



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

3.3. Síntesi i ús de monòmers bisililats i trisililats basats en sals d'imidazoli en la preparació de materials híbrids orgànico-inorgànics autoestructurats.

Com s'ha explicat a la introducció, l'obtenció de materials híbrids orgànico-inorgànics mesoestructurats ens pot permetre millorar les propietats dels catalitzadors heterogenis disminuint els problemes de difusió dels reactius fins al centre actiu del catalitzador. Per tal de preparar materials mesoestructurats es pot optar per tres aproximacions: a) ancoratge de molècules orgàniques, convenientment funcionalitzades, a materials inorgànics mesoestructurats, b) cogelificació entre un organotrioxisilà i un tetraalcoxisilà o c) hidròlisi i policondensació de monòmers amb dos o més grups trioxisilil. Generalment, i en tots tres casos, s'utilitzen tensioactius per tal d'aconseguir materials mesoestructurats.

A l'apartat 3.1 hem exposat la preparació de catalitzadors de Pd amb lligands de tipus bipyridínic per formació de materials híbrids orgànico-inorgànics mesoporosos seguint la metodologia sol-gel. No s'ha afegit cap agent estructurant en la seva síntesi i, per això, aquests materials, **M1-M3**, no tenen una estructura periòdica. A l'apartat 3.2, en canvi, s'ha exposat la preparació de materials mesoestructurats derivats de sals d'imidazoli i dihidroimidazoli per cogelificació d'organotrioxisilans amb un tetraalcoxisilà, com són **M5**, **M6**, **M7** o **M12**, amb l'ajuda de tensioactius. Al mateix capítol s'ha intentat preparar un material mesoestructurat a partir d'un monòmer bisililat, amb l'ajuda d'un tensioactiu, però el material obtingut, **M11**, no estava estructurat i no era porós.

Ja s'ha comentat a la introducció que una altra aproximació per a l'obtenció de síliques híbrides estructurades consisteix en partir de monòmers amb uns determinats trets estructurals que permetin l'autoorganització del monòmer i, en conseqüència, del material sense l'ajuda d'un tensioactiu. Hi ha escassos exemples d'autoestructuració a partir de monòmers monosililats. Els monòmers bisililats, en canvi, tenen una major tendència a autoorganitzar-se.¹¹⁷ Un altre dels avantatges d'utilitzar molècules amb més d'un grup trioxisilil és que podem preparar materials sense haver d'afegir un tetraalcoxisilà, on l'estequiometria inicial entre el Si i el C es manté al material. L'ús de monòmers amb dos o més grups trioxisilil, sense l'addició d'un tetraalcoxisilà, ens permet la preparació de materials on la incorporació de la part orgànica és del 100% i aquesta està distribuïda d'una manera homogènia al material. A més, la funcionalitat orgànica forma part de la paret dels porus, evitant així el bloqueig dels canals. D'aquesta manera es poden preparar materials amb unes propietats mecàniques, químiques i físiques diferents que dependran del precursor utilitzat en cada cas.

¹¹⁷ Fujita, S.; Inagaki, S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 891.

Diversos grups treballen en la preparació de materials autoestructurats. El Dr. Michel Wong Chi Man i el Prof. Joël J. E. Moreau han aconseguit l'autoorganització de materials híbrids orgànico-inorgànics a partir de monòmers que contenen grups urea (Figura 35). Aquests grups permeten l'autoorganització dels monòmers a través de ponts d'hidrogen. A partir del monòmer **a**) han preparat fibres formades per hèlixs levogires i dextrogires,¹¹⁸ i també tubs i esferes.¹¹⁹ En canvi, amb els monòmers **b**), **c**) i **d**) han obtingut sílices amb una estructura lamel·lar.¹²⁰ L'autoorganització dels monòmers es deu a una combinació dels ponts d'hidrogen entre els grups urea i de les interaccions de tipus van del Waals entre cadenes hidrocarbonades llargues. Si les cadenes alifàtiques són curtes, el material que s'obté no està estructurat. Amb el monòmer **e**) s'obtenen films, esferes o tubs en funció de les condicions utilitzades en la preparació dels materials.¹²¹

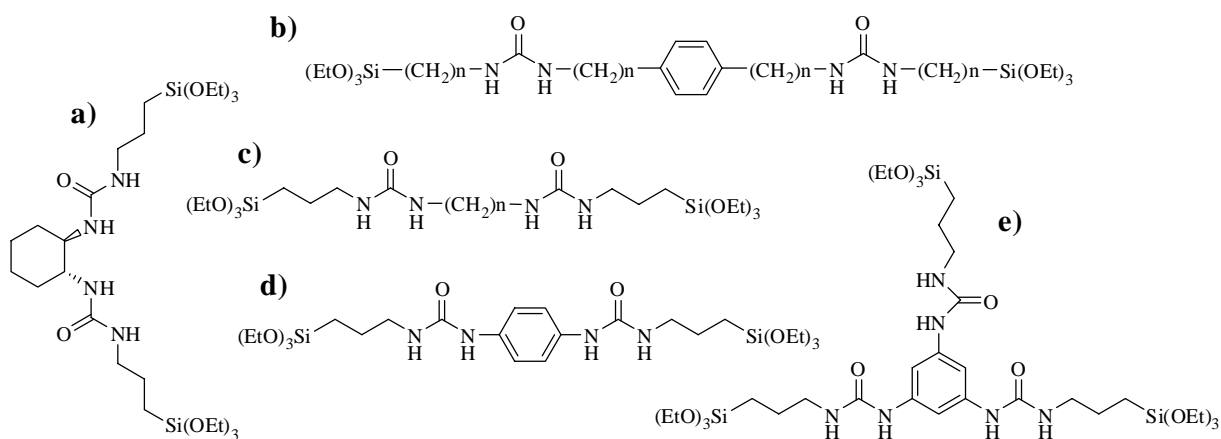


Figura 35. Monòmers que han permès al grup del Dr. M. Wong Chi Man i del Prof. J. J. E. Moreau la preparació de materials híbrids orgànico-inorgànics autoestructurats.

En el nostre cas, varem decidir estudiar la possibilitat d'obtenir materials autoestructurats a partir de monòmers basats en sals d'imidazoli amb cadenes hidrocarbonades llargues fent de pont entre els grups trietoxisilil i els anells d'imidazoli (molècules **13** i **14**, Figura 36). Seria interessant, i una novetat, aconseguir materials autoestructurats a partir de monòmers iònics. A priori, resulta difícil predir el tipus d'estructuració, ja que durant la

¹¹⁸ Moreau, J. J. E.; Vellutini, L.; Wong Chi Man, M.; Bied, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1509.

¹¹⁹ Moreau, J. J. E.; Vellutini, L.; Wong Chi Man, M.; Bied, C. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1594.

¹²⁰ a) 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. b) 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. c) 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. d) Moreau, J. J. E.; Pichon, B. P.; Bied, C.; Wong Chi Man, M. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3929. e) Moreau, J. J. E.; Velluti, L.; Dieudonné, P.; Wong Chi Man, M.; Bantignies, J.-L.; Sauvajol, J.-L.; Bied, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4943.

¹²¹ 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.

preparació dels materials es formen espècies de silici carregades positivament (si es fa en medi àcid) o negativament (si es fa en medi bàsic), de manera que la molècula tindrà diferents parts carregades positivament o negativa.

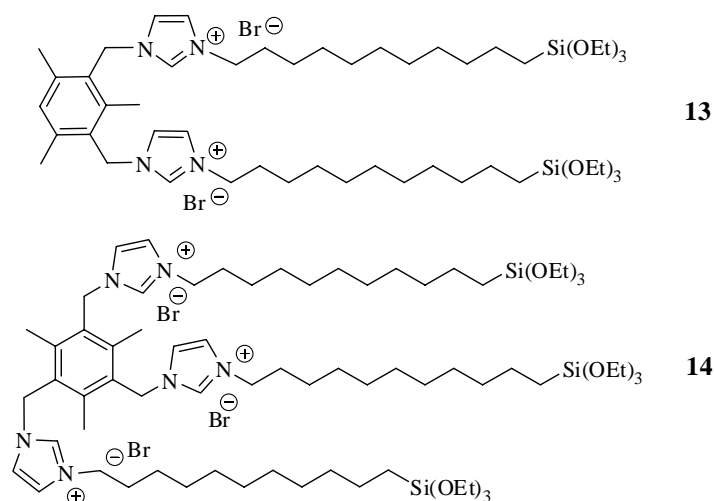
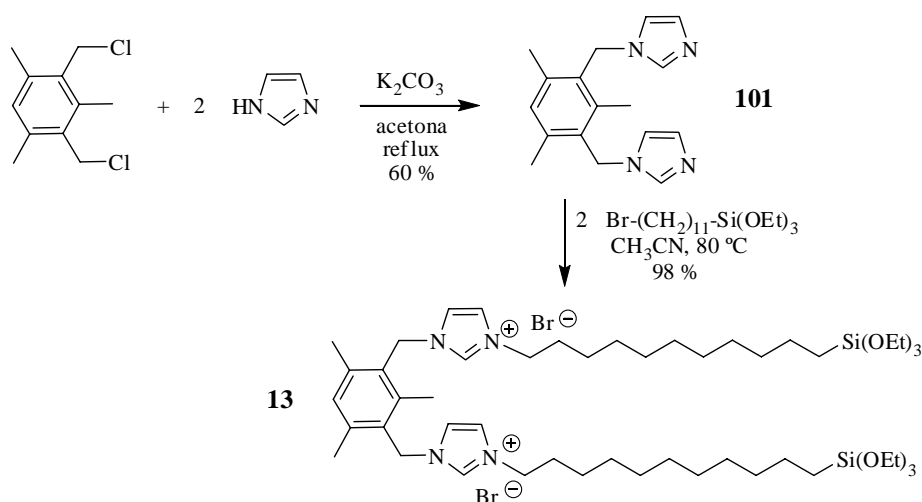


Figura 36. Monòmers bisililats i trisililats derivats de sals d'imidazoli amb cadenes llargues.

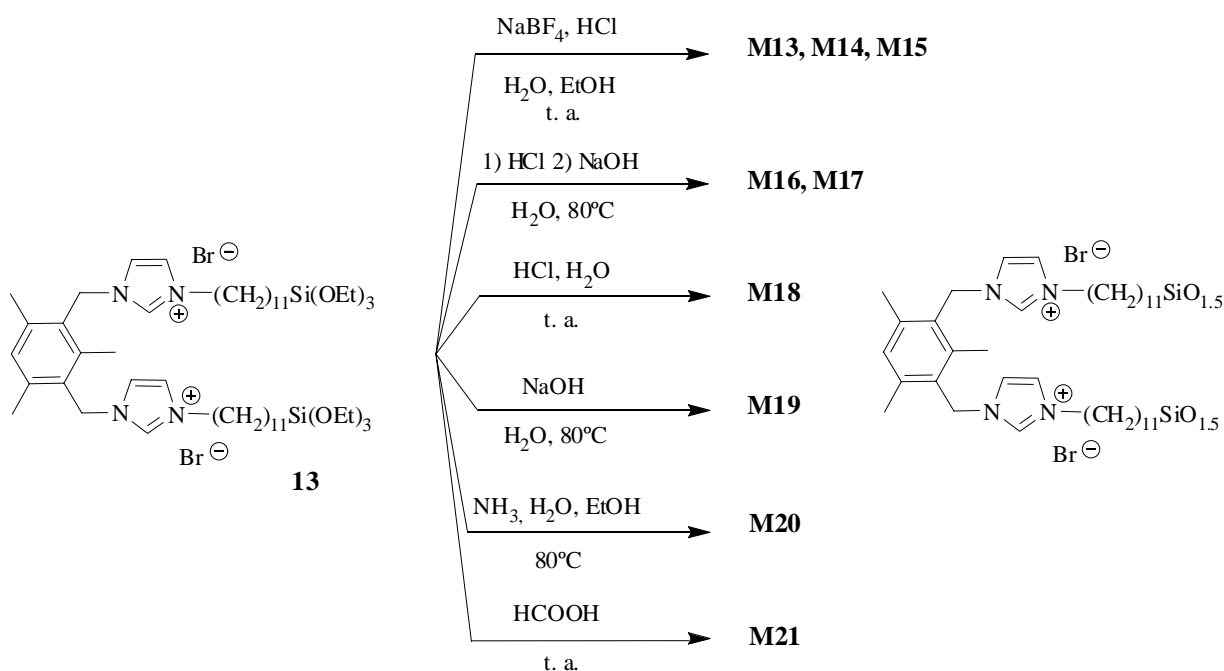
El monòmer bisililat **13** es va preparar a partir del 2,4-bis(clorometil)mesitilè, assequible comercialment. Aquest producte es va fer reaccionar amb imidazole a reflux d'acetona durant un dia, usant K_2CO_3 com a base, donant lloc al compost **101** amb un 60 % de rendiment. Alternativament, aquest producte també es va obtenir amb el mateix rendiment seguint les condicions descrites a la literatura, per tractament de 2,4-bis(clorometil)mesitilè amb un excés d'imidazole a reflux de MeOH.¹²² El 2,4-bis(imidazol-1-ilmetil)mesitilè, **101**, es va alquilar amb l'11-bromoundeciltriètoxissilà (producte sintetitzat pel grup del Dr. M. Wong Chi Man) en CH_3CN anhidre a 80 °C per donar **13** amb un 98% de rendiment (Esquema 66).



Esquema 66. Síntesi del monòmer bisililat **13**.

¹²²Baker, M. V.; Bosnich, M. J.; Brown, D. H.; Byrne, L. T.; Hesler, V. J.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Williams, Ch. C. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7640.

Amb aquest monòmer es va assajar la preparació de materials estructurats en diverses condicions (Esquema 67). Els materials **M13**, **M14** i **M15** es varen preparar seguint un protocol¹²³ que implica l'ús de medi àcid i tetrafluoroborat sòdic com a promotor de la condensació hidrolítica dels alcoxisilans, que ja s'havia utilitzat en la síntesi de diversos materials de l'apartat anterior (**M5**, **M6**, **M11** i **M12**). Es varen fer variacions en les proporcions de NaBF₄, HCl, H₂O i EtOH ([**13**]₀ / [NaBF₄]₀ / [H₂O]₀ / [HCl]₀ / [EtOH]₀ = 1.0 : 0.08 : 72 : 4.3 : 6.4 per **M13**, [**13**]₀ / [NaBF₄]₀ / [H₂O]₀ / [HCl]₀ / [EtOH]₀ = 1.0 : 2.0 : 86 : 1.1 : 26 per **M14** i [**13**]₀ / [NaBF₄]₀ / [H₂O]₀ / [HCl]₀ / [EtOH]₀ = 1.0 : 2.0 : 523 : 1.1 : 26 per **M15**). En medi àcid en calent (HCl, 80 °C) amb aigua com a dissolvent, no es va observar la formació del sòlid i va caldre afegir una base per tal que la condensació tingués lloc (**M16** i **M17**). En el cas de **M16** la base es va afegir 5 dies més tard i en la preparació de **M17** la base es va afegir a continuació de l'àcid. En canvi, en medi àcid (HCl, H₂O) a temperatura ambient es va obtenir el material **M18**. També es va assajar la preparació del material en medi bàsic. Es va utilitzar NaOH en H₂O a 80°C en la síntesi de **M19** i NH₃ en H₂O/etanol a 80°C en la preparació de **M20**. Per últim, també es varen provar unes condicions de reacció no hidrolítiques amb àcid fòrmic a temperatura ambient (**M21**).



Esquema 67. Preparació dels materials híbrids orgànic-inorgànics **M13-M21**.

La determinació de la superfície específica d'aquests materials amb el mètode BET va mostrar que tots són sòlids no porosos. Els espectres de RMN de ²⁹Si i de ¹³C en estat sòlid

¹²³ Okabe, A.; Fukushima, T.; Ariga, K.; Niki, M.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9013.

d'aquestes sílices híbrides es detallen a la taula **28**. Aquests materials híbrids mostren un elevat grau de condensació ja que als espectres de ^{29}Si RMN en estat sòlid hi apareixen bàsicament senyals T^2 i T^3 .

	^{29}Si RMN CP-MAS	^{13}C RMN CP-MAS	S_{BET} (m^2/g)
M13	-	13.8, 23.9, 30.9, 49.6, 124.1, 131.3, 140.1	<1
M14	-66.0 (T^3)	14.8, 20.1, 23.6, 30.6, 49.5, 123.4, 128.4, 140.5	<1
M15	-66.4 (T^3)	14.6, 19.8, 23.7, 30.5, 49.6, 123.4, 128.3, 140.3	<1
M16	-	14.4, 20.8, 24.3, 31.0, 49.5, 124.0, 131.0, 136.2, 139.7	<1
M17	-68.1 (T^3)	14.9, 20.7, 24.3, 30.8, 49.9, 124.4, 130.9, 135.7, 140.1	<1
M18	-58.3 (T^2), -66.9 (T^3)	15.4, 21.0, 31.7, 50.2, 123.9, 124.2, 128.9, 130.9, 140.0	<1
M19	-	18.8, 24.6, 27.7, 31.0, 47.6, 50.9, 124.0, 129.5, 132.0, 140.0	<1
M20	-67.8 (T^3)	14.4, 24.4, 30.8, 49.3, 123.7, 131.4, 140.3	<1
M21	-59.8 (T^2), -66.6 (T^3)	14.8, 24.0, 30.9, 49.4, 123.8, 131.4, 139.9	<1

Taula 28. Caracterització dels materials **M13-M21**.

La difracció de raigs X de pols és molt similar en tots els casos, mostrant un cert grau d'estructuració. A tall d'exemple, a la figura **37** es mostra el patró de raigs X de pols del material **M20**. S'observen dos pics de difracció amples centrats a ~ 4.3 i 15 nm^{-1} que indiquen una feble estructuració a mig abast. En realitat, els valors de FWHM (*Full Width at Half Maximum*) d'aquests pics de Bragg (1.3 nm^{-1} pel primer pic i 5.0 nm^{-1} pel segon pic) no es corresponen amb els d'un material amb un elevat grau d'estructuració.^{120e} També es va enregistrar el difractograma de raigs X de pols del monòmer **13** i vàrem observar que presenta un grau d'estructuració més gran que els materials sintetitzats a partir d'ell. Tal i com podem veure al difractograma, el pic de Bragg centrat a 2.7 nm^{-1} és molt estret (FWHM = 0.25 nm^{-1}) demostrant que el monòmer **13** recristal·litzat en Et_2O anhidre és un compost molt ordenat.

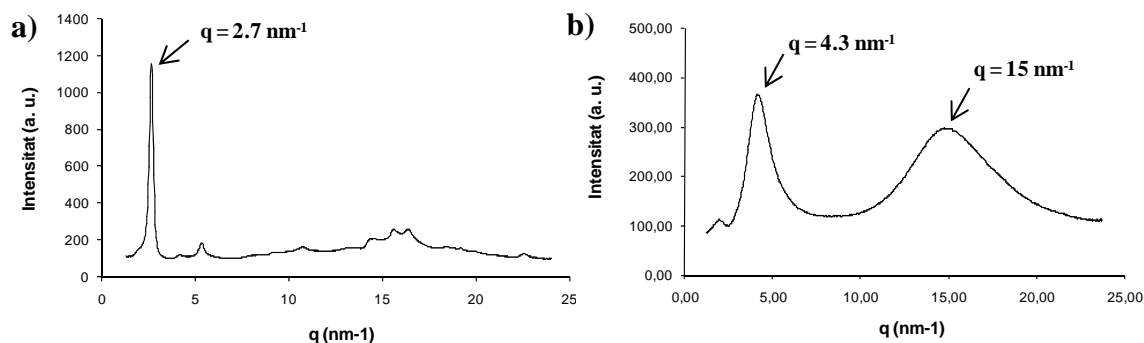
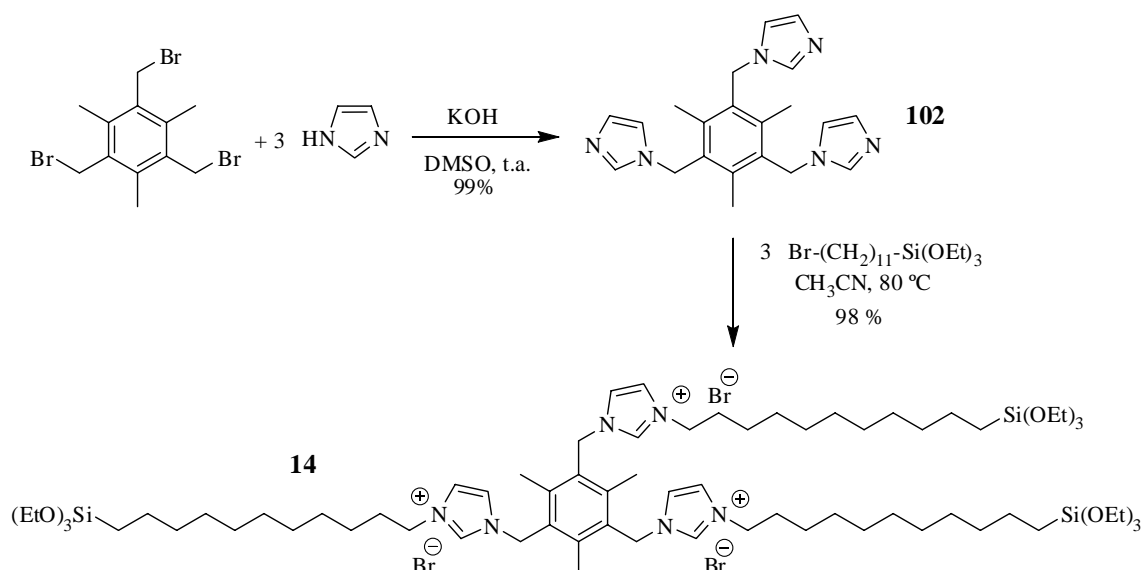


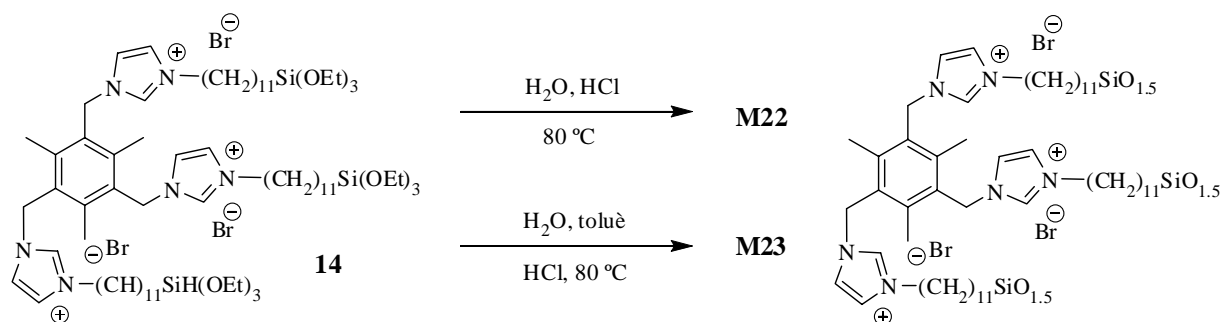
Figura 37. a) patró de raigs X de pols del monòmer bisililat recristal·litzat en Et_2O anhidre. b) patró de raigs X de pols del material **M20**.

El monòmer trisililat **14** es va sintetitzar a partir del 2,4,6-tris(bromometil)mesitilè, assequible comercialment. La reacció d'aquest producte amb imidazole en DMSO a temperatura ambient durant 5 h, usant KOH com a base, va donar l'1,3,5-tris(imidazol-1-ilmetil)-2,4,6-trimetilbenzè, **102**, amb un 99 % de rendiment. L'alquilació de **102** amb l'11-bromoundeciltriètoxissilà en CH₃CN anhidre a 80 °C va conduir al monòmer desitjat **14** amb un 98 % de rendiment (Esquema 68). Els productes **13** i **14** són menys higroscòpics que els monòmers derivats de sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli amb una cadena més curta preparats a l'apartat anterior (**10** i **59**), però tot i així no són prou estables com per guardar-los durant un cert temps sense que agafin aigua. Així doncs, convé sintetitzar-los just abans de preparar els materials.



Esquema 68. Síntesi del monòmer trisililat **14**.

Amb aquest monòmer trisililat, **14**, s'han preparat dos materials. En el primer cas s'ha utilitzat aigua com a dissolvent en medi àcid (HCl), escalfant a 80°C, i s'ha obtingut el material **M22**. En canvi, **M23** s'ha sintetitzat en una barreja de H₂O/toluè, també en medi àcid (HCl) i a 80°C (Esquema 69).



Esquema 69. Preparació dels materials híbrids orgànico-inorgànics **M22** i **M23**.

Aquests materials han estat caracteritzats mitjançant la ressonància magnètica nuclear de ^{13}C i de ^{29}Si en estat sòlid (Taula 29). Dels corresponents espectres de ^{29}Si en estat sòlid podem concloure que **M22** (amb una major contribució del senyal T^3 , a -66.4 ppm, en comparació amb el senyal T^2 , a -58.3 ppm) és un material amb un grau de condensació més gran que **M23** (amb una major contribució del senyal T^2 , a -59.3 ppm, en comparació amb els senyals T^1 , a -48.7 ppm, i T^3 , a -67.2). La determinació de la superfície específica mitjançant el mètode BET mostra que són sòlids no porosos.

	^{29}Si RMN CP-MAS	^{13}C RMN CP-MAS	S_{BET} (m^2/g)
M22	-58.3 (T^2), -66.4 (T^3)	18.3, 31.0, 49.9, 123.7, 129.1, 135.2, 141.9	-
M23	-48.7 (T^1), -59.3 (T^2), -67.2 (T^3)	15.0, 18.1, 24.7, 31.2, 49.7, 123.9, 129.4, 136.5, 142.2.	1.5

Taula 29. Caracterització dels materials **M22** i **M23**.

Pel que es refereix a l'estructuració i segons les dades de la difracció de raigs X de pols, **M22** és un material amb un cert grau d'organització, més important que el dels materials **M13-M21** (els pics són més estrets) i sembla que hi ha dos tipus d'estructures que coexisteixen al material. S'observen dos pics més o menys estrets centrats a 1.9 nm^{-1} ($\text{FWHM} = 0.7 \text{ nm}^{-1}$) i a 3.5 nm^{-1} ($\text{FWHM} = 0.8 \text{ nm}^{-1}$), i un pic ample centrat a 15 nm^{-1} ($\text{FWHM} = 5.1 \text{ nm}^{-1}$). Al material **M23** s'observa un únic pic més estret centrat a 2.3 nm^{-1} ($\text{FWHM} = 0.4 \text{ nm}^{-1}$) que ens indica una més bona organització (Figura 38).

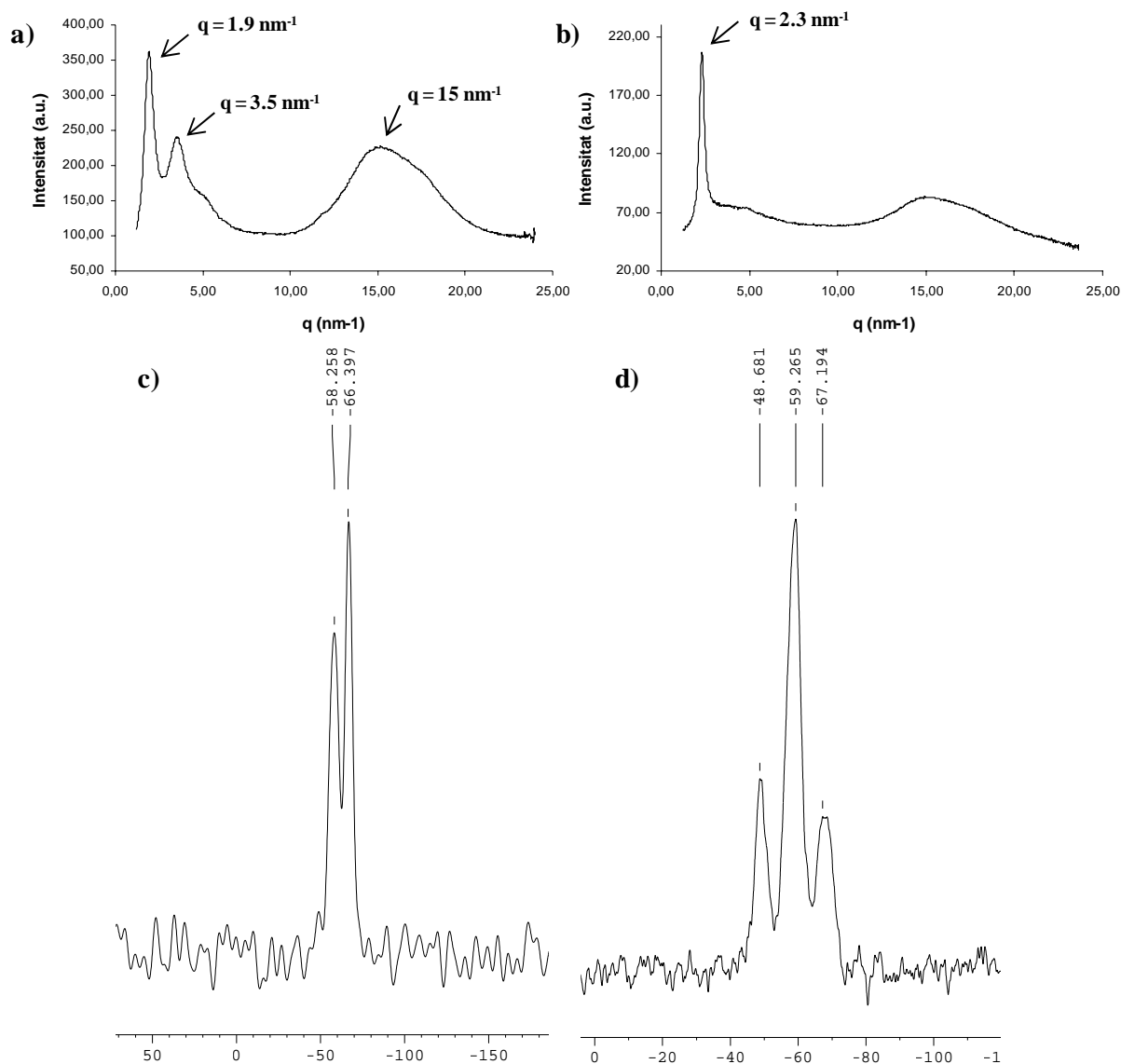


Figura 38. Patrons de raigs X de pols de: **a) M22** i **b) M23**. ^{29}Si -RMN CP-MAS de: **c) M22** i **d) M23**

De totes les condicions utilitzades, tant en la preparació dels materials derivats del monòmer **13** com en la síntesi de gels de sílice formats a partir de **14**, el sistema H_2O /toluè en medi àcid aplicat al cas del monòmer **14** és el que ha donat el grau d'organització més gran. És un resultat molt notable en el que caldrà aprofundir més en el futur. Un tipus d'organització que es pot esperar és el d'un apilament en columna del monòmer simètric **14**, amb la intervenció d'interaccions electrostàtiques intermoleculares i d'interaccions intermoleculares de Van der Waals entre les cadenes hidrocarbonades llargues. Caldria, però, prosseguir la recerca per millorar els resultats.

3.4. Synthesis and study of the mesomorphic properties of novel ionic liquid crystals (ILCs) based on mesitylene-containing bis- and trisimidazolium salts and their applications.

3.4.1. Introduction to Liquid Crystals (LCs)

Liquid crystals¹²⁴ are soft materials which are regarded as the fourth state of matter, occupying a position between a solid and a liquid. In a general way, three states of matter are considered, solid, liquid and vapor. When an organic compound is in its solid state, the most ordered state of matter, the molecules are in a fixed position but when the liquid state is reached the positional order is broken and the molecules can move freely. Certain substances melt giving another state of matter called liquid crystal phase or mesophase. This mesophase exhibits properties which are characteristic of both the solid and the liquid states. In a liquid crystal, molecules are oriented in a preferred direction, they are anisotropic compounds, but they flow like a liquid. The refractive index, the electric permittivity, the magnetic susceptibility, and the mechanical properties of a liquid crystal depend on the direction in which these properties are measured. Liquid crystals can be classified in two main groups depending on how the mesophase is generated. The liquid crystal phase can be reached upon heating the solid state or upon cooling the isotropic liquid (thermotropic liquid crystals) or by adding a solvent (lyotropic liquid crystals). Different classification schemes are possible for liquid crystals, but it is useful to discriminate between mesophases formed by rodlike (or calamitic) molecules and those formed by disclike (or discotic) molecules. Rodlike molecules can present three types of mesophases: nematic, cholesteric and smectic. The nematic phase is the least ordered mesophase, which can be considered as a one-dimensionally ordered fluid, with orientational order of the molecules, but without long-range positional ordering. The molecules are free to move in all directions, but on the average they keep their long axes locally parallel. The cholesteric phase is also a nematic type of liquid crystal made up of optically active molecules. As a consequence, the structure has a screw axis superimposed normal to the preferred molecular direction. In the smectic phase, the molecules form well-defined layers that can slide over one another like soap. This phase is positionally ordered along one direction. The molecules are oriented parallel (smectic A) or tilted (smectic C) (Figure 39).

¹²⁴ Goodby, J. W.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W.; Vill, V.; Demus, D. *Handbook of Liquid Crystals*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1998.

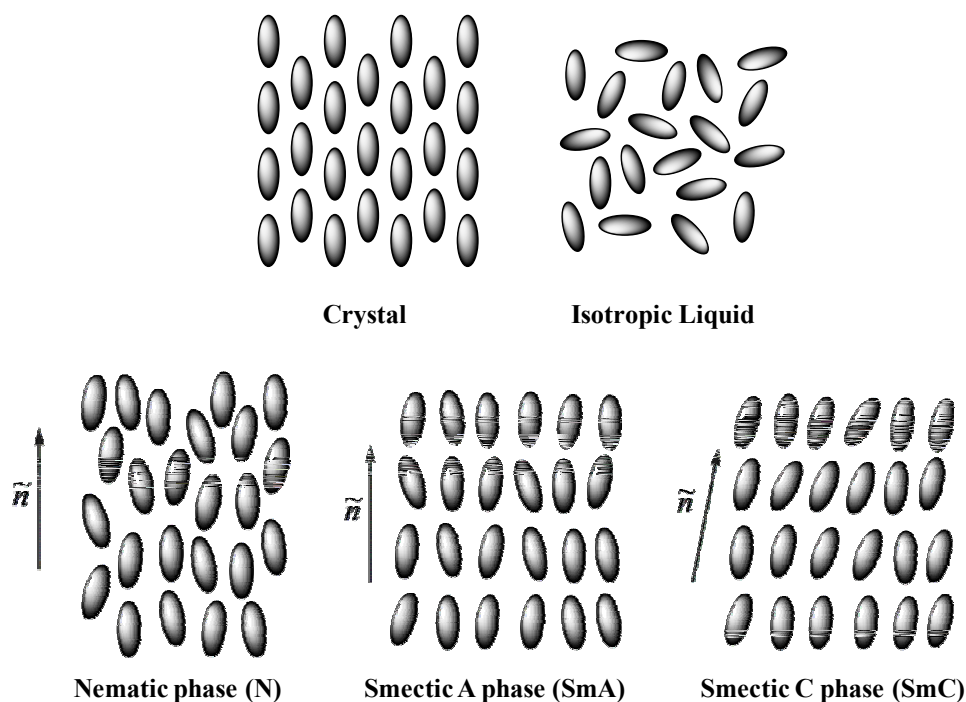


Figure 39. Schematic representation of molecular order in the crystal, isotropic liquid, nematic phase, smectic A phase and smectic C phase.

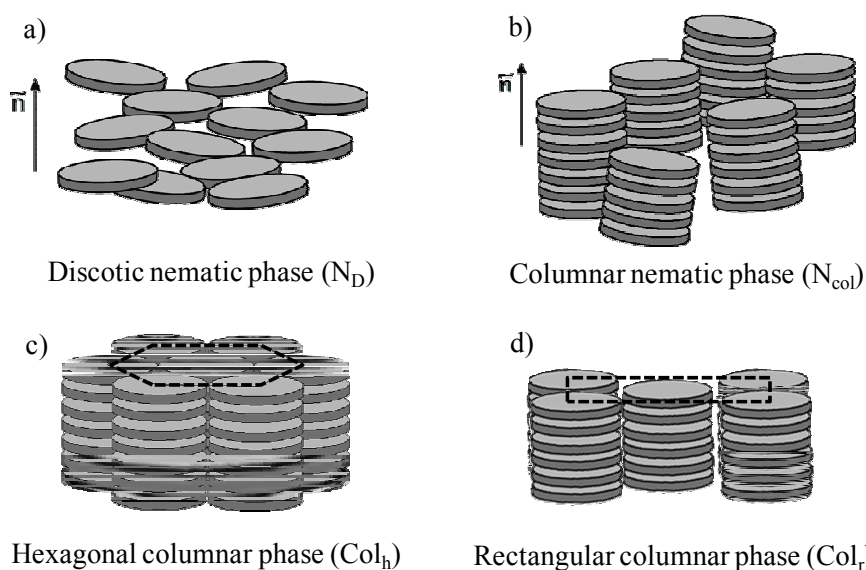


Figure 40. Schematic representation of molecular order in columnar phases.

Discotic molecules can also form a nematic phase: the discotic nematic phase, where the short axes of the molecules are on average parallel to a preferential direction. In the columnar nematic phase, short columns are ordered in a nematic way. A more common way of organization of discotic molecules is in columnar phases. In the columnar phases, the discs are stacked one on top of another to form columns. The columns themselves can be arranged in

different two-dimensional lattices. In the hexagonal columnar phase the molecules are stacked into columns that are further arranged into a hexagonal lattice. Other types of columnar phases are the rectangular columnar phase and the oblique columnar phase (Figure 40).

In order to characterize liquid crystals several techniques should be used: PMO (Polarizing Optical Microscopy), DSC (Differential Scanning Calorimetry) and p-XRD (powder X-ray diffraction). POM is a standard tool in the identification of liquid crystal phases and phase transitions but requires considerable experience. The light from an incandescent source is passed through a polarizer. Then the beam is passed through a prism, which separates it into components, through a condenser and then the specimen. In any part of the specimen in which adjacent regions differ in refractive index the two beams are delayed or refracted differently. When they are recombined by a second prism in the objective lens there are differences in brightness corresponding to differences in refractive index or thickness in the specimen (Figure 41).

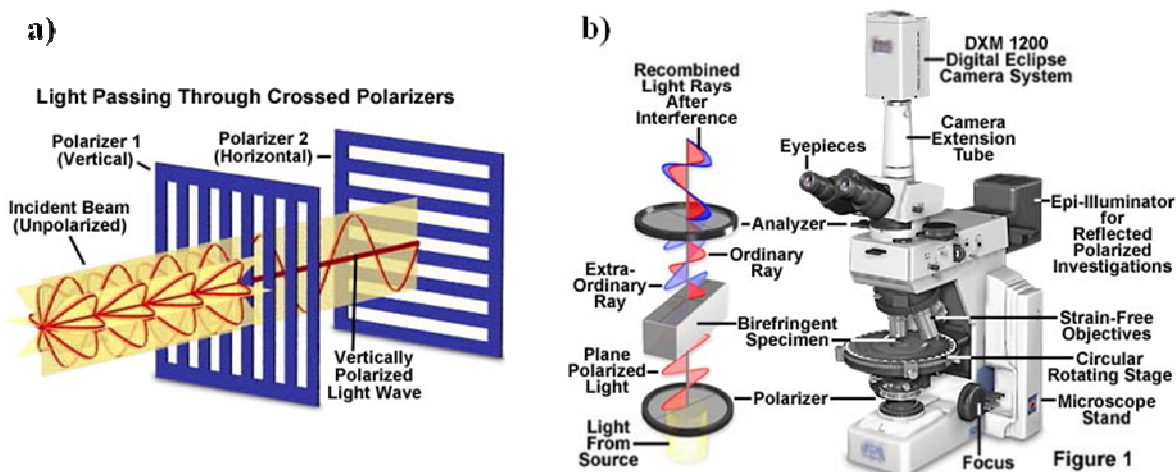


Figure 41. a) Polarization of light. b) Polarized OM Configuration.

Differential Scanning Calorimetry is a useful tool which complements optical methods in the study of liquid crystal phase transitions, which measures endothermic and exothermic transitions as a function of temperature. Powder X-ray diffraction is also used to characterize the structure of the mesophase, as is used to determine the structure of materials (see introduction 1.7).

With these techniques several transitions can be determined, such as melting and clearing points. In liquid crystals, melting point is defined as the temperature at which the transition between crystalline phase to mesophase occurs, and the clearing point is the temperature at which the transition between the mesophase with the highest temperature range and the isotropic phase occurs (Figure 42).

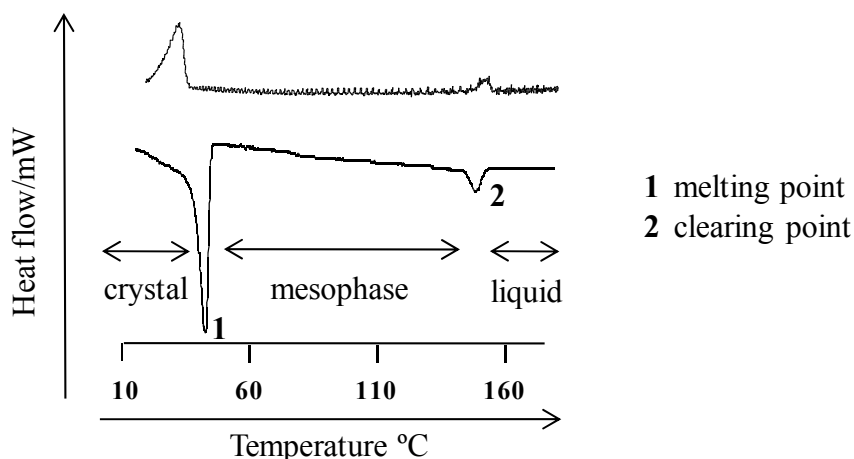


Figure 42. Typical DSC trace of a liquid crystal showing melting and clearing points.

One of the main applications of liquid crystals is the manufacture of displays (LCD, Liquid Crystal Display). There are some other applications such as thermometers, which change their color in function of the temperature, or special paints that change the color in function of the angle of vision (Figure 43).

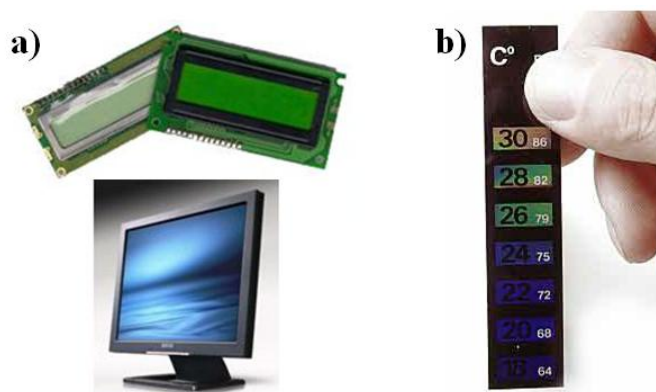


Figure 43. a) Liquid crystal displays, LCD. b) Ionic liquid thermometer.

3.4.2. Introduction to Ionic Liquid Crystals (ILCs)

Among liquid crystals we can distinguish ionic liquid crystals¹²⁵ (ILCs) which can be regarded as materials that combine the properties of liquid crystals (LCs) and ionic liquids (ILs). Ionic liquids¹²⁶ are compounds composed of ions, which have relatively low melting points. Generally, ionic liquids are characterized by extremely low vapor pressures, wide liquid ranges, nonflammability, thermal stability, tunable polarity, good electrolytic properties,

¹²⁵ Binnemans, K. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4148.

¹²⁶ a) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071. b) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772. c) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.

and easy recycling. ILs have attracted great interest as environmentally friendly solvents to replace volatile organic solvents in chemical reactions, in the field of separations and manufacturing processes. Ionic liquid crystals¹²⁵ are a class of liquid-crystalline compounds that contain cations and anions. Some of the properties of ILCs, such as ion conductivity, differ significantly from those of conventional neutral organic LCs because of their ionic character. They exhibit interesting potential applications as ion-conductive materials^{125,127} in electronic devices, as organized reaction media^{125,128} to modulate the selectivity of organic reactions, and as templating agents¹²⁹ in materials science. ILCs with different cations have been described in the literature, such as ammonium, phosphonium, pyridinium, and imidazolium salts.¹²⁵ Phosphonium salts have been less studied than ammonium salts because of the limited availability of the trialkylphosphines as starting materials. If we compare them, phosphonium salts have a wider mesophase range and higher clearing points than the corresponding ammonium salts. Moreover, the phosphonium salts show a high thermal stability. The different behaviour of these salts can be attributed to the differences between nitrogen and phosphorus. In the case of phosphorus, the 3d orbitals can participate in the bonding, whereas this is not the case for nitrogen. Imidazolium and pyridinium salts present some similarities. For instance, in both cases the mesophase stability range increases with increasing alkyl chain length. However, they present different tendencies by changing the cation or the anion. As long as in imidazolium salts the clearing temperatures depend mostly on the cation, in pyridinium salts the clearing point is much more affected by the choice of the anion. In 1-alkyl-3-methylimidazolium salts, the melting points increase only relatively slowly with increasing chain length, whereas the clearing temperatures show a marked dependence on the chain length. The melting point strongly depends on the choice of the anion. Imidazolium salts with fluorinated anions exhibit lower melting points than compounds with nonfluorinated anions. In any case, the smectic phase remains the most common liquid crystalline phase found for all four types of ILCs (ammonium, phosphonium, imidazolium, and pyridinium salts). Among the known ILCs, imidazolium salts are some of the most frequently studied.^{125,130} This is due to the widespread use of imidazolium-based ILs as environmentally

¹²⁷ a) Hubbard, H. V. St. A.; Sills, S. A.; Davies, G.R.; McIntyre, J. E.; Ward, I. M. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1239. b) Yoshio, M.; Mukai, T.; Kanie, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H.; Kato, T. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 351. c) Hoshino, K.; Yoshio, M.; Mukai, T.; Kishimoto, K.; Ohno, H.; Kato, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3486. d) Kato, T. *Science* **2002**, *295*, 2414.

¹²⁸ Lee, Ch. K.; Huang, H. W.; Lin, I. J. B. *Chem. Commun.* **2000**, 1911.

