogashira.^{87w,88} Molts d'aquests treballs recullen els resultats obtinguts amb iodurs d'aril i en molts casos no hi ha reciclatge en la reacció de Sonogashira amb bromurs d'aril. Wang^{88c} ha descrit l'acoblament de Sonogashira d'alquins terminals amb iodurs i bromurs d'aril en presència d'un complex de Pd(II) immobilitzat en un gel de sílice funcionalitzat amb grups 3-(2-aminoetilamino)propil. S'aconsegueix recuperar i reciclar el catalitzador d'una manera eficaç. Hi ha alguns exemples^{86g,h,o} de recuperació i reciclatge del catalitzador en el cas de la reacció de Suzuki amb clorurs d'aril on s'utilitzen pal·ladocicles i carbens *N*-heterocíclics ancorats a materials

⁸⁶ a) Blanco, B.; Mehdi, A.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Reyé, C. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8789. b) Blanco, B.; Brissart, M.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Bouquillon, S.; Hénin, F.; Muzart, J. *Appl. Catal. A: General* **2006**, *297*, 117. c) Blanco, B.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Mehdi, A.; Reyé, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *269*, 204. d) Mubofu, E. B.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. *Green Chem.* **2001**, *3*, 23. e) Gotov, B.; Macquarrie, D. J.; Toma, S. *Platinum Met. Rev.* **2001**, *45*, 102. f) Kosslick, H.; Mönnich, I.; Paetzold, E.; Fuhrmann, H.; Fricke, R.; Müller, D.; Oehme, G. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2001**, *44-45*, 537. g) Baleizao, C.; Corma, A.; García, H.; Leyva, A. *Chem. Commun.* **2003**, 606. h) Baleizao, C.; Corma, A.; García, H.; Leyva, A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 439. i) Gurbuz, N.; Ozdemir, I.; Cetinkaya, B.; Seckin, T. *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 776. j) Bedford, R. B.; Cazin, C. S. J.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E.; Pike, K. J.; Wimperis, S. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *633*, 173. k) Satya, P.; Clark, J. H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *215*, 107. l) Shimizu, K.; Koizumi, S.; Hatamachi, T.; Yoshida, H.; Komai, S.; Kodama, T.; Kitayama, Y. *J. Catal.* **2004**, *228*, 141. m) González-Arellano, C.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1758. n) Horniakova, J.; Raja, T.; Kubota, Y.; Sugi, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *217*, 73. o) Gurbuz, N.; Ozdemir, I.; Seckin, T.; Cetinkaya, B. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2004**, *14*, 149. p) Corma, A.; Das, D.; García, H.; Leyva, A. *J. Catal.* **2005**, *229*, 322. q) Vassilyev, O.; Chen, J.; Panarello, A. P.; Khinast, J. G. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6865. r) Crudden, C. M.; Sateesh, M.; Lewis, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10045. s) Yang, Q.; Ma, S.; Li, J.; Xiao, F.; Xiong, H. *Chem. Commun.* **2006**, 2495. t) Bedford, R. B.; Singh, U. G.; Walton, R. I.; Williams, R. T.; Davis, S. A. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 701. u) Tandukar, S.; Sen, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *268*, 112. v) Al-Hashimi, M.; Sullivan, A. C.; Wilson, J. R. H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *273*, 298.

⁸⁷ a) Clark, J. H.; Macquarrie, D. J.; Mubofu, E. B. *Green Chem.* **2000**, *2*, 53. b) Lagassi, M.; Moggi, P. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182-183*, 61. c) Choudary, B. M.; Chowdari, N. S.; Jyothi, K.; Kumar, N. S.; Kantam, M. L. *Chem. Commun.* **2002**, 586. d) Zhao, S.-F.; Zhou, R.-X.; Yang, Y.-F.; Zheng, X.-M. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2003**, *79*, 333. e) Chanthateyanonth, R.; Alper, H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *201*, 23. f) Buchmeiser, M. R.; Lubbad, S.; Mayr, M.; Wurst, K. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 145. g) Tsai, F.-Y.; Wu, Ch.-L.; Mou, Ch.-Y.; Chao, M.-C.; Lin, H.-P.; Liu, S.-T. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7503. h) Zhao, S. F.; Zhou, R. X.; Zheng, X. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *211*, 139. i) Cai, M.; Huang, Y.; Zhao, H.; Song, C. *React. Funct. Polym.* **2004**, *59*, 81. j) Phan, N. T. S.; Brown, D. H.; Adams, H.; Spey, S. E.; Styring, P. *Dalton Trans.* **2004**, 1348. k) González-Arellano, C.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1758. l) Yu, K.; Sommer, W.; Weck, M.; Jones, C. W. *J. Catal.* **2004**, *226*, 101. m) Venkatesan, C.; Singh, A. P. *J. Catal.* **2004**, *227*, 148. n) Cai, M.; Liu, G.; Zhou, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *227*, 107. o) Yu, K.; Sommer, W.; Richardson, J. M.; Weck, M.; Jones, C. W. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 161. p) Yu, Q.; Hampsey, J. E.; Jiang, N.; Li, Ch.; Lu, Y. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1561. q) Ji, Y.; Jain, S.; Davis, R. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17232. r) Karimi, B.; Enders, D. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1237. s) Cai, M.; Tong, X.; Hu, W.; Huang, Y. *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 531. t) Aksin, O.; Türkmen, H.; Artok, L.; Çetinkaya, B.; Ni, Ch.; Büyükgüngör, O.; Ozkal, E. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3027. u) Li, H.; Wang, L.; Li, P. *Synthesis* **2007**, 1635. v) Singh, G.; Bali, S.; Singh, A. K. *Polyhedron*, **2007**, *26*, 897. w) Polshettiwar, V.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6784. x) Polshettiwar, V.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5363.

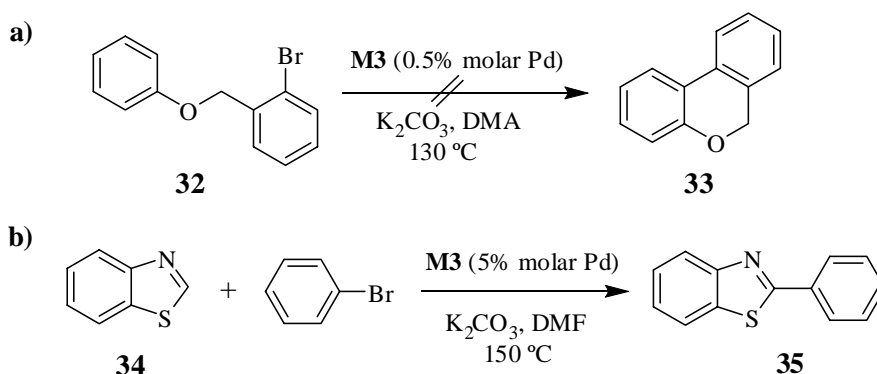
⁸⁸ a) Cai, M.; Xu, Q.; Sha, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *272*, 293. b) Cai, M.; Sha, J.; Xu, Q. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4642. c) Li, P.-H.; Wang, L. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 681. d) Cai, M.; Xu, Q.; Wang, P. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *250*, 199. e) Posset, T.; Blümel, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8394. f) Tyrell, E.; Al-Saardi, A.; Millet, J. *Synlett* **2005**, 487. g) Bandini, M.; Luque, R.; Budarin, V.; Macquarrie, D. J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9860.

basats en sílice. Tampoc són gaire nombrosos els exemples de reciclatge de catalitzadors en reaccions de Heck amb bromurs d'aril.^{86i,v,87e,j,m,r,t} Tot i que els lligands fosfina generalment s'oxiden amb facilitat hi ha algun treball on es descriu el seu ús en la síntesi de catalitzadors heterogenis. Un exemple és la preparació del complex de pal·ladi diclorobis(trifenilfosfina) atrapat en un gel de sílice⁸⁹ que ha resultat ser actiu i reciclable en reaccions de Heck^{89a} i Suzuki.^{89b} Tot i poder reutilitzar el catalitzador, aquest no va ser actiu en la reacció de Suzuki amb clorurs d'aril i es van aconseguir conversions molt baixes pel cas de la reacció de Heck amb bromurs d'aril. Els nostres catalitzadors, **M1-M3**, són competitiu si els comparem amb altres sistemes ancorats a gels de sílice, tot i que els resultats descrits amb pal·ladocicles^{86g,h} i carbens *N*-heterocíclics^{86o} continuen sent millors.

3.1.2.5. En altres reaccions

Abans de donar per finalitzat l'estudi sobre les aplicacions dels nostres materials **M1-M3**, els vàrem provar com a catalitzadors en altres tipus de reaccions com són l'arilació d'arens⁹⁰ o l'oxidació aeròbica d'alcohols.⁹¹

Pel que fa a l'arilació d'arens, en primer lloc es va assajar l'arilació intramolecular del producte **32** (Esquema 27), sintetitzat per la Dra. Anna Serra, amb el catalitzador **M3** (0.5% molar de Pd), però no es va observar la formació de **33**. Per una altra banda, vàrem assajar una arilació intermolecular, la de la benzotiazole, **34**, amb bromobenzè,⁹² obtenint el producte desitjat **35** amb un 20 % de rendiment aïllat utilitzant **M3** (5% molar de Pd, [**34**] = 0.4 M) com a catalitzador (Esquema 27). El fet de necessitar grans quantitats de catalitzador dificulta l'estudi d'aquest tipus de reaccions i no s'han optimitzat les condicions de reacció.



Esquema 27. Arilació d'arens.

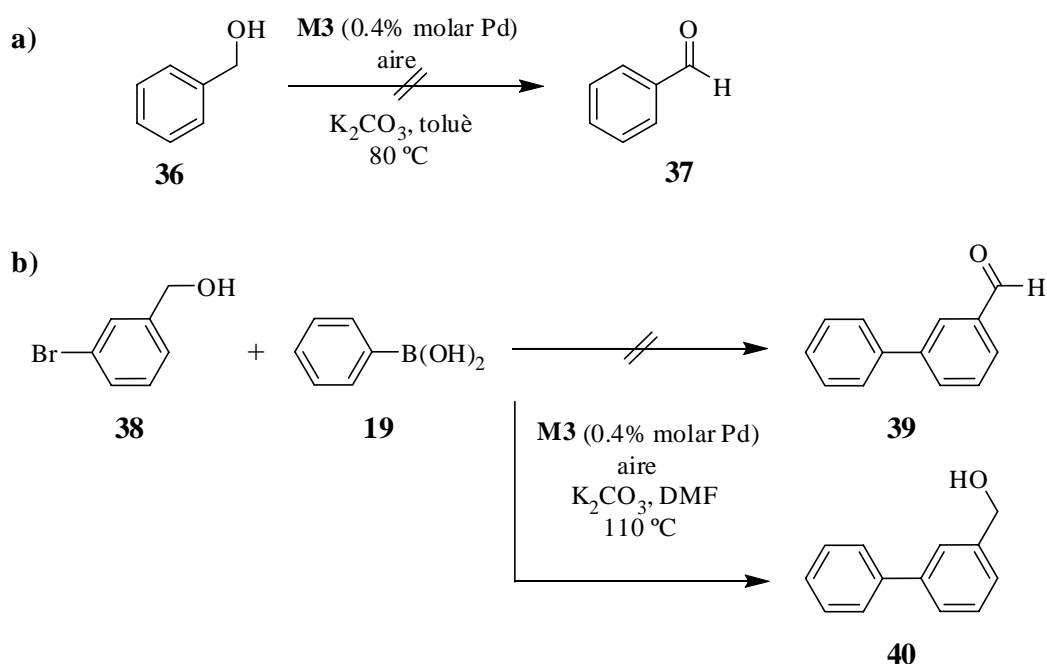
⁸⁹ a) Hamza, K.; Abu-Reziq, R.; Avnir, D.; Blum, J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 925. b) Talhami, A.; Penn, L.; Jaber, N.; Hamza, K.; Blum, J. *App. Catal. A: General* **2006**, *312*, 115.

⁹⁰ Campeau, L.-C.; Fagnou, K. *Chem. Commun.* **2006**, 1253.

⁹¹ Karimi, B.; Abedi, S.; Clark, J. H.; Budarin, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4776.

⁹² Yokooji, A.; Okazawa, T.; Satoh, T.; Miura, M.; Nomura, M. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 5685.

Pel que fa a l'oxidació aeròbica d'alcohols amb els nostres catalitzadors, les proves es resumeixen a l'esquema 28. L'oxidació de l'alcohol benzílic, **36**, a benzaldehid, **37**, en presència d'aire no va tenir lloc utilitzant el material **M3** (0.4% molar Pd), K_2CO_3 com a base, en toluè a 80 °C (Esquema 28). Vàrem canviar de substrat de partida, utilitzant l'alcohol 3-bromobenzílic, **38**, en presència d'àcid fenilborònic, **19**, per tal de poder realitzar a la vegada un acoblament de Suzuki, on es formen nanopartícules de Pd(0) que serien les responsables de la posterior oxidació. L'oxidació de l'alcohol no va tenir lloc en les condicions indicades (Esquema 28) i no es va obtenir el producte desitjat **39**, però sí que es va formar el producte d'acoblament **40**.



Esquema 28. Oxidació aeròbica d'alcohols.

3.2. Preparació de materials derivats de sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli i el seu assaig com a catalitzadors recuperables.

3.2.1. Síntesi dels monòmers 59, 63 i 10 i dels materials M4-M12:

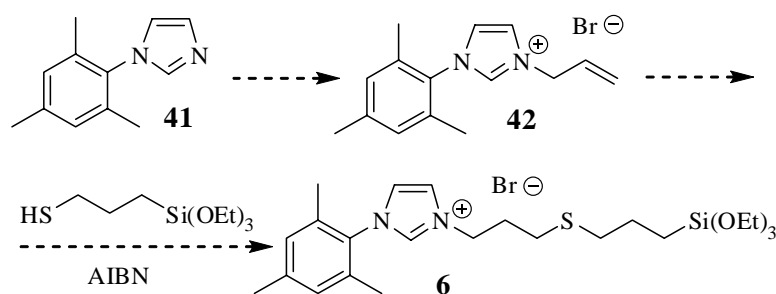
Els següents materials que ens vam proposar sintetitzar van ser els derivats de sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli.

Com s'ha vist a la introducció, hi ha diverses estratègies per tal d'immobilitzar catalitzadors de metàtesi en suports sòlids. Al grup de recerca, el Dr. Xavier Elias ha estudiat la formació i assaig de catalitzadors de metàtesi recuperables basats en lligands de tipus Hoveyda (catalitzadors de tipus *boomerang*, mecanisme de *release-return*).⁹³ En el nostre cas ens vam proposar la síntesi de lligands basats en sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli per formar materials que ens permetessin preparar catalitzadors de metàtesi permanentment immobilitzats a gels de sílice a través de carbens *N*-heterocíclics i el seu assaig en reaccions de metàtesi.

Els mateixos materials es podrien utilitzar per preparar catalitzadors de pal·ladi i estudiar la seva activitat catalítica i capacitat de reciclatge en reaccions de Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck i Sonogashira.

Per últim, volíem estudiar les propietats dels materials, ja sigui en forma de sals d'imidazoli o preparant els corresponents carbens *N*-heterocíclics, com a organocatalitzadors en diferents tipus de reaccions: condensacions benzoíniques, reaccions de Diels-Alder, transoximacions i condensacions de Knoevenagel.

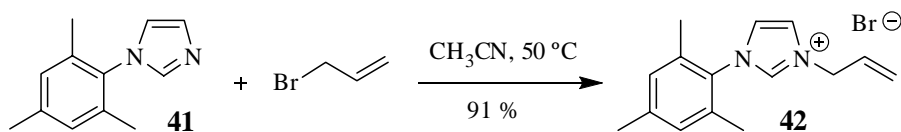
Per tal de preparar sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli funcionalitzades amb un o més grups trietoxisilil vàrem considerar diferents seqüències sintètiques. A la primera proposem l'al·lilació de l'1-mesitilimidazole, **41**, i la posterior addició radicalària del 3-(trietoxisilil)-1-propanotiol a l'alquè (Esquema 29).



Esquema 29. Síntesi proposada per a la preparació de **6**

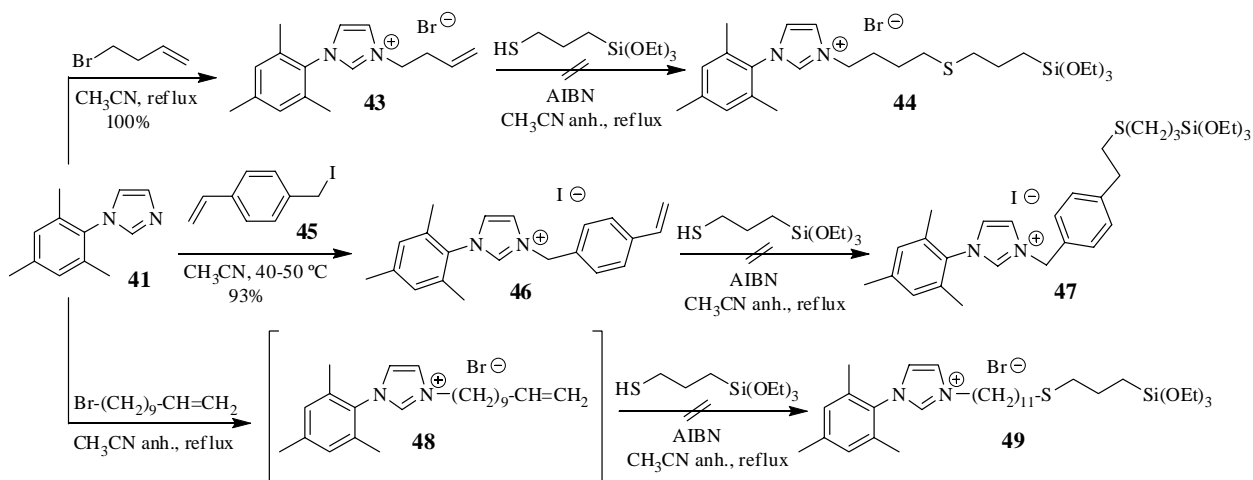
⁹³ a) Elias, X.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M.; Moreau, J. J. E. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 751. b) Elias, X.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M.; Moreau, J. J. E. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1701. c) Elias, X.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M. *Tetrahedron*, acceptat.

L'1-mesitilimidazole, **41**, es va preparar segons es descriu a la bibliografia,⁹⁴ i és va fer reaccionar amb un excés de bromur d'al·lil en acetonitril a 50 °C per donar la sal d'imidazoli **42** amb un 91% de rendiment (Esquema 30).



