



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

Escola de Postgrau.

Departament de Química

**Catalitzadors reciclables de ruteni i de pal·ladi
basats en materials híbrids orgànico-inorgànics.
Síntesi i aplicacions**

GUADALUPE BORJA RODRÍGUEZ

TESI DOCTORAL

Juny 2010



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

Escola de Postgrau

Departament de Química

**Catalitzadors reciclables de ruteni i de pal·ladi
basats en materials híbrids orgànico-inorgànics.
Síntesi i aplicacions**

Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor per:

Guadalupe Borja Rodríguez

Revisada per la Directora:

Dra. Roser Pleixats i Rovira

Catedràtica de Química Orgànica

Cerdanyola del Vallès, Juny de 2010

ÍNDEX

Pròleg	vii
CAPÍTOL 1. Introducció als materials híbrids orgànico-inorgànics	1
1. Introducció	3
2. Materials híbrids orgànico-inorgànics	4
3. Caracterització dels materials híbrids orgànico-inorgànics	14
CAPÍTOL 2. Catalitzadors reciclables de ruteni basats en materials híbrids orgànico-inorgànics. Aplicacions en reaccions de metàtesi	23
1. Introducció	25
1.1. Autoestructuració en materials híbrids	25
1.2. Metàtesi. Catalitzadors de metàtesi. Recuperació i reciclatge	33
1.2.1. Reacció de metàtesi. Tipus de reaccions de metàtesi	33
1.2.2. Mecanisme de la metàtesi	36
1.2.3. Catalitzadors de metàtesi	39
1.2.4. Mecanisme <i>release-return</i> en catalitzadors de Grubbs-Hoveyda	43
1.2.5. Recuperació i reciclatge del catalitzador	45
1.2.6. Precedents en el grup	52
2. Objectius	55
3. Resultats i discussió	57
3.1. Síntesi de monòmers estirènics de Hoveyda bisililats amb unitats urea per la preparació de materials híbrids orgànico-inorgànics autoestructurats	57
3.1.1. Assaig de síntesi dels monòmers bisililats de tipus 11	57
3.1.1.1. Preparació de 4-isopropoxi-3-vinilfenol, 22	58
3.1.1.2. Intent de preparació del metanosulfonat de 3,5-diaminobenzil, 23 .	58
3.1.2. Assaigs de síntesi dels monòmers bisililats de tipus 12	59
3.1.3. Assaigs de síntesi dels monòmers bisililats de tipus 13	62
3.1.4. Assaigs de síntesi dels monòmers bisililats de tipus 14	64
3.1.5. Síntesi dels monòmers bisililats de tipus 15	66
3.1.6. Assaigs de síntesi dels monòmers bisililats de tipus 16	78

3.2. Preparació d'un material híbrid orgànic-inorgànic derivat d'un complex de tipus Grubbs-Hoveyda de segona generació monosililat. Assaig com a catalitzador reciclable en reaccions de metàtesi	81
3.2.1. Preparació del complex alquilidènic de ruteni sililat 18	81
3.2.2. Preparació del material híbrid derivat del complex de ruteni de tipus Grubbs-Hoveyda monosililat 18	85
3.2.3. Assajos del catalitzador M1 en reaccions de metàtesi	87
3.2.3.1. Síntesi dels substrats per a les reaccions de metàtesi	88
3.2.3.2. Precedents de reaccions de metàtesi sobre els substrats 46 i 47	89
3.2.3.3. Assajos del catalitzador M1 en la metàtesi intramolecular de la <i>N,N</i> -dial·lil-4-toluensulfonamida, 46	91
3.2.3.4. Assajos del catalitzador M1 en la metàtesi intramolecular de 2,2-dial·lilmalonat de dietil, 51	94
3.2.3.5. Assajos del catalitzador M1 en la metàtesi intramolecular de l'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, 47	96
4. Conclusions	99
5. Descripció experimental	101
5.1. Preparació de monòmers bisililats de tipus Hoveyda que contenen funcions urea	103
5.1.1. Assaigs de síntesi dels monòmers bisililats de tipus 12	103
5.1.2. Assaigs de síntesi dels monòmers bisililats de tipus 13	106
5.1.3. Assaigs de síntesi dels monòmers bisililats de tipus 14	108
5.1.4. Síntesi dels monòmers bisililats de tipus 15	110
5.1.5. Assaigs de síntesi dels monòmers bisililats de tipus 16	118
5.2. Preparació d'un complex alquilidènic de ruteni monosililat de tipus Grubbs-Hoveyda. Formació del material híbrid orgànic-inorgànic i assaig com a catalitzador.	119
5.2.1. Preparació del complex alquilidènic de ruteni sililat 18	119
5.2.2. Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M1 , derivat del complex de ruteni 18	123
5.2.3. Preparació dels substrats per a les reaccions de metàtesi	124
5.2.4. Assaig del material híbrid M1 , derivat del complex de ruteni 18 , com a catalitzador	125

5.2.4.1. Assajos del catalitzador M1 en la metàtesi intramolecular de 46	125
5.2.4.2. Assajos del catalitzador M1 en la metàtesi intramolecular de 51	126
5.2.4.3. Assajos del catalitzador M1 en la metàtesi intramolecular de 47	127
CAPÍTOL 3. Catalitzadors reciclables de pal·ladi basats en materials híbrids orgànico-inorgànics. Aplicacions en reaccions de formació d'enllaços C-C	129
1. Introducció	131
1.1. Catalitzadors de Pd	131
1.1.1. Complexos monocarbènics Pd-NHC	134
1.2. Recuperació i reciclatge de catalitzadors de Pd per immobilització en suports sòlids	138
1.3. Reaccions de Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura i Sonogashira catalitzades per pal·ladi	143
2. Objectius	149
3. Resultats i discussió	151
3.1. Assaig de materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli en sistemes catalítics de Pd reciclables	151
3.1.1. Precedents en el grup de recerca	151
3.1.2. Assaig dels materials M2-M3 i M5-M6 en reaccions catalitzades per Pd	154
3.1.2.1. Reaccions de Suzuki-Miyaura amb els materials M2 , M3 i M5	154
3.1.2.2. Reaccions de Mizoroki-Heck amb els materials M3 , M5 i M6	159
3.2. Preparació i caracterització de nanopartícules de Pd estabilitzades per materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de sals d'imidazoli. Assaig de la seva activitat i reciclabilitat com a catalitzadors en reaccions d'acoblament de Suzuki	163
3.2.1. Síntesi i caracterització del material híbrid orgànico-inorgànic M7 derivat de la sal d'imidazoli 82	164
3.2.2. Síntesi i caracterització de nanopartícules de Pd(0) estabilitzades pel material híbrid M7 derivat de la sal d'imidazoli 82	165

3.2.3. Assaig de l'activitat i reciclabilitat de les nanopartícules Pd_{NP}-M7-A , Pd_{NP}-M7-B i Pd_{NP}-M7-C com a catalitzadors en reaccions d'acoblament de Suzuki	170
3.3. Preparació i assaig de catalitzadors de Pd reciclables per formació de materials híbrids orgànico-inorgànics a partir de complexos monocarbènics Pd-NHC	175
3.3.1. Síntesi i caracterització de materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de complexos Pd-NHC	176
3.3.1.1. Síntesi dels complexos de Pd-NHC monosililats	176
3.3.1.2. Preparació i caracterització dels materials híbrids derivats dels complexos de Pd-NHC mitjançant la metodologia sol-gel	183
3.3.2. Assaig dels materials M8 , M9 i M10 com a catalitzadors reciclables en la reacció de Suzuki, Heck i Sonogashira	187
3.3.2.1. Reaccions de Suzuki-Miyaura amb els materials M8 , M9 i M10	187
3.3.2.2. Reacció de Mizoroki-Heck amb els materials M8 , M9 i M10	201
3.3.2.3. Reacció de Sonogashira amb els materials M8 , M9 i M10	207
4. Conclusions	211
5. Descripció experimental	215
5.1. Assaig dels materials basats en sals d'imidazoli, M5 , i de dihidroimidazoli, M2 , en reaccions catalitzades per Pd	217
5.1.1. Assaig de M2 i M5 en reaccions de Suzuki-Miyaura	217
5.1.2. Assaig de M5 en reaccions de Mizoroki-Heck	219
5.2. Preparació de nanopartícules de pal·ladi Pd_{NP}-M7-A , Pd_{NP}-M7-B i Pd_{NP}-M7-C estabilitzades pel material híbrid M7 i assaig com a catalitzadors en reaccions de Suzuki-Miyaura	221
5.2.1. Síntesi del material híbrid orgànico-inorgànic M7 derivat de la sal d'imidazoli 82	221
5.2.2. Síntesi de nanopartícules de Pd(0) estabilitzades pel material híbrid M7 derivat de la sal d'imidazoli 82	223
5.2.3. Assaig de les nanopartícules de pal·ladi Pd_{NP}-M7-A , Pd_{NP}-M7-B i Pd_{NP}-M7-C com a catalitzadors en la reacció de Suzuki-Miyaura	225

5.3. Preparació i assaig de catalitzadors de Pd recuperables per formació de materials híbrids orgànico-inorgànics, a partir de complexos monocarbènics Pd-NHC	227
5.3.1. Síntesi del material híbrid orgànico-inorgànic M8 derivat del complex Pd-NHC 96	227
5.3.2. Síntesi del material híbrid orgànico-inorgànic M9 derivat del complex Pd-NHC 97	229
5.3.3. Síntesi del material híbrid orgànico-inorgànic M10 derivat del complex Pd-NHC 98	231
5.3.4. Assaig dels materials híbrids M8 , M9 i M10 , basats en complexos monocarbènics Pd-NHC, en reaccions catalitzades per Pd	233
5.3.4.1. En reaccions de Suzuki-Miyaura	233
5.3.4.2. En reaccions de Mizoroki-Heck	239
5.3.4.3. En reaccions de Sonogashira	241
Índex de fórmules	243
Annex	249

AGRAÏMENTS

Aquesta Tesi Doctoral s'ha realitzat a la Unitat de Química Orgànica del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, sota la direcció de la Professora Roser Pleixats i Rovira, a qui vull expressar el meu agraïment per fer possible el desenvolupament d'aquest treball mitjançant la seva ajuda, dedicació constant i confiança en mi. Voldria donar les gràcies també a les altres professores del grup, Adelina Vallribera i Rosa M^a Sebastián. Igualment, vull agrair l'ajuda rebuda per part del Dr. Alexandr Shafir.

La present Tesi s'ha dut a terme gràcies a la concessió d'una beca predoctoral per a la formació de personal investigador de la Generalitat de Catalunya. Per descomptat, aquesta Tesi no hagués estat possible sense l'equip del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear, del Servei d'Anàlisi Química de la UAB, dels Serveis Científico-Tècnics de la UB, del Servei de Microanàlisi del CSIC de Barcelona i del Departament de Química que m'han ofert el suport humà i material necessari per a dur a terme la feina. Vull donar les gràcies al Dr. Michel Wong Chi Man, la Dra. Catherine Bied i el Dr. Xavier Cattoën de *l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie* de Montpellier (ENSCM) per la seva col·laboració i per la realització del BET dels materials híbrids orgànico-inorgànics. Gràcies també al Dr. Ramón Alibés per l'ajuda rebuda en la utilització del microones.

No puc oblidar tampoc el meu agraïment envers als companys i companyes de laboratori, tant als actuals com als que ja no hi són, per estar sempre disposats a donar-me un cop de mà. Amb vosaltres he compartit molts bons moments treballant. Gràcies per l'estoneta del cafè, els sopars, congressos, rialles, festes, els divendres a la vila, els *singstar*, les calçotades,... Gràcies pel suport i l'amistat durant tot aquest temps. S'acaba una etapa que ha estat molt important i positiva per mi, i trobaré moltes coses a faltar.

A les meves amigues María i Marta per ser-hi sempre a prop quan he necessitat compartir inquietuds, evadir-me i respirar per agafar forces i tornar a la feina. Moltes gràcies a en Marc, per escoltar-me i perquè tenint-te al costat tot és més fàcil.

Gràcies als meus pares, a la meva germana i al Jordi, per recolzar-me en tot moment. A la meva neboda Lucía, per la il·lusió i felicitat que em contagia cada dia.

ABREVIATURES

δ (a RMN):	desplaçament químic.
ν (a IR):	frequència.
AcOEt	acetat d'etil.
AcOH:	àcid acètic.
ADMET:	<i>Acyclic Diene Metathesis.</i>
AE:	Anàlisi Elemental.
anh.:	anhidre.
aq.:	aquós.
ATR:	<i>Attenuated Total Reflectance.</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller.
BOC:	<i>tert</i> -butoxicarbonil.
Bu:	butil.
cat.:	catalitzador.
CG:	Cromatografia de Gasos.
CITMS:	trimetilclorosilà.
CM:	<i>Cross-Metathesis.</i>
CMICl:	<i>1-cetyl-3-methylimidazolium chloride.</i>
COSY:	<i>correlated spectroscopy.</i>
CP-MAS:	<i>Cross-Polarised Magic-Angle-Spinning.</i>
Cy:	ciclohexil.
d (a RMN):	doblet.
dd (a RMN):	doble doblet.
ddt (a RMN):	doble doble triplet.
DIPEA:	diisopropiletilamina.
DMF:	dimetilformamida.
DMSO:	dimetilsulfòxid.
dq (a RMN):	doble quadruplet.
dt (a RMN):	doble triplet.
ED:	<i>Electron Diffraction.</i>
EM:	espectre de masses.
EM-ESI:	espectre de masses- ionització per <i>electrospray.</i>
equiv.:	equivalent.
fcc:	<i>face-centered cube.</i>
h:	hores.
HMBC:	<i>Heteronuclear Multiple Bond Connectivity.</i>

HMPA:	hexametilfosforamida.
HR-TEM:	<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy.</i>
HSQC:	<i>Heteronuclear Single Quantum Correlation.</i>
ICP:	<i>Inductively Coupled Plasma.</i>
IMES:	<i>imidazole mesitil.</i>
‘Pr:	isopropil.
IR:	espectroscopia d’infraroig.
IUPAC:	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry.</i>
J (a RMN):	constant d’acoblament.
KHMDS:	bis(trimetilsilil)amidur de potassi.
LiHMDS:	bis(trimetilsilil)amidur de liti.
lit.:	literatura.
M:	molar.
m (a RMN):	multiplet.
Me:	metil.
Mes:	mesitil.
Ms:	mesil.
NHC:	carbens <i>N</i> -heterocíclics.
NOESY:	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy.</i>
p.f.:	punt de fusió.
Ph:	fenil.
Piv:	pivaloïl.
PMO:	<i>Periodic Mesoporous Organosilicas.</i>
q (a RMN):	quadruplet.
qt (a RMN):	quadruple triplet.
quint (a RMN):	quintuplet.
RCM:	<i>Ring-Closing Metathesis.</i>
Rdt.:	rendiment.
RMN:	Ressonància Magnètica Nuclear
ROM:	<i>Ring-Opening Metathesis.</i>
ROMP:	<i>Ring-Opening Metathesis Polymerization.</i>
s (a RMN):	singlet.
S _{BET} :	superfície específica determinada pel mètode BET.
SEM:	<i>Scanning Electron Microscopy.</i>
sept (a RMN):	septuplet.
sext (a RMN):	sextuplet.

SIMes:	<i>saturated imidazole mesitil.</i>
t (a RMN):	triplet.
t.a.:	temperatura ambient.
TBOS:	tetrabutoxisilà.
^t Bu:	<i>tert</i> -butil.
td (a RMN):	triple doblet.
TEM:	<i>Transmission Electron Microscopy.</i>
TEOS:	tetraetoxisilà.
TFA:	àcid trifluoroacètic.
TMOS:	tetrametoxisilà.
THF:	tetrahidrofurà.
TON:	<i>Turn Over Number.</i>
TOF:	<i>Turn Over Frequency.</i>
TPOS:	tetrapropoxisilà.
XRD:	<i>X-Ray Diffraction.</i>

CAPÍTOL 1

Introducció als materials híbrids orgànico-inorgànics

CAPÍTOL 1. INTRODUCCIÓ ALS MATERIALS HÍBRIDS ORGÀNICO-INORGÀNICS

1. Introducció

Les reaccions de metàtesi¹ catalitzades per espècies alquilidèniques de ruteni i les reaccions de formació d'enllaços C-C² catalitzades per espècies de pal·ladi constitueixen una poderosa eina àmpliament utilitzada pels químics orgànics per a la síntesi d'una gran diversitat de productes.³ Un dels principals reptes que es plantegen avui en dia pel que fa als catalitzadors de Ru i Pd són la seva recuperació i reutilització, donat l'elevat preu dels complexos comercials de ruteni i dels compostos de pal·ladi. La immobilització del catalitzador en un suport sòlid inorgànic mitjançant la metodologia sol-gel, és a dir, la formació de materials híbrids orgànico-inorgànics, en permet el reciclatge d'aquest. La present tesi doctoral versa sobre l'obtenció i assaig de catalitzadors reciclables de ruteni i pal·ladi per a reaccions de metàtesi i d'acoblament, basats en materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de sílice.

El present treball s'estructura en tres capítols. En el primer es fa una introducció general als materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de sílice, on es parla de la seva preparació i caracterització. Els altres dos capítols descriuen els resultats de la tesi doctoral. El segon capítol consta de dues parts. En la primera d'elles es descriu els estudis realitzats amb la finalitat d'obtenir autoorganització en materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de lligands de Hoveyda, en absència de tensioactius. Amb aquests materials preteníem obtenir complexos de Grubbs-Hoveyda

¹.- *Handbook of Metathesis*, Grubbs, R. H. Ed., vol. 1-3, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

².- a) *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*; Vol 1 and 2; Ed. by Negishi, E.; Wiley-Interscience. New York, **2002**. b) Tsuji, J.; *Palladium Reagents and Catalysts; New Perspectives for the 21st Century*. John Wiley & Sons, Ltd. **2004**.

³.- Per aplicacions de catalitzadors de Pd en processos industrials (C-C i C-heteroàtom), veure: a) Blaser, H.-U.; Indolese, A.; Naud, F.; Nettekoven, U.; Schnyder, A. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1583. b) Schlummer, B.; Scholz, U. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1599. Per aplicacions de reaccions d'acoblament catalitzades per Pd en síntesi total: c) Nicolaou, K.C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442. Per aplicacions de la reacció de metàtesi en la síntesi de diversos tipus de compostos orgànics, vegeu els següents articles de revisió: d) Van Otterlo, W. A. L.; de Koning, C.B. *Chem Rev.* **2009**, *109*, 3743. e) Donohoe, T. J.; Fishlock, L. P.; Procopiou, P. A. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5716. f) Madsen, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *399*, 415. g) Kotha, S.; Lahiri, K. *Synlett* **2007**, 2767. h) Villar, H.; Frings, M.; Bolm, C. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 55. i) Gradillas, A.; Pérez-Castells, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6086. j) McReynolds, M. D.; Dougherty, J. M.; Hanson, P. R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2239. k) Deiters, A.; Martin, S. F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2199. l) Felpin, F.-X.; Lebreton, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3693.

immobilitzats de tipus *boomerang* com a catalitzadors per a reaccions de metàtesi, per tal d'assajar l'efecte de la organització dels materials en l'activitat catalítica dels corresponents complexos alquilidènics de ruteni. En la segona part del capítol 2, es descriu la preparació i l'assaig de catalitzadors de metàtesi recuperables de tipus *boomerang* per formació de materials híbrids orgànico-inorgànics, a partir de complexos de Grubbs-Hoveyda de segona generació amb lligands quelatants de Hoveyda monosililats. En el capítol 3 es descriu la preparació i l'assaig de catalitzadors de pal·ladi reciclables per formació de materials híbrids orgànico-inorgànics. Així doncs, els materials híbrids orgànico-inorgànics constitueixen el nexe comú dels capítols segon i tercer, ja que permeten el reciclatge del catalitzador i, per tant, es tractaran a continuació, junt amb la caracterització d'aquests.

2. Materials híbrids orgànico-inorgànics

El més habitual a la bibliografia és trobar catalitzadors ancorats a polímers orgànics.⁴ Però els polímers inorgànics, com els basats en gels de sílice, presenten àrees superficials més grans que els orgànics, permetent així augmentar la incorporació de la funcionalitat orgànica. A més, els materials que es formen amb catalitzadors units covalentment als polímers inorgànics tenen una estabilitat tèrmica, mecànica i química més gran.

Un dels tipus de sòlids inorgànics més importants són els gels de sílice, formats per una estructura polimèrica d'òxid de silici. Aquests es preparen pel procés sol-gel,⁵ amb el qual es poden obtenir materials purs i homogenis de forma reproducible.

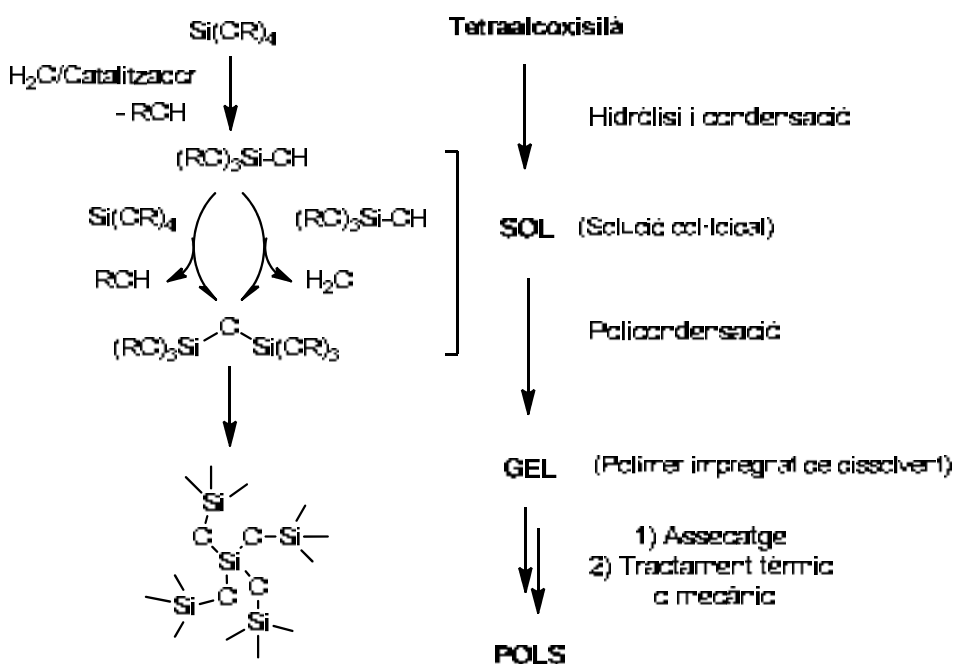
Hi ha dues variants del procés sol-gel, depenent de la naturalesa del precursor emprat, segons si es parteix de precursors inorgànics (com clorurs, nitrats, sulfurs) o precursors de tipus alcòxid. La ruta que implica l'ús d'alcòxids és la més versàtil i el silici és encara l'element més investigat en la metodologia sol-gel.

En aquest cas, en la metodologia sol-gel (Esquema 1) es parteix, generalment, de precursors de tipus alcoxisilà, com tetraetoxisilà (TEOS) o tetrametoxisilà (TMOS), que s'hidrolitzen amb aigua en presència d'un catalitzador àcid, bàsic o nucleòfil (F⁻),

⁴.- a) De Miguel, Y.; Brulé, E.; Margue, R. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **2001**, 3085. b) Clapham, B.; Reger, T. S.; Janda, K. J. *Tetrahedron* **2001**, 57, 4637. c) McNamara, C. A.; Dixon, M. J.; Bradley, M. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3275. d) Leadbeater, N. L.; Marco, M. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3217.

⁵.- Vegeu per exemple: a) Brinker, C.J.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: Boston; MA; **1990**, b) Corriu, R.J.P.; Leclercq, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1420.

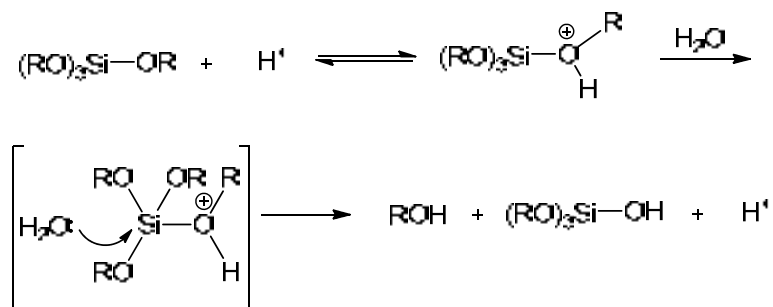
en un dissolvent adient (etanol, THF, DMF,...), conduint a espècies de tipus silanol. La solució col·loïdal que s'obté s'anomena *sol*. El *sol* es deixa evolucionar per tal que es pugui donar la reticulació per condensació entre silanols o entre aquests i els alcoxisilans, formant ponts siloxà i alliberant molècules d'aigua o d'alcohol. S'obté així el *gel*, que és el polímer impregnat de dissolvent. Aquest s'asseca i s'obté el *xerogel*. Després d'un tractament tèrmic o mecànic es pot obtenir un material en forma de pols.



Esquema 1. Procés sol-gel

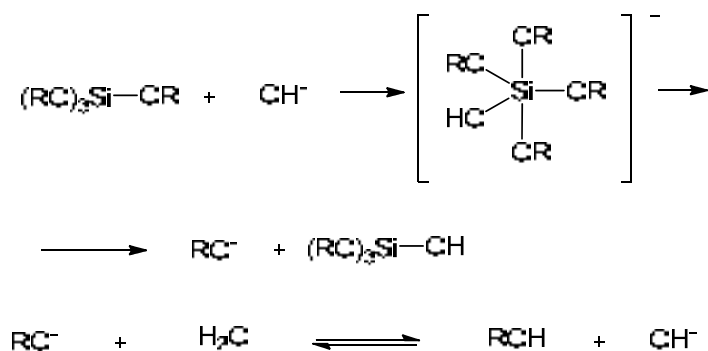
Quan en el procés sol-gel es parteix de precursors de tipus alcoxisilà es coneix el mecanisme del primer pas del procés. Aquest implica l'atac nucleofílic de l'aigua a l'àtom de silici. El mecanisme detallat depèn del catalitzador emprat. Hi ha tres tipus de catàlisi:^{5b} àcida, bàsica (OH^-) i nucleòfila (F^- , *N*-metilimidazole, HMPA).

- a) *Catàlisi àcida*: el primer pas consisteix en la protonació reversible d'un grup alcoxi del tetraalcoxisilà, augmentant així el seu caràcter de grup sortint. La substitució nucleofílica per l'aigua (o per silanol) té lloc mitjançant un intermedi pentacoordinat (Esquema 2).



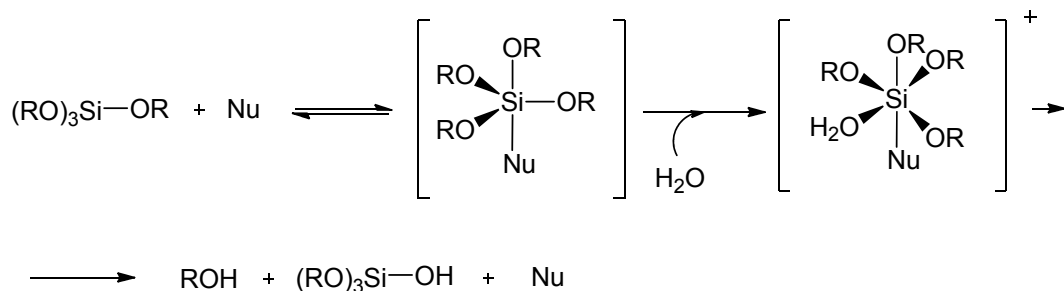
Esquema 2. Catàlisi àcida en la hidròlisi d'un tetraalcoxisilà

- b) *Catàlisi bàsica*: l'anió hidròxid reacciona amb el tetraalcoxisilà per substitució nucleòfila a través de la formació d'un intermedi pentacoordinat i, a continuació s'elimina el grup alcòxid RO^- (Esquema 3). El mecanisme ha estat qüestionat, atès que moltes bases també poden actuar com a catalitzadors nucleofílics.



Esquema 3. Catàlisi bàsica en la hidròlisi d'un tetraalcoxisilà

- c) *Catàlisi nucleòfila*: el nucleòfil coordina el tetraalcoxisilà donant lloc a un intermedi pentacoordinat, el qual esdevé més reactiu envers la substitució nucleòfila (per H_2O o silanol) que el tetracoordinat. L'aigua coordina a aquest intermedi formant un intermedi o estat de transició hexacoordinat que dona lloc a la formació de l'alcohol, el silanol i la regeneració del catalitzador. L'anió OH^- també pot actuar com a catalitzador nucleofílic (Esquema 4).



Nu = nucleòfil

Esquema 4. Catàlisi nucleòfila en la hidròlisi d'un tetraalcoxisilà

L'àrea superficial del material depèn de les condicions experimentals utilitzades en el procés sol-gel i qualsevol petit canvi (temperatura, dissolvent, concentració, naturalesa del catalitzador) pot modificar dràsticament les propietats del sòlid obtingut.

La modificació del gel de sílice per tal d'introduir grups funcionals orgànics dóna lloc als anomenats materials híbrids orgànico-inorgànics,⁶ els quals han esdevingut un camp d'interès molt ampli i que es troba en continu creixement. La formació de materials híbrids orgànico-inorgànics suposa una de les estratègies més importants per tal d'immobilitzar el catalitzador en un suport sòlid inorgànic,⁷ fet que possibilita la seva recuperació per simple filtració i posterior reutilització. Aquests materials presenten alhora les propietats d'un polímer inorgànic (ens centrarem només en gels de sílice), com són una gran estabilitat química, tèrmica i mecànica, i les pròpies del precursor orgànic triat.

Aquests materials híbrids es poden dividir en dues grans famílies^{6a} depenent de la naturalesa de la interacció entre el component orgànic i l'inorgànic:

- *Tipus I*: En els materials híbrids orgànico-inorgànics de tipus I les molècules orgàniques no estan unides covalentment a la matriu inorgànica, sinó que queden atrapades dins del sòlid unides per interaccions febles (Figura 1). El

⁶.- Per a la preparació, propietats i caracterització de materials híbrids orgànico-inorgànics basats en sílice, veure, per exemple: a) Sanchez, C.; Ribot, F. *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1007. b) Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409. c) Loy, D. A.; Shea, K. J. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431. d) Corriu, E. J. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1109. e) Corriu, R. J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1376. f) Stein, A.; Melde, B. J.; Schroden, R. C. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1403. g) Loy, D. A.; Shea, K. J. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3306. h) Stein, A. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 763. i) Corriu, R.; Mehdi, A.; Reyé, C. *J. Organometallic Chem.* **2004**, *689*, 4437. j) Kickelbick, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3102. k) Corriu, R.; Mehdi, A.; Reyé, C. *J. Organometallic Chem.* **2004**, *689*, 4437. l) Corriu, R. J.P.; Mehdi, A.; Reyé, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4285. ll) Hoffmann, F.; Cornelius, M. Morell, J.; Fröba, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216. m) Goettmann, F.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 24. n) Bonhomme, C.; Coelho, C.; Baccile, N.; Gervais, C.; Azaïs, T.; Babonneau, F. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 738. o) Marx, S.; Avnir, D. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 768.

⁷.- Per a la immobilització de lligands i complexos metàl·lics en un suport inorgànic: a) Moreau, J. J. E.; Wong Chi Man, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 1073. b) Ying, J.Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56. c) Lindner, E.; Schneller, T.; Auer, F.; Mayer, H. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2154. d) Lu, Z.; Lindner, E.; Mayer, H. A. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3543. e) De Vos, D. E.; Dams, M.; Sels, B. F.; Jacobs, P. A. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3615. f) Wight, A. P.; Davis, M. E. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589. g) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216. h) Corma, A.; Garcia, H. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1391. i) Polshettiwar, V.; Molnár, A. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6949. j) Li, C.; Zhang, H.; Jiang, D.; Yang, Q. *Chem. Commun.* **2007**, 547. k) Yin, L.; Liebscher, J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133.

sistema es pot separar en dues fases mitjançant tècniques de separació clàssiques, com per exemple, rentant amb un dissolvent orgànic.

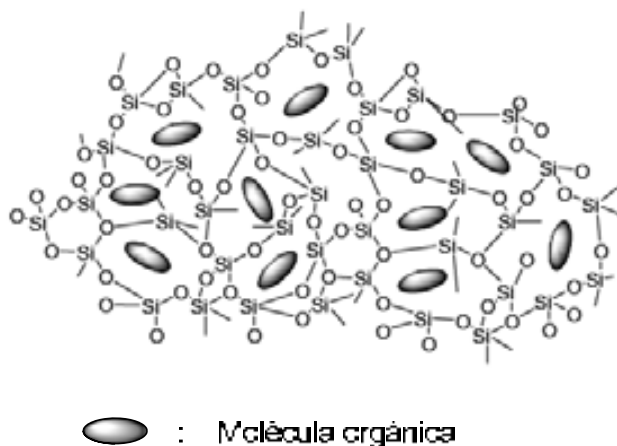
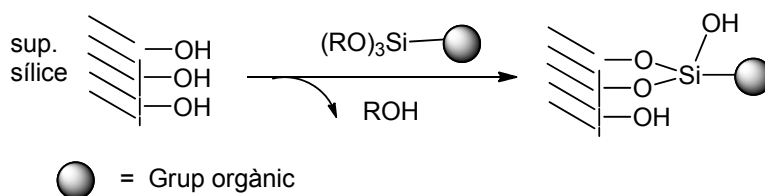


Figura 1. Molècules orgàniques no unides per enllaços covalents a la matriu inorgànica

- *Tipus II:* Són aquells materials formats per una única fase en la que la part orgànica està unida covalentment a la part inorgànica. La part orgànica i inorgànica no es poden separar per tècniques analítiques, perquè estan unides per enllaços covalents.

A més, la variació de la funcionalització orgànica permet variar les propietats químiques dels materials. La funcionalització del gel de sílice es pot fer de dues maneres. En primer lloc, es pot dur a terme per ancoratge, mitjançant la unió covalent del component orgànic, convenientment funcionalitzat amb grups trialcoxisilil, a la superfície o a l'interior del sòlid, a través dels grups silanol (Esquema 5). També es possible la modificació del gel de sílice amb determinats grups funcionals als quals el component orgànic pugui enllaçar-se covalentment.