¹²⁹ a) Vartuli, J. C.; Chmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2317. b) Henrist, C.; Rulmont, A.; Cloots, R. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 1023.

¹³⁰ Lin, I. J. B.; Vasam, Ch. S. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3498.

benign solvents and the use of imidazolium salts as ligand precursors in the synthesis of metal-carbene complexes (*N*-heterocyclic carbenes) (NHC),¹³¹ which are excellent catalysts in many chemical reactions.¹³² Most studies on the thermal behaviour of imidazolium-based ILC salts have been restricted to 1-alkyl-3-methylimidazolium and *N,N'*-dialkylimidazolium salts.¹²⁵ Varying the substitution pattern has not been explored very much, apart from the length of the alkyl chain, although a few recent examples report the introduction of other motifs¹³³ (e.g., pendant hydroxyl group on the alkyl chain, functionalized aryl groups, amide groups). In most cases smectic mesophases are observed. ILCs with columnar mesophases have been obtained by anchoring discotic mesogens to an imidazolium salt.¹³⁴ Some metal-containing ILCs based on the imidazolium moiety have also been described.¹³⁰

3.4.3. Synthesis and study of the mesomorphic properties of novel ionic liquid crystals based on mesitylene-containing bis- and trisimidazolium salts.

We have prepared two new families of novel ILCs based on bis- and trisimidazolium salts bearing a bridging hydrophobic mesitylene moiety together with hydrophobic hexadecyl chains. For each imidazolium-based ILC, three different variants bearing iodide, tetrafluoroborate, and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide have been synthesized (Scheme 70).

The alkylation of **101**¹³⁵ and **102**¹³⁶ with 2 and 3 equivalents of 1-iodohexadecane in refluxing acetonitrile afforded iodides **103a** and **104a**, respectively, from which the tetrafluoroborate **103b** and **104b**, and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide salts **103c** and **104c** were prepared by anion metathesis through treatment at room temperature with excess sodium tetrafluoroborate or lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide in ethanol/water mixtures.

¹³¹ a) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39. (b) Hermann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290. c) Crudden, C. M.; Allen, D. P. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247. d) Scott, N. M.; Nolan, S. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1815.

¹³² Herrmann, W. A.; Denk, K.; Gstöttmayr, C. W. K. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2nd ed.; Cornils, B., Herrmann, W. A., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2002; Vol. 2, pp 829.

¹³³ a) Lee, K.-M.; Lee, Y.-T.; Lin, I. J. B. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1079. b) Suisse, J.-M.; Bellemin-Lapponaz, S.; Douce, L.; Maise-François, A.; Welter, R. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4303. c) Chiou, J. Y. Z.; Chen, J. N.; Lei, J. S.; Lin, I. J. B. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2972. d) Dobbs, W.; Douce, L.; Allouche, L.; Louati, A.; Malbosc, F.; Welter, R. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 528. e) Dobbs, W.; Suisse, J.-M.; Douce, L.; Welter, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4179.

¹³⁴ a) Motoyanagi, J.; Fukushima, T.; Aida, T. *Chem. Commun.* **2005**, 101. b) Kumar, S.; Kumar Pal, S. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2607. c) Cui, L.; Zhu, L. *Langmuir* **2006**, *22*, 5982. d) Cui, L.; Miao, J.; Zhu, L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2536. e) Yoshio, M.; Kagata, T.; Hoshino, K.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5570.

¹³⁵ Baker, M. V.; Bosnich, M. J.; Brown, D. H.; Byrne, L. T.; Hesler, V. J.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Williams, Ch. C. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7640.

¹³⁶ Liu, H.-K.; Sun, W.-Y.; Zhu, H.-L.; Yu, K.-B.; Tang, W.-X. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *295*, 129.

value represents a weighted time-averaged contribution of all possible fast-exchanging species existing in the solution and confirms the existence of a considerable concentration-dependent self-assembly process. These results are in good agreement with similar trends reported for other imidazolium salts^{10d} and show the concentration-dependent self-assembly properties of this type of molecule in chloroform.

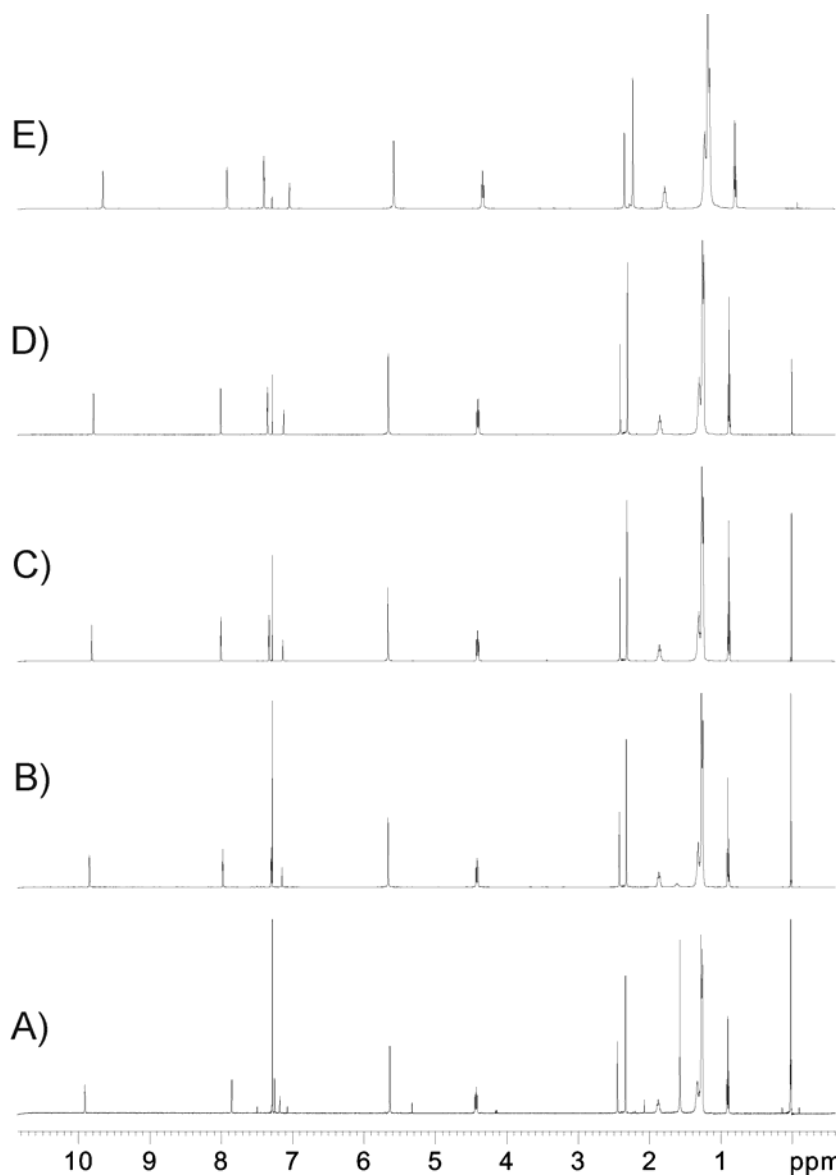


Figure 44. ^1H NMR spectra (500.13 MHz) of **103a** at different concentrations (at 298 K in 0.6 mL of CDCl_3): A) 1 mg; B) 5 mg; C) 10 mg; D) 20 mg; E) 100 mg.

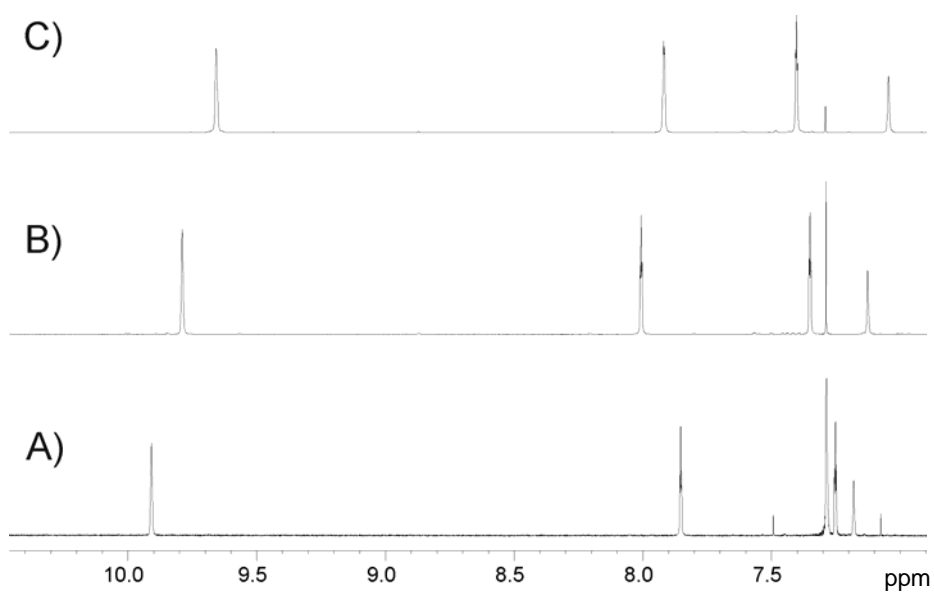


Figure 45. Expanded downfield region of the ^1H NMR spectra of A) 1 mg, B) 20 mg and C) 100 mg of **103a** dissolved in 0.6 mL of CDCl_3 (at 298 K).

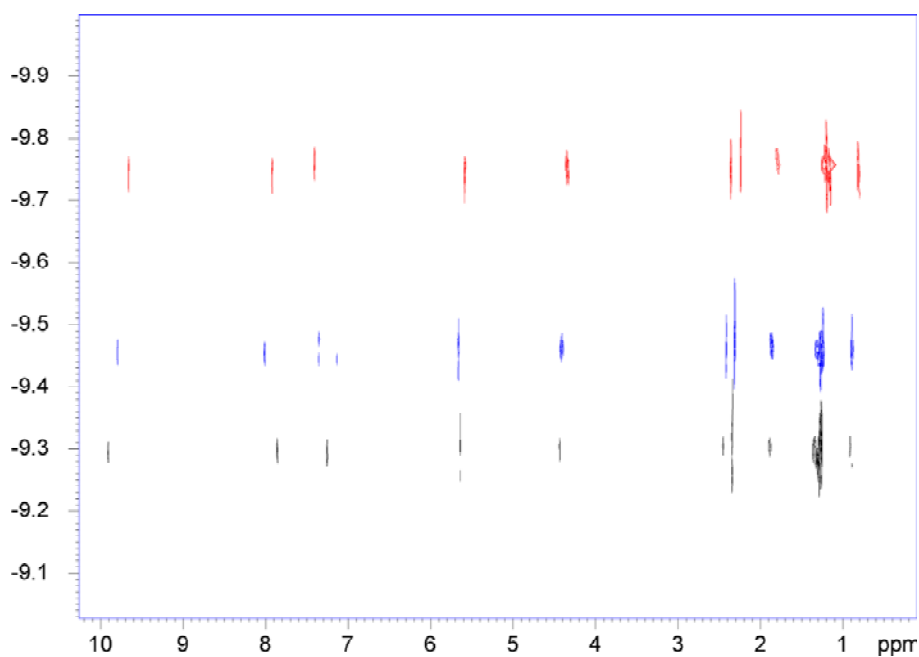


Figure 46. Overlapped DOSY spectra for several samples of **103a** dissolved in 0.6 ml of CDCl_3 (298 K): 1 mg (black; $D = 4.93 \pm 0.09 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$), 20 mg (blue; $D = 3.41 \pm 0.08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) and 100 mg (red; $D = 1.77 \pm 0.07 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$), showing the important changes in self-diffusion coefficient values for the different samples.

NMR sample concentration ^a	Experimental self-diffusion coefficient (<i>D</i>) ^b	Averaged hydrodynamic ratio ^c
1	4.93×10^{-10}	8.05×10^{-10}
5	4.25×10^{-10}	9.35×10^{-10}
10	3.76×10^{-10}	1.06×10^{-9}
20	3.41×10^{-10}	1.16×10^{-9}
100	1.77×10^{-10}	2.24×10^{-9}

^a Compound **103a** (mg) dissolved in 0.6 mL of CDCl₃.

^b In units of m²/s. Measured at 298 K in CDCl₃ (viscosity = 0.55 Kg/s m). Estimated error ± 0.09. Data were measured using the double-STE pulse sequence using a diffusion time of 150 ms and bipolar gradients with a duration of 1 ms. The sample was not spun. Data were acquired and processed using the automation programs included in the TOPSPIN software package. Sixteen spectra were acquired using a linear gradient ramp from 2 to 95% using sine-shaped gradients.

^c In units of m. The averaged value was obtained after applying the Stokes-Einstein equation.

Table 30. Self-diffusion coefficient values obtained for several samples of compound **103a** at different concentrations in CDCl₃.

Then we focused on the thermotropic properties of the synthesized imidazoliums salts. The mesomorphic behavior and phase-transition temperatures of **103a-c** and **104a-c** were characterized by polarizing optical microscopy (POM) and differential scanning calorimetry (DSC). A detailed powder X-ray diffraction (p-XRD) study was also performed for compound **103b**. The melting points and mesophase clearing points of compounds **103a,b** and **104a,b** are shown in table **31**.

compound		<i>T</i> /°C Cr ⇌ LC SmA ($\Delta H/J g^{-1}$) ^a	<i>T</i> /°C LC SmA ⇌ I ($\Delta H/J g^{-1}$) ^a
103a	heat	33.3 (-6.99)	157.1 (-1.15)
	cool	18.1 (12.99)	153.8 (0.08)
103b	heat	42.9 (-12.24)	149.7 (-1.672)
	cool	25.5 (12.85)	142.9 (1.381)
104a^b	heat	26.3 (-13.7)	
	cool	23.7 (16.1)	
104b^b	heat	33.6 (-16.04)	
	cool	25.9 (21.84)	

^a Abbreviations: Cr, crystalline phase; LC SmA, smectic A liquid crystal; I, isotropic phase.

^b Decomposition is observed before the clearing point

Table 31. Phase-transition temperatures and corresponding enthalpies ΔH in parenthesis determined from the second or third heating and cooling cycle.

In all cases, the salts exhibited a marked tendency to supercool before crystallizing; transition temperatures are given from peak values obtained from DSC measurements for both heating and cooling cycles. These mesomorphic salts exhibit similar values for the melting points (i.e., 20-43 °C) and clearing points (i.e., 142-157 °C). The DSC traces for these

mesomorphic salts are shown in figure 47, revealing the characteristically large enthalpy for the crystal (Cr)-liquid crystal (LC) transition and small enthalpy for the mesophase (LC)-isotropic (I) transition. It should be noted that for the latter, the transition could not be determined for **104a** and **104b**, which decompose before the clearing point could be reached.

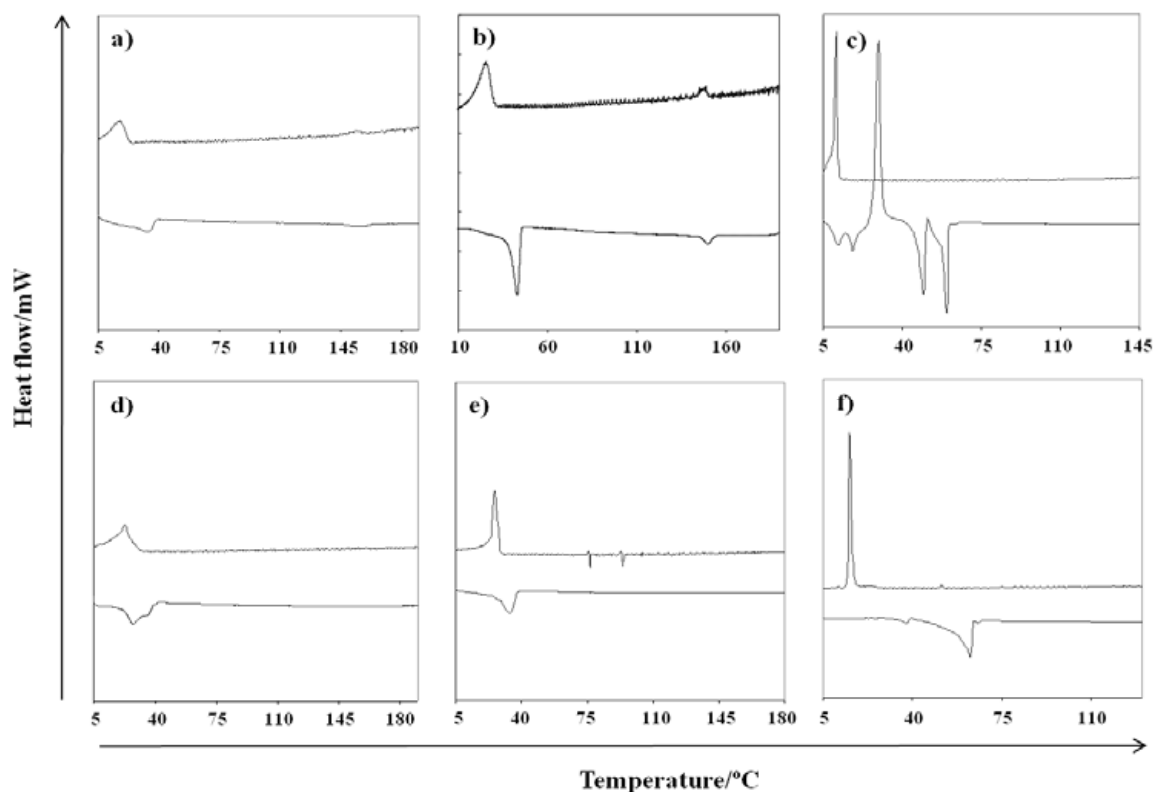


Figure 47. DSC traces for compounds **103a-c**, **104a-c** for the second heating (lower) and cooling (upper) cycles showing the characteristically sharp Cr-LC and LC-I transitions, **a) 103a**, **b) 103b**, **c) 103c**, **d) 104a**, **e) 104b**, **f) 104c**.

The mesomorphic properties of the compounds have been confirmed by polarizing optical microscopy (POM). For **103a,b** and **104a,b**, similar behavior has been observed. When cooling beyond the clearing point, batonnets appear in the isotropic phase, showing the absence of a nematic phase. Typical SmA textures (focal conic domains, oily streaks, etc.) are then observed down to the lower-temperature phase transition. Polarized optical micrographs of **103b** are given in figure 48 as examples. The micrograph taken at 160 °C shows the coexistence of SmA nuclei (batonnets) appearing in the isotropic phase (Figure 48a) and focal conic textures when cooling down to room temperature (Figure 48b). The textures are usually frozen at lower temperatures, and apart from the first heating, the SmA crystal phase transition is poorly detected.

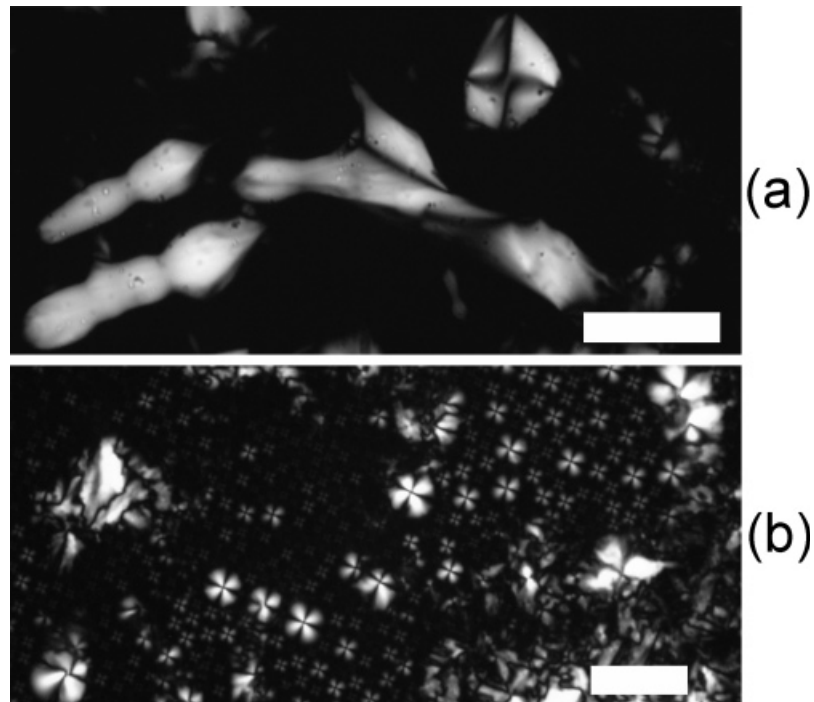


Figure 48. Polarized optical micrograph of **103b** at (a) 160 and (b) 140 °C. Scale bar = 100 μm .

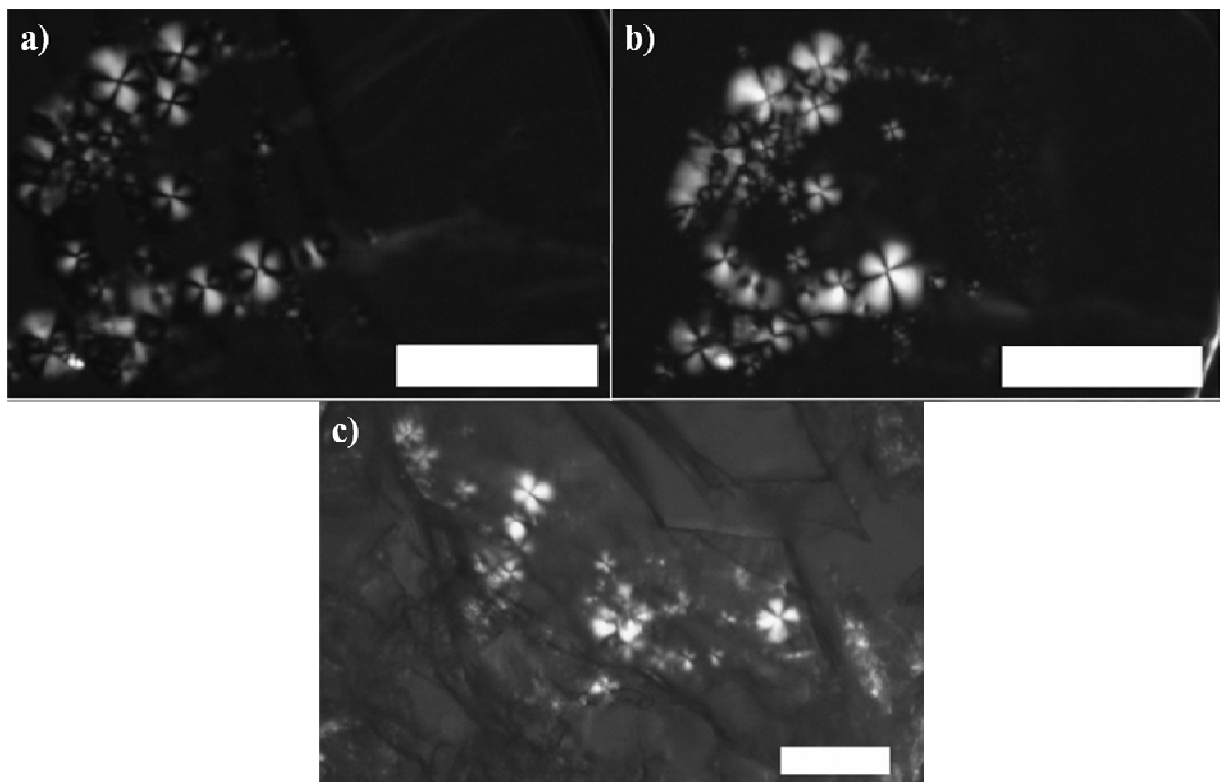


Figure 49. Polarized optical micrographs of **103a** at (a) 155 and (b) 25 °C, just after cooling. (c) After several hours at 25 °C, the SmA patterns are still observed in the glassy state. Scale bar = 100 μm .

A slow transformation of the birefringent patterns is, however, often observed, indicating the glassy nature of the Sm A-crystal phase transition. Polarized optical

micrographs of **103a** given as examples in figure **49** display the typical textures of an SmA phase with focal conic domains and oily streaks after cooling from the isotropic phase (Figure **49a**). The textures are frozen when crossing the lower-temperature phase transition (Figure **49b**); the appearance of elongated fibers at the compound-air interface after several hours, however, indicates the existence of the glassy phase transition. After several hours at 25 °C, the SmA patterns are still observed in the glassy state (Figure **49c**). Such observations are in agreement with the observance of a broad peak in DSC under cooling.

The different phases of **103b** (i.e, crystalline, LC SmA, and glassy metastable phases) were studied by X-ray diffraction as a function of temperature. As shown trace **a** in figure **50**, the initial diffractogram of **103b** obtained at 22 °C shows various diffraction peaks characteristic of a well-structured 3D crystalline compound. The intense peak at 2.05 nm⁻¹ and subsequent second and third order peaks are an indication of a structure with a predominance of lamellar character, which confirms the optical microscopy observations. This phase was heated to 100 °C in the SmA domain, much above the Cr-LC phase-transition temperature, which was detected to be 37 °C, a similar value to that obtained from DSC measurements. The corresponding diffraction pattern profile (trace **d** figure **50**) confirms the existence of a SmA phase, exhibiting an intense correlation peak at 1.79 nm⁻¹ in accordance with the lamellar periodicity, and a broad peak centered at 15 nm⁻¹, consistent with structural disorder in the direction parallel to the lamellar structure.

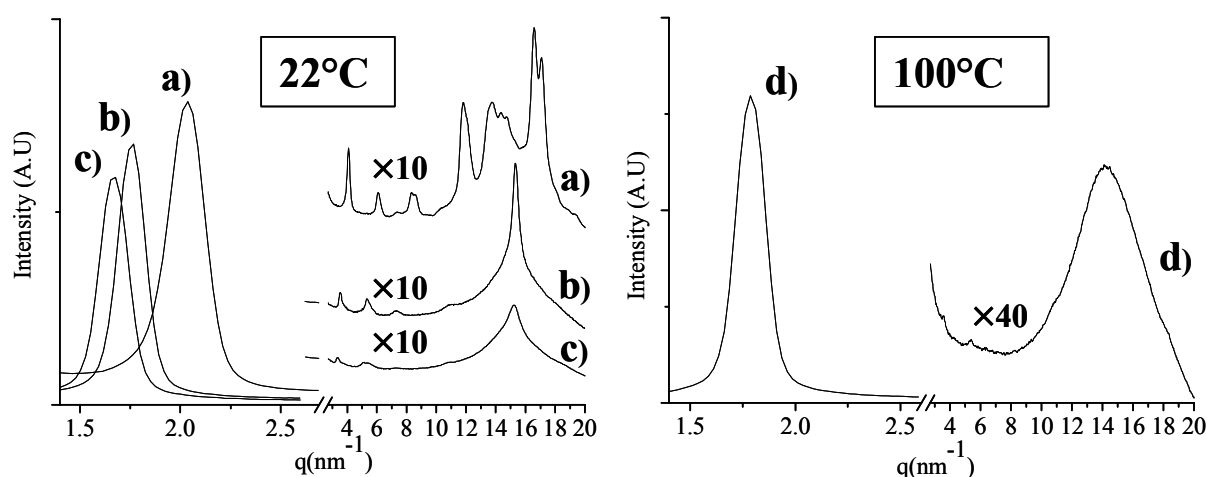


Figure 50. Diffraction pattern of compound **103b** obtained at 22 °C after synthesis (**a**), after thermal treatment of **103b** at 100 °C and return to 22 °C at quenching rates of 0.2 °C/min (**b**) and 2 °C/min (**c**). **103b** at 100 °C (**d**).

Measurements at ambient temperature (22 °C), following thermal treatment at 100 °C and a return to 22 °C by two different quenching procedures, are shown in figure **50** (traces

b,c). In both cases, the primary crystalline structure is not recovered. Instead, a less ordered structure is obtained, with the degree of structural order depending on the rate of quenching. It is improved at a slower quenching rate: the diffraction pattern obtained after a quenching rate of 0.2 °C/min (trace **b** figure 50) exhibits more intense, sharp peaks compared to the one obtained at a higher quenching rate of 2 °C/min (trace **c** figure 50). These results confirm the existence of a metastable phase after cooling below the Cr-LC SmA transition. As a result, instead of an LC SmA-Cr transition, cooling gives rise to a glass transition from LC SmA to a metastable lamellar phase.

To characterize this glass transition, we followed the evolution of the diffraction pattern during cooling from 100 to 22 °C (Figure 51), focusing on the most intense Bragg peak at low q . From 100 to 40 °C (cooling at 2 °C/min), the peak intensity increases, its full width at half-maximum (fwhm) decreases (Figure 52), and its position shifts linearly toward lower q values as a function of the temperature (Figures 51 and 53). These results are in accordance with a progressive increase in the lamellar periodicity (from 35 to 37.9 Å) and an increase in the smectic parameter order. This behavior could be explained by a decrease with temperature of the long alkyl chain conformational disorder that allows increases in both the molecular length and the structural order. Such local rearrangements should be possible in a liquid crystal phase where molecular motions are allowed. From 40 to 35 °C (slow cooling at 0.2 °C/min), we can observe (Figures 51 and 53) a shift in the peak position increasing from 1.66 to 1.73 nm⁻¹, corresponding to the phase transition from SmA to a solid metastable phase at a temperature between 40 and 35 °C, in accordance with DSC measurements. Below this transition, the position of the peak increases toward higher q values (from 1.73 to 1.76 nm⁻¹) with decreasing temperature from 35 to 22 °C (Figures 51 and 53). This behavior can be explained by the tendency of the solid metastable phase structure to contract in order to reach the stable crystalline structure. In the glassy metastable phase, molecular motions are difficult, and the structure contracts, although constraints still allow for the stable phase to be reached. The constraints induce an increase in structural defects and a global decrease in structural ordering. This is illustrated in figure 52, which shows that below the phase transition the Bragg peak intensity decreases while its fwhm increases.

For the higher quenching rate (2 °C), we observe only very small changes in the position of the smectic/lamellar Bragg peak for temperatures below the transition SmA to the lamellar metastable phase. It confirms the glassy nature of this transition, where the solid metastable phase is obtained after curdling of the LC SmA phase.

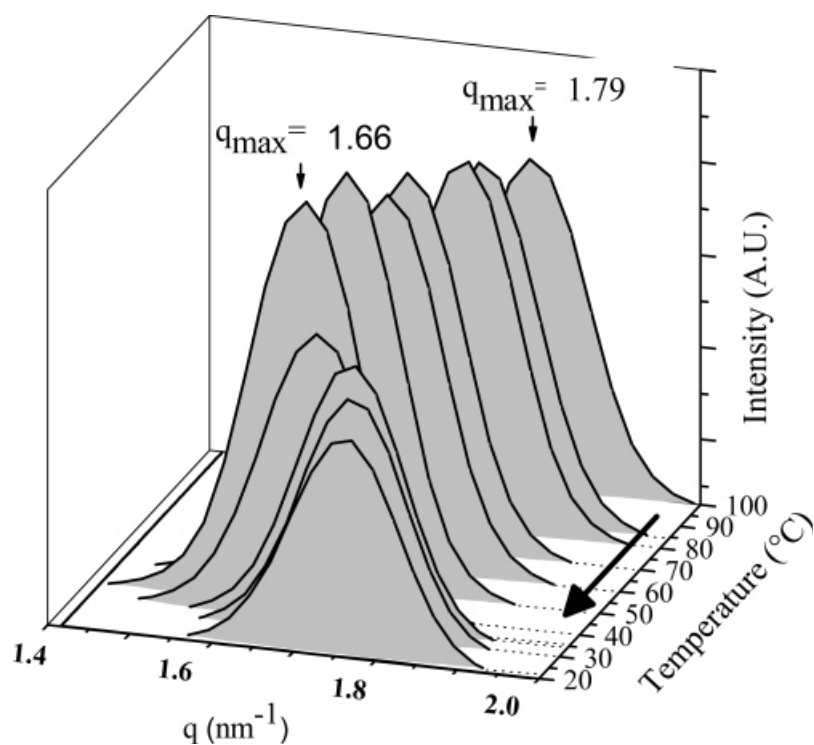


Figure 51. Evolution of the position of the smectic/lamellar first-order correlation peak probed by X-ray diffraction for **103b** as a function of the temperature (from 100 to 22 °C).

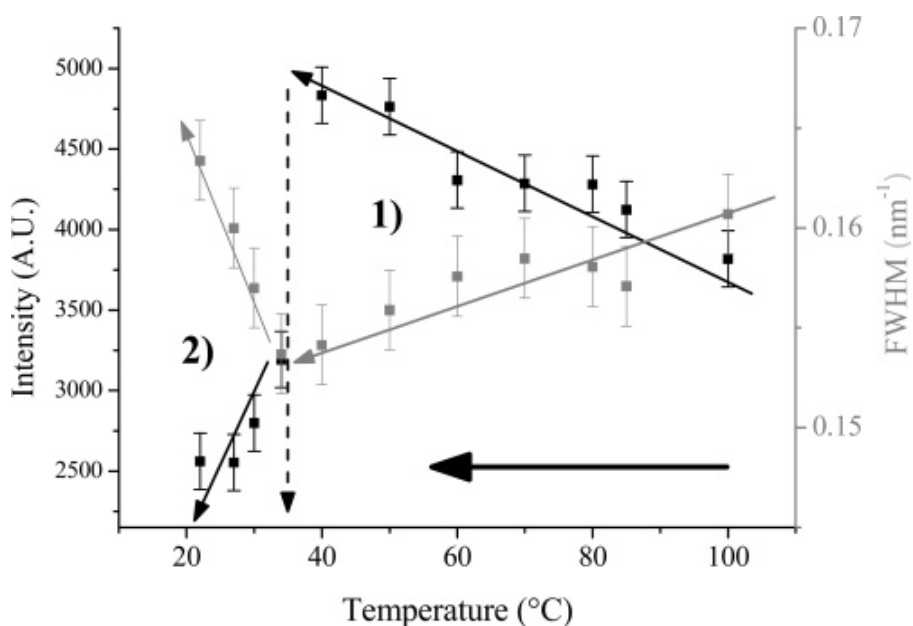


Figure 52. Evolution with temperature of both intensity and fwhm of the smectic/lamellar correlation peak for **103b**. The arrow in the dash points indicates the phase transition around 37 °C from smectic to metastable lamellar phase. Quenching rate at 2 °C/min from 100 to 40 °C (**1**) and 0.2 °C/min from 40 to 22 °C (**2**).

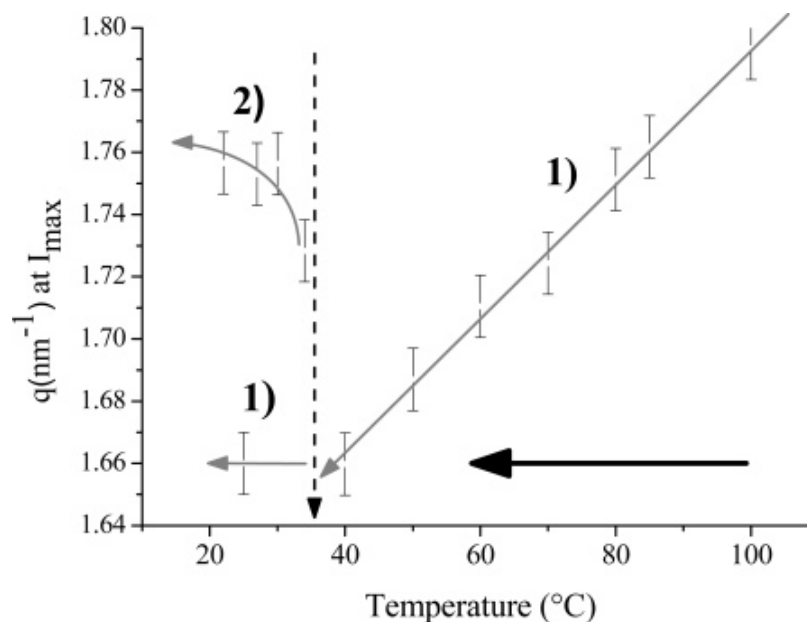


Figure 53. Evolution with temperature of the position (q at I_{\max}) of the smectic/lamellar first-order correlation peak for **103b**. The arrow in the dash points indicates the phase transition around 37 °C from smectic to the metastable lamellar phase. Quenching rate at 2 °C/min (**1**) or 0.2 °C/min (**2**) for measurements below 40 °C.

We can propose a model for the smectic A phase of compound **103b** (Figure 54). The molecular geometry of **103b** was supposed to be in the most symmetrical conformation with parallel rigid and linear alkyl chains and with the aromatic ring plan perpendicular to neighboring C_3N_2 rings. In this model, the molecular length is around 24 Å. Nevertheless, this value could be shorter, especially at higher temperature, where conformational disordering of the alkyl chains should increase. Accordingly, X-ray diffraction results (Figure 51) indicate that the interlamellar spacing in the smectic A phase increases from 35 to 38 Å when the temperature decreases from 100 to 40 °C. The model proposed in figure 54 is coherent with such interlamellar spacing values in the smectic A phase.

The tendency of this novel family of compounds to supercool is even more significant for **103c** and **104c**. On heating, **103c** presents a well-defined melting point at 63 °C, indicative of the high purity of the product. On cooling, because of the supercooling phenomena taking place on a time delay ranging from one to several hours, the DSC traces obtained for this compound under the conditions used have no immediate interpretation. We have observed under the microscope that the metastable isotropic phase could be present below 35 °C a few hours before recrystallization. The presence of a stable lamellar phase has not been clearly established for this compound (Figure 55).

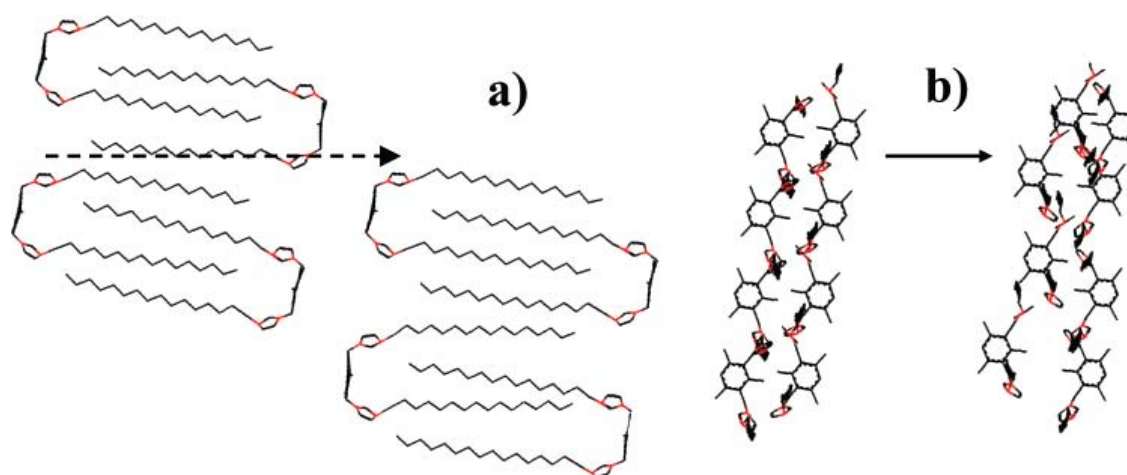


Figure 54. Structural model of the mesophase for **103b**. The interlamellar correlation distance (36 \AA) is represented by the dashed arrow **(a)**. Transition from crystal to smectic A phase **(b)** with the loss of structural ordering in the perpendicular to the 2D structure shown in a.

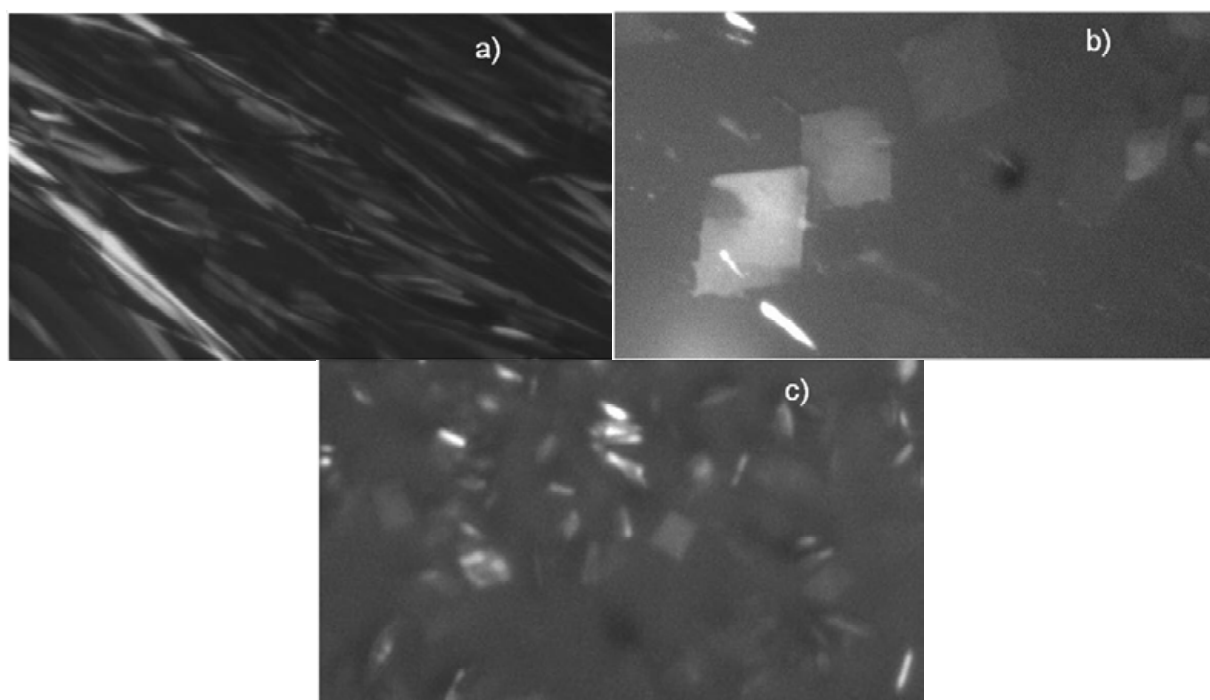


Figure 55. Compound **103c** during a heating and cooling cycle from room temperature at a rate of $0.02 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$: **a)** $T = 57 \text{ }^\circ\text{C}$; **b)** the clearing point is observed at $63 \text{ }^\circ\text{C}$; **c)** the isotropic phase was observed down to $45 \text{ }^\circ\text{C}$ where crystals appear, without any smectic phase.

As for the other compounds, **104c** has a lamellar phase under cooling, and the transition to the crystalline phase is poorly detected. This SmA mesophase was shown to be stable after several days between 56 and $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure **56**). This transition appears to be monotropic. As an example, we show in figure **57** the slow evolution of the crystalline phase on heating (Figure **57a**). The sample begins to melt at $64 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure **57b**), with the crystalline

phase still observable until 68 °C (Figures 57c,d), only to disappear at 70 °C. However, as for 103c, the DSC traces obtained for 104c under the conditions used are not readily interpretable (Figure 47).

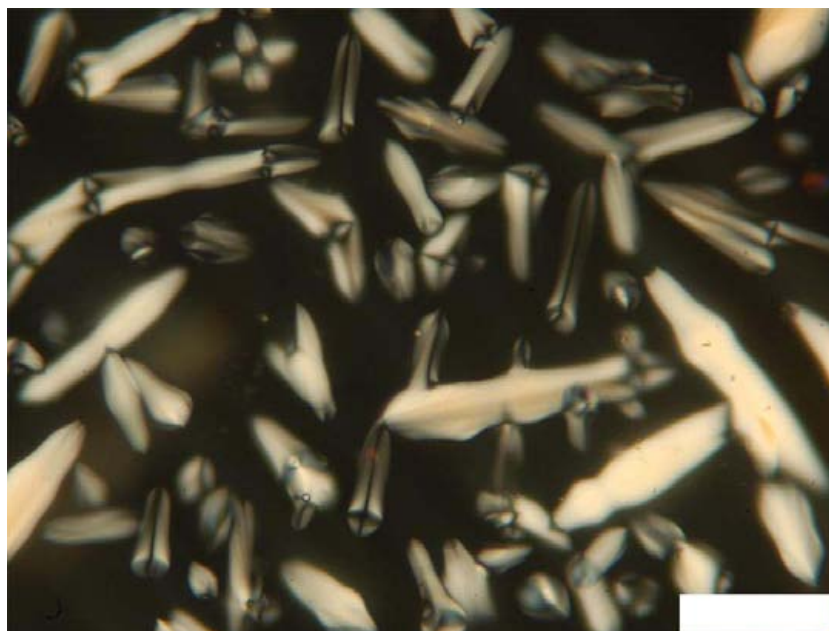


Figure 56. SmA mesophase in coexistence with the isotropic phase obtained for compound 104c after several days at 57 °C; crossed polarizers, bar = 50 μm .

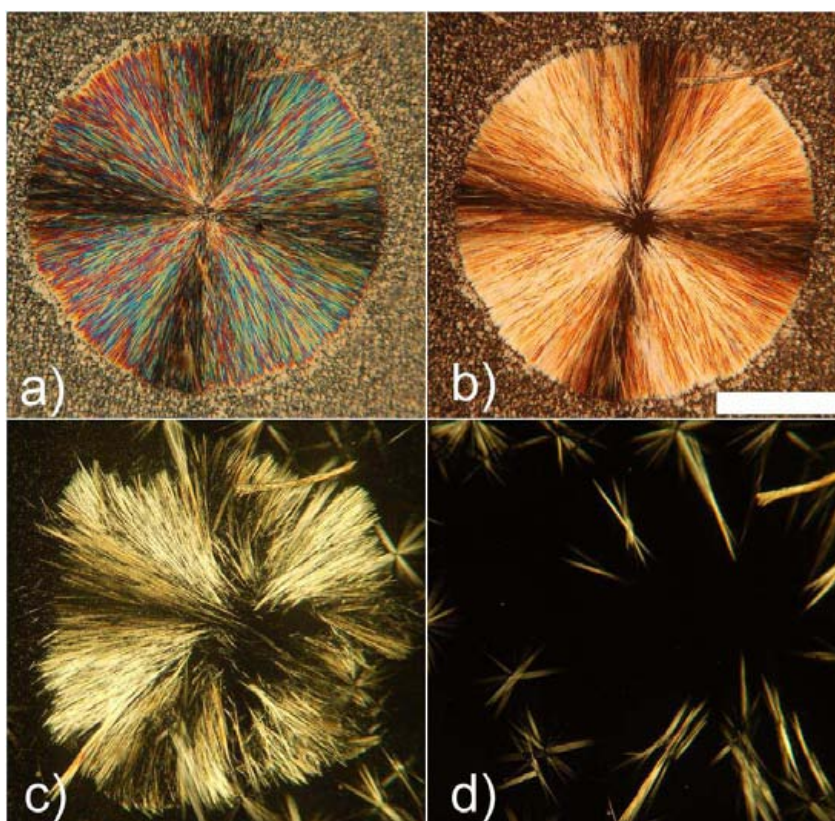


Figure 57. Slow evolution of a) compound 104c crystalline phase under heating at b) 64 °C, c) 66 °C and d) 68 °C. Scale bar = 50 μm .