Esquema 30. Preparació de la sal d'imidazoli **42**

La preparació de **6** a partir de **42** no va tenir èxit. Es va assajar l'addició del 3-(trietoxisilil)-1-propanotiol a **42** en diferents dissolvents anhidres utilitzats a la bibliografia en aquest tipus de reaccions (CHCl_3 i CH_3CN), a reflux i sota atmosfera de N_2 , Ar o aire sec, però en tots els casos es recuperaven els productes de partida o es feia malbé el tiol en augmentar el temps de reacció. Així doncs, es varen preparar altres sals d'imidazoli amb un doble enllaç a la seva estructura més allunyat del nucli imidazòlic (**43**, **46** i **48**), però amb cap d'elles es va aconseguir l'addició del tiol sililat (Esquema 31). La sal d'imidazoli **48** no es va aïllar i es va intentar la reacció següent afegint el tiol i l'iniciador radicalari al cru de reacció.

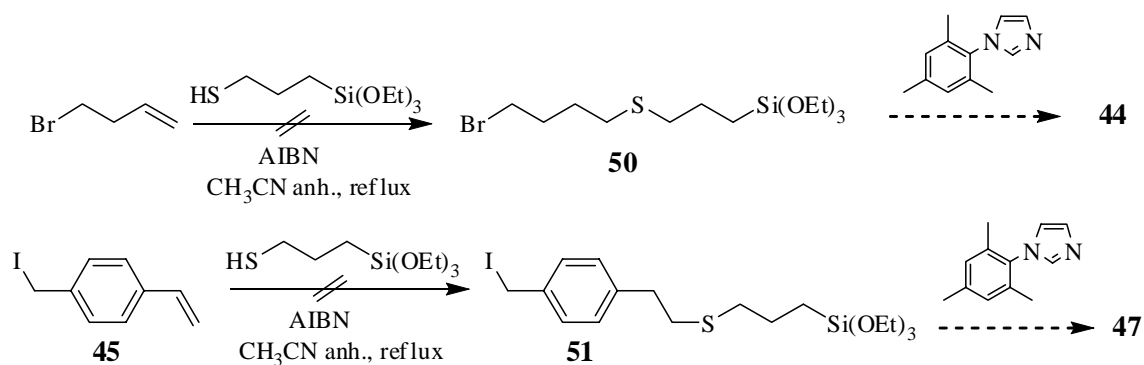


Esquema 31. Intentos d'addició de 3-(trietoxisilil)-1-propanotiol a alguns derivats de sals d'imidazoli.

Cal dir que en cas d'haver-se assolit la síntesi de **44**, **47** i **49** aquestes molècules també haurien estat útils com a monòmers per a la hidròlisi i policondensació, ja que l'únic que canvia és el braç espaiador.

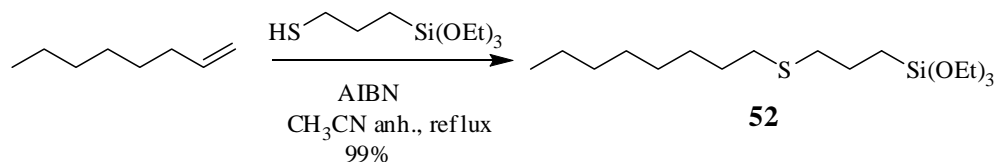
Es va intentar, llavors, invertir l'ordre de les etapes, efectuant primer l'addició del tiol a l'alquè i després l'alquilació de l'1-mesitilimidazole (Esquema 32), però tampoc es varen obtenir les molècules desitjades **50** i **51**.

⁹⁴ E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. "Process for manufacture of imidazoles". Arduengo III, A. J.; Gentry Jr, F. P.; Taverkere, P. K.; Simmons III, H. E. United States. US 6,177,575 B1. 2001.



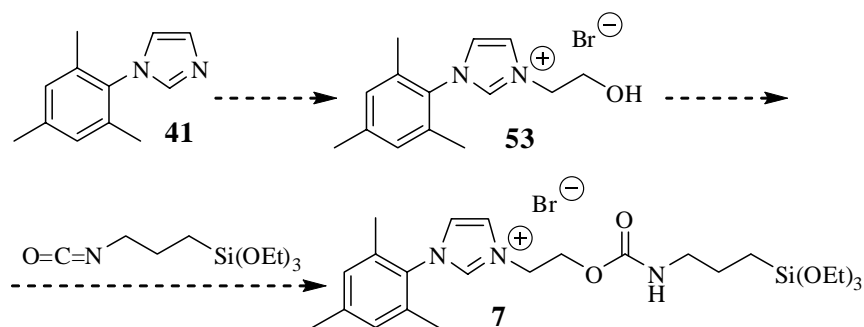
Esquema 32. Intents d'addicionar el 3-(trietoxisilil)-1-propanotiol a un doble enllaç.

En aquest punt, es va creure oportú provar la reacció amb un reactiu que, a priori, no pogués donar problemes (absència d'halogen i de sals d'imidazoli), per veure si el mètode de treball era correcte. Es va escollir l'1-octè i en aquest cas sí que es va obtenir el producte desitjat, **52** (Esquema 33).



Esquema 33. Preparació del sulfur sililat **52**.

En aquest punt es va decidir abandonar aquesta ruta. L'alternativa que ens vam plantejar implica l'alquilació de l'1-mesitilimidazole, **41**, amb 2-bromoetanol i posterior reacció del 3-(trietoxisilil)propil isocianat amb l'alcohol **53** per donar el carbamat sililat **7** (Esquema 34).

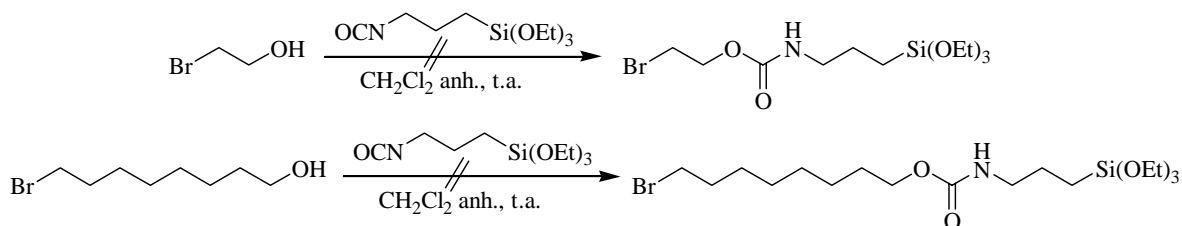


Esquema 34. Síntesi proposada per a la preparació del carbamat **7**.

Es va preparar **53** amb un 87% de rendiment, però quan es va intentar el següent pas no es va poder aïllar el carbamat **7**. La sal d'imidazoli **53** no és gaire soluble en dissolvents habituals per aquest tipus de reacció, com THF, CH_2Cl_2 o CH_3CN , així que la reacció es va haver de fer en DMSO anhidre. Tot i què en un cas s'hi va afegir Et_3N anhidre, que actua com a promotor de la reacció, no es va poder obtenir **7** de forma neta. La reacció era molt lenta i no

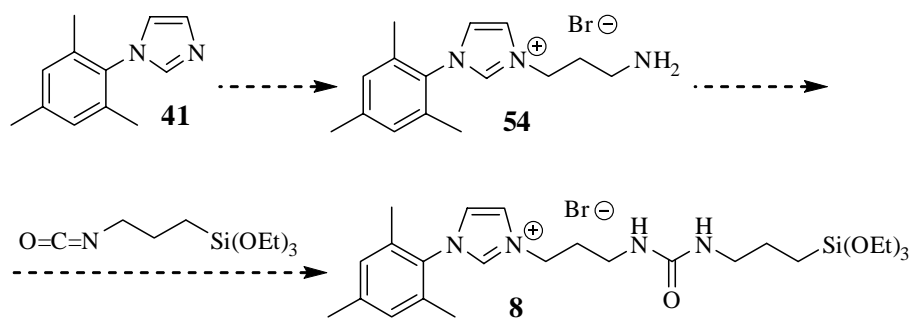
es va donar de forma completa. La separació de **7** del cru de reacció no fou possible i a més, després d'uns dies a elevades temperatures el 3-(trietoxisilil)propil isocianat és feia malbé.

Novament, es va invertir l'ordre de les etapes i es va assajar la reacció del 2-bromoetanol i del 8-bromooctanol amb 3-(trietoxisilil)propil isocianat, però no es varen obtenir els productes desitjats (Esquema 35). Això es deu segurament a la presència de traces d'aigua en aquests alcohols que afavoreix la hidròlisi i/o condensació dels grups trietoxisilil. Així doncs, si es volgués seguir aquesta ruta s'haurien d'anhidritzar bé els alcohols de partida.



Esquema 35. Intents de preparar els corresponents carbamats sililats a partir del 2-bromoetanol i el 8-bromooctanol.

Una altra alternativa assajada fou l'alquilació de l'1-mesitilimidazole amb 3-bromopropilamina i posterior reacció del 3-(trietoxisilil)propil isocianat amb l'amina **54** (Esquema 36). Com que la reacció d'isocianats amb amines és més ràpida que amb alcohols era probable que en aquest cas es pogués arribar a preparar la urea desitjada **8**.

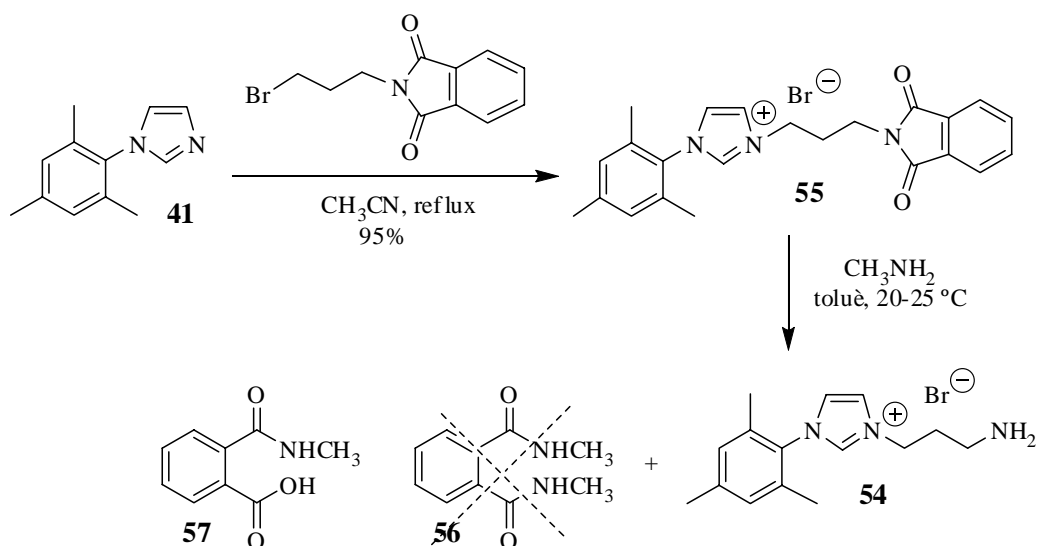


Esquema 36. Síntesi proposada per a la preparació de la urea sililada **8**

En un primer moment, es va utilitzar el bromhidrat de la 3-bromopropilamina com a agent alquilant, però no va ser possible arribar al 100% de conversió ni aïllar el producte. Així doncs, es va alquilar **41** amb *N*-(3-bromopropil)ftalimida i es va aïllar la sal d'imidazoli **55** amb un 95% de rendiment (Esquema 37). Per obtenir l'amina lliure es va assajar primer el mètode clàssic de desprotecció amb hidrazina, però el producte **55** es feia malbé en aquestes condicions. A la bibliografia,⁹⁵ es va trobar descrit un procediment en condicions més suaus,

⁹⁵ Wolfe, S.; Hasan, S. K. *Canadian Journal of Chemistry* **1970**, *48*, 3572.

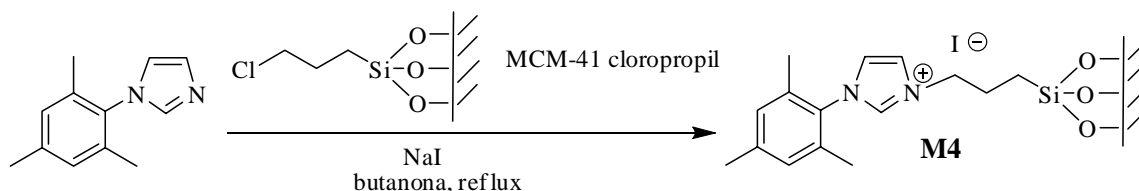
on s'utilitza metilamina en toluè a 20-25 °C per obtenir la diamida **56** a partir d'un derivat de la ftalimida. Es va intentar reproduir aquesta metodologia amb **55** i per $^1\text{H-RMN}$ es va determinar la formació de **54**, però no fou possible aïllar el producte pur ni per precipitació selectiva ni per cromatografia en gel de sílice. Les dades espectroscòpiques de l'altre producte de reacció estan d'acord amb l'estructura de l'àcid **57** i no amb la de la diamida esperada **56**, la qual cosa explica la major dificultat de separació dels productes finals.



Esquema 37. Preparació de la sal d'imidazoli **54**

Per tal d'evitar la formació de **57** es va repetir la reacció utilitzant una amina primària pura, la butilamina, ja que la metilamina és trobava en forma de solució aquosa al 35%. Evitant la presència d'aigua és va evitar la formació del producte anàleg a **57**, però la separació de **54** del subproducte continuava sent difícil i vam decidir canviar d'estratègia.

Com que no es van poder assolir les molècules sililades objectiu **6**, **7** i **8**, vàrem decidir alquilar l'1-mesitilimidazole amb un gel de sílice mesoestructurat de tipus MCM-41 funcionalitzat amb grups cloropropil, obtenint-se el material **M4** (Esquema **38**).



Esquema 38. Preparació de **M4**

La sílice MCM-41 funcionalitzada amb grups cloropropil havia estat preparada pel Dr. Xavier Elias al laboratori del Prof. Joël J. E. Moreau i el Dr. Michel Wong Chi Man, a l'ENSCM, *Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier*. Es va fer per síntesi directa,

per cogelificació de TEOS amb 3-cloropropiltriètoxissilà (9:1) en medi bàsic, en presència d'hexadeciltrimetilamoni com a tensioactiu. S'està col·laborant amb el Dr. Michel Wong Chi Man en aquesta línia de recerca, i part de la caracterització dels materials híbrids s'ha dut a terme a Montpellier. El grup francès té una gran experiència en la formació, caracterització i estructuració de materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de sílice.

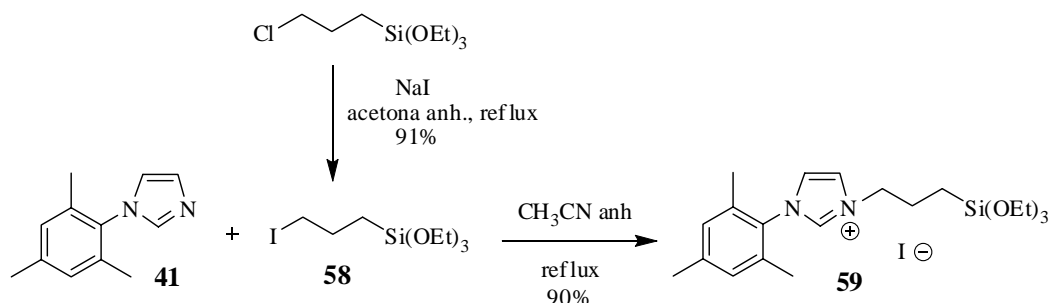
Amb l'anàlisi elemental de N i l'espectre de ^{13}C -RMN en estat sòlid podem confirmar la incorporació de l'anell d'imidazoli (Taula 9). Del BET podem concloure que **M4** té una elevada superfície específica, característica d'aquest tipus de sòlids mesoestructurats MCM-41, així com una porositat controlada i una distribució de porus estreta.

AE trobat	BET			^{13}C -RMN CP-MAS (ppm)	^{29}Si -RMN CP-MAS (ppm)
	S_{BET}	Volum de porus	Diàmetre de porus		
0.86 % N 0.307 mmol l·ligand/g sílice	710 m ² /g	0.507 cm ³ /g	24 Å	7.5, 16.4, 25.0, 29.4, 51.3, 64.2, 123.9, 130.5, 135.7	-109.7 (Q ⁴), -100.3 (Q ³), -65.2 (T ³)

Taula 9. Caracterització de **M4**

L'espectre de ^{29}Si -RMN CP-MAS de **M4** mostra tres senyals que corresponen a T³ (-65.2), Q³ (-100.3) i Q⁴ (-109.7).

Vàrem decidir preparar una sílice híbrida que contingüés la mateixa part orgànica que **M4**, però pel mètode sol-gel, a partir del corresponent monòmer monosililat en lloc de per ancoratge a una sílice ja formada, per tal de poder comparar els resultats d'ambdós materials com a catalitzadors en diferents tipus de reaccions. Així doncs, es va sintetitzar la sal d'imidazoli sililada **59** per reacció de l'1-mesitilimidazole, **41**, amb 3-iodopropiltriètoxissilà, **58** (Esquema 39).

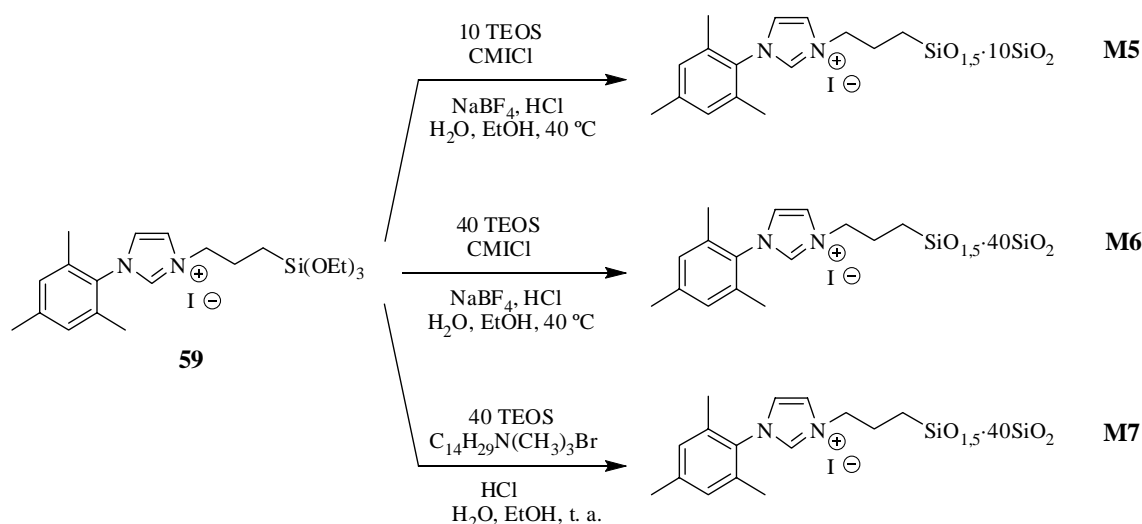


Esquema 39. Preparació del monòmer sililat **59**

Aquesta ruta és, sens dubte, la més breu i fàcil per obtenir una sal d'imidazoli monosililada. Inicialment, però, s'havia intentat preparar l'anàleg a **59** amb un grup

trimetoxisilil en lloc de trietoxisilil a partir de 3-cloropropiltrimetoxisilà i 1-mesitilimidazole en acetona anhidra, generant el 3-iodopropiltrimetoxisilà *in situ* amb NaI. El 3-cloropropiltrimetoxisilà, que s'hidrolitza més fàcilment que el 3-cloropropiltriètoxosilà, va resultar no ser estable en les condicions de reacció (reflux d'acetona), per això la ruta fou inicialment desestimada. Per una altra banda, creiem que hauria estat interessant obtenir els monòmers **6**, **7** i **8** per veure si la presència de diferents grups funcionals i la diferent llargada de l'espaiador pot variar l'activitat del catalitzador. A més, els monòmers **7** i **8** presenten la funcionalitat carbamat i urea respectivament, i tan l'un com l'altre poden formar ponts d'hidrogen intermoleculars, fet que resulta molt interessant des del punt de vista d'una possible estructuració de la corresponent sílice híbrida.