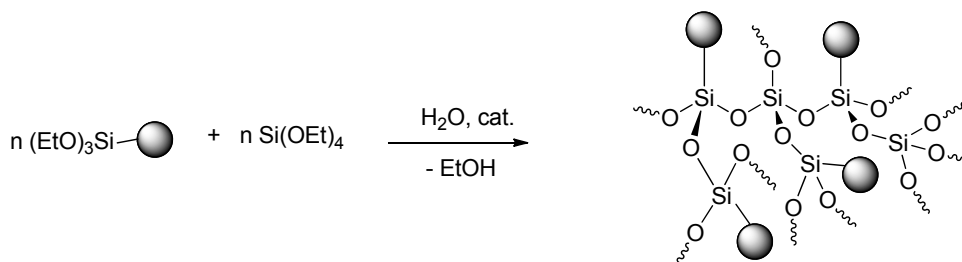
Esquema 5. Funcionalització d'un gel de sílice per ancoratge

Alternativament, els grups funcionals es poden incorporar a la matriu inorgànica directament durant la síntesi del material pel procés sol-gel. Així doncs, emprant la metodologia sol-gel es poden obtenir materials híbrids, utilitzant com a compostos de partida una mescla d'un trialcoxisilà amb un radical R orgànic i un tetraalcoxisilà

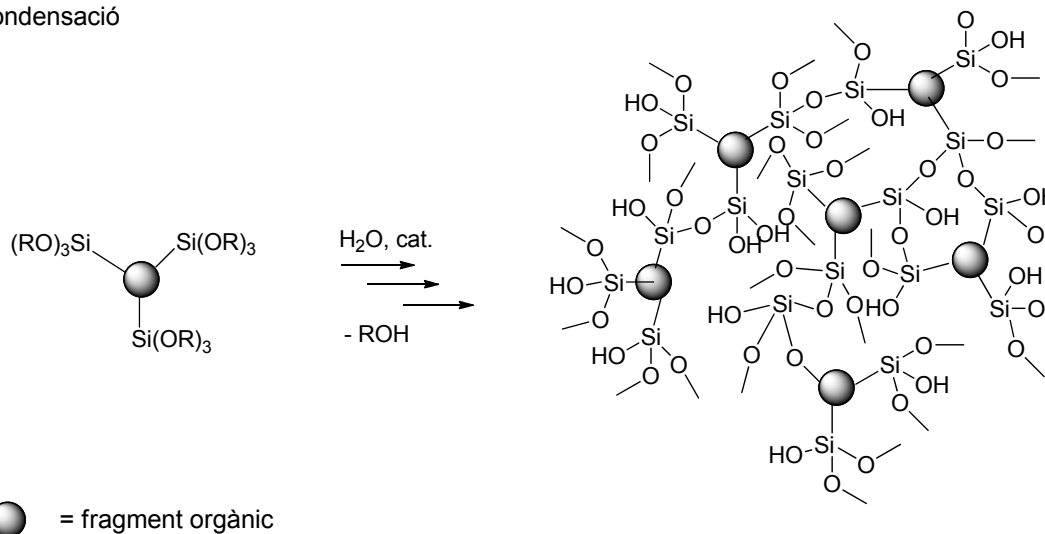
(Esquema 6, cogelificació), de manera que després de la hidròlisi i policondensació s'obtindrà un sòlid on hi haurà grups orgànics dispersos dins la matriu sililada.^{6b} El fet que la velocitat d'hidròlisi dels organotriacoxisilans i dels tetraalcoxisilans sigui diferent i que hi puguin haver interaccions entre els grups R fa que els materials obtinguts no siguin gaire homogenis.

També es pot partir d'un compost orgànic amb dues o més funcions trialcoxisilil, sent llavors innecessària l'addició de TEOS o TMOS (Esquema 6, policondensació) i obtenint uns sòlids molt més homogenis.⁸

Cogelificació



Policondensació



Esquema 6. Cogelificació i policondensació

El principal inconvenient dels materials preparats pel procés sol-gel és que, tot i ser en general homogenis, no se'n pot controlar ni la porositat ni l'àrea superficial del material resultant, donant lloc a materials amorfs amb una distribució de mida de porus

⁸.- a) Loy, D. A.; Shea, K. J. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1431. b) Corriu, E. J. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1109. c) Corriu, R. J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1376. d) Loy, D. A.; Shea, K. J. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3306.

molt àmplia. Segons la mida dels porus, els materials es poden classificar en microporosos (<20 Å), mesoporosos (20-500 Å), o macroporosos (>500 Å).

En els últims 15 anys, s'han utilitzat tensioactius com a agents estructurants per tal de superar aquests problemes,⁹ obtenint així, un major control sobre la porositat, i materials amb una distribució del diàmetre de porus estreta, amb una superfície específica més elevada i estructures més ordenades. Aquest mètode, desenvolupat a partir de l'any 1992 a la *Mobil Corporation* consisteix en realitzar el procés sol-gel en presència d'un tensioactiu (principalment de tipus catiònic o neutre), que actua com a motlle al voltant del qual té lloc la polimerització. Al final s'elimina el tensioactiu per calcinació, obtenint així un material amb una elevada superfície específica (>500 m²/g), un distribució regular dels porus i un diàmetre d'aquests de 15 a 100 Å (mesoporós).

Així doncs, tal com es detallarà més endavant, hi ha diverses aproximacions per a l'obtenció d'híbrids orgànico-inorgànics mesoestructurats: la funcionalització de síliques mesoestructurades ja formades mitjançant l'ancoratge de la molècula orgànica desitjada o la síntesi directa, que consisteix en la cogelificació de l'organotrialkoxisilà amb TEOS o TMOS en presència d'un tensioactiu com a agent estructurant.

Els tensioactius són compostos orgànics formats per una cadena hidrocarbonada hidròfoba i un cap polar hidròfil. En medi aquós s'organitzen formant micel·les esfèriques, quedant la part polar a l'exterior, en contacte amb el medi aquós, i la cua hidròfoba a l'interior.

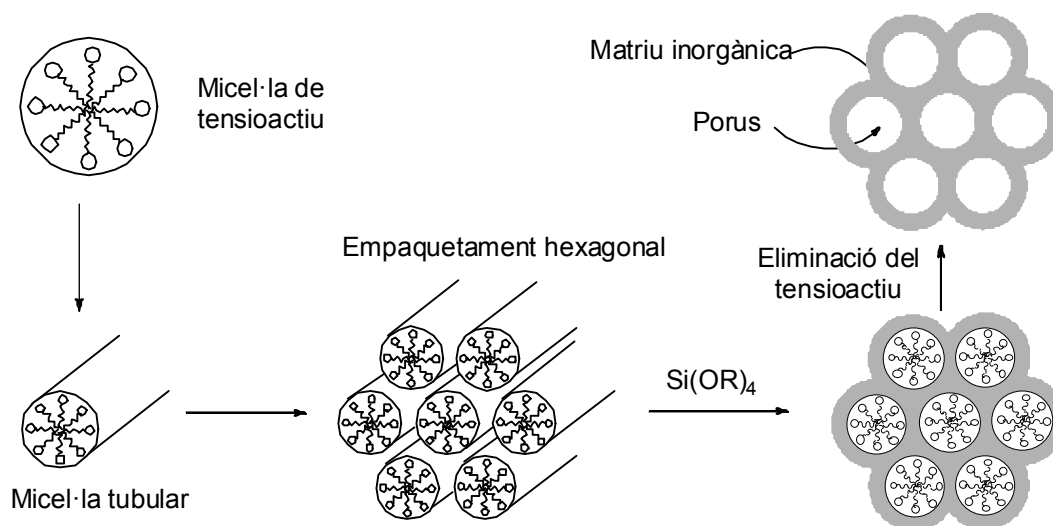
Segons la concentració, les micel·les poden interaccionar entre elles i formar-ne de tubulars, les quals es poden empaquetar donant lloc a estructures tridimensionals (hexagonal, cúbica, laminar...).

Les reaccions d'hidròlisi i policondensació es produeixen a la superfície de les micel·les. El catalitzador que se sol utilitzar depèn de quin sigui el tensioactiu (T), ja que les interaccions entre el tensioactiu i les espècies de silici són de tipus electrostàtic. Si es fa servir medi bàsic, s'utilitzen tensioactius catiònics, com sals d'amoni quaternàries (T⁺I⁻, T= tensioactiu, I = espècies inorgàniques derivades del substrat de silici). Si el material es prepara en condicions àcides es poden usar tensioactius aniònics, com sulfonats o fosfats (T⁻I⁺). Sinó, cal utilitzar un contraió (X⁻ o

⁹- a) Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S. *Nature* **1992**, 359, 710, b) Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.-W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.

M^+) que permeti la interacció del tensioactiu amb l'espècie derivada del substrat (T^+X^- o $T^+M^+I^-$). En medi neutre es poden utilitzar diversos tipus de tensioactius, com amines primàries de cadena alquíllica llarga o òxids d'alquilpolietilè. En el cas de les amines, elles mateixes actuen de catalitzador, i la interacció amb el substrat és per enllaç d'hidrogen (T^0I^0).

Aquestes interaccions són les responsables de que la polimerització es produeixi a la superfície de les micel·les. Un cop eliminat el tensioactiu queda una estructura que conté porus allà on estaven aquestes (Esquema 7). A més, paràmetres com la porositat i la superfície específica es poden controlar variant la llargada de la cadena hidrocarbonada del tensioactiu i la seva concentració.¹⁰ L'agent estructurant es pot eliminar posteriorment per calcinació o per extracció amb un dissolvent.



Esquema 7. Formació d'un material mesoporós ordenat hexagonalment

Per a l'obtenció de materials híbrids orgànico-inorgànics mesoestructurats hi ha tres aproximacions (Esquema 8):

- a) La funcionalització de síliques mesoestructurades ja formades mitjançant l'ancoratge de la molècula orgànica desitjada (*Grafting*).
- b) La síntesi directa, a partir de la co-gelificació d'un tetraalcoxisilà i un trialcoxisilà amb un radical orgànic, en presència d'un tensioactiu (*Co-Condensation*).

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

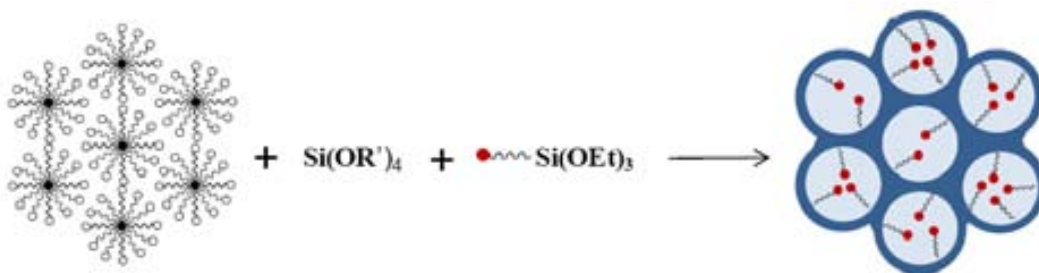
- c) La síntesi directa a partir d'un monòmer amb dues o més funcions trialcoxisilil (amb o sense co-condensació amb tetraalcoxisilà) també en presència d'un tensioactiu, obtenint les anomenades *periodic mesoporous organosilicas* (PMO).¹¹

El fet que aquests materials estiguin organitzats fa que la funcionalitat orgànica sigui més accessible.

- a) Ancoratge a materials mesoestructurats



- b) Síntesi directa a partir d'un monòmer monosililat



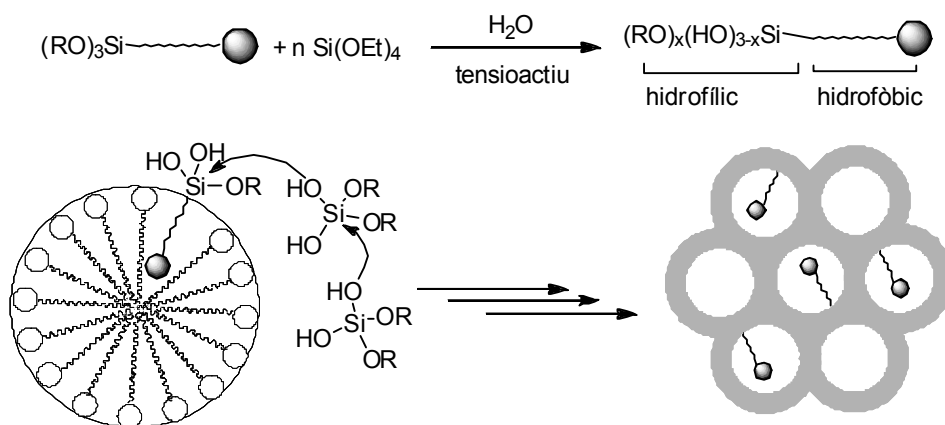
- c) Síntesi directa a partir d'un monòmer bisililat



Esquema 8. Preparació de materials híbrids orgànico-inorgànics mesoestructurats

¹¹- a) Inagaki, S.; Guan, S.; Fukusima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611, b) Melde, B. J., Holland, B. T.; Blandford, C. F.; Stein, A. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302, c) Lu, Y.; Fan, H.; Doke, N.; Loy, D. A.; Assink, R. A.; LaVan, D. A.; Brinker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5258, d) Asefa, T.; Ozin, G. A.; Grondy, H.; Kruk, M.; Jaroniec, M. *Studies in Surface Science and Catalysis* **2002**, *141*, 1. e) Sayari, A.; Hamoudi, S. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3151, f) Wang, W.; Zhou, W.; Sayari, A. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4886, g) Hunks, W. J.; Ozin, G. A. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3716, h) Hatton, B.; Landskron, K.; Whitnall, W.; Perovic, D.; Ozin, G.A. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 305. i) Kapoor, M. P.; Inagaki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 1463. j) Tani, T.; Mizoshira, N.; Inagaki, S. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4451. k) Mohanty, P.; Landskron, K. *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, *4*, 1524. l) Yuan, P.; Zhao, L.; Liu, N. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11319. ll) Yang, Q.; Liu, J.; Zhang, L. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1945.

Quan s'utilitzen trialcóxilisans amb un radical orgànic aquests s'orienten en el medi de reacció de manera que la part orgànica (hidròfoba) es troba a l'interior de la micel·la i el cap sililat a la superfície, que és on es produeix la polimerització (Esquema 9). En aquest cas l'eliminació del tensioactiu s'ha de fer per extracció ja que la calcinació faria malbé la part orgànica. Els materials mesoporosos obtinguts tenen la part orgànica a l'interior dels seus porus.¹²



Esquema 9. Co-gelificació entre un trialcóxilisilà i un tetraalcóxilisilà en presència d'un tensioactiu

Pel que fa a les *periodic mesoporous organosilicas* (PMO),¹¹ aquests materials contenen els grups orgànics formant ponts integrats a la matriu inorgànica mesoestructurada. D'aquesta manera, la part orgànica es troba dispersa de manera homogènea i els grups orgànics incorporats a les parets dels canals no bloquegen els porus. A més, canviant el precursor orgànic es poden canviar les propietats químiques i físiques del material.

Cal destacar que les propietats del materials preparats per síntesi directa i les dels obtinguts per funcionalització difereixen considerablement. El procés d'ancoratge no permet el control de la concentració dels grups orgànics incorporats ni la seva distribució i presència a la superfície o a l'interior dels porus. A més, la part orgànica no forma part de la matriu.

¹²- a) Price, P.M.; Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 101, b) Corriu, R.J.P.; Embert, F.; Guari, Y.; Mehdi, A.; Reye, C.; *Chem. Comm.* **2001**, 1116, c) Wight, A.P.; Davis, M.E.; *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3589.

A part de les propietats en catàlisi, que han sigut relativament poc explotades, els materials híbrids orgànico-inorgànics han suscitat un gran interès en altres camps (aplicacions òptiques, electroquímiques, sensors,...).¹³

3. Caracterització dels materials híbrids orgànico-inorgànics

Com ja s'ha comentat, les característiques dels materials obtinguts mitjançant la metodologia sol-gel depenen molt de les condicions experimentals utilitzades. Així, el temps de gelificació, la superfície específica, la porositat estan altament influenciades pels paràmetres emprats durant la polimerització, tals com la concentració de reactius i catalitzador, el dissolvent, temperatura, etc...

Per tant, un cop sintetitzats els materials cal caracteritzar-los químicament, per saber la quantitat de matèria orgànica present als gels de sílice, i físicament, ja que paràmetres com la superfície específica, la mida i distribució dels porus i la organització general del material influeixen en la seva capacitat catalítica, pel que fa a la difusió dels reactius i productes i a la accessibilitat del centre actiu del catalitzador.

S'utilitzen diferents mètodes per a la caracterització completa dels materials híbrids:

- *Anàlisi elemental:*

Per tal de conèixer la composició química dels materials es determina la quantitat de carboni, nitrogen i hidrogen per anàlisi elemental. També s'analitza el contingut de Si i metalls, com el pal·ladi o ruteni per anàlisi elemental per ICP (*Inductively Coupled Plasma*). Els valors trobats poden diferir dels valors calculats. De fet, normalment la quantitat de part orgànica incorporada és menor de la que s'espera, ja que la velocitat d'hidròlisi i condensació dels monòmers i del tetraalcoxisilà és diferent. També pot variar segons si la condensació ha estat completa o bé han quedat grups alcoxi sense hidrolitzar o grups OH sense condensar. La velocitat d'hidròlisi i condensació d'un tetraalcoxisilà és més gran que la d'un trialcoxisilà. Per exemple, per un tetraalcoxisilà la velocitat disminueix en aquest ordre: tetrametoxisilà (TMOS) > tetraetoxisilà (TEOS) > tetrapropoxisilà (TPOS) > tetrabutoxisilà (TBOS).

¹³- a) Walcarius, A. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3351. b) Schottner, G. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3422. c) Sánchez, C.; Lebeau, B.; Chaput, F.; Boilot, J.-P. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1969. d) Ruiz-Hitzky, E. *The Chemical Record* **2003**, *3*, 88. e) Corriu, R.; Mehdi, A.; Reyé, C. *J. Organometallic Chem.* **2004**, *689*, 4437. f) Sánchez, C.; Julián, B.; Belleville, P.; Popall, M. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559. g) Hartmann, M. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4577. h) Avnir, D.; Coradin, T.; Lev, O.; Livage, J. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1013.

- *Espectroscòpia d'infraroig:*

S'enregistra l'espectre d'infraroig que permet reconèixer diferents grups funcionals (com carbonils, nitrils, isonitrils, tiocarbonils, sulfonils, halurs) presents al material, sempre que la dilució de la part orgànica al material ho permeti. Si el material no presenta una elevada concentració de grups orgànics únicament apareixen a l'espectre els enllaços Si-O i l'aigua adsorbida a la superfície del material.

- *Ressonància magnètica nuclear en estat sòlid:*

La ressonància magnètica nuclear de carboni en estat sòlid (^{13}C NMR CP-MAS, *Nuclear Magnetic Resonance Cross Polarised-Magic Angle Spinning*) ens permet comprovar que la funcionalització orgànica és troba realment present al material. Aquests espectres s'enregistren quan la dilució de la part orgànica respecte la matriu inorgànica no és molt gran, per exemple 1 mol de molècula orgànica per 10 mols de SiO_2 , ja que per dilucions superiors el temps d'acumulació necessari esdevé massa llarg i fa inviàble l'experiment. L'espectre enregistrat presenta senyals amples que permeten identificar de forma qualitativa les diferents parts de la molècula orgànica (com grups aromàtics, cadenes alquílques, etc...), però no permet reconèixer un únic senyal per cada carboni.

La ressonància magnètica nuclear de silici en estat sòlid (^{29}Si NMR CP-MAS) s'utilitza per conèixer el grau de condensació del material, el qual depèn molt de les condicions experimentals emprades. També s'utilitza per confirmar que s'ha mantingut l'enllaç covalent del silici amb la part orgànica.

El material obtingut conté diferents espècies de silici, les quals mostren diferents senyals amb desplaçaments químics diferents a l'espectre de ^{29}Si -RMN CP-MAS. Segons el diferent número de grups alcoxisilà que envolta a l'àtom de silici els diferents grups de senyals es clasifiquen en: silicis monofuncionals (M) que provenen de monoalcoxisilans, difuncionals (D) de dialcoxisilans, trifuncionals (T) de trialcoxisilans i els quadrifuncionals (Q) de tetraalcoxisilans. A més, s'utilitza un superíndex numèric per indicar el grau de condensació d'aquests grups, 0 si no hi ha hagut condensació, 1 si ha condensat un grup alcoxi-, 2 si n'han condensat dos, 3 si ho han fet tres i 4 si han condensat els quatre. Cadascun dels senyals té un desplaçament característic que ens permet diferenciar-los (Figura 2). Cal destacar que l'espectre de ^{29}Si -RMN CP-MAS pot presentar diferències depenent de la naturalesa del precursor orgànic emprat. El catalitzador també té una influència molt important, per exemple un petit canvi pel que fa al contrari del catalitzador nucleòfil mentre que la

resta de paràmetres es mantenen idèntics, pot donar lloc a diferències en l'espectre de ^{29}Si -RMN CP-MAS.

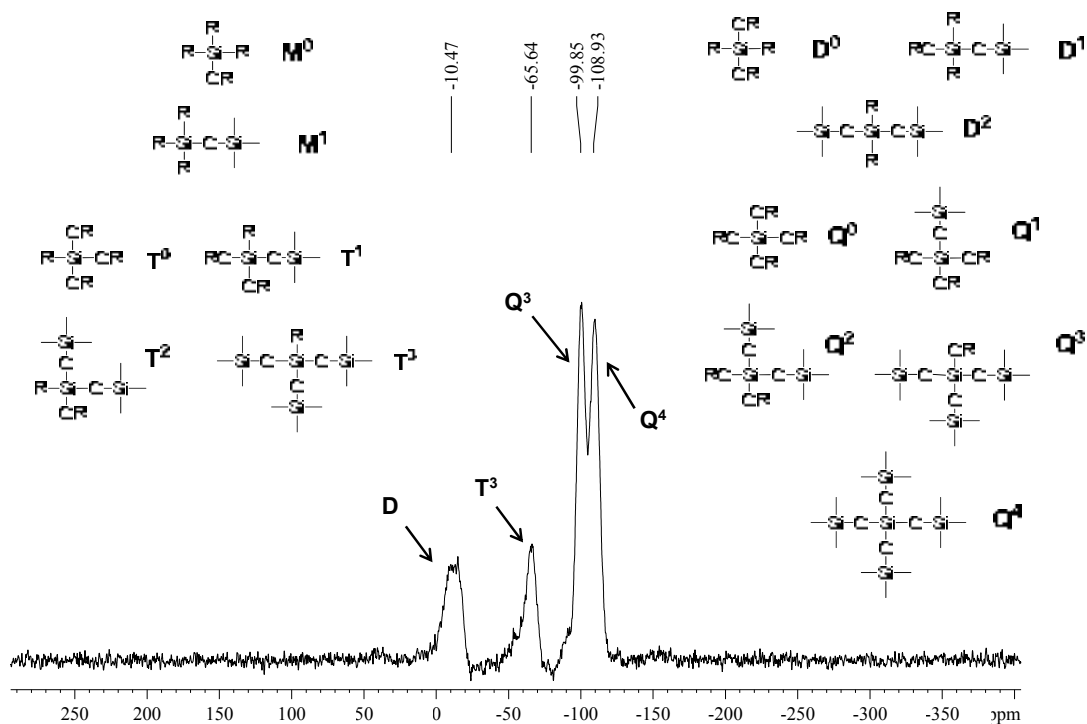


Figura 2. Tipus de Si segons la funcionalització i el grau de condensació. Exemple d'un espectre de ^{29}Si -RMN CP-MAS

- *Determinació de la superfície específica mitjançant el mètode BET:*

La tècnica BET (Brunauer-Emmett-Teller)¹⁴ ens dóna informació de la porositat dels materials, de la seva superfície específica i de la mida i distribució dels porus. En el mètode BET generalment es determina la quantitat de nitrogen gas adsorbit a 77 K en un interval de pressions relatives (p/p^0) entre 0 i 1 atmosfera. D'aquesta manera, variant la pressió relativa de 0 a 1 el gas és adsorbit i després es desorbeix un altre cop tornant la pressió cap a 0. En aquestes condicions es poden adsorbir consecutivament diferents capes moleculars sobre la superfície del sòlid. Per poder determinar l'àrea superficial cal identificar la quantitat adsorbida que correspon a una capa monomolecular.

La quantitat de gas adsorbit a una temperatura determinada i per un rang de pressions relatives es representa en un gràfic anomenat isoterma d'adsorció.¹⁵ L'any 1940 Brunauer, Deming, Deming i Teller establiren la classificació de les isoterms en

¹⁴- Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

¹⁵- Keller, J. U.; Staudt, R. *Gas adsorption equilibria. Experimental methods and adsorptive isotherms.* Springer, Boston, **2005**.

base a cinc tipus. Més tard, l'any 1985 la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) classificà les isoterms en sis tipus: les cinc isoterms BDDT ja establertes més una sisena que implicava diferents etapes o passos (Figura 3).

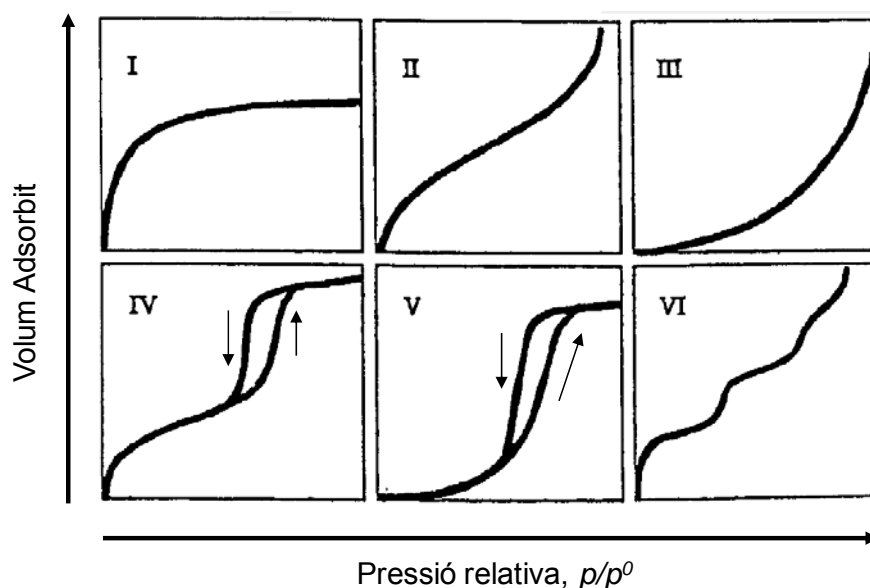


Figura 3. Isothermes d'adsorció de nitrogen per diferents tipus de materials

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

- *Tipus I:* són isoterms de tipus *Langmuir*, característiques de sòlids microporosos, on l'adsorció té lloc a pressions relatives baixes. Però el mètode BET no es pot emprar per mesurar la superfície específica de materials microporosos.
- *Tipus II:* descriuen l'adsorció a materials mesoporosos que presenten una adsorció en monocapes a pressions baixes i saturació de l'adsorció en multicapes a pressions elevades, però sense corbes d'histèresi. La interacció entre adsorbat-adsorbent és forta. També són característiques de sòlids macroporosos o no porosos.
- *Tipus III:* s'observa en sistemes on la interacció adsorbat-adsorbent és petita, per materials macroporosos.
- *Tipus IV:* representa una isoterma d'adsorció amb histèresi. Descriuen l'adsorció de sòlids mesoporosos especials, característica de materials mesoestructurats com els de tipus MCM-41. En aquest cas, hi ha un augment important de la quantitat de gas adsorbit a pressions relatives intermèdies i passa per mitjà d'un mecanisme d'emplenat en multicapes.

- *Tipus V*: es tracta d'una desviació de les corbes de tipus IV. L'adsorció-desorció té lloc a una pressió relativa $p/p^0 \approx 0.5$.
- *Tipus VI*: presenten una adsorció en multicapes esglaonada.

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

Els cicles d'histèresi estan associats amb la condensació capil·lar. Quan durant l'adsorció té lloc la condensació capil·lar apareixen cicles histèresi. Aquest fenomen té lloc quan, en primer lloc, el gas s'adsorbeix als porus. Després, quan s'ha subministrat una quantitat suficient de gas, aquest espontàniament condensa a estat líquid en l'interior dels porus.

Els cicles d'histèresi també han estat classificats per la IUPAC, i n'hi ha quatre tipus (Figura 4).

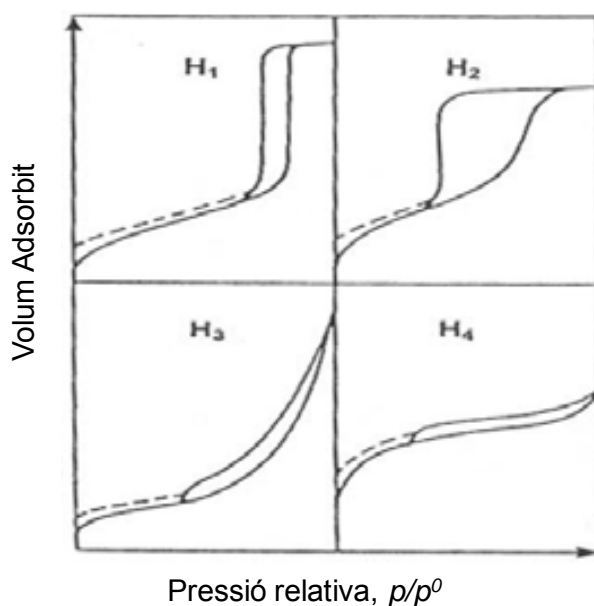


Figura 4. Representació esquemàtica de la classificació de cicles d'histèresi segons la IUPAC

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

- Tipus H1: Les branques d'adsorció i de desorció són pràcticament paral·leles. Típiques de materials mesoestructurats tals com SBA-15, MCM-41, MCM-48, etc.
- Tipus H2: Són característiques de materials amb un grau de desordre més gran. Generalment la branca de desorció té una pendent més pronunciada que la d'adsorció.

La forma de les corbes dóna informació sobre la mida dels porus (p/p_0 del punt d'histeresi), el seu volum (àrea formada per les corbes d'adsorció i desorció) i la distribució dels seus diàmetres (pendent de la zona d'histeresi).

- *Microscòpia electrònica:*

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

En el cas de la microscòpia electrònica de transmissió es pot observar directament la imatge formada pels electrons que travessen una fina capa del material. D'aquesta manera es poden veure els canals mesoporosos del sòlid, així com el tipus d'estructura que formen els porus, sempre i quan el material sigui organitzat. També es pot calcular el paràmetre de cel·la, que és la suma entre el diàmetre de porus i el gruix de la paret.

Es pot fer servir la microscòpia electrònica de rastreig per a conèixer l'aspecte superficial i la textura de la mostra, així com la forma i mida de les partícules que el formen. En aquest cas, no és necessari tenir mostres amb un gruix molt petit perquè el microscopi explora la superfície de la mostra, recoberta per una capa molt prima de metall, punt per punt. Els electrons del feix que recorre la mostra poden dispersar-se o provocar l'aparició d'electrons secundaris. Els electrons perduts i els secundaris són recollits i comptats per un dispositiu electrònic que genera un píxel. S'obtenen imatges tridimensionals realistes de la superfície de la mostra.

- *Difracció de raigs X de pols:*

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

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

on θ és l'angle entre el raig incident i el pla, d_{hkl} l'espaiat entre dos plans iguals consecutius, i λ la longitud d'ona del raig incident (Figura 5).

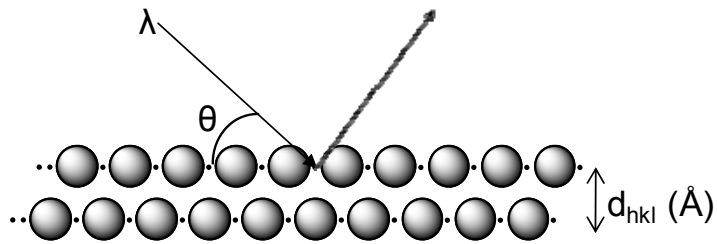
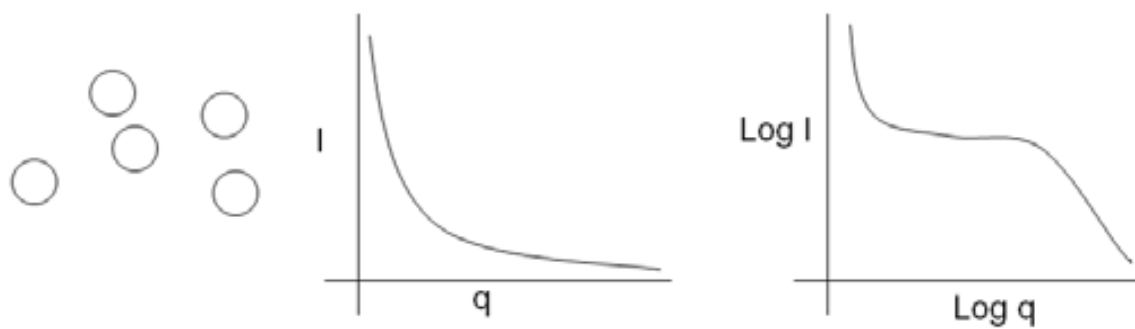


Figura 5. Representació de la llei de Bragg

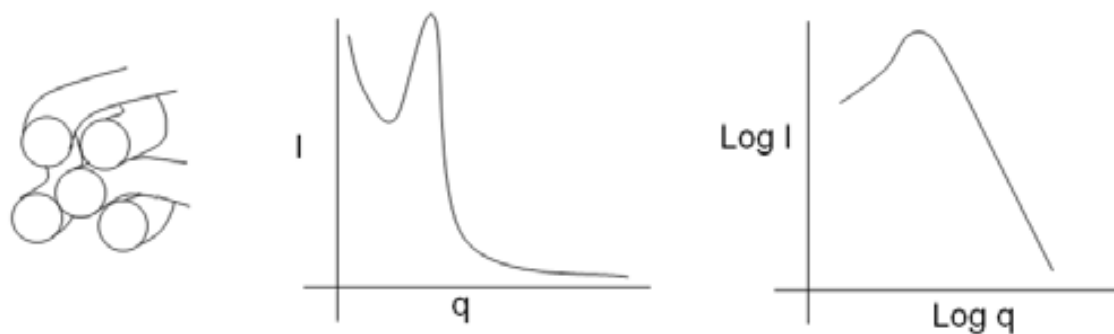
Així doncs, coneixent el raig incident i els angles als quals es dispersa aquest raig, que és el que es mesura, es poden determinar les distàncies entre els plans de la mostra. Si aquesta és ordenada es veuen pics ben definits i es pot conèixer el tipus d'estructura que presenta. Si el material és amorf no s'obtenen senyals clares.