All attempts to obtain crystalline samples of enough quality of these salts for single-crystal X-ray analysis failed. In fact, only a few reports¹³⁸ on the crystal structures of ILs have appeared because of their tendency to form glasses. The use of the $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ anion in IL research as alternative to the most common PF_6^- and BF_4^- anions has been promoted because of the possible decomposition of the latter salts when heated in the presence of water, giving off HF. This bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion allows for the formation of hydrolytically stable IL with low viscosity and high electrical conductivity and can produce ILCs with low melting points because of strong charge delocalization, large conformational flexibility, and a low tendency to form hydrogen bonds.^{138,139}

The physical and chemical properties of ionic liquids and ionic liquid crystals vary depending on the combination of cation and anion.^{125,126} For this reason, ionic liquids are known as “designer solvents.” Normally, cations of low melting salts have low symmetry, weak intermolecular interactions (an absence of hydrogen bonds), and a good distribution of charge in the cation. It has been observed^{125,126b} that an increase in the size of the anion maintaining the same charge leads to a decrease in the melting point. In our case, we have prepared three different salts for both **103** and **104** for a given cation and have observed the expected trend of the clearing point.^{133a,d,140} The clearing temperatures decrease in the following order: $\Gamma^- > \text{BF}_4^- > [\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$. The absence of thermotropic behavior in **103c**, which melts from the crystalline phase to the isotropic liquid phase, is in accordance with similar observations for other imidazolium salts bearing the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion.^{133a,d,140} The data collected for **103a-c** show an order of anion stabilization of liquid-crystal behavior ($\Gamma^- > \text{BF}_4^- > [\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$) that is consistent with literature data.^{133d,140} Note that for **103a** we have a liquid-crystal phase from 33 to 157 °C whereas for **103b** the LC SmA phase is observed between 43 and 150 °C. The ability to stabilize a mesophase appears to depend on the ability of the anion to form three-dimensional hydrogen-bonding lattices.¹⁴⁰ The melting temperatures (Cr to LC) are not very sensitive to changes in the cation (**103** or **104**), suggesting that the ionic and/or hydrogen bonding interactions dominate the melting process. However, the clearing temperatures (LC to I) depend mostly on the cation, suggesting that hydrophobic interactions play a dominant role in the clearing point. For **103a** and **103b**, relatively high clearing points have been observed, and **104a** and **104b** decompose before the clearing point is reached. The tetrafluoroborate series (**103b**, **104b**) has lower melting and

¹³⁸ Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Rogers, R. D. *Dalton Trans.* **2004**, 2267.

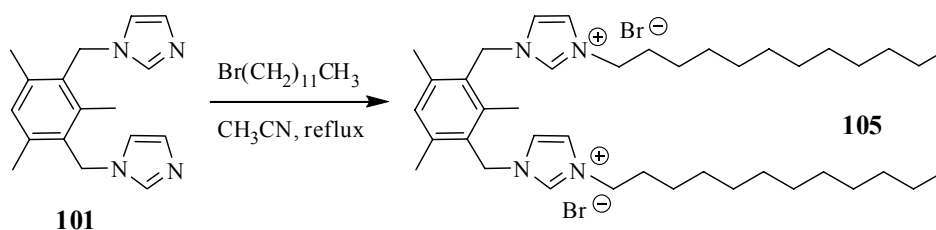
¹³⁹ Bonhote, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.

¹⁴⁰ Bradley, A. E.; Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Johnston, S.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 629.

clearing temperatures than the iodide series (**103a**, **104a**), which may be an indication of weaker ionic and hydrogen-bonding interactions. This fact is even more pronounced for the $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ series (**103c**, **104c**).

The study of the properties of compounds **103** and **104** has been carried out in collaboration with Teodor Parella (NMR Service at UAB; DOSY NMR), Yannick Guari (Université de Montpellier II; DSC), Christophe Blanc (Université de Montpellier II; POM) and Philippe Dieudonné (Université de Montpellier II; p-XRD).

As the clearing points of **103a/b** are too high to use these compounds as ionic liquids we have prepared a new imidazolium salt with shorter chains (C_{12}) in order to decrease the clearing point (Scheme 71). Compound **105** has been obtained by alkylation of **101** with 1-bromododecane, but the clearing point was still too high (154-155 °C).

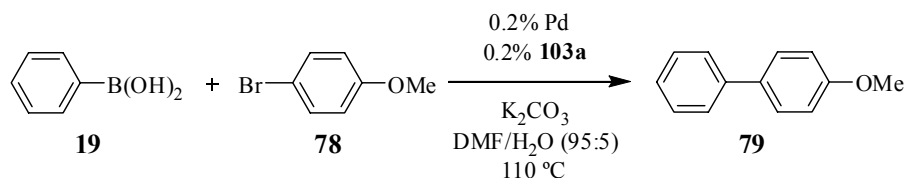


Scheme 71. Synthesis of compound **105**.

3.4.4. Applications of ionic liquid crystals **103a/b** and **104a/b**

3.4.4.1. Use of the system $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\mathbf{103a}$ as catalyst in Suzuki cross-coupling.

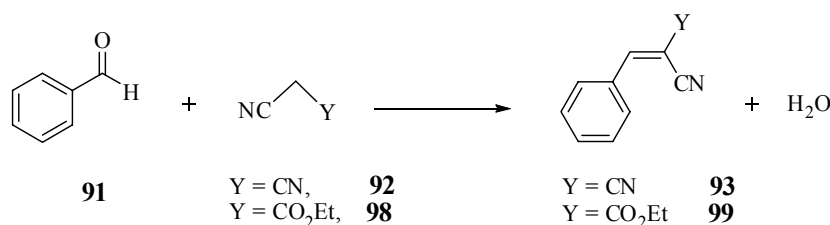
The system $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\mathbf{103a}$ (a carbene palladium complex should be generated *in situ*) has been tested in the palladium catalyzed Suzuki coupling of 4-bromoanisole **78** with phenylboronic acid, **19** (Scheme 72). After 24 h, 72 % of conversion was achieved (GC, undecane) and a 67 % of 4-methoxybiphenyl, **79**, was isolated (0.2% molar Pd, 0.2% molar **103a**, $[\text{ArX}] = 0.5 \text{ M}$, $\text{PhB}(\text{OH})_2$ (1.5 equiv.), K_2CO_3 (2 equiv.), DMF/ H_2O (95:5), 110 °C). The conditions used were the same as those previously tested for the system $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\mathbf{M12}$ (see paragraph 3.2.2.2.1). We observe that, under these conditions, the hybrid silica material **M12** derived from dihydroimidazolium salt **10a** give better results than the homogeneous system (quantitative yield was obtained after 5 h in the first cycle for the system $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\mathbf{M12}$). The optimization of reaction conditions for the homogeneous system $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\mathbf{103a}$ was not undertaken.



Scheme 72. Suzuki coupling of phenylboronic acid, **19**, with 4-bromoanisole, **78**, catalyzed by **103a**/Pd(OAc)₂.

3.4.4.2. Use of **103a** as organocatalyst in Knoevenagel condensations.

The same salt **103a** was tested as organocatalyst in Knoevenagel condensations (Scheme 73). The reaction of benzaldehyde, **91**, with malononitril, **92**, (1.2 % molar **103a**, 1.1 equiv. malononitril, 100 °C) was complete after 22 hours (98 % isolated yield of **93**). When the reaction of benzaldehyde, **91**, with ethyl cianoacetate was tested (1.2 % molar **103a**, 1.1 equiv. ethyl cianoacetate, 130 °C), a 66 % yield of compound **99** (determined by NMR) was achieved after 4 hours.



Scheme 73. Knoevenagel condensations assayed with ILC **103a**

The imidazolium salt **103a** was not active as catalyst for the Knoevenagel condensation of benzaldehyde, **91**, with diethyl malonate.

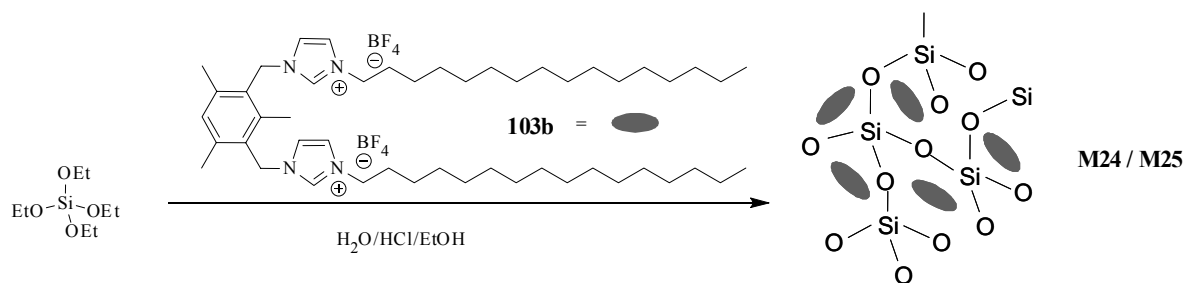
This homogeneous catalyst, **103a**, was less active in the Knoevenagel condensation of benzaldehyde with malononitrile or ethyl cianoacetate than the heterogeneous catalysts tested in section 3.2.2.3.4. For instance, compound **93** was obtained in 96 % isolated yield after 2 hours with material **M11** (1.2 % molar ligand, 1.1 equiv. malononitrile, 100 °C) and compound **99** in a quantitative yield after 2 hours with the same material (1.2 % molar ligand, 1.1 equiv. malononitrile, 130 °C).

3.4.4.3. Preparation of type I hybrid silica materials with **103b** and their assay as catalysts in Suzuki cross-coupling and Knoevenagel condensation.

We have also prepared materials with compound **103b** entrapped into the silica matrix (type I hybrid silica materials). Materials **M24** and **M25**, with different loadings of **103b**, have been synthesized following the procedure described by Deng¹⁴¹ and co-workers (Scheme 74).

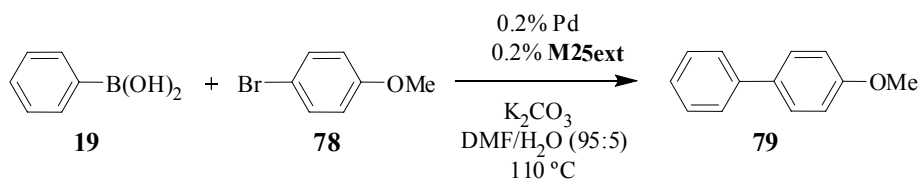
¹⁴¹ Shi, F.; Zhang, Q.; Li, D.; Deng, Y. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5279.

A mixture of **103b** and an aqueous solution of HCl 5M was added dropwise to a solution of TEOS in EtOH at 60 °C. A gel is immediately formed which was allowed to stand at the same temperature overnight. **M24** ($[\mathbf{103b}]_0 / [\text{HCl}]_0 / [\text{H}_2\text{O}]_0 / [\text{TEOS}]_0 / [\text{EtOH}]_0 = 1 / 7.1 / 70 / 12.5 / 34$) was obtained as a brown solid with low porosity (45 m²/g) after drying under vacuum at 150 °C. However, after extracting **103b** (probably the chloride salt) with CH₃CN in a soxhlet, the resulting material **M24ext** showed a higher porosity (444 m²/g). Approximately a 15 % of **103b** remained in the material **M24ext** and the presence of the ionic liquid crystal was confirmed by infrared spectroscopy. Material **M25** ($[\mathbf{103b}]_0 / [\text{HCl}]_0 / [\text{H}_2\text{O}]_0 / [\text{TEOS}]_0 / [\text{EtOH}]_0 = 1 / 15 / 150 / 25 / 80$) was prepared in the same way but with a smaller amount of **103b**. In this case, approximately a 50 % of **103b** remained in the material **M25ext** after the extraction of the ionic liquid crystal in a soxhlet with CH₃CN.



Scheme 74. Synthesis of materials **M24** and **M25** with ILC **103b**.

The system $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\mathbf{M25ext}$ was tested in the Suzuki coupling of 4-bromoanisole, **78**, with phenylboronic acid, **19** (Scheme 75). The reaction was performed in a mixture of DMF/H₂O (95:5) at 110 °C, using K₂CO₃ as base. This system was active and reusable for this reaction under these conditions, but a decrease in the activity after the first run was found (Table 32). Formation of different amounts of biphenyl was also observed.



Scheme 75. Suzuki coupling of phenylboronic acid with 4-bromoanisole catalyzed by **M25ext**/Pd(OAc)₂.

This catalytic system is more active in Suzuki coupling of phenylboronic acid with 4-bromoanisole than the homogeneous catalytic system, **103a**/Pd(OAc)₂ (67 % isolated yield of **79** after 24 h under the same conditions, section 3.4.4.1.). However, a considerable amount of biphenyl is formed during the Suzuki coupling in this case. The results obtained in section

3.2.2.2.1 with the same reaction show that type II hybrid material **M12** is more efficient, recyclable and selective (0.2 % molar Pd(OAc)₂, 97 % conversion in 5 hours under the same conditions; the amount of biphenyl was insignificant) than type I hybrid material **M25ext**.

run	t (h)	M25ext / Pd(OAc) ₂	
		Conversion (%) ^b	Biphenyl (%) ^c
1	24	96	27
2	24	67	10
3	24	60	10
4	24	47	9
5	24	41	9

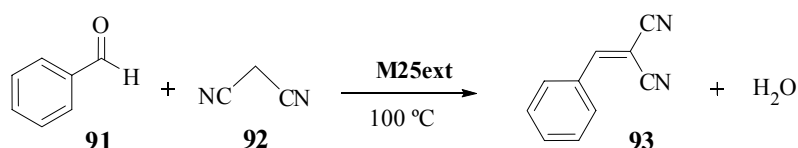
^a 0.2% molar Pd, 0.2% molar **M25ext**, [ArX] = 0.5 M, PhB(OH)₂ (1.5 equiv.), K₂CO₃ (2 equiv.), DMF/H₂O (95:5), 110 °C.

^b GC conversions (undecane as standard).

^c GC yield, undecane

Table 32. Results of the Suzuki coupling of phenylboronic acid, **19**, with 4-bromoanisole, **78**, catalyzed by **M25ext**/Pd(OAc)₂.

The same material, **M25ext** (1.2% molar), was tested as organocatalyst in the Knoevenagel condensation of benzaldehyde, **91**, with malononitrile, **92** (Scheme 76). Compound **93** was obtained in 98 % isolated yield after 3 hours at 100 °C (the reaction was performed without solvent with a 1.1 equivalents of malononitrile). **M25ext** was recovered by filtration and reused in consecutive runs without loss of the catalytic activity (Table 33).



Scheme 76. Knoevenagel condensation of benzaldehyde with malononitrile catalyzed by **M25ext**.

run	time (h)	M25ext ^a
		Isolated yield of 93 (%)
1	3	98
2	3	96
3	3	97
4	3	96
5	3	95

^a 1.2% molar ligand, 1.1 equiv. malononitrile, 100 °C.

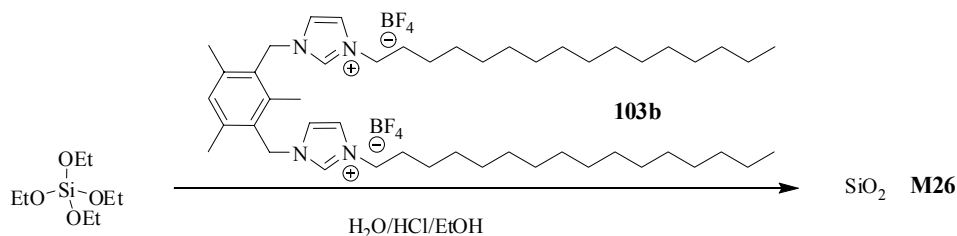
Table 33. Results of the Knoevenagel condensation of benzaldehyde, **91**, with malononitrile, **92**, catalyzed by **M25ext**.

In the Knoevenagel condensation of benzaldehyde with malononitrile, catalyst **M25ext** presents an activity (the reaction was slightly slower) and recyclability comparable to type II

hybrid material **M11** in section 3.2.2.3.4. (96 % isolated yield of compound **93** after 2 hours in the first run under the same conditions). This heterogeneous catalyst was better than homogeneous catalyst **103a** (98 % isolated yield of **93** after 22 hours under the same conditions, section 3.4.4.2.)

3.4.4.4. Assay of **103b** as template in the synthesis of mesostructured silica under acidic medium.

Owing to the ability of these new ionic liquid crystals to self-organize easily into ordered structured, we have tried to use them as templating agents in the synthesis of mesostructured silicas. Indeed, since the first report of surfactant-mediated process to produce periodic mesoporous metallic oxides,¹⁴² a myriad of structure-directing agents have been used to synthesize such ordered porous materials. This prompted us to exploit these compounds as templates to control the morphology of pure silica. We thus envisage the hydrolysis of TEOS in the presence of **103b**. We first performed the reaction in acidic medium under the following conditions.¹⁴³ A mixture of TEOS, H₂O and HCl was added over a solution of compound **103b** in EtOH ([**103b**]₀ / [TEOS]₀ / [H₂O]₀ / [HCl]₀ / [EtOH]₀ = 1.0 : 7.5 : 1086 : 66 : 62). It was mixed together at 40 °C during 1 day giving rise to material **M26** (Scheme 77). Due to the low solubility of **103b** in water the formation of an emulsion was not observed. The resulting material was studied by several techniques such as p-XRD (powder X-ray diffraction) and BET surface area measurements. Material **M26** has a high specific surface area (452 m²/g) but it does not exhibit any periodic structure and hence these conditions are not appropriate for obtaining structured silica. One possible explanation of this failure may be related to the hydrolysis-condensation reactions which are competitively catalyzed by the acid and by the BF₄⁻ anion.



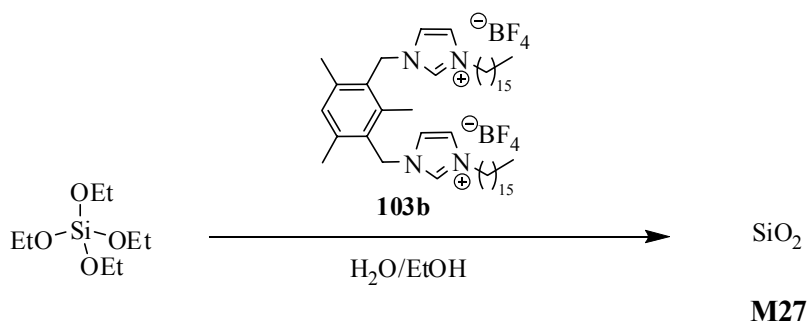
Scheme 77. Preparation of material **M26** with ILC **103b**.

¹⁴² 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.

¹⁴³ Okabe, A.; Fukushima, T.; Ariga, K.; Niki, M.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9013.

3.4.4.5. Preparation of silica gel with **103b** as catalyst in neutral medium.

We then proceeded differently and in order to study the effect of the tetrafluoroborate ion (BF_4^-) as the unique promoter of the hydrolytic condensation of TEOS we have assayed the synthesis of purely inorganic silica in neutral ethanolic medium using **103b** as catalyst, which can also act as templating agent (Scheme 78). A stirred solution of **103b** in EtOH/ H_2O was heated at 75 °C, TEOS was added and the mixture was heated at this temperature for 3 days. The following molar ratio was used for the reagents and solvents ($[\text{103b}]_0 / [\text{TEOS}]_0 / [\text{H}_2\text{O}]_0 / [\text{EtOH}]_0 = 1.0 : 7.6 : 1059 : 62$). A white solid precipitated under these conditions. Compound **103b** can be recovered by evaporation of the filtrate when the silica material **M27** is separated from the reaction media by filtration and the silica is washed with ethanol and acetone. Alternatively, compound **103b** can be recovered by extraction from the material **M27** in a soxhlet with acetone.



Scheme 78. Synthesis of silica gel **M27** with **103b**.

M27 was examined by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) (Figure 58). SEM pictures show that **M27** (Figure 58a,b), obtained after filtration and washing with organic solvents, consists of spheres (~ 1 μm diameter size) and nanometer-size particles which are stuck together. The hollow nature of **M27** was indicated by the observation of cracked spheres (Figure 58b). This was confirmed by the TEM analysis (Figure 58c-e). Again the two morphologies were observed with clear and distinct micrometer size hollow spheres (Figure 58c). Moreover, the wall thickness of the hollow spheres is easily distinguished (~ 100 nm). When material **M27** was obtained after the extraction of **103b** in a soxhlet with acetone, hollow spheres with fewer particles inside were observed.

Nitrogen adsorption-desorption (BET) analysis shows that **M27** is mesoporous with a specific surface area of 484 m^2/g (pore diameter: 80-250 Å). Nonetheless, this resultant silica material is completely amorphous with no periodic mesopores as determined by p-XRD which

shows no sharp peaks.¹⁴² The infrared spectrum of **M27** only shows some residual peaks of ionic liquid crystal **103b**.

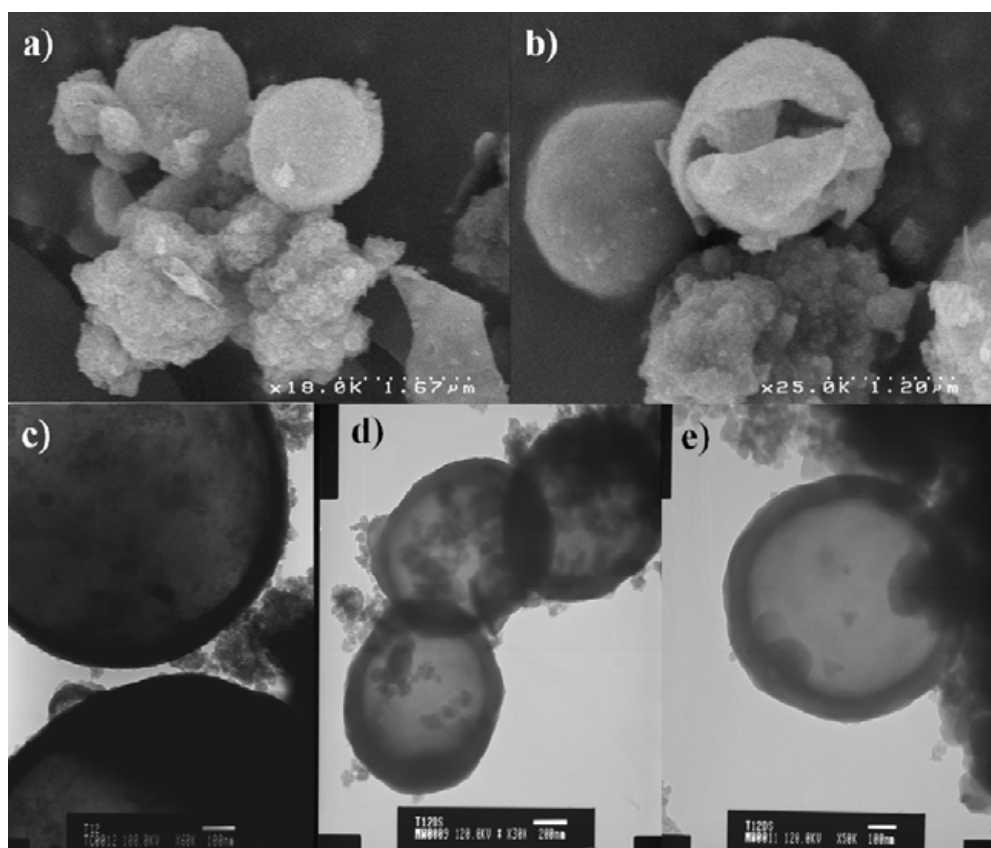


Figure 58. a) and b) SEM micrographs of **M27** after filtration and washing. c), TEM micrographs of **M27** after filtration and washing d) and e) TEM micrographs of **M27** after Soxhlet extraction.

The synthesis of micrometer- and nanometer-sized hollow spherical particles is an area of great interest due to their properties that are substantially different from those of general particles (for example, their low density, large specific surface area, stability and surface permeability). Possible applications of this kind of particles are encapsulation and controlled release of various substances (drugs, cosmetics, dyes and inks)¹⁴⁴ and catalysis.¹⁴⁵ Mono- and multilayered vesicles with different sizes have been prepared from many templates, such as gemini surfactants,¹⁴⁵ bola-amphiphile amines,¹⁴⁶ quaternary ammonium salts,¹⁴⁷ cationic surfactants,¹⁴⁸ water/oil emulsions,¹⁴⁹ ionic liquids¹⁵⁰ and fluorinated surfactants.¹⁵¹

¹⁴⁴ a) Caruso, F. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 413. b) Brigger, I.; Dubernet, C.; Couvreur, P. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2002**, *54*, 631. c) Shchukin, D. G.; Sukhorukov, G. B.; Möhwald, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4472. . d) Botterhuis, N. E.; Sun, Q.; Magusin, P. C. M. M.; van Santen, R. A.; Sommerdijk, A. J. M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1448.

¹⁴⁵ Kim, S. S.; Zhang, W.; Pinnavaia, T. J. *Science* **1998**, *282*, 1302

¹⁴⁶ Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. *Science* **1996**, *271*, 1267.

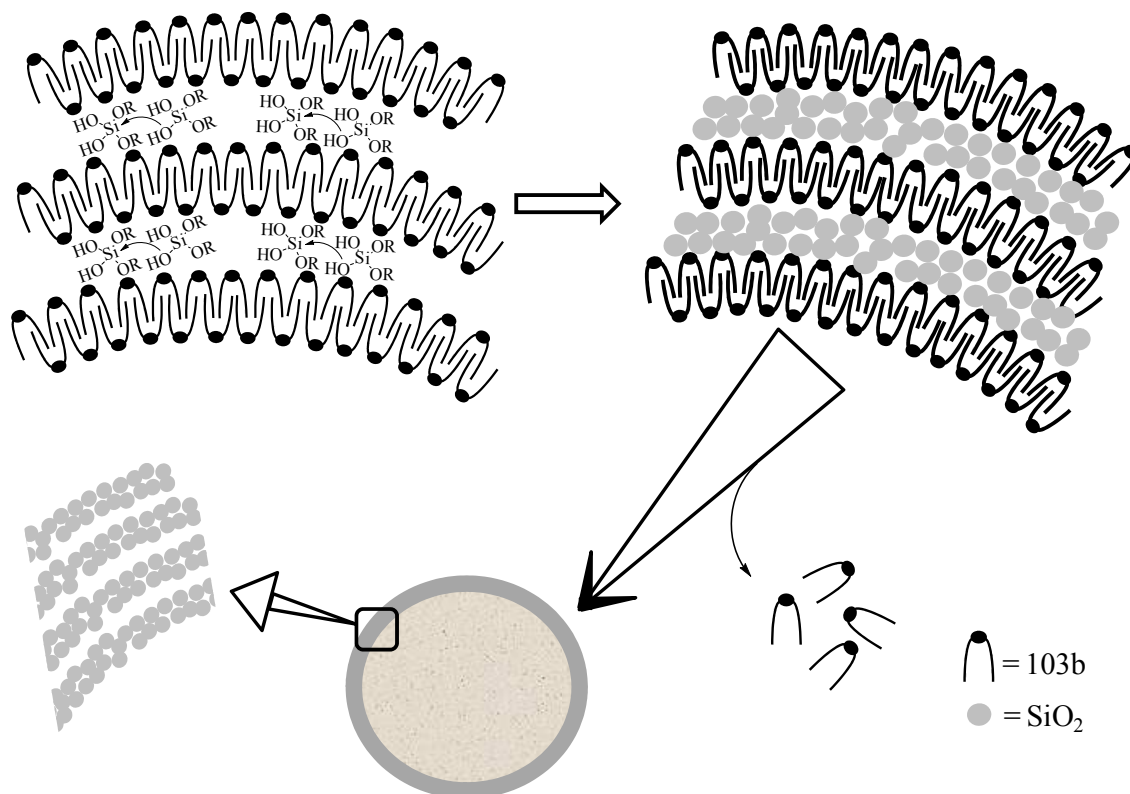


Figure 59. Formation of hollow spheres by hydrolysis of TEOS with **103b**.

The formation of hollow spheres by the hydrolysis of TEOS with **103b** is most probably dependent on its molecular structure, on its solubility and miscibility in the solvents and most particularly on the stirring and temperature process. Indeed, **103b** is a Gemini-like amphiphile which is completely insoluble in pure water but quite soluble in ethanol. We suggest the following mechanism to explain the formation of these hollow spheres. TEOS is added to a stirred solution of EtOH/water/**103b** which forms an emulsion (oil/water emulsion) with spherical droplets consisting mainly of EtOH/**103b** mixture. Based on the model proposed for the packing of the ionic liquid crystal **103b** (see Figure 54) as head-to-head lamellar-like structures, these may form several layers at the interface of the ethanol/**103b** droplets which adopt the spherical shape (Figure 59) with the hydrophilic ionic heads pointing

¹⁴⁷ a) Rana, R. K.; Mastai, Y.; Gedanken, A. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1414. b) Bruinsma, P. J.; Kim, A. Y.; Liu, J.; Baskaran, S. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2507. c) Hubert, D. H. W.; Jung, M.; Frederik, P. M.; Bomans, P. H. H.; Meuldijk, J.; German, A. L. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1286. d) Fowler, C. E.; Khushalani, D.; Mann, S. *Chem. Commun.* **2001**, 2028.

¹⁴⁸ a) Hentze, H.-P.; Raghavan, S. R.; McKelvey, C. A.; Kaler, E. W. *Langmuir* **2003**, *19*, 1069. b) Yeh, Y.-Q.; Chen, B.-C.; Lin, H.-P.; Tang, C.-Y. *Langmuir* **2006**, *22*, 6. c) Kong, L.; Liu, S.; Yan, X.; Li, Q.; He, H. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2005**, *81*, 251.

¹⁴⁹ a) Li, W.; Sha, X.; Dong, W.; Wang, Z. *Chem. Commun.* **2002**, 2434. b) Park, J.-H.; Oh, Ch.; Shin, S.-I.; Moon, S.-K.; Oh, S.-G. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *266*, 107.

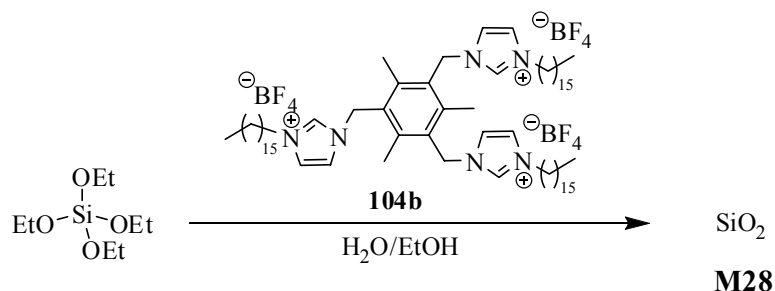
¹⁵⁰ Du, J.; Liu, Z.; Li, Z.; Han, B.; Huang, Y.; Zhang, J. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2005**, *83*, 145.

¹⁵¹ Tan, B.; Vyas, S. M.; Lehmler, H.-J.; Knutson, B. L.; Rankin, S. E. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2500.

towards the outer surface of the vesicles and the long carbon tails pointing towards the inner side, with TEOS/water surrounding the droplets. The anionic BF_4^- is a good promoter for the hydrolysis and condensation of TEOS and since they are localised at the outer surface of the vesicles they will catalyse these reactions locally at the interface to form silica until the thickness observed by TEM is reached. Further studies (Light-scattering, in-situ optical observations of the vesicles with and without TEOS) will be needed to verify this hypothesis.

3.4.4.6. Preparation of silica gel with **104b** as catalyst in neutral medium.

The same above-mentioned procedure was used in the case of **104b** with the following molar concentration ratio: $[\mathbf{104b}]_0 / [\text{TEOS}]_0 / [\text{H}_2\text{O}]_0 / [\text{EtOH}]_0 = 1.0 : 11 : 1533 : 89$ (Scheme 79).



Scheme 79. Synthesis of silica gel **M28** with **104b**.

The silica material **M28** obtained by filtration after several washes with ethanol, acetone and CH_2Cl_2 , or obtained by soxhlet extraction with acetone, consists mainly of dense nanometer size spheres (30-120 nm). Separate and interconnected particles are observed in the SEM and TEM pictures (Figure 60). The formation of these spheres is not clear to date and further studies are needed to try to understand their formation.

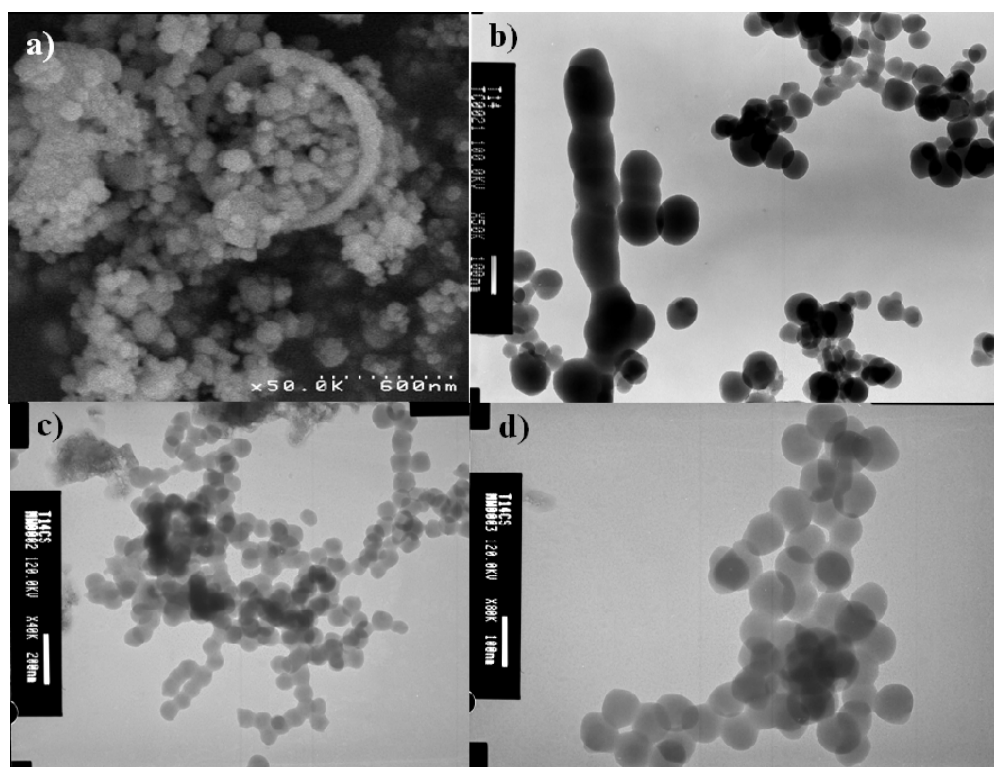
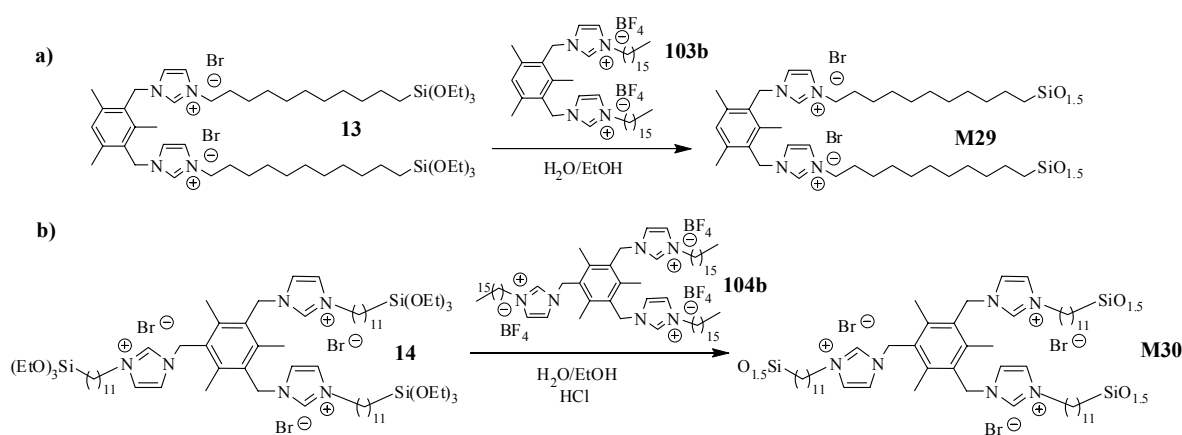


Figure 60. a) SEM micrograph of **M28** after filtration and washings. b) TEM micrographs of **M28** after filtration and washings, c) and d) TEM micrographs of **M28** after soxhlet extraction.

3.4.4.7. Assay of 103b/104b as templates in the synthesis of mesostructured hybrid silica under neutral/acidic medium.

Imidazolium salts **103b/104b** have been used as templates in the synthesis of hybrid materials **M29/M30** (Scheme 80).



Scheme 80. Synthesis of hybrid materials **M29** and **M30**.

In the preparation of **M30**, HCl was required to promote the polycondensation of monomer **14**, whereas in the case of **M29** the tetrafluoroborate salt was enough to promote the

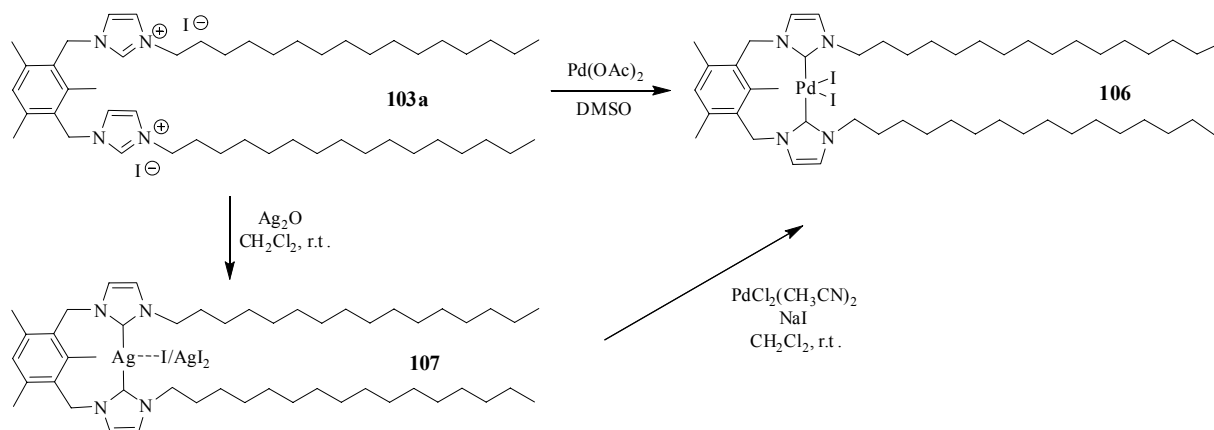
polycondensation of **13**. These templates, with a structure similar to the monomers, failed in the preparation of mesostructured materials. **M29** and **M30** are both nonporous materials ($S_{\text{BET}} < 1 \text{ m}^2/\text{g}$).

3.4.4.8. Preparation of a palladium NHC complex from **103a**

This kind of ionic liquid crystals can serve as ligands for palladium complexes. *N*-heterocyclic carbene (NHC) palladium complexes can be generated with a strong base from the corresponding imidazolium salt and a palladium source or via Ag carbene species¹⁵² by a carbene transfer route. Silver complexes of *N*-heterocyclic carbenes have been prepared from imidazolium salts in different ways, but they can be obtained under mild conditions with basic silver reagents such as Ag_2O , AgOAc and Ag_2CO_3 . Silver NHC complexes have proven themselves to be very adept at transferring to a variety of other metals: Au(I), Cu(I), Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(I), Rh(III), Ir(I), Ir(III), Ru(II), Ru(III), and Ru(IV). Transmetalation reactions can be carried out under aerobic conditions and in the presence of water. The metal to which silver NHCs are most widely transferred is palladium. A variety of palladium reagents have been used for transfer to NHCs: $\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{cod})\text{Br}_2$, $\text{Pd}(\text{cod})\text{CH}_3\text{Br}$, $\text{Pd}(\text{cod})\text{CH}_3\text{Cl}$, PdCl_2 , $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$, $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ and $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$. Alternatively, these Pd NHC complexes can be generated from palladium acetate in DMSO at high temperatures in the presence of imidazolium iodides.¹⁵³ We have assayed both methodologies. Palladium complex **106** has been obtained by treatment of **103a** with $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in DMSO (3h at 60 °C and 2h at 110 °C) or via silver carbene transfer (Scheme **81**). Silver carbene **107** has been prepared by reacting **103a** with Ag_2O in dichloromethane at room temperature and then converted into the palladium NHC **106** by treatment with $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2/\text{NaI}$ in dichloromethane at room temperature. Sodium iodide was added in order to avoid a mixture of chloride and iodide palladium complexes.

¹⁵² a) Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978. b) McGuinness, D. S.; Cavell, K. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 741.

¹⁵³ Gürbüz, N.; Özdemir, I.; Seçkin, T.; Çetinkaya, B. *J. Inorg. Organomet. P.* **2004**, *14*, 149.



Scheme 81. Synthesis of palladium NHC complex **106**.

Complex **106** has not been used as catalyst, but could be tested in palladium catalyzed reactions.

4. Conclusions

1.- S'han sintetitzat diferents monòmers mono- i bisililats que ens han permès preparar materials híbrids orgànico-inorgànics seguint diferents metodologies. S'ha estudiat l'activitat i reciclatge d'aquests materials en reaccions catalitzades per Pd, reaccions de metàtesi i en organocatàlisi.

1.1.- Amb el monòmer **18**, complex de Pd de tipus biperidínic, s'han preparat tres materials pel mètode sol-gel amb diferent dilució del metall en la matriu inorgànica, **M1-M3**, per cogelificació amb TEOS. Els materials obtinguts són mesoporosos, però amorfs, i han resultat ser actius i reciclables en reaccions de Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck i Sonogashira. Els substrats utilitzats en la reacció de Suzuki han estat bromurs i clorurs d'aril i s'ha observat la formació de nanopartícules de Pd al material després de la catàlisi. Els materials s'han pogut reutilitzar fins a 10 vegades en l'acoblament entre la 4-bromoacetofenona i l'àcid fenilborònic sense observar una disminució de la seva activitat. En el cas de la reacció de Heck, els materials han estat actius amb bromurs d'aril, però no amb clorurs d'aril, i també s'ha observat la formació de nanopartícules de Pd. S'han reciclat els catalitzadors fins a 5 cicles i tot i que la velocitat de la reacció disminueix després del primer cicle, es manté constant a partir del segon cicle. En la reacció de Sonogashira s'ha utilitzat un iodur d'aril desactivat i un bromur activat sense haver d'afegir una sal de coure(I) com a cocatalitzador. En tots dos casos s'ha reutilitzat el catalitzador fins a 5 vegades amb una certa disminució de l'activitat. En aquest tipus de reacció no s'ha observat la presència de nanopartícules als materials reutilitzats.

1.2.- S'han sintetitzat diferents lligands sililats derivats de sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli, **10**, **59** i **63**. S'ha obtingut un gel de sílice mesoestructurat, **M4**, a partir d'1-mesitilimidazole i un material tipus MCM-41 funcionalitzat amb grups cloropropil. Amb el lligand monosililat **59** s'han preparat tres materials, **M5-M7** per cogelificació amb TEOS en presència d'un agent estructurant. Aquests materials presenten un elevat grau d'estructuració i una gran àrea superficial. Amb el monòmer **63** s'ha preparat un material mesoporós pel procés sol-gel, **M8**, amb el que s'ha assajat la reacció de ciclació de la diamina en fase sòlida amb ortoformiat de trimetil per formar l'anell de dihidroimidazoli, donant lloc als materials **M9** i **M9B**. El lligand bisililat **10** ens ha permès preparar materials tant per policondensació sense haver d'afegir un tetraalcoxilà, **M10** i **M11**, com per cogelificació amb TEOS, **M12**. Tant el material **M10**, preparat pel mètode sol-gel, com el material **M11**, preparat en presència d'un

tensioactiu, són sòlids amb una àrea superficial molt baixa i un grau d'estructuració no massa important; en canvi, **M12** és un material amb una àrea superficial elevada i una estructura de tipus *worm-like*.

1.3.- Amb els materials derivats de sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli s'han preparat catalitzadors de metàtesi permanentment immobilitzats, que han mostrat poca activitat i capacitat de reciclatge en reaccions de metàtesi intramolecular d'enins i diens. A més a més del producte de metàtesi també s'ha detectat el compost resultant de la cicloisomerització del diè de partida. Una mescla del material derivat d'una sal de dihidroimidazoli, **M12**, i una sal de Pd(II) s'ha assajat com a catalitzador en reaccions de Suzuki, Heck i Sonogashira. Els resultats obtinguts són preliminars i s'està continuant la recerca per tal d'optimitzar les condicions i assajar la resta de materials derivats de sals d'imidazoli i dihidroimidazoli. Finalment, aquests gels de sílice híbrids (**M5**, **M6**, **M11**, **M12**) s'han assajat com a organocatalitzadors en condensacions benzoíniques, reaccions de Diels-Alder, transoximacions i condensacions de Knoevenagel. Els assajos preliminars en els dos primers tipus de reaccions no van tenir èxit. Es va produir la reacció de transoximació entre l'acetona i l'oxima de la ciclohexanona amb el materials **M5**, però quan es va assajar amb **M6** una reacció més interessant des del punt de vista sintètic, la de l'oxima de la ciclohexanona amb la cetona **15**, no es va formar la oxima desitjada **16**. Les condensacions de Knoevenagel varen funcionar amb els diferents materials assajats, en absència de dissolvent a 100° o 130° C, per a substrats nucleofílics que presenten un grup ciano (malononitril, cianoacetat d'etil). El material que ha donat millors resultats ha estat **M11**, que s'ha reutilitzat fins a 5 vegades en la condensació entre el malononitril o el cianoacetat d'etil amb el benzaldehyd, el 4-fluorobenzaldehyd i el 4-anisaldehyd.