Amb el monòmer **59** s'han preparat tres materials per cogelificació amb diferents quantitats de TEOS (10 i 40 equivalents) i utilitzant diferents agents estructurants: clorur de 1-hexadecil-3-metilimidazoli (CMICl, *1-cetyl-3-methylimidazolium chloride*) o bromur de tetradeciltrimetilamoni (Esquema **40**).



Esquema 40. Preparació dels materials **M5**, **M6** i **M7**.

Les sals d'imidazoli amb cadenes alquíliques llargues no són els tensioactius catiónics clàssics emprats en la formació de materials, però s'han començat a utilitzar en els últims anys com a agents estructurants.⁹⁶

Els materials **M5** i **M6** han estat preparats en medi àcid, amb aigua i etanol com a dissolvents a 40 °C i amb tetrafluorborat sòdic^{96b} com a promotor de la hidròlisi i condensació dels alcoxisilans ([CMICl]₀ / [NaBF₄]₀ / [TEOS]₀ / [**59**]₀ / [H₂O]₀ / [HCl]₀ / [EtOH]₀ = 1.0 : 0.6 : 4.5 : 0.5 : 771 : 38 : 25 per **M5** i [CMICl]₀ / [NaBF₄]₀ / [TEOS]₀ / [**59**]₀ /

⁹⁶ a) Smarsly, B.; Kuang, D.; Antonietti, M. *Colloid. Polym. Sci.* **2004**, 282, 892. b) Okabe, A.; Fukushima, T.; Ariga, K.; Niki, M.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9013.

$[\text{H}_2\text{O}]_0 / [\text{HCl}]_0 / [\text{EtOH}]_0 = 1.0 : 0.5 : 3.8 : 0.09 : 643 : 32 : 21$ per **M6**). El material **M7** es va preparar també en medi àcid, amb aigua i etanol com a dissolvents a temperatura ambient i amb HCl com a promotor de la hidròlisi i condensació dels alcoxilsilans ($[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]_0 / [\text{TEOS}]_0 / [\mathbf{59}]_0 / [\text{H}_2\text{O}]_0 / [\text{HCl}]_0 / [\text{EtOH}]_0 = 1.0 : 8.4 : 0.2 : 1122 : 75 : 27$). L'anió BF_4^- és un millor promotor de la condensació hidrolítica d'alcoxilsilans en medi aquós si es compara amb l'anió F^- . El BF_4^- és menys hidrofílic que el F^- i es localitza d'una manera més selectiva a la superfície de la micel·la. Això li permet accelerar la condensació hidrolítica donant lloc a materials mesoestructurats amb un elevat grau de condensació.^{96b}

Els materials han estat caracteritzats per RMN de ^{29}Si i ^{13}C en estat sòlid, s'ha mesurat l'àrea superficial mitjançant la tècnica BET, s'ha enregistrat l'espectre d'IR i s'ha determinat la quantitat de N present als materials per anàlisi elemental. Tots tres presenten àrees superficials elevades i una distribució estreta de diàmetre de porus. L'anàlisi elemental i els espectres de RMN en estat sòlid permeten afirmar que el lligand orgànic forma part del material (Taula 10). Només s'ha enregistrat l'espectre de ^{13}C RMN en estat sòlid de **M5** (10.3, 17.7, 26.2, 41.2, 51.4, 127.0, 131.9, 135.8 ppm) ja que als altres dos casos la dilució del lligand orgànic al material és massa elevada.

	%N	mmol lligand/g	^{29}Si RMN CP-MAS	S_{BET} (m^2/g)	Diàmetre de porus (Å)	Volum de porus (cm^3/g)
M5	2.39	0.853	-66.2 (T ³), -100.3 (Q ³), -109.7 (Q ⁴)	477	33.7 ^a -36.5 ^b	0.381 ^b -0.388 ^a
M6	0.82	0.293	-66.3 (T ³), -100.5 (Q ³), -109.6 (Q ⁴)	506	27.2 ^a -31.2 ^b	0.308 ^b -0.364 ^a
M7	0.85	0.304	-66.2 (T ³), -90.6 (Q ²), -99.5 (Q ³), -106.9 (Q ⁴)	500	20.9 ^a -23.7 ^b	0.057 ^b -0.076 ^a

^a valor corresponent a la desorció

^b valor corresponent a l'adsorció

Taula 10. Caracterització dels materials **M5**, **M6** i **M7**.

El material **M5** presenta una isoterma d'adsorció de nitrogen de tipus IV, segons la classificació de la IUPAC. **M6** presenta el mateix tipus d'isoterma, però superposada a una isoterma de mesoporus més petits. El càlcul BJH (*Barrett, Joyner i Halenda*) de distribució de mida de porus de **M6** mostra una distribució bimodal centrada a 2.0 i 3.1 nm. En canvi, la isoterma d'adsorció de nitrogen del material **M7** és de tipus I, típica de materials microporosos (Figura 24). La superfície específica i l'interval de diàmetres de porus obtinguts per aquest material, **M7**, no són representatius del total de la mostra ja que l'aparell utilitzat en la determinació de la superfície específica està dissenyat per a la caracterització de sòlids mesoporosos.

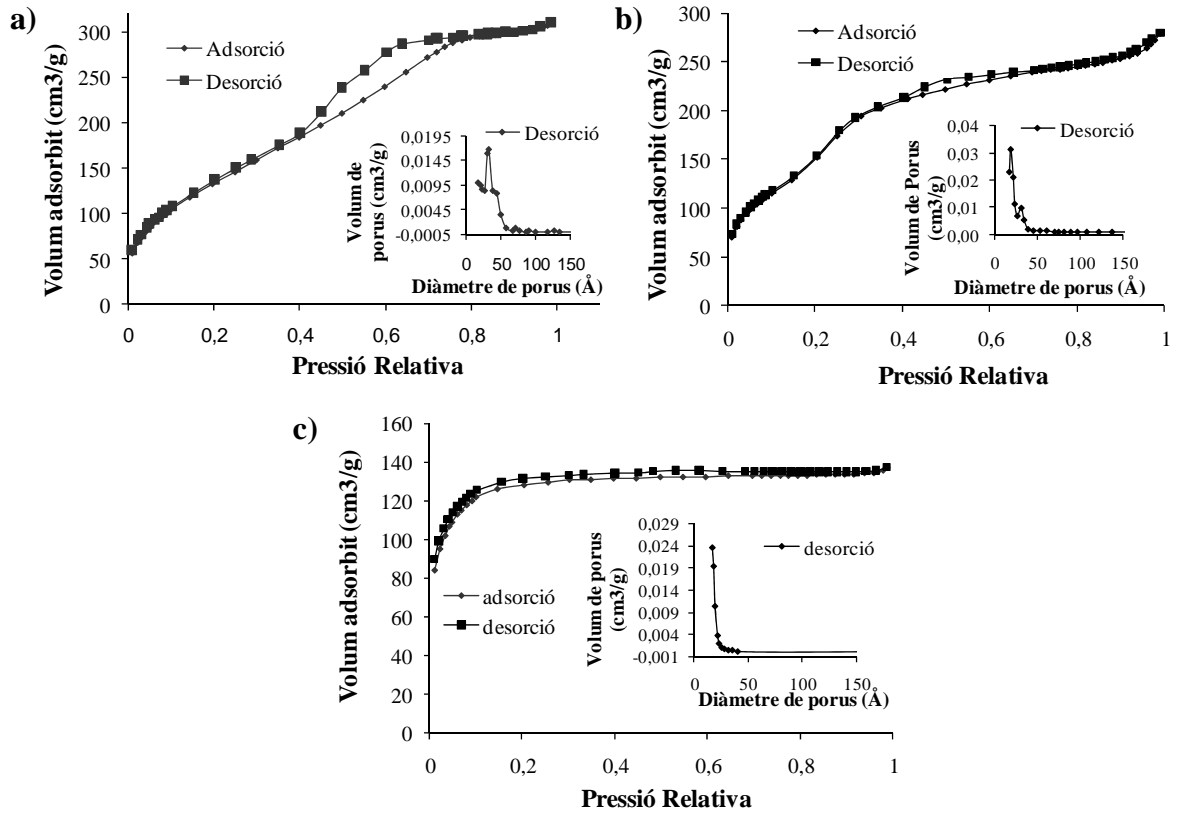


Figura 24. Isothermes d'adsorció de N₂ i distribució de mida de porus de a) M5, b) M6 i c) M7.

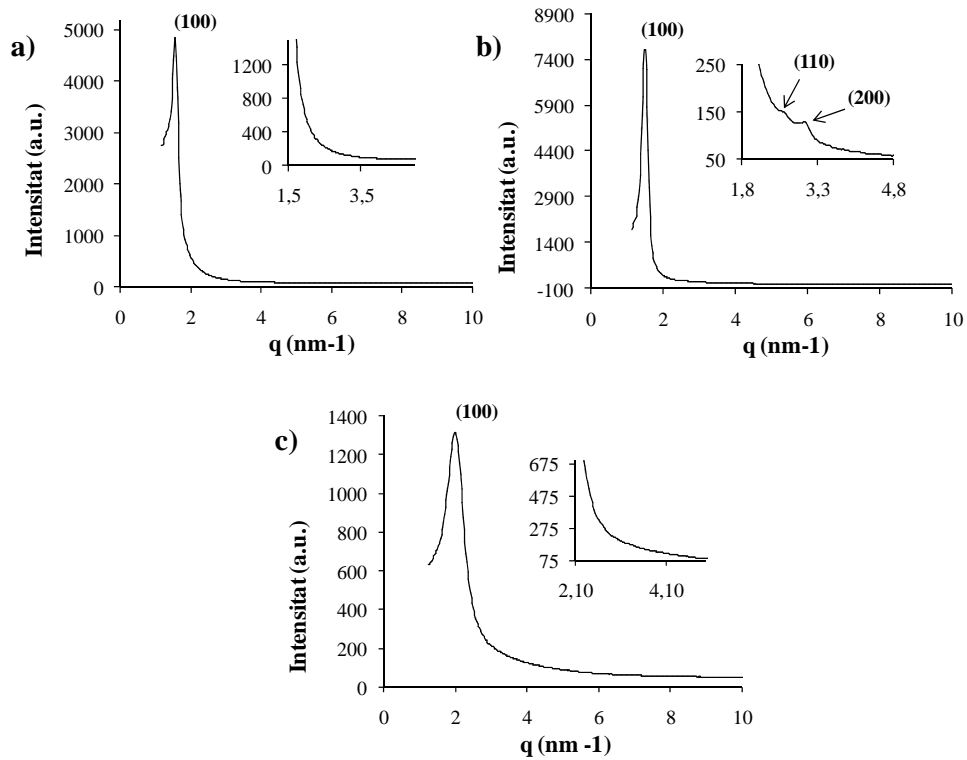
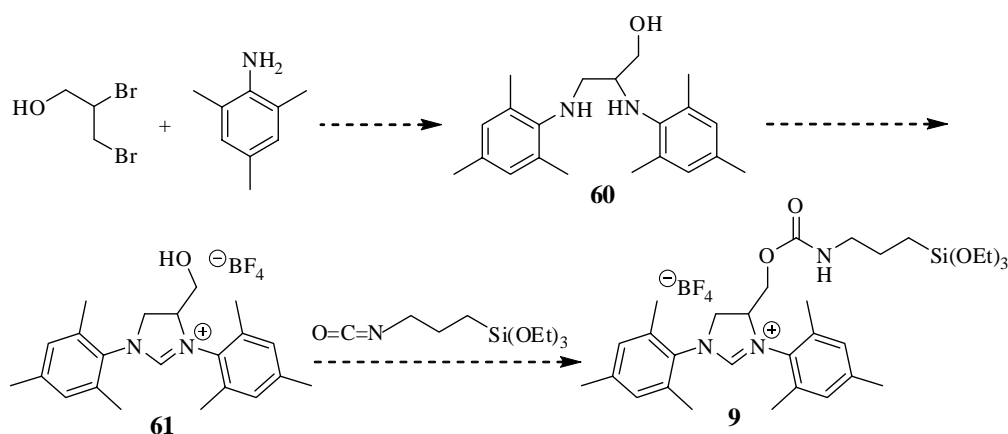


Figura 25. Difracció de raigs X de pols dels materials a) M5, b) M6 i c) M7.

Per estudiar l'efecte dels dos tensioactius utilitzats en l'estructuració dels materials cal comparar els perfils de la difracció de raigs X de pols (*p*-XRD, *powder X-Ray Diffraction*) (Figura 25). Tots tres materials mostren un elevat grau d'estructuració, però els millors resultats s'obtenen amb el tensioactiu catiònic de tipus imidazòlic. Els materials **M5** i **M6** presenten pics més estrets i a mesura que s'augmenta la relació TEOS:monòmer s'obtenen materials més ordenats. L'augment de la quantitat de matèria orgànica pot desafavorir la formació d'estructures mesoporoses periòdiques ja que les molècules orgàniques poden interaccionar amb el tensioactiu. La difracció de raigs X de pols de **M6** mostra una estructura hexagonal en 2D, *p6mm*, de tipus MCM-41 tal i com esperàvem^{96b} amb tres pics de difracció corresponents als espaiats reticulars d_{100} , d_{110} i d_{200} a 4.1, 2.5 i 2.1 nm respectivament. Aquestes distàncies interplanars demostren l'existència d'una fase mesoporosa hexagonal.

Pel cas dels materials derivats de sals de dihidroimidazoli, vam dissenyar la síntesi de dos lligands **9** i **10** (vegeu objectius). El primer d'ells, **9**, permet unir el lligand a la matriu inorgànica a través d'un dels carbonis de l'anell heterocíclic, no a través del N, la qual cosa permet mantenir en ambdós nitrògens el grup voluminós mesitil que és present als catalitzadors de metàtesi de Grubbs de segona generació.

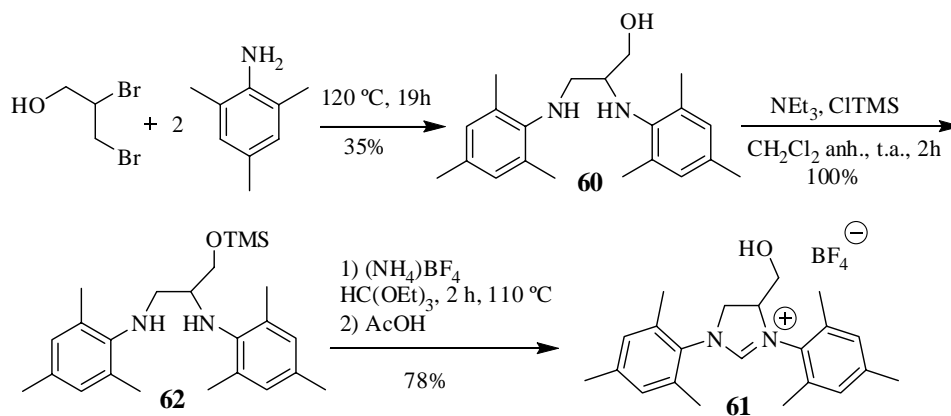
Per a l'obtenció del monòmer sililat **9** es va proposar la seqüència sintètica de l'esquema 41, que implica la preparació de l'alcohol **60**, el tractament amb ortoformiat de trietil per donar la sal de dihidroimidazoli **61** i posterior reacció de la funció alcohol amb el 3-(trietoxisilil)propil isocianat.



Esquema 41. Síntesi proposada per a la preparació de **9**.

El procediment per obtenir **61** està descrit a la bibliografia,⁹⁷ així que un cop obtinguda aquesta sal de dihidroimidazoli (Esquema 42) es va assajar el següent pas per tal d'obtenir el carbamat sililat **9**.

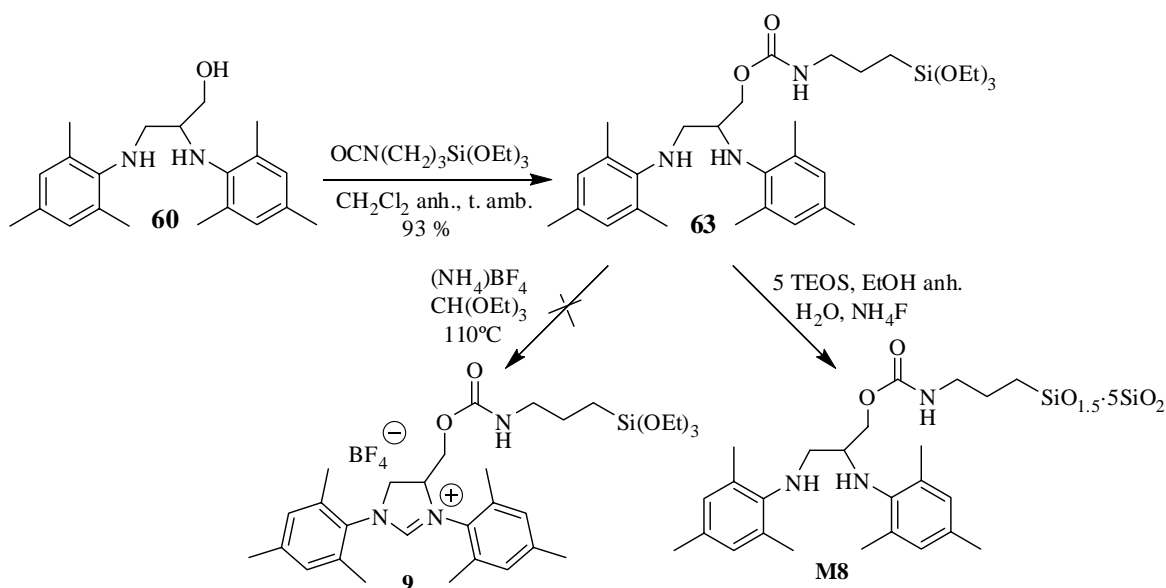
⁹⁷ Mayr, M.; Buchmeiser, M. R.; Wurst, K. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 712



Esquema 42. Preparació de la sal de dihidroimidazoli **61**.