Els gràfics de difracció de raigs X en pols s'acostumen a representar com la intensitat, en unitats arbitràries, en funció del paràmetre q , on $q = (4\pi\sin\theta)/\lambda$. A la figura 6 podem veure alguns exemples de difracció de raigs X en pols de materials que presenten diferents estructures.

Material amorf



Material tipus "worm-like"



Material d'estructura hexagonat (MCM-41)

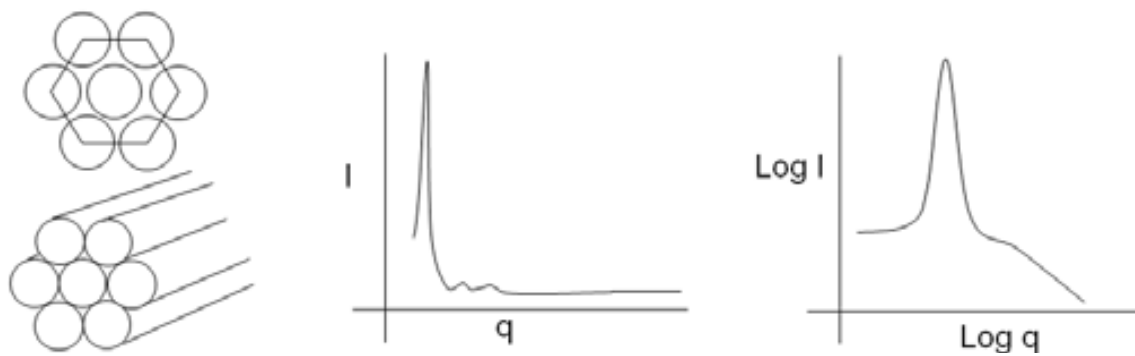


Figura 6. Exemples de difracció de raigs X en pols

CAPÍTOL 2

Catalitzadors reciclables de ruteni basats en materials híbrids orgànico-inorgànics. Aplicacions en reaccions de metàtesi

1. INTRODUCCIÓ

1.1. Autoestructuració en materials híbrids

Els materials híbrids orgànico-inorgànics basats en sílice, com tots els materials preparats mitjançant el procés sol-gel, són materials amorfs. Un dels reptes en la preparació de materials híbrids és dirigir l'organització i l'estructuració d'aquests per tal d'aconseguir una òptima accessibilitat a la funcionalitat orgànica. En aquest sentit, s'ha desenvolupat la formació de materials híbrids mesoestructurats mitjançant l'ús de tensioactius com a agents estructurants.

Per altra banda, durant els últims 10 anys s'han descrit treballs molt interessats que fan referència a l'autoorganització¹⁶ de materials híbrids sense necessitat d'afegir agents estructurants als precursors per part dels grups de R. J. P. Corriu¹⁷ i J. J. E Moreau / M. Wong Chi Man.¹⁸ L'existència d'interaccions febles, l'efecte π -stacking entre grups aromàtics i la formació de ponts d'hidrogen intermoleculars poden conduir a l'organització dels components orgànics a l'interior del material sòlid.

Els precursors orgànics bisililats presenten una major habilitat d'autoorganització que els precursors orgànics monosililats. De fet, hi ha pocs

¹⁶.- Fujita, S.; Inagaki, S. *Chem Mater.* **2008**, *20*, 891.

¹⁷.- a) Boury, B.; R. J. P. Corriu. *Chem. Commun.* **2002**, 795. b) Cerveau, G.; Chappellet, S.; Corriu, R. J. P. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2885. c) Muramatsu, H.; Corriu, R. J. P.; Boury, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 854. d) Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Framery, E.; Lerouge, F. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3794. e) Boury, B.; Corriu, R. *The Chemical Record* **2003**, *3*, 120. f) Alauzun, J.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11204. g) Mouawia, R.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R. J. P. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 616. h) Alauzun, J.; Besson, E.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R. J. P. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 503. i) Alauzun, J. Mehdi, A.; Movawia, R. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, *46*, 383.

¹⁸.- a) Moreau, J. J. E.; Vellutini, L.; Wong Chi Man, M.; Bied, C. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1594. b) Dautel, O. J.; Lère-Porte, J.-P.; Moreau, J. J. E.; Wong Chi Man, M. *Chem. Commun.* **2003**, 2662. c) Moreau, J.J.E.; Vellutini, L.; Bied, C.; Wong Chi Man, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2004**, *31*, 151. d) 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. e) Moreau, J.J.E.; Pichon, B.P.; Wong Chi Man, M.; Bied, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3929. f) Dieudonné, P.; Moreau, J.J.E.; Vellutini, L.; Wong Chi Man, M.; Bantignies, J.L.; Bied, C.; Sauvajol, J.L. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4943. g) Moreau, J.J.E.; Vellutini, L.; Bied, C.; Wong Chi Man, M. Self-Organized Bridged Silsesquioxanes. In *Organosilicon Chemistry VI: From Molecules to Materials*, Auner N., and Weis, J. Eds., Wiley-VCH, **2005**, Vol. 2, pp 962-966. h) Pichon, B. P.; Wong Chi Man, M.; Dieudonné, P.; Bantignies, J.-L.; Bied, C.; Sauvajol, J.-L., Moreau, J. J. E. *Adv. Func. Mater.* **2007**, *17*, 2349. i) Karatchevtseva, I.; Cassidy, D. J.; Wong Chi Man, M.; Mitchell, D. R. G.; Hanna, J. V.; Carcel, C.; Bied, C.; Moreau, J. J. E.; Bartlett, J. R. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3926. j) Nobre, S. S.; Brites, C. D. S.; Ferreira, R. A. S.; Bermudez, V. de Z.; Carcel, C.; Moreau, J. J. E.; Rocha, J.; Wong Chi Man, M.; Carlos, L. D. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4172.

exemples d'autoorganització per aquests darrers. N'és un exemple la hidròlisi de l'octadeciltriclorosilà, $C_{18}H_{37}SiCl_3$, que dona lloc a la formació d'una estructura laminar.
19,17a

Pel que fa als precursors orgànics bisililats, Moreau i col·laboradors van sintetitzar els monòmers que es mostren a la figura 7,²⁰ caracteritzats per contenir grups urea, que mitjançant hidròlisi en solució àcida, van donar lloc a materials autoestructurats amb morfologies molt interessants tals com fibres helicoïdals, esferes i tubs buits, i estructures laminars ordenades a llarga distància. L'autoestructuració dels materials híbrids es deguda a les interaccions d'enllaç d'hidrogen entre grups urea.

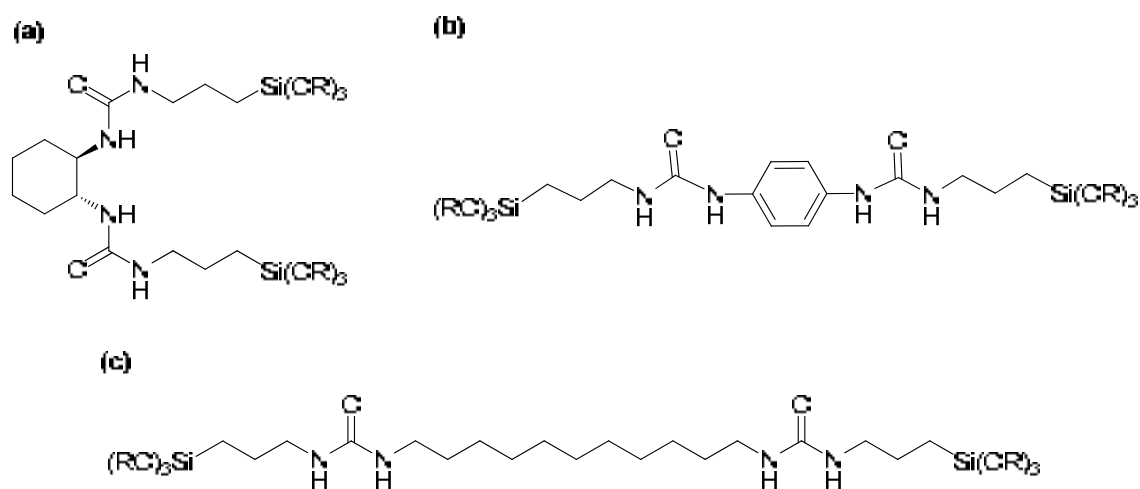


Figura 7. Precursors bisililats amb interaccions d'enllaç d'hidrogen entre grups urea

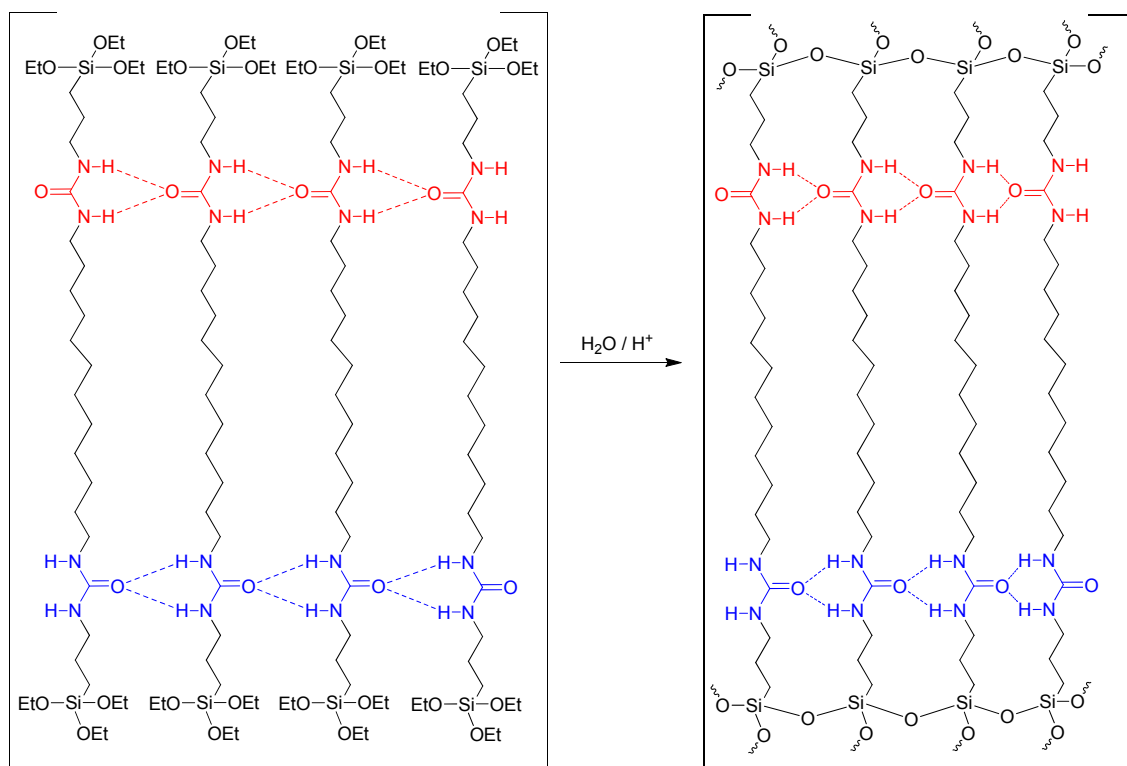
El precursor quiral 1,2-diureidociclohexànic (a), donada la seva capacitat d'associació per enllaços d'hidrogen, condueix a la formació de fibres híbrides helicoïdals amb configuració (R,R) o (S,S) segons el precursor del qual es parteixi.^{20a}

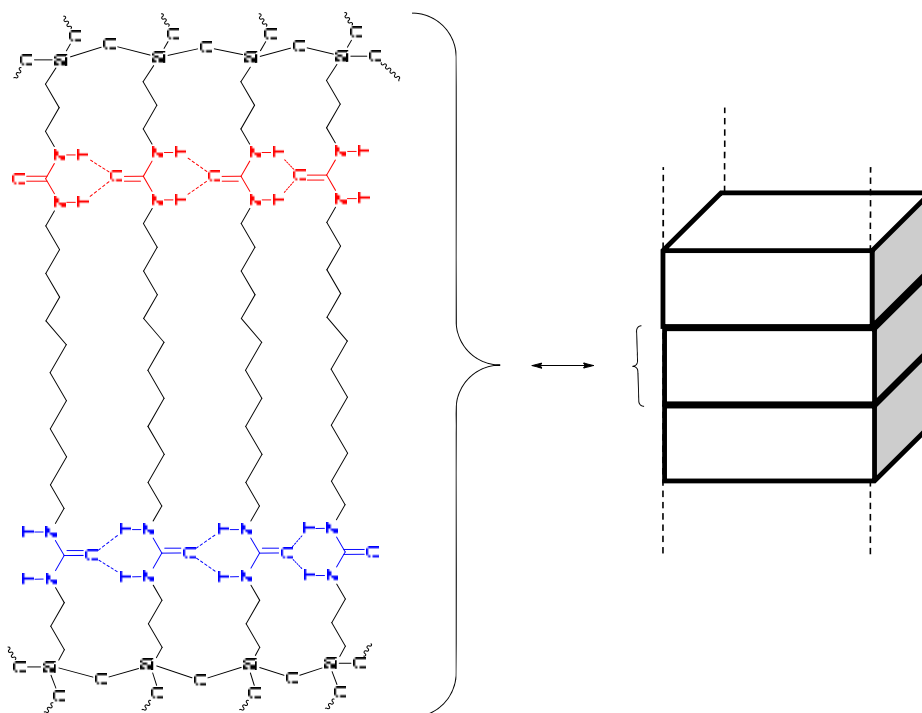
S'ha observat que les molècules amb grups funcionals urea, com els precursors (b)^{20c} i (c),^{18d,18f,20b,20d} tenen la particularitat de formar ponts d'hidrogen intermoleculars. L'autoorganització en el precursor (b) s'atribueix també a les interaccions π -stacking entre els grups fenil. A partir d'aquests precursors s'ha descrit

¹⁹- Parikh, A. N.; Schivley, M. A.; Koo, E.; Seshadri, K.; Aurentz, D.; Mueller, K.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3135.

²⁰- a) Moreau, J. J. E.; Vellutini, L.; Wong Chi Man, M.; Bied, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1509. b) Moreau, J. J. E.; Vellutini, L.; Wong Chi Man, M.; Bied, C.; Bantignies, J.-L.; Dieudonné, P.; Sauvajol, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7957. c) Moreau, J. J. E.; 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. d) Moreau, J.J.E.; Vellutini, L.; Bied, C.; Wong Chi Man, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2004**, *32*, 63.

la primera síntesi de materials híbrids autoorganitzats amb estructura laminar a llarga distància. Les cadenes hidrocarbonades llargues, d'entre 10 i 12 carbonis, afavoreixen l'organització, mentre que amb cadenes més curtes s'obtenen materials amorfs. Per tant, l'autoestructuració s'atribueix a la combinació d'interaccions d'enllaç d'hidrogen entre grups urea i d'interaccions de van del Waals entre cadenes alquílques llargues. L'organització dels components orgànics en el precursor es manté en el sòlid un cop format el polímer (Esquema 10).





Esquema 10. Ordenament degut a grups funcionals urea i cadenes hidrocarbonades llargues, i representació de l'estructura laminar

Cal destacar, però, que la hidròlisi i condensació del precursor (**c**) catalitzada per fluorur d'amoni (catàlisi nucleòfila) amb una quantitat estequiomètrica d'aigua en etanol dona lloc a materials amorfs. En canvi, un gran excés d'aigua en presència HCl (catàlisi àcida) permet la formació d'una estructura laminar amb diferents distàncies interlaminars depenent de la longitud de l'espaiador orgànic. Probablement, les interaccions hidròfobes són més favorables en aigua que en etanol.^{18d}

Mitjançant l'espectroscòpia d'infraroig es va analitzar l'autoestructuració de tipus laminar originada per aquest tipus de subestructures orgàniques i es va determinar la presència d'enllaços d'hidrogen entre grups urea al material final.^{18d,20b}

Per altra banda, Cerveau, Bellec i col·laboradors van descriure que derivats bis- i tetrasililats del tetratiofulvalè (TTF) que contenen funcions carbamat donen lloc a materials híbrids autoorganitzats²¹ (Figura 8). En aquest cas, els grups carbamat juguen un paper important en l'autoorganització del material, també mitjançant enllaços d'hidrogen.

²¹- a) Bellec, N.; Lerouge, F.; Jeannin, O.; Cerveau, G.; Corriu, E. J. P.; Lorcy, D. *J. Organometallic Chem.* **2006**, 691, 5774. b) Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Lerouge, F.; Bellec, N.; Lorcy, D.; Nobili, M. *Chem. Commun.* **2004**, 396.

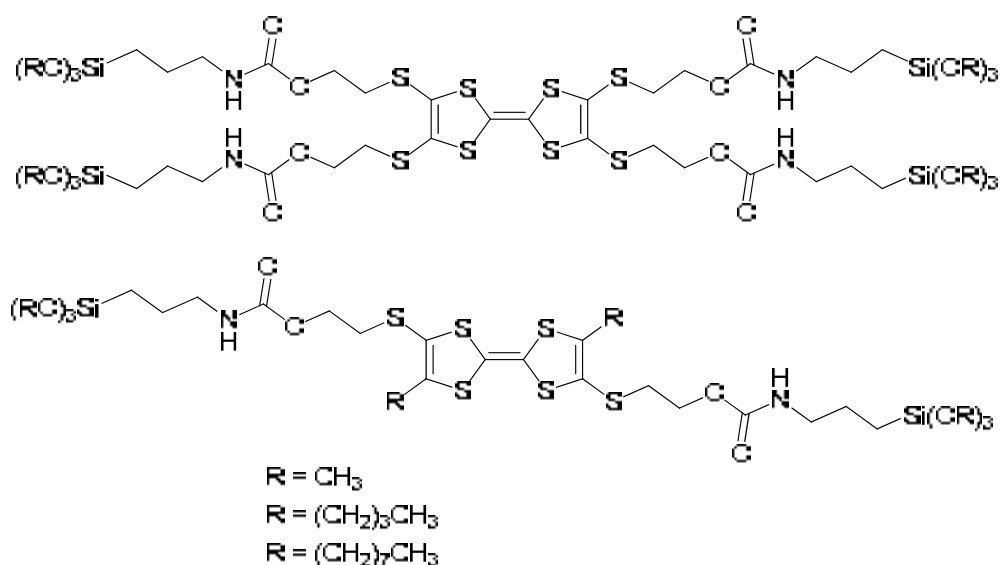
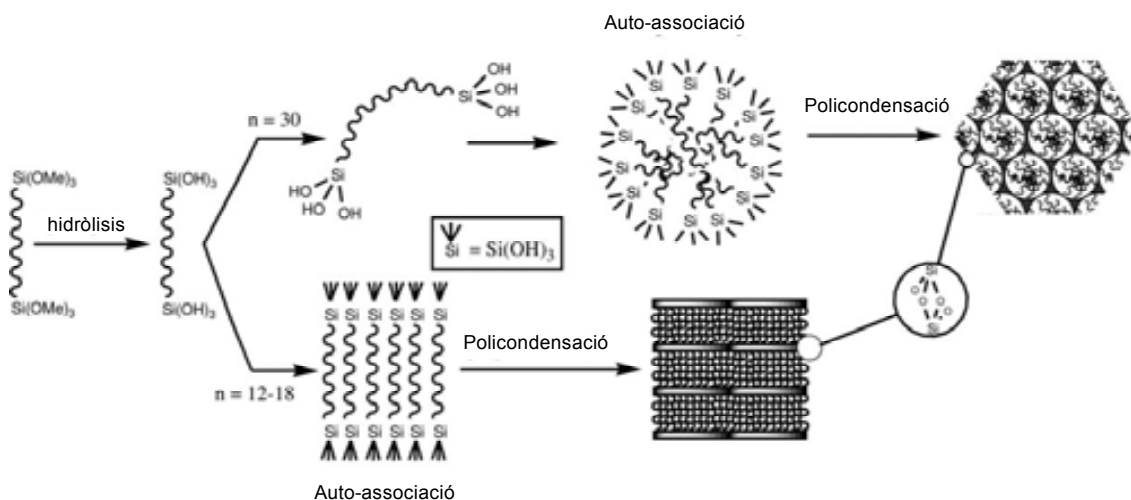


Figura 8. Precursors polisililats amb grups TTF i funcions carbamat

Per altra banda, en partir d' α - ω -bis(trimetoxisilil)alquils²² amb cadenes alquilidèniques llargues s'ha observat que l'estructura del material final depèn tant de la longitud de la cadena alquíllica com de les condicions experimentals. La hidròlisi i policondensació d'aquests precursors dona lloc a un material amorf quan s'utilitza THF com a dissolvent. En canvi, en aigua a pH=1.5 dona lloc a la formació d'un material autoestructurat, amb una estructura laminar (per 12-18 CH₂), gràcies a les interaccions hidròfobes de tipus van der Waals o bé amb una estructura hexagonal (per 30 CH₂) degut al doblegament de les cadenes i l'auto-associació d'aquestes formant micel·les (Esquema 11). A més, s'han preparat materials híbrids partint d'aquests precursors funcionalitzats²³ a la cadena alquíllica amb grups SH, grups amino i grups àcid carboxílic, amb propietats quelatants envers metalls de transició i ions lantànids.

²².- a) Corriu, R.J.P.; Alauzun, J.; Mehdi, A.; Movawia, R. *J.Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, 46, 383. b) Alauzun, J.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R. J. P. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 841.

²³.- a) Alauzun, J.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R. J. P. *Chem. Commun.* **2006**, 347.

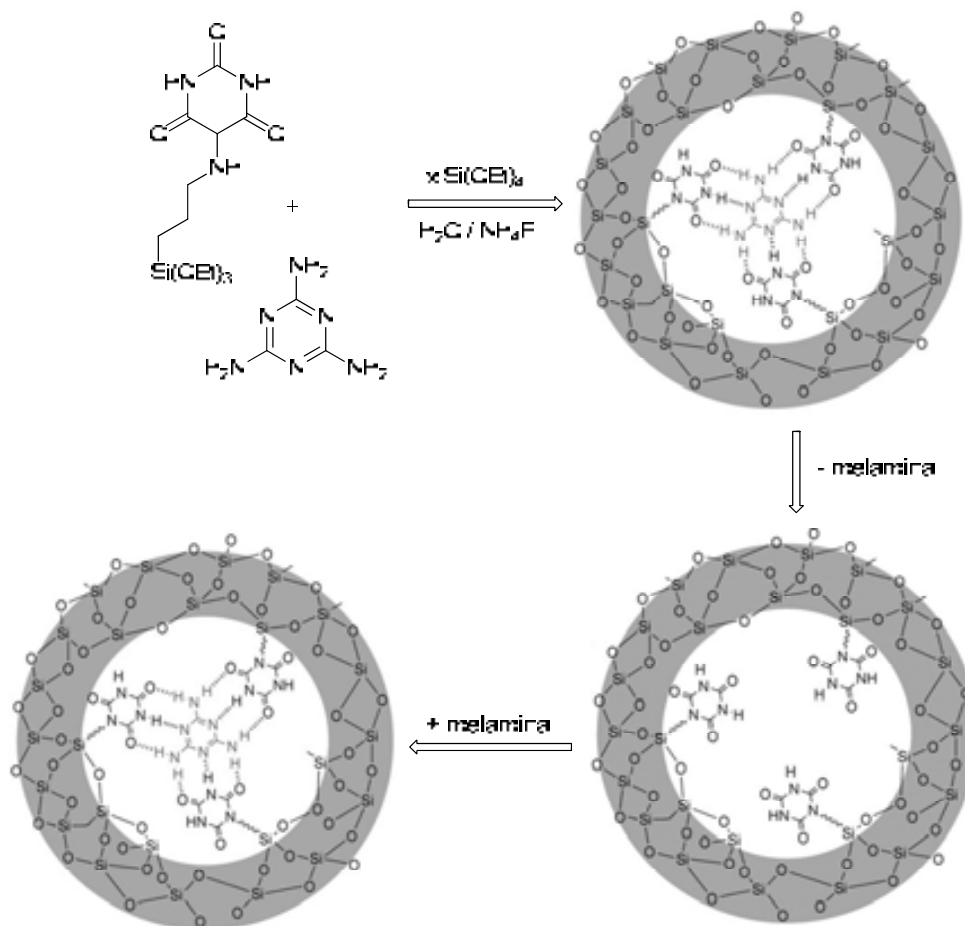


Esquema 11. Autoestructuració a partir d' α - ω -bis(trimetoxisilil)alquils

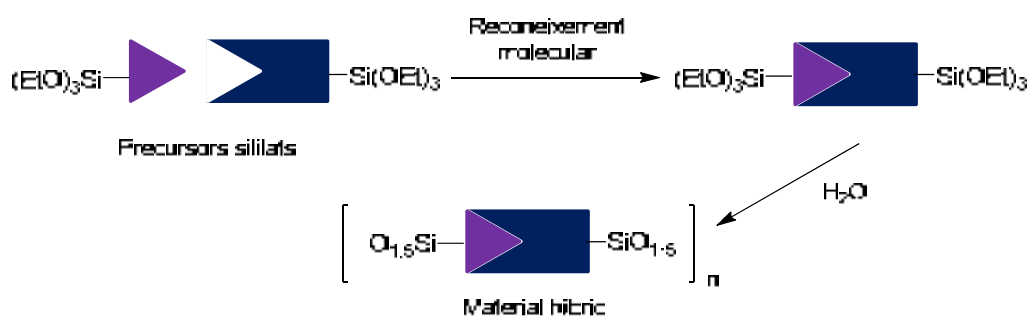
Aquests tipus de materials s'han usat també en el camp del reconeixement molecular. El motiu de reconeixement poden ser diferents interaccions intermoleculars reversibles, com interaccions de Van der Waals, electroestàtiques, d'enllaç d'hidrogen o per coordinació. Per exemple, s'ha preparat un material híbrid per cogelificació amb TEOS d'un derivat sililat de l'àcid cianúric associat amb melamina mitjançant enllaços d'hidrogen.²⁴ Aquestes interaccions permeten l'eliminació completa de la melamina i la re-incorporació al material híbrid (Esquema 12). També s'han sintetitzat organosíliques basades en el reconeixement molecular entre dos precursors monosililats (Esquema 13), per exemple, en l'associació de derivats sililats d'adenina i timina per enllaços d'hidrogen (Esquema 14).²⁵ En aquest cas s'ha assolit autoestructuració.

²⁴- a) Arrachart, G. ; Creff, G. ; Wadepohl, H. ; Christophe, B. ; Bonhomme, C. ; Babonneau, F. ; Alonso, B. ; Bantignies, J-L. ; Carcel, C. ; Moreau, J.J.E. ; Dieudonné, P. ; Sauvajol, J-L. ; Massiot, D. ; Wong Chi Man, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5002. b) Arrachart, G. ; Carcel, C. ; Trens, P. ; Moreau, J.J.E. ; Wong Chi Man, M. *Chem Eur. J.* **2009**, *15*, 6279.

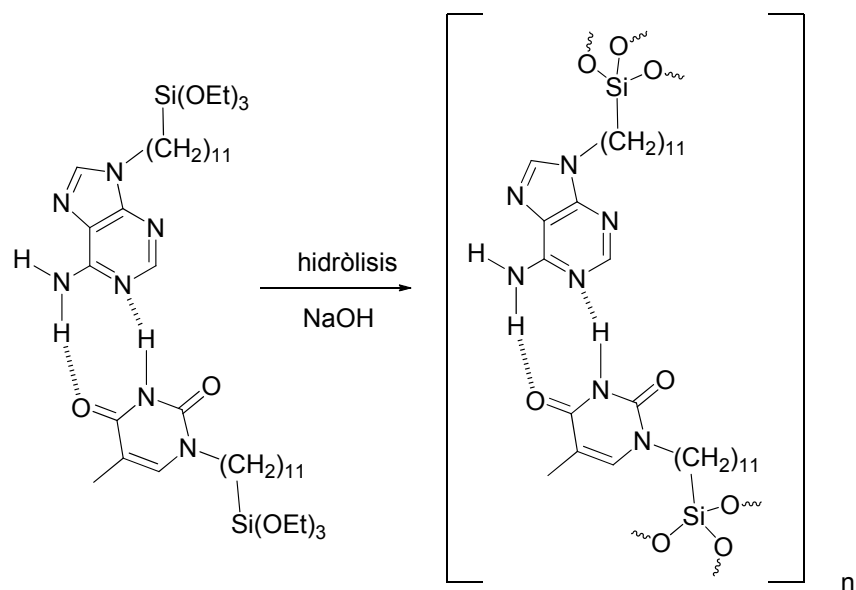
²⁵- a) Arrachart, G.; Carcel, C.; Moreau, J. J. E.; Hartmeyer, G.; Alonso, B.; Massiot, D.; Creff, G.; Bantignies, J.-L.; Dieudonné, P.; Wong Chi Man, M.; Althoff, G.; Babonneau, F.; Bonhomme, C. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 392. b) Moreau, J.J.E.; Pichon, B.P.; Arrachart, G.; Wong Chi Man, M.; Bied, C. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 653.



Esquema 12. Representació d'un material híbrid impregnat amb melamina



Esquema 13. Reconeixement molecular entre dos precursors sililats



Esquema 14. Reconeixement molecular entre derivats sililats d'adenina i timina per enllaços d'hidrogen

En resum, les interaccions d'enllaç d'hidrogen intermoleculars, les interaccions febles entre cadenes hidrocarbonades llargues i la interacció π -stacking, juguen un paper important en l'autoestructuració dels materials híbrids. Finalment, cal destacar que l'autoestructuració de materials híbrids està limitada a l'ús d'organotrialkoxisilans amb unitats orgàniques relativament petites i senzilles i la introducció de fragments orgànics més grans i complexos es presenta encara avui en dia com un important repte a seguir.

1.2. Metàtesi. Catalitzadors de metàtesi. Recuperació i reciclatge

1.2.1. Reacció de metàtesi. Tipus de reaccions de metàtesi

La metàtesi s'ha convertit al llarg de les dues darreres dècades en una de les reaccions químiques més importants. Es presenta com una poderosa eina per a la formació de dobles enllaços carboni-carboni i avui en dia és àmpliament utilitzada en la síntesi orgànica, així com en la química dels polímers, dels materials i de la medicina.²⁶

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

El primer exemple de reacció de metàtesi el trobem en la polimerització d'olefines descrita per Karl Ziegler a mitjans del segle XX, on s'utilitzaven catalitzadors de tipus "Ziegler", formats per mescles d'òxids o de clorurs de metalls de transició i un àcid de Lewis fort. Algunes d'aquestes mescles presentaven una gran activitat en reaccions de metàtesi creuada d'alquens ó en reaccions de polimerització per metàtesi, però eren molt poc compatibles amb la majoria de grups funcionals. Això les feia poc adients per al seu ús en síntesi orgànica, de manera que la metàtesi va

²⁶.- Per alguns articles de revisió sobre diferents tipus de reaccions de metàtesi i el seu ús en síntesi orgànica, vegeu: a) Grubbs, R. H.; Miller, S. J.; Fu, G. C. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446; b) Schmalz, H-G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1833; c) Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2037; d) Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413; e) Armstrong, S. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1998**, 371; f) Randall, M. L.; Snapper, M. L. *J. Mol. Catal. A* **1998**, *133*, 29; g) Ivin, K. J. *J. Mol. Catal. A* **1998**, *133*, 1; h) Pariya, Ch.; Jayaprakash, K.N.; Sarkar, A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *168*, 1; i) Maier, M. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2073; j) Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012; k) Roy, R.; Das, S. K. *Chem. Commun.* **2000**, 519. l) Buchmeiser, M. R. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565. ll) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18; m) Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 945. n) Felpin, F.-X.; Lebreton, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3693. o) McReynolds, M. D.; Dougherty, J. M.; Hanson, P. R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2239. p) Deiters, A.; Martin, S.F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2199. q) Grubbs, R. H. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117. r) Katayama, H.; Ozawa, F. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1703. s) Astruc, D. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 42. t) Katz, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3010 u) Conrad, J.C.; Fogg, D.E. *Current Organic Chemistry* **2006**, *10*, 185. v) Grela, K.; Michrowska, A.; Bieniek, M. *Chem. Rec.* **2006**, *6*, 144. w) Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2176. x) Gradillas, A.; Pérez-Castells, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6086. y) Madsen, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 399. z1) Deshmukh, P. H.; Blechert, S. *Dalton Trans* **2007**, 2479. z2) Colacino, E.; Martinez, J.; Lamaty, F. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 726. z3) Kotha, S.; Lahiri, K. *Synlett* **2007**, 2767. z4) Boeda, F.; Clavier, H.; Nolan, S. P. *Chem. Commun.* **2008**, 2276. z5) Donohoe, T. J.; Fishlock, L. P.; Procopiou, P. A. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5716. z6) Samojlowicz, C.; Bieniek, M.; Grela, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708. z7) van Otterlo, W. A. L.; de Koning, C. B.; *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3743. z8) Diesendruck, C.E.; Tzur, E. Lemcoff, N.G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4185.

quedar restringida durant molt anys al camp industrial en la producció de polímers no funcionalitzats.^{26g,27}

El terme metàtesi va ser proposat l'any 1967 per Calderon, referint-se al tipus de reaccions on es produeix una recombinació de dos dobles enllaços carboni-carboni, normalment catalitzada per metalls (Esquema 15). La seva etimologia prové del grec, on *meta* (canvi) i *tithemi* (lloc), formen el nou terme *metathesis*, (canvi de lloc, transposició).