1.4.- Hi ha hagut diversos monòmers derivats de sals d'imidazoli que no s'han pogut sintetitzar o purificar, **6**, **44**, **47**, **49**, **7**, **8** i **9**, i que ens haurien permès preparar materials amb diferents propietats degut a la presència de grups urea, carbamat o tioèter.

2.- S'han sintetitzat els monòmers bi- i trisililats **13** i **14** basats en sals d'imidazoli amb cadenes hidrocarbonades llargues fent de pont entre els anells d'imidazoli i els grups trietoxisilil. S'ha assajat la preparació de materials autoestructurats, **M13-M23**, en diferents condicions de reacció. El millor resultat s'ha obtingut amb el monòmer trisililat **14** en medi àcid (HCl) i una barreja de toluè/H₂O com a dissolvent. El material resultant, **M23**, presenta

un únic pic estret en la difracció de raigs X de pols. Caldrà aprofundir més en aquests resultats en un futur.

3.- S'han preparat noves sals de bis- i trisimidazoli, **103a-c** i **104a-c**, amb cadenes hidrocarbonades llargues que han resultat tenir propietats de cristall líquid. S'han sintetitzat dues famílies de sals d'imidazoli amb tres tipus d'anions: iodur, tetrafluoroborat i bis(trifluorometilsulfonyl)amidur. L'habilitat d'aquestes molècules per formar agregats en solució ha quedat demostrada amb experiments de difusió de RMN amb la sal **103a**. El comportament mesomòrfic i les temperatures de transició d'aquests productes han estat determinats per DSC i POM. Aquestes famílies de molècules presenten valors similars de punts de fusió, una fase smèctica A i una marcada tendència a mostrar el fenomen de *supercooling* abans de cristal·litzar quan es refreden des de la mesofase. Aquesta tendència s'accentua més en el cas de les sals que presenten l'anió bis(trifluorometilsulfonyl)amidur. S'ha realitzat un estudi detallat de la molècula **103b** per difracció de raigs X de pols en funció de la temperatura, confirmant la presència d'aquestes transicions vítries.

4.- Les sals **103a/b** i **104b** s'han utilitzat en diferents tipus d'aplicacions: com a precursors de catalitzadors per reaccions de Suzuki (sistema Pd(OAc)₂/**103a**), com a organocatalitzadors en condensacions de Knoevenagel (**103a**), com a tensioactius per a la preparació de sílices mesoestructurades, en medi àcid (**103b**) i en medi neutre (**103b**, **104b**), com a precursors de lligands NHC en la síntesi de complexos de Pd (**103a**) i en la preparació de materials híbrids orgànic-inorgànics de tipus I (sense unió covalent entre el lligand orgànic i la matriu inorgànica) (**103b**). Aquests materials híbrids de tipus I també s'han assajat com a catalitzadors reciclables en reaccions de Suzuki (junt amb una sal de pal·ladi) entre l'àcid fenilborònic i 4-bromoanisole, i en condensacions de Knoevenagel entre benzaldehid i malononitril. Els tetrafluoroborats de bis- i trisimidazoli preparats (**103b** i **104b**) han actuat com a catalitzadors per a l'obtenció de sílice en medi neutre. El material obtingut és sílice amorfa, però que dóna superestructures en forma d'esferes buides (*hollow spheres*) en el cas de **103b** d'1 µm de diàmetre aproximadament, i d'esferes més petites (30-120 nm) en el cas de **104b**. Aquest resultat és també molt interessant i requereix un estudi més detallat en un futur.

5. Descripció experimental

Consideracions generals

- **Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN):** Els espectres de ^1H -RMN i de ^{13}C -RMN han estat enregistrats al Servei de RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona a 250 i 62.5 MHz respectivament, en un aparell Bruker DPX250.

Els espectres de difusió han estat enregistrats al mateix servei de RMN de la UAB a 500 MHz en un espectròmetre Bruker AVANCE500.

Els espectres de ressonància magnètica nuclear en estat sòlid han estat enregistrats a la Universitat de Montpellier II a 79.5 MHz pel cas de ^{29}Si -RMN i 100.62 MHz pel cas de ^{13}C -RMN, en un espectròmetre Bruker FT-AM 400, o bé al servei de RMN de la UAB a 79.5 MHz pel cas de ^{29}Si -RMN i 100.62 MHz pel cas de ^{13}C -RMN, en un espectròmetre Bruker AV400WB.

- **Espectroscòpia d'infraroig (IR):** Els espectres d'infraroig han estat enregistrats en pastilla de KBr en un espectrofotòmetre model Perkin Elmer (System 2000 FT-IR), o bé en un Bruker Tensor 27 amb ATR Golden Gate.

- **Espectrometria de masses (MS):** Els espectres de masses d'alta resolució s'han realitzat al servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona emprant com a tècnica d'ionització l'electrosprai (*Electrospray Ionization*, ESI) per infusió directa de la mostra.

- **Anàlisis elementals (AE):** Les anàlisis elementals de C, N, S i H han estat realitzades pel servei d'Anàlisi Química de la UAB i pels Serveis Científicotècnics de la UB.

Les anàlisis de Ru, Pd i Si s'han efectuat per la tècnica de plasma d'inducció acoblat (*Inductively Coupled Plasma*, ICP) en un aparell multicanal "Perkin Elmer" model Optima 3200 RL, als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

- **Cromatografia de gasos (CG):** Les anàlisis per cromatografia de gasos s'han realitzat en un cromatògraf Hewlett-Packard 5890 Sèrie II Plus.

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

- **Microscòpia electrònica de transmissió (TEM, *Transmission Electron Microscopy*).** Les imatges d'alta resolució, HR-TEM, han estat enregistrades al servei de microscòpia de la UAB amb un microscopi electrònic de transmissió de 200 KV JEOL JEM-2011. En canvi, les altres imatges (TEM) han estat enregistrades a la Universitat de Montpellier II amb un microscopi electrònic de transmissió de 120 KV JEOL 1200 EX II.

- **Microscòpia electrònica de rastreig (SEM, *Scanning Electron Microscopy*):** Les imatges han estat obtingudes amb un microscopi JEOL 6300F de la Universitat de Montpellier II.
- **Àrees superficials:** Han estat determinades pel mètode BET a la Universitat de Montpellier II amb un aparell Micromeritics Gemini III 2375.
- **Microscòpia òptica amb llum polaritzada (*Polarized Optical Microscopy, POM*):** Les imatges han estat enregistrades a la Universitat de Montpellier II amb un microscopi amb llum polaritzada Leitz 12 POL S.
- **Calorimetria diferencial d'escorbatge (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*):** Els canvis de fase dels cristalls líquids han estat determinats a la Universitat de Montpellier II per calorimetria diferencial d'escorbatge amb un aparell NETZSCH PSC 204 F1 Phoenix.
- **Raigs X de pols:** Les mesures de difracció de raigs X de pols han estat realitzades en un muntatge "Osmic-detector 2D" del *Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux* de Montpellier.
- **Cromatografia en columna:** S'han realitzat a pressió amb gel de sílice Fluka, mida de partícula 35-70 μm i mida de porus 60 Å.
- **Cromatografia en capa fina:** S'han fet en cromatofolis Alugram Sil G/UV₂₅₄ de 0.25 mm de gruix.
- **Altres:**

Les reaccions que requerien atmosfera de N₂ o Ar s'han realitzat utilitzant tècniques de Schlenk convencionals.

Els reactius comercials s'han usat directament sense més purificació, excepte el 3-(trietoxisilil)propil isocianat i el benzaldehyd que s'han destil·lat just abans d'utilitzar.

Als espectres de ¹H-RMN de les sals d'imidazoli, el desplaçament químic dels protons imidazòlics varia amb la concentració de la mostra.

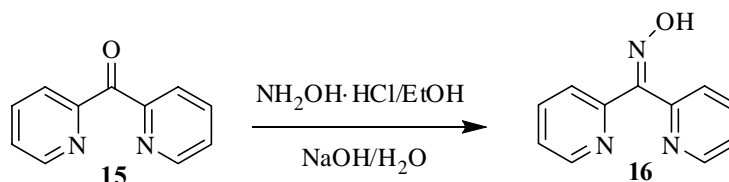
Als experiments on es requerien dissolvents anhidres, el CH₂Cl₂, el DMSO i el pentà es varen destil·lar sobre CaH₂, el CH₃CN sobre pentòxid de fòsfor, l'acetona sobre CaCl₂, el toluè, THF i Et₂O sobre Na/benzofenona, l'etanol sobre Mg/iode i la DMF s'utilitza després de passar almenys 1 nit en tamisos moleculars de 4 Å. L'aigua per a la preparació dels materials és destil·lada i desionitzada.

Per tal d'eliminar l'òxid superficial el Zn es va activar prèviament. Zn en pols s'agita amb una solució aquosa de HCl 10 % durant 2 minuts, es filtra i es renta amb aigua i acetona.

5.1. Preparació de *N*-(di-2-piridilmetil)-*N'*-(3-(trietoxisilil)propil)urea **5** i del seu complex de Pd(II). Formació de materials híbrids orgànico-inorgànics i assaig com a catalitzadors.

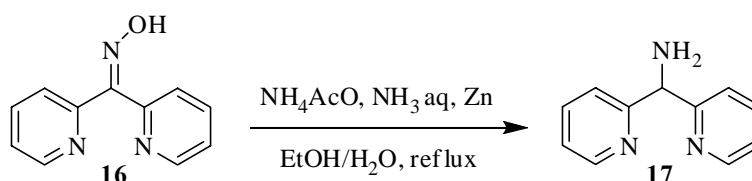
5.1.1. Preparació de *N*-(di-2-piridilmetil)-*N'*-(3-(trietoxisilil)propil)urea, **5**.

- Preparació de l'oxima de la di-2-piridilmetanona, **16**.¹⁵³



Di-2-piridilmetanona (1.000 g, 5.43 mmol) i hidròclorur d'hidroxiilamina (0.568 g, 8.17 mmol) es dissolen en etanol (1.5 mL). S'addicionen lentament 3 mL d'una solució aquosa d'hidròxid sòdic (1.067 g, 26.7 mmol) durant un període de 90 minuts. Durant aquest temps la solució s'enfosqueix i apareix un precipitat blanc que finalment es redissol. La reacció s'escalfa a reflux durant 10 minuts i es deixa refredar a temperatura ambient. Al cru de reacció s'hi afegeix aigua (4 mL) i HCl concentrat (2 mL), s'evapora l'etanol al rotavapor i s'obté una solució de color vermell fosc. El producte precipita per addició d'una solució saturada de carbonat sòdic (4 mL), es filtra, es renta amb aigua i s'asseca en un dessecador al buit, obtenint-se un sòlid blanc (0.960 g, 90 % rdt). ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 7.35 (ddd, 1H, J = 6.1, 5.1 i 2.6 Hz), 7.45 (ddd, 1H, J = 7.6, 5.1 i 1.1 Hz), 7.66 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 7.78-7.91 (m, 3H), 8.62 (d, 1H, J = 5.1 Hz), 8.64 (d, 1H, J = 5.1 Hz), 16.36 (s, 1H). ¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm): 123.9, 124.6, 125.1, 125.4, 137.4, 138.1, 146.3, 148.9, 150.9, 151.7, 154.9. IR ν (cm⁻¹) (ATR): 3127, 2999, 2805, 1591, 1562, 1473, 1429, 1003, 947, 790. Pf: 140-141 °C (lit.: 143-144.5 °C¹⁵⁴).

- Preparació de la di-2-piridilmetanamina, **17**.¹⁵³

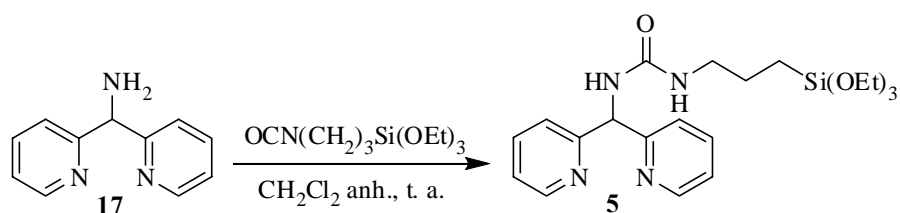


¹⁵³ Chang, J.; Plummer, S.; Berman, E. S. F.; Striplin, D.; Blauch, D. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1735.

¹⁵⁴ Niemers, E.; Hiltmann, R. *Synthesis* **1976**, 593.

Es porta a reflux una mescla de l'oxima de la di-2-piridilmetanona (0.500 g, 2.51 mmol), acetat amònic (0.397 g, 5.15 mmol), amoníac concentrat (7.5 mL, 6.75 g, 115 mmol), etanol (5 mL) i aigua (5 mL), i durant un període de 2 hores s'addiciona zinc en pols prèviament activat (0.708 g, 10.8 mmol). Durant l'addició la mescla passa de color groc clar a taronja marronós, però abans d'acabar l'addició esdevé incolora. Es continua escalfant la mescla de reacció a reflux durant 3 hores més. Es filtra el zinc amb celite i s'evapora l'etanol al rotavapor. S'afegeix hidròxid sòdic (1.855 g, 46.4 mmol) a la solució i s'observa la formació d'un sòlid blanc que es redissol abans d'acabar l'addició. Aquesta solució s'extreu amb CH₂Cl₂ (3×10 mL). La fase orgànica es renta amb aigua i NaCl_(aq), s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i es concentra al rotavapor, obtenint-se l'amina en forma d'un oli groc (0.419 g, 90 % rdt). El producte s'utilitza immediatament per a la següent reacció ja que no és massa estable. **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 2.41 (s, 2H), 5.30 (s, 1H), 7.11 (ddd, 2H, J = 7.5, 4.9 i 1.2 Hz), 7.36 (d, 2H, J = 7.9 Hz), 7.60 (td, 2H, J = 7.7 i 1.8 Hz), 8.54 (d, 2H, J = 4.9 Hz). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 62.7, 122.1, 122.4, 136.9, 149.5, 163.1.

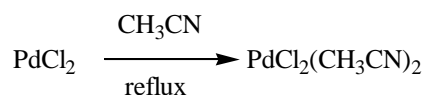
- Preparació de *N*-(di-2-piridilmetil)-*N*'-(3-(trietoxisilil)propil)urea, 5.



Es dissol di-2-piridilmetanamina (0.419 g, 2.26 mmol) en CH₂Cl₂ anhidre (2 mL) i s'hi afegeix 3-(trietoxisilil)propil isocianat destil·lat (565 µL, 0.559 g, 2.26 mmol). S'agita a temperatura ambient sota Ar durant tota la nit. S'evapora el dissolvent i s'obté un sòlid blanc que es renta amb pentà anhidre diverses vegades i s'asseca al buit (0.829 g, 85 % rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 0.52-0.59 (m, 2H), 1.18 (t, 9H, J = 7.0 Hz), 1.54 (m, 2H), 3.14 (m, 2H), 3.76 (q, 6H, J = 7.0 Hz), 5.11 (t ample, 1H, J = 5.6 Hz), 6.07 (d, 1H, J = 6.6 Hz), 6.91 (d, 1H, J = 6.6 Hz), 7.10 (ddd, 2H, J = 7.5, 4.9 i 1.1 Hz), 7.40 (d, 2H, J = 7.9 Hz), 7.58 (td, 2H, J = 7.7 i 1.8 Hz), 8.46 (d, 2H, J = 4.9 Hz). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 7.9, 18.6, 23.8, 43.3, 58.6, 60.4, 122.5, 122.6, 137.1, 149.2, 157.9, 160.2. **IR ν (cm⁻¹) (ATR):** 3353, 3281, 2973, 2875, 1626, 1561, 1076, 950, 758. **Pf:** 113-114 °C. **AE: calculat per C₂₁H₃₂N₄SiO₄:** 58.31 %C, 7.46 %H, 12.95 %N, 6.49 %Si. **trobat:** 57.43 %C, 8.52 %H, 12.93 %N, 6.43 %Si.

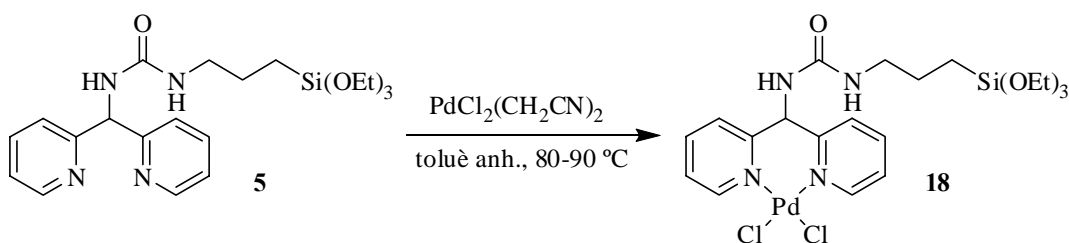
5.1.2. Preparació del complex de pal·ladi derivat de *N*-(di-2-piridilmetil)-*N'*-(3-(triètoxissilil)propil)urea, 18.

- Preparació de bis(acetonitril)dicloropal·ladi(II).¹⁵⁵



Una mescla de diclorur de pal·ladi (1.004 g, 5.66 mmol) i CH₃CN anhidre (25 mL) s'agita a reflux durant 3 hores. S'aboca la solució encara calenta sobre hexà (70 mL) i s'agita durant una estona. El precipitat es filtra, es renta amb hexà i s'asseca, obtenint-se un sòlid de color groc ataronjat (1.282 g, 87% rdt). ¹H-RMN (DMSO-d₆, 250 MHz) δ (ppm): 2.07 (s, 6H). IR ν (cm⁻¹) (ATR): 3293, 2983, 2918, 2329, 2298, 1406, 1348, 1019, 951, 664.

- Preparació del complex de pal·ladi derivat de *N*-(di-2-piridilmetil)-*N'*-(3-(triètoxissilil)propil)urea, 18.

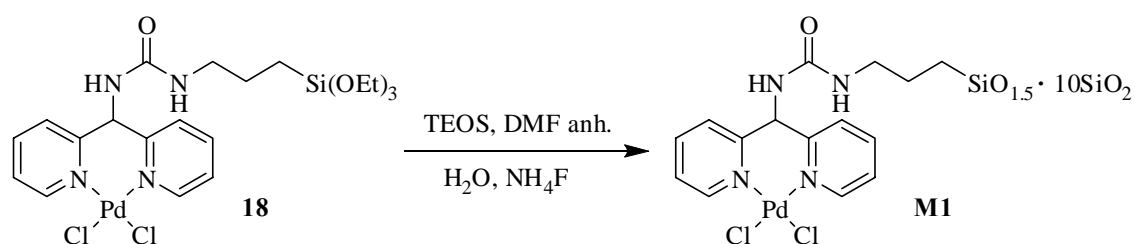


Una mescla de **5** (0.199 g, 0.460 mmol), PdCl₂(CH₃CN)₂ (0.119 g, 0.459 mmol) i toluè anhidre (5 mL) s'agita a 80-90 °C sota Ar durant una nit. Passat aquest temps s'evapora el dissolvent i s'obté un sòlid de color groc (0.230 g, 82% rdt). ¹H-RMN (DMSO-d₆, 250 MHz, 56 °C) δ (ppm): 0.52-0.70 (m, 2H), 1.17 (t, 9H, J = 7.0 Hz), 1.43-1.67 (m, 2H), 3.12-3.24 (m, 2H), 3.77 (q, 6H, J = 7.0 Hz), 6.30-6.52 (m, 1H), 7.09-7.28 (m, 1H), 7.55 (t, 2H, J = 6.5 Hz), 7.66-7.96 (m, 3H), 8.03-8.24 (m, 2H), 8.83-9.00 (m, 2H). IR ν (cm⁻¹) (ATR): 3331, 3109, 2973, 2882, 1630, 1563, 1471, 1070, 953, 764. AE: calculat per C₂₁H₃₂N₄SiO₄Cl₂Pd: 41.35 %C, 5.29 %H, 9.19 %N, 17.45 %Pd, 4.60 %Si. trobat: 41.25 %C, 5.43 %H, 9.10 %N, 16.52 %Pd, 4.46 %Si.

¹⁵⁵ Mathews, C. J.; Smith, P. J.; Welton, T. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, 206, 77.

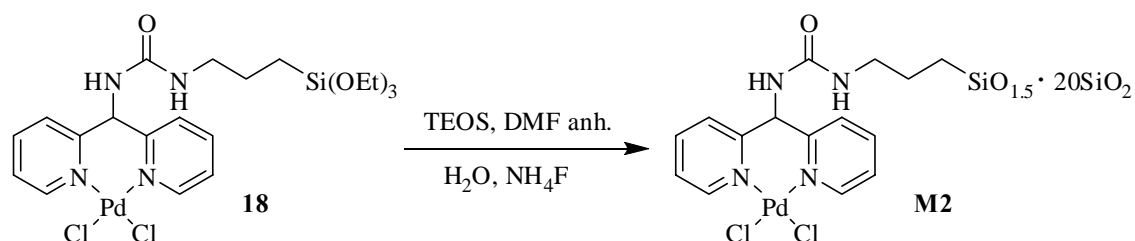
5.1.3. Preparació dels materials M1-M3 derivats del complex de pal·ladi 18.

- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M1.



Es dissol **18** (0.600 g, 0.984 mmol) i TEOS 98% (2.091 g, 9.84 mmol) en DMF anhidre (8.8 mL). Es prepara una solució amb aigua (655 μL , 36.4 mmol), DMF anhidre (2 mL) i una solució aquosa 1M de NH_4F (108 μL , 6.00 mmol H_2O , 0.108 mmol NH_4F). La segona solució s'addiciona a la primera. S'agita per homogeneïtzar bé la mescla i es deixa reposar sense agitació a temperatura ambient. La solució gelifica durant la nit (passades vuit hores la solució encara no ho havia fet). Després de 3 dies d'envelliment a temperatura ambient i sense agitació el gel es polvoritza, es filtra i es renta dues vegades amb aigua i tres amb etanol. S'asseca a l'estufa de buit (2 mmHg) a 60 °C tota la nit i s'obté el sòlid groc **M1** (0.880 g). ^{29}Si -RMN (CP-MAS) δ (ppm): -65.4 (T^3), -101.9 (Q^3), -109.9 (Q^4). ^{13}C -RMN (CP-MAS) δ (ppm): 8.7, 16.6, 23.1, 42.6, 58.1, 74.3, 126.8, 141.7, 154.5. IR ν (cm^{-1}) (KBr): 3431, 1655, 1560, 1479, 1448, 1066, 957, 793, 458. **AE calculat per $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{SiO}_{2.5}\text{Cl}_2\text{Pd} \cdot 10\text{SiO}_2$** (considerant condensació completa): 16.4 %C, 1.6 %H, 5.1 %N, 9.7 %Pd, 28.1 %Si. **trobat:** 11.77 %C, 1.90 %H, 4.43 %N, 6.05 %Pd (ICP) (0.569 mmol Pd/g sílice), 26.82 %Si. **BET: superfície específica:** 165 m^2/g ; **diàmetre de porus:** 47 Å (desorció) - 61 Å (adsorció); **volum de porus:** 0.274 cm^3/g (adsorció) - 0.290 cm^3/g (desorció).

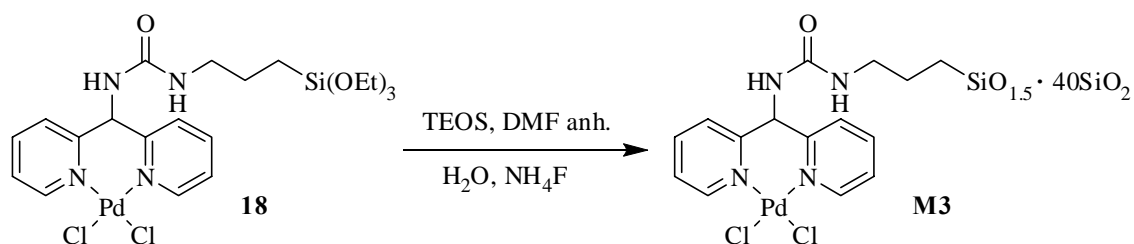
- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M2.



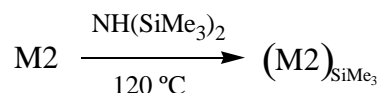
Es dissol **18** (0.450 g, 0.738 mmol) i TEOS 98% (3.136 g, 14.8 mmol) en DMF anhidre (10 mL). Es prepara una solució amb aigua (950 μL , 52.7 mmol), DMF anhidre (5.5

mL) i una solució aquosa 1M de NH_4F (155 μL , 8.60 mmol H_2O , 0.155 mmol NH_4F). La segona solució s'addiciona a la primera. S'agita per homogeneïtzar bé la mescla i es deixa reposar sense agitació a temperatura ambient. La solució gelifica durant el cap de setmana (passades cinc hores la solució encara no ho havia fet). Després de 3 dies d'envelliment a temperatura ambient sense agitació el gel es polvoritza, es filtra i es renta dues vegades amb aigua i tres amb etanol. S'asseca a l'estufa de buit (2mmHg) a 60 °C tota la nit i s'obté el sòlid groc **M2** (1.211 g). $^{29}\text{Si-RMN}$ (CP-MAS) δ (ppm): -65.7 (T^3), -102.0 (Q^3), -110.6 (Q^4). **IR** ν (cm^{-1}) (KBr): 3452, 1656, 1565, 1070, 957, 794, 459. **BET: superfície específica:** 171 m^2/g ; **diàmetre de porus:** 80 Å (desorció) - 99 Å (adsorció); **volum de porus:** 0.454 cm^3/g (adsorció) - 0.464 cm^3/g (desorció). **AE calculat per $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{SiO}_{2.5}\text{Cl}_2\text{Pd}\cdot 20\text{SiO}_2$** (considerant condensació completa): 10.6 %C, 1.0 %H, 3.3 %N, 6.25 %Pd, 34.7 %Si. **trobat:** 10.32 %C, 1.24 %H, 2.66 %N, 3.88 %Pd (ICP) (0.365 mmols Pd/g sílice), 29.51 %Si.

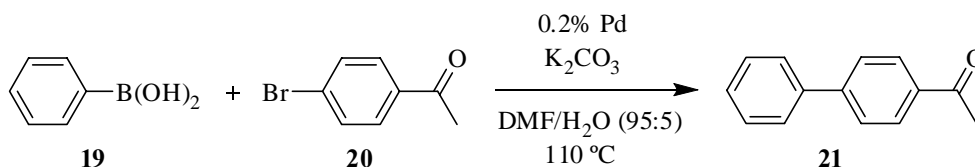
- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic **M3**.



Es dissol **18** (0.252 g, 0.413 mmol) i TEOS 98% (3.489 g, 16.4 mmol) en DMF anhidre (10 mL). Es prepara una solució amb aigua (1035 μL , 57.5 mmol), DMF anhidre (6.8 mL) i una solució aquosa 1M de NH_4F (168 μL , 9.33 mmol H_2O , 0.168 mmol NH_4F). La segona solució s'addiciona a la primera. S'agita per homogeneïtzar bé la mescla i es deixa reposar sense agitació a temperatura ambient. Passades dues hores la solució gelifica. Després de 3 dies d'envelliment a temperatura ambient i sense agitació el gel es polvoritza, es filtra i es renta dues vegades amb aigua i tres amb etanol. S'asseca a l'estufa de buit (2 mmHg) a 60 °C tota la nit i s'obté el sòlid groc **M3** (1.274 g). $^{29}\text{Si-RMN}$ (CP-MAS) δ (ppm): -64.8 (T^3), -101.3 (Q^3), -110.0 (Q^4). **IR** ν (cm^{-1}) (KBr): 3447, 1655, 1564, 1079, 959, 799, 459. **BET: superfície específica:** 176 m^2/g ; **diàmetre de porus:** 82 Å (desorció) - 97 Å (adsorció); **volum de porus:** 0.464 cm^3/g (adsorció) - 0.474 cm^3/g (desorció). **AE calculat per $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{SiO}_{2.5}\text{Cl}_2\text{Pd}\cdot 40\text{SiO}_2$** (considerant condensació completa): 6.02 %C, 0.6 %H, 1.9 %N, 3.7 %Pd, 39.7 %Si. **trobat:** 8.38 %C, 1.24 %H, 1.86 %N, 2.63 %Pd (ICP) (0.247 mmol Pd/g sílice), 35.00 %Si.

- Sililació dels Si-OH de la superfície de **M2**.

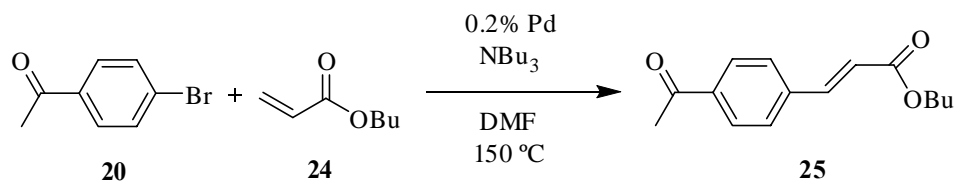
Una mescla de **M2** (0.100 g, 0.365 mmol Pd/g, 0.0365 mmol) i 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazà 97% (4 mL, 5.23 g, 18.4 mmol) s'agita durant 24 hores sota Ar a 120 °C. Es deixa refredar la mescla i s'obté un sòlid que se separa per centrifugació-decantació i es renta successivament amb etanol, acetona i èter dietílic. La sílice obtinguda, **M2sil**, s'asseca al buit (0.086 g). **IR** $\nu(\text{cm}^{-1})$ (**KBr**): 3457 (residual), 2964, 1655, 1069, 959, 847, 759, 558, 451.

5.1.4. Assaig de **M1-M3** com a catalitzadors en reaccions de Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck i Sonogashira.- Preparació de 4-fenilacetofenona amb **M2** com a catalitzador (0.365 mmol Pd/g) en les condicions C (taula 3, apartat 3.1.2.1.).

Una mescla de **M2** (0.0384 g, 0.365 mmol Pd/g, 0.014 mmol Pd), 4-bromoacetofenona 98% (1.424 g, 7.01 mmol), àcid fenilborònic 98% (1.306 g, 10.50 mmol) i una barreja de DMF/H₂O (14 mL, 95:5) s'agita a 110 °C. S'hi afegeix K₂CO₃ (1.935 g, 14.00 mmol) i passats 45 minuts la reacció ha acabat (control per CG). El producte precipita quan adicionem aigua i es filtra juntament amb el catalitzador. El sòlid es renta amb H₂O i el producte orgànic es dissol en acetat d'etil. Es filtra el catalitzador que resta insoluble, el filtrat s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-fenilacetofenona (1.374 g, 100% rdt). El catalitzador **M2** es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mmHg) i es reutilitza. **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 2.65 (s, 3H), 7.40-7.51 (m, 3H), 7.63 (d, 2H, J = 6.7 Hz), 7.69 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 8.04 (d, 2H, J = 8.4 Hz). **IR** $\nu(\text{cm}^{-1})$ (**ATR**): 3067, 2994, 1674, 1594, 1357, 1257, 955, 835, 761. **Pf:** 120-121 °C (lit.: 120.5 °C¹⁵⁶)

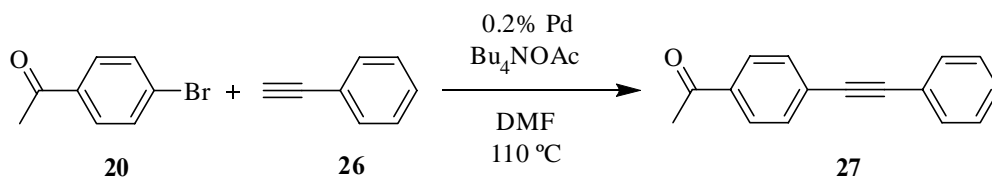
¹⁵⁶ Olah, G. A.; Arvanaghi, M.; Vankar, Y. D. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3531

- Preparació de 4-acetil-*trans*-cinamat de *n*-butil amb M2 com a catalitzador (0.365 mmol Pd/g) en les condicions A (taula 6, apartat 3.1.2.2.).



Una mescla de **M2** (0.0164 g, 0.365 mmol Pd/g, 0.006 mmol Pd), 4-bromoacetofenona 98% (0.6093 g, 3.00 mmol), acrilat de *n*-butil 99% (655 μL , 0.890 g/mL, 4.50 mmol) i DMF (6 mL) s'agita a 150 $^\circ\text{C}$. S'hi afegeix tributilamina (1075 μL , 0.776 g/mL, 4.50 mmol) i passats 60 minuts a aquesta temperatura la reacció ha acabat (control per CG). Es filtra el catalitzador que resta insoluble i es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mmHg) i es reutilitza (0.0160 g recuperats). S'afegeix aigua al filtrat i el producte s'extreu amb acetat d'etil. La fase orgànica es renta amb aigua, s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-acetil-*trans*-cinamat de *n*-butil (oli, 0.736 g, 100% rdt, 97% puresa per CG). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 0.96 (t, 3H, $J = 7.3$ Hz), 1.36–1.51 (m, 2 H), 1.63–1.74 (m, 2 H), 2.61 (s, 3 H), 4.22 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz), 6.52 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz), 7.60 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 7.68 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz), 7.96 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz).¹⁵⁷ $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz) δ (ppm): 13.9, 19.4, 26.8, 30.9, 64.8, 121.0, 128.3, 129.0, 138.2, 139.0, 143.1, 166.7, 197.4. IR ν (cm^{-1}) (ATR): 2958, 2872, 1710, 1682, 1261, 1169, 826, 681.

- Preparació de 1-(4-acetilfenil)-2-fenilacetilè amb M2 com a catalitzador (0.365 mmol Pd/g) en les condicions I (taula 8, apartat 3.1.2.3.).

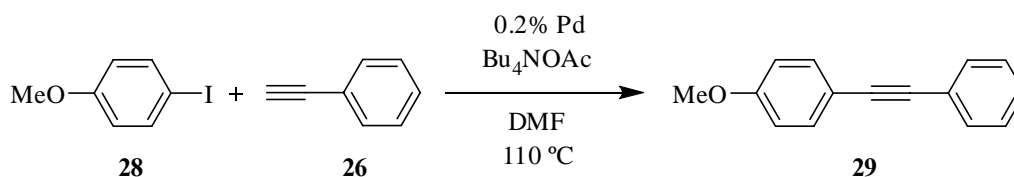


Una mescla de **M2** (0.0164 g, 0.365 mmol Pd/g, 0.006 mmol Pd), 4-bromoacetofenona 98% (0.6093 g, 3.00 mmol), Bu_4NOAc 97% (1.398 g, 4.50 mmol) i DMF (6 mL) s'agita a 110 $^\circ\text{C}$. S'hi afegeix fenilacetilè 98% (505 μL , 0.930 g/mL, 4.51 mmol) i passats 90 minuts a aquesta temperatura la reacció ha acabat (control per CG). Es filtra el catalitzador que resta insoluble i es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mmHg) i es reutilitza (0.0156 g recuperats). S'afegeix aigua al filtrat i el producte s'extreu amb acetat

¹⁵⁷ Cui, X.; Li, Z.; Tao, C.-Z.; Xu, Y.; Li, J.; Liu, L.; Guo, Q.-X. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2467

d'etil. La fase orgànica es renta amb aigua, s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 1-(4-acetilfenil)-2-fenilacetilè (0.6463 g, 98% rdt, 97% puresa per CG). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 2.61 (s, 3 H), 7.34–7.38 (m, 3 H), 7.53–7.56 (m, 2 H), 7.60 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 7.94 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz) δ (ppm): 26.9, 88.9, 93.0, 123.0, 128.5, 128.6, 128.7, 129.1, 131.99, 132.04, 136.5, 197.6. IR ν (cm^{-1}) (ATR): 1678, 1602, 1263, 834, 760, 691. Pf: 94–96 °C (lit.: 94–96 °C¹⁵⁸).

- Preparació de 1-(4-metoxifenil)-2-fenilacetilè amb M2 com a catalitzador (0.365 mmol Pd/g) en les condicions I (taula 8, apartat 3.1.2.3.).

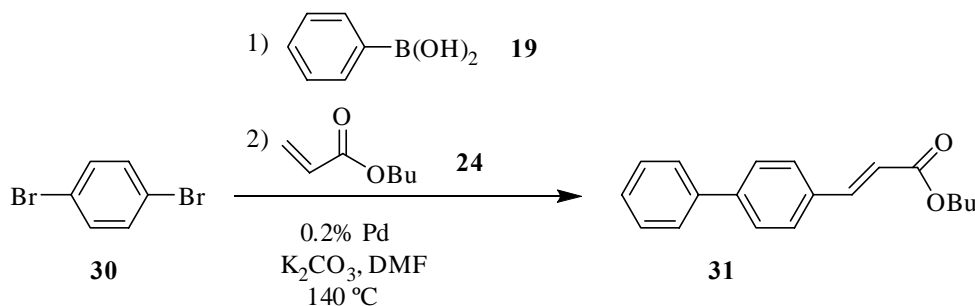


Una mescla de M2 (0.0164 g, 0.365 mmol Pd/g, 0.006 mmol Pd), 4-iodoanisole 99% (0.7092 g, 3.00 mmol), Bu_4NOAc 97% (1.398 g, 4.50 mmol) i DMF (6 mL) s'agita a 110 °C. S'hi afegeix fenilacetilè 98% (505 μL , 0.930 g/mL, 4.51 mmol) i passats 30 minuts a aquesta temperatura la reacció ha acabat (control per CG). Es filtra el catalitzador que resta insoluble i es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mmHg) i es reutilitza (0.0149 g recuperats). S'afegeix aigua al filtrat i el producte s'extreu amb acetat d'etil. La fase orgànica es renta amb aigua, s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 1-(4-metoxifenil)-2-fenilacetilè (0.6047 g, 97% rdt, 96% puresa per CG). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 3.82 (s, 3 H), 6.87 (d, 2H, $J = 9$ Hz), 7.32–7.35 (m, 3 H), 7.45–7.52 (m, 4H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz) δ (ppm): 55.6, 88.4, 89.7, 114.3, 115.7, 123.9, 128.2, 128.6, 131.8, 133.4, 159.9. IR ν (cm^{-1}) (ATR): 3054, 2935, 1594, 1508, 1246, 1173, 1026, 833, 753, 689. Pf: 50–53 °C (lit.: 51–53 °C¹⁵⁹).

¹⁵⁸ Arcadi, A.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Marinelli, F.; Pace, P.; *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3305.

¹⁵⁹ Nájera, C.; Gil-Moltó, J.; Karlström, S.; Falvello, L. R. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1451.

- Preparació de 4-fenil-*trans*-cinamat de *n*-butil amb M1 com a catalitzador (0.569 mmol Pd/g) en un procés *tandem* Suzuki-Heck.

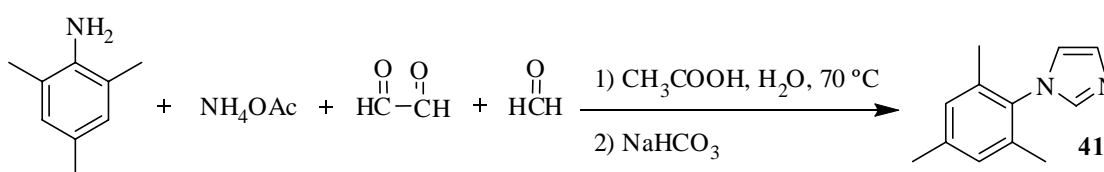


Una mescla de **M1** (0.0141 g, 0.569 mmol Pd/g, 0.008 mmol Pd), 1,4-dibromobenzè 98% (0.9629 g, 4.00 mmol), àcid fenilborònic 98% (0.4977 g, 4.00 mmol), K_2CO_3 (1.658 g, 12.00 mmol) i DMF (8 mL) s'agita a 140 °C durant un dia (control per CG). S'hi afegeix acrilat de *n*-butil 99% (875 μ L, 0.890 g/mL, 6.02 mmol) i passat un altre dia més a la mateixa temperatura la reacció ha acabat (control per CG). Es filtra el catalitzador que resta insoluble i es renta successivament amb aigua, etanol i cloroform i s'asseca. S'afegeix aigua al filtrat i el producte s'extreu amb acetat d'etil. La fase orgànica es renta amb aigua, s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-fenil-*trans*-cinamat de *n*-butil (1.0845 g, 97% rdt, 94% puresa per CG). 1H -RMN ($CDCl_3$, 250 MHz) δ (ppm): 0.98 (t, 3H, $J = 7.3$ Hz), 1.38–1.53 (m, 2 H), 1.65–1.76 (m, 2 H), 4.23 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz), 6.48 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz), 7.34–7.40 (m, 1 H), 7.43–7.49 (m, 2 H), 7.60–7.63 (m, 6H), 7.72 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz). $^{157}^{13}C$ -RMN ($CDCl_3$, 62.5 MHz) δ (ppm): 14.1, 19.5, 31.1, 64.8, 118.5, 127.3, 127.8, 128.2, 128.9, 129.2, 133.8, 140.5, 143.3, 144.4, 167.5.

5.2. Preparació de monòmers basats en sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli. Formació de materials híbrids orgànico-inorgànics i assaig com a catalitzadors.

5.2.1. Intents de preparació dels monòmers sililats 6, 7, 8 i 9.

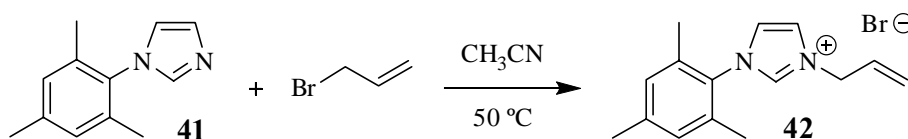
- Preparació de 1-mesitilimidazole, 41.¹⁶⁰



¹⁶⁰ 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.

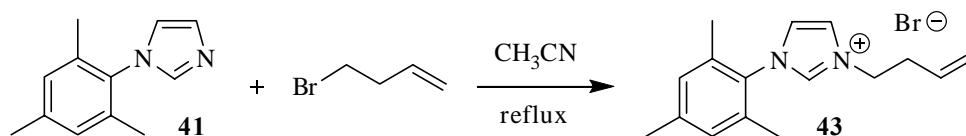
Una solució preparada a partir d'àcid acètic glacial (10 mL), acetat amònic (3.095 g, 4.02 mmol), aigua (1 mL) i mesitilamina 97% (5.406 g, 3.88 mmol) s'addiciona durant 30 minuts a una barreja formada per àcid acètic glacial (10 mL), una solució aquosa de formaldehid 35-40% (3 mL, 4.36 mmol) i una solució aquosa de glioxal 30% (7 mL, 4.58 mmol) i s'agita la mescla de reacció a 70 °C durant tota la nit. Passat aquest temps s'afegeix la mescla de reacció sobre una solució aquosa de bicarbonat sòdic (29.568 g, 300 mL) i el precipitat format es filtra i es renta amb aigua abundant. S'obté un sòlid marró que s'asseca en un dessecador amb pentòxid de fòsfor. El producte obtingut es cromatografia en gel de sílice (AcOEt: hexà, 1:3 i després es va augmentant progressivament la polaritat). S'obté el producte desitjat en forma de sòlid de color marró clar (4.604 g, 62% de rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 1.99 (s, 6 H), 2.34 (s, 3 H), 6.89 (s, 1 H), 6.97 (s, 2H), 7.23 (s, 1H), 7.44 (s, 1H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 17.6, 21.3, 120.3, 129.3, 129.8, 133.7, 135.7, 137.8, 139.1. **IR ν (cm⁻¹) (ATR):** 3094, 2919, 1498, 1236, 1068, 815, 670. **Pf:** 111-112 °C (lit.: 112-113 °C¹⁶¹).

- Preparació del bromur de 1-mesitil-3-(2-propenil)imidazoli, 42.

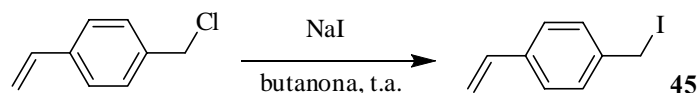


En un tub tancat es dissol 1-mesitilimidazole (1.998 g, 10.7 mmol) en CH₃CN (13 mL). S'hi afegeix bromur d'al·lil 99% (3.2 mL, 4.47 g, 36.6 mmol) i s'agita a 50°C durant un dia. S'evapora el dissolvent i s'obté un sòlid de color marró clar que s'asseca en un dessecador amb pentòxid de fòsfor al buit (2.988 g, 91% rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 2.09 (s, 6H), 2.34 (s, 3H), 5.43-5.54 (m, 4H), 6.13 (ddt, 1H, J = 16.8 Hz, 10.4 Hz i 6.4 Hz), 7.00 (s, 2H), 7.16 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 10.51 (s, 1H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 17.7, 21.1, 52.2, 122.3, 123.5, 123.6, 129.9, 130.6, 130.8, 134.3, 137.7, 141.3. **IR ν (cm⁻¹) (ATR):** 3075, 2970, 1544, 1199, 1160, 1063, 768, 668, 636. **Pf:** 223-224 °C.

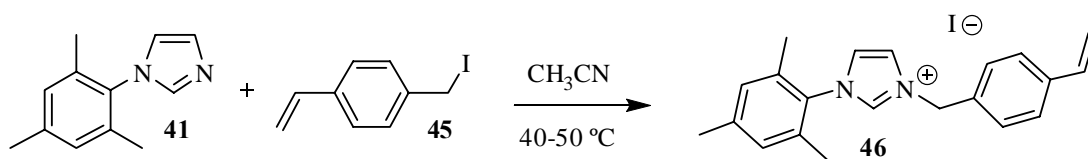
¹⁶¹ Gardiner, M. G.; Herrmann, W. A.; Reisinger, C.-P.; Schwarz, J.; Spiegler, M. *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 572, 239.

- Preparació del bromur de 3-(3-butenil)-1-mesitilimidazoli, 43.

Es dissol 1-mesitilimidazole (0.997 g, 5.36 mmol) en CH_3CN anhidre (10 mL). S'hi afegeix 4-bromo-1-butè 98% (1.9 mL, 2.51 g, 18.2 mmol) i s'agita a reflux durant 36 hores, mantenint el baló tapat amb paper d'alumini. Passat aquest temps s'evapora el dissolvent al rotavapor i s'asseca el producte al buit obtenint-se un sòlid marró molt higroscòpic que cal guardar en un dessecador (1.718 g, 100% rdt). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 2.05 (s, 6H), 2.34 (s, 3H), 2.75 (q aparent, 2H, $J = 6.2$ Hz), 4.90 (t, 2H, $J = 6.2$ Hz), 5.03 (d, 1H, $J = 16.8$ Hz), 5.08 (d, 1H, $J = 10.2$ Hz), 5.98 (ddt, 1H, $J = 17.1$ Hz, 10.1 Hz i 7.0 Hz), 7.00 (s, 2H), 7.11 (s, 1H), 7.68 (s, 1H), 10.38 (s, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz) δ (ppm): 17.8, 21.3, 35.3, 49.4, 119.7, 123.3, 123.7, 130.1, 130.9, 133.2, 134.5, 138.0, 141.5.