Es va provar la reacció de l'alcohol **61** amb el 3-(trietoxisilil)propil isocianat en THF i en DMSO anhidres, però en cap dels dos casos es va poder obtenir la molècula objectiu **9**. Es recuperaven els productes de partida o es feia malbé l'isocianat en augmentar el temps de reacció.

Així doncs, vàrem decidir canviar l'ordre dels passos i es va fer reaccionar primer l'alcohol **60** amb el 3-(trietoxisilil)propil isocianat en diclorometà anhidre a temperatura ambient, obtenint el carbamat **63** amb un 93% de rendiment (Esquema **43**).



Esquema 43. Preparació del material **M8**

Hi havia la possibilitat de que l'isocianat reaccionés amb una de les amines, tot i que no ha de ser massa fàcil ja que són secundàries i aromàtiques i, a més, estan bastant impedides estèricament pels grups mesitil. En un primer moment es va sospitar que s'hauria pogut formar

64 o **65** (Figura 26) ja que a l'IR la banda del carbonil apareix a 1638 cm^{-1} , més propi d'una urea ($1690\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$)⁹⁸ que d'un carbamat ($1750\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$).⁹⁸

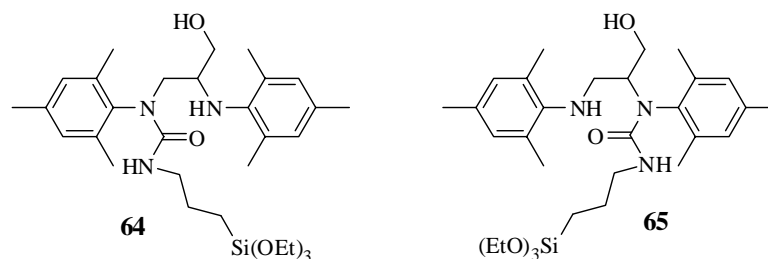


Figura 26. Possibles productes de la reacció dels grups amino de **60** amb el 3-(trietoxisilil)propil isocianat

Per determinar quin producte teníem vam fer un estudi de la molècula per ressonància magnètica nuclear. Es varen enregistrar els espectres de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, DEPT, COSY, HMQC i HMBC (veure annex: col·lecció d'espectres) arribant a la conclusió de què realment es tractava de **63** (Figura 27).

Protó	Carboni	^1H -RMN δ (ppm)	^{13}C -RMN δ (ppm)
1a 1b	1	2.95 (dd, 1H, CH_2O , $J=14.1\text{ Hz}$, $J=4.4\text{ Hz}$) 4.27-4.31 (m, 2H, NH i CH_2O)	50.3
2	2	3.03 (d ample aparent, 1H, CHNH , $J=11.4\text{ Hz}$)	57.8
3a 3b	3	3.54 (t, 1H, CH_2NH , $J=12.1\text{ Hz}$) 3.90 (dd, 1H, CH_2NH , $J=12.2\text{ Hz}$, $J=3.7\text{ Hz}$)	60.9
4	4	3.13 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$)	43.3
5	5	1.48 (m, 2H, SiCH_2CH_2)	24.0
6	6	0.48-0.51 (m, 2H, SiCH_2)	7.6
7	7	3.75 (q, 6H, OCH_2CH_3 , $J=7.0\text{ Hz}$)	58.6
8	8	1.18 (t, 9H, OCH_2CH_3 , $J=7.0\text{ Hz}$)	18.5
9 o 10	9 o 10	6.96 (s, 1H, H_{arom})	131.1
10 o 9	10 o 9	6.92 (s, 1H, H_{arom})	130.3
11	11	6.73 (s, 2H, H_{arom})	129.7
12	12	2.10-2.18 (m, 15H, CH_3) i 2.30 (s, 3H, CH_3)	18.1, 18.7, 18.8, 20.7 i 21.2
-	13	-	129.3, 130.7, 136.4, 136.6, 137.0, 138.6 i 142.6
a	-	4.27-4.31 (m, 2H, NH i CH_2O)	-
c	-	4.96 (dd, 1H, NH , $J=10.7\text{ Hz}$, $J=4.0\text{ Hz}$)	-
-	d	-	158.8

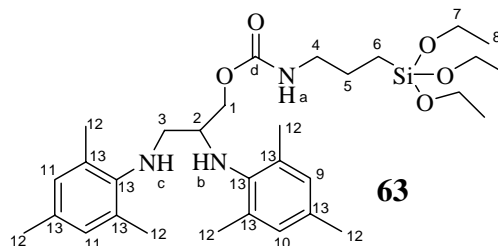


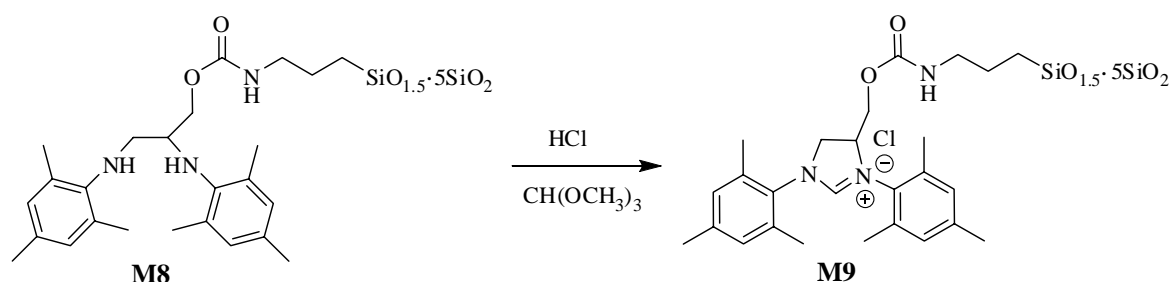
Figura 27. Assignació dels senyals dels espectres de ^1H -RMN i ^{13}C -RMN de **63**

⁹⁸ Pretsch, E.; Bühlmann P.; Affolter, C.; Herrera, A.; Martínez, R. *Determinación estructural de compuestos orgánicos*. Barcelona: Springer-Verlag Ibérica, 2001. 482 p. ISBN 84-07-00526-6.

Amb el DEPT trobem quin és el carboni 2, i amb l'HMQC el protó 2. Els protons 1a i 1b són diastereotòpics, igual que els 3a i 3b; amb el COSY i l'HMQC trobem quin és quin i a quin carboni estan units. A l'espectre COSY s'observa la correlació del protons 3a i 3b amb el protó d'una de les amines. D'aquesta manera la molècula **64** queda descartada com a producte de la reacció i es diferencien els dos metilens. A l'HMBC es veu l'acoblament a llarga distància dels protons 1 amb el carboni carbonílic d, cosa que no concorda amb l'estructura **65**. A més, en el cas de **65** el protó 2 hauria de sortir a camp més baix.

El carbamat **63** es va intentar ciclar, però tot i fer la reacció amb reactius d'alta qualitat i anhídres, **63** es feia malbé en les condicions emprades (Esquema **43**). Així que, l'única opció que quedava era preparar un material amb **63** i fer la reacció de ciclació en fase sòlida. Pel mètode sol-gel es va preparar el material híbrid orgànic-inorgànic **M8**, per cogelificació amb TEOS (relació monòmer:TEOS, 1:5) emprant fluorur amònic com a catalitzador (Esquema **43**).

Amb el material **M8** s'ha assajat la reacció de ciclació en fase sòlida amb HCl i ortoformiat de trimetil (Esquema **44**). La reacció s'ha dut a terme en un baló a 80 °C per **M9**, i en un reactor a pressió a 120 °C en el cas de **M9B**.



Esquema 44. Reacció de ciclació en fase sòlida per preparar **M9**.

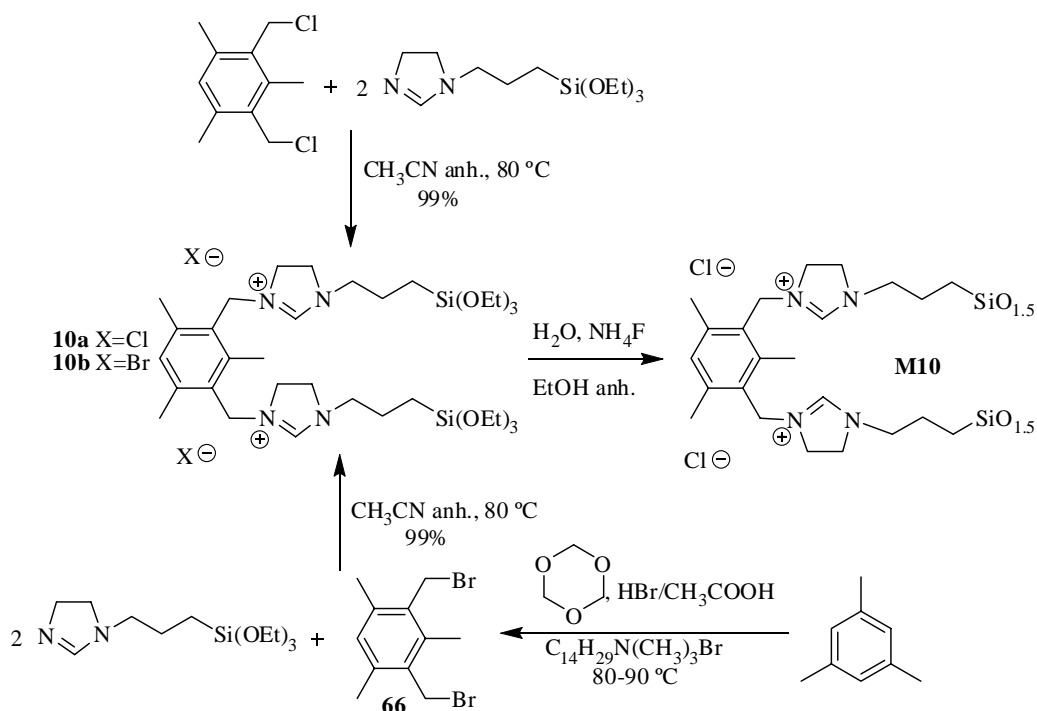
	%N	^{13}C RMN CP-MAS	S_{BET} (m^2/g)	Diàmetre de porus (Å)
M8	-	10.8, 19.1, 44.5, 50.8, 59.1, 130.3, 137.9, 160.1	96	70-160 Å
M9	-	11.4, 19.7, 50.8, 59.1, 130.9, 137.3, 159.5, 164.6	127	100-300 Å
M9B	3.63	9.9, 18.6, 50.9, 57.9, 129.9, 136.7, 158.7, 164.8	244	70-170 Å

Taula 11. Caracterització dels materials **M8** i **M9**

Les dades espectroscòpiques semblen indicar que la ciclació ha tingut lloc, com a mínim parcialment, ja que als espectres de RMN de ^{13}C en estat sòlid de **M9** i **M9B** hi apareix

un senyal nou (a 164.6 i 164.8 ppm respectivament) que correspon al carboni C2 de l'anell de dihidroimidazoli (Taula 11).

Per últim, el monòmer bisililat **10** s'hauria de poder obtenir de manera senzilla i ens permetria preparar un material híbrid orgànic-inorgànic sense haver d'afegir TEOS (policondensació). La reacció de 2,4-bis(clorometil)mesitilè amb dos equivalents de 3-(2-imidazolin-1-il)propiltriètoxissilà (ambdós són comercials) en CH_3CN anhidre a 80°C va donar quantitativament el diclorur **10a** (Esquema 45). Aquest compost era molt higroscòpic, la qual cosa ens va portar a preparar de forma anàloga el dibromur **10b**, partint de 2,4-bis(bromometil)mesitilè **66**. Aquest derivat dibromat **66** s'obté⁹⁹ a partir de 1,3,5-trioxà i mesitilè, per tractament amb una solució de $\text{HBr}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 33 % a $80\text{-}90^\circ\text{C}$ en presència de bromur de tetradeciltrimetilamoni com a catalitzador de transferència de fase. Però la sal de dihidroimidazoli **10b** va resultar ser també molt higroscòpica (Esquema 45), no aportant cap avantatge respecte a **10a**. Així doncs, es va preparar la sílice híbrida **M10** a partir de **10a** pel mètode sol-gel, amb fluorur amònic com a catalitzador i etanol com a dissolvent (Esquema 45).

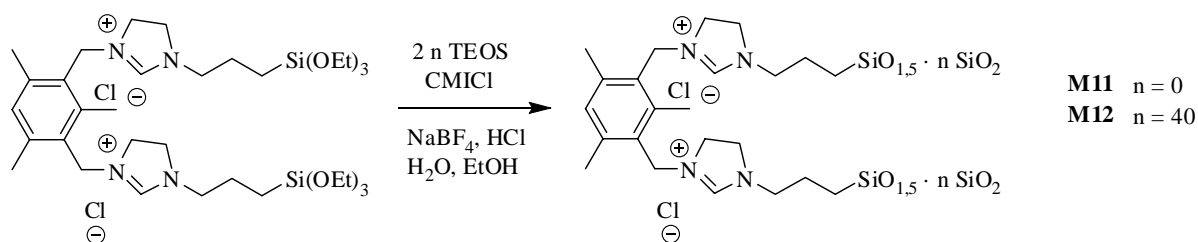


Esquema 45. Preparació dels monòmers bisililats **10a-b** i del material **M10**.

Amb el monòmer **10a** s'han preparat dos materials més, **M11** i **M12**, seguint el protocol ja esmentat en la síntesi de **M5** i **M6**, és a dir en medi àcid, en presència de

⁹⁹ 42.- Mitchell, R. H.; Iyer, V. S. *Synlett* **1989**, 55.

tetrafluoroborat sòdic com a promotor de la condensació hidrolítica dels alcoxilisilans i amb CMICl com a agent estructurant (Esquema 46). Els materials **M10** i **M11** s'han preparat sense TEOS, ja que pel cas dels monòmers bisililats les reaccions d'hidròlisi i policondensació es poden produir sense haver d'afegir un tetraalcoxililà. En canvi, en **M12** la part orgànica està molt diluïda en la matriu inorgànica (**10a**/TEOS 1:80) per tal d'obtenir un material amb una major superfície específica.



Esquema 46. Preparació dels materials **M11** i **M12**.

El material **M10**, que ha estat preparat pel procés sol-gel, és un sòlid amb una àrea superficial molt baixa (Taula 12). **M11** i **M12** s'han sintetitzat utilitzant un agent estructurant, clorur de 1-cetil-3-metilimidazoli, per tal d'aconseguir materials estructurats amb àrees superfícials elevades ($[\text{CMICl}]_0 / [\text{NaBF}_4]_0 / [\mathbf{10a}]_0 / [\text{H}_2\text{O}]_0 / [\text{HCl}]_0 / [\text{EtOH}]_0 = 1.0 : 0.5 : 0.8 : 630 : 31 : 20$ per **M11** i $[\text{CMICl}]_0 / [\text{NaBF}_4]_0 / [\text{TEOS}]_0 / [\mathbf{10a}]_0 / [\text{H}_2\text{O}]_0 / [\text{HCl}]_0 / [\text{EtOH}]_0 = 1.0 : 0.5 : 3.7 : 0.05 : 641 : 32 : 20$ per **M12**). Sense TEOS s'aconsegueix un material, **M11**, amb una àrea superficial pràcticament nul·la tot i utilitzar un agent estructurant (taula 12). Això es podria explicar per la gran quantitat de matèria orgànica, que pot interaccionar amb el tensioactiu i dificultar la formació de les micel·les, o pel fet que va caldre afegir base per promoure la condensació del monòmer, que no es va produir en medi àcid (veure descripció experimental). L'addició de la base podria trencar l'organització del tensioactiu. En canvi, quan s'utilitzen 40 equivalents de TEOS per cada àtom de silici del monòmer, és a dir, 80 equivalents de TEOS per molècula de **10a**, s'obté un material mesoporós amb una àrea superficial elevada ($266 \text{ m}^2/\text{g}$), però bastant més petita que la dels materials **M5**, **M6** i **M7** (477 , 506 i $500 \text{ m}^2/\text{g}$), tot i haver utilitzat les mateixes condicions de reacció. Cal tenir en compte que en sílices híbrides, propietats tals com la morfologia, la superfície específica, la porositat i la organització depenen de la part orgànica del monòmer emprat i també, per a cada precursor monomèric, de les condicions de síntesi (concentració del precursor, naturalesa i concentració del catalitzador, temperatura, dissolvent, temps d'envelliment, tipus i concentració de tensioactiu utilitzat, ...).

	%N	²⁹ Si RMN CP-MAS	¹³ C RMN CP-MAS	S _{BET} (m ² /g)	Diàmetre de porus (Å)	Volum de porus (cm ³ /g)
M10	8.95	-57.3 (T ²), -67.2 (T ³)	19.5, 48.8, 128.9, 139.4, 156.9	<1	-	-
M11	10.41	-57.3 (T ²), -65.6 (T ³)	-	2	-	-
M12	1.16	-61.5 (T ³), -95.9 (Q ³), -105.3 (Q ⁴)	-	266	41.9 ^a -42.9 ^b	0.253 ^a -0.262 ^b

^a valor corresponent a la desorció

^b valor corresponent a l'adsorció

Taula 12. Caracterització dels materials **M10**, **M11** i **M12**.

M10 i **M11** són materials amorfs, en canvi, la difracció de raigs X de pols de **M12** ens permet determinar que la seva estructura és de tipus *worm-like*, amb canals no paral·lels i ondulats que s'entrelliguen els uns amb els altres (Figura 28)

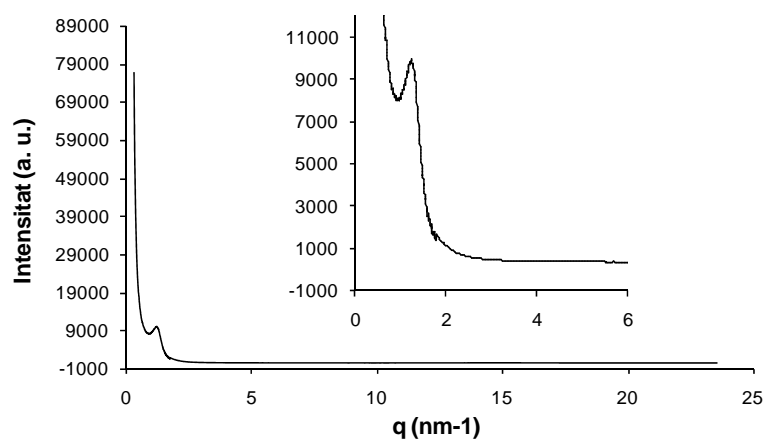


Figura 28. Difracció de raigs X de pols de **M12**.