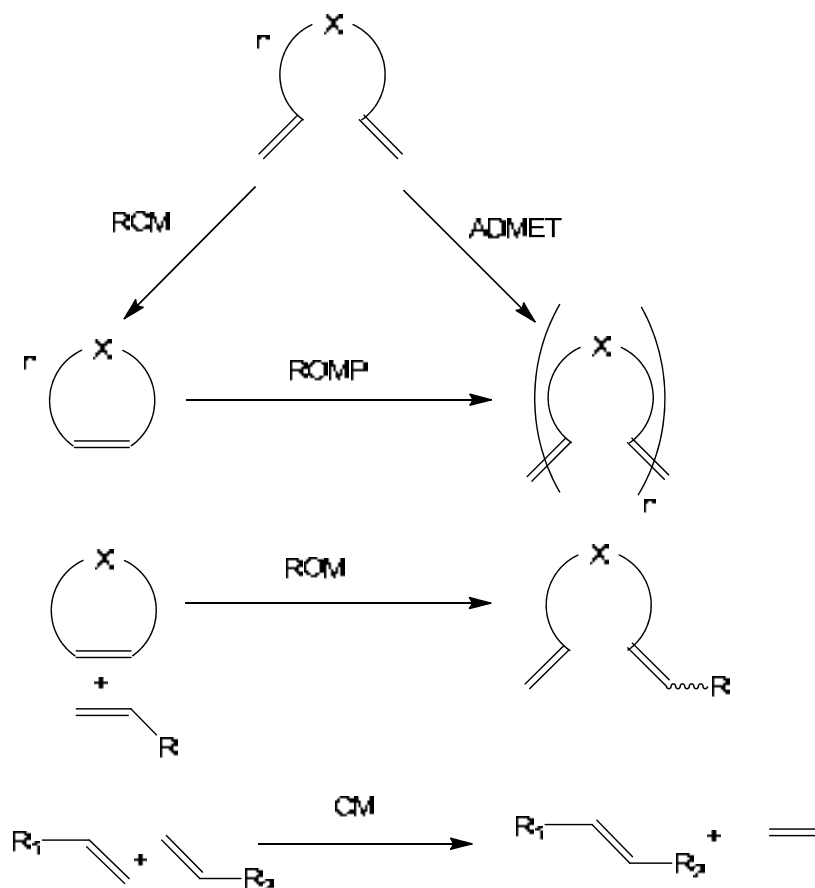
Esquema 15. Metàtesi d'olefines

Les reaccions de metàtesi es poden classificar en dos grans tipus, segons si es produeixen entre dos alquens o entre un alquè i un alquí. També es pot partir de dos triples enllaços carboni-carboni en l'anomenada metàtesi d'alquins, que no comentarem, ja que els catalitzadors usats són diferents.

Pel que fa a la metàtesi d'alquens, depenent de les olefines de partida i de les condicions de la reacció es poden donar diferents tipus de processos de metàtesi (Esquema 16).

La metàtesi intramolecular de diens, o *Ring-Closing Metathesis* (RCM), és, probablement, la que ha estat més utilitzada en el món acadèmic. Ha permès la preparació, partint de diens acíclics, de carbo- i heterocicles de diferents mides i de gran diversitat de productes naturals. Un altre tipus, que pot competir amb la RCM, és la *Acyclic Diene Metathesis* (ADMET), que s'utilitza per a la preparació de polímers, bàsicament a la indústria. Cal treballar en condicions d'alta dilució i superior temperatura per afavorir el procés intramolecular.

²⁷.- Weissermel, K.; Arpe, H.-J. *Industrial Organic Chemistry, 4th Edition*; Wiley-VCH, 2003.



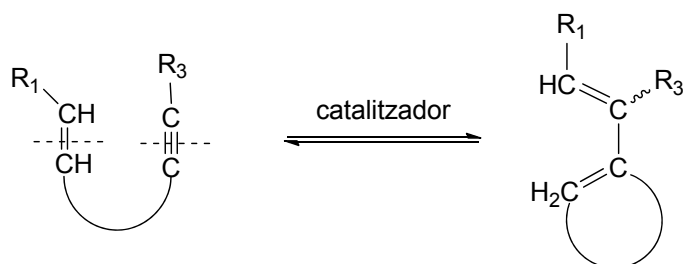
Esquema 16. Tipus de reaccions de metàtesi d'olefines

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

Si les olefines provenen de molècules diferents tindrà lloc la *Cross-Metathesis* (CM), de manera que s'obtenen dos nous alquens amb els substituents creuats.

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

Pel que fa a la metàtesi d'enins,²⁸ es parteix d'un enllaç doble i d'un de triple. La reacció és catalitzada per carbens metàl·lics del mateix tipus que els emprats en la metàtesi de diens. També es poden fer servir metalls de transició en baix estat d'oxidació, com ara Pt(II), Ru(II) o Ir(I). Aquesta metàtesi intramolecular és un procés amb economia d'àtoms. Formalment es pot visualitzar com una migració de la part alquilidè cap a la part alquí (Esquema 17).



Esquema 17. Metàtesi d'enins

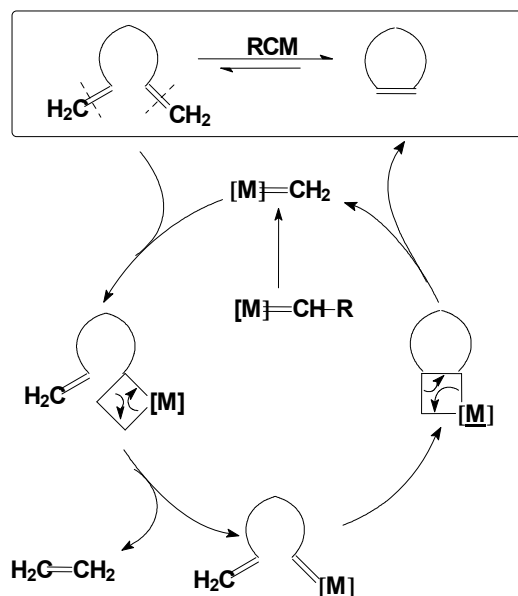
Els diens obtinguts mitjançant aquest mètode es presenten com excel·lents substrats de partida per la cicloadició de Diels-Alder, un altre procés amb economia d'àtoms.

1.2.2. Mecanisme de la metàtesi

Durant els primers temps de la metàtesi, el mecanisme era completament desconegut, principalment perquè els precatalitzadors usats eren mesclades on es trobava gens o poc definit quina era l'espècie catalítica. El mecanisme acceptat per la metàtesi de diens va ser proposat per Chauvin²⁹ l'any 1971. Segons aquest autor el mecanisme de la metàtesi d'olefines requereix una espècie metall-alquilidè a la qual es coordina l'olefina. A partir d'aquí tenen lloc alternativament una cicloadició [2+2], que produeix un intermediari metal·laciclobutànic, i una cicloversió en sentit perpendicular a l'anterior, on es genera una nova olefina i es recupera una espècie metall-alquilidè, que pot iniciar un nou cicle catalític (Esquema 18).

²⁸.- Per a alguns articles de revisió sobre metàtesi d'enins i el seu ús en síntesi orgànica, vegeu: a) Mori, M. *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 133. b) Poulsen, C. S.; Madsen, R. *Synthesis* **2003**, *1*. c) Diver, S. T.; Giessert, A. J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1317. d) Mori, M. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2004**, *213*, 73. e) Maifeld, S. V.; Lee, D. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6118. f) Mortreux, A.; Coutelier, O. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2006**, *254*, 96. g) Hansen, E.C.; Lee, D. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 509. h) Mori, M. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 121. i) Diver, S. T. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 671. j) Villar, H.; Frings, M.; Bolm, C. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 55. k) Grela, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5504. Per un article del grup de recerca sobre metàtesi d'enins: l) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Santamaria, A. *Synlett* **2001**, 1784.

²⁹.- Chauvin, Y.; Hérisson, J.L.; *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161.

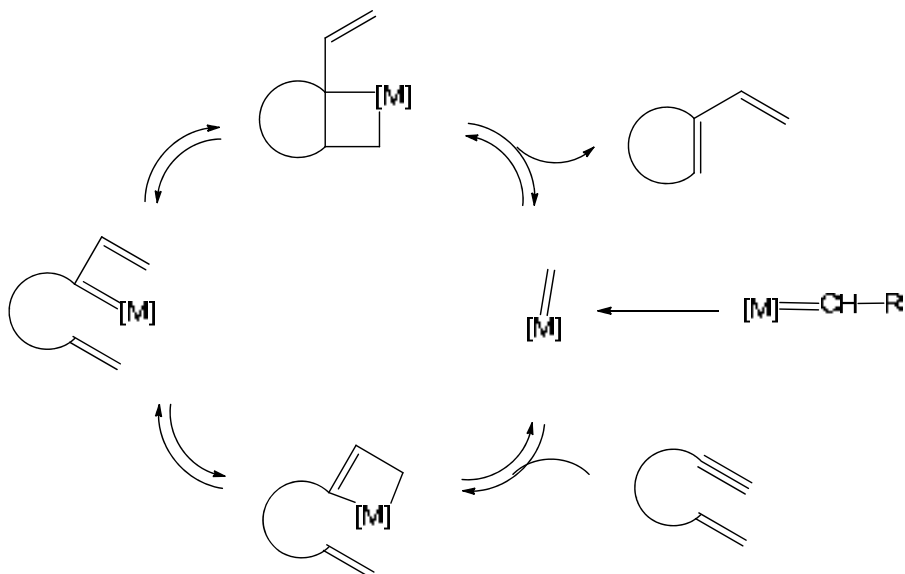


Esquema 18. Mecanisme de la metàtesi intramolecular de diens

La nova olefina formada depèn en el primer cicle del grup R present en el complex precatalític, mentre que a partir del segon cicle depèn del substrat. Totes les etapes són reversibles.

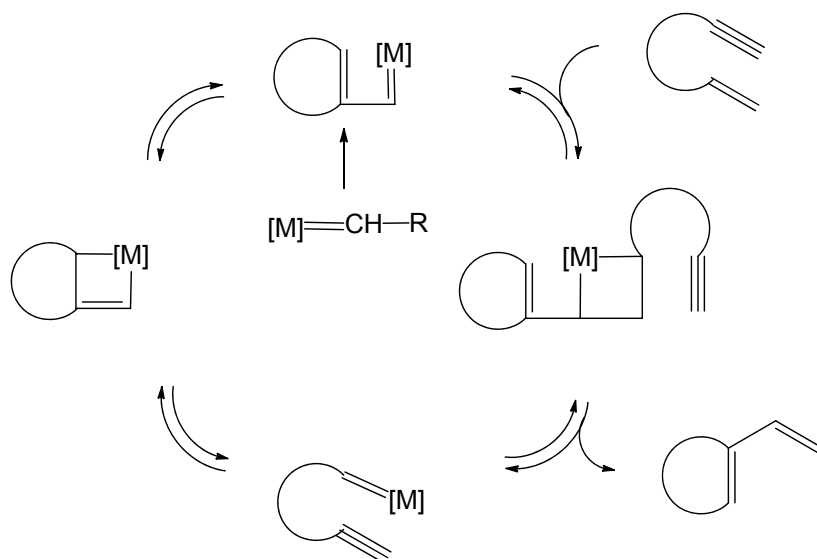
Pel que fa a la metàtesi d'enins catalitzada per complexos alquilidènics, el mecanisme³⁰ és una qüestió no del tot resolta, ja que hi ha dues vies possibles diferents, en un cicle catalític anàleg al de la metàtesi de diens, però amb la intervenció d'espècies metal-laciclobutèniques. En l'anomenada *yne-then-ene* el catalitzador reaccionaria en primer lloc amb el triple enllaç i posteriorment amb el doble enllaç (Esquema 19).

³⁰.- a) Diver, S. T. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 254, 29. b) Dieltiens, N.; Moonen, K.; Stevens, C. V. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 203.



Esquema 19. Mecanisme de la metàtesi d'enins. Via *yne-then-ene*

En l'altra via, coneguda com *ene-then-yne*, ho faria primer amb el doble enllaç i després amb el triple enllaç (Esquema 20).³¹



Esquema 20. Mecanisme de la metàtesi d'enins. Via *ene-then-yne*

De fet, es considera que els dos mecanismes poden tenir lloc a la vegada, predominant l'un o l'altre segons quin sigui el substrat de partida.

³¹.- Lloyd-Jones, G.C.; Margue, R.G.; de Vries, J.G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7442.

1.2.3. Catalitzadors de metàtesi

A partir del coneixement del mecanisme es van poder desenvolupar tota una sèrie de complexos metall-alquilidè³² actius en la metàtesi, que permetien treballar en condicions de reacció més suaus i que eren compatibles amb la presència de grups funcionals.

El primer d'ells que va ser utilitzat d'una forma general és el complex de molibdè **1** (Figura 9), introduït per Schrock.³³ Però la seva gran afinitat per l'oxigen el fa molt sensible a l'aire i a l'aigua i, per tant, el seu ús requereix d'una gran precaució. A més és incompatible amb la presència de grups hidroxil i carbonil. Tot i això, ha estat força utilitzat, ja que fins fa poc era el catalitzador més actiu que es coneixia i l'únic que permetia la formació d'olefines tri- i tetrasubstituïdes per metàtesi.

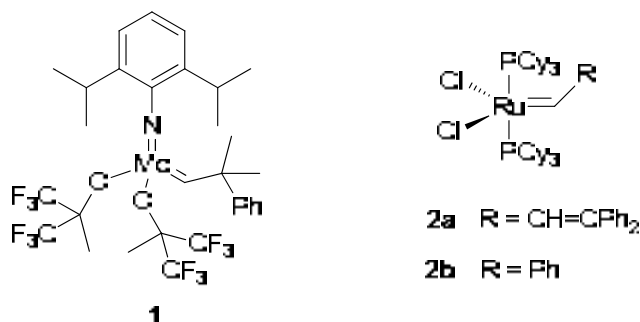


Figura 9. Catalitzadors d'Schrock i de Grubbs

L'avenç més important va arribar amb la introducció per part de Grubbs³⁴ dels alquilidens de ruteni de tipus **2**. Aquests catalitzadors (el terme precatalitzador o iniciador és més rigorós) són menys actius i molt sensibles als impediments estèrics, però més senzills de preparar i estables a l'aire a temps curts, malgrat que cal treballar-hi en atmosfera inert. A més són compatibles amb una gran quantitat de grups funcionals (alcohols, carbonils), i per tant s'han convertit en els més utilitzats. El complex **2b** (Figura 9) ha estat comercialitzat i es coneix com a catalitzador de Grubbs de primera generació, tot i que presenta com a principals desavantatges la seva limitada estabilitat i baixa activitat envers olefines substituïdes.

³²- Bieniek, M.; Michrowska, A.; Usanov, D.L.; Grela, K. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 806.

³³- Schrock, R.R.; Murdzek, J.S.; Bazan, G.C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Reagan, M; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.

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

Posteriorment, Grubbs³⁵ ha descrit modificacions d'aquests alquilidens de ruteni incorporant diverses bases de Schiff derivades de salicilaldehids com a lligands quelatants, amb el que s'aconsegueix una major estabilitat del complex (vegeu **3** a Figura 10). Una altra variació descrita per Hoveyda³⁶ incorpora un lligand quelatant derivat d'*orto*-isopropoxiestirè i també augmenta l'estabilitat del complex, permetent que el catalitzador fins i tot pugui ser recuperat per cromatografia (vegeu **4** a Figura 10, catalitzador de Grubbs-Hoveyda de primera generació que ha esdevingut comercial).

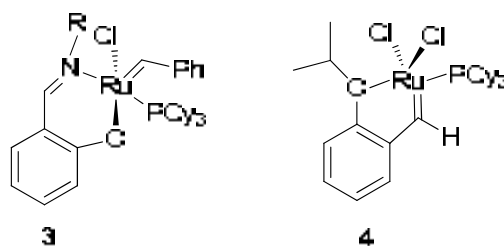


Figura 10. Altres alquilidens de ruteni emprats com a catalitzadors de metàtesi

Per una altra banda, una segona generació de catalitzadors de ruteni, **5a** i **5b** (Figura 11) incorporen carbens *N*-heterocíclics (NHC) d'Arduengo com a lligands substitutius d'una fosfina. Es coneixen com a catalitzadors de Grubbs de segona generació³⁷ (Figura 11).

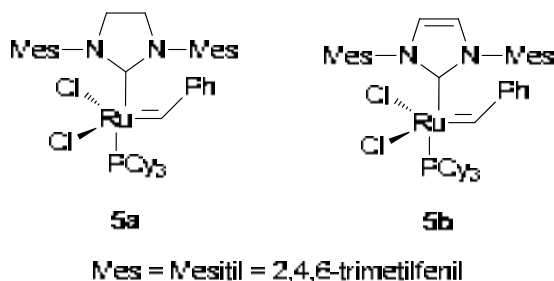


Figura 11. Catalitzadors de Grubbs de segona generació

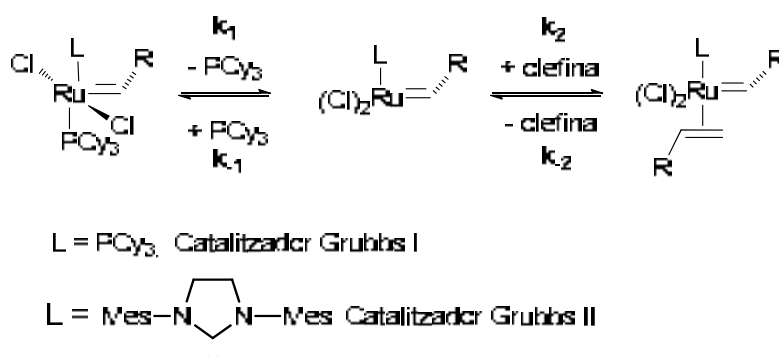
El mecanisme generalment acceptat es dissociatiu, amb una primera etapa de dissociació de la fosfina (k_1) i una segona etapa de coordinació de l'olefina (k_2) (esquema 21). L'augment de l'activitat catalítica dels catalitzadors de Grubbs de segona generació respecte del de primera generació es va atribuir inicialment a una

³⁵.- Chang, S.; Jones II, L.; Wang, C.; Henling, L.H.; Grubbs, R.H. *Organometallics* **1998**, *17*, 3460.

³⁶.- Kingsbury, J.S.; Harrity, J.P.A.; Bonitatebus, P.J.; Hoveyda, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791.

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

més ràpida dissociació del lligand fosfina (etapa d'iniciació, k_1). Es creia també que els lligands NHC presentaven un caràcter σ -donador més pronunciat que les fosfines. Però estudis posteriors³⁸ més aprofundits demostren que aquestes dues suposicions no són certes. Així, tot i que els catalitzadors de segona generació són molt més actius, el procés d'iniciació per dissociació de la fosfina és més lent (menor k_1). Però la propagació del cicle catalític és més ràpida i eficient, donat que els catalitzadors de Grubbs de segona generació presenten una major preferència per la coordinació de l'olefina respecte a la re-associació de la fosfina (k_{-1}/k_2 menor) (esquema 21). Malgrat el fort caràcter σ -donador dels lligands NHC, s'ha trobat que aquests donen menys densitat electrònica al metall que les fosfines. Són menys làbils que les fosfines i confereixen més estabilitat als complexos metàl·lics, donat que l'enllaç Ru-NHC és més fort que l'enllaç Ru-PR₃.



Esquema 21. Mecanisme dissociatiu

Els complexos de segona generació **5** són molt més actius que els de primera generació **2**, i en alguns casos fins i tot que el catalitzador de Schrock. Són més estables tèrmicament i més resistents a l'aigua i a l'oxigen. També són compatibles amb la majoria de grups funcionals, i poden formar olefines tri- i tetrasubstituïdes, reaccions que no eren possibles amb el catalitzador de primera generació. El complex **5a** és comercial, però de preu elevat.

Grubbs va trobar que el catalitzador **5a**, el qual conté el carbè *N*-heterocíclic saturat (SIMes) presenta una major activitat catalítica que el que conté el carbè *N*-heterocíclic insaturat (IMes), **5b**.³⁹

³⁸.- a) Sandford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543. b) Getty, K.; Ulises, M. D.-J.; Kennepohl, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15774. c) Torker, S., Merki, D.; Chen, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4808.

³⁹.- Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.

Si es substitueix la fosfina restant pel lligand quelatant de Hoveyda s'obté un catalitzador que ofereix una millor activitat enfront de certs tipus de substrats (olefines electro-deficients). A més, és molt robust i estable i, ofereix avantatges pel que fa a la reciclabilitat⁴⁰ (vegeu **6a**, Figura 12). Grela⁴¹ i Blechert,⁴² entre d'altres, han descrit noves modificacions, introduint grups que fan més fàcil la dissociació del lligand de Hoveyda (vegeu **6b** i **6c**, figura 12), ja sigui per efectes electrònics o per efectes estèrics. Aquesta família de complexos es coneix amb el nom de catalitzadors de Grubbs-Hoveyda de segona generació, i el **6a** també ha esdevingut comercial.

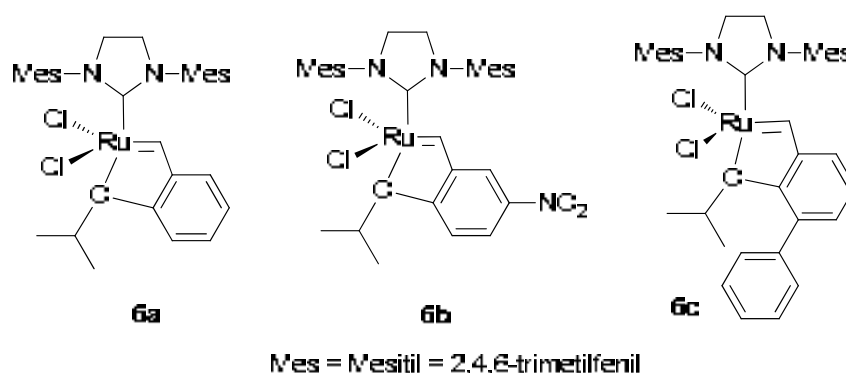


Figura 12. Catalitzadors de tipus Grubbs-Hoveyda II ó de segona generació

També s'han descrit modificacions dels catalitzadors alquilidènics de ruteni que permeten realitzar reaccions de metàtesi en medi aquós,⁴³ en líquids iònics,⁴⁴ així com versions asimètriques dels catalitzadors de segona generació.⁴⁵

Molt recentment, Grubbs ha descrit l'ús de lligands bidentats basats en L-prolina per a la preparació de catalitzadors de metàtesi⁴⁶ (complexos **7a** i **7b**, Figura 13). El mecanisme d'iniciació del catalitzador **7a** no es coneix encara i s'està investigant, atès que tant la prolina com la triciclohexilfosfina es poden dissociar del ruteni per formar un intermedi actiu de 14 e⁻ en el primer pas del cicle catalític.

⁴⁰- Garber, S.B.; Kingsbury, J.S.; Gray, B.L.; Hoveyda, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168.

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

⁴²- Wakamatsu, H.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2403.

⁴³- a) Hong, S. H.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3508. b) Burtcher, D.; Grela, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 442.

⁴⁴- Kim, J.H.; Park, B.Y.; Chen, S-W.; Lee, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2239.

⁴⁵- a) Seiders, T. J.; Ward, D.W.; Grubbs, R.H. *Organic Letters* **2001**, *3*, 3225. b) Van Veldhuizen, J.J.; Kingsbury, J.S.; Hoveyda, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954. c) Vehlou, K.; Maechling, S.; Blechert, S. *Organometallics*. **2006**, *25*, 25. d) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7545.

⁴⁶- a) Samec, J. S. M.; Grubbs, R. H. *Chem. Commun.* **2007**, 2826. b) Samec, J. S. M.; Grubbs, R. H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2686.

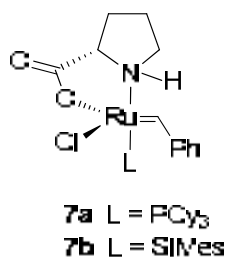
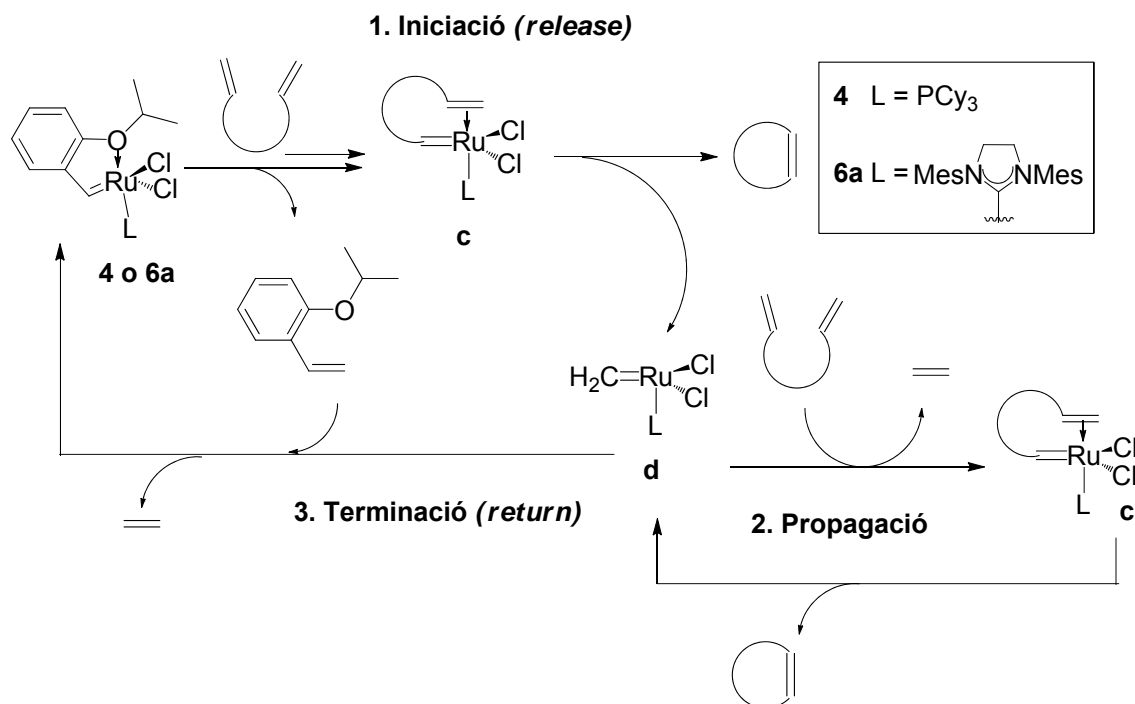


Figura 13. Catalitzadors basats en lligands *L*-prolina

1.2.4. Mecanisme *release-return* en catalitzadors de Grubbs-Hoveyda

Per altra banda, un cop mostrats els catalitzadors més utilitzats en metàtesi cal tenir en compte el mecanisme a través del qual pot anar la reacció. A l'esquema 22 es mostra el mecanisme per una RCM pels catalitzadors de tipus Grubbs-Hoveyda de primera generació, **4**, i de Grubbs-Hoveyda de segona generació, **6a**.⁴⁷ Així, en l'etapa d'iniciació, i mitjançant un procés de metàtesi amb un dels dobles enllaços del diè de partida, té lloc la dissociació del lligand estirènic i la formació de l'espècie alquilidènica **c**. La conversió de **c** en el producte final de RCM a través d'un intermedi metal·laciclobutànic allibera l'espècie **d**, completant-se així l'etapa d'iniciació. A continuació, en presència d'un excés del diè de partida, l'espècie **d** inicia l'etapa de propagació, alliberant el producte final i etilè. Finalment, quan la concentració de substrat de partida és menor ó aquest s'ha exhaurit, l'espècie **d** pot coordinar-se novament al lligand quelatant estirènic de Hoveyda, regenerant així el complex de partida **4** o **6a**. Aquest mecanisme es conegut com de *release-return* ó *boomerang*.⁴⁷

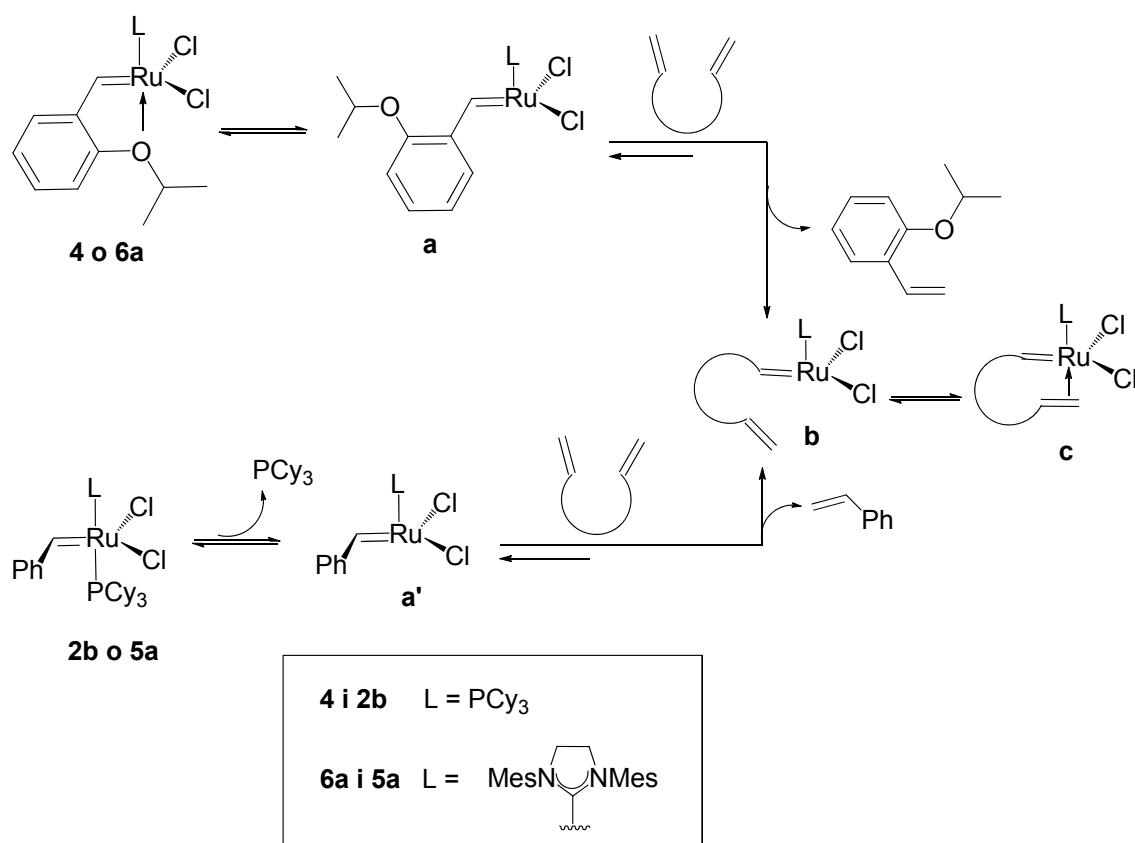
⁴⁷.- a) Kingsbury, J. S.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4510. b) Hoveyda, A. H.; Gillingham, D. G.; Van Veldhuizen, J. J.; Kataoka, O.; Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. *A. Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 8.



Esquema 22. Mecanisme *release-return* en la RCM pels catalitzadors **4** i **6a**

A l'esquema 23 es mostra el mecanisme de formació de l'espècie de ruteni veritablement activa, **b** (complex de 14 e⁻) en l'etapa d'iniciació del cicle catalític, tant pel cas dels catalitzadors Grubbs-Hoveyda I i II, **4** i **6a**, com pels de Grubbs I i II, **2b** i **5a**. Cal destacar que pel cas dels catalitzadors **2b** i **5a**, la presència de lligand fosfina en solució pot desactivar el carbè de Ru abans que tot el substrat de partida s'hagi consumit. De tota manera, aquesta desactivació es menys important en **5a**, on $k_2 > k_1$ tal com s'ha esmentat abans (vegeu esquema 21).

S'ha observat que la iniciació pel catalitzador de Grubbs-Hoveyda I, **4** (L = PCy₃) es més lenta que la iniciació pel catalitzador de Grubbs I, **2b**. Aquest fet s'atribueix a que l'èter aril isopropílic de Hoveyda es dissocia menys fàcilment que el lligand fosfina.^{47b}



Esquema 23. Mecanisme de formació del complex de Ru actiu, **b**

Generalment es considera un mecanisme dissociatiu, que implica primer la dissociació d'un dels lligands (fosfina ó èter de Hoveyda) i a continuació la coordinació de l'alquè de partida a l'espècie alquilidènica de ruteni de 14 electrons. Tantmateix, estudis recents apunten a que pel cas de catalitzadors que no contenen lligands fosfina, com el catalitzador de Grubbs-Hoveyda II, **6a**, el mecanisme pot ser associatiu⁴⁸, és a dir, es produiria primer la coordinació de l'alquè i després la descoordinació del lligand Hoveyda.

1.2.5. Recuperació i reciclatge del catalitzador

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

⁴⁸.- Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7545.

additius.⁴⁹ Per altra banda, en general els catalitzadors de metàtesi no se solen recuperar, i la seva preparació és difícil i costosa. Els complexos comercials tenen també un preu elevat.

Així doncs, és de gran interès la recuperació i reutilització dels catalitzadors de metàtesi. Una de les estratègies a considerar és la immobilització del catalitzador en un suport sòlid,⁵⁰ ja que aquest fet permetria recuperar-lo per simple filtració i, si fos prou estable, fins i tot reutilitzar-lo. A més, es reduiria també la contaminació del cru amb espècies de ruteni, fent més senzilla o innecessària l'etapa de purificació del producte.

La immobilització del complex de ruteni es pot dur a terme mitjançant una unió covalent al suport a través de qualsevol dels seus lligands: del grup fosfina, del grup alquilidè, del carbè *N*-heterocíclic o d'un lligand aniònic que substitueixi un clorur. Alternativament, es pot utilitzar un sistema basat en interaccions no covalents entre el suport i el catalitzador.