- Preparació del iodur de 4-vinilbenzil, 45.¹⁶²

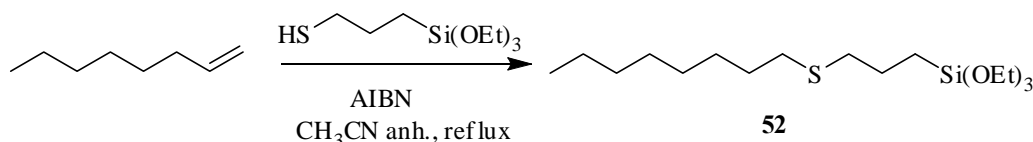
Es prepara una solució amb NaI (10.521 g, 69.5 mmol) i butanona (50 mL). S'hi addiciona clorur de 4-vinilbenzil 90% (2 mL, 2.17 g, 12.8 mmol) i s'agita a temperatura ambient sota Ar durant una nit mantenint el schlenk tapat amb paper d'alumini. S'evapora el dissolvent al rotavapor i el residu obtingut es dissol en Et_2O . Es renta la fase orgànica tres vegades amb 100 mL d'aigua i s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre. Es concentra la fase orgànica al rotavapor i s'asseca el residu al buit, obtenint-se el producte en forma d'un oli de color vermellós (3.232 g, 100% rdt). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 4.47 (s, 2H), 5.26 (d, 1H, $J = 10.9$ Hz), 5.76 (d, 1H, $J = 17.6$ Hz), 6.68 (dd, 1H, $J = 17.6$ Hz i 10.9 Hz), 7.34 (s, 4H).

- Preparació del iodur de 1-mesitil-3-(4-vinilbenzil)imidazoli, 46.

¹⁶² Dudek, S.P.; Sikes, H. D.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8033.

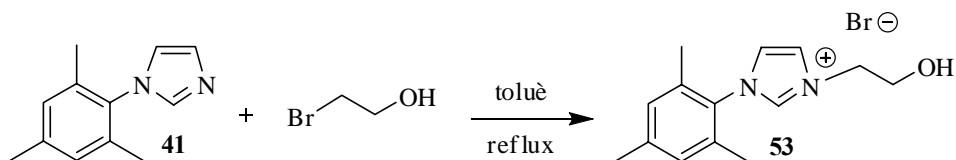
Es dissol 1-mesitilimidazole (0.502 g, 2.70 mmol) en CH₃CN (5 mL). S'hi afegeix iodur de 4-vinilbenzil (0.871 g, 3.57 mmol) i s'agita a 40-50 °C tota la nit, mantenint el baló tapat amb paper d'alumini. Passat aquest temps s'afegeix Et₂O al cru de reacció fins que precipita un sòlid groc que es filtra i es renta amb Et₂O. La sal obtinguda s'asseca en un dessecador al buit (1.076 g, 93% rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 2.00 (s, 6H), 2.27 (s, 3H), 5.25 (d, 1H, J = 10.9 Hz), 5.70 (d, 1H, J = 17.6 Hz), 5.88 (s, 2H), 6.63 (dd, 1H, J = 18.0 Hz i 10.9 Hz), 6.92 (s, 2H), 7.16 (s, 1H), 7.35 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.57 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.83 (s, 1H), 10.00 (s, 1H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 18.1, 21.3, 53.3, 115.5, 123.58, 123.64, 127.3, 129.7, 130.0, 130.7, 132.8, 134.4, 136.1, 137.0, 138.9, 141.5. **IR v (cm⁻¹) (ATR):** 3063, 2999, 1545, 1440, 1189, 1159, 999, 845, 768. **Pf:** 192-193 °C.

- Preparació de trietoxi(3-(octiltio)propil)silà, 52.



En un schlenk es dissol 1-octè 97% (0.16 mL, 0.115 g, 0.996 mmol), 3-trietoxisililpropanotiol 95% (0.25 mL, 0.245 g, 0.976 mmol) i AIBN (0.0090 g, 0.055 mmol) en CH₃CN anhidre (15 mL) i s'agita a reflux tota la nit. S'evapora el dissolvent i s'obté el producte com un líquid lleugerament groc (0.337 g, 99%). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 0.70-0.77 (m, 2H), 0.87 (t, 3H, J = 6.7 Hz), 1.19-1.42 (m, 19H), 1.51-1.76 (m, 4H), 2.49 (t, 2H, J = 7.4 Hz), 2.53 (t, 2H, J = 7.4 Hz), 3.81 (q, 6H, J = 7.0 Hz).

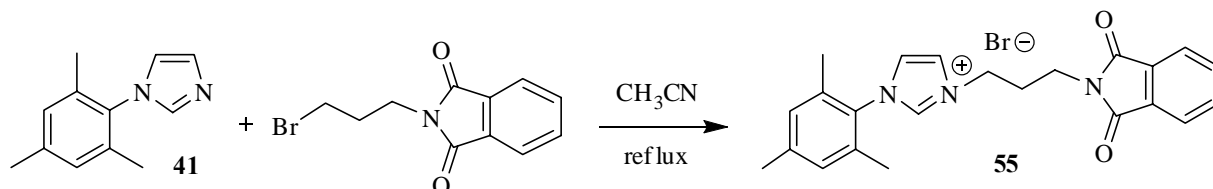
- Preparació del bromur de 3-(2-hidroxietil)-1-mesitilimidazoli, 53.



Es dissol 1-mesitilimidazole (0.337 g, 1.81 mmol) i 2-bromoetanol 97% (230 µL, 0.405 g, 3.14 mmol) en toluè (5 mL) i s'agita a reflux durant 2 dies. Passat aquest temps s'afegeix Et₂O al cru de reacció fins que precipita un sòlid blanc que es filtra i es renta amb Et₂O. La sal obtinguda s'asseca en un dessecador al buit (0.487 g, 87% rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 2.09 (s, 6H), 2.35 (s, 3H), 4.06 (m, 2H), 4.78 (m, 1H), 4.87 (t, 2H, J = 4.8 Hz), 7.02 (s, 2H), 7.15 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 9.80 (s, 1H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5**

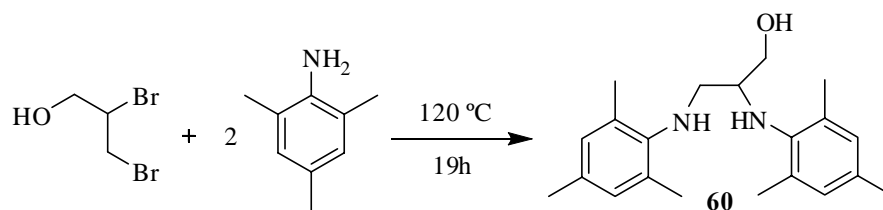
MHz) δ (ppm): 17.8, 21.3, 52.4, 60.3, 123.0, 124.5, 130.0, 130.9, 134.5, 137.6, 141.4.¹⁶³ **IR ν (cm⁻¹) (ATR):** 3310, 3057, 3027, 1539, 1199, 860, 755, 672, 636. **Pf:** 169-170 °C.

- Preparació del bromur de 3-(3-ftalimidopropil)-1-mesitilimidazoli, 55.



Es dissol 1-mesitilimidazole (0.501 g, 2.69 mmol) i *N*-(3-bromopropil)ftalimida 98% (0.725 g, 2.65 mmol) en CH₃CN (4 mL) i s'agita a reflux tot un dia. Passat aquest temps s'afegeix Et₂O al cru de reacció fins que precipita un sòlid blanc que es filtra i es renta amb Et₂O. La sal obtinguda s'asseca en un dessecador al buit (1.146 g, 95% rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 2.13 (s, 6H), 2.35 (s, 3H), 2.49 (quint., 2H, J = 6.4 Hz), 3.76 (t, 2H, J = 6.4 Hz), 4.80 (t, 2H, J = 6.4 Hz), 7.02 (s, 2H), 7.34 (s, 1H), 7.72-7.82 (m, 4H), 8.39 (s, 1H), 10.16 (s, 1H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 17.9, 21.3, 30.1, 34.4, 48.0, 123.6, 123.7, 124.1, 130.1, 131.0, 132.1, 134.5, 134.6, 138.3, 141.5, 168.6. **IR ν (cm⁻¹) (ATR):** 3154, 2936, 1762 (dèbil), 1702 (intens), 1372, 865, 716. **Pf:** 252-253 °C. **AE: calculat per C₂₃H₂₄BrN₃O₂:** 60.80 %C, 5.32 %H, 9.25 %N **trobat:** 60.76 %C, 5.33% H, 9.56% N

- Preparació de *N,N'*-dimesitil-2,3-diamino-1-propanol, 60.¹⁶⁴



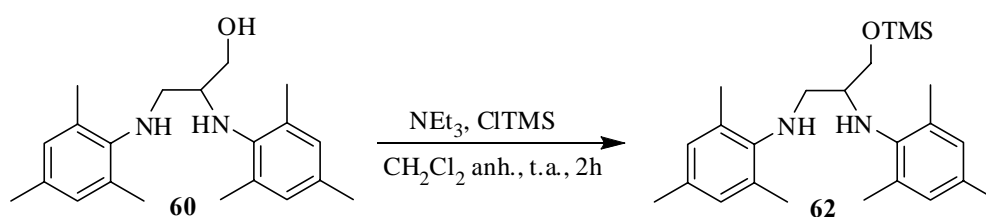
Una barreja de 2,3-dibromopropanol 98% (10.007 g, 45.2 mmol) i 2,4,6-trimetilanilina 97% (16.164 g, 116 mmol) s'escalfa a 120 °C durant 19 hores sota agitació magnètica. Passat aquest temps apareix un precipitat marró que es dissol en CH₂Cl₂. S'hi afegeix una solució aquosa de NaOH al 15 % (50 mL), s'agita la mescla una estona i el producte s'extreu amb CH₂Cl₂. La fase orgànica es renta amb H₂O, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i es concentra al rotavapor. S'obté un oli de color negre que es cromatografia a través de gel de sílice (Et₂O: èter de petroli, 1:1). S'elueix el producte desitjat com un sòlid blanc (5.084 g, 35% rdt). **¹H-**

¹⁶³ Prühs, S.; Lehmann, C. W.; Fürstner, A. *Organometallics*, **2004**, 23, 280.

¹⁶⁴ Mayr, M.; Buchmeiser, M. R.; Wurst, K. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 712.

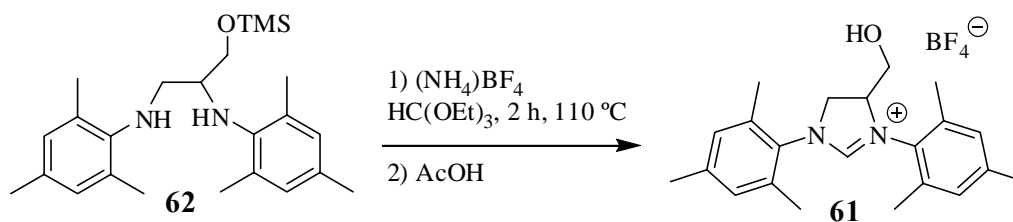
RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 2.1-2.3 (m, 19H, CH₃, OH), 3.00 (dd, 1H, CH₂NH, J = 11.9 Hz i 3.8 Hz), 3.23 (dd, 1H, CH₂NH, J = 11.8 Hz i 4.7 Hz), 3.40 (m, 1H, CHNH), 3.4-3.8 (s ample, 2H, 2×NH), 3.84 (dd, 1H, CH₂OH, J = 10.8 Hz i 4.2 Hz), 3.97 (dd, 1H, CH₂OH, J = 11.0 Hz i 2.6 Hz), 6.81 (s, 2H_{arom}), 6.83 (s, 2H_{arom}). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 18.1, 19.2, 20.8, 20.9 (CH₃), 52.5 (CH₂), 57.3 (CH), 66.3 (CH₂), 129.1, 129.9 (CH_{arom}), 130.1 (CH_{arom}), 130.9, 131.2, 132.8, 142.1, 142.9. **IR ν (cm⁻¹) (ATR):** 3415, 3172, 2913, 1481, 1246, 1098, 971, 850, 787. **Pf:** 87-88 °C.

- Preparació de *N,N'*-dimesitil-3-trimetilsiloxipropan-1,2-diamina, 62.¹⁶⁴



Es dissol *N,N'*-dimesitil-2,3-diamino-1-propanol (1.001 g, 3.07 mmol) en CH₂Cl₂ anhidre (18 mL). S'hi afegeix trietilamina (0.46 mL, 0.334 g, 3.27 mmol) i trimetilclorosilà 99% (0.42 mL, 0.361 g, 3.29 mmol) i s'agita a temperatura ambient sota Ar durant dues hores. S'evapora el dissolvent al rotavapor i s'afegeix Et₂O al residu obtingut. Apareix un precipitat blanc de clorur de trietilamoni que se separa per filtració amb celite. Es concentra la fase orgànica eluïda al rotavapor i s'asseca el residu al buit. S'obté un oli de color marró (1.220 g, 100% rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 0.07 (s, 9 H), 2.17-2.27 (m, 18 H), 2.94 (dd, 1H, J = 11.8 Hz, J = 6.0 Hz), 3.25 (dd, 1 H, J = 12.0 Hz, J = 5.8 Hz), 3.45 (m, 1 H), 3.55 (dd, 1 H, J = 10.1 Hz, J = 3.7 Hz), 3.64 (dd, 1 H, J = 10.0 Hz, J = 2.3 Hz), 6.79 (s, 2H), 6.81 (s, 2H). **IR ν (cm⁻¹) (ATR):** 3367, 2953, 2914, 2855, 1484, 1251, 840, 631.

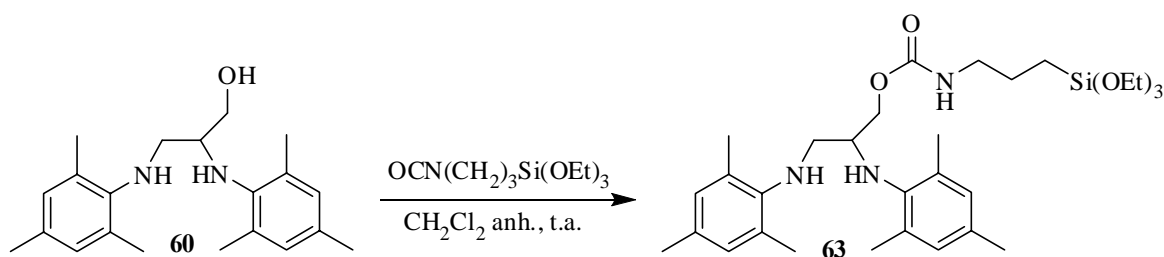
- Preparació del tetrafluoroborat de 4-hidroximetil-1,3-dimesitil-4,5-dihidroimidazoli, 61.¹⁶⁴



Es dissol **62** (1.210 g, 3.04 mmol) i tetrafluoroborat amònic (0.323 g, 3.08 mmol) en ortoformiat de trietil 98% (1.3 mL, 1.158 g, 7.66 mmol) i s'agita la solució a 110 °C sota Ar

durant 2 hores. Es refreda a uns 40 °C i s'evapora l'etanol format. A continuació s'hi afegeix àcid acètic glacial (2-3 mL) i s'agita uns 10 minuts. S'evaporen els components volàtils al buit i es recristal·litza el residu amb etanol:pentà (1:1), obtenint-se un sòlid blanc (1.010 g, 78% rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 2.28-2.41 (m, 18H), 3.60 (d, 1H, J = 14.4 Hz), 3.70 (m, 1H, OH), 3.80 (d, 1H, J = 12.1 Hz), 4.48-4.53 (m, 2H), 4.90 (m, 1H), 6.94 (s ample, 4H), 7.71 (s, 1H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 17.8, 18.0, 18.4, 21.28, 21.34, 31.2, 52.6, 59.1, 65.9, 128.8, 130.5, 130.6, 130.7, 135.4, 136.8, 140.8, 141.0, 158.2. **IR ν (cm⁻¹) (ATR):** 3516, 3324, 3044, 2804, 1625, 1399, 1272, 1069, 967, 723 **Pf:** 168-169 °C.

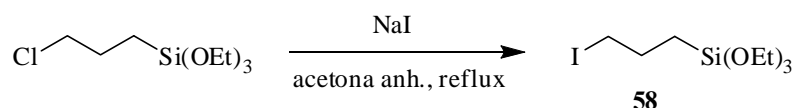
- Preparació de 3-(trietoxisilil)propilcarbamat de 2,3-bis(mesitilamino)propil, 63.



Es dissol *N,N'*-dimesitil-2,3-diamino-1-propanol (0.300 g, 0.919 mmol) en CH₂Cl₂ anhidre (5 mL) i s'hi afegeix 3-(trietoxisilil)propil isocianat destil·lat (276 μL, 0.213 g, 1.11 mmol). S'agita a temperatura ambient sota Ar durant un dia. S'evapora el dissolvent i es destil·la l'excés d'isocianat, obtenint-se un oli de color marró clar que s'identifica com el producte desitjat (0.492 g, 93% rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm):** 0.48-0.51 (m, 2H, SiCH₂), 1.18 (t, 9H, OCH₂CH₃, J = 7.0 Hz), 1.48 (m, 2H, SiCH₂CH₂), 2.10-2.18 (m, 15H, CH₃), 2.30 (s, 3H, CH₃), 2.95 (dd, 1H, CH₂O, J = 14.1 Hz i 4.4 Hz), 3.03 (d ample, 1H, CHNH, J = 11.4 Hz), 3.13 (m, 2H, SiCH₂CH₂CH₂N), 3.54 (t, 1H, CH₂NH, J = 12.1 Hz), 3.75 (q, 6 H, OCH₂CH₃, J = 7.0 Hz), 3.90 (dd, 1H, CH₂NH, J = 12.2 Hz i 3.7 Hz), 4.27-4.31 (m, 2H, NH i CH₂O), 4.96 (dd, 1H, NH, J = 10.7 Hz i 4.0 Hz), 6.73 (s, 2H, H_{arom}), 6.92 (s, 1H, H_{arom}), 6.96 (s, 1H, H_{arom}). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 7.6, 18.2, 18.5, 18.7, 18.8, 20.7, 21.2, 24.0, 43.3, 50.3, 57.8, 58.6, 60.9, 129.3, 129.7, 130.3, 130.7, 131.1, 136.4, 136.6, 137.0, 138.6, 142.5, 158.8. **IR ν (cm⁻¹) (ATR):** 3355, 2924, 1638, 1515, 1480, 1296, 1073, 954, 783. **AE: calculat per C₃₁H₅₁N₃O₅Si:** 64.88 %C, 8.96 %H, 7.32 %N **trobat:** 64.82 %C, 9.30 %H, 7.43 %N.

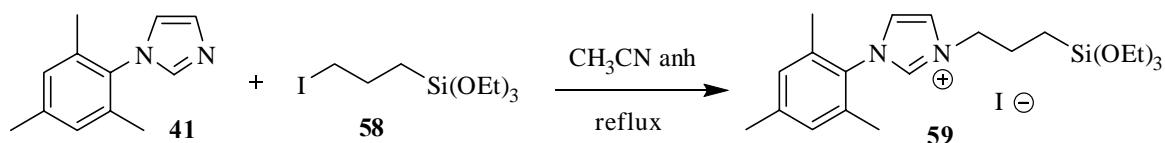
5.2.2. Preparació del monòmer monosililat 59.

- Preparació de 3-iodopropiltriètoxissilà, 58.¹⁶⁵



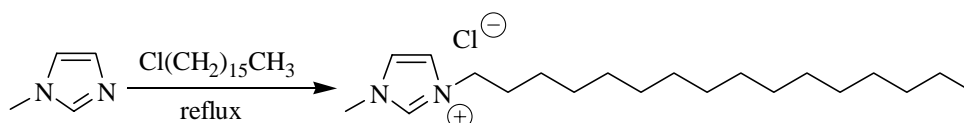
Es dissol NaI 99% (4.474 g, 30.2 mmol) en acetona anhidre (14 mL). S'hi afegeix cloropropiltriètoxissilà 95% (5 mL, 19.7 mmol) i s'agita la mescla a reflux sota Ar durant 3 dies. Es filtra per eliminar les sals, s'evapora el dissolvent del filtrat, s'afegeix pentà anhidre al residu i es torna a filtrar. S'evapora el dissolvent del filtrat i s'asseca el residu al buit, obtenint-se un líquid lleugerament groc (5.968 g, 91 %). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 0.68-0.75 (m, 2H), 1.21 (t, 9H, J = 7.0 Hz), 1.86-1.98 (m, 2H), 3.21 (t, 2H, J = 7.0 Hz), 3.81 (q, 6H, J = 7.0 Hz). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 11.0, 12.6, 18.6, 27.9, 58.8. **IR ν (cm⁻¹) (ATR):** 2973, 2883, 1071, 957, 782.

- Preparació del iodur de 1-mesitil-3-(3-(triètoxissilil)propil)imidazoli, 59.



1-mesitilimidazole (0.101 g, 0.542 mmol) i 3-iodopropiltriètoxissilà (0.181 g, 0.545 mmol) es dissolen en CH₃CN anhidre (3 mL) i s'agita a reflux sota Ar tot un dia. S'evapora el dissolvent i s'obté un sòlid de color beige molt higroscòpic (0.278 g, 99% rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 0.63-0.70 (m, 2H), 1.22 (t, 9H, J = 7.0 Hz), 2.00-2.10 (m, 8H), 2.34 (s, 3H), 3.83 (q, 6H, J = 7.0 Hz), 4.74 (t, 2H, J = 7.0 Hz), 7.01 (s, 2H), 7.17 (s, 1H), 7.68 (s, 1H), 10.07 (s, 1H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 6.6, 17.5, 18.1, 20.8, 24.3, 51.8, 58.4, 123.5, 123.6, 129.6, 130.3, 133.9, 136.6, 140.9. **HR-MS:** m/z calculada per C₂₁H₃₅N₂O₃Si⁺: 391.2411; Trobat 391.2404.

- Preparació del clorur de 1-hexadecil-3-metilimidazoli.¹⁶⁶



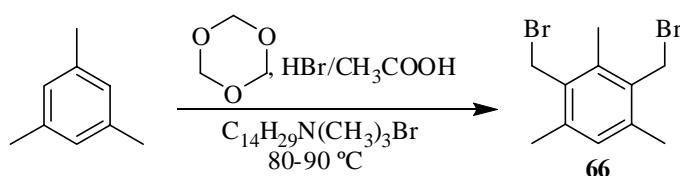
¹⁶⁵ Dubois, G.; Tripier, R.; Brandès, S.; Denat, F.; Guilard, R. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2255.

¹⁶⁶ Smarsly, B.; Kuang, D.; Antonietti, M. *Colloid. Polym. Sci.* **2004**, *282*, 892.

Una mescla de 1-metilimidazole 99% (0.875 mL, 0.901 g, 10.9 mmol) i 1-clorohexadecà 95% (1.970 mL, 1.704 g, 6.21 mmol) s'agita a reflux durant 24 hores. S'obté un sòlid que es recristal·litza en THF. El precipitat es filtra, es renta amb THF i s'asseca, obtenint-se el producte desitjat com un sòlid blanc (1.867 g, 88% rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 0.87 (t, 3 H, J = 6.6 Hz), 1.24-1.33 (m, 26 H), 1.90 (t ap, 2H, J = 7.6 Hz), 4.13 (s, 3H), 4.31 (t, 2H, J = 7.4 Hz), 7.19 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 11.07 (s, 1H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 14.3, 22.8, 26.4, 29.1, 29.46, 29.51, 29.6, 29.7, 29.77, 29.80, 30.5, 32.0, 36.7, 50.2, 122.0, 123.9, 137.9. **IR ν (cm⁻¹) (ATR):** 3450 (humitat), 3373 (humitat), 3076, 2916, 2846, 1621, 1568, 1466, 1170, 865, 771, 724, 657. **Pf:** 65-66 °C (lit.: 66.7 °C (DSC)¹⁶⁷).

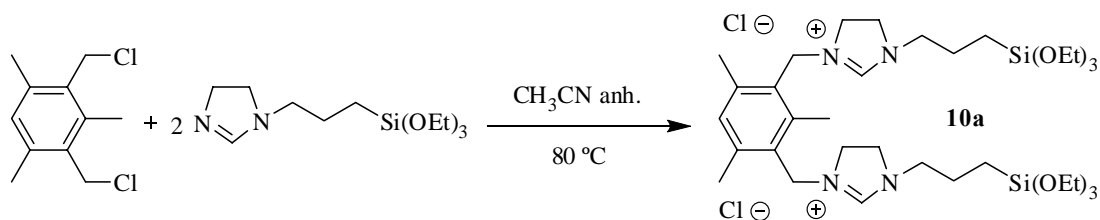
5.2.3. Preparació del monòmer bisililat 10.

- Preparació de 2,4-bis(bromometil)mesitilè, 66.¹⁶⁸



S'addiciona mesitilè (1.001 g, 8.24 mmol) sobre una solució de HBr/CH₃COOH 33% (3 mL), seguit de 1,3,5-trioxà (0.512 g, 5.51 mmol) i bromur de tetradeciltrimetilamoni 99% (0.041 g, 0.121 mmol). Aquesta mescla s'agita a 80-90 °C durant 1 dia. Passat aquest temps es refreda a 20 °C, es filtra el precipitat format i es renta amb aigua. El producte es recristal·litza en hexà/CH₂Cl₂, obtenint-se un sòlid blanc (2.183 g, 87% rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 2.38 (s, 6H), 2.45 (s, 3H), 4.57 (s, 4H), 6.90 (s, 1H). **IR ν (cm⁻¹) (ATR):** 3043, 2947, 1442, 1234, 1199, 805, 672. **Pf:** 132-133 °C (lit.: 133-134 °C¹⁶⁸).

- Preparació del clorur de 1,1'-(1,3-mesitilè)bis(metilè)-3,3'-(3-trietoxisilil)propil)-4,5-dihidroimidazoli, 10a.



¹⁶⁷ Bradley, A. E.; Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Johnston, S.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 629.

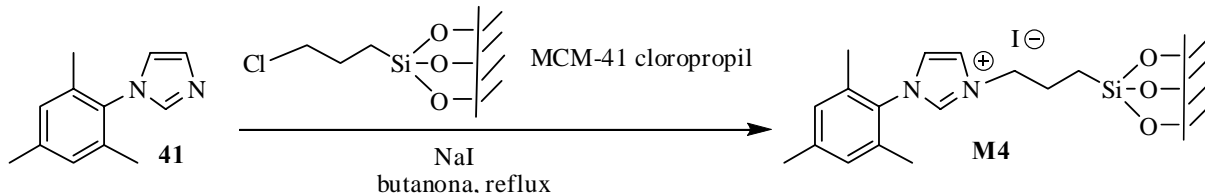
¹⁶⁸ Mitchell, R. H.; Iyer, V. S. *Synlett* **1989**, 55.

3-(2-imidazolin-1-il)propiltrietoxisilà 98% (0.8 mL, 0.804 g, 2.87 mmol) i 2,4-bis(clorometil)mesitilè 98% (0.318 g, 1.44 mmol) es dissolen en CH₃CN anhidre (4 mL) i s'agita la mescla de reacció a 80 °C sota Ar tot un dia. S'evapora el dissolvent i s'obté un sòlid de color beige molt higroscòpic (1.094 g, 99% rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 0.41-0.48 (m, 4H), 1.09 (t, 18H, J = 7.0 Hz), 1.58 (quint., 4H, J = 7.8 Hz), 2.20 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 3.58 (t, 4H, J = 7.4 Hz), 3.68 (q, 12H, J = 7.0 Hz), 3.85-4.12 (m, 8H), 4.63 (s, 4H), 6.88 (s, 1H), 9.46 (s, 2H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 7.3, 16.8, 18.4, 20.2, 21.2, 47.0, 48.3, 49.6, 50.5, 58.6, 127.7, 131.8, 139.3, 157.8. **HR-MS:** *m/z* calculada per C₃₅H₆₆ClN₄O₆Si₂⁺: 729.4209; Trobat 729.4201.

De manera anàloga es prepara el dibromur **10b**, però és tan d'higroscòpic com el diclorur (**¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 0.51-0.58 (m, 4H), 1.18 (t, 18H, J = 7.0 Hz), 1.68 (quint., 4H, J = 7.9 Hz), 2.30 (s, 6H), 2.47 (s, 3H), 3.68 (t, 4H, J = 7.3 Hz), 3.77 (q, 12H, J = 7.0 Hz), 3.95-4.18 (m, 8H), 4.73 (s, 4H), 6.97 (s, 1H), 9.33 (s, 2H).

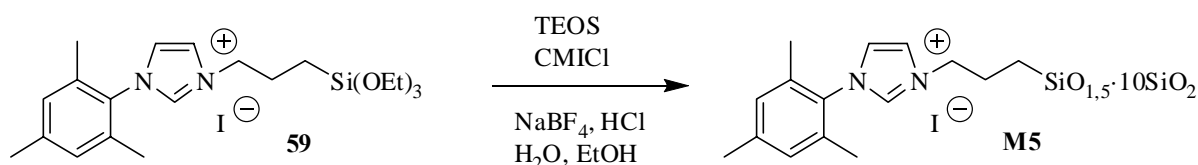
5.2.4. Preparació dels materials híbrids M4-M12.

- Preparació del gel de sílice mesoestructurat M4.



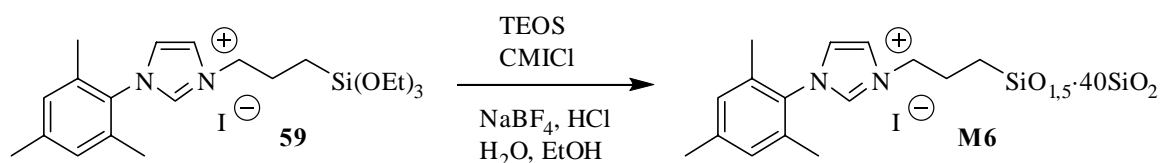
Una mescla de 1-mesitilimidazole (0.193 g, 1.04 mmol), MCM-41 cloropropil (0.502 g, 0.508 mmol cloropropil/g sílice, 0.255 mmol de grup cloropropil), NaI (0.170 g, 1.13 mmol) i butanona (10 mL) s'agita a reflux durant 5 dies. Passat aquest temps s'afegeix aigua a la mescla de reacció per dissoldre les sals inorgàniques i s'agita una estona. El sòlid es filtra i es renta amb acetona per recuperar la 1-mesitilimidazole que no ha reaccionat. A continuació, el sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i acetona. La sílice obtinguda s'asseca a l'estufa de buit a 60 °C tota una nit (0.489 g). **IR ν (cm⁻¹) (KBr):** 3444, 1632, 1550, 1074, 956, 801, 458. **BET: superfície específica:** 710 m²/g; **diàmetre de porus:** 24 Å (adsorció); **volum de porus:** 0.507 cm³/g (adsorció). **¹³C-RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm):** 7.5, 16.4, 25.0, 29.4, 51.3, 64.2, 123.9, 130.5, 135.7. **²⁹Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm):** -109.7 (Q⁴), -100.3 (Q³), -65.2 (T³). **AE trobat:** 0.86 N% (0.307 mmol lligand/g sílice).

- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M5.



Es prepara una emulsió amb clorur de 1-hexadecil-3-metilimidazoli (CMICl, *1-cetyl-3-methylimidazolium chloride*) (1.635 g, 4.767 mmol), NaBF₄ 98% (0.333 g, 2.972 mmol), HCl 37% (15 mL, 0.181 mol HCl, 0.624 mol H₂O) i H₂O (55 mL, 3.053 mol) agitant aquesta mescla a 40°C. Es dissol **59** (1.113 g, 2.147 mmol) i TEOS 98% (4.583 g, 0.0216 mol) en EtOH absolut (7 mL, 0.120 mol). Aquesta solució s'addiciona sobre l'emulsió i s'agita tot a 40 °C durant un dia. Es forma un sòlid blanc que es filtra i es renta dues vegades amb H₂O i tres vegades amb EtOH. Després de rentar el sòlid amb acetona en un soxhlet durant un dia, es polvoritza i s'asseca al buit a 70 °C durant 6 hores obtenint el material **M5** (1.786 g). ²⁹Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -66.2 (T³), -100.3 (Q³), -109.7 (Q⁴). ¹³C-RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 10.3, 17.7, 26.2, 41.2, 51.4, 127.0, 131.9, 135.8, 141.5. IR ν (cm⁻¹) (KBr): 3316, 1611, 1564, 1549, 1486, 1455, 1082, 957, 803, 669, 577, 469. S_{BET}: 477 m²/g, volum de porus: 0.381 (adsorció) – 0.388 (desorció) cm³/g, diàmetre de porus: 36.5 (adsorció) – 33.7 (desorció) Å. AE trobat: 2.39 N% (0.853 mmol lligand/g), 16.51 %C.

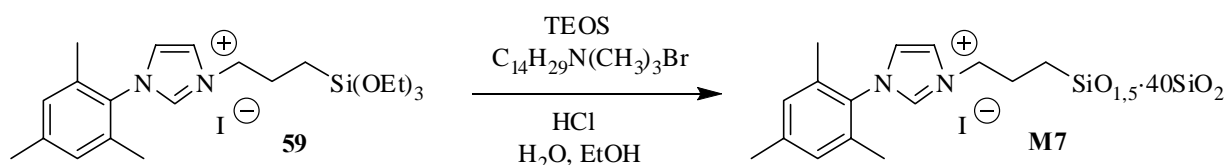
- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M6.



Es prepara una emulsió amb clorur de 1-hexadecil-3-metilimidazoli (CMICl, *1-cetyl-3-methylimidazolium chloride*) (1.962 g, 5.720 mmol), NaBF₄ 98% (0.326 g, 2.910 mmol), HCl 37% (15 mL, 0.181 mol HCl, 0.624 mol H₂O) i H₂O (55 mL, 3.053 mol) agitant aquesta mescla a 40°C. Es dissol **59** (0.278 g, 0.536 mmol) i TEOS 98% (4.566 g, 0.0215 mol) en EtOH absolut (7 mL, 0.120 mol). Aquesta solució s'addiciona sobre l'emulsió i s'agita tot a 40 °C durant un dia. Es forma un sòlid blanc que es filtra i es renta dues vegades amb H₂O i tres vegades amb EtOH. Després de rentar el sòlid amb acetona en un soxhlet durant un dia, es polvoritza i s'asseca al buit a 70 °C durant 6 hores, obtenint el material **M6** (1.369 g). ²⁹Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -66.3 (T³), -100.5 (Q³), -109.6 (Q⁴). IR ν (cm⁻¹)

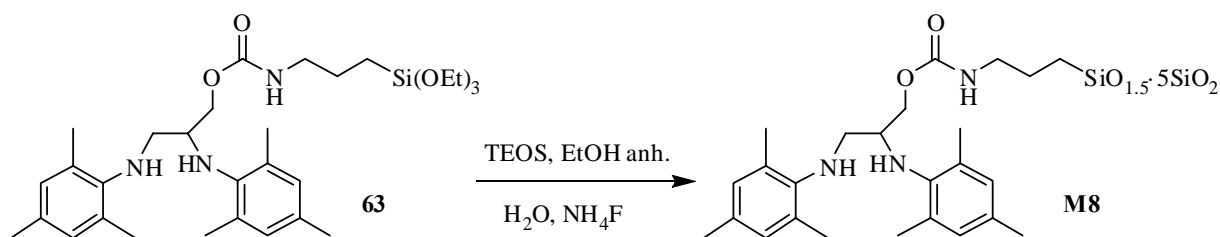
(KBr): 3406, 1627, 1550, 1452, 1090, 960, 803, 576, 470. **S_{BET}:** 506 m²/g, **volum de porus:** 0.308 (adsorció) – 0.364 (desorció) cm³/g, **diàmetre de porus:** 31.2 (adsorció) – 27.2 (desorció) Å. **AE trobat:** 0.82 N% (0.293 mmol lligand/g).

- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M7.



Es prepara una emulsió amb C₁₄H₂₉N(CH₃)₃Br 99% (0.874 g, 2.572 mmol), HCl 37% (16 mL, 0.193 mol HCl, 0.666 mol H₂O) i H₂O (40 mL, 2.220 mol) agitant aquesta mescla a temperatura ambient. Es dissol **59** (0.278 g, 0.536 mmol) i TEOS 98% (4.564 g, 0.0215 mol) en EtOH (4 mL, 0.069 mol). Aquesta solució s'addiciona sobre l'emulsió i s'agita tot a temperatura ambient durant un dia. Es forma un sòlid blanc que es filtra i es renta dues vegades amb H₂O i tres vegades amb EtOH. Després de rentar el sòlid amb acetona en un soxhlet durant un dia, es polvoritza i s'asseca al buit a 70 °C durant 6 hores obtenint el material **M7** (1.508 g). **²⁹Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm):** -66.2 (T³), -90.6 (Q²), -99.5 (Q³), -106.9 (Q⁴). **IR ν (cm⁻¹) (KBr):** 3444, 2930, 2858, 1641, 1552, 1074, 954, 798, 576, 464. **S_{BET}:** 500 m²/g, **volum de porus:** 0.057 (adsorció) – 0.076 (desorció) cm³/g, **diàmetre de porus:** 23.7 (adsorció) – 20.9 (desorció) Å. **AE trobat:** 0.85 N% (0.304 mmol lligand/g).

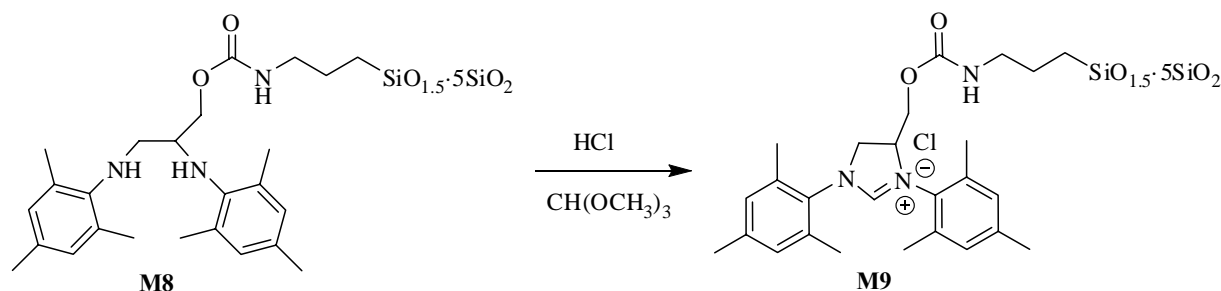
- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M8.



Es dissol **63** (1.49 g, 2.60 mmol) i TEOS 98% (2.78 g, 13.07 mmol) en etanol anhidre (8 mL). Es prepara una solució amb aigua (0.840 mL, 46.63 mmol), etanol anhidre (2 mL) i una solució aquosa 1M de NH₄F (160 μL, 8.88 mmol H₂O, 0.16 mmol NH₄F). Aquesta segona solució s'afegeix sobre la primera. S'agita per homogeneïtzar bé la mescla i es deixa reposar a temperatura ambient. Passats uns 5 minuts la solució gelifica. Després de 4 dies d'envelliment sense agitació el gel es polvoritza, es filtra i es renta dues vegades amb aigua i tres amb etanol.

S'asseca a l'estufa de buit a 60 °C durant 4 hores i s'obté el sòlid blanc **M8** (2.04 g). ^{13}C -RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 10.8, 19.1, 44.5, 50.8, 59.1, 130.3, 137.9, 160.1. IR ν (cm^{-1}) (KBr): 3426, 2943, 1637, 1527, 1485, 1454, 1134, 956, 853, 797, 580. BET: superfície específica: 96 m^2/g ; diàmetre de porus: 70-160 Å; volum de porus: 0.359 cm^3/g .

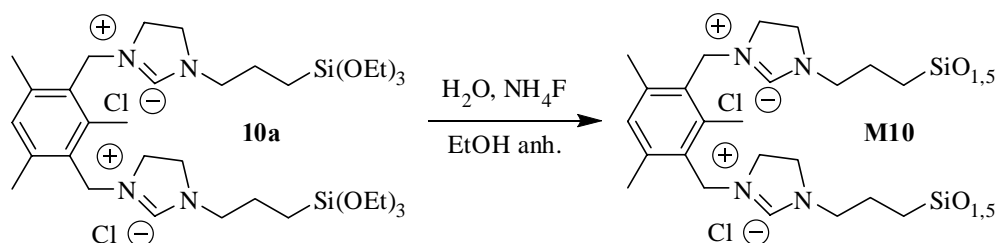
- Tractament del material híbrid orgànic-inorgànic **M8** amb ortoformiat de trimetil per donar la sal de dihidroimidazoli immobilitzada **M9**.



Una mescla de **M8** (0.516 g, 0.676 mmol), ortoformiat de trimetil (4 mL) i HCl 37% (71 μL , 0.854 mmol) s'agita durant tres dies a 80 °C. Es filtra el sòlid i es renta successivament amb aigua, etanol i acetona. La sílice híbrida obtinguda, **M9**, es polvoritza i s'asseca al buit (0.491 g). ^{13}C -RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 11.4, 19.7, 50.8, 59.1, 130.9, 137.3, 159.5, 164.6. IR ν (cm^{-1}) (KBr): 3436, 2926, 1676, 1520, 1483, 1447, 1123, 955, 853, 801, 587. BET: superfície específica: 127 m^2/g ; diàmetre de porus: 100-300 Å; volum de porus: 0.373 cm^3/g .

El material **M9B** s'ha preparat de manera anàloga a partir de **M8** en un reactor a pressió a 120 °C. ^{13}C -RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 9.9, 18.6, 50.9, 57.9, 129.9, 136.7, 158.7, 164.8. BET: superfície específica: 244 m^2/g ; diàmetre de porus: 70-170 Å; volum de porus: 0.518 cm^3/g . AE trobat: 3.63 %N (0.864 mmol lligand/g).

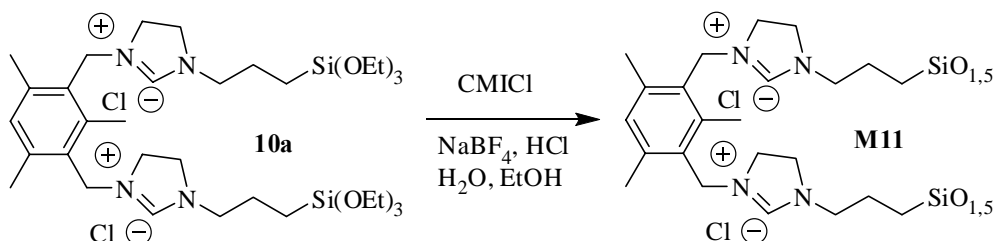
- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic **M10**.



Es dissol **10a** (1.094 g, 1.43 mmol) en etanol anhidre (1mL). Es prepara una solució amb aigua (20 μL , 1.11 mmol), etanol anhidre (430 μL) i una solució aquosa 0.1M de NH_4F (140 μL , 7.77 mmol H_2O , 0.014 mmol NH_4F). La segona solució s'addiciona a la primera.

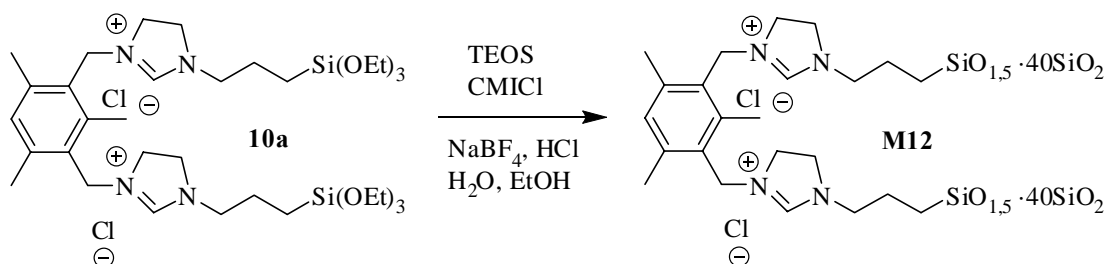
S'agita per homogeneïtzar bé la mescla i es deixa reposar sense agitació a temperatura ambient. Passats uns 20-30 minuts la solució gelifica. Després de 3 dies d'envelliment sense agitació a temperatura ambient el gel es polvoritza, es filtra i es renta dues vegades amb aigua i tres amb etanol. S'asseca a l'estufa de buit a 60 °C tota la nit i s'obté el sòlid blanc **M10** (0.739 g). **IR v (cm⁻¹) (KBr):** 3414, 2932, 2117, 1646, 1525, 1449, 1380, 1307, 1252, 1199, 1092, 915, 700, 466. **BET: superfície específica:** <1 m²/g. **²⁹Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm):** -57.3 (T²), -67.2 (T³). **¹³C-RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm):** 19.5, 48.8, 128.9, 139.4, 156.9. **AE calculat per C₂₃H₃₆N₄Si₂O₃Cl₂** (considerant condensació completa): 50.8 %C, 6.7 %H, 10.3 %N, 10.3 %Si. **trobat:** 45.69 %C, 6.50 %H, 8.95 %N (1.597 mmol lligand/g sílice), 9.45%Si.

- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic **M11**.



Es prepara una emulsió amb clorur de 1-hexadecil-3-metilimidazoli (CMICl, *1-cetyl-3-methylimidazolium chloride*) (2.003 g, 5.839 mmol), NaBF₄ 98% (0.333 g, 2.972 mmol), HCl 37% (15 mL, 0.181 mol HCl, 0.624 mol H₂O) i H₂O (55 mL, 3.053 mol) agitant aquesta mescla a 40°C. Es dissol **10a** (3.436 g, 4.486 mmol) en EtOH (7 mL, 0.120 mol). Aquesta solució s'addiciona sobre l'emulsió i s'agita tot a 40 °C durant un dia. Com que no es forma cap sòlid s'afegeix una solució aquosa de NaOH 6.5 M (25 mL) fins a pH = 7 i s'agita a 40 °C durant un dia més. Es forma un sòlid blanc que es filtra i es renta dues vegades amb H₂O i tres vegades amb EtOH. Després de rentar el sòlid amb acetona en un soxhlet durant un dia, es polvoritza i s'asseca al buit a 70 °C durant 6 hores obtenint el material **M11** (2.141 g). **²⁹Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm):** -57.3 (T²), -65.6 (T³). **IR v (cm⁻¹) (KBr):** 3410, 2939, 2786, 1653, 1454, 1305, 1252, 1200, 1098, 915, 782, 696, 464. **S_{BET}:** 2 m²/g. **AE trobat:** 10.41 N% (1.858 mmol lligand/g), 44.62 C%.