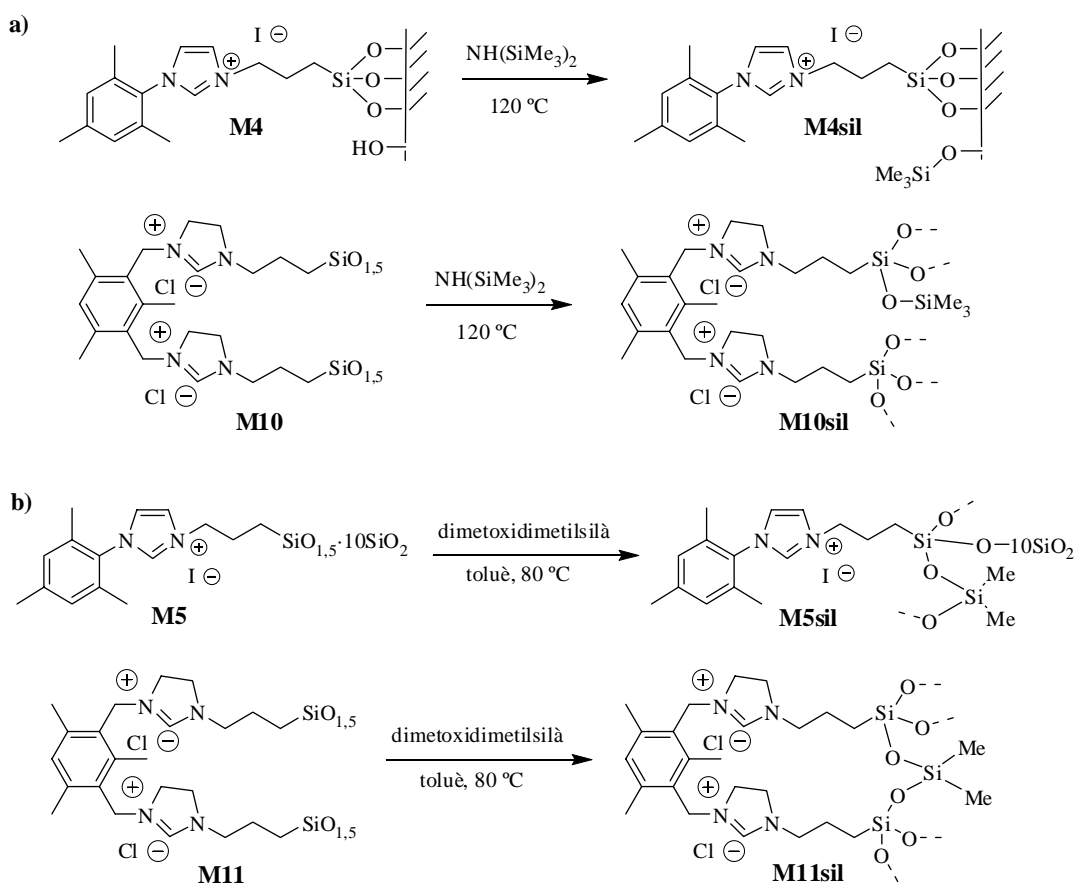
3.2.2. Aplicacions dels materials M4-M12 en catàlisi.

3.2.2.1. En reaccions de metàtesi.

3.2.2.1.1. Sililació de la superfície dels materials M4, M5, M10 i M11.

Per tal de preparar catalitzadors de tipus Hoveyda-Grubbs de segona generació, immobilitzats en un suport sòlid de manera permanent vàrem decidir, en primer lloc, sililar la superfície d'alguns dels nostres materials amb la intenció d'evitar que els grups silanol superficials ens consumeixin la base, necessària per a la generació del carbè *N*-heterocíclic suportat. Així doncs, vàrem tractar els materials **M4** i **M10** amb 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazà i els materials **M5** i **M11** amb dimetoxidimetilsilà (Esquema 47). Es pot comprovar la sililació dels materials amb l'espectre d'infraroig i de RMN de ¹³C i ²⁹Si en estat sòlid. A l'espectre d'infraroig s'observa una disminució de la intensitat de la banda ampla al voltant de 3400 cm⁻¹

característica dels grups silanol i poden aparèixer noves bandes entre 700 i 900 cm^{-1} corresponents als enllaços Si-Me. A l'espectre de RMN de ^{29}Si en estat sòlid disminueix la intensitat dels senyals Q^3 i apareixen nous senyals aproximadament a -10 ppm, en el cas dels materials **M5sil** i **M11sil**, que corresponen als grups SiMe_2 (Figura 29). A l'espectre de RMN de ^{13}C en estat sòlid també apareixen nous senyals corresponents als carbonis units a silici entre 0 i -1 ppm.



Esquema 47. Sililació dels materials **M4**, **M5**, **M10** i **M11**.

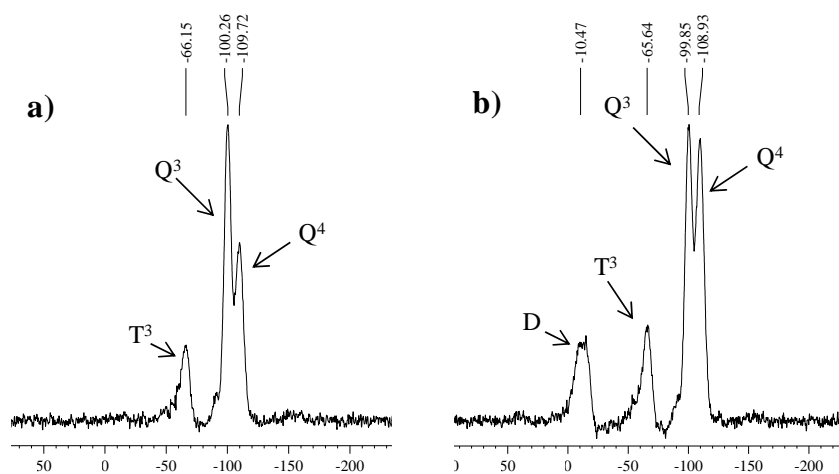
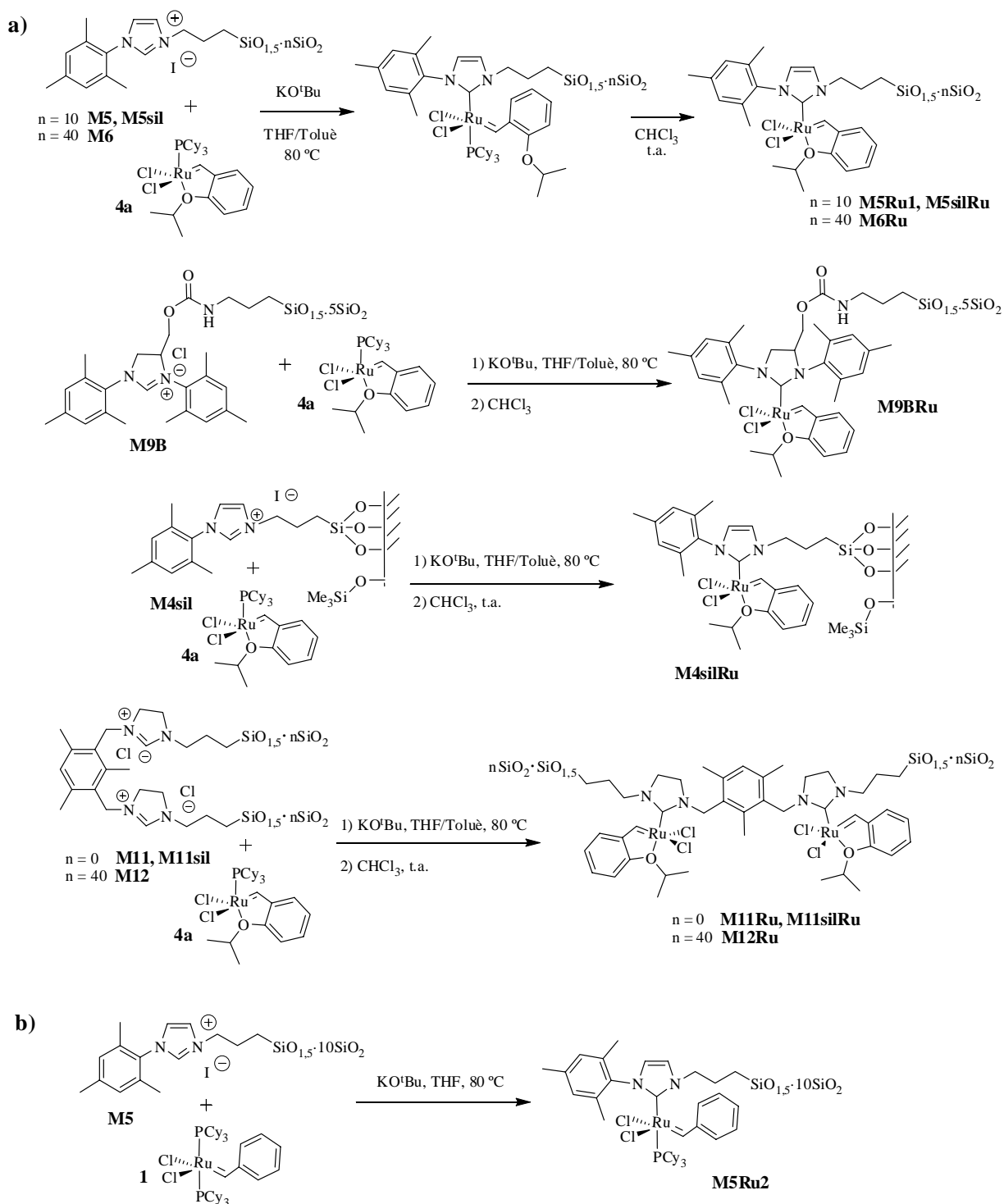


Figura 29. Espectre de RMN de ^{29}Si CP-MAS en estat sòlid. a) material **M5** b) material **M5sil**

3.2.2.1.2. Preparació dels catalitzadors de metàtesi suportats.

Tant amb els materials sililats com amb els no sililats es varen preparar catalitzadors de metàtesi permanentment immobilitzats de tipus Hoveyda-Grubbs de segona generació o de Grubbs de segona generació (Esquema 48).



Esquema 48. Preparació dels catalitzadors de metàtesi de **a)** Hoveyda-Grubbs de segona generació i **b)** Grubbs de segona generació.

Per a la preparació d'aquests catalitzadors es va seguir un protocol descrit a la literatura per catalitzadors homogenis.¹⁰⁰ En primer lloc, es va generar el carbè a partir dels materials derivats de sals d'imidazoli, o de dihidroimidazoli, i el catalitzador de Hoveyda-Grubbs de primera generació, **4a**, amb KO^tBu en THF/toluè a 80 °C. El carbè desplaça el lligand isopropoxi en aquestes condicions. Si s'agita el material obtingut en CHCl₃ a temperatura ambient s'aconsegueix desplaçar el lligand fosfina i s'obté el catalitzador desitjat. A l'esquema **48** podem veure els catalitzadors preparats seguint aquesta metodologia. També s'ha preparat un catalitzador de metàtesi a partir del material **M5** i el catalitzador de Grubbs de primera generació, **1**, amb KO^tBu com a base en THF.

La quantitat de ruteni present als materials va ser determinada per mitjà de l'anàlisi elemental per ICP i els valors obtinguts són els que queden recollits a la taula **13**.

Catalitzador	% Ru	mmol Ru/g material
M5Ru1	2.75	0.272
M5silRu	1.47	0.145
M6Ru	0.564	0.056
M9BRu	1.33	0.132
M4silRu	1.00	0.099
M11Ru	3.50	0.346
M11silRu	3.56	0.352
M12Ru	0.977	0.097
M5Ru2	3.16	0.313

Taula 13. Quantitat de Ru als diferents catalitzadors preparats.

3.2.2.1.3. Síntesi dels substrats per a les reaccions de metàtesi.

Es van sintetitzar diversos substrats per tal d'assajar la capacitat catalítica i reciclatge d'aquests catalitzadors en reaccions de RCM, tres d'ells per a la metàtesi intramolecular de diens (**67**, **68** i **69**, figura **30**) i un per a la metàtesi intramolecular d'enins (**70**, figura **30**).

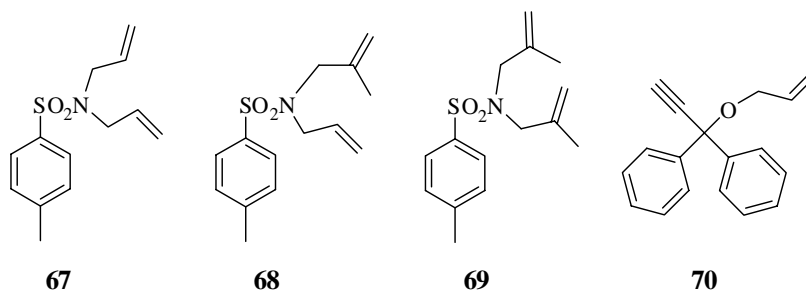
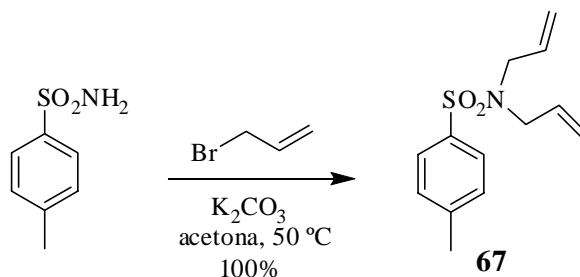


Figura 30. Substrats per a les reaccions de metàtesi.

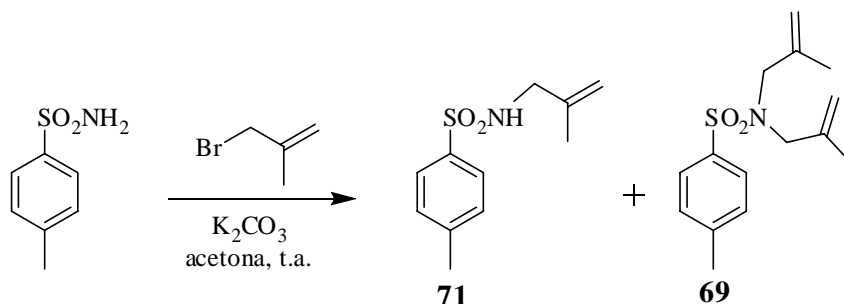
¹⁰⁰ Gessler, S.; Randl, S.; Blechert, S. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973.

El producte **67** es va obtenir quantitativament a partir de la 4-toluensulfonamida per tractament amb un excés de bromur d'al·lil en acetonitril a 50 °C, en presència de K₂CO₃ com a base (Esquema 49). A partir de **67** s'obté una olefina disubstituída per RCM.



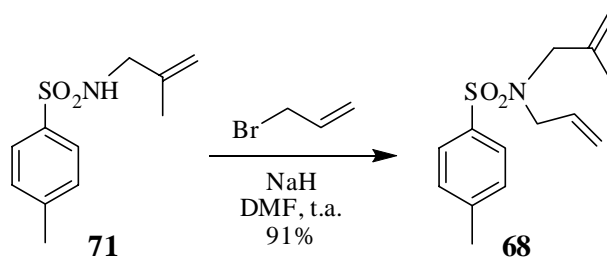
Esquema 49. Preparació de **67**.

La reacció de la 4-toluensulfonamida amb un equivalent de 3-bromo-2-metilpropè, en presència de K₂CO₃ com a base i en el si d'acetona a temperatura ambient, va donar una barreja de **69**, **71** i la sulfonamida de partida, que es varen separar per cromatografia en columna (Esquema 50). D'aquesta manera es va obtenir el producte de dial·lilació **69** (28% rendiment respecte la sulfonamida) i el producte de monoal·lilació **71** (36% rendiment respecte la sulfonamida). A partir de **69** s'obté una olefina tetrasubstituída per RCM.



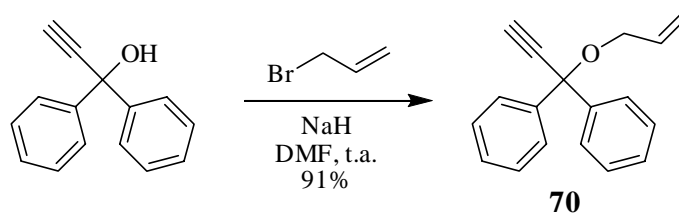
Esquema 50. Preparació de **69** i **71**.

El tractament del producte de monoal·lilació **71** amb un excés de bromur d'al·lil en DMF a temperatura ambient, utilitzant NaH com a base (Esquema 51) va donar **68** amb un 91% de rendiment. A partir de **68** s'obté una olefina trisubstituída per RCM.



Esquema 51. Preparació de **68**.

L'ení **70** es va preparar, amb un 91% de rendiment, per reacció de l'1,1-difenil-2-propin-1-ol amb bromur d'al·lil, utilitzant NaH com a base en DMF a temperatura ambient (Esquema 52).

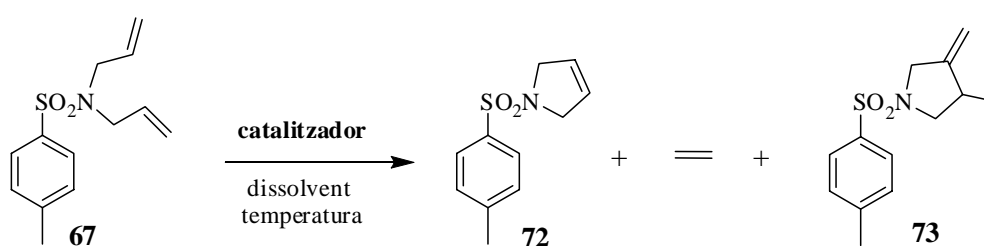


Esquema 52. Preparació de **70**.