El primer treball en aquest sentit és de Grubbs⁵¹, que realitza l'ancoratge del complex carbènic de ruteni **2a** a una matriu de poliestirè a través dels lligands fosfina, però els materials obtinguts són menys actius que l'homogeni i es perd molta activitat

⁴⁹- a) Maynard, H.D.; Grubbs, R.H.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4137, b) Paquette, L. A.; Schloss, J. D.; Efremov, I.; Fabris, F.; Gallou, F.; Méndez-Andino J.; Yang, J. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1259. c) Ahn, Y. M.; Yang, K.; Georg, G.I. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1411. d) Cho, J. H.; Kim, B. M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 531. e) Westhus, M.; Gonthier, E.; Brohm, D.; Breinbauer, R. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3141.

⁵⁰- Per a la immobilització de lligands i complexos metàl·lics en polímers orgànics vegeu els següents articles de revisió: a) De Miguel, Y.; Brulé, E.; Margue, R. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **2001**, 3085. b) Clapham, B.; Reger, T. S.; Janda, K. J. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4637. c) McNamara, C. A.; Dixon, M. J.; Bradley, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3275. d) Leadbeater, N. L.; Marco, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3217. e) Kobayashi, S.; Akiyama, R. *Chem. Commun.* **2003**, 449. f) Heitbaum, M.; Glorius, F.; Escher, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4732. g) Bergbreiter, D. E.; Sung, S. D. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1352.

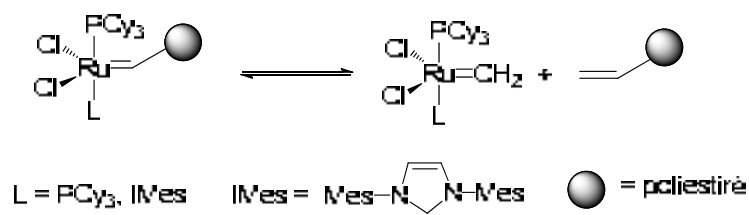
Per a la immobilització de lligands i complexos metàl·lics en suports inorgànics vegeu: h) Ying, J.Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56. i) Lindner, E.; Schneller, T.; Auer, F.; Mayer, H. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2154. j) Lu, Z.; Lindner, E.; Mayer, H. A. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3543. k) De Vos, D. E.; Dams, M.; Sels, B. F.; Jacobs, P. A. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3615. l) Wight, A. P.; Davis, M. E. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589. ll) Moreau, J. J. E.; Wong Chi Man, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 1073. . m) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216. n) Corma, A.; Garcia, H. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1391. o) Polshettiwar, V.; Molnár, A. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6949. p) Li, C.; Zhang, H.; Jiang, D.; Yang, Q. *Chem. Commun.* **2007**, 547. q) Yin, L.; Liebscher, J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133.

Articles de revisió sobre catalitzadors de metàtesi suportats: r) Buchmeiser, M. R. *New. J. Chem.* **2004**, *28*, 549. s) Clavier, H.; Grela, K.; Kirschning, A.; Mauduit, M.; Nolan, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6786. t) Buchmeiser, M.R. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 303.

⁵¹- Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 195.

en cicles successius (Figura 14). Verpoort ha utilitzat la mateixa aproximació immobilitzant el catalitzador de tipus **2b** a una sílice modificada amb grups fosfina.⁵²

Barret n'ha descrit l'ancoratge a poliestirè a través del grup alquilidè⁵³ (Figura 14). Un cop començada la reacció es genera la veritable espècie catalítica, que és soluble i que el polímer recaptura al final. Aquests catalitzadors s'anomenen de tipus "boomerang" (Esquema 24).



Esquema 24. Catalitzadors tipus "boomerang".

Nolan fa servir la mateixa estratègia per ancorar complexos de tipus **2** i **5** a una resina de polidivinilbenzè.⁵⁴

L'eficiència dels catalitzadors suportats de tipus *boomerang* augmenta considerablement quan s'utilitza el lligand estirènic quelatant de Hoveyda present als complexos tipus **4** i **6**. Així, el mateix Hoveyda ha unit aquestes espècies a dendrímers que en permeten una millor recuperació per cromatografia,⁵⁵ mentre que Yao i Lamaty⁵⁶ han ancorat el catalitzador de Hoveyda a un polímer de polietilenglicol que és soluble i que es precipita i filtra al final de la reacció (Figura 14). Dowden⁵⁷ i Grela⁵⁸ utilitzen catalitzadors de tipus Hoveyda ancorats a diferents derivats poliestirènics (Figura 14) i el mateix Hoveyda⁵⁹ els ha ancorat a discs monolítics de sílice.

⁵².- Verpoort, F.; Jacobs, P.; De Vos, D.; Melis, K. *J. Molecular Cat. A: Chemical* **2001**, 169, 47.

⁵³.- a) Ahmed, M.; Barrett, A. G. M.; Braddock, D. C.; Cramp, S. M.; Procopiou, P. A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 8657; b) Ahmed, M.; Arnould, T.; Barrett, A.G.M.; Braddock, D. C.; Procopiou, P. A. *Synlett* **2000**, 1007.

⁵⁴.- a) Jafarpour, L.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2000**, 2, 4075. b) Jafarpour, L.; Heck, M.-P.; Baylon, C.; Man Lee, H.; Mioskowski, C.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2002**, 21, 671.

⁵⁵.- Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8168.

⁵⁶.- a) Yao, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3896. b) Yao, Q.; Rodriguez Motta, A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2447. c) Varray, S.; Lazaro, R.; Martinez, J.; Lamaty, F. *Organometallics* **2003**, 22, 2426.

⁵⁷.- Dowden, J.; Savovic, J. *Chem. Commun.* **2001**, 37.

⁵⁸.- Grela, K.; Tryznowski, M.; Bieniek, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 9055.

⁵⁹.- a) Kingsbury, J. S.; Garber, S. B.; Giftos, J. M.; Gray, B. L.; Okamoto, M. M.; Farrer, R. A.; Fourkas, J. T.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4251. b) Hoveyda, A. H.; Gillingham, D. G.; Van Veldhuizen, J. J.; Kataoka, O.; Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 8.

Blechert ha descrit una versió autosuportada del catalitzador de Hoveyda ancorat a un polímer obtingut per ROMP,⁶⁰ soluble en alguns dissolvents orgànics i que es pot reciclar per precipitació en èter dietílic o hexà. També s'han descrit ancoratges a suports hidrofílics que permeten realitzar la reacció en medis pròtics,⁶¹ i a gel de sílice⁶² (Figura 14).

La immobilització de catalitzadors de metàtesi de tipus **5** i **6** també s'ha realitzat a través del carbè *N*-heterocíclic, donant lloc a espècies permanentment immobilitzades. Així, s'han descrit ancoratges a poliestirè (Blechert⁶³), a suports monolítics generats per ROMP (Buchmeiser⁶⁴), a gels de sílice no porosos i a porosos comercials (Buchmeiser⁶⁵). També s'han descrit recentment ancoratges del complex de tipus **5** a gel de sílice i a una sílica mesoporosa a través del nitrogen del lligand *N*-heterocíclic (Fürstner i Shi⁶⁶) (Figura 14).

Una altra opció és el bescanvi d'un halogen per un altre lligand. Mol i Buchmeiser⁶⁷ immobilitzen el catalitzador de Grubbs ancorant-lo a un poliestirè funcionalitzat a través d'un lligand aniònic (un carboxilat o un fluorocarboxilat) que substitueix un clorur (Figura 14).

Recentment, s'han descrit més exemples de catalitzadors de metàtesi suportats.⁶⁸ També s'ha utilitzat nanopartícules magnètiques com a suport per a catalitzadors de ruteni de tipus Grubbs-Hoveyda. El catalitzador es pot separar fàcilment de la mescla de reacció amb l'ajuda d'un imant.⁶⁹ La síntesi d'un catalitzador de tipus Grubbs-Hoveyda de segona generació immobilitzat en polietilenglicol⁷⁰ (a

⁶⁰- Connon, S. J.; Dunne, A. M.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3835.

⁶¹- Connon, S. J.; Blechert, S. *Biorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1873.

⁶²- Fischer, D.; Blechert, S. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1329.

⁶³- a) Schürer, S. C.; Gessler, S.; Buschmann, N.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3898, b) Randl, S.; Buschmann, N.; Connon, S.J.; Blechert, S. *Synlett* **2001**, 1547.

⁶⁴- Mayr, M.; Mayr, B.; Buchmeiser, M.R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3839.

⁶⁵- Mayr, M.; Buchmeiser, M. R.; Wurst, K. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 712.

⁶⁶- a) Prühs, S.; Lehmann, C. W.; Fürstner, A. *Organometallics* **2004**, *23*, 280, b) Li, L.; Shi, J. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1745.

⁶⁷- a) Nieczypor, P.; Buchowicz, W.; Meester, W.J.N.; Rutjes, F.P.J.T.; Mol, J.C. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7103, b) Krause, J. O.; Lubbad, S.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M. R. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 996, c) Krause, J. O.; Wurst, K.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M. R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 778, d) Krause, J. O.; Lubbad, S. H.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M. R. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 875.

⁶⁸- a) Lim, J.; Lee, S. S.; Ying, J. Y. *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 806. b) Rendón, N.; Berthoud, R.; Blanc, F.; Schrock, R. R. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5083.

⁶⁹- Che, C.; Li, W.; Lin, S.; Chen, J.; Zheng, J.; Wu, J.; Zheng, Q.; Zhang, G.; Yang, Z.; Jiang, B. *Chem. Commun.* **2009**, 5990.

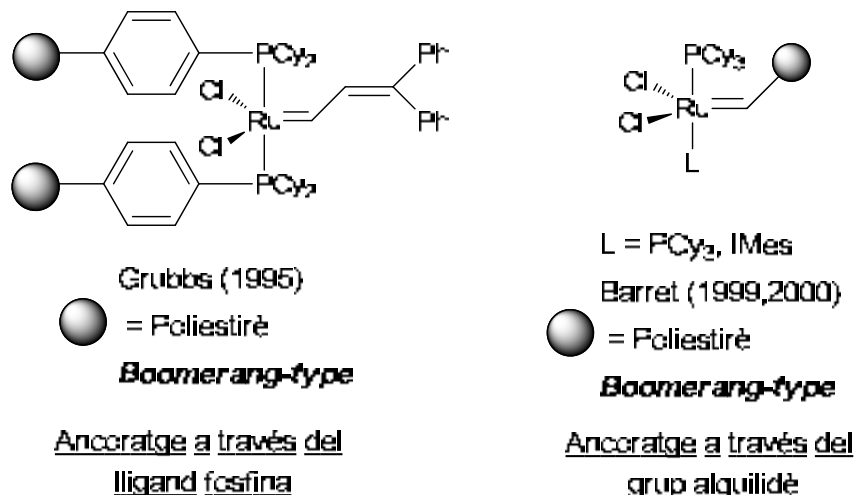
⁷⁰- Zaman, S.; Abell, A.D. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 5340.

través de l'alquilidè de Hoveyda) permet el seu reciclatge per precipitació amb èter o mitjançant extraccions amb aigua.

Cal remarcar la utilització de marcadors per a la immobilització de catalitzadors.⁷¹ Per exemple, Plenio i Süßner⁷² han descrit un exemple molt interessant, en que la separació del producte de reacció i el reciclatge del catalitzador homogeni s'assoleix mitjançant un marcador de fase basat en un interruptor redox. El grup ferrocè unit al carbè *N*-heterocíclic es pot oxidar *in situ* fàcilment, precipitant al medi de reacció. Un cop separat el producte de reacció, pot ser reduït, recuperant així el catalitzador actiu i soluble novament al medi de reacció (Figura 14).

Recentment, Thieuleux⁷³ i col·laboradors han descrit la preparació d'un catalitzador de Ru permanentment immobilitzat, per reacció d'un material híbrid funcionalitzat amb grups imidazoli amb el catalitzador de Grubbs de 1^a generació en presència de KHMDS (Figura 14).

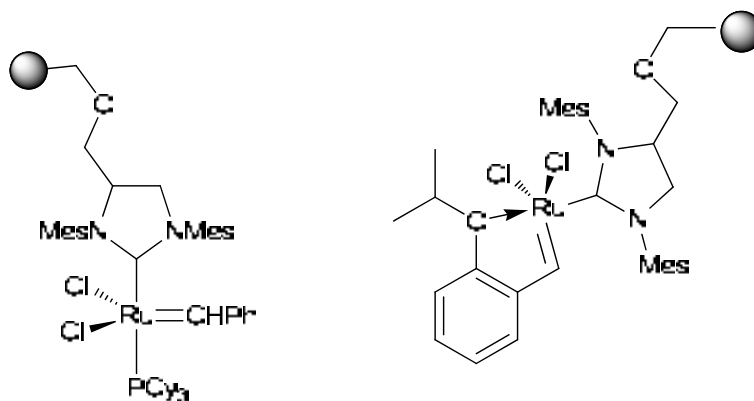
A la figura 14 es mostren alguns dels exemples representatius de catalitzadors de metàtesi recuperables descrits a la bibliografia.



⁷¹- Liu, G.; He, H.; Wang, J. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1610.

⁷²- Süßner, M.; Plenio, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6885.

⁷³- Karamé, I.; Boualleg, M.; Camus, J-M.; Maishal, T.K.; Alauzun, J.; Basset, J-M.; Copéret, C.; Corriu, R.J.P.; Jeanneau, E.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Veyre, L.; Thieuleux, C. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11820.

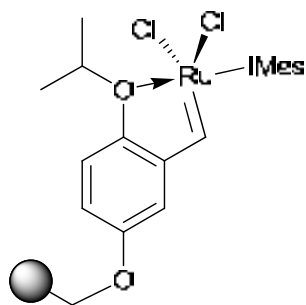


Elechert (2000, 2001)

● = Poliestirè

Immobilització permanent

Ancoratge a través del
ligand NHC

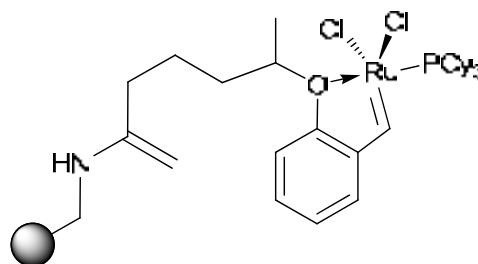


Elechert (2001)

● = Resina de Wang

Boomerang-type

Ancoratge a través de
l'alquilidè de Hoveyda

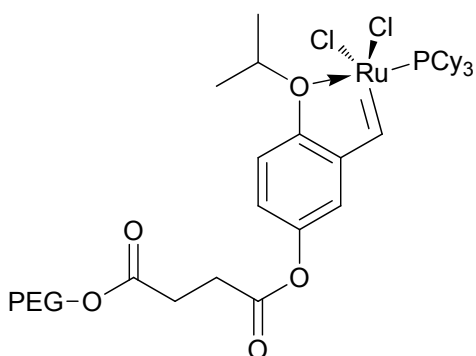


Dowden (2002)

● = Poliestirè

Boomerang-type

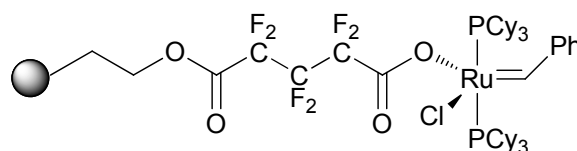
Ancoratge a través de
l'alquilidè de Hoveyda



Yao (2000)

Boomerang-type

Ancoratge a través de
l'alquilidè de Hoveyda



Mol (2001)

= Poliestirè

Immobilització permanent

Ancoratge a través d'un
ligand carboxilat

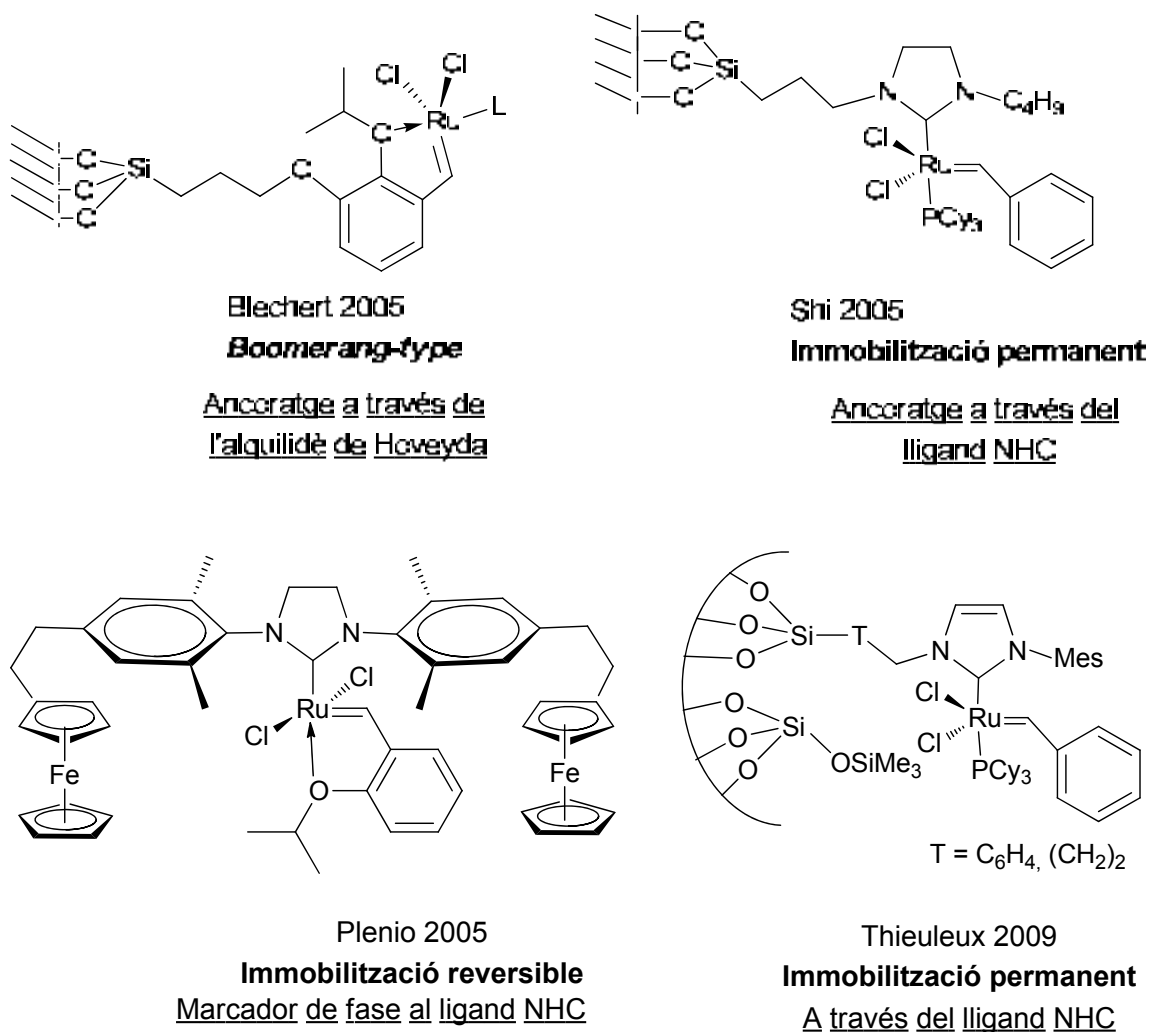


Figura 14. Exemples de catalitzadors de metàtesi recuperables descrits a la bibliografia

Finalment, també s'ha descrit el reciclatge de catalitzadors de metàtesi en líquids iònics,⁷⁴ en CO₂ supercrític,⁷⁵ en sistemes bifàsics on s'incorporen cadenes altament fluorades al catalitzador⁷⁶ i en aigua.⁷⁷

⁷⁴.- a) Buijsman, R. C.; van Vuuren, E.; Sterrenburg, J. G. *Org. Lett.* **2001**, 3, 3785. b) Sémeril, D.; Olivier-Bourbigou, H.; Bruneau, c.; Dixneuf, P. H. *Chem. Commun.* **2002**, 146. c) Yao, Q.; Zhang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3395. d) Audic, N.; Clavier, H.; Mauduit, M.; Guillemin, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9248.

⁷⁵.- Michalek, F.; Maedge, D.; Ruehe, J.; Bannwarth, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3, 577.

⁷⁶.- a) Yao, Q.; Zhang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 74, b) Matsugi, M.; Curran, D.P. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1636.

⁷⁷.- Lipshutz, B. H.; Ghorai, S. *Org. Lett.* **2009**, 11, 705.

1.2.6. Precedents en el grup

Al grup de recerca, a la tesi del Dr. Xavier Elias, s'ha estudiat la formació i assaig de catalitzadors de metàtesi recuperables basats en lligands de tipus Hoveyda (catalitzadors de tipus *boomerang*, mecanisme de *release-return*) (Figura 15). En primer lloc, es van sintetitzar els monòmers de tipus Hoveyda mono- i bisililats **8**, **9** i **10**. A partir d'ells, s'han preparat materials⁷⁸ híbrids orgànico-inorgànics per ancoratge a sílice mesoestructurada MCM-41, i també mitjançant el procés sol-gel en diferents condicions (en presència i absència de tensioactiu). Els diferents materials es van tractar amb el catalitzador de Grubbs I i/o II per generar els complexos alquilidènics de ruteni de tipus Hoveyda-Grubbs units covalentment a una matriu de sílice. Aquests catalitzadors són reciclables en la *Ring-Closing Metathesis* de diens i enins.

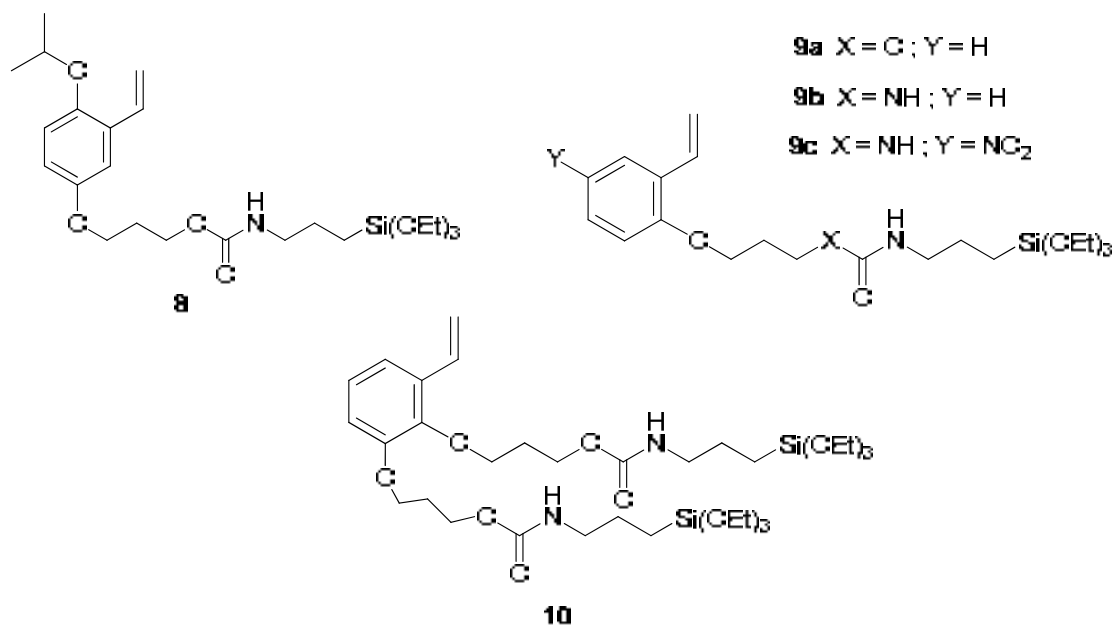


Figura 15. Lligands de tipus Hoveyda funcionalitzats amb grups trialcoxisilil, sintetitzats pel Dr. Xavier Elias

⁷⁸.- a) Elias, Xavier. *Tesi Doctoral*. Universitat Autònoma de Barcelona. Cerdanyola del Vallès. **2006**.
 b) Elias, X.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M.; Moreau, J.J.E. *Adv, Synth. Catal.* **2006**, *348*, 751. c)
 Elias, X.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M.; Moreau, J.J.E. *Adv, Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1701. d)
 Elias, X.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6770.

Cal destacar que, en tots els casos, el metall es va introduir en el material híbrid prèviament format, per tractament del sòlid amb el complex de Grubbs de primera o segona generació. La preparació d'un complex de tipus Grubbs-Hoveyda s'ililat i la posterior formació del material híbrid corresponent mitjançant el procés sol-gel no s'ha dut a terme amb anterioritat. Es interessant degut a que les propietats dels catalitzadors basats en materials híbrids poden variar depenent de si el metall s'introdueix abans o després de la formació del material polimèric.

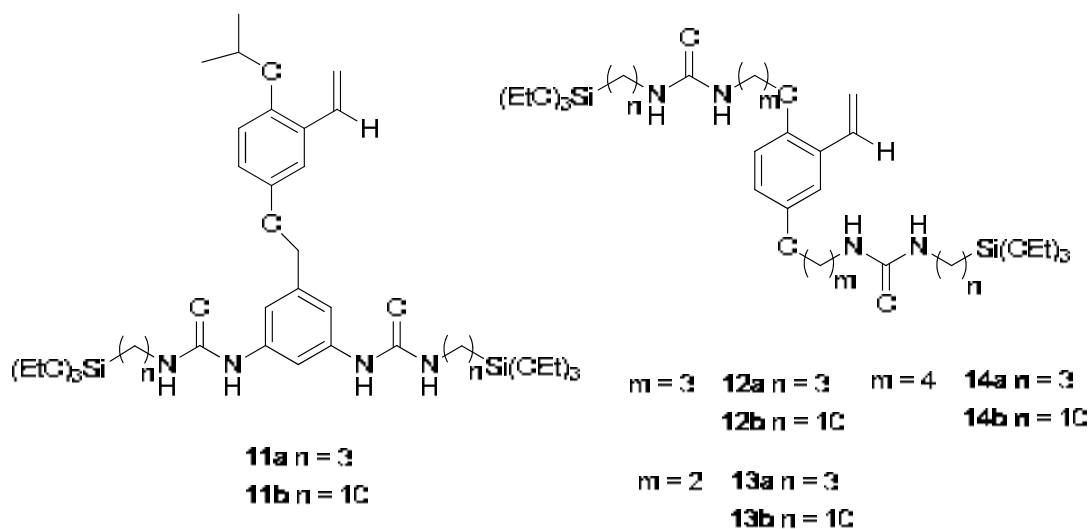
Per altra banda, la Dra. M. Trilla durant la seva tesi doctoral⁷⁹ va preparar diferents catalitzadors carbènics de ruteni estables ancorats de forma permanent (a través de lligands del tipus NHC) a polímers inorgànics basats en sílice, formant materials híbrids orgànico-inorgànics. En el seu cas també es van preparar primer els materials derivats de sals d'imidazoli i dihidroimidazoli, els quals es van tractar després amb el complex de Grubbs-Hoveyda I, **4**, en presència de base. Però aquests catalitzadors immobilitzats han mostrat poca activitat i capacitat de reciclatge en reaccions de metàtesi intramolecular de diens i enins. Amàlia Monge està investigant actualment altres estratègies per a la obtenció de catalitzadors de metàtesi permanentment immobilitzats.

⁷⁹.- a) Trilla, Montserrat. *Tesi Doctoral*. Universitat Autònoma de Barcelona. Cerdanyola del Vallès. **2008**.

2. OBJECTIUS

En la primera part d'aquesta tesi (resultats descrits al capítol 2), ens plantejarem la preparació de catalitzadors reciclables de tipus Grubbs-Hoveyda II (mecanisme *release-return* ó *boomerang*) per formació de materials híbrids orgànico-inorgànics basats en sílice, mitjançant la metodologia sol-gel, per tal d'assajar la seva activitat i reciclabilitat en reaccions de metàtesi de diens i enins.

En primer lloc (primera part del capítol 2), ens proposarem l'obtenció i caracterització de materials híbrids autoestructurats a partir de monòmers estirènics de Hoveyda bisililats amb unitats d'urea i cadenes hidrocarbonades pont de diferent llargària (Figura 16). Les funcions urea i les cadenes hidrocarbonades llargues estan encaminades a afavorir l'autoorganització dels monòmers i dels corresponents materials. A partir dels materials autoestructurats obtinguts es prepararien els corresponents catalitzadors de Grubbs-Hoveyda II suportats i s'assajaria la seva activitat i capacitat de reciclatge en reaccions de metàtesi de diens i enins. Preteníem estudiar la influència de l'autoorganització dels materials en l'activitat catalítica.



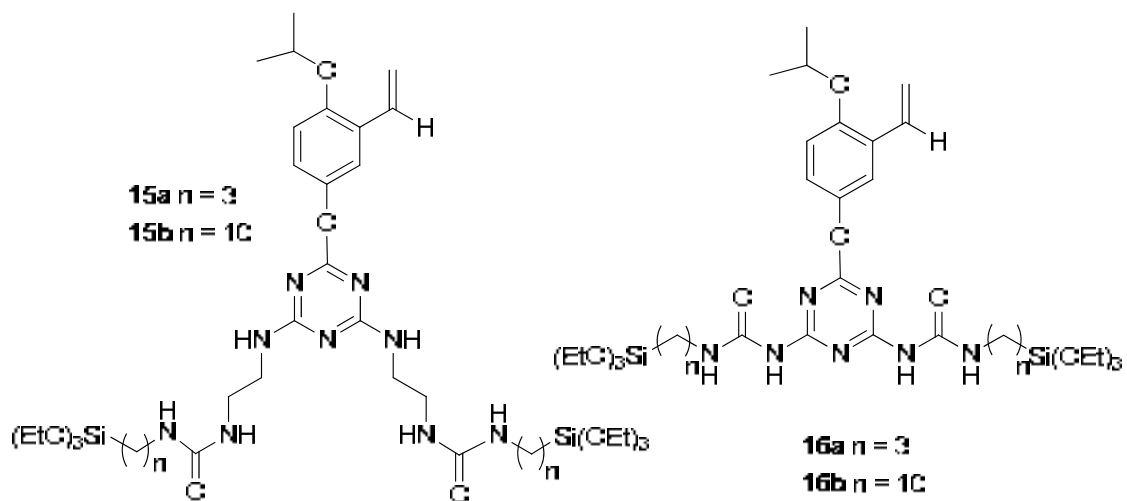
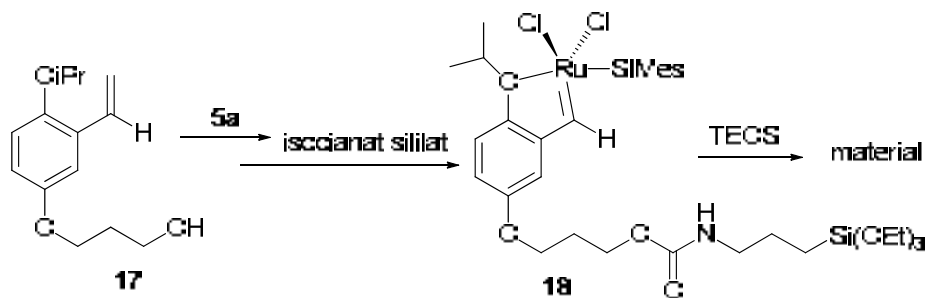


Figura 16. Monòmers bisililats de Hoveyda amb unitats d'urea

Per altra banda, com s'ha comentat en l'apartat de precedents del grup (vegeu 1.2.6), ja s'havien preparat i assajat catalitzadors de tipus *boomerang* al grup de recerca. Però el metall sempre s'havia introduït posteriorment a la preparació dels materials per sol-gel. En aquesta tesi ens plantejarem (segona part del capítol 2) la síntesi d'un complex de tipus Grubbs-Hoveyda II que contingui un grup trietoxisilil (vegeu **18**, Esquema 25), la preparació d'un material híbrid derivat d'aquest complex monosililat mitjançant el procés sol-gel i l'assaig de l'activitat i reciclatge en reaccions de metàtesi de diens i enins. No hi ha precedents descrits on es faci un procés sol-gel sobre complexos alquilidènics de ruteni sililats.

Les propietats dels catalitzadors suportats preparats per sol-gel poden variar significativament si el metall s'introdueix abans ó després de la formació del material. Aquesta aproximació ens permetria partir d'un complex alquilidènic de ruteni pur, amb l'estructura confirmada per RMN i espectrometria de masses. En l'aproximació desenvolupada per Xavier Elias no era possible determinar l'estructura del complex de ruteni en el polímer insoluble. Els resultats obtinguts es compararien amb els assolits per Xavier Elias a la seva tesi doctoral.



Esquema 25. Complex de tipus Grubbs-Hoveyda II monosililat

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

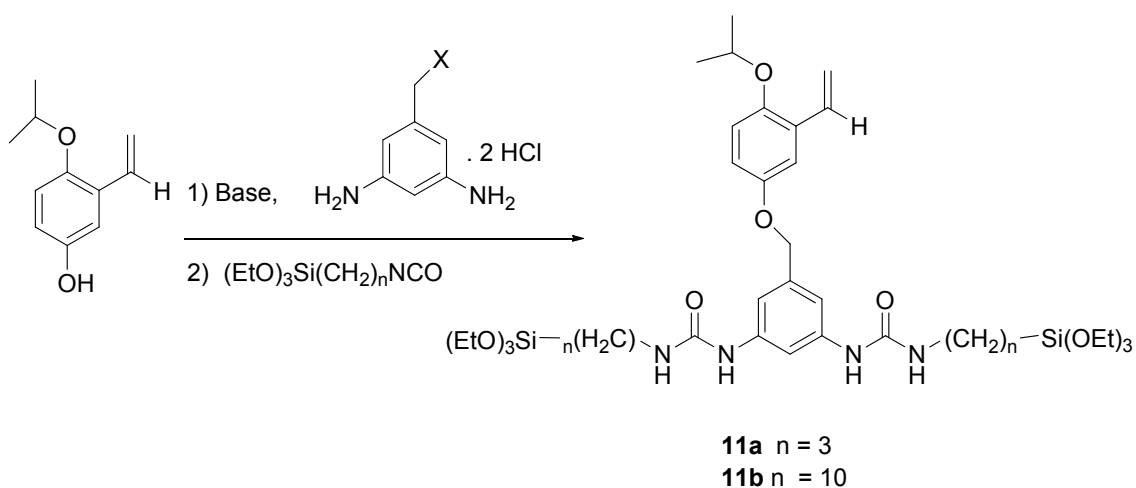
3.1. Síntesi de monòmers estirènics de Hoveyda bisililats amb unitats urea per la preparació de materials híbrids orgànico-inorgànics autoestructurats

D'acord amb el que s'ha comentat en la introducció (capítol 2, apartat 1.1) i objectius (capítol 2, apartat 2) ens varem proposar la síntesi de monòmers de tipus Hoveyda bisililats amb potencial capacitat d'autoorganització per formar, a partir d'ells, materials híbrids orgànico-inorgànics autoestructurats per hidròlisi i policondensació. De fet, encara no s'ha descrit cap material autoestructurat que tingui activitat catalítica.