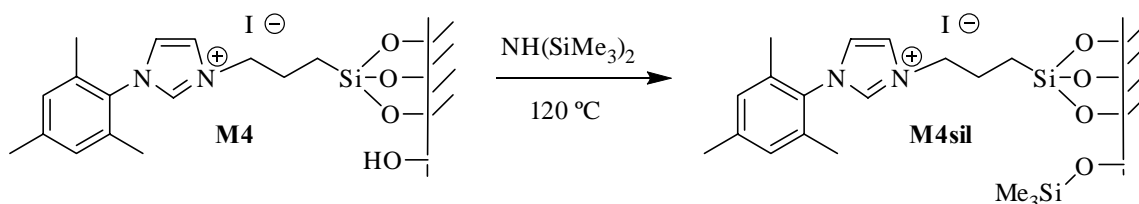
- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M12.



Es prepara una emulsió amb clorur de 1-hexadecil-3-metilimidazoli (CMICl, *1-cetyl-3-methylimidazolium chloride*) (6.803 g, 19.833 mmol), NaBF₄ 98% (1.105 g, 9.862 mmol), HCl 37% (52 mL, 0.63 mol HCl, 2.16 mol H₂O) i H₂O (190 mL, 10.55 mol) agitant aquesta mescla a 40°C. Es dissol **10a** (0.702 g, 0.916 mmol) i TEOS 98% (15.561 g, 0.0732 mol) en EtOH (23 mL, 0.394 mol). Aquesta solució s'addiciona sobre l'emulsió i s'agita tot a 40 °C durant tres dies. Es forma un sòlid blanc que es filtra i es renta dues vegades amb H₂O i tres vegades amb EtOH. Després de rentar el sòlid amb acetona en un soxhlet durant un dia, es polvoritza i s'asseca al buit a 90 °C durant una nit, obtenint el material **M12** (4.875 g). **²⁹Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm):** -61.5 (T³), -95.9 (Q³), -105.3 (Q⁴). **IR ν (cm⁻¹) (KBr):** 3408, 2927, 1653, 1450, 1092, 936, 801, 567, 468. **S_{BET}:** 266 m²/g, **volum de porus:** 0.262 (adsorció) – 0.253 (desorció) cm³/g, **diàmetre de porus:** 42.9 (adsorció) – 41.9 (desorció) Å. **AE trobat:** 1.16 N% (0.207 mmol lligand/g).

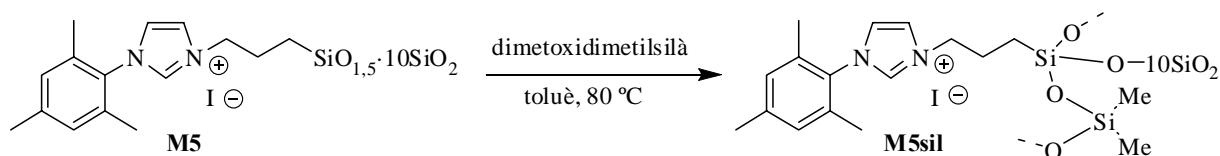
5.2.5. Sililació dels Si-OH de la superfície dels materials M4, M5, M10 i M11.

- Sililació dels Si-OH de la superfície de M4.



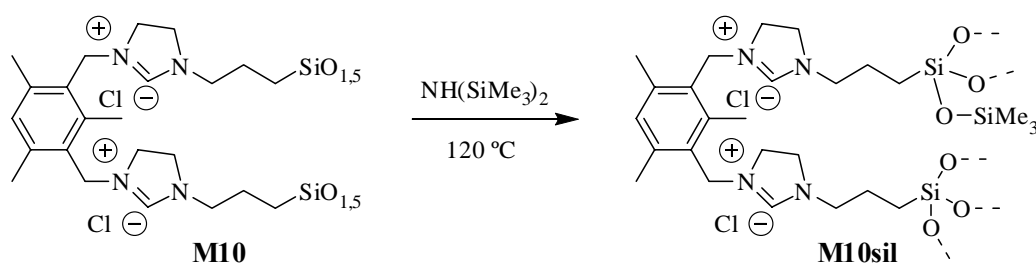
Una mescla de **M4** (0.432 g, 0.307 mmol lligand/g sílice, 0.132 mmol lligand) i 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazà 97% (17 mL, 13.0 g, 78.2 mmol) s'agita durant 24 hores sota Ar a 120 °C. Es deixa refredar la mescla i s'obté un sòlid molt fi que se separa per centrifugació-decantació i es renta successivament amb etanol, acetona i èter dietílic. El material obtingut s'asseca al buit (0.429 g). **IR ν (cm⁻¹) (KBr):** 3442 (residual), 2965, 1627, 1549, 1071, 846, 805, 758, 455. **AE trobat:** N 1.00 % (0.357 mmol lligand/g).

- Sililació dels Si-OH de la superfície de M5.



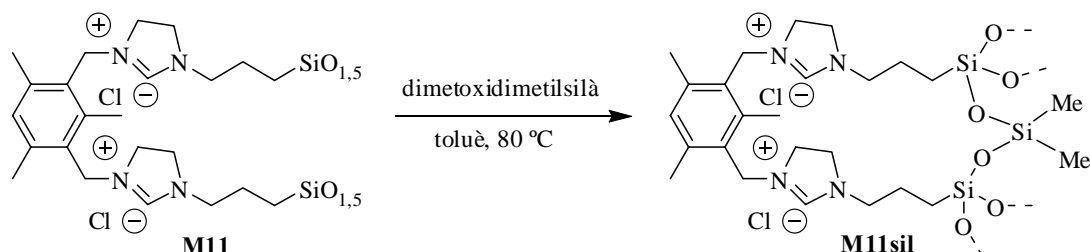
Una mescla de **M5** (1.005 g, 0.853 mmol lligand/g, 0.857 mmol), dimetoxidimetilsilà (15 mL, 0.105 mol) i toluè anhidre (50 mL) s'agita durant un dia sota Ar a 80 °C. Es filtra el sòlid i es renta amb CH₂Cl₂ (2×10 mL) i Et₂O (2×10 mL). La sílice obtinguda es polvoritza i s'asseca al buit a 70 °C durant 6 hores (0.923 g). ²⁹Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -10.5 (D), -65.6 (T³), -99.9 (Q³), -108.9 (Q⁴). ¹³C-RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -1.4, 17.4, 49.3, 125.2, 131.6, 135.5, 139.4. IR ν (cm⁻¹) (KBr): 3362, 2967, 1612, 1565, 1548, 1486, 1455, 1083, 953, 851, 808, 670, 577, 465. S_{BET}: 451 m²/g, volum de porus: 0.288 (adsorció) – 0.291 (desorció) cm³/g, diàmetre de porus: 33.6 (adsorció) – 31.1 Å (desorció). AE trobat: 2.31 N% (0.825 mmol lligand/g), 18.30 C%

- Sililació dels Si-OH de la superfície de M10.



Una mescla de **M10** (0.388 g, 1.597 mmol lligand/g, 0.620 mmol) i 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazà 97% (15 mL, 11.5 g, 69.0 mmol) s'agita durant 24 hores sota Ar a 120 °C. Es deixa refredar la mescla, es filtra i el sòlid es renta successivament amb etanol, acetona i èter dietílic. El material obtingut s'asseca al buit (0.373 g). IR ν (cm⁻¹) (KBr): 3432, 2938, 1656, 1527, 1451, 1379, 1307, 1252, 1099, 917, 463. AE trobat: 8.95 %N (1.597 mmol lligand/g sílice).

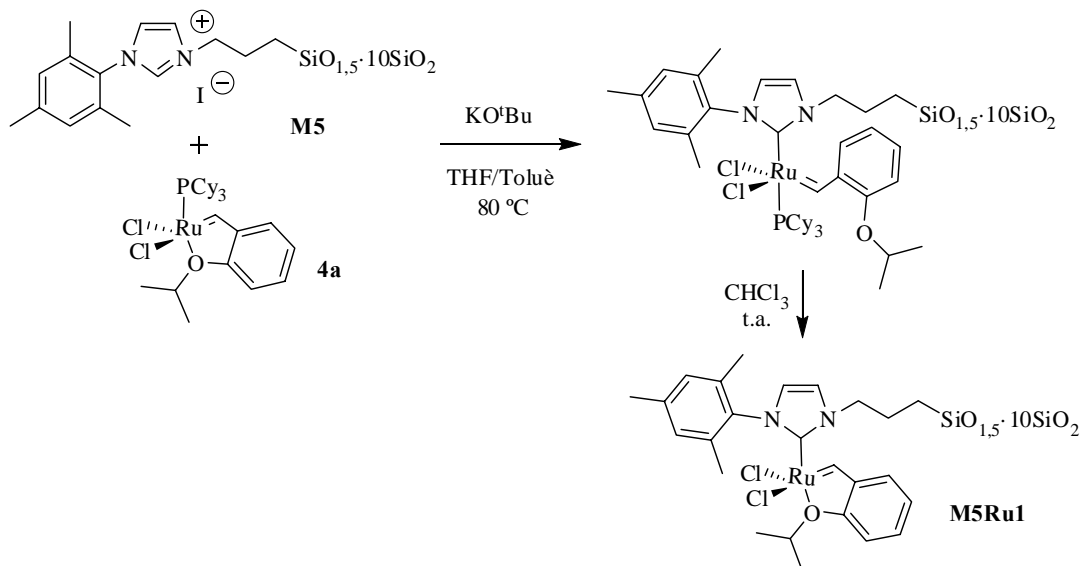
- Sililació dels Si-OH de la superfície de M11.



Una mescla de **M11** (1.162 g, 1.858 mmol lligand/g, 2.159 mmol), dimetoxidimetilsilà (5 mL, 0.035 mol) i toluè anhidre (50 mL) s'agita durant un dia sota Ar a 80 °C. Es filtra el sòlid i es renta amb CH_2Cl_2 (2×10 mL) i Et_2O (2×10 mL). La sílice obtinguda es polvoritza i s'asseca al buit a 70 °C durant 6 hores (1.069 g). ^{29}Si -RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -56.6 (T^2), -65.6 (T^3). ^{13}C -RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 16.7, 35.1, 42.9, 125.2, 135.1, 153.9. IR ν (cm^{-1}) (KBr): 3411, 2941, 2788, 1653, 1450, 1305, 1251, 1200, 1103, 914, 782, 696, 465. S_{BET} : 1 m^2/g . AE trobat: 10.56 N% (1.884 mmol lligand/g), 46.66 C%.

5.2.6. Preparació dels catalitzadors de metàtesi suportats.

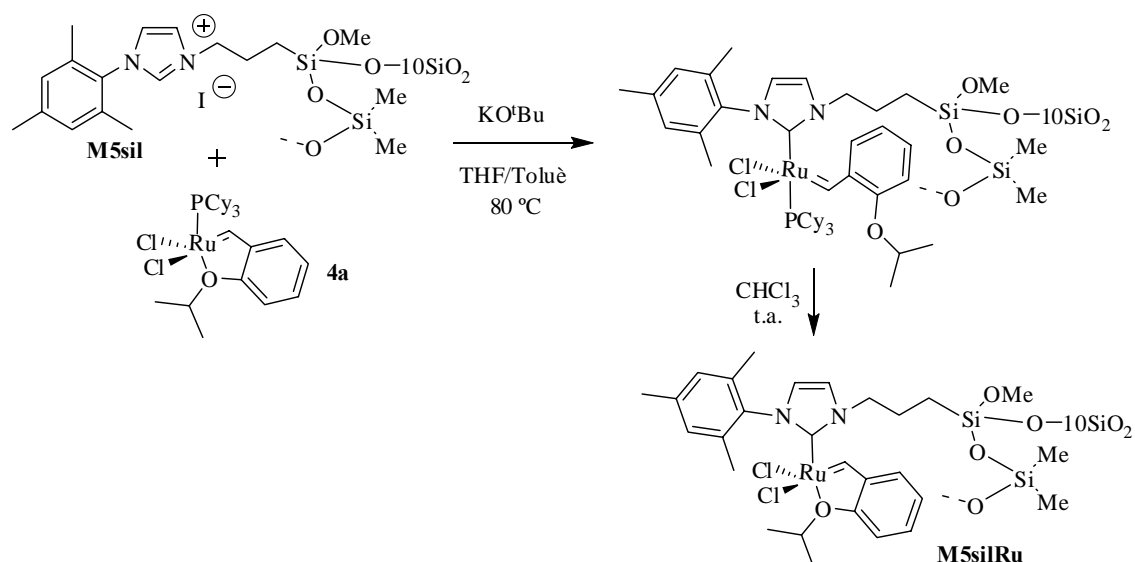
- Preparació del catalitzador de ruteni immobilitzat M5Ru1.



En un schlenk s'asseca **M5** (0.2101 g, 0.853 mmol lligand/g, 0.179 mmol lligand) a 80 °C al buit durant 2 hores. Es refreda fins a -80 °C i s'hi addiciona KO^tBu 98% (0.0254 g, 0.222 mmol) i THF anhidre (4 mL). La suspensió s'agita a aquesta temperatura durant 2 hores. S'afegeix una solució del catalitzador de Hoveyda-Grubbs de primera generació, **4a**, (0.1068 g, 0.178 mmol) en toluè anhidre (4 mL) a temperatura ambient i s'escalfa tot a 80 °C sota Ar durant la nit. Es filtra el sòlid i es renta amb pentà. S'afegeix CHCl_3 anhidre (6 mL) i s'agita

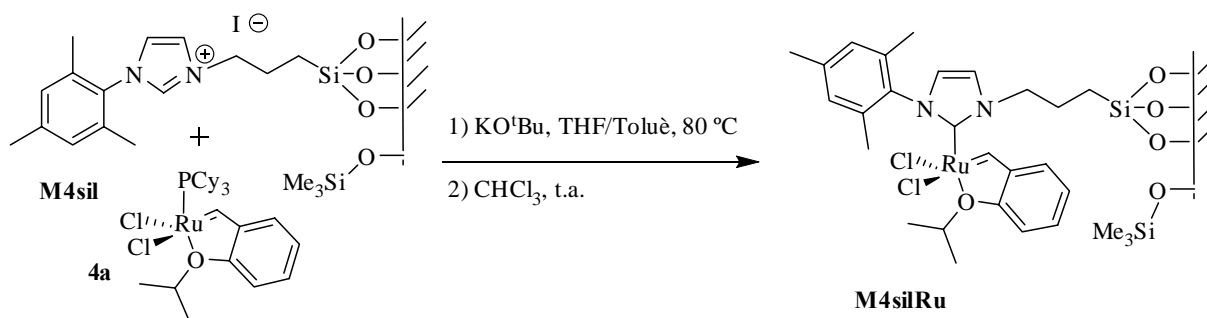
tot a temperatura ambient sota Ar durant 3 hores. Es filtra, es renta el sòlid amb pentà i diclorometà anhidres fins que no s'observa color al filtrat i s'asseca al buit, obtenint un sòlid (0.2179 g) d'un color entre verd i gris clar. **AE:** trobat 2.75 Ru% (0.272 mmol Ru/g).

- Preparació del catalitzador de ruteni immobilitzat **M5silRu**.



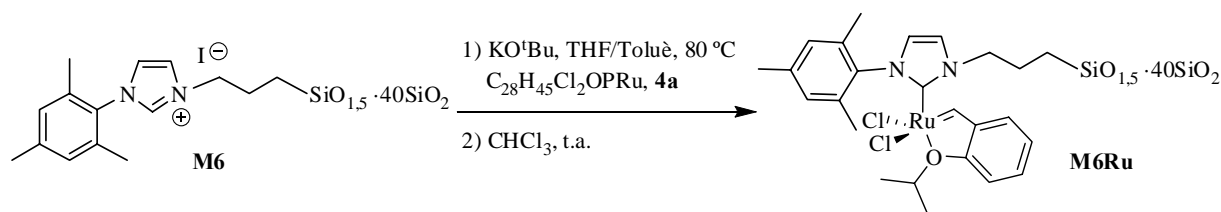
En un schlenk s'asseca **M5sil** (0.4000 g, 0.825 mmol lligand/g, 0.328 mmol lligand) a 80 °C al buit durant 2 hores. Es refreda fins a -80 °C i s'hi addiciona KO^tBu 98% (0.0381 g, 0.333 mmol) i THF anhidre (6 mL). La suspensió s'agita a aquesta temperatura durant 2 hores. S'afegeix una solució del catalitzador de Hoveyda-Grubbs de primera generació, **4a**, (0.1976 g, 0.329 mmol) en toluè anhidre (6 mL) a temperatura ambient i s'escalfa tot a 80 °C sota Ar durant 3 hores. Es filtra el sòlid i es renta amb THF anhidre. S'afegeix CHCl₃ anhidre (8 mL) i s'agita tot a temperatura ambient sota Ar durant la nit. Es filtra, es renta el sòlid amb pentà i diclorometà anhidres fins que no s'observa color al filtrat i s'asseca al buit, obtenint un sòlid (0.4141 g) d'un color entre verd i gris clar. **AE:** trobat 1.47 Ru% (0.145 mmol Ru/g).

- Preparació del catalitzador de ruteni immobilitzat **M4silRu**.



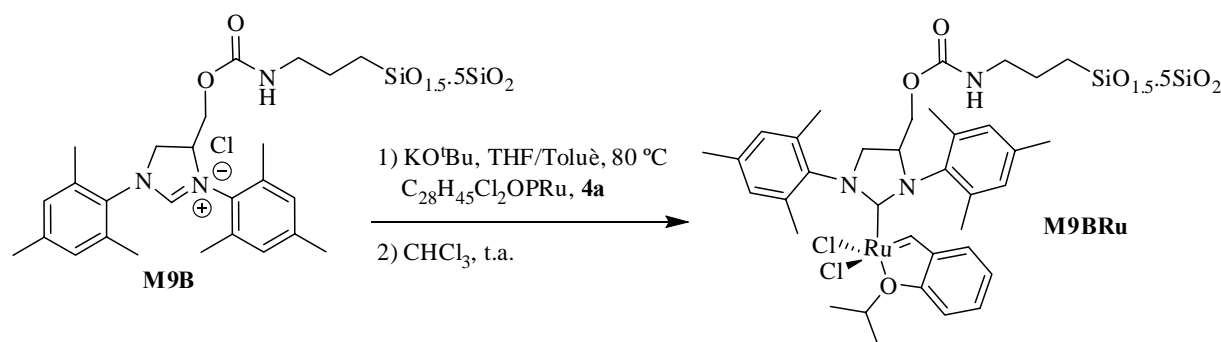
En un schlenk s'asseca **M4sil** (0.3998 g, 0.357 mmol lligand/g, 0.143 mmol lligand) a 80 °C al buit durant 2 hores. Es refreda fins a -80 °C i s'hi afegeix KO^tBu 98% (0.0197 g, 0.172 mmol) i THF anhidre (3 mL). La suspensió s'agita a aquesta temperatura durant 2 hores. S'afegeix una solució del catalitzador de Hoveyda-Grubbs de primera generació, **4a**, (0.0860 g, 0.143 mmol) en toluè anhidre (3 mL) a temperatura ambient i s'escalfa la mescla de reacció a 80 °C sota Ar durant la nit. Es filtra el sòlid i es renta amb THF anhidre. S'afegeix CHCl₃ anhidre (4.6 mL) i s'agita tot a temperatura ambient sota Ar durant un dia. Es filtra, es renta el sòlid amb pentà i amb diclorometà anhidres fins que no s'observa color al filtrat i s'asseca al buit, obtenint **M4silRu** com un sòlid entre verd i gris clar (0.3885 g). **AE:** trobat 1.00 Ru% (0.099 mmol Ru/g).

- Preparació del catalitzador de ruteni immobilitzat **M6Ru**.



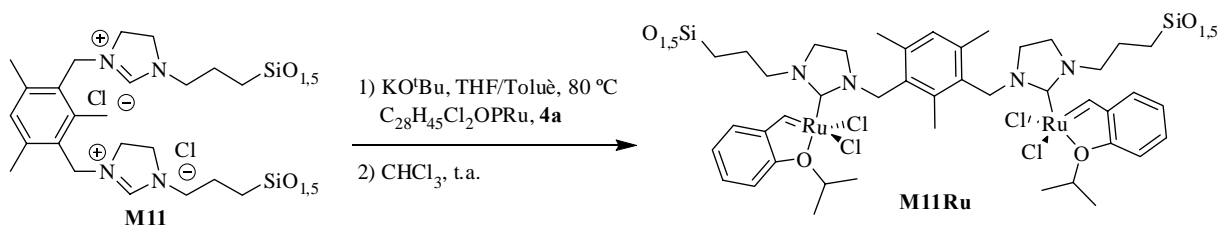
En un schlenk s'asseca **M6** (0.5002 g, 0.293 mmol lligand/g, 0.146 mmol lligand) a 80 °C al buit durant 2 hores. Es refreda fins a -80 °C i s'hi addiciona KO^tBu 98% (0.0209 g, 0.183 mmol) i THF anhidre (4 mL). La suspensió s'agita a aquesta temperatura durant 2 hores. S'afegeix una solució del catalitzador de Hoveyda-Grubbs de primera generació, **4a**, (0.0872 g, 0.145 mmol) en toluè anhidre (4 mL) a temperatura ambient i s'escalfa tot a 80 °C sota Ar durant la nit. Es filtra el sòlid i es renta amb THF anhidre. S'afegeix CHCl₃ anhidre (6 mL) i s'agita tot a temperatura ambient sota Ar durant un dia. Es filtra, es renta el sòlid amb pentà i diclorometà anhidres fins que no s'observa color al filtrat i s'asseca al buit, obtenint un sòlid (0.4936 g) d'un color entre verd i gris clar. **AE:** trobat 0.564 Ru% (0.056 mmol Ru/g).

- Preparació del catalitzador de ruteni immobilitzat **M9BRu**.



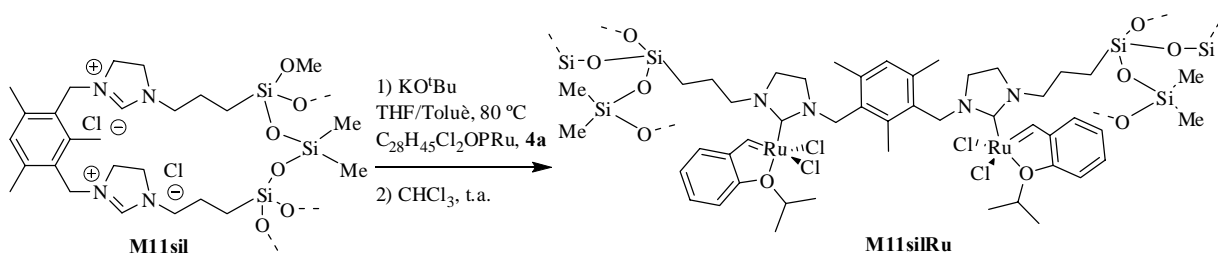
En un schlenk s'asseca **M9B** (0.1998 g, 0.864 mmol lligand/g, 0.173 mmol lligand) a 80 °C al buit durant 2 hores. Es refreda fins a -80 °C i s'hi afegeix KO^tBu 98% (0.0358 g, 0.313 mmol) i THF anhidre (5.5 mL). La suspensió s'agita a aquesta temperatura durant 2 hores. S'afegeix una solució del catalitzador de Hoveyda-Grubbs de primera generació, **4a**, (0.0998 g, 0.166 mmol) en toluè anhidre (5.5 mL) a temperatura ambient i s'escalfa la mescla a 80 °C sota Ar durant la nit. Es filtra el sòlid i es renta amb THF anhidre. S'afegeix CHCl₃ anhidre (8 mL) i s'agita tot a temperatura ambient sota Ar durant un dia. Es filtra, es renta el sòlid amb pentà i amb diclorometà anhidres fins que no s'observa color al filtrat i s'asseca al buit, obtenint **M9BRu** com un sòlid entre verd i gris clar (0.1971 g). **AE:** trobat Ru 1.33% (0.132 mmol Ru/g).

- Preparació del catalitzador de ruteni immobilitzat **M11Ru**.



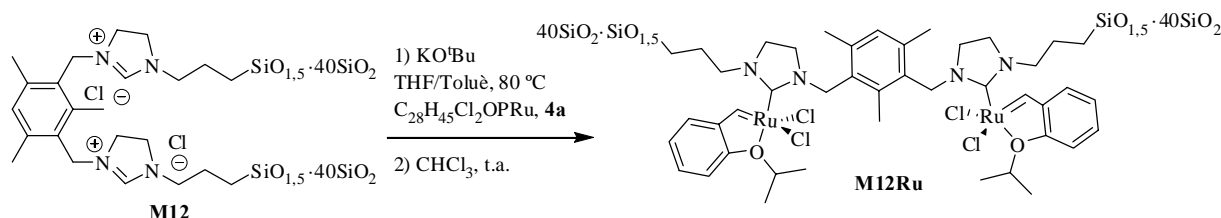
En un schlenk s'asseca **M11** (0.1255 g, 1.858 mmol lligand/g, 0.233 mmol lligand) a 80 °C al buit durant 2 hores. Es refreda fins a -80 °C i s'hi addiciona KO^tBu 98% (0.0643 g, 0.562 mmol) i THF anhidre (10 mL). La suspensió s'agita a aquesta temperatura durant 2 hores. S'afegeix una solució del catalitzador de Hoveyda-Grubbs de primera generació, **4a**, (0.2710 g, 0.451 mmol) en toluè anhidre (10 mL) a temperatura ambient i s'escalfa tot a 80 °C sota Ar durant la nit. Es filtra el sòlid i es renta amb pentà anhidre. S'afegeix CHCl₃ anhidre (15 mL) i s'agita la mescla a temperatura ambient sota Ar durant un dia. Es filtra, es renta el sòlid amb pentà i amb diclorometà anhidres fins que no s'observa color al filtrat i s'asseca al buit, obtenint un sòlid (0.1590 g) d'un color verd molt fosc. **AE:** trobat 3.50 Ru% (0.346 mmol Ru/g).

- Preparació del catalitzador de ruteni immobilitzat **M11silRu**.



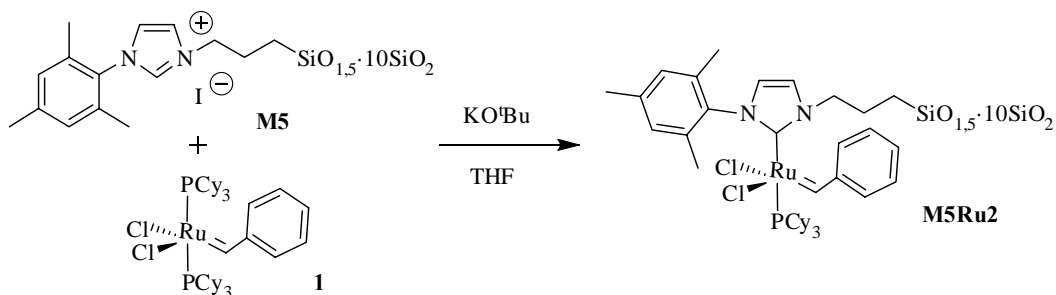
En un schlenk s'asseca **M11sil** (0.1007 g, 1.884 mmol lligand/g, 0.190 mmol lligand) a 80 °C al buit durant 2 hores. Es refreda fins a -80 °C i s'hi addiciona KO^tBu 98% (0.0536 g, 0.468 mmol) i THF anhidre (8 mL). La suspensió s'agita a aquesta temperatura durant 2 hores. S'afegeix una solució del catalitzador de Hoveyda-Grubbs de primera generació, **4a**, (0.2209 g, 0.368 mmol) en toluè anhidre (8 mL) a temperatura ambient i s'escalfa tot a 80 °C sota Ar durant la nit. Es filtra el sòlid i es renta amb pentà anhidre. S'afegeix CHCl₃ anhidre (12 mL) i s'agita la mescla a temperatura ambient sota Ar durant un dia. Es filtra, es renta el sòlid amb pentà i diclorometà anhidres fins que no s'observa color al filtrat i s'asseca al buit, obtenint un sòlid (0.1003 g) d'un color verd molt fosc. **AE**: trobat 3.56 Ru% (0.352 mmol Ru/g).

- Preparació del catalitzador de ruteni immobilitzat **M12Ru**.



En un schlenk s'asseca **M12** (0.451 g, 0.207 mmol lligand/g, 0.093 mmol lligand) a 80 °C al buit durant 2 hores. Es refreda fins a -80 °C i s'hi addiciona KO^tBu 98% (0.0265 g, 0.231 mmol) i THF anhidre (4 mL). La suspensió s'agita a aquesta temperatura durant 2 hores. S'afegeix una solució del catalitzador de Hoveyda-Grubbs de primera generació, **4a**, (0.1121 g, 0.187 mmol) en toluè anhidre (4 mL) a temperatura ambient i s'escalfa la mescla a 80 °C sota Ar durant la nit. Es filtra el sòlid i es renta amb THF anhidre. S'afegeix CHCl₃ anhidre (6 mL) i s'agita tot a temperatura ambient sota Ar durant un dia. Es filtra, es renta el sòlid amb pentà i amb diclorometà anhidres fins que no s'observa color al filtrat i s'asseca al buit, obtenint un sòlid (0.4687 g) d'un color entre verd i gris clar. **AE**: trobat 0.977 Ru% (0.097 mmol Ru/g).

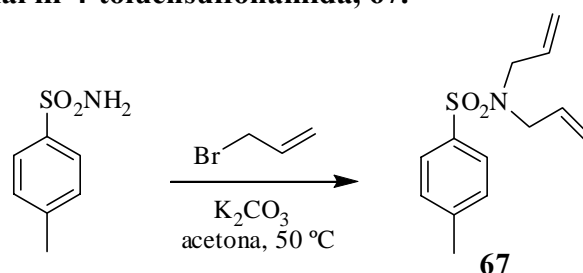
- Preparació del catalitzador de ruteni immobilitzat **M5Ru2**.



En un schlenk s'asseca **M5** (0.1700 g, 0.853 mmol lligand/g, 0.145 mmol lligand) a 80 °C al buit durant 2 hores. Es refreda fins a -80 °C i s'hi addiciona KO^tBu 98% (0.0209 g, 0.183 mmol) i THF anhidre (6 mL). La suspensió s'agita a aquesta temperatura durant 2 hores. S'afegeix el catalitzador de Grubbs de primera generació, **1**, 97% (0.1231 g, 0.145 mmol) a temperatura ambient i s'escalfa tot a 80 °C sota Ar durant un dia. Es filtra, es renta el sòlid amb pentà i amb diclorometà anhidres fins que no s'observa color al filtrat i s'asseca al buit, obtenint un sòlid gris clar (0.1784 g). **AE**: trobat 3.16 Ru% (0.313 mmol Ru/g).

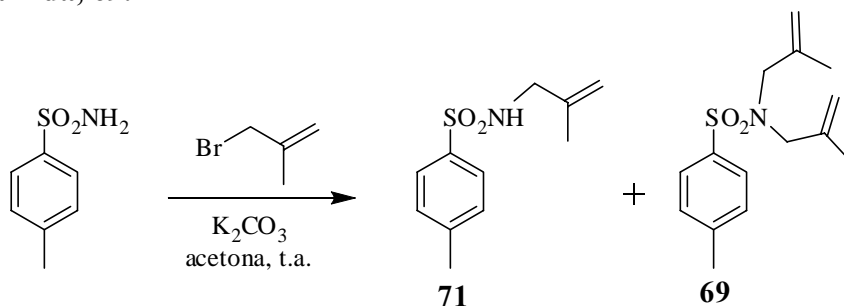
5.2.7. Preparació dels substrats per a les reaccions de metàtesi.

- Preparació de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **67**.¹⁶⁹



Es dissol 4-toluensulfonamida 98% (4.027 g, 23.050 mmol) i bromur d'al·lil 99% (6 ml, 1.398 g/ml, 68.6 mmol) en 75 ml d'acetona, i s'afegeix K₂CO₃ (11.803 g, 85.399 mmol). S'agita tot dins d'un reactor a pressió a 50°C durant 24 h. Es filtra per eliminar el K₂CO₃ i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obté un líquid de color groc, **67** (5.786 g, 100%). ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 2.43 (s, 3H), 3.80 (d, 4H, J = 6.3 Hz), 5.14 (m, 4H), 5.59 (ddt, 2H, J = 17.5 Hz, 9.6 Hz i 6.5 Hz), 7.30 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.71 (d, 2H, J = 8.3 Hz). IR ν (cm⁻¹) (ATR): 3081, 2921, 1597, 1341, 1153, 1091, 926, 814, 802, 762, 659.

- Preparació de *N*-2-metilal·lil-4-toluensulfonamida, **71**, i *N,N*-bis-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, **69**.



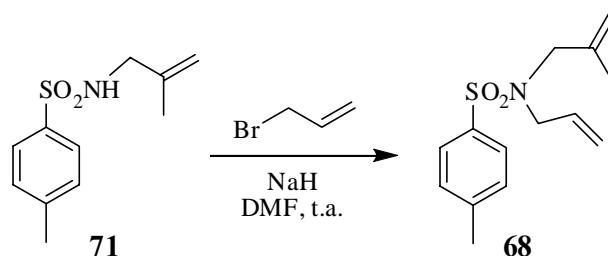
¹⁶⁹ a) Cerezo, S.; Cortes, J.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Roglans, A. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14869. b) Elias, X.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M.; Moreau, J. J. E. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 751.

Es dissol 4-toluensulfonamida 98% (2.006 g, 11.482 mmol) i 3-bromo-2-metilpropè 97% (1.2 ml, 1.339 g/ml, 11.5 mmol) en 125 ml d'acetona, i s'afegeix K_2CO_3 (11.803 g, 85.399 mmol). S'agita a temperatura ambient durant 5 dies. Es filtra per eliminar el K_2CO_3 i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es cromatografia en gel de sílice (hexà/AcOEt, 4:1), obtenint dos productes diferents, un oli transparent (0.931 g, 36% rendiment respecte la sulfonamida) que s'identifica com la *N*-2-metilal·lil-4-toluensulfonamida,¹⁷⁰ **71**, i un altre oli transparent (0.889 g, 28% rendiment respecte la sulfonamida), que s'identifica com la *N,N*-bis-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida,¹⁷¹ **69**.

***N*-2-metilal·lil-4-toluensulfonamida, 71:** 1H -RMN ($CDCl_3$, 250 MHz) δ (ppm): 1.69 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 3.49 (d, 2H, $J = 6.5$ Hz), 4.39 (t, 1H, $J = 6.3$ Hz), 4.83 (s, 1H), 4.85 (s, 1H) 7.31 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.75 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz).

***N,N*-bis-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, 69:** 1H -RMN ($CDCl_3$, 250 MHz) δ (ppm): 1.60 (s, 6H), 2.42 (s, 3H), 3.69 (s, 4H), 4.77 (s, 2H), 4.85 (s, 2H), 7.28 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.70 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz). ^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 62.5 MHz) δ (ppm): 20.3, 21.8, 53.4, 114.8, 127.5, 129.8, 137.7, 140.3, 143.3. IR ν (cm^{-1}) (ATR): 3077, 2917, 1598, 1443, 1336, 1156, 1100, 1005, 901, 814, 777, 653.

- Preparació de *N*-al·lil-*N*-(2-metilal·lil)-4-toluensulfonamida, 68.¹⁷²



Es renta NaH 60% (0.191 g, 4.78 mmol) amb pentà anhidre per eliminar l'oli mineral. S'afegeix *N*-2-metilal·lil-4-toluensulfonamida (0.931 g, 4.13 mmol) en 40 mL de DMF anhidre. Es refreda la reacció amb un bany d'aigua i s'addiciona bromur d'al·lil 99% (0.6 mL, 1.398 g/mL, 6.86 mmol). S'agita a temperatura ambient sota Ar durant la nit. S'afegeix aigua (40 mL) i s'extreu el producte amb acetat d'etil (3×20 mL). Els extractes orgànics es renten amb aigua (2×20 mL) i amb $NaCl_{(aq)}$ (20 mL), s'assequen amb Na_2SO_4 anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté un oli incolor (1.003 g, 91%). 1H NMR ($CDCl_3$, 250MHz) δ (ppm): 1.67

¹⁷⁰ Marsan, C.M.; Giles, P.R. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8067.

¹⁷¹ Ackermann, L.; Furstner, A.; Weskamp, T.; Kohl, F.J.; Herrmann, W.A. *Tetrahedron. Lett.* **1999**, *40*, 4787.

¹⁷² Yao, Q.; Zhang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 74.

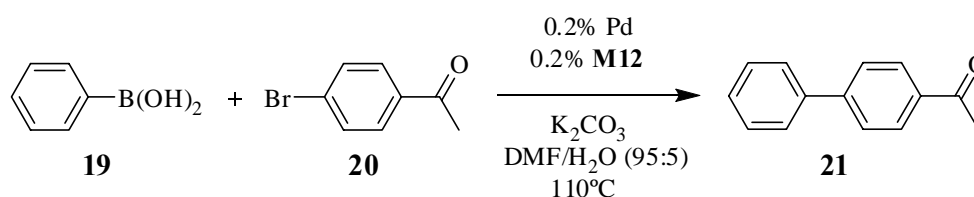
mmols Ru) en atmosfera inert, i s'agita a reflux. Passades 24 h es filtra amb cànula sota N₂ i es renta diverses vegades amb diclorometà anhidre. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint una barreja del producte de metàtesi, **72** (70% per RMN), i del producte de la cicloisomerització, **73** (8% per RMN).

1-(4-toluensulfonil)-2,5-dihidro-1H-pirrole, 72: ¹H-NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 2.41 (s, 3H), 4.10 (s, 4H), 5.64 (s, 2H), 7.30 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.70 (d, 2H, J = 8.3 Hz).

3-metil-4-metilen-1-(4-toluensulfonil)pirrolidina, 73: ¹H-NMR (CDCl₃, 250MHz) δ (ppm): 1.03 (d, 3H, J = 6.3 Hz), 2.40 (s, 3H), 2.64 (m, 2H), 3.55 (m, 1H), 3.70 (d, 1H, J = 14.0 Hz), 3.92 (d, 1H, J = 14.0 Hz), 4.82 (s, 1H), 4.87 (s, 1H), 7.31 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.68 (d, 2H, J = 8.3 Hz).

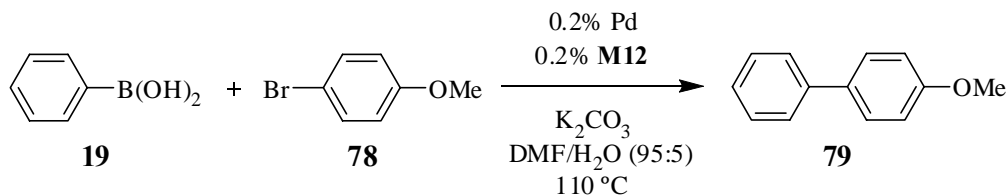
5.2.9. Assaig dels materials basats en sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli en reaccions catalitzades per Pd.

- Preparació de 4-fenilacetofenona amb el sistema **M12**/Pd(OAc)₂ com a catalitzador en les condicions B (taula 15, apartat 3.2.2.2.1.).



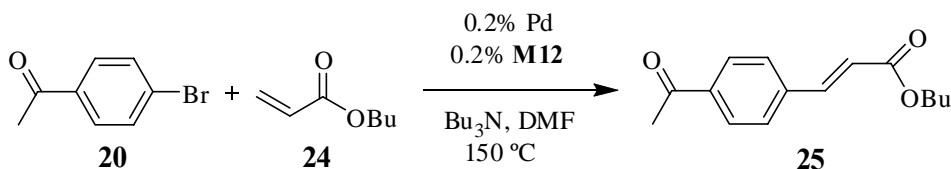
Una mescla de **M12** (0.0287 g, 0.207 mmol lligand/g, 0.0059 mmol lligand), Pd(OAc)₂ (0.0013 g, 0.0058 mmol), 4-bromoacetofenona 98% (0.6088 g, 3.00 mmol), àcid fenilborònic 98% (0.5632 g, 4.53 mmol) i una barreja de DMF/H₂O (6 mL, 95:5) s'agita a 110 °C. S'hi afegeix K₂CO₃ (0.822 g, 5.95 mmol) i passats 60 minuts la reacció ha acabat (control per CG). El producte precipita quan s'addiciona aigua i es filtra juntament amb el catalitzador. El sòlid es renta amb H₂O i el producte orgànic es dissol en acetat d'etil. Es filtra el catalitzador que resta insoluble, el filtrat s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-fenilacetofenona (0.5878 g, 100% rdt). El sòlid insoluble (**M12**/Pd(OAc)₂) es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mmHg) i es reutilitza sense afegir més Pd(OAc)₂.

- Preparació de 4-metoxibifenil amb el sistema M12/Pd(OAc)₂ com a catalitzador en les condicions B (taula 16, apartat 3.2.2.2.1.).



Una mescla de **M12** (0.0290 g, 0.207 mmol lligand/g, 0.0060 mmol lligand), Pd(OAc)₂ (0.0013 g, 0.0058 mmol), 4-bromoanisole 99% (385 µL, 1.494 g/mL, 3 mmol), àcid fenilborònic 98% (0.559 g, 4.5 mmol) i una barreja de DMF/H₂O (6 mL, 95:5) s'agita a 110 °C. S'hi afegeix K₂CO₃ (0.830 g, 6 mmol) i passades 0.5 hores a aquesta temperatura la reacció està al 95% de conversió (control per CG). Aquesta augmenta fins al 97% al cap de 5 h de reacció. El producte precipita quan s'addiciona aigua i es filtra juntament amb el material. El sòlid es renta amb H₂O i el producte orgànic es dissol en acetat d'etil. Es filtra el catalitzador que resta insoluble, el filtrat s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-metoxibifenil (0.560 g, 100% rdt). El sòlid insoluble (**M12**/Pd(OAc)₂) es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mmHg) i es reutilitza sense afegir més Pd(OAc)₂. ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 3.88 (s, 3H), 7.02 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 7.34 (tt, 1H, J = 7.3 Hz i 1.7 Hz), 7.45 (t, 2H, J = 7.3 Hz), 7.54-7.61 (m, 4H). ¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm): 55.7, 114.5, 127.0, 127.1, 128.5, 129.0, 134.1, 141.1, 159.5. IR ν (cm⁻¹) (ATR): 3003, 2938, 1604, 1521, 1463, 1247, 1183, 1034, 833, 758, 686. Pf: 84-85 °C. (lit.: 84-85 °C¹⁷³).

- Preparació de 4-acetil-*trans*-cinamat de *n*-butil amb M12/Pd(OAc)₂ com a catalitzador (taula 19, apartat 3.2.2.2.2.).

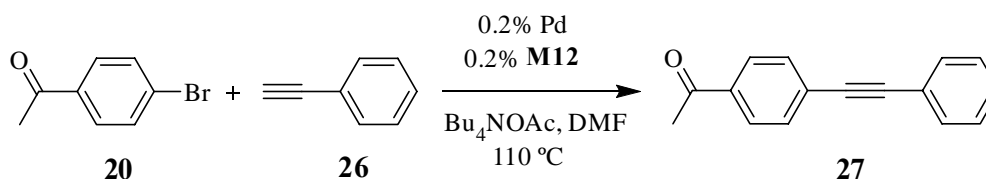


Una mescla de **M12** (0.0290 g, 0.207 mmol Pd/g, 0.0060 mmol lligand), Pd(OAc)₂ (0.0013 g, 0.0058 mmol), 4-bromoacetofenona 98% (0.6088 g, 3.00 mmol), acrilat de *n*-butil 99% (655 µL, 0.890 g/mL, 4.50 mmol) i DMF (6 mL) s'agita a 150 °C. S'hi afegeix tributillamina (1075 µL, 0.776 g/mL, 4.50 mmol) i passades 6 hores a aquesta temperatura

¹⁷³ Huang, R.; Shaughnessy, K. H. *Organometallics*. **2006**, *25*, 4105.

s'arriba al 97% de conversió (control per CG). Es filtra el catalitzador que resta insoluble i es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mmHg) i es reutilitza sense afegir més Pd(OAc)₂. S'afegeix aigua al filtrat i el producte s'extreu amb acetat d'etil. La fase orgànica es renta amb aigua, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-acetil-*trans*-cinamat de *n*-butil (oli, 0.712 g, 96% rdt).

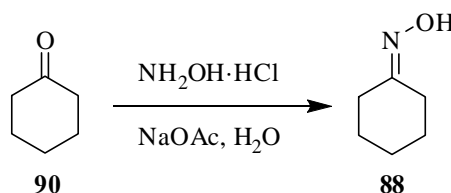
- Preparació de 1-(4-acetilfenil)-2-fenilacetilè amb M12/Pd(OAc)₂ com a catalitzador en les condicions A (taula 20, apartat 3.2.2.2.3.).



Una mescla de **M12** (0.0295 g, 0.207 mmol Pd/g, 0.0061 mmol lligand), Pd(OAc)₂ (0.0014 g, 0.0062 mmol), 4-bromoacetofenona 98% (0.6076 g, 2.99 mmol), Bu₄NOAc 97% (1.325 g, 4.26 mmol) i DMF (6 mL) s'agita a 110 °C. S'hi afegeix fenilacetilè 98% (505 µL, 0.930 g/mL, 4.51 mmol) i passats 30 minuts a aquesta temperatura s'arriba a un 98% de conversió (control per CG). Es filtra el catalitzador que resta insoluble i es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mmHg) i es reutilitza sense afegir més Pd(OAc)₂. S'afegeix aigua al filtrat i el producte s'extreu amb acetat d'etil. La fase orgànica es renta amb aigua, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 1-(4-acetilfenil)-2-fenilacetilè (0.641 g, 97% rdt).

5.2.10. Assaig dels materials basats en sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli en organocatàlisi.

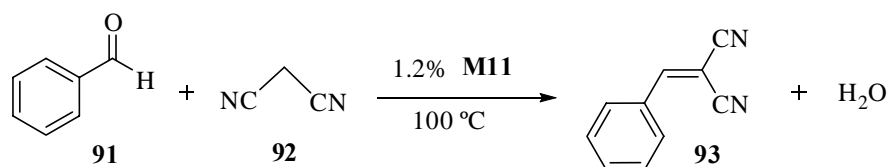
- Preparació de l'oxima de la ciclohexanona, 88.