3.2.2.1.4. Assaig dels catalitzadors preparats en la RCM de diens i d'enins.

3.2.2.1.4.1. Metàtesi intramolecular de la *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **67**.

En primer lloc, vàrem assajar la reacció de RCM del producte **67** amb el catalitzador **M5silRu** (3.5% molar de Ru, [67] = 0.05 M, CH₂Cl₂ anhidre, temperatura ambient, atmosfera d'argó). Després de 24 h a temperatura ambient es va observar una conversió molt baixa per CG, per la qual cosa es va escalfar a reflux. Després de 24 h a reflux de diclorometà el producte de partida continuava essent el majoritari (control per CG). Es va canviar el dissolvent per toluè i es va escalfar la mescla de reacció a 100 °C durant 24 h més, obtenint dos productes que es van identificar per RMN i CG-EM com **72** (24% conversió per RMN) i **73** (31% conversió per RMN) (Esquema 53).



Esquema 53. Obtenció dels productes **72** i **73** a partir de **67**.

S'ha descrit a la bibliografia l'obtenció de productes de cicloisomerització com **73** a partir de diferents complexos de Ru.¹⁰¹ Es creu que la formació dels productes de cicloisomerització està catalitzada per un producte de descomposició del catalitzador de metàtesi,^{101b} com poden ser els hidrurs de Ru, que es poden formar durant la preparació d'aquests catalitzadors o es poden obtenir com a resultat de la descomposició dels

¹⁰¹ a) Schmidt, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4996. b) Schmidt, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1865. c) Sauvage, X.; Borguet, Y.; Noels, A. F.; Delaude, L.; Demonceau, A. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 255. d) Lo, C.; Cariou, R.; Fischmeister, C.; Dixneuf, P. H. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 546.

catalitzadors de metàtesi durant la catàlisi. És conegut que l'ús d'alcohols, com el MeOH, en presència d'una base dona lloc a la formació d'hidrurs de ruteni a partir de catalitzadors de Grubbs,¹⁰² però en el nostre cas no hem utilitzat alcohols ni en la preparació dels materials ni en les reaccions de metàtesi.

En aquest punt vam decidir estudiar la capacitat catalítica i la selectivitat dels altres materials per la mateixa reacció. Els resultats estan resumits a la taula 14.

cicle	M5Ru1 ^a		M5Ru1 ^b		M5Ru2 ^a		M6Ru ^c		M6Ru ^d		M12Ru ^e		M12Ru ^d	
	72 ^f	73 ^f	72 ^f	73 ^f	72 ^f	73 ^f	72 ^f	73 ^f	72 ^f	73 ^f	72 ^f	73 ^f	72 ^f	73 ^f
1	70	8	60	-	8	66	23	-	31	13	33	-	38	6
2	5	2			2	10							3	-

^a 3.5 % molar Ru, [67] = 0.05 M, CH₂Cl₂ anhidre, reflux, 24 hores.

^b 7 % molar Ru, [67] = 0.05 M, toluè anhidre, 80 °C, 24 hores.

^c 3.5% molar Ru, [67] = 0.05 M, toluè anhidre, 80 °C, 3 dies.

^d 7% molar Ru, [67] = 0.05 M, dicloroetà anhidre, 80 °C, 24 hores.

^e 3.5% molar Ru, [67] = 0.05 M, toluè anhidre, 80 °C, 48 hores.

^f % conversió per RMN.

Taula 14. Resultats dels catalitzadors **M5Ru1**, **M5Ru2**, **M6Ru** i **M12Ru** en la reacció de RCM del diè **67**.

Quan es va assajar la reacció de RCM de **67** amb els catalitzadors **M5Ru1** i **M5Ru2** en diclorometà a reflux es va observar novament la formació de dos productes, **72** i **73** (Esquema **53**, taula 14). Amb el material **M5Ru2** el producte majoritari va ser **73**. En canvi, quan es va utilitzar **M5Ru1** el producte majoritari fou 1-(4-toluensulfonil)-2,5-dihidro-1*H*-pirrole, **72**. En cap dels dos casos es va arribar a una conversió completa, així que vàrem canviar de dissolvent per tal de poder augmentar la temperatura de reacció i vam augmentar també la quantitat de Ru utilitzada. La reacció en toluè a 80 °C amb un 7% molar de Ru (**M5Ru1**) va donar un únic producte, **72**, amb un 60 % de conversió per RMN. Quan es va reutilitzar el catalitzador, no es va detectar la formació de producte final.

Vam continuar estudiant la capacitat catalítica dels altres complexos de Ru immobilitzats per veure si el canvi de substituents de l'anell imidazòlic, el canvi per un anell de dihidroimidazoli o la diferent dilució del lligand orgànic al material ens permetia millorar els resultats obtinguts.

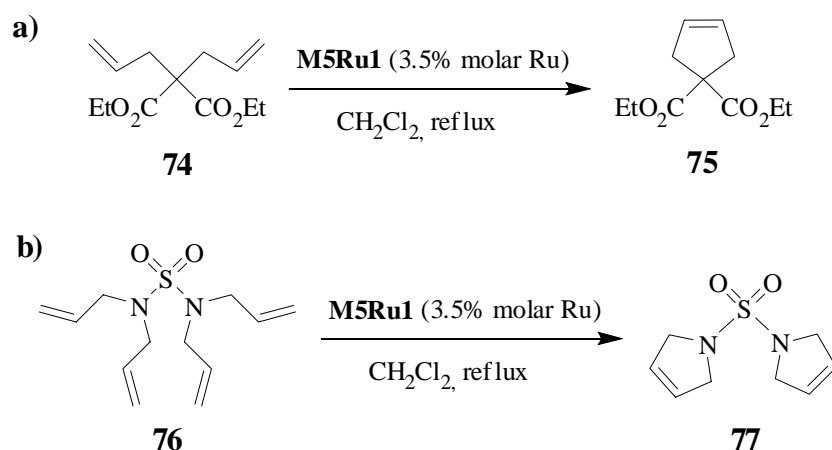
¹⁰² Dinger, M. B.; Mol, J. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2827.

Amb els materials **M6Ru** i **M12Ru** es va assajar la reacció de RCM de **67** amb diferents dissolvents (dicloroetà i toluè) i diferents quantitats de Ru (3.5 o 7% molar). Els resultats queden recollits a la taula **14** i no van millorar els obtinguts amb el material **M5Ru1**. Quan la reacció de RCM del diè **67** es dugué a terme amb els catalitzadors **M11Ru** i **M11silRu**, es va recuperar el producte de partida intacte després de 24 hores a reflux de diclorometà seguides de 24 hores a 80 °C en toluè (3.5 % molar Ru, [**67**] = 0.05 M) (resultats no inclosos a taula **14**). Tampoc varen mostrar bona activitat en aquesta reacció els materials **M4silRu** i **M9BRu**, ja que després de 24 hores pràcticament no s'observa producte final per CG (3.5% molar Ru, [**67**] = 0.05 M, CH₂Cl₂ anhidre, reflux) (resultats no inclosos en taula **14**).

3.2.2.1.4.2. Metàtesi intramolecular amb altres diens.

Com que els nostres catalitzadors no foren prou actius i reciclables en la reacció de RCM del diè **67**, que condueix a una olefina disubstituída, **72**, no vam continuar l'estudi amb els diens **68** i **69**, que haurien de donar olefines tri- i tetrasubstituídes, respectivament. Tot i així, vam provar la reacció de RCM dels diens **74** i **76** amb el catalitzadors **M5Ru1** que és el que ens va donar millors resultats amb el producte **67** (Esquema **54**).

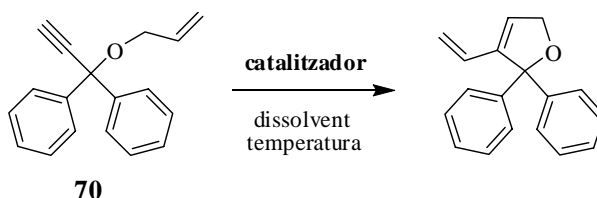
El 2,2-dial·lilmalonat de dietil, **74**, és un producte comercial i el producte **76**, va ser preparat per Guadalupe Borja. En el primer cas, RCM de **74**, es va determinar un 6% de conversió per RMN després de 24 hores a reflux de diclorometà. En el segon cas, reacció de RCM de **76**, pràcticament es recupera íntegrament el producte de partida després de 24 hores a reflux de diclorometà.



Esquema 54. Assaig del catalitzador **M5Ru1** en les reaccions de RCM dels productes **74** i **76**.

3.2.2.1.4.3. Metàtesi intramolecular de l'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, 70.

De l'assaig de reacció de RCM de l'ení **70** amb **M5silRu** es va recuperar el producte de partida pràcticament intacte després de 24 hores a reflux de CH₂Cl₂ i de 48 hores més a 100 °C en toluè (3.5 % molar Ru, [70] = 0.05 M).



Esquema 55. Assaig dels catalitzadors en la RCM del producte **70**.

Tampoc es va produir la reacció de RCM de **70** quan es van utilitzar els catalitzadors **M11Ru** i **M11silRu** (7 % molar Ru, [70] = 0.05 M, dicloroetà anhidre, 80 °C, 2 dies) i **M12Ru** (7% molar de Ru, [70] = 0.05 M, dicloroetà anhidre, 80 °C, 3 dies).

Segons es desprèn de la taula **14**, l'ús de dissolvents clorats sembla afavorir la reacció lateral de cicloisomerització i es preferible emprar tolué. També s'observa que el material **M5Ru2**, preparat a partir del catalitzador de Grubbs de primera generació **1**, dóna pitjors resultats (més percentatge de cicloisomerització), en condicions semblants, que **M5Ru1**, preparat a partir de **4a**.

Ja preveiem que les reaccions serien més lentes amb els nostres catalitzadors, immobilitzats de manera permanent a través de l'anell imidazòlic, que amb els preparats pel Dr. Xavier Elias, que eren catalitzadors de tipus *boomerang*, immobilitzats a través del lligand Hoveyda. Tanmateix, esperàvem millors conversions, com a mínim amb els diens **67** i **74**, i que el catalitzador es podria reciclar. Una de les causes de la baixa activitat podria ser la metodologia utilitzada per a la preparació dels catalitzadors. Es possible que la quantitat de base utilitzada per generar el carbè fos insuficient o hagués estat consumida pels hidroxils superficials dels materials o per les traces d'aigua presents als materials híbrids (tot i que aquests es van escalfar a 80 °C durant dues hores al buit abans de preparar els catalitzadors). De totes maneres, utilitzar un excés de base no ens semblava adient, ja que podria conduir a la formació de complexos de Ru amb grups -O^tBu coordinats al metall i aquestes espècies són molt menys actives en la RCM d'olefines.¹⁰³ Per tal de millorar els resultats caldria assajar un canvi de metodologia per a la preparació dels catalitzadors, és a dir, sintetitzar primer els

¹⁰³ Sanford, M. S.; Henling, L. M.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3451.

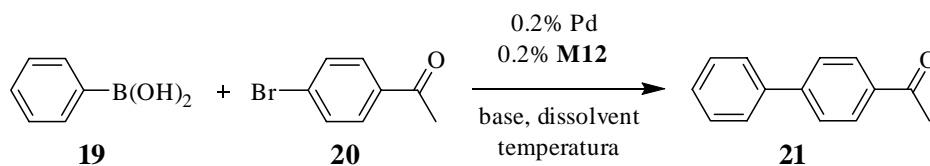
corresponents complexos de Ru funcionalitzats amb un o més grups trietoxisilil i després preparar els materials. Per tal de minimitzar la formació de productes de cicloisomerització com **73** es podria utilitzar un alquí terminal com a cocatalitzador, tal i com s'ha fet amb complexos arènics de Ru.^{101c,d}

3.2.2.2. En reaccions catalitzades per Pd.

3.2.2.2.1. Reaccions de Suzuki-Miyaura.

Tal i com s'ha explicat a la introducció, els carbens *N*-heterocíclics (NHC) derivats de sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli permeten preparar sistemes catalítics de Pd versàtils, estables i eficients per reaccions de formació d'enllaços C-C. Tot i que hi ha diversos complexos de Pd descrits a la literatura, en molts casos es formen *in situ* a partir de la sal d'imidazoli corresponent i una font de pal·ladi. Hi ha alguns exemples d'immobilització de complexos de Pd-NHC a matrius inorgàniques basades en silici amb aplicació en catàlisi en reaccions de Suzuki, Heck i Sonogashira.¹⁰⁴ En el nostre cas hem preparat materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli que utilitzarem per formar *in situ* el complex a partir d'una sal de Pd(II).

Vàrem triar el material **M12** per optimitzar les condicions de reacció. Vam començar amb la reacció de la 4-bromoacetofenona, **20**, amb l'àcid fenilborònic, **19**, (Esquema 56) i vàrem provar les condicions de reacció utilitzades generalment per altres autors en el cas de formació del complex Pd-NHC *in situ* durant la catàlisi (condicions A, taula 15), i les que ens havien donat millors resultats amb els materials **M1-M3**, derivats del complex de Pd bipiridínic (condicions B, taula 15).



Esquema 56. Acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **19**, i 4-bromoacetofenona, **20**, amb el material **M12** i Pd(OAc)₂.

¹⁰⁴ a) Gürbüz, N.; Ozdemir, I.; Çetinkaya, B.; Seçkin, T. *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*, 776. b) Karimi, B.; Enders, D. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1237. c) Aksin, O.; Türkmen, H.; Artok, L.; Çetinkaya, B.; Ni, C.; Büyükgüngör, O.; Ozkal, E. *J. Organometal. Chem.* **2006**, *691*, 3027. d) Tandukar, S.; Sen, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *268*, 112. e) Polshettiwar, V.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5363. f) Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768.

Les condicions de reacció B (0.2% molar de Pd, 0.2% molar **M12**, [ArX]=0.5M, PhB(OH)₂ (1.5 equiv.), K₂CO₃ (2 equiv.), DMF/H₂O (95:5), 110 °C) són les que van donar millors resultats. Per tant, el sistema DMF/H₂O (95:5) és millor que el dioxà com a dissolvent. Amb aquestes condicions de reacció vam poder recuperar i reutilitzar el catalitzador format *in situ* fins a 5 vegades sense pèrdua d'activitat (taula **15**). El material obtingut després de la catàlisi es va reutilitzar en els següents cicles sense afegir més Pd(OAc)₂.

cicle	Condicions A ^a M12		Condicions B ^b M12	
	t (h)	Conversió (%) ^c	t (h)	Rendiment (%) ^d
1	3	87	1	100
2			1	100
3			1	98
4			1	100
5			1	97

^a 0.2% molar de Pd, 0.2% molar **M12**, [ArX]=0.5M, PhB(OH)₂ (1.5 equiv.), K₂CO₃ (2 equiv.), dioxà, 110 °C.

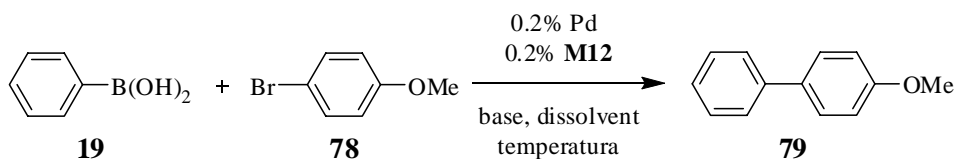
^b 0.2% molar de Pd, 0.2% molar **M12**, [ArX]=0.5M, PhB(OH)₂ (1.5 equiv.), K₂CO₃ (2 equiv.), DMF/H₂O (95:5), 110 °C.

^c conversions per CG (utilitzant undecà com a patró).

^d rendiment aïllat.

Taula 15. Resultats de l'acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **19**, i 4-bromoacetofenona, **20**, amb el material **M12** i Pd(OAc)₂

Després d'aquests bons resultats vàrem decidir provar l'acoblament de Suzuki amb un substrat de partida menys reactiu, el bromur d'aril desactivat 4-bromoanisole, **78** (Esquema **57**).



Esquema 57. Acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **19**, i 4-bromoanisole, **78**, amb el material **M12** i Pd(OAc)₂.

En aquest cas s'aconsegueix una conversió completa en 5 hores en les condicions de reacció B (de fet, als 30 minuts de reacció ja teníem un 95% de conversió per CG en el primer cicle), però hi ha una disminució de l'activitat del catalitzador a partir del primer cicle (Taula **16**).

cicle	t (h)	Condicions B ^a M12	
		Conversió (%) ^b	Rendiment (%) ^c
1	5	97	100
2	5	60	65
3	5	64	68
4	5	53	54
5	24	85 (59% a les 5 h)	85

^a 0.2% molar de Pd, 0.2% molar **M12**, [ArX]=0.5M, PhB(OH)₂ (1.5 equiv.), K₂CO₃ (2 equiv.), DMF/H₂O (95:5), 110 °C.

^b conversions per CG (utilitzant undecà com a patró).

^c rendiment aïllat.

Taula 16. Resultats de l'acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **19**, i 4-bromoanisole, **78**, amb el material **M12** i Pd(OAc)₂

En totes dues reaccions, tant en la preparació de **21** com en la preparació de **79**, ja sigui en les condicions de reacció A o B, el material, inicialment de color blanc, es recupera com un sòlid de color gris que es va enfosquant a mesura que es reutilitza. El material catalític, recuperat després del cinquè cicle en la preparació de **21** en les condicions B, s'ha observat en un microscopi electrònic de transmissió d'alta resolució (HR-TEM), i s'han trobat nanopartícules de Pd(0) de 3.1 nm de diàmetre mitjà (Figura 31). La difracció d'electrons mostra el patró característic del Pd(0) amb una estructura cúbica centrada a les cares (espais reticulars, d_{hkl} , trobats = 0.224, 0.194, 0.139 i 0.117 nm).

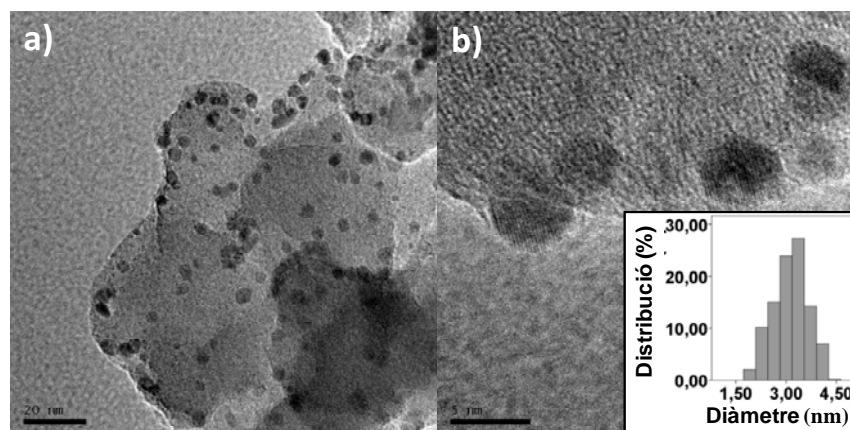


Figura 31. Micrografies de HR-TEM de les nanopartícules de Pd(0) del material recuperat a partir de **M12/Pd(OAc)₂**, amb la distribució de diàmetres de les nanopartícules (385 partícules; diàmetre mitjà: 3.1 ± 0.5 nm).