Les característiques estructurals que podrien conferir al monòmer capacitat d'autoorganitzar-se en el material són la presència de dos grups trietoxisilil, de manera que no es requereixi l'addició de TEOS a la reacció de policondensació, i la presència de grups urea que permetrien la formació de ponts d'hidrogen intermoleculars. També és interessant que les cadenes alquílques siguin llargues, de manera que s'estableixin interaccions de van der Waals hidròfobes entre elles.

3.1.1. Assaig de síntesi dels monòmers bisililats de tipus 11

Per tal de preparar els monòmers de tipus 11 ens vam proposar l'estratègia sintètica general indicada a l'esquema 26.

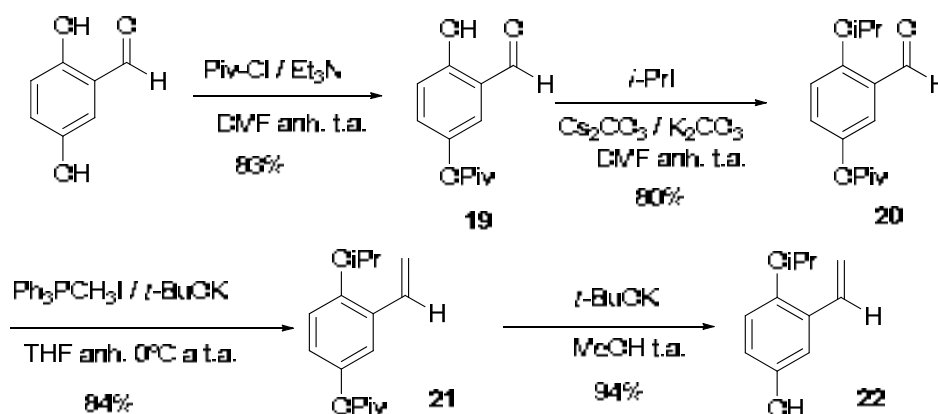


Esquema 26. Síntesi proposada per a la preparació dels monòmers tipus 11

L'alquilació del 4-isopropoxi-3-vinilfenol amb un derivat de l'alcohol 3,5-diaminobenzílic permetria obtenir una dianilina, que per reacció amb els corresponents isocianats sililats rendiria les corresponents urees **11a** i **11b**.

3.1.1.1. Preparació de 4-isopropoxi-3-vinilfenol, **22**

Partint de 2,5-dihidroxibenzaldehyd comercial i per una seqüència sintètica ja descrita a la literatura,⁸⁰ lleugerament modificada, es va poder obtenir 4-isopropoxi-3-vinilfenol, **22**, amb bons rendiments en tots els passos, i un 52% de rendiment global (Esquema 27). Aquesta ruta sintètica inclou la protecció de l'hidroxil en C-5 amb clorur de pivaloïl, l'alquilació de l'hidroxil en C-2 amb iodur d'isopropil, reacció de Wittig i desprotecció del grup pivaloïl. La reacció de Wittig es va realitzar amb *t*-BuOK com a base en lloc de LHMDS (bis(trimetilsilil)amidur de liti) i es va obtenir l'estirè desitjat **21** amb un rendiment equivalent. La utilització de *t*-BuOK feia el procediment més senzill ja que en la purificació s'evitaven els derivats sililats provinents de LHMDS.



Esquema 27. Síntesi del derivat fenòlic **22**

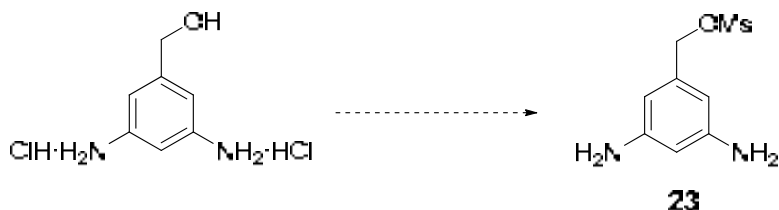
3.1.1.2. Intent de preparació del metanosulfonat de 3,5-diaminobenzil, **23**

Un cop preparat el fenol **22**, calia fer-lo reaccionar amb un derivat de l'alcohol 3,5-diaminobenzílic. Calia substituir l'hidroxil de l'alcohol comercial per un bon grup sortint per tal de poder realitzar posteriorment l'alquilació del fenol **22**.

En primer lloc, es va intentar preparar el corresponent mesilat, **23** (Esquema 28), per reacció de l'alcohol 3,5-diaminobenzílic (en forma de clorhidrat) amb clorur de mesil a temperatura ambient, en CH_2Cl_2 anhidre com a dissolvent i excés de

⁸⁰.- Yao, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3896.

triethylamina (5 equiv.) anhidre com a base, per tal de desprotegir alhora també les dues amines protonades. Després de tota una nit, el producte de partida havia desaparegut, però de cap manera es va poder aïllar el producte final desitjat. Segons la $^1\text{H-RMN}$ el cru corresponia a la sal de la triethylamina i contenia algun subproducte que no es va poder identificar. Cal destacar que el producte final que volíem obtenir, **23**, podria experimentar reaccions paral·leles tals com el desplaçament del grup mesilat per part dels grups amino d'una altra molècula del compost **23**.



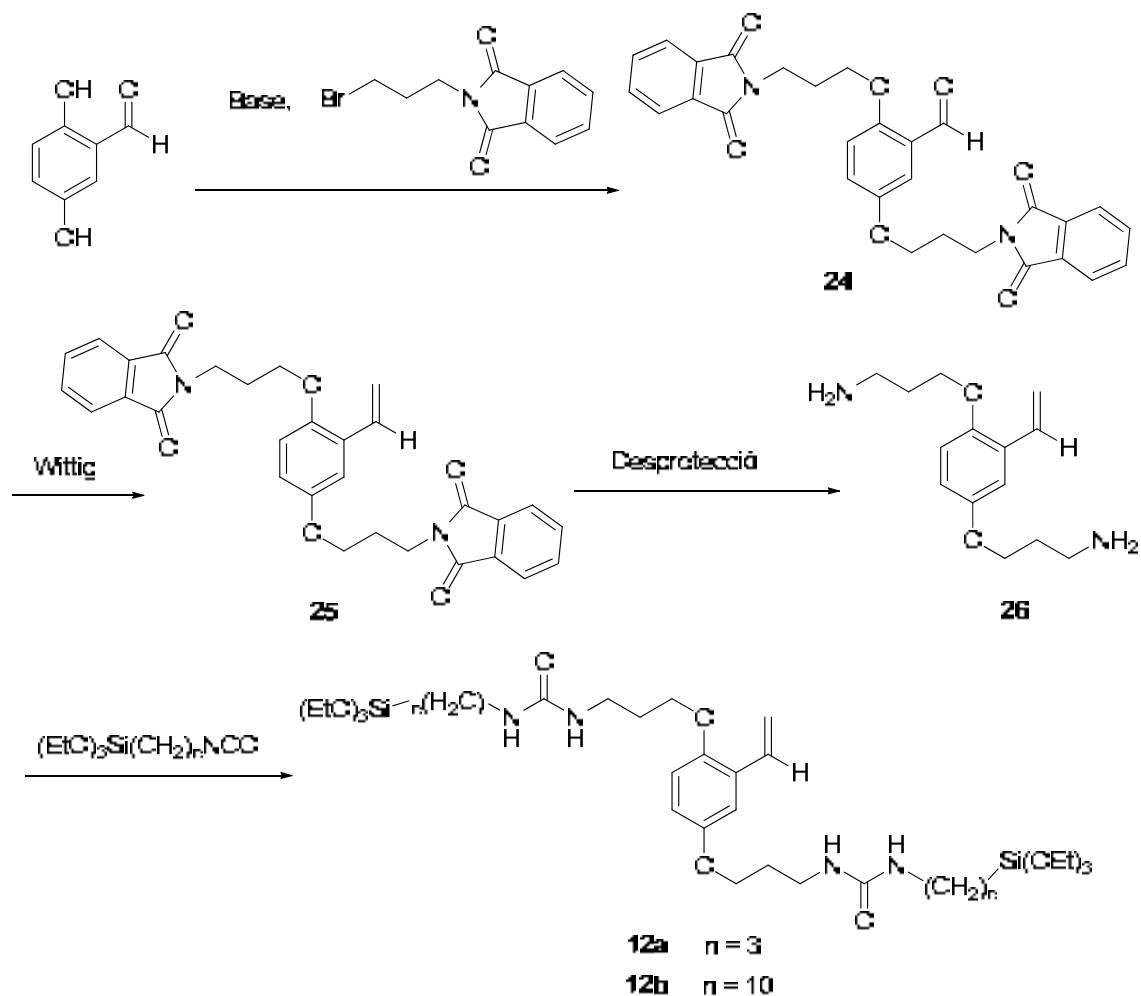
Esquema 28. Intent de preparació del mesilat de 3,5-diaminobenzil, **23**.

Es va provar de preparar primerament la diamina lliure i després fer-la reaccionar desseguida amb el clorur de mesil. Aquesta desprotecció es va assajar amb K_2CO_3 en aigua i també amb NaOH en aigua sense aconseguir aïllar ni detectar el producte final desitjat. Davant d'aquestes dificultats es va abandonar la preparació d'aquest compost, **23** i també la preparació de monòmers de tipus **11**.

3.1.2. Assaigs de síntesi dels monòmers bisililats de tipus **12**

Ens vam proposar la preparació dels monòmers bisililats **12** segons l'estratègia indicada a l'esquema 29. La ruta sintètica consisteix en la dialquilació del 2,5-dihidroxibenzaldehyd amb *N*-(3-bromopropil)ftalimida, seguida de la reacció de Wittig per convertir l'aldehyd **24** en l'estirè **25**, posterior desprotecció dels grups ftalimido i reacció dels grups amino de **26** amb els corresponents isocianats sililats per formar les urees **12a** i **12b**.

Així doncs, l'aldehyd **24** es va obtenir amb un 68 % de rendiment per dialquilació del 2,5-dihidroxibenzaldehyd comercial amb 2 equivalents de *N*-(3-bromopropil)ftalimida comercial en DMF anhidre a 60°C en presència de carbonat potàssic com a base.



Esquema 29. Proposta sintètica per a la preparació dels monòmers de tipus **12**

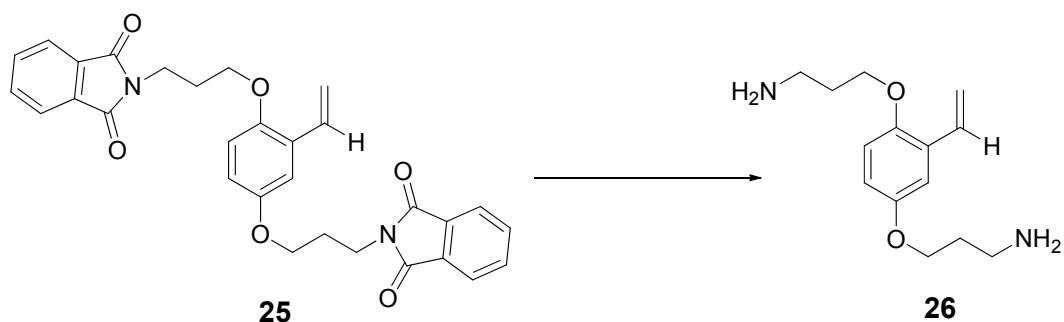
Aquest aldehyd **24** es va fer reaccionar amb l'ilur provinent del iodur de metiltrifenilfosfoni, a reflux de THF, per donar el derivat estirènic **25** amb un rendiment del 74%. Cal destacar que la concentració de reactius inicials és un factor clau, doncs, quan la reacció es fa en condicions més diluïdes la conversió no és quantitativa.

Un cop en aquest punt calia desprotegir la ftalimida **25** per obtenir la diamina lliure **26**. Tot i ser el tractament amb hidrazina en etanol el mètode més habitual per a aquesta desprotecció, inicialment no es va assajar en aquestes condicions ja que, en el nostre grup de recerca, amb un producte similar on només hi havia un grup ftalimido per desprotegir, aquest mètode havia produït la reducció del doble enllaç estirènic.

Es va provar, en primer lloc, un procediment que havia donat bon resultat en el grup de recerca per productes estirènics semblants, que consistia en la reducció amb hidrur de bor i sodi i posterior hidròlisi amb àcid acètic.⁸¹ La reacció en dos passos es

⁸¹.- Osby, J. O.; Martin, M. G.; Ganem, B. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2093-2096.

fa en un procés *one-pot*, sense aïllar el producte intermedi de la reacció (Experiment 1, Taula 1). Segons la $^1\text{H-RMN}$ es va obtenir la diamina **26**, però el rendiment de la reacció era molt baix (27%) i, a més a més, el producte s'obtenia impurificat.



Experiment	Condicions	Resultat
1	1) NaBH_4 , 60°C . iPrOH/ H_2O 2) Àcid acètic glacial, 80°C	Producte 26 impur
2	CH_3NH_2 , 50°C Toluè	Producte 26 impur
3	BuNH_2 , 50°C	Producte 26 impur
4	H_2O -piridina (1:1), 75°C	Producte de partida
5	$\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ THF, 50°C	Producte 26 impur

Taula 1. Condicions assajades en la desprotecció de **25**

Després d'una cerca bibliogràfica sobre altres condicions per a aquest tipus de desprotecció, es va assajar el tractament amb metilamina⁸² (Experiment 2, Taula 1). La reacció es va dur a terme amb un gran excés de metilamina, en toluè a 50°C durant 2 dies. Es va obtenir novament la diamina **26** en forma impura i amb un rendiment baix ($< 30\%$). També es va provar la desprotecció amb excés de butilamina⁸³ a 50°C (Experiment 3, Taula 1), obtenint el producte impur amb un rendiment una mica superior. En el tractament de **25** amb una solució 1:1 d' H_2O /piridina⁸⁴ a 75°C no es dona la reacció esperada i es recupera el producte de partida (Experiment 4, Taula 1). Per últim, es va assajar la desprotecció amb hidrazina en THF a 50°C . Mitjançant $^1\text{H-RMN}$ es va observar la desaparició dels senyals corresponents als grups ftalimido i no semblava que s'hagués produït la reducció del

⁸².- Wolfe, S.; Hasan, S. K. *Canadian Journal of Chemistry*. **1970**, *48*, 3572.

⁸³.- Durette, P. L.; Meitzner, E. P. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4013.

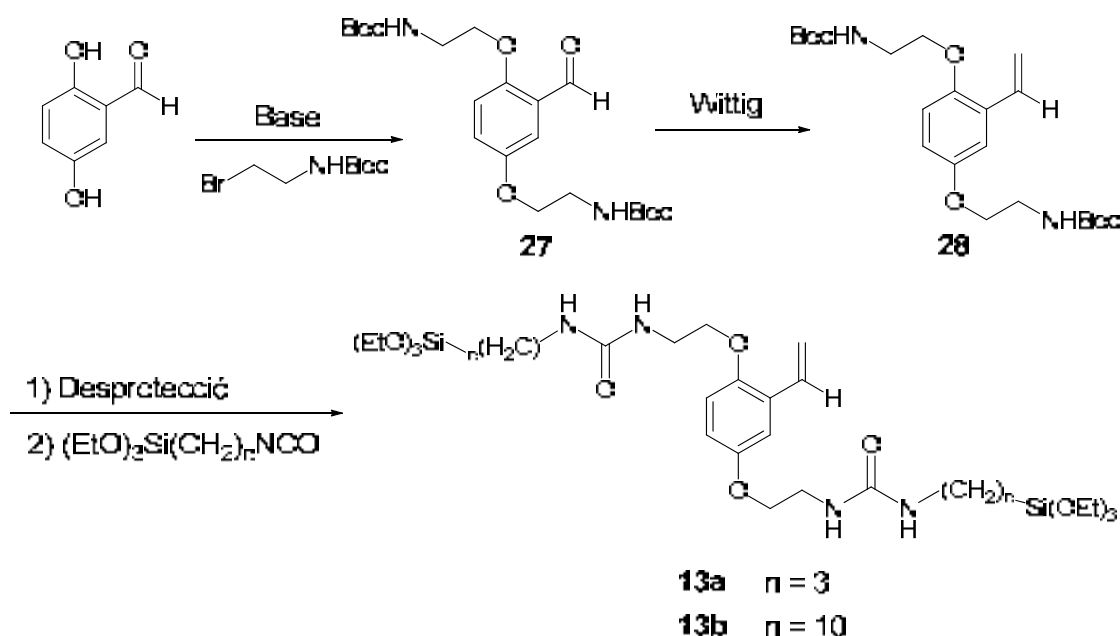
⁸⁴.- Kamaike, K.; Takahashi, M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, No.1, 91-94.

doble enllaç estirènic. Però, novament, no vàrem tenir èxit en els intents de purificació del producte **26** (rentats, extracció, cromatografia) (Experiment 5, Taula 1).

Davant d'aquests problemes de purificació de la diamina i dels rendiments modestos obtinguts es va decidir canviar l'agent alquilant, fent servir una protecció diferent per a l'amina. Per tant, ens centràrem en la preparació dels monòmers bisililats de tipus **13**.

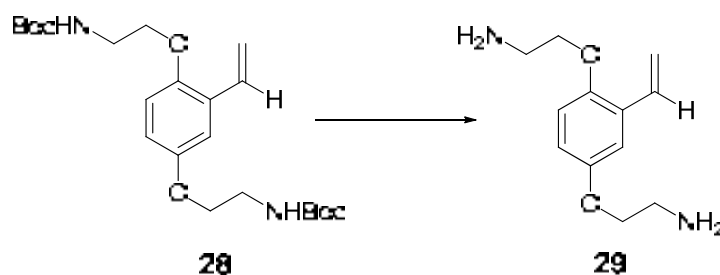
3.1.3. Assaigs de síntesi dels monòmers bisililats de tipus **13**

Per a la síntesi dels monòmers de tipus **13** es va proposar una seqüència sintètica anàloga a la dissenyada per la preparació dels monòmers de tipus **12**, però amb Boc com a grup protector de l'amina en lloc del grup ftalimido (Esquema 30).



Esquema 30. Proposta sintètica per a la preparació dels monòmers de tipus **13**

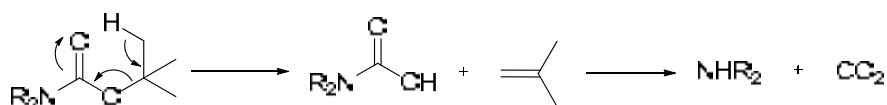
La dialquilació de 2,5-dihidroxi-benzal·dehid comercial amb 3 equivalents de 2-bromoetilcarbamat de *t*-butil en DMF a 80°C i en presència de carbonat potàssic com a base va donar l'al·dehid **27** amb un 85% de rendiment. La reacció de Wittig sobre l'al·dehid **27**, amb l'ilur provinent del iodur de metiltrifenilfosfoni en THF a temperatura ambient, va donar el derivat estirènic **28** amb un rendiment del 64%. Per la desprotecció del grup Boc de **28** es van assajar diferents condicions de reacció que es troben recollides a la Taula 2.



Experiment	Condicions
1	120°C / buit
2	TFA, Et ₃ SiH, CH ₂ Cl ₂ anh., t.a.
3	H ₂ SO ₄ /CH ₂ Cl ₂ , t.a.
4	Bu ₄ NF (1M en THF), THF anh.

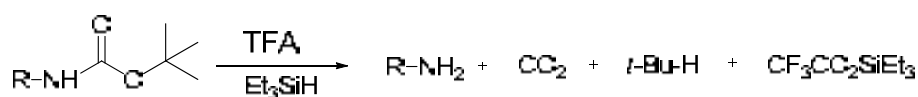
Taula 2. Condicions assajades en la desprotecció de **28**

En primer lloc, es va provar una desprotecció termolítica⁸⁵ (Esquema 31), que es caracteritza per ser un procés net, ja que durant la reacció s'allibera isobutè i CO₂, i esdevé molt útil quan no es toleren les condicions àcides típiques de la desprotecció del grup Boc. Es va escalfar a 120°C sota buit durant dues hores i es va obtenir un sòlid insoluble que no corresponia al producte final desitjat, sinó que semblava que havia polimeritzat (Experiment 1, Taula 2).



Esquema 31. Mecanisme general d'una desprotecció termolítica del grup Boc

També es va assajar la desprotecció amb àcid trifluoroacètic (TFA) i trietilsilà⁸⁶ en diclorometà anhidre a temperatura ambient. El trietilsilà actua com un atrapador de carbocacions i permet l'obtenció de l'amina lliure (Esquema 32). Es va consumir el producte de partida, però es va obtenir una mescla de productes no definits (Experiment 2, Taula 2).



Esquema 32. Desprotecció amb TFA/Et₃SiH

⁸⁵-a) Mehdi, A.; Reyé, C. *New. J. Chem.*, **2005**, 29, 965. b) Flatt, A. K.; Bo, C.; Taylor, P. G.; Miaoxiang, C.; Tour, J. M. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4513.

⁸⁶- Mehta, A.; Jaouhari, R.; Douglas, K. T. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5441.

Es va intentar la desprotecció amb àcid sulfúric⁸⁷ en diclorometà a temperatura ambient, emprant, en primer lloc, un lleuger defecte d'àcid per evitar la reacció amb el doble enllaç, però es va recuperar el producte de partida. En realitzar la reacció amb un excés d'àcid sulfúric s'observava per ¹H-RMN la desaparició dels senyals corresponents als protons olefínics.

Finalment, es va realitzar la desprotecció amb Bu₄NF (solució 1M en THF)⁸⁸ a reflux de THF anhidre durant 2 dies. El tractament del cru de reacció donava la diamina impurificada per fluorur de tetrabutilamoni que no s'havia pogut eliminar completament. Mitjançant posteriors digestions amb èter dietílic es va aconseguir obtenir la diamina pura, però el rendiment fou molt baix (10%) i no reproduïble. Ens plantejàrem llavors eliminar l'excés de fluorur de tetrabutilamoni mitjançant l'addició de tetrafluoroborat sòdic, subseqüent precipitació del tetrafluoroborat de tetrabutilamoni en aigua i filtració. Mitjançant aquest nou tractament del cru aconseguíem eliminar totalment el fluorur de tetrabutilamoni, però s'observava la presència d'una impuresa que presentava senyals olefíniques. Es va assajar la reacció amb diferents relacions NBu₄F/**28**, però no es va aconseguir evitar la formació de la impuresa esmentada.

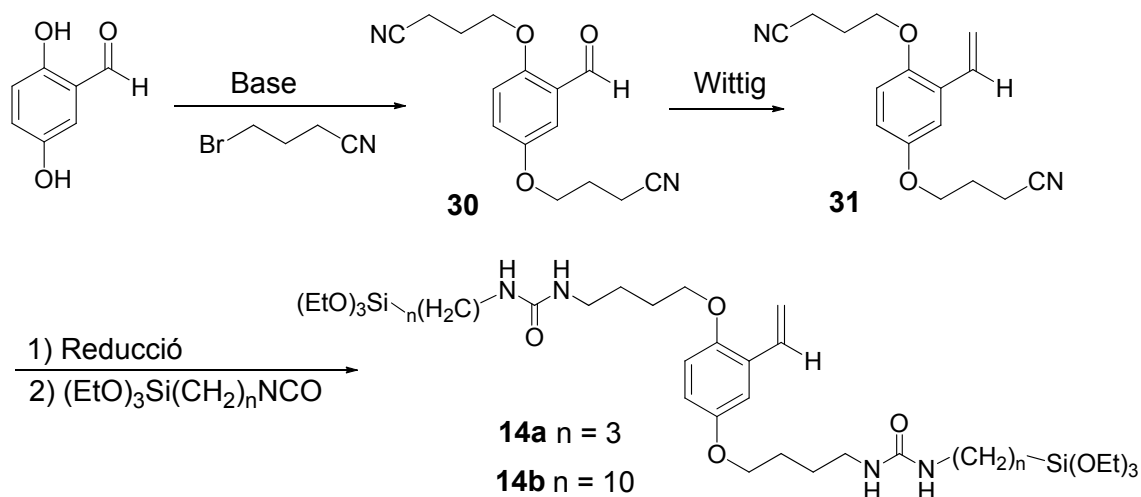
Per tant, malgrat els nostres esforços, no hem aconseguit una bon mètode per obtenir la diamina **29** en forma pura i amb bon rendiment. Per aquest motiu, es va decidir abandonar la preparació dels monòmers bisililats de tipus **13**.

3.1.4. Assaigs de síntesi dels monòmers bisililats de tipus **14**

Davant dels problemes que es presentaven per obtenir la diamina **29** es va decidir variar l'estratègia i es va considerar l'obtenció dels monòmers tipus **14** mitjançant la seqüència sintètica de l'esquema 33, on la diamina desitjada es pot obtenir mitjançant la reducció de grups ciano.

⁸⁷.- Strazzolini, P.; Misuri, N. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2075.

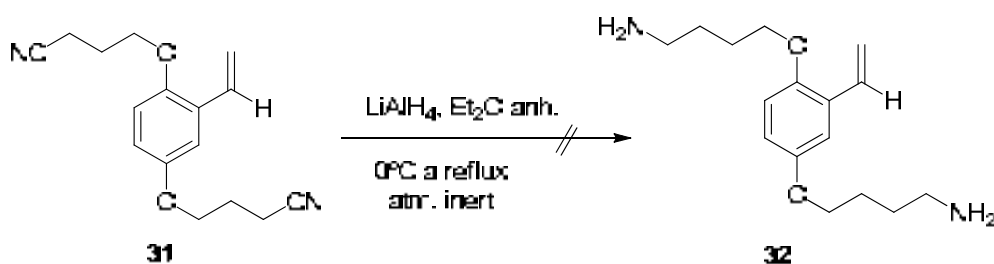
⁸⁸.- Routier, S.; Saugé, L.; Ayerbe, N. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 589-591.



Esquema 33. Proposta sintètica per a la preparació dels monòmers de tipus **14**

La dialquilació de 2,5-dihidroxibenzal·dehid amb 4-bromobutironitril es va dur a terme en DMF a 60°C emprant carbonat potàssic com a base i s'obtingué l'aldehid **30** amb un 58% de rendiment. La reacció de Wittig sobre l'aldehid **30** va donar lloc a l'estirè **31** amb un 76% de rendiment de producte aïllat per cromatografia en columna.

En aquest punt, es va assajar la reducció dels grups ciano a amino amb hidrur d'alumini i liti en èter dietílic anhidre (Esquema 34). Es va controlar la reacció per espectroscòpia d'infraroig i es va observar la desaparició de la banda característica del grup $-\text{CN}$. Per ^1H -RMN s'observaven els senyals olefínics, fet que indicava que no s'havia produït la reducció del doble enllaç, però l'espectre era complex i no es veia clara la presència del producte desitjat. Es va intentar purificar sense èxit el cru de reacció mitjançant cromatografia.

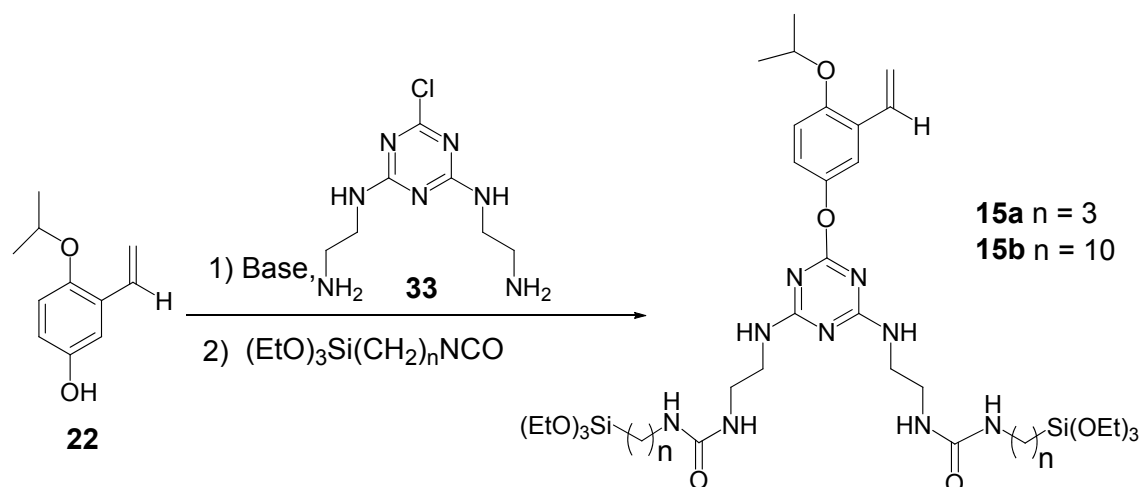


Esquema 34. Intent de reducció dels grups ciano de **31**

Es va decidir no insistir en la reducció del grup ciano mitjançant altres condicions o mètodes de reducció i ens plantejarem abordar la síntesi dels monòmers bisililats de tipus **15**.

3.1.5. Síntesi dels monòmers bisililats de tipus 15

Per a l'obtenció dels monòmers de tipus **15** es va proposar la seqüència sintètica de l'esquema 35:



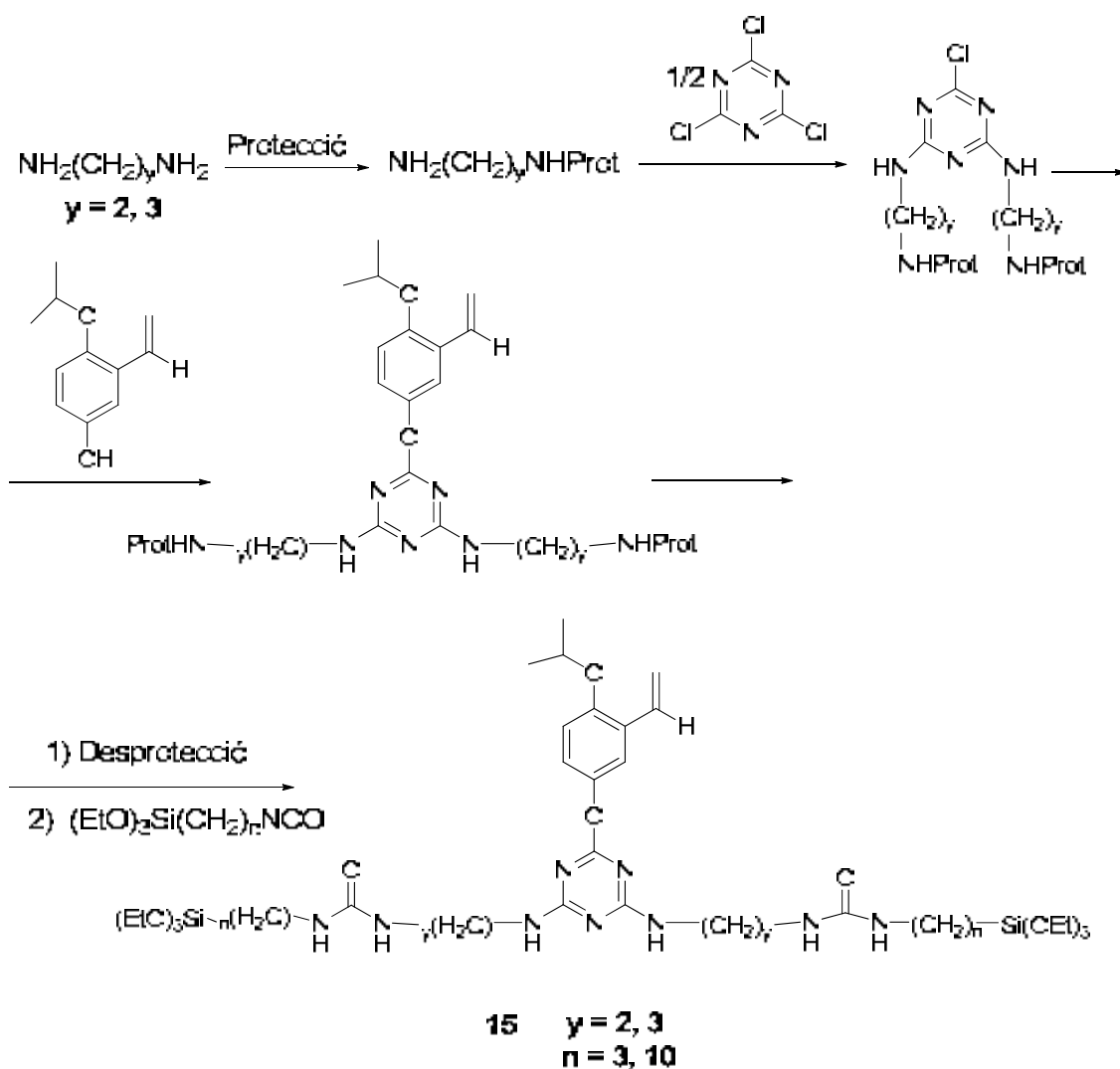
Esquema 35. Síntesi proposada per a la preparació dels monòmers tipus **15**

Els monòmers **15** s'obtidrien per substitució nucleòfila aromàtica del clor en l'anell de triazina **33** per part del fenol **22** i posterior reacció dels grups amino amb l'isocianat sililat corresponent.

Per tal de preparar la diamina **33** es va fer reaccionar el clorur de cianuril amb 2 equivalents d'etilendiamina en presència de trietilamina com a base⁸⁹. Els productes de partida es consumeixen, però no s'obté el producte final desitjat, possiblement per problemes de polimerització degut als dos grups amino i al grup cloro presents en **33**.