Es dissol clorhidrat d'hidroxilamina (10.841 g, 0.156 mol) i acetat sòdic (16.743 g, 0.123 mol) en 30 mL d'aigua. S'addiciona ciclohexanona (7.2 mL, 0.94 g/mL, 0.069 mol) en petites porcions i agitant. Es forma un precipitat que es filtra i es renta amb aigua. S'obté un sòlid blanc que s'asseca al buit amb P₂O₅ (7.759 g, 99% rdt).

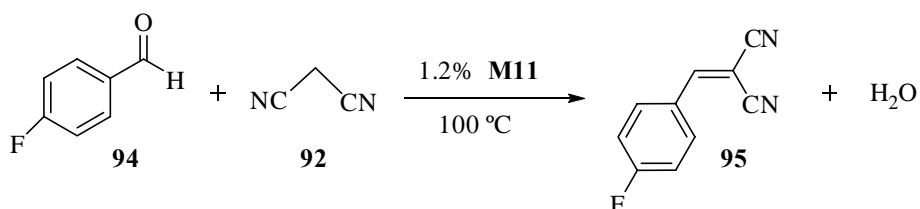
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz) δ (ppm): 1.64 (m, 6H), 2.22 (t, 2H, $J = 6.0$ Hz), 2.51 (t, 2H, $J = 6.0$ Hz), 8.72 (s ample, 1H). Pf: 87-88 °C (lit.: 89.5-90.5 °C¹⁷⁴).

- Preparació de 2-benzilidenmalononitril, **93**.



Una mescla de benzaldehid destil·lat (470 μL , 1.04 g/mL, 4.61 mmol), malononitril (330 μL , 1.049 g/mL, 5.24 mmol) i **M11** (0.0297 g, 1.858 mmol lligand/g, 0.0552 mmol lligand) s'agita a 100 °C. Passades 2 hores la reacció s'ha acabat (control per CG). Es dissol el producte en CH_2Cl_2 i es filtra el catalitzador que resta insoluble, es renta amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mmHg) i es reutilitza. El filtrat s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté **93** (0.6838 g, 96% rdt). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz) δ (ppm): 7.55 (t, 2H, $J = 7.4$ Hz), 7.64 (t, 1H, $J = 7.4$ Hz), 7.79 (s, 1H), 7.91 (d, 2H, $J = 7.0$ Hz). IR ν (cm^{-1}) (ATR): 3032, 2222, 1588, 1565, 1449, 1215, 754, 677, 615. Pf: 80-82 °C (lit.: 80-81 °C¹⁷⁵).

- Preparació de 2-(4-fluorobenziliden)malononitril, **95**.



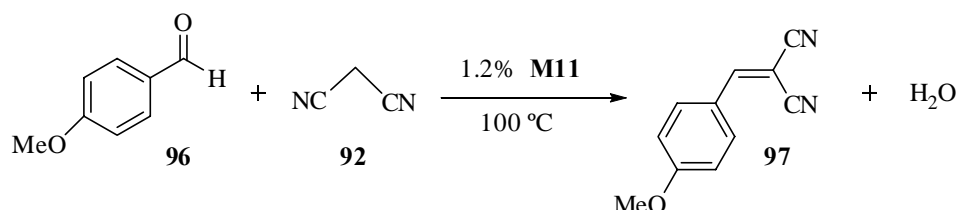
Una mescla de 4-fluorobenzaldehid 98% (330 μL , 1.157 g/mL, 3.01 mmol), malononitril (215 μL , 1.049 g/mL, 3.41 mmol) i **M11** (0.0193 g, 1.858 mmol lligand/g, 0.0359 mmol lligand) s'agita a 100 °C. Passades 4 hores la reacció s'ha acabat (control per CG). Es dissol el producte en CH_2Cl_2 i es filtra el catalitzador que resta insoluble, es renta amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mmHg) i es reutilitza. El filtrat s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté **95** (0.5025 g, 97% rdt). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz)

¹⁷⁴ Barber, G. N.; Olofson, R. A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3015.

¹⁷⁵ Zhang, J.; Jiang, T.; Han, B.; Zhu, A.; Ma, X. *Synthetic Commun.* **2006**, *36*, 3305.

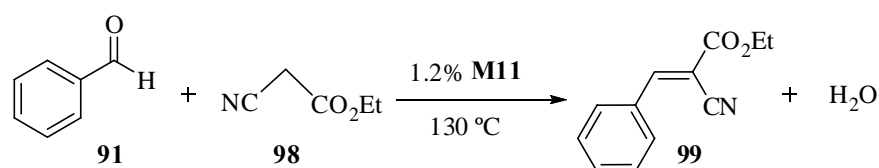
δ (ppm): 7.22 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 7.73 (s, 1H), 7.96 (m, 2H). IR ν (cm^{-1}) (ATR): 3036, 2229, 1594, 1574, 1505, 1415, 1238, 1161, 836, 615. Pf: 125-126 °C (lit.: 125-126 °C¹⁷⁶).

- Preparació de 2-(4-metoxibenziliden)malononitril, 97.



Una mescla de 4-anisaldehyd 98% (375 μL , 1.119 g/mL, 3.02 mmol), malononitril (215 μL , 1.049 g/mL, 3.41 mmol) i **M11** (0.0193 g, 1.858 mmol lligand/g, 0.0359 mmol lligand) s'agita a 100 °C. Passades 4 hores la reacció s'ha acabat (control per CG). Es dissol el producte en CH_2Cl_2 i es filtra el catalitzador que resta insoluble, es renta amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mmHg) i es reutilitza. El filtrat s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté **97** (0.5535 g, 99% rdt). ¹H-NMR (CDCl_3 , 250MHz) δ (ppm): 3.91 (s, 3H), 7.01 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 7.65 (s, 1H), 7.91 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz). ¹³C-RMN (CDCl_3 , 62.5 MHz) δ (ppm): 56.1, 113.6, 114.7, 115.4, 124.4, 133.8, 159.2, 165.1. IR ν (cm^{-1}) (ATR): 3028, 2851, 2219, 1568, 1556, 1509, 1276, 1179, 1019, 832, 609. Pf: 113-114 °C (lit.: 113-114 °C¹⁷⁶).

- Preparació de (E)-2-ciano-3-fenil-2-propenoat d'etil, 99.

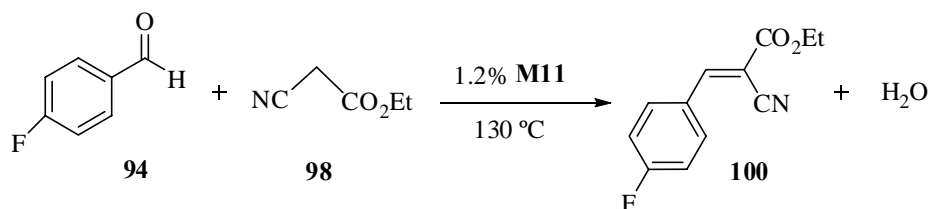


Una mescla de benzaldehid destil·lat (305 μL , 1.04 g/mL, 2.99 mmol), cianoacetat d'etil 98% (370 μL , 1.063 g/mL, 3.41 mmol) i **M11** (0.0195 g, 1.858 mmol lligand/g, 0.0362 mmol lligand) s'agita a 130 °C. Passades 2 hores la reacció s'ha acabat (control per CG). Es dissol el producte en CH_2Cl_2 i es filtra el catalitzador que resta insoluble, es renta amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mmHg) i es reutilitza. El filtrat s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté **99** (0.6010 g, 100% rdt). ¹H-NMR (CDCl_3 , 250MHz) δ (ppm): 1.41 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz), 4.40 (q, 2H, $J = 6.8$ Hz), 7.54 (m, 3H), 7.99 (m, 2H), 8.26

¹⁷⁶ El-Rahman, N. M. A.; El-Kateb, A. A.; Mady, M. F. *Synthetic Commun.* **2007**, *37*, 3961.

(s, 1H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , 62.5 MHz) δ (ppm): 14.4, 63.0, 103.3, 115.8, 129.6, 131.4, 131.8, 133.6, 155.3, 162.8. IR ν (cm^{-1}) (ATR): 3029, 2981, 2223, 1722, 1605, 1253, 1200, 1088, 1009, 766, 683. Pf: 45-46 °C (lit.: 46-47 °C¹⁷⁵).

- Preparació de (E)-2-ciano-3-(4-fluorofenil)-2-propenoat d'etil, 100.

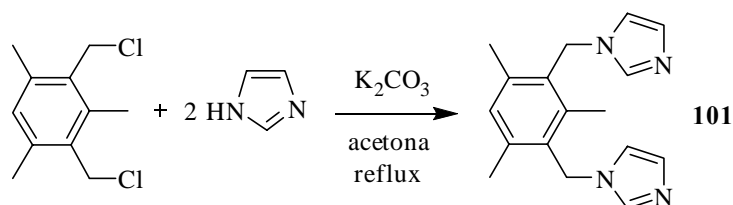


Una mescla de 4-fluorobenzaldehid 98% (330 μL , 1.157 g/mL, 3.01 mmol), cianoacetat d'etil 98% (370 μL , 1.063 g/mL, 3.41 mmol) i **M11** (0.0195 g, 1.858 mmol lligand/g, 0.0362 mmol lligand) s'agita a 130 °C. Passades 2 hores la reacció s'ha acabat (control per CG). Es dissol el producte en CH_2Cl_2 i es filtra el catalitzador que resta insoluble, es renta amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mmHg) i es reutilitza. El filtrat s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté **100** (0.6440 g, 97% rdt). ^1H -NMR (CDCl_3 , 250MHz) δ (ppm): 1.42 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz), 4.40 (q, 2H, $J = 7.0$ Hz), 7.21 (dd, 2H, $J = 8.6$ i 8.4 Hz), 8.05 (dd, 2H, $J = 8.5$ i 5.3 Hz), 8.23 (s, 1H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , 62.5 MHz) δ (ppm): 14.4, 63.1, 102.8, 115.7, 117.0 (d, $^2J_{\text{CF}}=22.0$ Hz), 128.1 (d, $^4J_{\text{CF}}=3.2$ Hz), 133.9 (d, $^3J_{\text{CF}}=9.1$ Hz), 153.8, 162.7, 165.7 (d, $^1J_{\text{CF}}=255.7$ Hz). IR ν (cm^{-1}) (ATR): 3035, 2997, 2226, 1714, 1594, 1262, 1226, 1162, 1087, 837, 763. Pf: 94-95 °C (lit.: 96-97 °C¹⁷⁷).

5.3. Preparació de monòmers bisililats i trisililats basats en sals d'imidazoli. Estudi de l'autoestructuració de materials híbrids orgànico-inorgànics.

5.3.1. Preparació dels monòmers 13 i 14.

- Preparació de 2,4-bis(imidazol-1-ilmetil)mesitilè, 101.

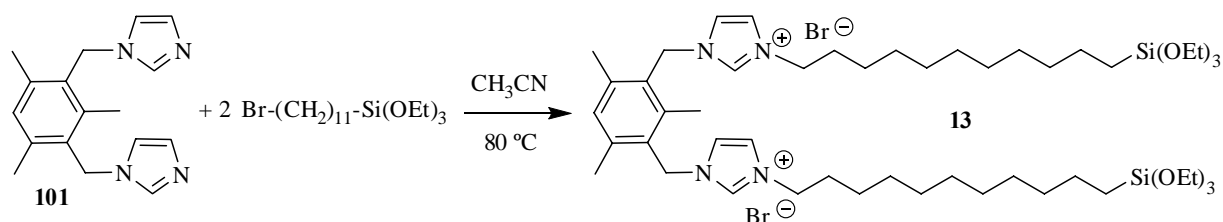


Es dissol 2,4-bis(clorometil)mesitilè 98% (1.000 g, 4.51 mmol) i imidazole 99% (0.621 g, 9.03 mmol) en acetona (70 mL). S'hi afegeix K_2CO_3 (2.497 g, 18.1 mmol) i es deixa agitant

¹⁷⁷ Shen, Y.; Yang, B. *Synthetic Commun.* **1989**, *19*, 3069.

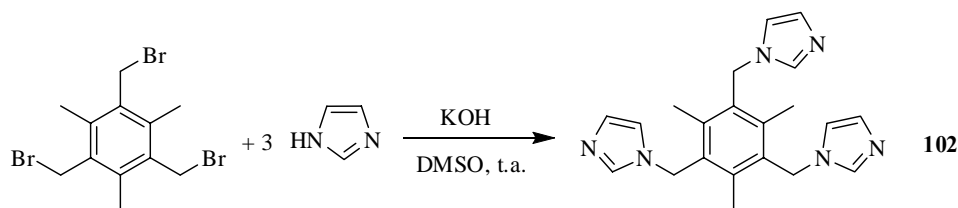
a reflux tota la nit. Es filtra el K_2CO_3 i es concentra el filtrat al rotavapor, obtenint un oli groc. Quan s'hi afegeix una solució aquosa de K_2CO_3 (8 mL, 6%) apareix un precipitat blanc que es filtra i s'asseca, primer al buit amb pentòxid de fòsfor i després en una estufa de buit a 60 °C tota una nit (0.757 g, 60% rdt). **1H -RMN (DMSO- d_6 , 250 MHz) δ (ppm):** 2.19 (s, 3H), 2.28 (s, 6H), 5.21 (s, 4H), 6.85 (s, 2H), 6.87 (s, 2H), 7.04 (s, 1H), 7.48 (s, 2H).¹⁷⁸ **IR ν (cm^{-1}) (ATR):** 3102, 2952, 1505, 1446, 1379, 1228, 1071, 823, 734, 660. **Pf:** 135-136 °C.

- **Preparació del bromur de 1,1'-(1,3-mesitilè)bis(metilè)-3,3'-(11-(trietoxisilil)undecil)imidazoli, 13.**



2,4-bis(imidazol-1-ilmetil)mesitilè (0.075 g, 0.267 mmol) i 11-bromoundeciltriethoxisilà (0.212 g, 0.267 mmol) es dissolen en CH_3CN anhidre (1.5 mL) i s'agita a reflux sota Ar durant 2 dies. S'evapora el dissolvent i s'obté un sòlid de color blanc (0.280 g, 98% rdt). **1H -RMN ($CDCl_3$, 250 MHz) δ (ppm):** 0.61 (m, 4H), 1.21 (m, 50 H), 1.81 (m, 4H), 2.24 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 3.80 (t, 12H, $J = 7.0$ Hz), 4.38 (m, 4H), 5.65 (s, 4H), 7.05 (s, 1H), 7.19 (s, 2H), 8.28 (s, 2H), 10.13 (s, 2H). **HR-MS:** m/z calculada per $C_{51}H_{94}BrN_4O_6Si_2^+$: 993.5895; Trobat 993.5863.

- **Preparació de 1,3,5-tris(imidazol-1-ilmetil)-2,4,6-trimetilbenzè, 102.**¹⁷⁹



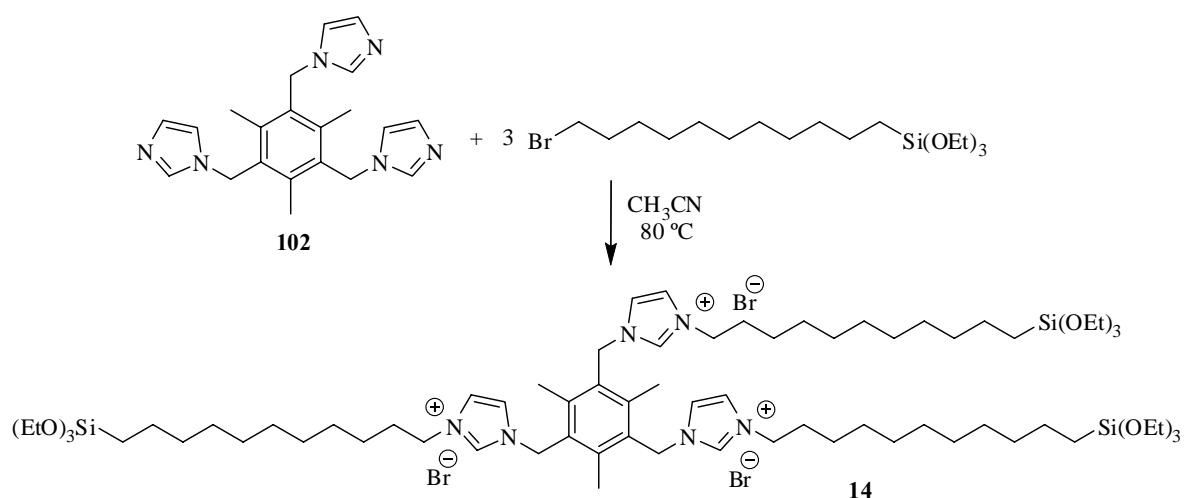
S'agita durant 2 hores a temperatura ambient una mescla d'imidazole 99% (0.604 g, 8.783 mmol) i KOH (2.213 g, 39.443 mmol) en 25 mL de DMSO. Passat aquest temps s'afegeix 2,4,6-tris(bromometil)mesitilè 98% (1.192 g, 2.928 mmol) i s'agita la reacció durant 3 hores més a temperatura ambient. S'addicionen 25 mL de H_2O i s'extreu el producte amb

¹⁷⁸ Baker, M. V.; Bosnich, M. J.; Brown, D. H.; Byrne, L. T.; Hesler, V. J.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Williams, Ch. C. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7640.

¹⁷⁹ Liu, H.-K.; Sun, W.-Y.; Zhu, H.-L.; Yu, K.-B.; Tang, W.-X. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *295*, 129-135.

CHCl_3 (4×25 mL). Els extractes orgànics es renten amb H_2O (2×15 mL), s'assequen amb Na_2SO_4 anhidre i s'evapora el dissolvent. El residu obtingut es dissol en la mínima quantitat de MeOH i s'afegeix Et_2O fins que precipita el producte. Es filtra el sòlid blanc resultant i s'asseca (1.049 g, 99% rdt). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 2.29 (s, 9H), 5.21 (s, 6H), 6.72 (s, 3H), 7.02 (s, 3H), 7.28 (s, 3H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz) δ (ppm): 16.4, 45.9, 118.6, 130.0, 131.3, 136.6, 139.3. IR ν (cm^{-1}) (ATR): 3094, 1509, 1384, 1226, 1085, 765, 662.

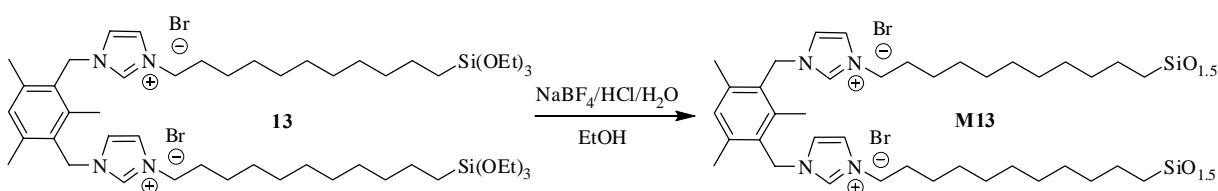
- Preparació del bromur de 1,1',1''-(1,3,5-mesitilè)tris(metilè)-3,3',3''-(11-(triètoxissilil)undecil)imidazoli, 14.



1,3,5-tris(imidazol-1-ilmetil)-2,4,6-trimetilbenzè (0.075 g, 0.208 mmol) i 11-bromoundeciltriètoxissilà (0.248 g, 0.208 mmol) es dissolen en CH_3CN anhidre (3 mL) i s'agita a reflux sota Ar durant 2 dies. S'evapora el dissolvent i s'obté un sòlid de color blanc (0.319 g, 99% rdt). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 0.62 (m, 6H), 1.25 (m, 75 H), 1.85 (m, 6H), 2.36 (s, 9H), 3.81 (t, 18H, $J = 7.0$ Hz), 4.32 (m, 6H), 5.81 (s, 6H), 7.21 (s, 3H), 8.39 (s, 3H), 10.07 (s, 3H). HR-MS: m/z calculada per $\text{C}_{72}\text{H}_{135}\text{BrN}_6\text{O}_9\text{Si}_3^{2+}$: 695.4385; Trobat 695.4403.

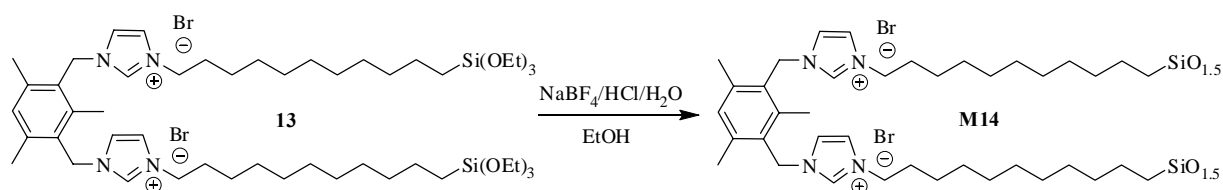
5.3.2. Estudi de l'autoestructuració de materials híbrids orgànico-inorgànics preparats amb els monòmers 13 i 14.

- Preparació del material híbrid orgànico-inorgànic M13.



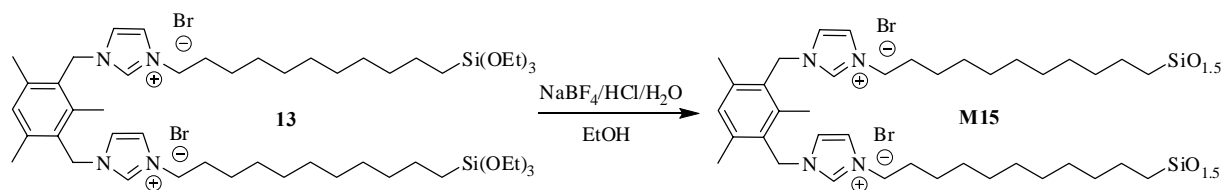
Una solució de NaBF_4 (0.0025 g, 0.0223 mmol), HCl 37% (96 μL , 1.16 mmol HCl , 4.00 mmol H_2O) i aigua (274 μL , 15.2 mmol) s'addiciona gota a gota sobre **13** (0.288 g, 0.268 mmol) dissolt en EtOH (100 μL , 1.71 mmol). S'agita tot a temperatura ambient i immediatament es forma un gel. Després de 2 dies el gel es polvoritza, es centrifuga i es renta dues vegades amb aigua, dues vegades amb EtOH i dues vegades amb Et_2O . El material **M13** es polvoritza i s'asseca al buit a 70 °C (0.173 g). S_{BET} : <1 m^2/g . ^{13}C -RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 13.8, 23.9, 30.9, 49.6, 124.1, 131.3, 140.1.

- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic **M14**.



Una solució de NaBF_4 (0.060 g, 0.536 mmol), HCl 37% (25 μL , 0.302 mmol HCl , 1.04 mmol H_2O) i aigua (400 μL , 22.2 mmol) s'addiciona gota a gota sobre **13** (0.289 g, 0.269 mmol) dissolt en EtOH (400 μL , 6.86 mmol). S'agita tot a temperatura ambient i immediatament es forma un sòlid. Després de 2 dies el sòlid es centrifuga i es renta dues vegades amb aigua, dues vegades amb EtOH i dues vegades amb Et_2O . El material **M14** es polvoritza i s'asseca al buit a 70 °C (0.200 g). S_{BET} : <1 m^2/g . ^{13}C -RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 14.8, 20.1, 23.6, 30.6, 49.5, 123.4, 128.4, 140.5. ^{29}Si -RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -66.0 (T^3).

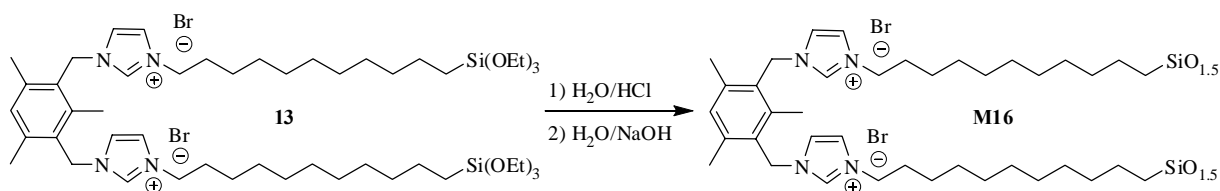
- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic **M15**.



Una solució de NaBF_4 (0.061 g, 0.544 mmol), HCl 37% (25 μL , 0.302 mmol HCl , 1.04 mmol H_2O) i aigua (2.5 mL, 0.139 mol) s'addiciona gota a gota sobre **13** (0.288 g, 0.268 mmol) dissolt en EtOH (400 μL , 6.86 mmol). S'agita tot a temperatura ambient i immediatament es forma un gel. Després de 2 dies el gel es polvoritza, es centrifuga i es renta dues vegades amb aigua, dues vegades amb EtOH i dues vegades amb Et_2O . El material **M15**

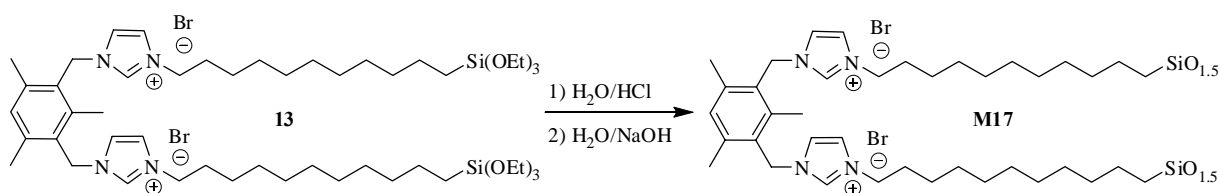
es polvoritza i s'asseca al buit a 70 °C (0.206 g). S_{BET} : <1 m²/g. ^{13}C -RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 14.6, 19.8, 23.7, 30.5, 49.6, 123.4, 128.3, 140.3. ^{29}Si -RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -66.4 (T³)

- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M16.

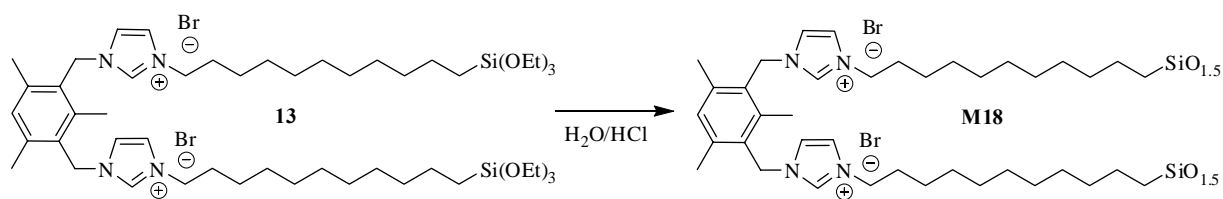


Una barreja de **13** (0.287 g, 0.267 mmol) i aigua (3 mL) s'agita a 80 °C. S'hi afegeix una solució aquosa de HCl 5M (10 μL) i s'agita tot a aquesta temperatura durant una hora. S'atura l'agitació i deixem escalfant la mescla durant 5 dies però no es forma cap sòlid. S'afegeix més solució aquosa de HCl 5M (150 μL) però tampoc es forma cap sòlid. Es basifica amb una solució aquosa de NaOH fins a pH 8-9 i es forma un sòlid blanc que es filtra i es renta dues vegades amb aigua, dues vegades amb etanol i dues vegades amb acetona. El material **M16** es polvoritza i s'asseca al buit a 60 °C (0.100 g). S_{BET} : <1 m²/g. ^{13}C -RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 14.4, 20.8, 24.3, 31.0, 49.5, 60.6, 62.0, 124.0, 131.0, 136.2, 139.7.

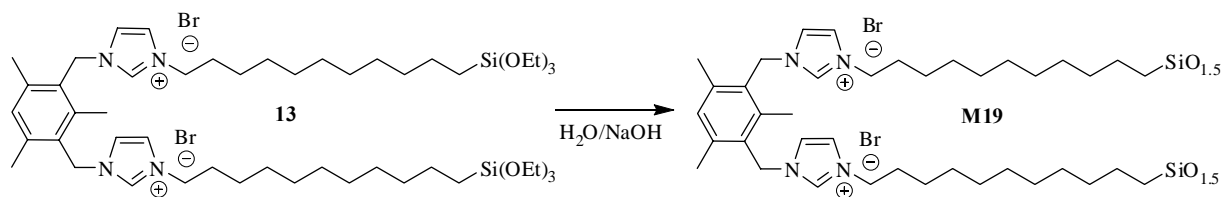
- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M17.



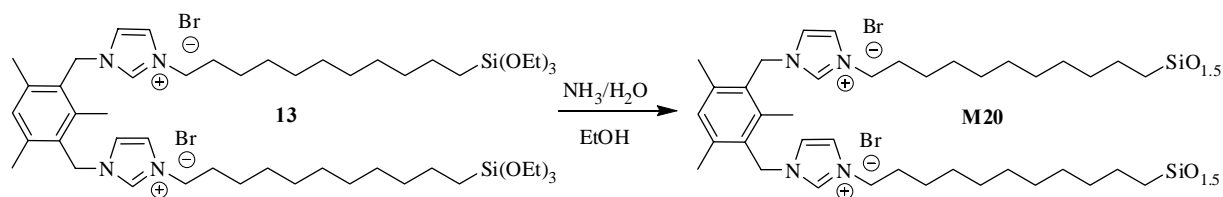
Una barreja de **13** (0.144 g, 0.134 mmol) i aigua (1.5 mL) s'agita a 80 °C. S'hi afegeix una solució aquosa de HCl 5M fins a pH 2 i s'agita tot a aquesta temperatura durant 10 minuts però no es forma cap sòlid. S'afegeix una solució aquosa de NaOH fins a pH 8-9 i es forma un sòlid blanc. Després d'una hora s'atura l'agitació i es deixa envellir el material a 80 °C durant 3 dies. Es filtra el sòlid i es renta dues vegades aigua, dues vegades amb etanol i dues vegades amb acetona. El material **M17** es polvoritza i s'asseca al buit a 60 °C (0.055 g). S_{BET} : <1 m²/g. ^{13}C -RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 14.9, 20.7, 24.3, 30.8, 49.3, 49.9, 124.4, 130.9, 135.7, 140.1. ^{29}Si -RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -68.1 (T³).

- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M18.

Una barreja de **13** (0.288 g, 0.268 mmol) i aigua (3 mL) s'agita a temperatura ambient. S'hi afegeix una solució aquosa de HCl 5M fins a pH 2 i es forma un sòlid blanc. S'agita tot a temperatura ambient durant 4 dies. Es filtra el sòlid i es renta dues vegades amb aigua, dues vegades amb etanol i dues vegades amb acetona. El material **M18** es polvoritza i s'asseca al buit a 60 °C (0.120 g). S_{BET} : $<1 \text{ m}^2/\text{g}$. ^{13}C -RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 15.4, 21.0, 31.7, 50.2, 123.9, 124.2, 128.9, 130.9, 140.0. ^{29}Si -RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -58.3 (T^2), -66.9 (T^3).

- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M19.

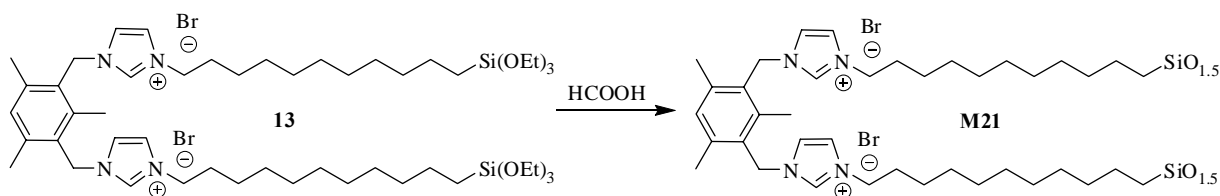
Una barreja de **13** (0.144 g, 0.134 mmol) i aigua (1.5 mL) s'agita a 80 °C. S'hi afegeix una solució aquosa de NaOH fins a pH 8-9 i es forma un sòlid blanc. Després d'una hora s'atura l'agitació i es deixa envellir el material a 80 °C durant 3 dies. Es filtra el sòlid i es renta dues vegades aigua, dues vegades amb etanol i dues vegades amb acetona. El material **M19** es polvoritza i s'asseca al buit a 60 °C (0.040 g). S_{BET} : $<1 \text{ m}^2/\text{g}$. ^{13}C -RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 18.8, 24.6, 27.7, 30.0, 31.0, 47.6, 50.9, 51.9, 53.4, 62.3, 124.0, 126.9, 129.5, 132.0, 140.0.

- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M20.

Una solució de NH_3 28-30% (575 μL , 4.28 mmol NH_3 , 20.4 mmol H_2O) i aigua (740 μL , 41.1 mol) s'addiciona gota a gota sobre **13** (0.287 g, 0.267 mmol) dissolt en EtOH (200

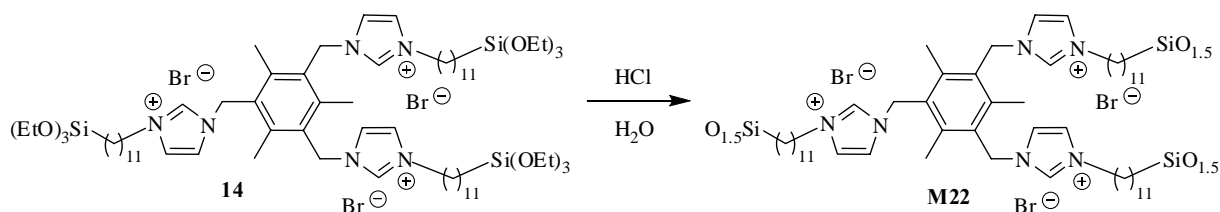
μL). S'agita tot a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durant 1 hora. Deixem reposar a $80\text{ }^\circ\text{C}$ sense agitació durant 3 dies el sòlid que s'ha format. Aquest sòlid es polvoritza, es centrifuga i es renta dues vegades amb aigua, dues vegades amb EtOH i dues vegades amb Et₂O. El material **M20** es polvoritza i s'asseca al buit a $70\text{ }^\circ\text{C}$ (0.180 g). S_{BET} : $<1\text{ m}^2/\text{g}$. ^{13}C -RMN (100.62 MHz , CP-MAS) δ (ppm): 14.4, 24.4, 30.8, 49.3, 123.7, 131.4, 140.3. ^{29}Si -RMN (79.5 MHz , CP-MAS) δ (ppm): $-67.8\text{ (T}^3\text{)}$.

- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M21.



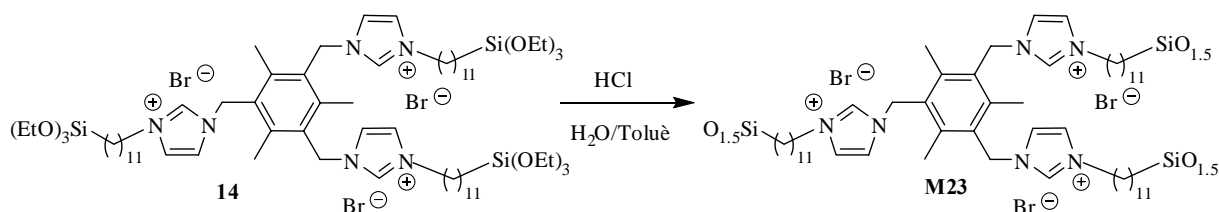
S'afegeix gota a gota àcid fòrmic (1.5 mL , 39.8 mmol) sobre **13** (0.287 g , 0.267 mmol). S'agita tot a temperatura ambient i immediatament es forma un gel que sobreneda en l'excés d'àcid fòrmic. Després de 2 dies el gel es polvoritza, es centrifuga i es renta dues vegades amb aigua, dues vegades amb EtOH i dues vegades amb Et₂O. El material **M21** es polvoritza i s'asseca al buit a $70\text{ }^\circ\text{C}$ (0.173 g). S_{BET} : $<1\text{ m}^2/\text{g}$. ^{13}C -RMN (100.62 MHz , CP-MAS) δ (ppm): 14.8, 24.0, 30.9, 49.4, 123.8, 131.4, 139.9. ^{29}Si -RMN (79.5 MHz , CP-MAS) δ (ppm): $-59.8\text{ (T}^2\text{)}$, $-66.6\text{ (T}^3\text{)}$.

- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M22.



Una barreja de **14** (0.323 g , 0.208 mmol) i aigua (3 mL) s'agita a $80\text{ }^\circ\text{C}$. S'hi afegeix una solució aquosa de HCl 5 M fins a pH 2 observant la formació d'un sòlid blanc i s'agita tot a aquesta temperatura durant una hora. S'atura l'agitació i deixem escalfant la mescla a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durant 2 dies. Es filtra el sòlid i es renta dues vegades amb aigua, dues vegades amb etanol i dues vegades amb acetona. El material **M22** es polvoritza i s'asseca al buit a $60\text{ }^\circ\text{C}$ (0.210 g). IR ν (cm^{-1}) (KBr): 3460, 2925, 2856, 1653, 1628, 1560, 1460, 1156, 1100, 750. ^{13}C -RMN (100.62 MHz , CP-MAS) δ (ppm): 18.3, 31.0, 49.9, 123.7, 129.1, 135.2, 141.9. ^{29}Si -RMN (79.5 MHz , CP-MAS) δ (ppm): $-58.3\text{ (T}^2\text{)}$, $-66.4\text{ (T}^3\text{)}$.

- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M23.

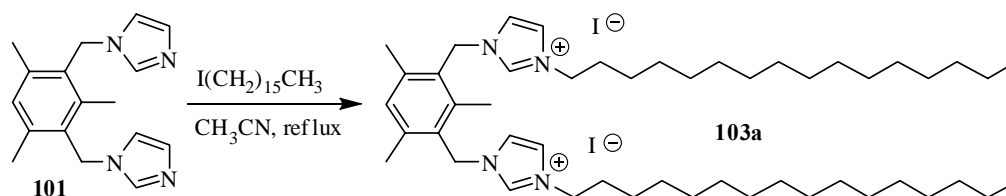


Una barreja de **14** (0.323 g, 0.208 mmol) i aigua (3 mL) s'agita a 80 °C. S'hi afegeix toluè (3 mL) i es forma una emulsió. S'acidifica fins a pH 2 amb una solució aquosa de HCl 5M observant la formació d'un sòlid blanc i s'agita tot a aquesta temperatura durant una hora. S'atura l'agitació i deixem escalfant la mescla a 80 °C durant 2 dies. Es filtra el sòlid i es renta dues vegades amb aigua, dues vegades amb etanol i dues vegades amb acetona. El material **M23** es polvoritza i s'asseca al buit a 60 °C (0.180 g). S_{BET} : 1.5 m²/g. ¹³C-RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 15.0, 18.1, 24.7, 31.2, 49.7, 123.9, 129.4, 136.5, 142.2. ²⁹Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -48.7 (T¹), -59.3 (T²), -67.2 (T³).

5.4. Preparació de nous cristalls líquids iònics basats en sals d'imidazoli i les seves aplicacions.

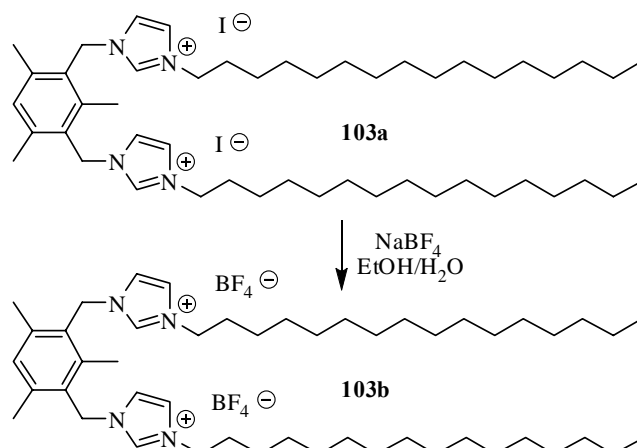
5.4.1. Preparació de les sals de bis- i trisimidazoli 103a/b/c, 104a/b/c i 105.

- Preparació del iodur de 3,3'-hexadecil-1,1'-(1,3-mesitilè)bis(metilè)imidazoli, 103a.



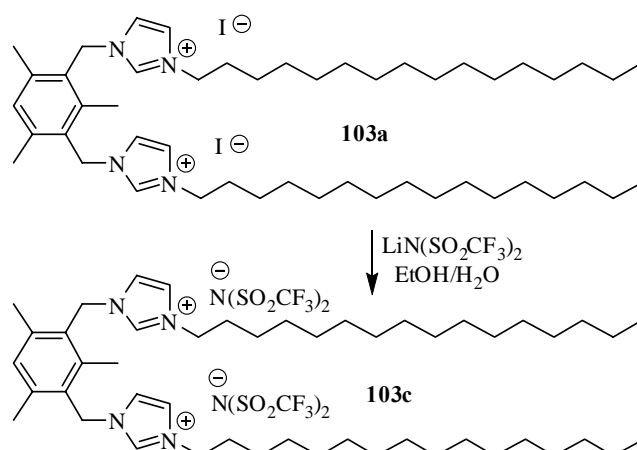
Es dissol **101** (1.006 g, 3.588 mmol) i 1-iodohexadecà 95% (2.672 g, 7.205 mmol) en 30 mL de CH₃CN i es deixa agitant a reflux tot un dia. S'evapora parcialment el dissolvent i s'hi afegeix Et₂O. Precipita un sòlid de color blanc que es filtra, es renta amb Et₂O i s'asseca al buit (3.079 g, 87% rdt). ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 0.84 (t, 6H, J = 6.6 Hz), 1.15-1.32 (m, 52 H), 1.81 (m, 4H), 2.26 (s, 6H), 2.37 (s, 3H), 4.36 (t, 4H, J = 7.4 Hz), 5.61 (s, 4H), 7.08 (s, 1H), 7.35 (s, 2H), 7.94 (s, 2H), 9.71 (s, 2H). ¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm): 14.3, 17.7, 20.5, 22.9, 26.4, 29.3, 29.56, 29.62, 29.74, 29.83, 29.86, 29.90, 30.7, 32.1, 49.3, 50.5, 122.5, 123.5, 127.7, 132.8, 135.7, 139.4, 140.8. IR ν (cm⁻¹) (ATR): 3072, 2919, 2849, 1558, 1461, 1149, 720. AE: calculat per C₄₉H₈₆N₄I₂ (1H₂O): 58.67 %C, 8.84 %H, 5.59 %N trobat: 58.95 %C, 8.90 %H, 5.83 %N.

- Preparació del tetrafluoroborat de 3,3'-hexadecil-1,1'-(1,3-mesitilè)bis(metilè)imidazoli, 103b.



Una solució de tetrafluoroborat sòdic 98% (0.740 g, 6.605 mmol) en H₂O (12 mL) s'addiciona a una solució de **103a** (3.079 g, 3.126 mmol) en una mescla EtOH/H₂O (8/1, 45 mL). Instantàniament precipita un sòlid blanc que es filtra i es dissol en CH₂Cl₂. Es renta la fase orgànica amb H₂O (2×25 mL), s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent, obtenint un sòlid blanc (2.561 g, 91% rdt). Es pot recristal·litzar en metanol. ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 0.87 (t, 6H, J = 6.6 Hz), 1.24 (s ample, 52H), 1.80 (m, 4H), 2.22 (s, 3H), 2.25 (s, 6H), 4.17 (t, 4H, J = 7.4 Hz), 5.45 (s, 4H), 7.08 (s, 1H), 7.30 (s, 2H), 7.55 (s, 2H), 8.72 (s, 2H). ¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm): 14.4, 16.1, 20.1, 23.0, 26.5, 29.3, 29.67, 29.72, 29.85, 29.94, 29.97, 29.99, 30.02, 30.6, 32.2, 48.6, 50.5, 122.6, 123.2, 127.6, 132.5, 135.4, 139.6, 140.8. IR ν (cm⁻¹) (ATR): 3154, 2917, 2849, 1562, 1465, 1159, 1056, 716. AE: calculat per C₄₉H₈₆N₄B₂F₈ (0.5 H₂O): 64.40 %C, 9.60 %H, 6.13 %N trobat: 64.28 % C, 9.61 %H, 6.31 %N.

- Preparació del bis(trifluorometilsulfonyl)amidur de 3,3'-hexadecil-1,1'-(1,3-mesitilè)bis(metilè)imidazoli, 103c.

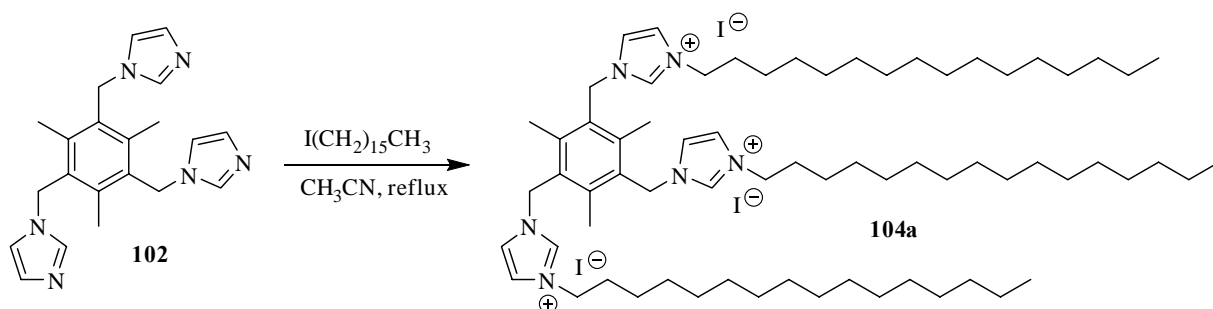


Una solució de bis(trifluorometilsulfonyl)amidur de liti (0.233 g, 0.812 mmol) en H₂O (16 mL) s'addiciona a una solució de **103a** (0.200 g, 0.203 mmol) en EtOH (10 mL). Instantàniament precipita un sòlid blanc que es filtra i es dissol en CH₂Cl₂. Es renta la fase orgànica amb H₂O (2×10 mL), s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent. S'obté un sòlid blanc (0.244 g, 93% rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 0.86 (t, 6H, J = 6.5 Hz), 1.23 (s ample, 52H), 1.81 (m, 4H), 2.20 (s, 3H), 2.29 (s, 6H), 4.14 (t, 4H, J = 7.4 Hz), 5.43 (s, 4H), 7.13 (s, 1H), 7.21 (s, 2H), 7.30 (s, 2H), 8.64 (s, 2H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 14.4, 15.9, 20.0, 22.9, 26.4, 29.2, 29.6, 29.77, 29.88, 29.94, 29.97, 30.4, 32.2, 48.5, 50.6, 120.0 (q, J_{CF} = 319.3 Hz), 122.5, 122.9, 127.5, 132.7, 135.1, 139.2, 141.0. **IR ν (cm⁻¹) (ATR):** 3137, 3082, 2919, 2850, 1554, 1468, 1343, 1185, 1132, 1053, 739, 614. **AE:** calculat per C₅₃H₈₆F₁₂N₆O₈S₄: 49.29 %C, 6.71 %H, 6.51 %N, 9.93 %S trobat: 49.73 % C, 7.03 %H, 6.49 %N, 9.46 %S. **Pf:** 52 °C (63 °C per DSC)

Si en lloc de fer la reacció amb un excés de bis(trifluorometilsulfonyl)amidur de liti se n'utilitza una quantitat estequiomètrica s'obté la sal mixta on un anió és un iodur i l'altre un bis(trifluorometilsulfonyl)amidur.