El catalitzador **M12/Pd(OAc)₂** es va filtrar de la mescla de reacció en calent (condicions B, preparació de **79**) al cap de 5 minuts, quan la reacció estava en un 50% de conversió (determinada per CG). Al filtrat s'hi va afegir la base una altra vegada i es va fer reaccionar a la mateixa temperatura, arribant a un 79% de conversió (per CG) al cap de 30 minuts i al 89% al cap de 5 hores de reacció. Això ens demostra que, en part, la reacció té lloc

en fase homogènia, però com que la catàlisi és més lenta (la conversió en el primer cicle era del 95% al cap de 30 minuts quan no es separava el catalitzador per filtració en calent), en part la reacció deu transcórrer en fase heterogènia (experiència realitzada per Guadalupe Borja).

S'ha determinat el contingut de Pd al producte final i a la fase aquosa després del primer cicle per la preparació de **21** i **79** (condicions de reacció B), i s'han trobat els valors que es mostren a la taula **17**.

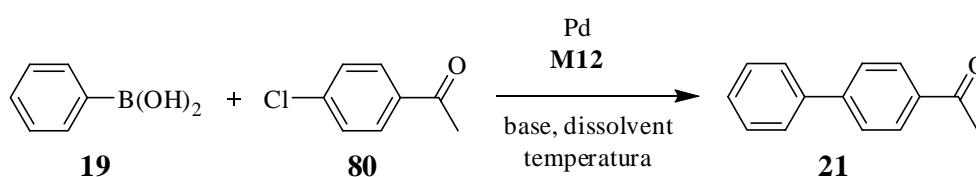
	M12 (Condicions B)		M12 (Condicions B)	
	Producte 21	Fase aquosa	Producte 79	Fase aquosa
ppm Pd	6.4 ± 0.3	1.15 - 7.20 *	22.9 ± 2.1	12.4 ± 1.4
% <i>leaching</i>	0.6 ± 0.03	0.3 - 1.5 *	2.1 ± 0.2	2.7 ± 0.3

* No es pot fer la mitjana perquè les rèpliques donen valors massa diferents. Mostra molt poc homogeneïtat en Pd.

Taula 17. *Leaching* del material M12/Pd(OAc)₂.

La quantitat de pal·ladi present als productes finals i a la fase aquosa és menor en aquest cas si es compara amb el *leaching* trobat quan s'utilitzen els materials **M1-M3** preparats a partir del complex biperidínic a l'apartat anterior.

Després dels bons resultats obtinguts amb els bromurs d'aril es va estudiar la capacitat catalítica del sistema M12/Pd(OAc)₂ amb clorurs d'aril. Aquest sistema ha resultat ser actiu i reciclable en l'acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **19**, i la 4-cloroacetofenona, **80**, tot i que no s'aconsegueixen conversions completes i l'activitat disminueix a mesura que es reutilitza el catalitzador (Esquema **58**).



Esquema 58. Acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **19**, i 4-cloroacetofenona, **80**, amb el material M12 i una font de pal·ladi.

S'han assajat diferents condicions de reacció (diferents bases, temperatures, percentatges molars de Pd i lligand i diferents fonts de pal·ladi) i els resultats es mostren a la taula **18**.

En tots els casos, a més del producte **21** s'observa la formació d'un cert percentatge de bifenil i la conversió no es completa. En general, quan s'utilitza Cs₂CO₃ com a base (entrades B, D, E i F, taula **18**) en lloc de K₂CO₃, les conversions en funció de la desaparició del producte de partida són més altes però si es determina la quantitat de producte format veiem

que els resultats són similars. La causa d'aquestes diferències entre la conversió i la formació del producte final són altres reaccions secundàries que ens consumeixen el producte de partida. En alguns casos s'ha detectat la formació de quantitats considerables d'acetofenona i, a més, sempre es forma bifenil en major o menor quantitat.

entrada	Condicions ^a	temps (h)	Conversió (% per CG) ^b	21 (% per CG) ^b	Bifenil (% per CG) ^b
A	0.2% molar M12 , 0.2% molar Pd(OAc) ₂ , K ₂ CO ₃ , 110 °C	4.5	16	11	7
B	0.2% molar M12 , 0.2% molar Pd(OAc) ₂ , Cs ₂ CO ₃ , 110 °C	24	50	15	8
C	0.5% molar M12 , 0.5% molar Pd(OAc) ₂ , K ₂ CO ₃ , 110 °C	28	24	19	23
D	1% molar M12 , 1% molar Pd(OAc) ₂ , Cs ₂ CO ₃ , 150 °C	24	60	43	20
E	0.2% molar M12 , 0.2% molar Pd(OAc) ₂ , Cs ₂ CO ₃ , 150 °C	24	87/56	46/6	8/3
F	0.2% molar M12 , 1% molar Pd(OAc) ₂ , Cs ₂ CO ₃ , 150 °C	7	75/56	36/7	8/3
G	0.2% molar M12 , 0.2% molar Pd(OAc) ₂ , K ₂ CO ₃ , 150 °C	24	46/29/25	34/12/13	11/8/6
H	0.2% molar M12 , 0.2% molar PdCl ₂ , K ₂ CO ₃ , 150 °C	24	53/34/20	37/25/10	8/10/8

^a [ArX]=0.5M, PhB(OH)₂ (1.5 equiv.), base (2 equiv.), DMF/H₂O (95:5).

^b undecà com a patró.

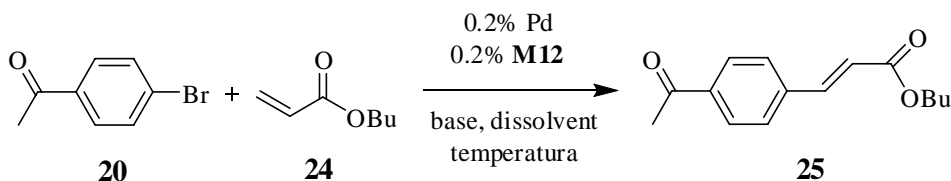
Taula 18. Resultats de l'acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **19**, i la 4-cloroacetofenona, **80**, amb el sistema **M12**/font de pal·ladi.

Quan s'augmenta la quantitat de pal·ladi i de lligand (entrades C i D, taula **18**) la quantitat de producte final **21** no augmenta gaire, en canvi, la quantitat de bifenil s'incrementa considerablement. Així doncs, no sembla recomanable augmentar els percentatges de catalitzador. Quan sí s'observa un increment considerable de producte final és quan s'augmenta la temperatura (entrades D-H).

Finalment, vàrem assajar K₂CO₃ com a base a 150 °C, amb un 0.2% molar de **M12** i 0.2% molar de Pd amb dues fonts de pal·ladi diferent, el Pd(OAc)₂ i el PdCl₂. Els resultats obtinguts varen ser similars (entrades G i H, taula **18**). Vam poder reutilitzar el catalitzador, però les conversions foren baixes i, junt amb el producte **21**, es formava bifenil.

3.2.2.2. Reaccions de Mizoroki-Heck.

Un altre tipus de reacció que s'ha assajat amb el sistema **M12**/Pd(OAc)₂ és la reacció de Mizoroki-Heck entre la 4-bromoacetofenona, **20**, i l'acrilat de *n*-butil, **24**, per donar el 4-acetil-*trans*-cinamat de *n*-butil, **25** (Esquema 59). Es va utilitzar tributilamina com a base, en DMF a 150°C.



Esquema 59. Reacció de Mizoroki-Heck entre la 4-bromoacetofenona, **20**, i l'acrilat de *n*-butil, **24**, amb el material **M12** i una font de pal·ladi.

En aquest cas, es va poder reciclar el catalitzador, però l'activitat catalítica d'aquest va anar disminuint a mesura que es va reutilitzar als següents cicles (Taula 19).

En la reacció de l'acrilat de *n*-butil amb bromurs d'aril desactivats o no activats (4-bromoanisole, 4-bromobenzè) amb el mateix sistema i en les mateixes condicions es varen obtenir cruds de reacció complexos amb la formació de diversos productes.

cicle	M12^a	
	t (h)	Conversió (%) ^b
1	6	97
2	6	84
3	6	76
4	6	72
5	6	57

^a 0.2% molar de **M12**, 0.2% molar Pd(OAc)₂, [ArX]=0.5M, acrilat de *n*-butil (1.5 equiv.), tributilamina (1.5 equiv.), DMF, 150 °C.

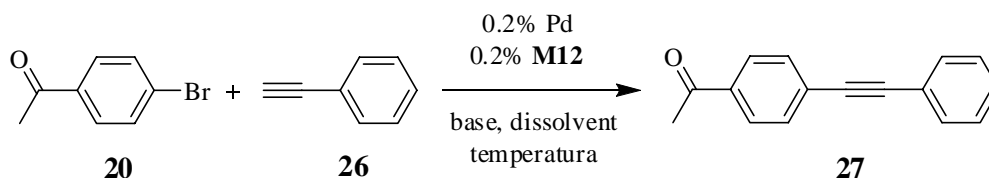
^b Conversions per CG (s'utilitza undecà com a patró).

Taula 19. Resultats de la reacció de Heck entre la 4-bromoacetofenona i l'acrilat de *n*-butil.

Aquestes mateixes condicions de reacció es van provar en la reacció de la 4-cloroacetofenona amb l'acrilat de *n*-butil, però el sistema catalític Pd(OAc)₂/**M12** va resultar ser inactiu en la reacció de Heck amb aquest clorur d'aril.

3.2.2.2.3. Reaccions de Sonogashira.

El tercer tipus de reacció assajada amb el sistema catalític **M12**/Pd(OAc)₂ va ser la reacció de Sonogashira entre el fenilacetilè, **26**, i la 4-bromoacetofenona, **20** (Esquema 60).



Esquema 60. Reacció de Sonogashira entre la 4-bromoacetofenona, **20**, i el fenilacetilè, **26**, amb el material **M12** i una font de pal·ladi.

En aquest cas es varen provar dues bases diferents. Amb acetat de tetrabutilamoni en DMF a 110°C (condicions A, taula **20**), la reacció pràcticament va finalitzar als 30 minuts al primer cicle, però quan es va assajar el reciclatge la conversió va disminuir a 83% de conversió (per CG) al segon cicle i al tercer no es va detectar la formació del producte final. Amb Cs₂CO₃ en DMF a 110°C (condicions B, taula **20**) la reacció és més lenta i el reciclatge és encara pitjor, ja que al segon cicle ja no es forma producte final.

cicle	Condicions A ^a		Condicions B ^b	
	t (min)	Conversió (%) ^c	t (h)	Conversió (%) ^c
1	30	98	6	93
2	30	83	6	0
3	30	0 (0% a les 24 h)	-	-

^a 0.2% molar de **M12**, 0.2% molar Pd(OAc)₂, [ArX]=0.5M, fenilacetilè (1.5 equiv.), acetat de tetrabutilamoni (1.5 equiv.), DMF, 110 °C.

^b 0.2% molar de **M12**, 0.2% molar Pd(OAc)₂, [ArX]=0.5M, fenilacetilè (1.5 equiv.), Cs₂CO₃ (1.5 equiv.), DMF, 110 °C.

^c Conversions per CG (s'utilitza undecà com a patró).

Taula 20. Resultats de la reacció de Sonogashira entre la 4-bromoacetofenona i el fenilacetilè.

Tal i com passava en el cas de la reacció de Sonogashira amb els materials derivats de bipyridines a l'apartat anterior, el material no es tornava gris o negre després de la catàlisi, mentre que sí ho feia en les reaccions de Suzuki i Heck. El material recuperat es va observar en un microscopi electrònic de transmissió d'alta resolució (HR-TEM) i, efectivament, no hi havia nanopartícules de pal·ladi (Figura **32**). En aquest moment vam pensar que potser es formaven nanopartícules estabilitzades per la base i/o per la sal d'amoni formada durant la reacció, però que restaven solubles en el medi de reacció i es perdien quan es filtrava el material. Així doncs, es va dipositar una gota del filtrat de la reacció, després del primer cicle, sobre una reixeta i es va observar per HR-TEM. Efectivament, hi havia nanopartícules metàl·liques força petites i disperses, de 2.2 nm de diàmetre mitjà (Figura **32**).

Per tal d'intentar millorar el reciclatge en aquest tipus de reaccions vam fer un assaig per tal de preparar el complex *in situ* abans d'afegir els reactius. Seguint condicions descrites a

la literatura per a la formació de complexos de pal·ladi amb carbens *N*-heterocíclics,¹⁰⁵ vam agitar una mescla de Pd(OAc)₂ i **M12** en 2 mL de DMSO a 60 °C durant 3 hores i a 110 °C durant 2 hores més. Passat aquest temps, es va afegir la 4-bromoacetofenona, el fenilacetilè, l'acetat de tetrabutilamoni i 4 mL més de DMSO. El material es va recuperar com un sòlid gris i es va poder reutilitzar fins a 3 cicles, tot i que amb una disminució progressiva de la conversió (Taula 21). Al primer cicle la reacció finalitza als 30 minuts i, en canvi, al segon cicle s'observa només un 40 % de conversió als 30 minuts i un 76 % de conversió a les 5 hores.

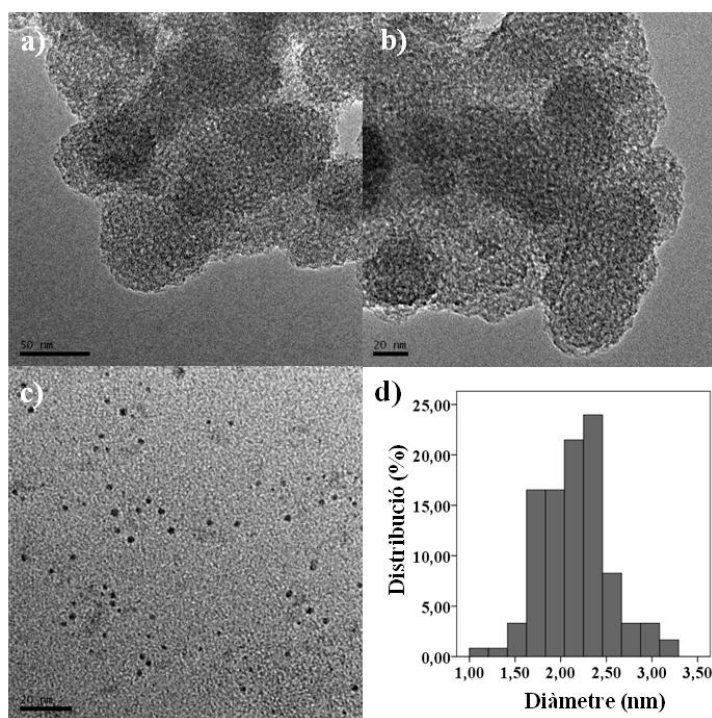


Figura 32. a) i b) micrografies de HR-TEM del material **M12**/Pd(OAc)₂ després del primer cicle (condicions A, taula 20), c) micrografia de HR-TEM del filtrat del primer cicle (condicions A, taula 20) i d) distribució de diàmetres de les nanopartícules (121 partícules; diàmetre mitjà: 2.2 ± 0.4 nm)

cicle	Condicions C ^a			
	t (h)	Conversió (%) ^b	t (h)	Conversió (%) ^b
1	0.5	100	-	-
2	0.5	40	5	76
3	1.5	40	5	54

^a 0.2% molar de **M12**, 0.2% molar Pd(OAc)₂, [ArX]=0.5M, fenilacetilè (1.5 equiv.), acetat de tetrabutilamoni (1.5 equiv.), DMSO, 110 °C. **M12** i Pd(OAc)₂ s'escalfen prèviament en DMSO a 60° durant 3 h i a 110° durant 2 h.

^b Conversions per CG (s'utilitza undecà com a patró).

Taula 21. Resultats de la reacció de Sonogashira entre la 4-bromoacetofenona i el fenilacetilè.

¹⁰⁵ Gürbüz, N.; Özdemir, I.; Seçkin, T.; Çetinkaya, B. *J. Inorg. Organomet. P.* **2004**, *14*, 149.

El material recuperat després dels tres cicles es va analitzar per HR-TEM i es varen observar nanopartícules de Pd(0) d'uns 4-5 nm de diàmetre juntament amb partícules més grans d'uns 30-80 nm i fins i tot alguns agregats de més de 100 nm (Figura 33).

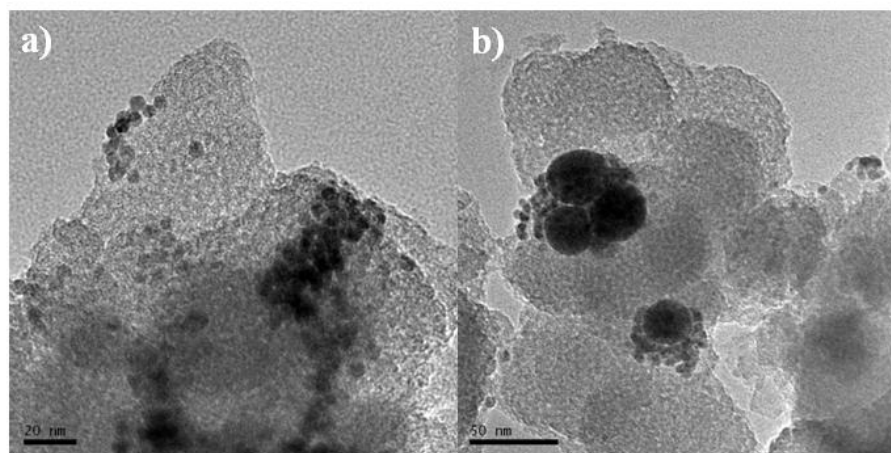


Figura 33. a) micrografia de HR-TEM del material **M12**/Pd(OAc)₂ després del tercer cicle on es veuen nanopartícules de Pd(0) d'uns 4-5 nm de diàmetre (condicions C, taula 21) i b) una altra zona de la mateixa mostra on es veuen partícules més grans d'uns 30-40 nm de diàmetre.