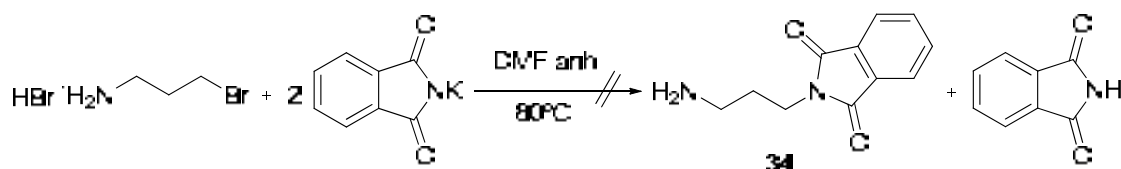
En aquest punt calia, per tant, protegir un dels grups amino de l'etilendiamina abans de realitzar la substitució sobre el clorur de cianuril, segons la seqüència sintètica general mostrada a l'esquema 36.

⁸⁹.- a) Masllorens, J; Roglans, A. *Organometallics*. **2004**, 23, 2533. b) Afonso, C.A.; Lourenço, N.M. *Molecules*, **2006**, 11, 81.



Esquema 36. Seqüència sintètica proposada per a la preparació dels monòmers **15**

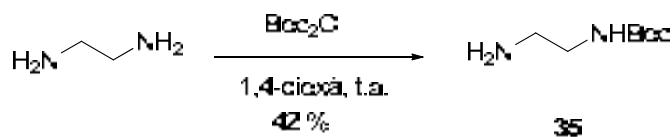
El grup protector triat inicialment va ser el grup ftalimido. La reacció entre el bromhidrat de la 3-bromopropilamina i la ftalimida potàssica en el si de DMF anhidre i a una temperatura de 80°C no va donar l'amina **34** (Esquema 37). Per ¹H-RMN s'observà la formació d'ftalimida, però l'espectre mostrava una mescla complexa on no es veia clara la formació del producte final desitjat, **34**.



Esquema 37. Intent de preparació de l'amina **34**

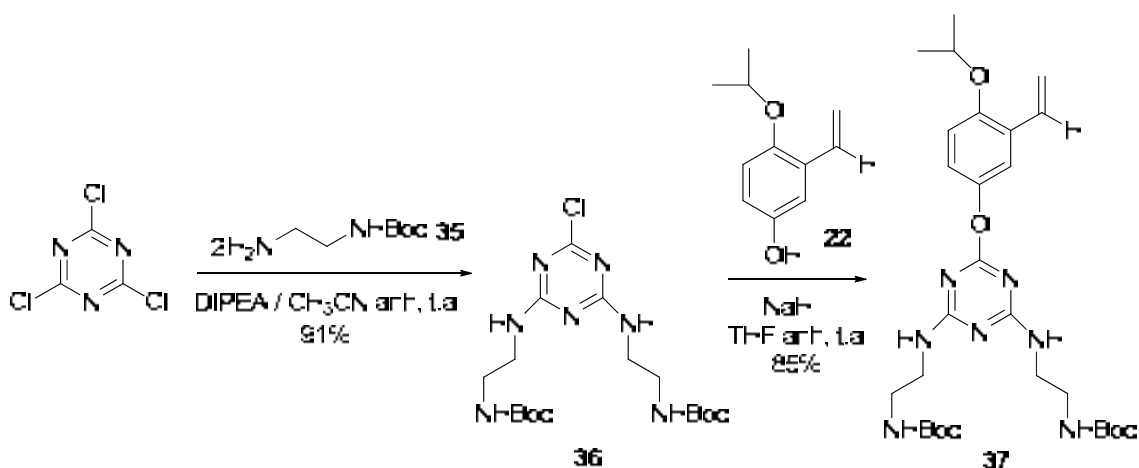
Es va canviar, doncs, de grup protector, passant a utilitzar el *tert*-butoxicarbonil (Boc). L'amina **35** es va preparar per reacció de l'etilendiamina amb di-*tert*-

butildicarbonat en dioxà com a dissolvent a temperatura ambient⁹⁰ (Esquema 38). Es va utilitzar un excés d'etilendiamina per evitar la formació del compost diprotegit.



Esquema 38. Obtenció de l'amina **35**

L'amina **35** es va fer reaccionar amb el clorur de cianuril per tal d'obtenir **36** (Esquema 39). Aquesta reacció es va dur a terme inicialment a temperatura ambient amb dos equivalents d'amina **35** i excés de trietilamina com a base en acetonitril anhidre com a dissolvent. El producte **36** es va obtenir amb un 39% de rendiment. Es va confirmar l'obtenció del producte disubstituit mitjançant un espectre de masses (ESI). Es va optimitzar la reacció i es va aconseguir augmentar el rendiment fins un 91% emprant diisopropiletilamina (DIPEA) en lloc de trietilamina, realitzant la reacció amb un lleuger excés d'amina **35** (2.5 equivalents), i amb menys volum de dissolvent, ja que el producte final **36** precipita en aquest.



Esquema 39. Preparació de l'estirè **37**

L'espectre d'¹H-RMN del compost **36** mostrava, com esperàvem, un singlet corresponent als 9 protons del grup *tert*-butil que forma part del grup protector Boc, i dos multiplets entre 3 i 3.3 ppm corresponents als dos grups metilens presents en la molècula. Però la regió de l'espectre dels NH era més complexa. Esperàvem observar dos triplets corresponents cadascun a un NH; en canvi, s'observaven dos conjunts de senyals, un a 6.3-6.9 i un altre a 7.5-7.9. Cada conjunt de senyals integrava 1H

⁹⁰.- Ling, K-Q; Sayre, L.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4777-4784.

respecte els 9H del grup *t*-butil del Boc, la qual cosa ens feia pensar que cada conjunt de senyals corresponia a un mateix NH (Figura 17).

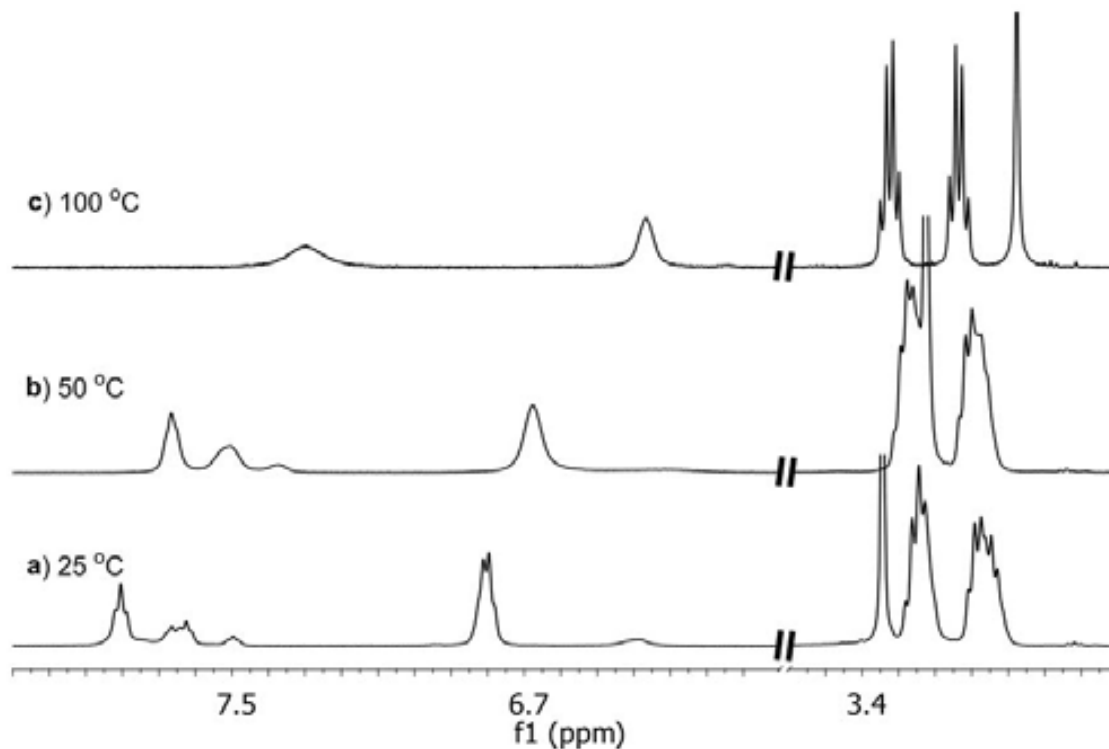


Figura 17. Espectre de ^1H -RMN (360 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) de **36** a a) 25 °C, b) 50 °C i c) 100 °C

En aquest punt, calia esbrinar si el producte podia contenir alguna impuresa que expliqués el major nombre de senyals a l'espectre d' ^1H -RMN i de ^{13}C -RMN o si aquests senyals corresponien al producte pur i existia algun fenomen que complicava els espectres. Escalfant la mostra a 50 °C s'observen senyals més amples desplaçades a camps més alts, però no s'arribava a la coalescència. Es va obtenir l'espectre simplificat en escalfar a 100 °C, indicant una ràpida interconversió entre els diferents isòmers a aquesta temperatura.

L'espectre de ^{13}C -RMN de **36** a temperatura ambient mostrava el senyal corresponent als metils del *t*-butil al voltant de 30 ppm. Els senyals corresponents als dos CH_2 quedaven amagats sota el dissolvent (DMSO) tal i com indicava l'espectre de correlació $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC. També es mostrava al voltant de 78 ppm el C quaternari del grup *t*-butil. Però en la regió de 150-170 ppm s'observaren més absorcions de les previstes. Al voltant de 156 ppm esperàvem l'absorció corresponent al carbonil del grup protector Boc, però l'espectre en mostrava dues, essent una majoritària sobre l'altra. En la regió entre 160 i 170 ppm esperàvem dos senyals, els corresponents al C-Cl i als C-N de l'anell de triazina. Però l'espectre mostrava en aquesta regió 6 senyals,

distribuïts en tres grups de dos, essent una de les dues absorcions sempre més intensa que l'altra (Figura 18).

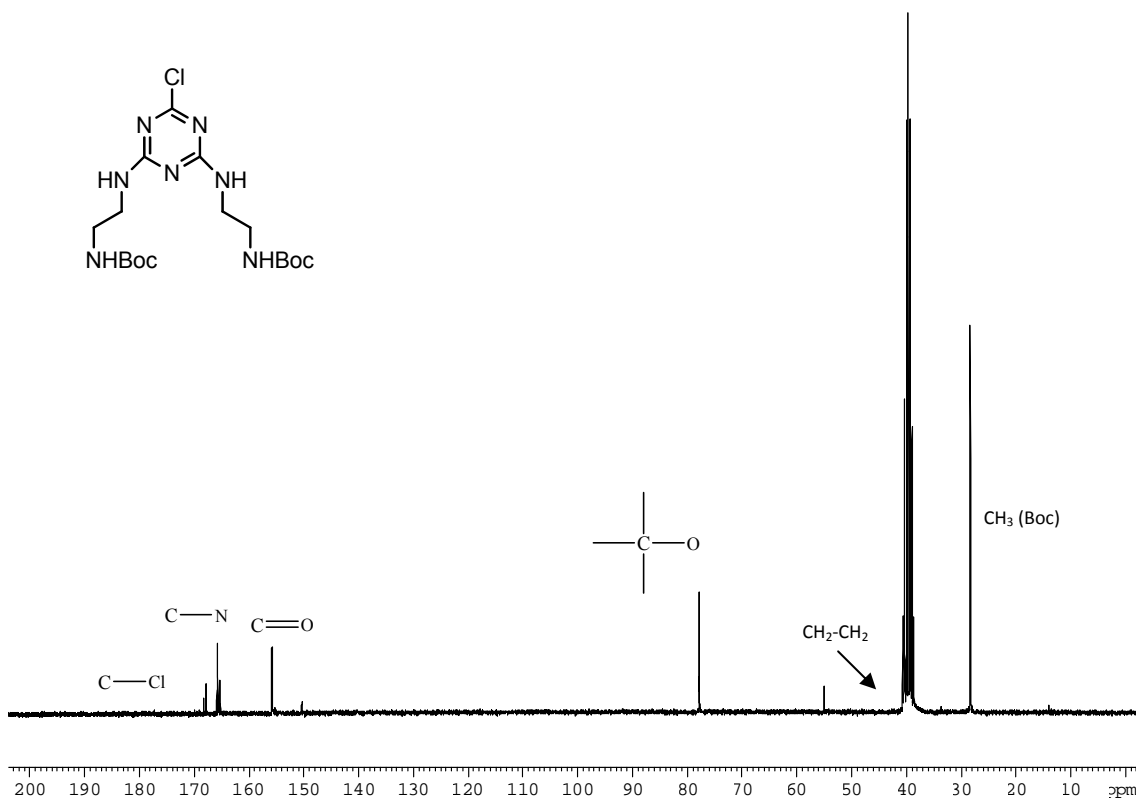


Figura 18. Espectre de ^{13}C -RMN (62.5 MHz, DMSO) del compost **36**

Es va fer l'assignació completa mitjançant experiments de RMN bidimensionals (^1H - ^1H -COSY, ^1H - ^1H -NOESY, ^1H - ^{13}C -HSQC, ^1H - ^{13}C -HMBC). L'espectre NOESY del compost **36** mostra que els diferents senyals a 6.3-6.9 ppm corresponen a un mateix protó NH (pics d'intercanvi químic en vermell a la Figura 19) en diferents isòmers conformacionals, i el mateix passa pels senyals a 7.5-7.9 ppm, que també corresponen a un mateix protó NH.

Cal destacar que l'equilibri que té lloc és suficientment lent com per veure senyals separats en els espectres a temperatura ambient. Però en realitzar l'espectre d' ^1H -RMN (360 MHz, DMSO- d_6) a 100°C (Figura 17) es simplifica l'espectre, ja que s'afavoreix la interconversió entre els diferents isòmers conformacionals.

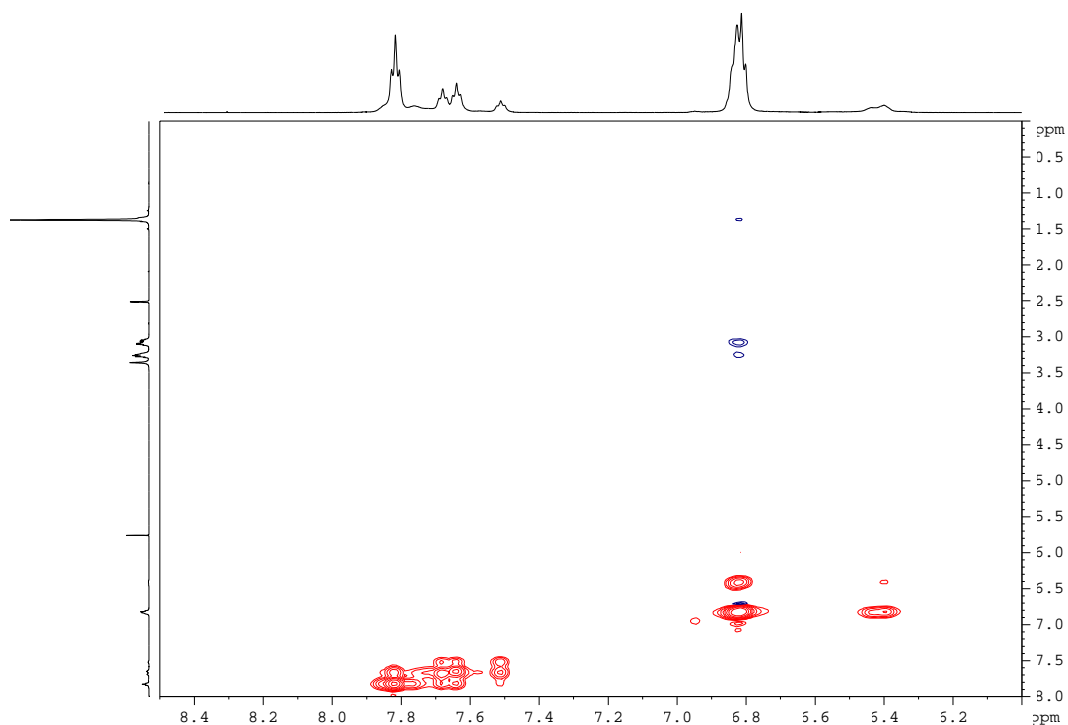


Figura 19. Espectre NOESY (500MHz, DMSO- d_6) del compost **36** que mostra els pics d'intercanvi químic entre diferents senyals NH

El compost **36** té dos grups alquilamino units a la unitat de triazina; la rotació restringida de l'enllaç C-N(exo) pot explicar el procés dinàmic que té lloc. A la literatura⁹¹ (Figura 20) es troba descrit que apareixen dos grups de senyals pels protons aromàtics de les 2-alquilamino-1,3,5-triazines, **A**, i s'observen tres absorpcions diferents pels tres carbonis aromàtics de l'anell. Això fa evident la forta conjugació del grup alquilamino amb l'anell de triazina, de manera que té una gran contribució la forma canònica **B** en l'estructura real del compost. Com a conseqüència, la rotació al voltant de l'enllaç C(2)-N(exo) està molt restringida.

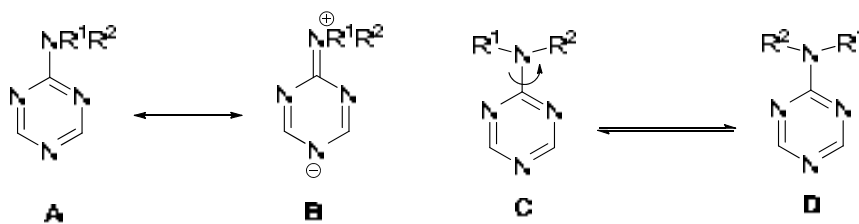


Figura 20. Isòmers rotacionals de les 2-alquilamino-1,3,5-triazines

En el compost que estudiem, **36**, hi ha dos grups alquilamino, i tot i que s'ha descrit que la barrera d'interconversió dels confòrmers és més petita per di-

⁹¹.- Gulevskaya, A.V.; Maes, B.U.; Meyers, C. *Synlett*. **2007**, 1, 71.

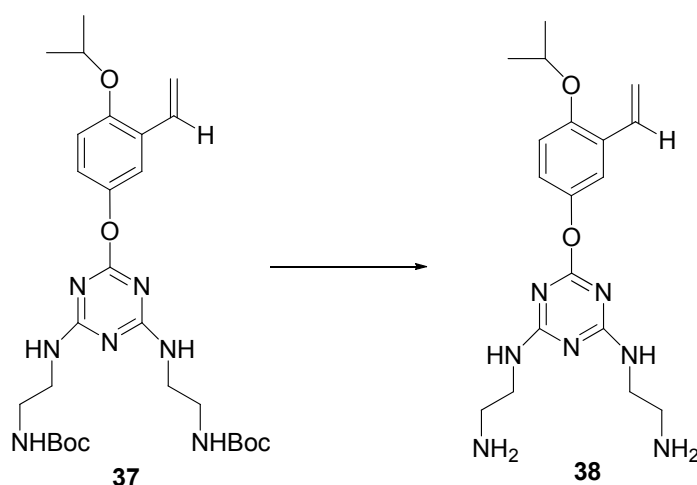
tri(alquilamino)-1,3,5-triazines, també podríem tenir certa restricció al voltant de l'enllaç C-NH. De fet, existeixen també alguns precedents⁹² sobre derivats de di(alquilamino)-1,3,5-triazines que presenten diferents absorcions pels protons NH degut a isòmers conformacionals resultants de la rotació impedita al voltant de l'enllaç C-NH.

Com a conclusió, podem dir que la restricció al voltant de l'enllaç C-NH deu ser la causa de l'aparició de més bandes de les esperades als espectres d'¹H-RMN i ¹³C-RMN de **36**.

La reacció de substitució nucleòfila aromàtica (S_NAr) del fenol **22** amb la clorotriazina **36** en presència d'hidrur sòdic, en THF anhidre a temperatura ambient, va donar l'estirè **37** amb un 85% de rendiment. L'ús d'un excés d'hidrur sòdic (2 equiv. o més) donava lloc a la formació de productes secundaris no desitjats.

En l'espectre d'¹H-RMN de **37** també s'observen, com en el cas del compost **36**, diferents senyals per un mateix NH. L'espectre de ¹³C-RMN presenta també més bandes de les esperades degut a la presència de diferents isòmers rotacionals.

Un cop preparat el compost **37** calia desprotegir els grups amino per tal de realitzar la reacció amb l'isocianat corresponent. A la següent taula es troben recollides les diferents condicions assajades:



⁹².- Arduini, M.; Mercedes, C-C. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1097-1106.

Experiment	Condicions
1	TFA, 25 °C, CH ₂ Cl ₂
2	180 °C, DMF
3	200 °C, DMF
4	245 °C, DMF

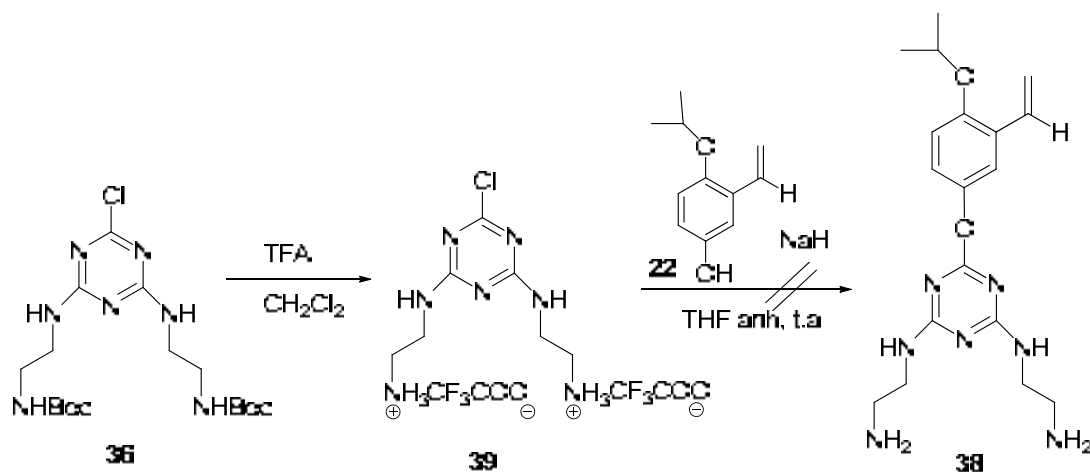
Taula 3. Intentos de desprotecció del compost **37**

La desprotecció del grup Boc pel mètode habitual, per tractament amb àcid trifluoroacètic (TFA) en CH₂Cl₂ no va permetre l'obtenció de la diamina **38** (Experiment 1, Taula 3). La reacció es va controlar per cromatografia de capa fina, observant la desaparició completa del producte de partida. Però el producte obtingut no presentava els senyals corresponents al doble enllaç estirènic en l'espectre d'¹H-RMN. En un segon intent, es va provar una desprotecció termolítica, escalfant a 180 °C en el si de DMF. Per ¹H-RMN s'observà únicament producte de partida. També es va escalfar la mescla en un reactor tancat a 200°C i a 245°C, però tampoc es va produir la reacció (Experiments 2-4, Taula 3).

Ens trobàvem davant del problema que els mètodes habituals de desprotecció del Boc impliquen medi àcid fort, incompatible amb el doble enllaç present al compost. S'han descrit molts pocs mètodes de desprotecció en condicions bàsiques,⁹³ i aquests s'han emprat amb grups *N*-Boc d'heterocicles aromàtics.

Llavors, varem intentar la desprotecció abans d'introduir el fenol **22** que conté el doble enllaç. La reacció es va dur a terme amb TFA en CH₂Cl₂ (en relació volum/volum 1/7) a temperatura ambient durant tota la nit. Per ¹H-RMN s'observà la desaparició del grup Boc. L'espectre EM-ESI corresponia al producte, però mostrà una impuresa que no tenia clor en la seva estructura i que no varem poder eliminar. Tot i així es va fer reaccionar la sal **39** amb el fenol **22** (Esquema 40).

⁹³.- Kazzouli, S.; Koubachi, J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8575-8577.



Esquema 40. Intent de preparació de la diamina **38**

La reacció es va fer amb excés d'hidrur sòdic (5 equiv.) en el si de THF anhidre i a temperatura ambient. Es va recuperar l'alcohol de partida i no es va obtenir la diamina **38**. L'altre producte de partida, **39**, no es va recuperar. Ens vàrem plantejar, llavors, intentar aïllar l'amina provinent de **39** abans de fer-la reaccionar amb el fenol **22**. Es va tractar **39** amb base (NaHCO₃, NaOH) en THF com a dissolvent. Però no s'obtenia la diamina i tampoc es recuperava el producte de partida. Es va intentar, també sense èxit, la desprotecció de **36** amb TFA i Et₃SiH en diclorometà anhidre per tal d'obtenir la diamina lliure **33**.

En aquest punt, es va fer evident que calia trobar un mètode de desprotecció del grup Boc compatible amb la presència del doble enllaç en **37**. S'assajaren sobre el producte **37** les següents condicions de desprotecció:

Experiment	Condicions
1	Bu ₄ NF (1M en THF), THF anh, reflux
2	H ₂ O, 150 °C

Taula 4. Intents de desprotecció del compost **37**

Es va assajar la desprotecció amb NBu₄F 1M en THF anhidre (Experiment 1, Taula 4). El tractament mitjançant extracció en medi bàsic i digestions en èter va donar el producte final, en baix rendiment, i impurificat amb fluorur de tetrabutilamoni.

També es va provar la desprotecció en aigua,⁹⁴ escalfant a 150°C en un tub tancat, però la reacció no va funcionar i es va recuperar el producte de partida.

⁹⁴.- Wang, G.; Li, C.; Li, J.; Jia, X. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1438.

Finalment, es va tornar a assajar la reacció amb NBu_4F 1M en THF anhidre i es va aconseguir eliminar l'excés de NBu_4F per precipitació del tetrafluoroborat de tetrabutilamoni, mitjançant l'addició de tetrafluoroborat sòdic al cru de reacció. D'aquesta manera es va aconseguir l'obtenció de la diamina **38** pura amb un rendiment del 52 %.

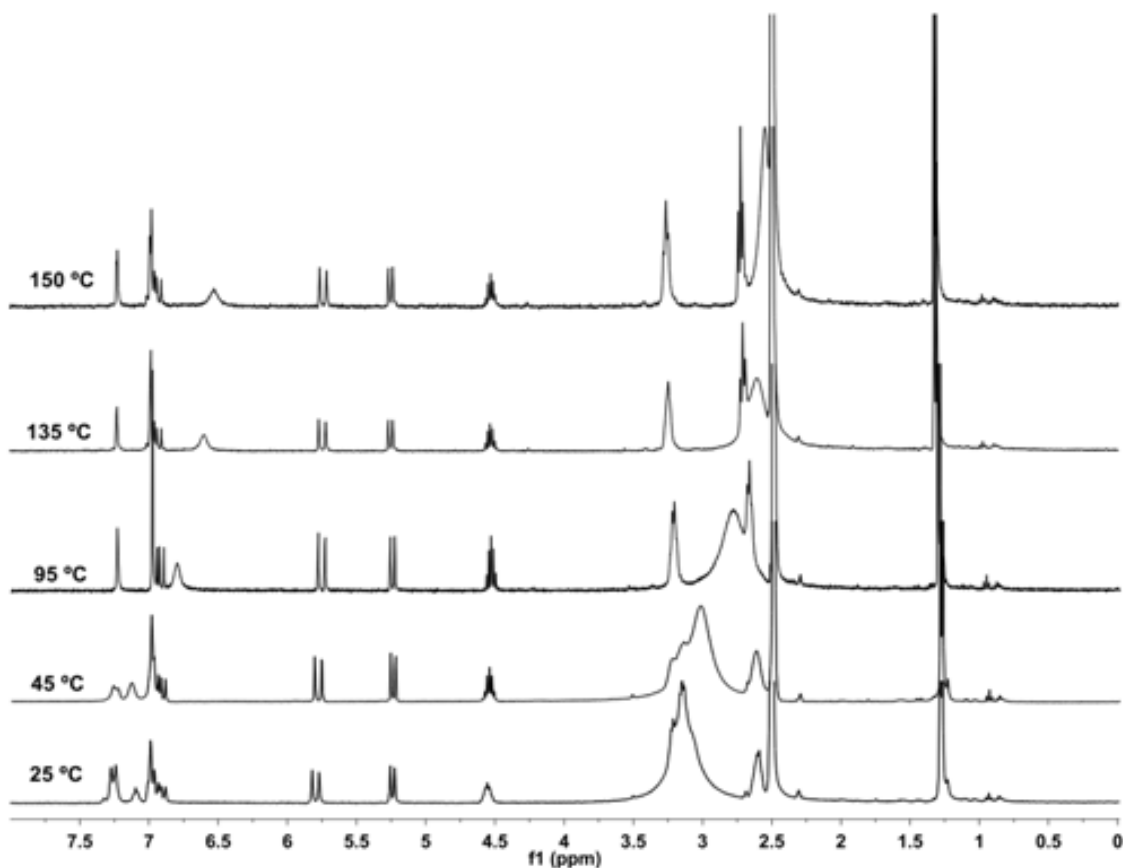


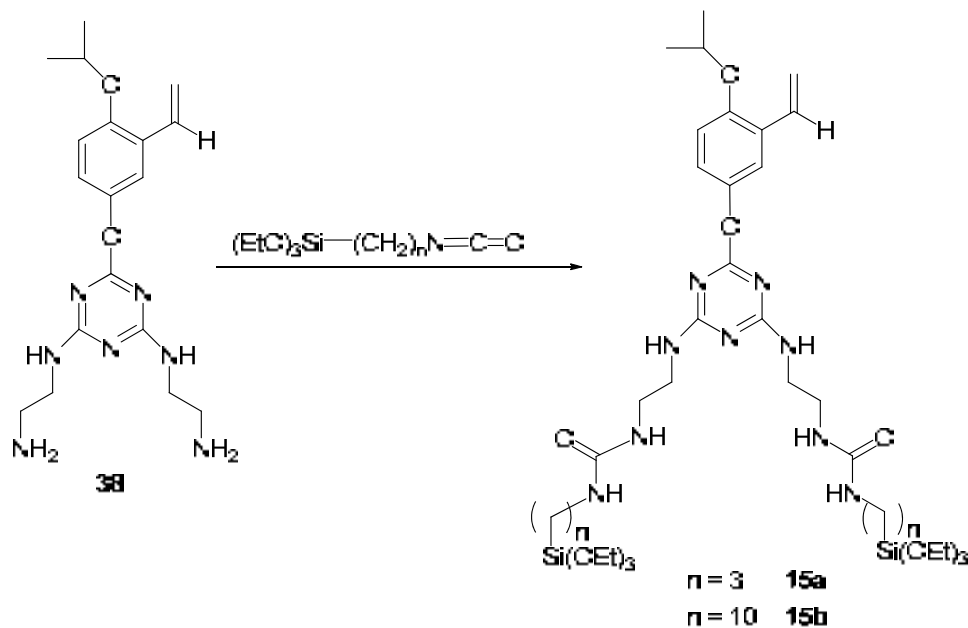
Figura 21. Espectre d' ^1H -RMN (360 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) de **38** a diferents temperatures

Tal i com s'ha comentat abans pels compostos **36** i **37**, la presència de dos grups alquilamino units a l'anell d'1,3,5-triazina complicava l'espectre d' ^1H -RMN de **38** degut a la presència de diferents isòmers rotacionals. Però, en realitzar l'espectre d' ^1H -RMN (360 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) escalfant fins 150 °C es simplificava l'espectre, ja que s'afavoria la interconversió entre els diferents isòmers conformacionals (Figura 21).

Cal destacar que la diamina **38** no és gaire estable i durant l'aïllament del producte, a vegades es feia malbé, donant lloc a un sòlid insoluble que no corresponia al producte desitjat. Per tant, calia realitzar la desprotecció i el seu tractament de manera ràpida i, un cop aïllada, fer-la reaccionar desseguida.

A continuació, calia dur a terme la reacció entre la diamina **38** i el corresponent isocianat silitat ($n = 3$ o $n = 10$) per tal d'obtenir els monòmers bisilitats amb funcions

urea **15a** i **15b** (Esquema 41). Es va decidir assajar, en primer lloc, la reacció amb l'isocianat sililat de cadena curta, que és comercial.

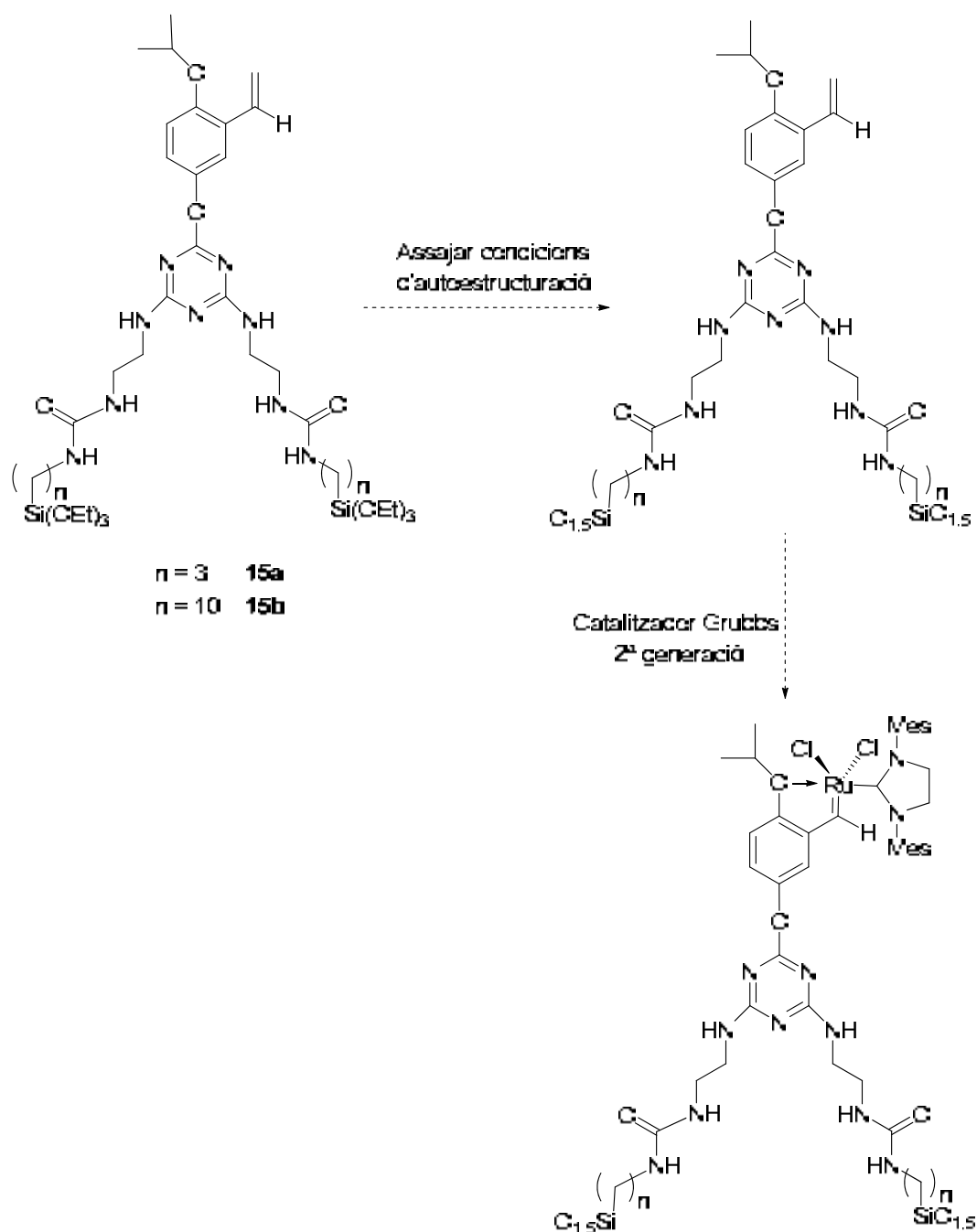


Esquema 41. Obtenció dels monòmers bisililats **15a** i **15b**

La reacció de la diamina **38** amb dos equivalents de 3-(trietoxisilil)propil isocianat en diclorometà anhidre a temperatura ambient va donar el lligand bisililat **15a** amb un 48% de rendiment, caracteritzat per espectrometria de masses (ESI) i ¹H-RMN. En les mateixes condicions de reacció, però emprant 10-(trietoxisilil)decil isocianat⁹⁵ i temps de reacció més llarg es va obtenir la diurea **15b** amb un 51 % de rendiment.