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 0.88 (t, 6H, J = 6.9 Hz), 1.25 (s ample, 52H), 1.84 (m, 4H), 2.30 (s, 3H), 2.32 (s, 6H), 4.28 (t, 4H, J = 7.2 Hz), 5.50 (s, 4H), 7.18 (s, 1H), 7.25 (s, 2H), 7.47 (s, 2H), 9.21 (s, 2H). **Pf:** 90-91 °C

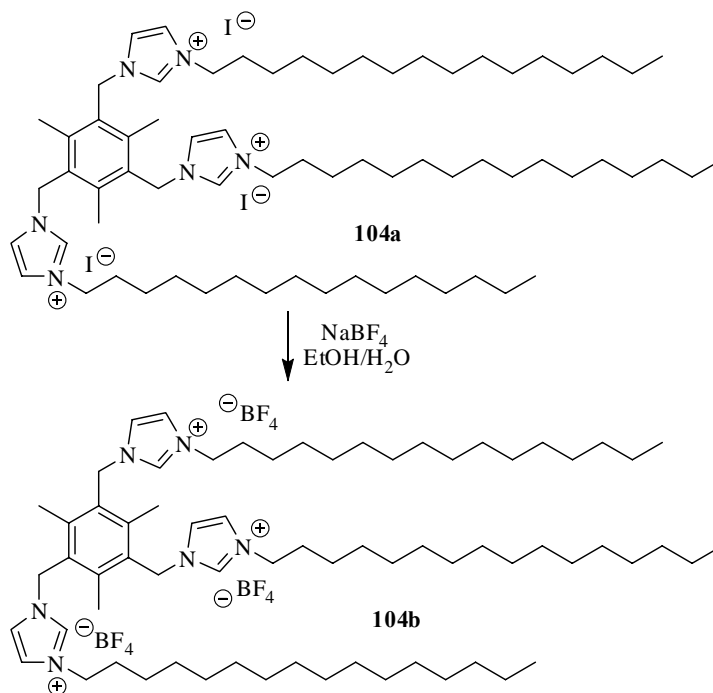
- Preparació del iodur de 3,3',3''-hexadecil-1,1',1''-(1,3,5-mesitilè)tris(metilè)imidazoli, 104a.



Es dissol **102** (0.601 g, 1.667 mmol) i 1-iodohexadecà 95% (1.854 g, 4.999 mmol) en 25 mL de CH₃CN i es deixa agitant a reflux tot un dia. S'evapora parcialment el dissolvent i s'hi afegeix Et₂O. Precipita un sòlid de color blanc que es filtra, es renta amb Et₂O i s'asseca al buit (2.223 g, 94% rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm):** 0.86 (t, 9H, J = 6.8 Hz), 1.26 (m, 78H), 1.83 (m, 6H), 2.40 (s, 9H), 4.34 (t, 6H, J = 7.6 Hz), 5.76 (s, 6H), 7.29 (s, 3H), 8.22 (s, 3H), 9.71 (s, 3H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm):** 14.2, 18.5, 22.7, 26.4, 29.2,

29.4, 29.5, 29.67, 29.72, 29.75, 29.79, 30.6, 32.0, 49.8, 50.2, 122.1, 123.8, 129.1, 135.4, 142.3. **IR v (cm⁻¹) (ATR):** 3074, 2917, 2850, 1562, 1466, 1376, 1330, 1153, 719, 633. **AE: calculat per C₆₉H₁₂₃N₆I₃:** 58.47 %C, 8.75 %H, 5.93 %N **trobat:** 58.45 %C, 8.92 %H, 6.28 %N.

- **Preparació del tetrafluoroborat de 3,3',3''-hexadecil-1,1',1''-(1,3,5-mesitilè)tris(metilè)imidazoli, 104b.**

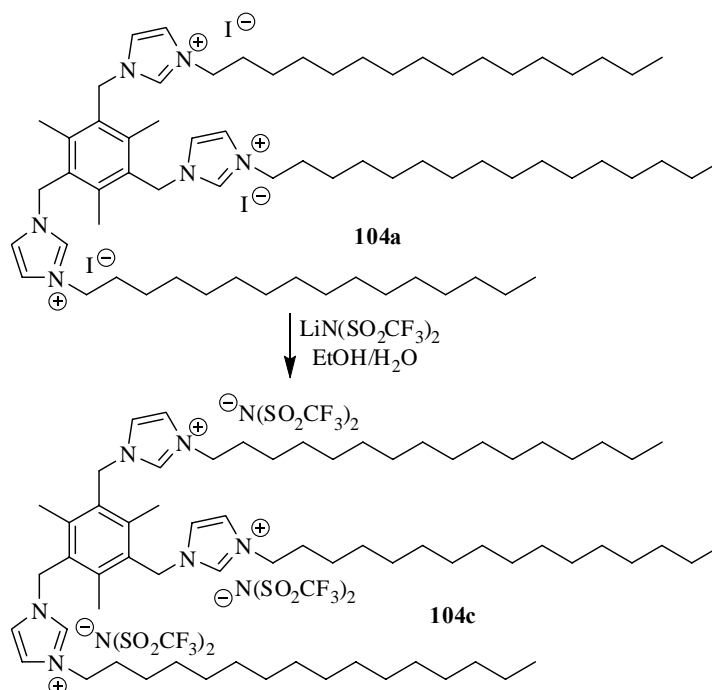


Una solució de tetrafluoroborat sòdic 98% (0.293 g, 2.615 mmol) en H₂O (10 mL) s'addiciona a una solució de **104a** (0.600 g, 0.423 mmol) en EtOH (20 mL). Instantàniament precipita un sòlid blanc que es filtra i es dissol en CH₂Cl₂. Es renta la fase orgànica amb H₂O (2×10 mL), s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent, obtenint un sòlid blanc (0.518 g, 94% rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 0.88 (t, 9H, J = 6.0 Hz), 1.25 (m, 78H), 1.81 (m, 6H), 2.24 (s, 9H), 4.16 (t, 6H, J = 7.5 Hz), 5.52 (s, 6H), 7.23 (s, 3H), 7.74 (s, 3H), 8.91 (s, 3H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 14.4, 16.7, 23.0, 26.6, 29.4, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 30.1, 30.6, 32.2, 48.7, 50.3, 122.4, 123.6, 129.0, 135.6, 142.3. **IR v (cm⁻¹) (ATR):** 3154, 3085, 2918, 2850, 1562, 1467, 1153, 1055, 721, 618. **AE: calculat per C₆₉H₁₂₃N₆B₃F₁₂:** 63.89 %C, 9.56 %H, 6.48 %N **trobat:** 63.44 % C, 10.31 %H, 6.57 %N.

Si en lloc de fer la reacció amb un excés de tetrafluoroborat sòdic se n'utilitza una quantitat estequiomètrica s'obté una sal mixta on un anió és un iodur i els altres dos tetrafluoroborat.

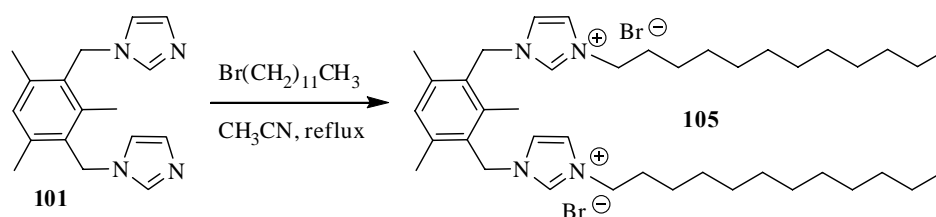
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 0.88 (t, 9H, $J = 6.5$ Hz), 1.24 (m, 78H), 1.82 (m, 6H), 2.29 (s, 9H), 4.20 (t, 6H, $J = 7.5$ Hz), 5.59 (s, 6H), 7.22 (s, 3H), 7.82 (s, 3H), 9.02 (s, 3H). **AE:** calculat per $\text{C}_{69}\text{H}_{123}\text{N}_6\text{B}_2\text{F}_8\text{I}$: 61.97 %C, 9.27 %H, 6.28 %N **trobat:** 61.78 % C, 9.72 %H, 6.62 %N.

- Preparació del bis(trifluorometilsulfonil)amidur de 3,3',3''-hexadecil-1,1',1''-(1,3,5-mesitilè)tris(metilè)imidazoli, **104c**.



Una solució de bis(trifluorometilsulfonil)amidur de liti (0.243 g, 0.846 mmol) en H_2O (16 mL) s'addiciona a una solució de **104a** (0.200 g, 0.141 mmol) en EtOH (10 mL). Instantàniament precipita un sòlid blanc que es filtra i es dissol en CH_2Cl_2 . Es renta la fase orgànica amb H_2O (2×10 mL), s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre i s'evapora el dissolvent. S'obté un sòlid blanc (0.245 g, 92% rdt). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 0.87 (t, 9H, $J = 6.5$ Hz), 1.25 (m, 78H), 1.81 (m, 6H), 2.31 (s, 9H), 4.11 (t, 6H, $J = 7.5$ Hz), 5.53 (s, 6H), 7.28 (s, 3H), 7.43 (s, 3H), 8.51 (s, 3H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz) δ (ppm): 14.5, 16.9, 23.0, 26.5, 29.2, 29.7, 29.8, 29.90, 29.99, 30.08, 30.4, 32.2, 49.3, 50.6, 120.0 (q, $J_{\text{CF}} = 320.0$ Hz), 122.8, 123.0, 129.1, 135.1, 142.4. **IR v** (cm^{-1}) (ATR): 3149, 2918, 2850, 1563, 1468, 1349, 1182, 1135, 1054, 739, 613. **AE:** calculat per $\text{C}_{75}\text{H}_{123}\text{F}_{18}\text{N}_9\text{O}_{12}\text{S}_6$: 47.99 %C, 6.60 %H, 6.72 %N, 10.25 %S **trobat:** 48.39 % C, 6.82 %H, 6.72 %N, 9.74 %S.

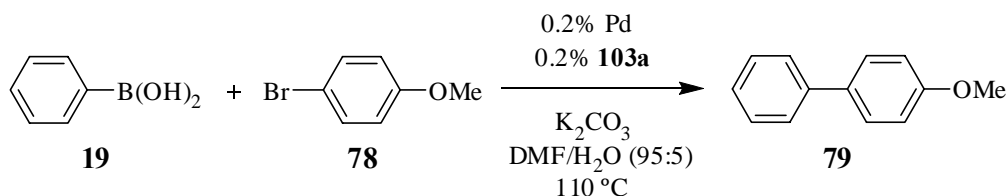
- Preparació del bromur de 3,3'-dodecil-1,1'-(1,3-mesitilè)bis(metilè)imidazoli, **105**.



Es dissol **101** (0.600 g, 2.14 mmol) i 1-bromododecà 98% (1050 μ L, 1.038 g/mL, 4.29 mmol) en 20 mL de CH_3CN i es deixa agitant a reflux tot un dia. S'evapora parcialment el dissolvent i s'hi afegeix Et_2O . Precipita un sòlid de color blanc que es filtra, es renta amb Et_2O i s'asseca al buit (1.581 g, 95% rdt). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 0.87 (t, 6H, $J = 6.5$ Hz), 1.23-1.28 (m, 36 H), 1.82 (m, 4H), 2.24 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 4.38 (t, 4H, $J = 7.5$ Hz), 5.66 (s, 4H), 7.02 (s, 1H), 7.19 (s, 2H), 8.27 (s, 2H), 10.15 (s, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz) δ (ppm): 14.3, 16.9, 20.3, 22.8, 26.3, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 30.7, 32.0, 48.8, 50.1, 122.0, 123.8, 127.7, 132.4, 136.2, 139.0, 140.7. Pf: 154-155 $^\circ\text{C}$.

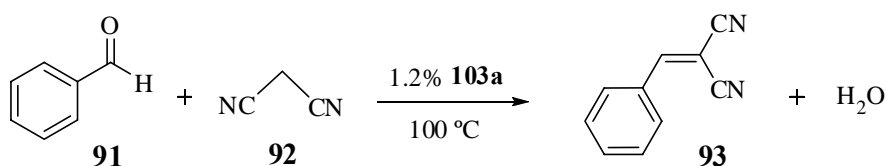
5.4.2. Aplicacions de les sals de bis- i trisimidazoli **103a/b** i **104b**.

- Preparació de 4-metoxibifenil amb el sistema **103a**/ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ com a catalitzador.



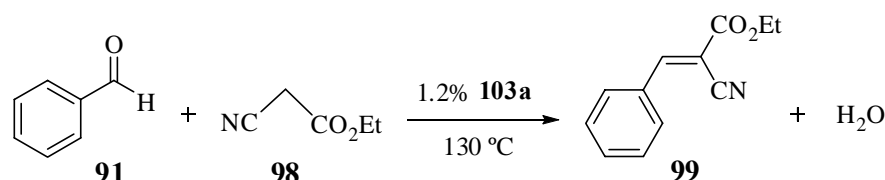
Una mescla de **103a** (0.0060 g, 0.0061 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.0014 g, 0.0062 mmol), 4-bromoanisole 99% (380 μ L, 1.494 g/mL, 3 mmol), àcid fenilborònic 98% (0.560 g, 4.5 mmol) i una barreja de DMF/ H_2O (6 mL, 95:5) s'agita a 110 $^\circ\text{C}$. S'hi afegeix K_2CO_3 (0.825 g, 6 mmol) i passades 24 hores a aquesta temperatura la reacció està al 72% de conversió (control per CG). El producte precipita quan s'addiciona aigua i es filtra. El sòlid es renta amb H_2O i el producte es dissol en acetat d'etil. S'asseca amb Na_2SO_4 anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-metoxibifenil (0.373 g, 67% rdt).

- Preparació de 2-benzilidenmalononitril amb la sal d'imidazoli **103a**.



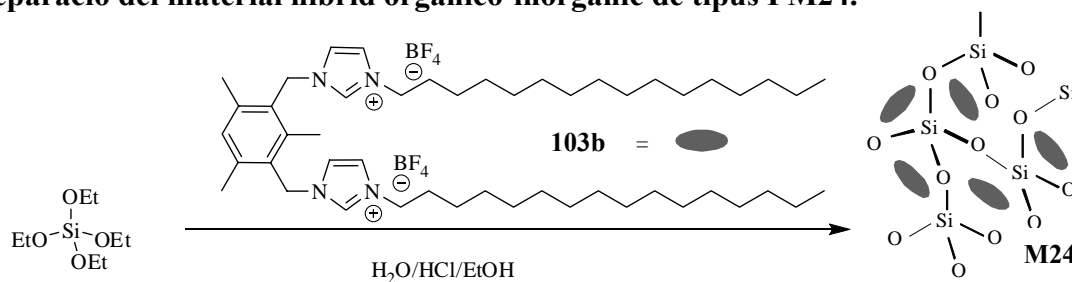
Una mescla de benzalhid destil·lat (205 μL , 1.04 g/mL, 2.01 mmols), malononitril (140 μL , 1.049 g/mL, 2.22 mmol) i **103a** (0.0236 g, 0.0240 mmol) s'agita a 100 $^{\circ}\text{C}$. Passades 22 hores la reacció s'ha acabat (control per CG). Es dissol el producte en CH_2Cl_2 , s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté **93**.

- Preparació de (*E*)-2-ciano-3-fenil-2-propenoat d'etil amb la sal d'imidazoli **103a.**



Una mescla de benzalhid destil·lat (205 μL , 1.04 g/mL, 2.01 mmols), cianoacetat d'etil 98% (240 μL , 1.063 g/mL, 2.21 mmol) i **103a** (0.0236 g, 0.0240 mmol) s'agita a 130 $^{\circ}\text{C}$. Passades 4 hores s'atura la reacció. Es dissol el producte en CH_2Cl_2 , s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté **99** amb un 66% de rendiment (determinat per RMN).

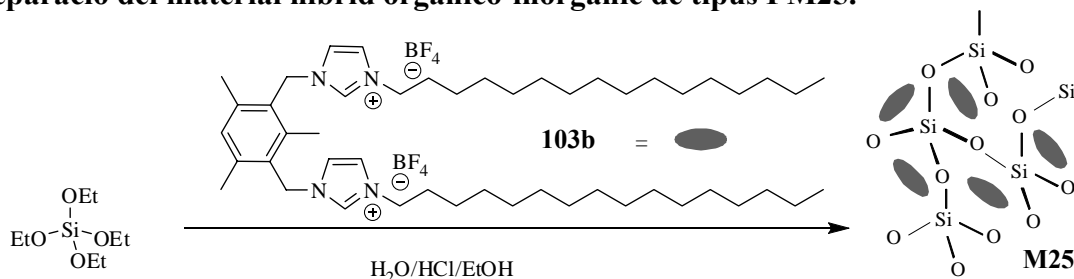
- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic de tipus I **M24.**



Una mescla de **103b** (0.2005 g, 0.2216 mmol) i una solució aquosa de HCl 5M (0.3 mL, 1.5 mmol) s'addiciona gota a gota sobre una solució de TEOS 98% (0.6 mL, 0.940 g/mL, 2.65 mmol) en EtOH absolut (0.42 mL) en agitació a 60 $^{\circ}\text{C}$. Inmediatament es forma un gel que es deixa envellir sense agitació a 60 $^{\circ}\text{C}$ durant un dia. Després d'assecar el gel al buit a 150 $^{\circ}\text{C}$ durant 3 hores s'obté el sòlid marró **M24** (0.3668 g). **IR ν (cm^{-1}) (KBr)** : 3452, 2924, 2853, 1652, 1469, 1084, 966, 800, 744. **S_{BET}** : 45 m^2/g .

M24 (0.1299 g) es renta amb CH_3CN en un soxhlet durant 4 hores i s'obté el material incolor **M24ext** (0.0663 g). Al material encara es veuen els pics de **103b** per IR però una part s'ha extret amb el dissolvent (60 mg) (sembla que l'anió BF_4^- s'ha bescanviat per Cl). **IR ν (cm^{-1}) (KBr)** : 3445, 2925, 2854, 1634, 1094, 965, 803, 747. **S_{BET}** : 444 m^2/g .

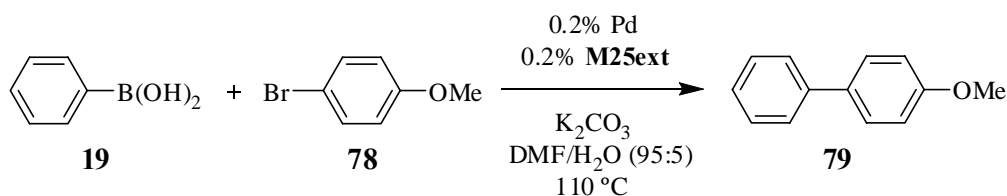
- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic de tipus I M25.



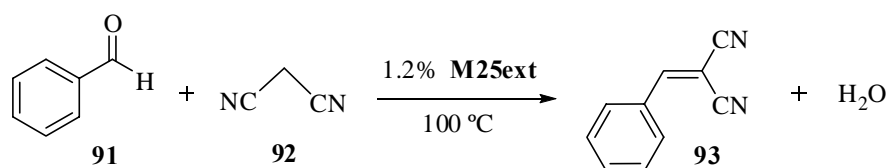
Una mescla de **103b** (0.200 g, 0.221 mmol) i una solució aquosa de HCl 5M (0.65 mL, 3.25 mmol) s'addiciona gota a gota sobre una solució de TEOS 98% (1.22 mL, 5.39 mmol) en EtOH absolut (1 mL) en agitació a 60 °C. Immediatament es forma un gel que es deixa envellir sense agitació a 60 °C durant un dia. Després d'assecar el gel al buit a 90 °C durant 4 hores s'obté el sòlid marró **M25** (0.522 g). **IR v (cm⁻¹) (KBr)** : 3382, 2927, 2856, 1560, 1466, 1136, 959, 803, 747.

M25 (0.425 g) es renta amb CH₃CN en un soxhlet durant 4 hores i s'obté el material incolor **M25ext** (0.337 g). Al material encara es veuen els pics de **103b** per IR però una part s'ha extret amb el dissolvent (80 mg) (sembla que l'anió BF₄⁻ s'ha bescanviat per Cl⁻). **IR v (cm⁻¹) (KBr)** : 3413, 2927, 2856, 1634, 1565, 1465, 1123, 964, 804, 754.

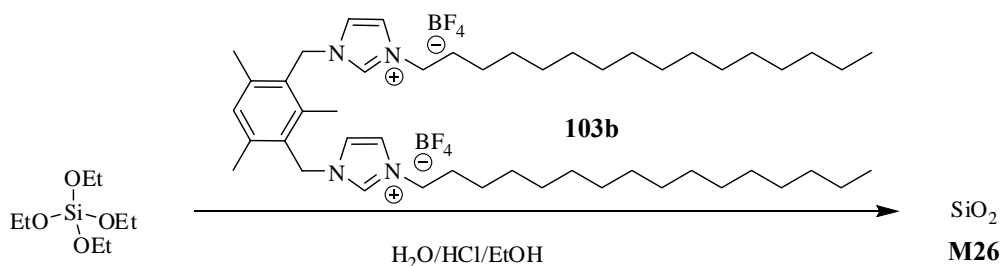
- Preparació de 4-metoxibifenil amb el sistema M25ext/Pd(OAc)₂ com a catalitzador.



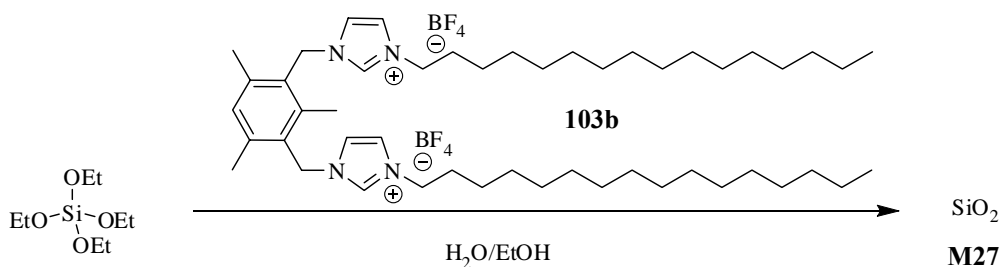
Una mescla de **M25ext** (0.0135 g, 0.0037 mmol lligand), Pd(OAc)₂ (0.0008 g, 0.0036 mmol), 4-bromoanisole 99% (230 µL, 1.494 g/mL, 1.8 mmol), àcid fenilborònic 98% (0.343 g, 2.8 mmol) i una barreja de DMF/H₂O (3.8 mL, 95:5) s'agita a 110 °C. S'hi afegeix K₂CO₃ (0.508 g, 3.7 mmol) i passades 24 hores a aquesta temperatura la reacció està al 96% de conversió (control per CG). El producte precipita quan s'addiciona aigua i es filtra juntament amb el material. El sòlid es renta amb H₂O i el producte orgànic es dissol en acetat d'etil. Es filtra el catalitzador que resta insoluble, el filtrat s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-metoxibifenil impurificat amb bifenil. El sòlid insoluble (**M25ext**/Pd(OAc)₂) es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mmHg) i es reutilitza sense afegir més Pd(OAc)₂.

- Preparació de 2-benzilidenmalononitril amb el material M25ext.

Una mescla de benzaldehid destil·lat (26.5 μL , 1.04 g/mL, 0.26 mmol), malononitril (18 μL , 1.049 g/mL, 0.29 mmol) i **M25ext** (0.0114 g, 0.003 mmol lligand) s'agita a 100 $^\circ\text{C}$. Passades 3 hores la reacció s'ha acabat (control per CG). Es dissol el producte en CH_2Cl_2 i es filtra el catalitzador que resta insoluble, es renta amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mmHg) i es reutilitza. El filtrat s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté **93** (0.0393 g, 98% rdt).

- Intent de preparació d'un material mesoestructurat amb 103b en medi àcid, M26.

Una solució d'aigua (3.4 mL), HCl 37% (1.2 mL, 14.49 mmol) i TEOS 98% (0.352 g, 1.65 mmol) s'addiciona gota a gota a una mescla de **103b** (0.202 g, 0.22 mmol) i EtOH absolut (0.8 mL) i s'agita tot a 40 $^\circ\text{C}$ durant un dia. S'obté un sòlid blanc que es renta dues vegades amb aigua i tres vegades amb etanol, es polvoritza i s'asseca al buit a 60 $^\circ\text{C}$ durant 4 hores (0.116 g). **IR ν (cm^{-1}) (KBr)** : 3452, 1635, 1114, 972, 801. **S_{BET}** : 452 m^2/g .

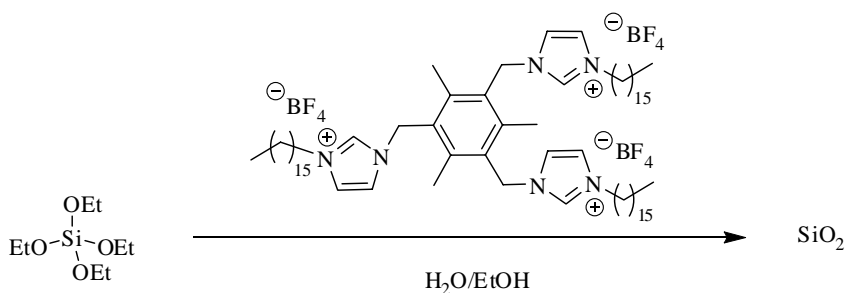
- Intent de preparació d'un material mesoestructurat amb 103b en medi neutre, M27.

Una barreja de **103b** (0.2021 g, 0.223 mmol), EtOH absolut (0.8 mL) i aigua (4.25 mL) s'agita a 100 $^\circ\text{C}$ durant 10 minuts. Es refreda la mescla fins a 75 $^\circ\text{C}$ i s'hi afegeix TEOS 98%

(0.3611 g, 1.70 mmol). S'agita tot a aquesta temperatura durant 3 dies. S'obté un sòlid blanc que es filtra i es renta dues vegades amb aigua, dues vegades amb etanol i dues vegades amb acetona. El material **M27** es polvoritza i s'asseca al buit a 60 °C (0.1208 g). Si s'evapora el filtrat es recupera **103b** (0.2010 g). **IR v (cm⁻¹) (KBr)** : 3520, 2924, 2854, 1649, 1096, 965, 802, 559, 463. **S_{BET}** : 484 m²/g.

L'experiment s'ha repetit seguint el mateix procediment però en lloc de filtrar, rentar i polvoritzar el gel de sílice, aquests s'ha separat de **103b** per mitjà d'extraccions amb un soxhlet amb acetona durant un dia. **S_{BET}** : 198 m²/g.

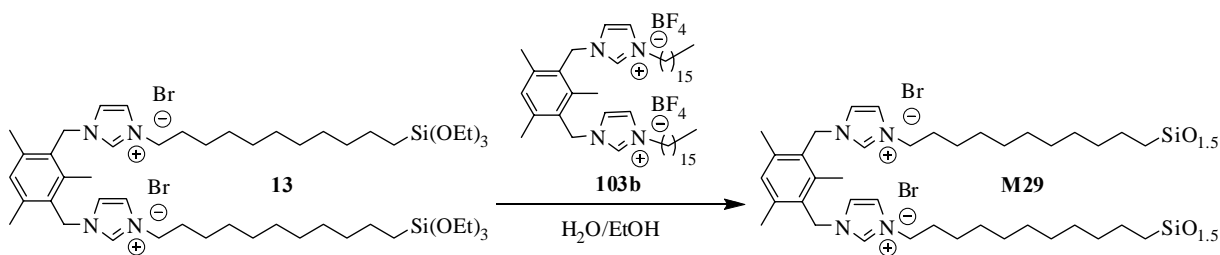
- Intent de preparació d'un material mesoestructurat amb **104b** en medi neutre, **M28**.



Una barreja de **104b** (0.200 g, 0.154 mmol), EtOH absolut (0.8 mL) i aigua (4.25 mL) s'agita a 80 °C durant 10 minuts. S'hi afegeix TEOS 98% (0.3651 g, 1.72 mmol) i s'agita tot a aquesta temperatura durant un dia. S'obté un sòlid blanc que es filtra i es renta dues vegades amb CH₂Cl₂, dues vegades amb aigua, dues vegades amb etanol i dues vegades amb acetona. El material **M28** es polvoritza i s'asseca al buit a 60 °C (0.080 g). Si s'evapora el filtrat es recupera **104b** (0.196 g). **IR v (cm⁻¹) (KBr)** : 3273, 2989, 1873, 1656, 1141, 960, 802, 564, 453.

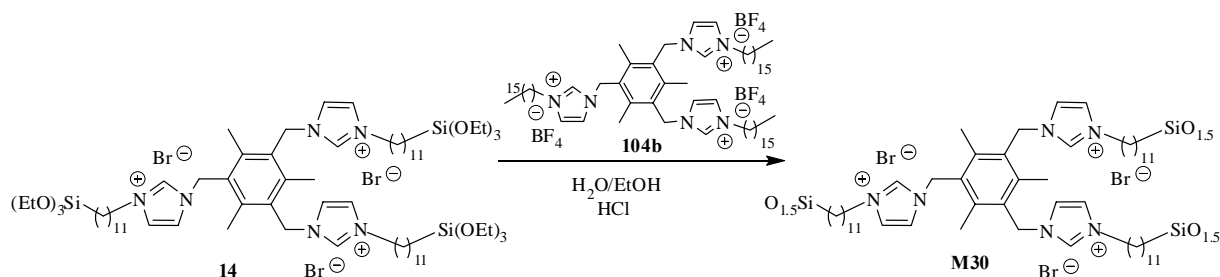
L'experiment s'ha repetit seguint el mateix procediment però en lloc de filtrar, rentar i polvoritzar el gel de sílice, aquests s'ha separat de **104b** per mitjà d'extraccions amb un soxhlet amb acetona durant un dia.

- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic **M29**.



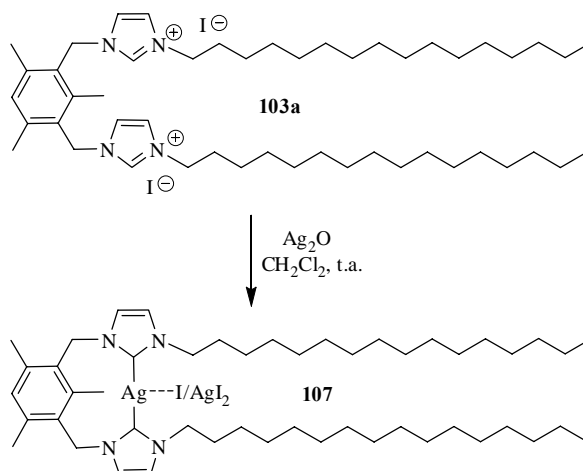
Una solució de **13** (0.242 g, 0.267 mmol) en etanol (0.8 mL) s'agita a 80 °C. S'hi afegeix una barreja de **103b** (0.289 g, 0.269 mmol) i aigua (3 mL). S'agita tot a 80 °C durant 2 dies. Es filtra el sòlid i es renta dues vegades amb aigua, dues vegades amb acetona i dues vegades amb CH₂Cl₂. El material **M29** es polvoritza i s'asseca al buit a 60 °C (0.020 g). S_{BET} : <1 m²/g.

- Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic **M30**.



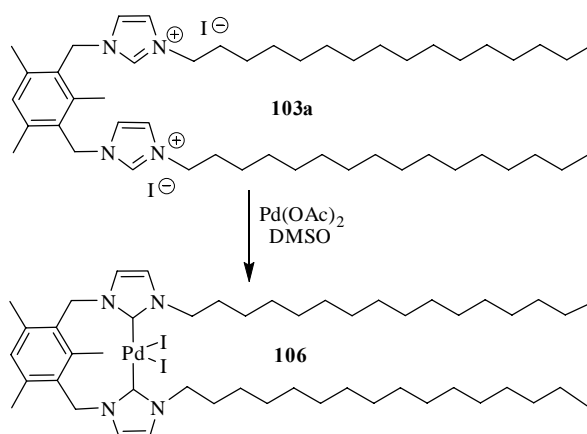
Una barreja de **14** (0.323 g, 0.208 mmol) i aigua (3 mL) s'agita a 80 °C. S'hi afegeix una solució de **104b** (0.270 g, 0.208 mmol) en EtOH (1 mL) i s'agita tot a 80 °C durant 2 dies. S'acidifica fins a pH 2 amb una solució aquosa de HCl 5M observant la formació d'un sòlid blanc i s'agita tot a la mateixa temperatura durant 2 dies més. Es filtra el sòlid i es renta dues vegades amb aigua, dues vegades amb acetona i dues vegades amb CH₂Cl₂. El material **M30** es polvoritza i s'asseca al buit a 60 °C (0.165 g). S_{BET} : <1 m²/g. ¹³C-RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 18.4, 31.3, 49.1, 125.1, 129.6, 142.0. ²⁹Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -66.9 (T³).

- Preparació del complex de plata derivat del iodur de 3,3'-hexadecil-1,1'-(1,3-mesitilè)bis(metilè)imidazoli, **107**.



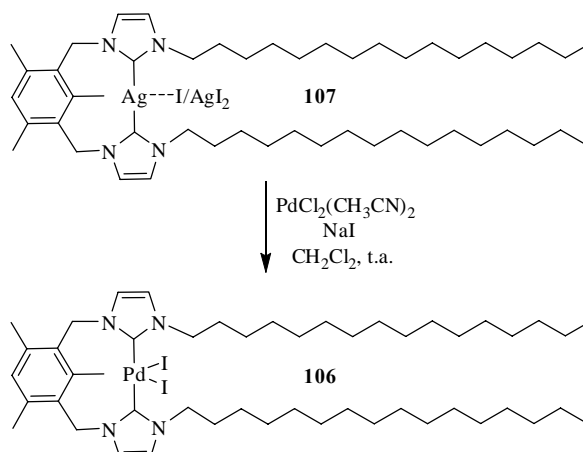
Es dissol **103a** (1.33 g, 1.35 mmol) i Ag₂O (0.32 g, 1.37 mmol) en CH₂Cl₂ (115 mL). La solució es protegeix de la llum amb paper d'alumini i s'agita a temperatura ambient durant 3 hores. En aquest temps la solució ha passat de color negra a incolor. Es filtra a través de celite, s'evapora el dissolvent i s'obté un sòlid de color blanc (1.52 g). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 0.87 (t, 6H, J = 6.5 Hz), 1.24 (s ample, 52H), 1.77 (m, 4H), 2.25 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 4.06 (t, 4H, J = 7.1 Hz), 5.31 (s, 4H), 6.97 (s, 4H), 7.06 (s, 1H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 14.1, 17.4, 20.5, 22.7, 26.7, 29.3, 29.4, 29.58, 29.64, 29.67, 29.70, 29.72, 31.6, 31.9, 50.0, 52.5, 120.7, 120.8, 130.5, 131.6, 138.3, 138.9, 182.3. **IR ν (cm⁻¹) (ATR):** 3118, 2920, 2851, 1458, 1416, 1364, 1213, 1018, 720. **MS :** *m/z* calculada per C₄₉H₈₆AgN₄⁺: 837.59; Trobat 837.6. **AE: calculat per C₄₉H₈₆Ag₂I₂N₄:** 49.01 %C, 7.22 %H, 4.67 %N, 17.97 %Ag **trobat:** 48.30 %C, 6.79 %H, 4.62 %N, 12.3 %Ag (2.7% desviació estàndard relativa). **Pf:** 239-240 °C.

- **Preparació del complex de pal·ladi derivat del iodur de 3,3'-hexadecil-1,1'-(1,3-mesitilè)bis(metilè)imidazoli, 106.**

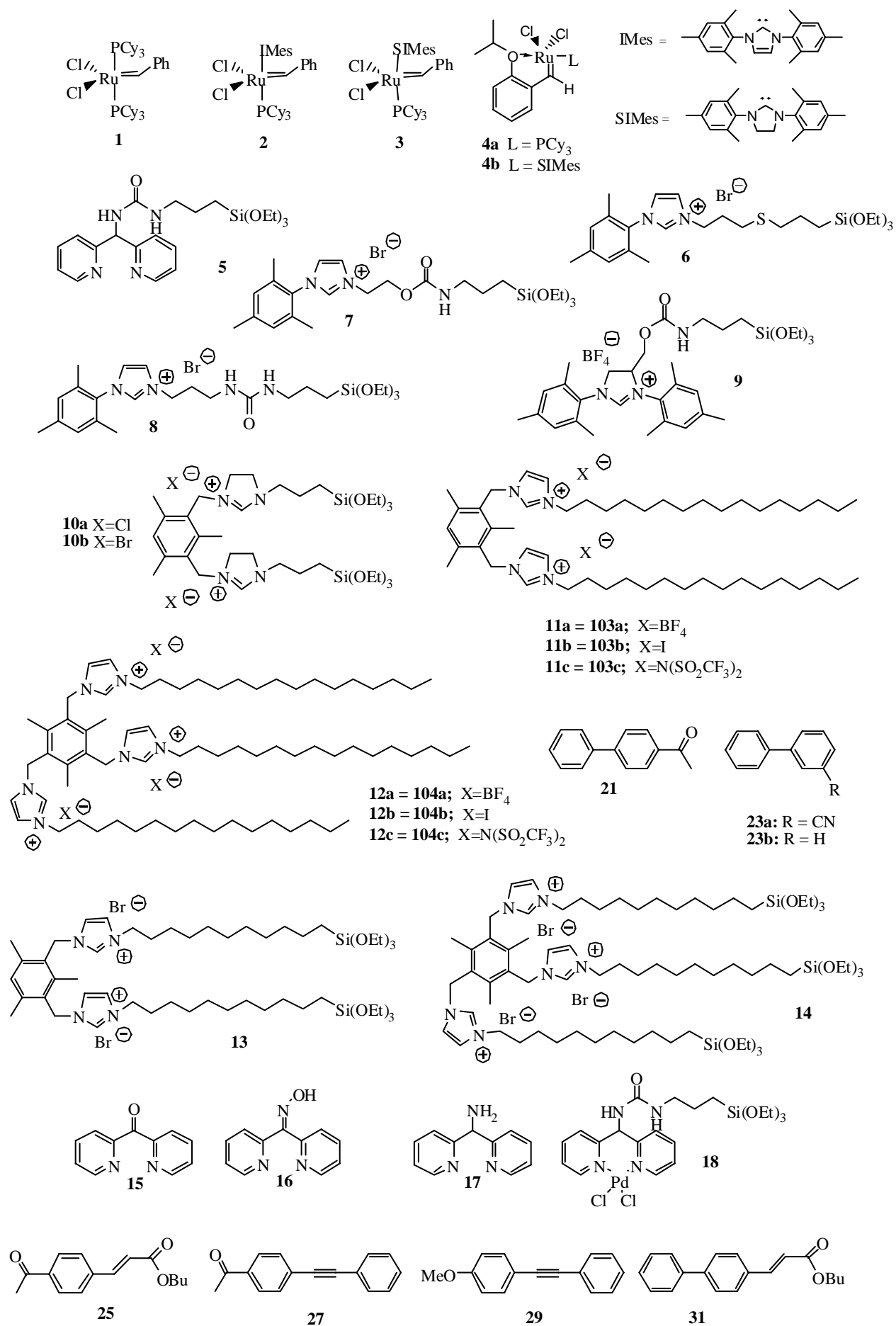


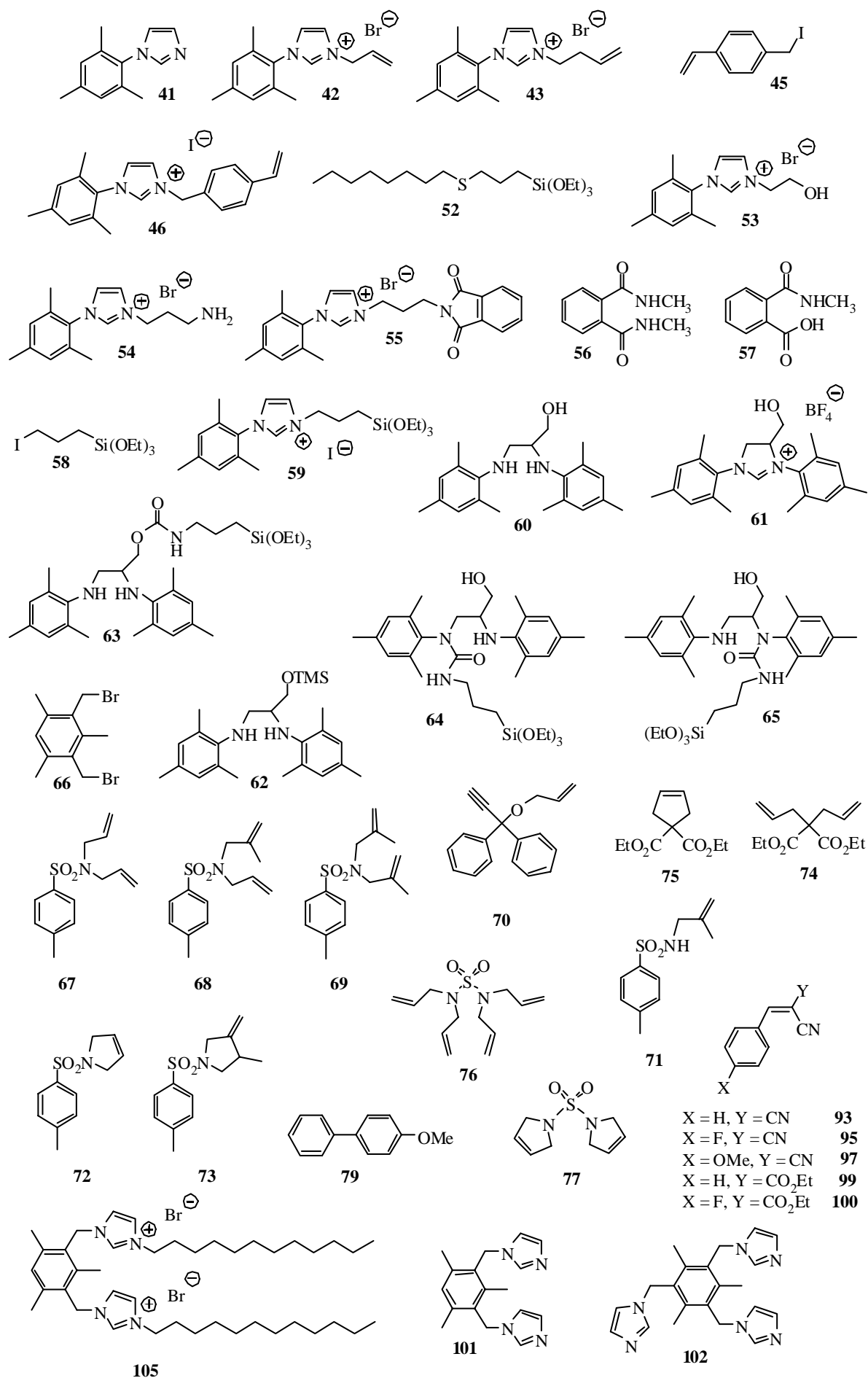
Es dissol **103a** (0.3003 g, 0.305 mmol) i Pd(OAc)₂ (0.0688 g, 0.306 mmol) en DMSO (3 mL). La solució s'agita a 60 °C durant 3 hores i a 110 °C durant 2 hores més. S'evapora el DMSO, es dissol el producte en CH₂Cl₂ i es filtra a través de celite. S'addiciona hexà i precipita un sòlid de color taronja que es filtra i s'asseca al buit (0.2654 g, 80% rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 0.87 (t, 6H, J = 6.7 Hz), 1.25 (s ample, 52H), 2.08 (s ample, 4H), 2.38 (s ample, 9H), 4.37 (s ample, 4H), 5.62 (s ample, 4H), 6.24 (s ample, 2H), 6.78 (s ample, 2H), 7.06 (s ample, 1H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 14.4, 17.6, 21.4, 23.0, 27.4, 29.68, 29.72, 29.87, 29.98, 30.04, 30.6, 32.2, 50.6, 51.9, 119.1, 120.7, 130.2, 131.3, 140.2, 140.3, 168.2. **Pf:** 138-140 °C.

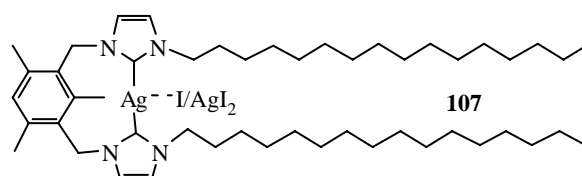
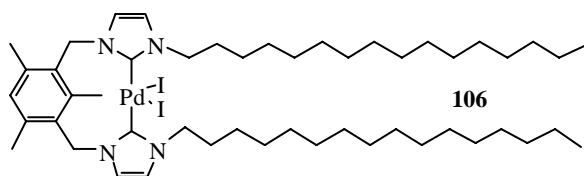
El mateix complex de pal·ladi es pot preparar a partir del complex de plata **107**:



Es dissol **103a** (0.3001 g, 0.284 mmol) i NaI (0.4247 g, 2.833 mmol) en 30 mL de CH_2Cl_2 i s'agita a temperatura ambient. S'hi addiciona lentament una solució de $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (0.0736 g, 0.284 mmol) en 90 mL de CH_2Cl_2 . S'agita tot a temperatura ambient durant un dia. La solució es filtra a través de celite i s'evapora el dissolvent. S'obté un sòlid taronja que es recristal·litza amb CH_2Cl_2 /hexà (0.2235 g, 67% rdt).







Materials