De manera similar al cas anterior, es va agitar una mescla de Pd(OAc)₂ i **M12** en 2 mL de DMF a 60 °C durant una nit. Al dia següent es varen afegir els productes de partida, la base i 4 mL més de dissolvent (condicions D, taula 22). Es va fer el mateix, però amb DMSO com a dissolvent (condicions E, taula 22). En aquestes condicions es va poder reutilitzar el material, però a partir del segon cicle, en el cas de les condicions D, i després del tercer cicle, en el cas de les condicions E, pràcticament no s'observa la formació del producte final.

cicle	Condicions D ^a		Condicions E ^b	
	t (h)	Conversió (%) ^c	t (h)	Conversió (%) ^c
1	0.5	98	0.5	100
2	1	77 (98% a les 5h)	0.5	60 (87% a les 5h)
3	-	-	5	60

^a 0.2% molar de **M12**, 0.2% molar Pd(OAc)₂, [ArX]=0.5M, fenilacetilè (1.5 equiv.), acetat de tetrabutilamoni (1.5 equiv.), DMF, 110 °C. **M12** i Pd(OAc)₂ s'escalfen prèviament a 60° en DMF durant una nit.

^b 0.2% molar de **M12**, 0.2% molar Pd(OAc)₂, [ArX]=0.5M, fenilacetilè (1.5 equiv.), acetat de tetrabutilamoni (1.5 equiv.), DMSO, 110 °C. **M12** i Pd(OAc)₂ s'escalfen prèviament a 60° en DMSO durant una nit.

^c Conversions per CG (s'utilitza undecà com a patró).

Taula 22. Resultats de la reacció de Sonogashira entre la 4-bromoacetofenona i el fenilacetilè.

Per últim es va provar la reacció de la 4-cloroacetofenona amb el fenilacetilè en les condicions de reacció A esmentades a la taula **20** (acetat de tetrabutilamoni, DMF, 110°C) i es va detectar la formació del producte desitjat **27**, junt amb altres productes secundaris. Es va deixar evolucionar la reacció durant més temps i el producte va derivar en altres substàncies.

Actualment, Guadalupe Borja continua els assaigs dels materials descrits a l'apartat 3.2 en reaccions catalitzades per Pd.

3.2.2.3. Reaccions d'organocatàlisi.

Com s'ha explicat a la introducció, els carbens *N*-heterocíclics (NHC) i els seus precursors, les sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli, han resultat ser bons catalitzadors en diverses reaccions. En el nostre cas hem provat els nostres materials com a catalitzadors en condensacions benzoíniques, reaccions de Diels-Alder, transoximacions i condensacions de Knoevenagel.

3.2.2.3.1. Condensacions benzoíniques.

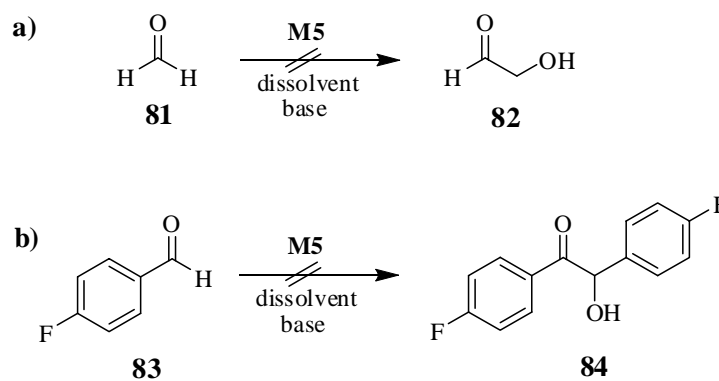
S'ha descrit la condensació benzoínica d'aldehids catalitzada per sals d'imidazoli suportades en polímers¹⁰⁶ en THF a reflux i amb NaOH aq. (50%) com a base. Cal generar el carbè *N*-heterocíclic amb una base per tal que la reacció tingui lloc. Un cop ha acabat es pot regenerar el catalitzador amb àcid i reutilitzar-lo en els següents cicles tot i que s'observa una certa disminució en la seva activitat. També s'ha descrit la condensació benzoínica catalitzada per derivats de sals d'1-alkuil-3-metilimidazoli¹⁰⁷ en CH₂Cl₂ a temperatura ambient amb K₂CO₃ com a base, i per sals de benzimidazoli¹⁰⁸ en aigua a temperatura ambient amb trietilamina, NaOH, o DBU com a base.

En el nostre cas, vam estudiar, en primer lloc, la condensació benzoínica del formaldehid **81** amb el material **M5** (0.5% molar de lligand) utilitzant THF i DMF com a dissolvent i NaOH aq. (50%) com a base a 110 °C, però la reacció no va tenir lloc. Es va canviar de substrat, i es va assajar la condensació benzoínica de 4-fluorobenzaldehyd, **83**, en diferents dissolvents (THF, CH₂Cl₂, DMF i H₂O) i diverses bases (KO^tBu, trietilamina i NaOH), però només es va detectar producte de partida al cru de reacció (Esquema **61**).

¹⁰⁶ Storey, J.M.D.; Williamson, C. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7337.

¹⁰⁷ Xu, L.-W.; Gao, Y.; Yin, J.-J.; Li, L.; Xia, C.-G. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5317.

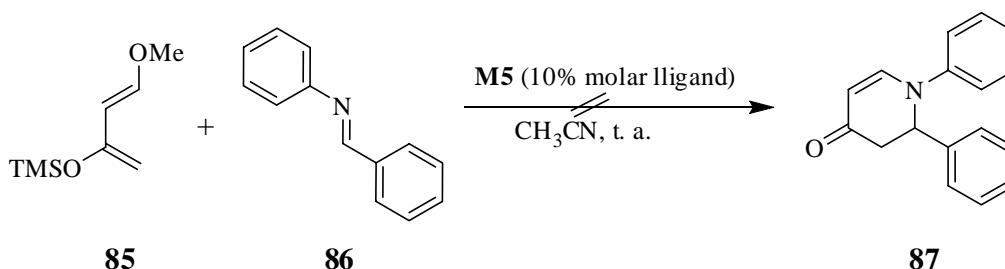
¹⁰⁸ Iwamoto, K.; Hamaya, M.; Hashimoto, N.; Kimura, H.; Suzuki, Y.; Sato, M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7175.



Esquema 61. Assaig de **M5** com a catalitzador en condensacions benzoíniques.

3.2.2.3.2. Reaccions de Diels-Alder.

S'ha descrit l'ús de sals d'imidazoli com a catalitzadors en reaccions de Diels-Alder¹⁰⁹ entre diverses imines i el diè de Danishefsky en CH₃CN a temperatura ambient. En el nostre cas hem provat el material **M5** (10% molar) en la reacció entre el diè de Danishefsky, **85**, i la *N*-benzilidenanilina, **86**, en CH₃CN a temperatura ambient, però no s'ha observat la formació del producte desitjat, **87** (Esquema **62**). La diferència de les sals descrites com a catalitzadors en reaccions de Diels-Alder respecte al nostre cas és la substitució en la posició 2 de l'anell imidazòlic, cosa que podria explicar la falta d'activitat en el nostre cas, tot i que el fet de treballar en fase heterogènia també pot influir.



Esquema 62. Reacció de Diels-Alder assajada amb **M5**.

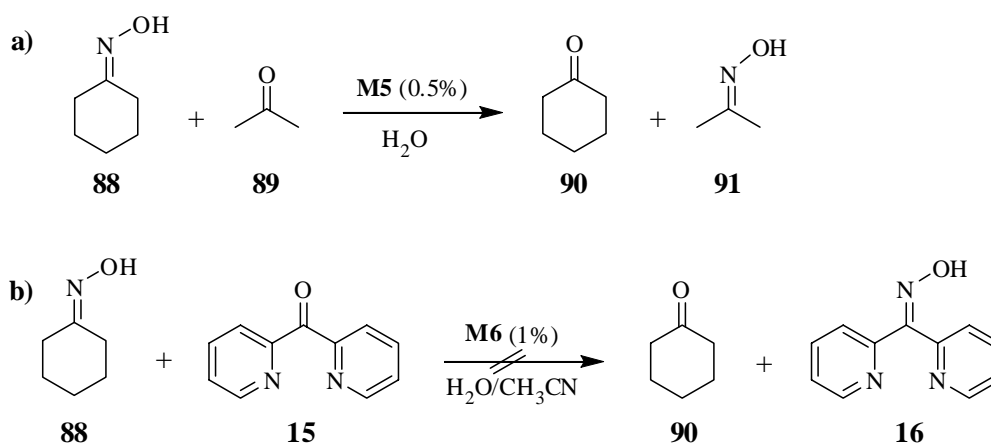
3.2.2.3.3. Transoximacions.

S'ha descrit la transoximació entre l'oxima de la ciclohexanona i l'acetona per donar ciclohexanona i l'oxima de l'acetona catalitzada per líquids iònics encapsulats en gels de sílice.¹¹⁰ S'han utilitzat altres oximes com a producte de partida, però sempre en barreges d'acetona (dissolvent i reactiu) i H₂O. Nosaltres varem provar el material **M5** en la

¹⁰⁹ Jurcik, V.; Wilhelm, R. *Org. Biomolec. Chem.* **2005**, *3*, 239.

¹¹⁰ a) Shi, F.; Zhang, Q.; Li, D.; Deng, Y. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5279. b) Li, D.; Shi, F.; Guo, S.; Deng, Y. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 265.

transoximació entre l'oxima de la ciclohexanona i l'acetona (Esquema 63) i es va aconseguir un 90 % de conversió en 6 hores. El material es va recuperar i reutilitzar en el següent cicle sense pèrdua d'activitat. Llavors ens vam plantejar una transoximació amb més interès sintètic, entre l'oxima de l'acetona i una cetona més complexa. Vam triar la di-2-piridilmetanona, **15**, que és el producte de partida en la preparació dels catalitzadors de pal·ladi descrits a l'apartat anterior 3.1. En aquest cas es va utilitzar el material **M6** i una mescla $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ com a dissolvent, en lloc d'acetona, però, malauradament, la reacció no va funcionar (Esquema 63).



Esquema 63. Reaccions de transoximació entre: a) l'oxima de la ciclohexanona i l'acetona per donar ciclohexanona i l'oxima de l'acetona i b) l'oxima de la ciclohexanona i la di-2-piridilmetanona per donar ciclohexanona i l'oxima de la di-2-piridilmetanona.

3.2.2.3.4. Condensacions de Knoevenagel.

La reacció entre diferents aldehids aromàtics i el malononitril o el cianoacetat d'etil pot ser catalitzada per sals d'amoni o d'imidazoli. S'ha descrit l'ús de sals d'imidazoli immobilitzades en polímers com a catalitzadors d'aquest tipus de reacció.¹¹¹

En el nostre cas vam decidir estudiar l'activitat catalítica del material **M11** en la condensació de Knoevenagel. Com a compostos carbonílics es va escollir el benzaldehyd, el 4-fluorobenzaldehyd i el 4-anisaldehyd, i com a compostos amb un grup metilènic activat el malononitril i el cianoacetat d'etil (Esquema 64). En primer lloc es va assajar la condensació de Knoevenagel entre el benzaldehyd, **91**, i el malononitril, **92**, amb el material **M11** amb diferents quantitats de lligand.

¹¹¹ a) Lai, G.; Peng, J.; Li, J.; Qiu, H.; Jiang, J.; Jiang, K.; Shen, Y.; *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6951. b) Liu, Y.; Peng, J.; Zhai, S.; Li, J.; Mao, J.; Li, M.; Qiu, H.; Lai, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2947.

Cicle	M11 ^a		M11 ^a	
	temps (h)	Rendiment aïllat de 95 (%)	temps (h)	Rendiment de 97 per RMN (%)
1	4	97	4	99
2	4	100	4	81
3	4	97	4	77
4	4	95	4	66
5	4	100	4	75

^a 1.2% molar lligand, 1.1 equiv. malononitril, 100 °C

Taula 24. Condensació de Knoevenagel entre el malononitril i els aldehids **94** i **96** amb els material **M11**.

També es va assajar amb **M11** la condensació de Knoevenagel entre el cianoacetat d'etil, **98**, i el benzaldehid, **91**, i el 4-fluorobenzaldehid, **94**, en absència de dissolvent i a 130°C (Esquema **64**). En aquest cas, tot i que es va poder reutilitzar el catalitzador, el rendiment disminueix considerablement en el quart o cinquè cicle (Taula **25**).

Cicle	M11 ^a		M11 ^a	
	temps (h)	Rendiment de 99 (%) ^b	temps (h)	Rendiment de 100 (%) ^b
1	2	100	2	97
2	2	81	2	100
3	2	94	2	57
4	2	79	2	38
5	2	42	2	31

^a 1.2% molar lligand, 1.1 equiv. cianoacetat d'etil, 130 °C

^b rendiment calculat per RMN

Taula 25. Condensació de Knoevenagel entre **98** i **94/91** amb el material **M11**

Els productes **99** i **100** es van obtenir com un únic isòmer. Els cromatogrames de CG presenten un sol pic i els espectres de ¹H-RMN coincideixen amb els descrits pels isòmers *E*.¹¹² A més, els desplaçaments químics estimats pels protons olefínics del (*E*)-2-ciano-3-fenil-2-propenoat d'etil, **99**, i del (*E*)-2-ciano-3-(4-fluorofenil)-2-propenoat d'etil, **100**, coincideixen amb els valors experimentals (8.26 ppm per **99** i 8.23 ppm per **100**). Segons les estimacions fetes a partir del llibre de taules i el programa ChemDraw, els protons olefínics del (*Z*)-2-ciano-3-fenil-2-propenoat d'etil i del (*Z*)-2-ciano-3-(4-fluorofenil)-2-propenoat d'etil sortirien

¹¹² a) Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3253. b) Shen, Y.; Yang, B. *Synthetic Commun.* **1989**, *19*, 3069. c) Lin, Y.; Zhu, X.; Xiang, M. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, 215.

massa gran de sílice híbrida resulta inadequada. Les reaccions varen ser més lentes amb aquests materials que amb **M11**.

Cicle	M5					M6					M12			
	93 ^a	95 ^b	97 ^c	99 ^d	100 ^d	93 ^a	95 ^c	97 ^e	99 ^d	100 ^d	93 ^f	95 ^g	97 ^h	100 ⁱ
1	98	73	100	32	98	80	60	51	29	40	76	56	59	34
2	97	74	96	31	97	76	59	63	33	30	68	93	61	33
3	100	72	98	33	76	75	66	51	37	41	67	100	97 ^g	37
4	97	72	93	30	53	72	58	94	64	47	64	99	89 ^g	54
5	96	71	97	35	42	84	71	99	70	51	61	100	93 ^g	54

^a % rendiment aïllat, 1.1 equiv. malononitril, 0.8 % molar lligand, 100 °C, 6 hores.

^b % rendiment aïllat, 1.1 equiv. malononitril, 0.8 % molar lligand, 100 °C, 15 hores.

^c % rendiment aïllat, 1.1 equiv. malononitril, 0.8 % molar lligand, 100 °C, 16 hores.

^d % rendiment per RMN, 1.1 equiv. cianoacetat d'etil, 0.8 % molar lligand, 130 °C, 16 hores.

^e % rendiment per RMN, 1.1 equiv. malononitril, 0.8 % molar lligand, 100 °C, 16 hores.

^f % rendiment aïllat, 1.1 equiv. malononitril, 0.4 % molar lligand, 100 °C, 6 hores.

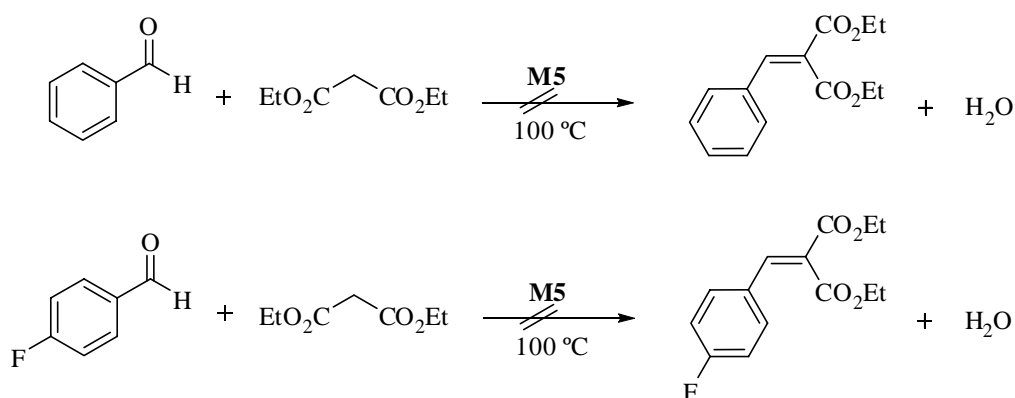
^g % rendiment aïllat, 1.1 equiv. malononitril, 0.4 % molar lligand, 100 °C, 16 hores.

^h % rendiment per RMN, 1.1 equiv. malononitril, 0.4 % molar lligand, 100 °C, 16 hores.

ⁱ % rendiment per RMN, 1.1 equiv. cianoacetat d'etil, 0.4 % molar lligand, 130 °C, 16 hores.

Taula 27. Assaig dels materials **M5**, **M6** i **M12** en condensacions de Knoevenagel.

En canvi, quan la condensació de Knoevenagel es va assajar entre el malonat de dietil i el benzaldehyd i el 4-fluorobenzaldehyd amb el material **M5** a 100°C, la reacció no va tenir lloc (Esquema 65).



Esquema 65. Assaig del material **M5** com a catalitzador en la condensació de Knoevenagel entre el malonat de dietil i el benzaldehyd o el 4-fluorobenzaldehyd.

Hi ha diversos treballs que descriuen sistemes catalítics capaços de donar la condensació entre aldehyds aromàtics i el malononitril i el cianoacetat d'etil, però que no

descriuen les corresponents reaccions amb el malonat de dietil.^{111,115} S'ha descrit la condensació de Knoevenagel amb el malonat de diisopropil catalitzada per $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, però requereix una major quantitat de catalitzador que la reacció realitzada amb el malononitril.¹¹⁶ Així doncs, sembla que el grup $-\text{CN}$ juga un paper important en el cicle catalític. Lin i col·laboradors^{112c} utilitzen un complex de Ir com a catalitzador i proposen la coordinació del grup $-\text{CN}$ al metall com etapa prèvia a l'addició del compost amb el grup metilènic activat al carbonil de l'aldehid. En el nostre cas no tenim cap metall en el catalitzador, però és evident que el grup ciano també té un paper clau en el procés catalític que encara no coneixem.

¹¹⁵ a) Yang, G.; Chen, Z.; Xu, G.; Nie, X. *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 75. b) Abd El-Rahman, N. M.; El-Kateb, A. A.; Mady, M. F. *Synthetic Commun.* **2007**, *37*, 3961. c) Gawande, M. B.; Jayaram, R. V. *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 931. d) Zhang, J.; Jiang, T.; Han, B.; Zhu, A.; Ma, X. *Synthetic Commun.* **2006**, *36*, 3305. e) Reddy, T. I.; Varma, R. S. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1721.

¹¹⁶ Yamashita, K.; Tanaka, T.; Hayashi, M. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7981.