En aquest punt, calia provar diferents condicions de reacció en les quals els monòmers bisililats amb funcions urea **15** donessin lloc a materials autoestructurats.

⁹⁵- a) Joly, P.; Ardès-Guisot, N.; Kar, S.; Granier, M.; Durand, J-O.; Melnyk, O. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2473. b) Qinghong, X.; Moreau, J.J.E.; Wong, Chi Man, M. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2004**, 32, 111.



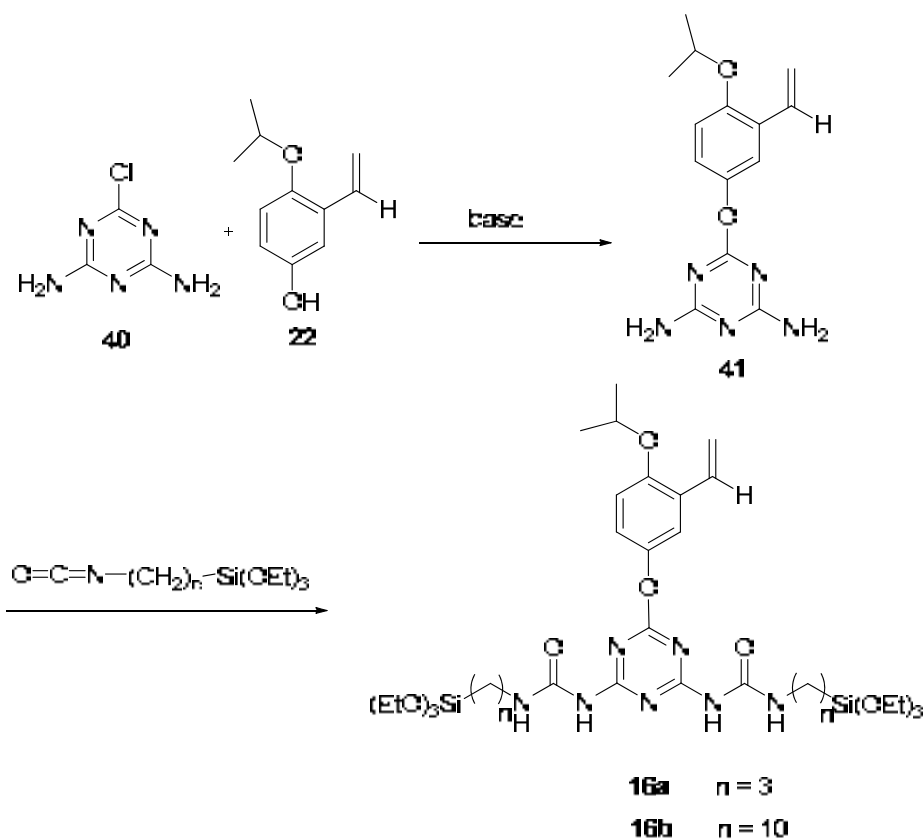
Esquema 42. Seqüència sintètica per a la preparació dels materials autoestructurats i els catalitzadors suportats

Trobar les condicions adients podria requerir temps, del qual no disposàvem, donat que la síntesi dels monòmers tipus **15** no es va assolir amb èxit fins al final de la tesi doctoral. Per últim, un cop preparat el material caldria incorporar el metall. Mitjançant el tractament del material amb el catalitzador de Grubbs de segona generació en diclorometà anhidre a reflux s'obtidrien els catalitzadors suportats (Esquema 42). A més, es podria estudiar l'efecte de la llargada de la cadena hidrocarbonada, comparant els materials derivats del monòmer bisililat **15a** amb els

derivats del monòmer **15b**. Previsiblement, l'autoorganització hauria d'estar afavorida per al monòmer amb la cadena llarga, **15b**. I l'autoestructuració hauria de ser beneficiosa per l'activitat catalítica, afavorint la difusió dels reactius.

3.1.6. Assaigs de síntesi dels monòmers bisililats de tipus 16

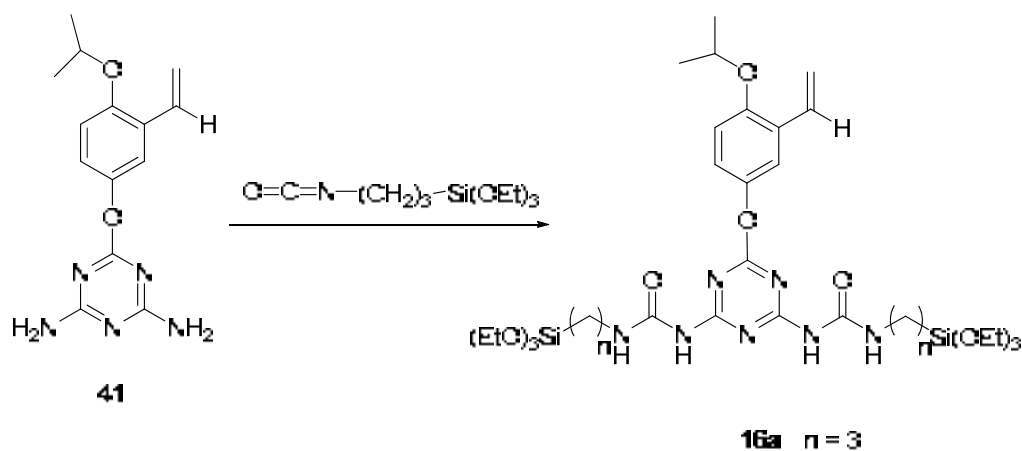
Abans d'assolir amb èxit la preparació dels monòmers de tipus **15** i davant dels problemes per l'obtenció de la diamina corresponent, ens proposarem la síntesi dels monòmers de tipus **16**. Aquests compostos bisililats s'obtidrien mitjançant una seqüència sintètica de dos passos consistent en la substitució nucleòfila aromàtica del fenol **22** amb 2-cloro-4,6-diamino-1,3,5-triazina, **40**, seguida de la reacció de **41** amb els isocianats sililats corresponents (Esquema 43).



Esquema 43. Seqüència sintètica proposada per a la preparació dels monòmers **16**

Les condicions ja assajades per a la substitució nucleòfila aromàtica del fenol **22** en la síntesi dels monòmers esmentats en els paràgrafs anteriors no eren apropiades per la reacció de **22** amb la clorotriazina comercial **40**. Després d'alguns experiments, l'estirè **41** es va obtenir amb un 71 % de rendiment mitjançant el tractament a reflux durant tota la nit d'una mescla dels reactius en aigua, en presència d'hidròxid sòdic. El compost desitjat precipitava en el medi de reacció.

A continuació, es va assajar la reacció de la diamina **41** amb l'isocianat sililat comercial de cadena curta ($n = 3$). Es varen provar les condicions que es mostren a la taula 5:



Experiment	Condicions
1	2 equiv. isocianat, THF anh., t.a.
2	3 equiv. isocianat, THF anh., reflux
3	2.3 equiv. isocianat, DMSO anh. 105 °C
4	17.5 equiv. isocianat, 120 °C, atm N ₂
5	17.5 equiv. isocianat, 130 °C, atm Ar

Taula 5. Intents de formació de la urea **16a**

El primer intent es va realitzar amb la quantitat estequiomètrica d'isocianat necessària per formar la diurea **16a**, en THF anhidre a temperatura ambient, però els controls per ¹H-RMN mostraven únicament la presència de producte de partida (Experiment 1, Taula 5). En realitzar la reacció amb un lleuger excés de reactiu i a reflux de THF es va observar per IR que l'isocianat es consumia. La diamina de partida també s'havia consumit, però el sòlid obtingut no corresponia al producte final esperat segons l'espectre d' ¹H-RMN (Experiment 2, Taula 5). Donat que el producte de partida era poc soluble en THF es va decidir realitzar la reacció en DMSO anhidre, escalfant a 105 °C (Experiment 3, Taula 5). Es va observar la presència de dos productes segons l'espectre d' ¹H-RMN, però la reacció no evolucionava a partir d'un cert punt, tot i afegir més isocianat de partida. Es va decidir, llavors, realitzar la reacció amb un gran excés d'isocianat a 120 °C sota atmosfera de nitrogen (Experiment 4, Taula 5). En aquest cas, l'isocianat esdevé reactiu i dissolvent alhora. Els controls realitzats mostraven que es consumia el producte de partida i l'isocianat es feia malbé. Per últim, es va realitzar la reacció sota atmosfera d'argó, amb un excés d'isocianat a 130°C, però no es va

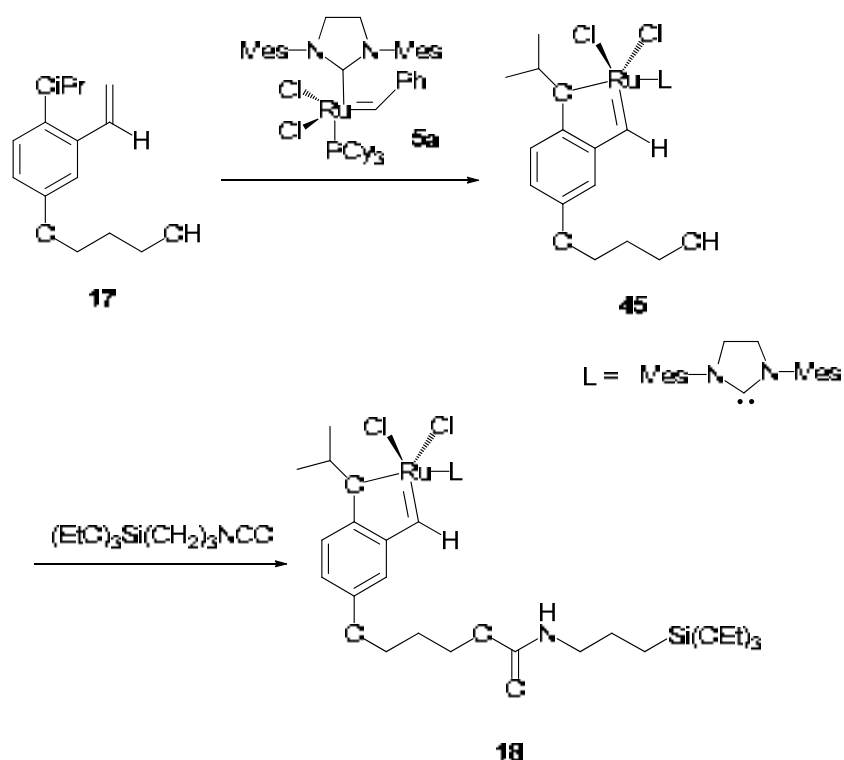
obtenir el producte final desitjat, sinó un sòlid insoluble que no corresponia ni al compost de partida ni al producte esperat (Experiment 5, Taula 5).

3.2. Preparació d'un material híbrid orgànic-inorgànic derivat d'un complex de tipus Grubbs-Hoveyda de segona generació monosililat. Assaig com a catalitzador reciclable en reaccions de metàtesi

A continuació, s'abordarà la descripció de la preparació d'un material híbrid orgànic-inorgànic derivat del complex de ruteni de tipus Grubbs-Hoveyda **18**, funcionalitzat amb un grup trietoxisilil, mitjançant el procés sol-gel, per cogelificació amb TEOS. Per tant, la introducció del metall té lloc abans que la formació del material. Després es descriurà el seu assaig com a catalitzador suportat en reaccions de metàtesi.

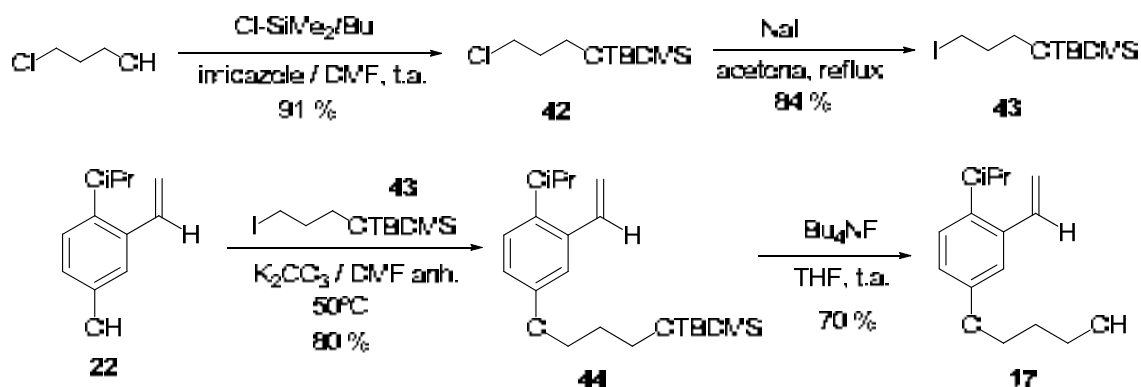
3.2.1. Preparació del complex alquilidènic de ruteni sililat **18**

Per a la síntesi del complex de ruteni **18** ens plantejarem la seqüència sintètica que es mostra a l'esquema 44. Aquest s'obténdria per reacció de l'alcohol primari **17** i el catalitzador de Grubbs de segona generació **5a** i, posterior tractament del complex **45** amb el corresponent isocianat sililat.



Esquema 44. Síntesi proposada per l'obtenció del complex monosililat **18**

Per a la preparació de **17** es va seguir la ruta sintètica descrita a l'esquema 45. Per un procediment habitual utilitzat a la literatura⁹⁶ es va protegir el grup hidroxil del 3-cloro-1-propanol per reacció amb clorur de *t*-butildimetilsilil i imidazole en DMF a temperatura ambient. Un cop obtingut el *t*-butildimetilsililoxi derivat **42**, se'n va canviar el clorur per iodur, refluïnt-lo durant una nit en acetona saturada de NaI, obtenint el iodur **43** amb un rendiment global en els dos passos del 76%. La reacció de **22** (vegeu la seva obtenció a l'apartat 3.1.1.1. d'aquest capítol 2) amb el iodur **43** en el si de DMF i amb carbonat potàssic com a base a 50 °C va permetre obtenir **44** amb un 80% de rendiment. Aquest es purificava fàcilment per cromatografia sobre gel de sílice. La desprotecció de **44** per tractament amb fluorur de tetrabutilamoní en el si de THF a temperatura ambient va donar l'alcohol **17** amb un 70 % de rendiment (56 % global dels dos passos).



Esquema 45. Síntesi de l'alcohol primari **17**

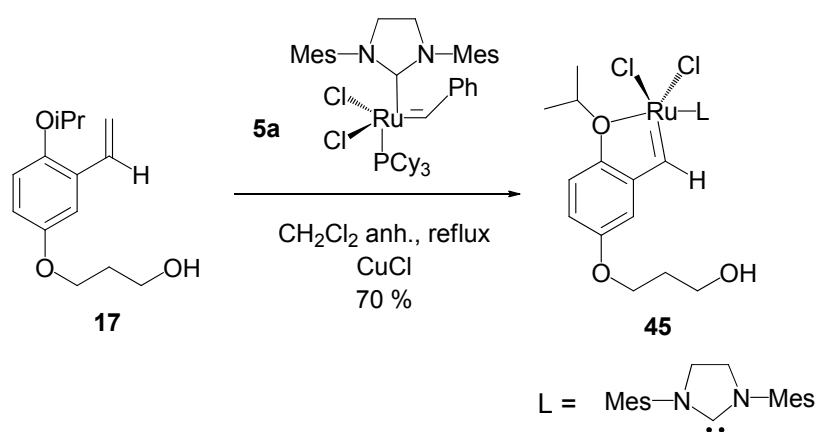
Un cop preparat el lligand estirènic de tipus Hoveyda **17** calia formar el corresponent alquilidè de ruteni. En fase homogènia, el bescanvi de lligands alquilidè se sol fer a reflux de diclorometà i normalment en presència de CuCl com a atrapador de la fosfina.⁹⁷ Així, es va fer reaccionar l'estirè **17** amb el catalitzador de Grubbs de segona generació en el si de diclorometà anhidre a reflux i emprant 1 equivalent de CuCl (Esquema 46). L'evolució de la reacció es controlava fàcilment mitjançant ¹H-RMN ja que l'aparició d'un senyal al voltant de 16.5 ppm, corresponent al protó alquilidènic del complex, indicava la formació d'aquest. El canvi de color de la reacció, inicialment vermella (pel catalitzador de Grubbs de 2^a generació), a color verd, també indicava que havia tingut lloc el bescanvi del lligand fosfina pel nostre lligand tipus Hoveyda **17**. Així, després d'una hora de reacció s'obtingué el complex de ruteni **45**

⁹⁶.- Corey, E.J.; Venkateswarlu, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190.

⁹⁷.- Vegeu, per exemple: a) Garber, S.B.; Kingsbury, J.S.; Gray, B.L.; Hoveyda, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168, b) Wakamatsu, H.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 794.

com un sòlid verd, amb un rendiment del 70%, després de purificació mitjançant cromatografia en columna a través de gel de sílice.

Cal destacar que aquests alquilidens de ruteni no són gaire estables i descomponen donant lloc a hidrurs de ruteni i el corresponent aldehyd derivat del lligand estirènic de Hoveyda. Així doncs, cal extremar les precaucions treballant en condicions anhidres i inerts. Durant la purificació per cromatografia, si el producte es troba durant un temps prolongat dins de la columna descompon, disminuint d'aquesta manera el rendiment de la reacció.



Esquema 46. Preparació del complex de ruteni **45**

El complex de ruteni **45** es va caracteritzar mitjançant espectrometria de masses d'alta resolució i mitjançant ressonància magnètica nuclear. A partir dels espectres bidimensionals de RMN (^1H - ^1H - COSY, ^1H - ^1H NOESY, ^1H - ^{13}C -HSQC, ^1H - ^{13}C -HMBC) es va fer l'assignació completa del complex **45** (figura 22).

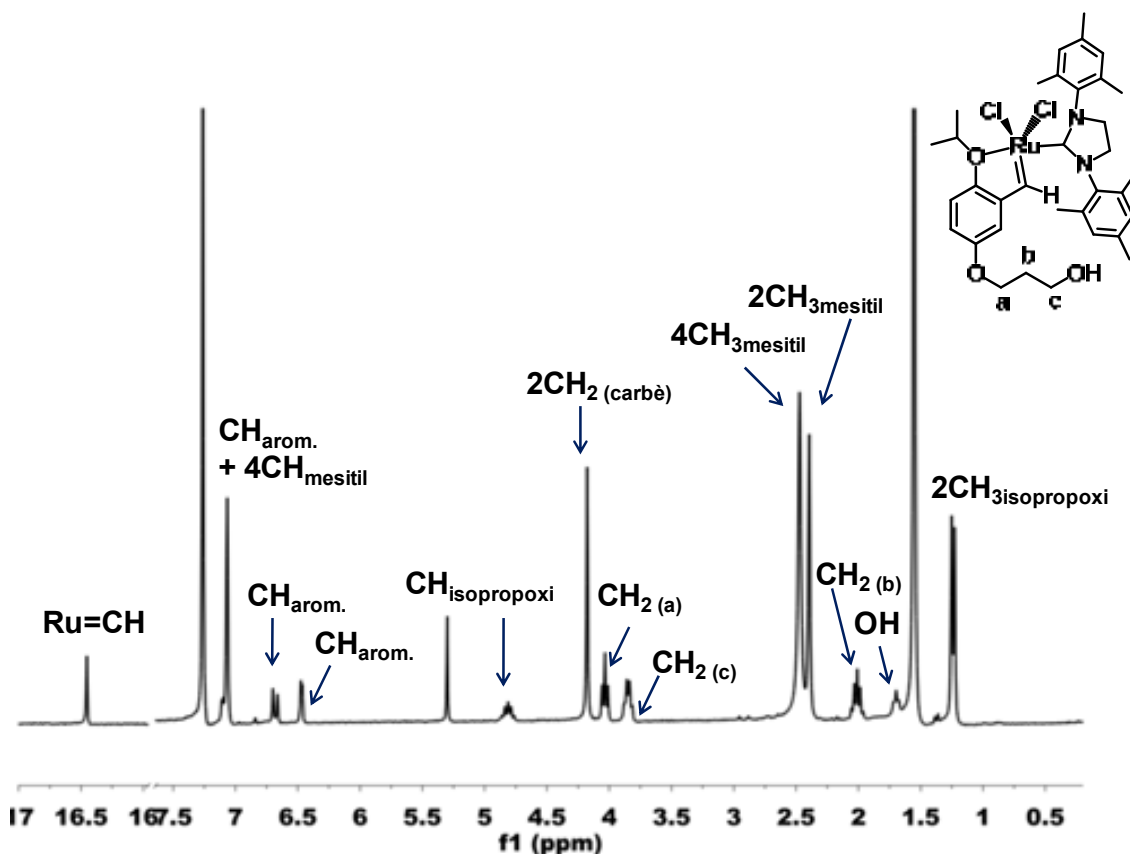
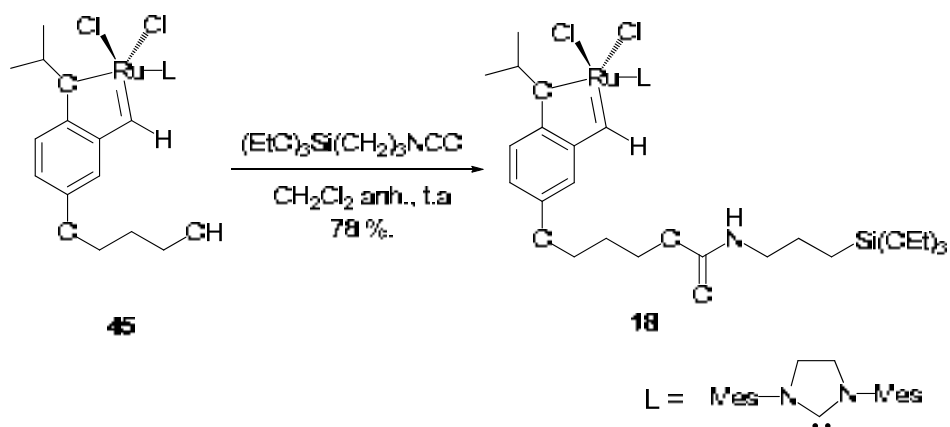


Figura 22. Espectre de ^1H -RMN (250 MHz, CDCl_3) del compost **45**

A continuació, es va dur a terme la reacció de l'alcohol **45** amb 1 equivalent de 3-(trietoxisilil)propil isocianat en el si de diclorometà anhidre a temperatura ambient durant 4 dies, per donar el complex de ruteni monosililat **18** (Esquema 47). Es va purificar mitjançant rentats amb pentà anhidre i es va identificar com el complex desitjat mitjançant espectrometria de masses de baixa resolució (ESI) i mitjançant FAB d'alta resolució.



Esquema 47. Preparació del complex de ruteni sililat **18**

Novament, es va fer l'assignació completa pel complex **18** a partir dels espectres bidimensionals de RMN (^1H - ^1H - COSY, ^1H - ^1H NOESY, ^1H - ^{13}C -HSQC, ^1H - ^{13}C -HMBC) (figura 23).

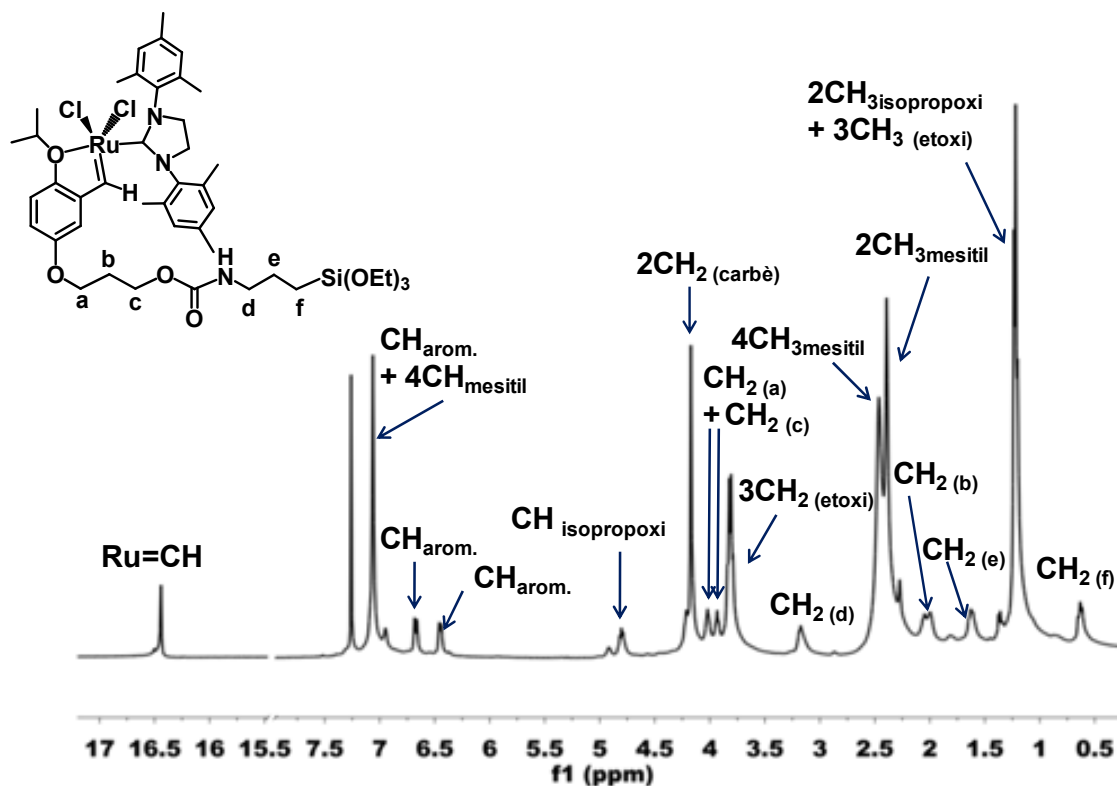
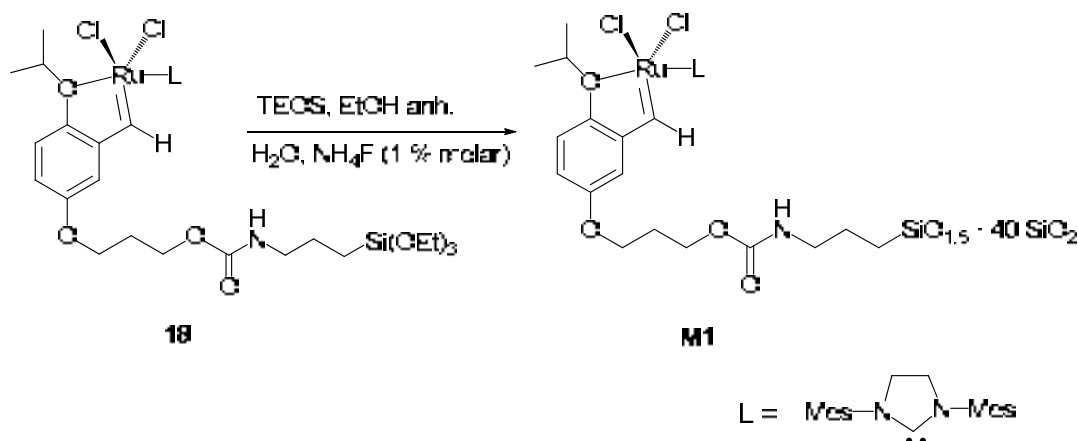


Figura 23. Espectre de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) del compost **18**

3.2.2. Preparació del material híbrid derivat del complex de ruteni de tipus Grubbs-Hoveyda monosililat **18**.

A partir del complex **18**, i gràcies a que presenta un grup trietoxisilil en la seva estructura, es pot preparar el corresponent catalitzador de ruteni suportat sobre sílice mitjançant cogelificació amb tetraetoxisilà (TEOS). Atesa la grandària del complex de ruteni sililat, es va decidir emprar una gran dilució d'aquest complex en el material, utilitzant 40 equivalents de TEOS. A dilucions més grans augmenta la superfície específica del sòlid final i, un augment de la superfície específica del material pot comportar un augment de l'activitat catalítica.



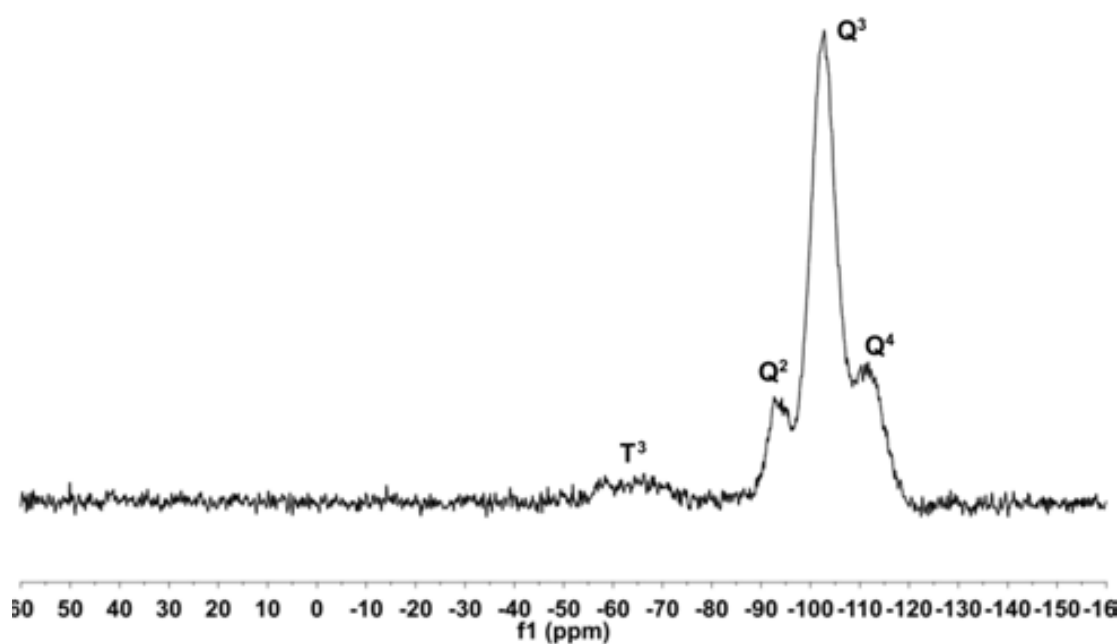
Esquema 48. Material híbrid **M1** derivat de l'alquilidè de ruteni **18**

Així, es dissol el monòmer **18** en etanol anhidre i s'hi afegeix 40 equivalents de TEOS. A aquesta solució se n'hi afegeix una altra que conté el catalitzador (1 % molar de fluorur d'amoni) i l'aigua en quantitat estequiomètrica, també en etanol anhidre. S'agita la mescla durant uns moments i es deixa reposar a temperatura ambient. Durant la nit gelifica. Es deixa envellir durant 5 dies, es filtra i es renta el gel format, es tritura en un morter i s'asseca bé. D'aquesta manera es va obtenir el sòlid **M1**, de color verd (Esquema 48), el qual es guarda sota atmosfera d'argó.

Cal destacar que preparant el material posteriorment a la introducció del metall ens assegurem que, en principi, tot el lligand present al material final conté metall. En canvi, quan la introducció del metall es fa després de preparar el material, només una fracció dels lligands reacciona amb el complex de Grubbs.

L'anàlisi elemental va confirmar la incorporació al material del complex de ruteni. Però la relació molar TEOS:monòmer utilitzada durant la síntesi no té perquè ser la mateixa al material final, ja que la hidròlisi dels silans funcionalitzats és més lenta que la dels que no ho estan. Els materials obtinguts presenten normalment una proporció molar del monòmer orgànic menor que l'esperada, tal i com es va observar per anàlisi elemental. També per anàlisi elemental (ICP) es va confirmar la presència de ruteni (0.86%), (el valor teòric esperat era 3.12 % Ru).

La RMN de ^{29}Si presenta els senyals Q^2 , Q^3 i Q^4 , provinents de la condensació de TEOS. També mostra el senyal T^3 , provinent del monòmer, que demostra que l'enllaç Si-C s'ha mantingut intacte durant la síntesi del material i, per tant, confirma la unió covalent entre el complex de ruteni i la matriu inorgànica (Figura 24).


 Figura 24. RMN en estat sòlid de ^{29}Si de **M1**

A la taula 6 es troben recollides algunes característiques físiques i espectroscòpiques del material **M1**. La superfície específica determinada pel mètode BET va ser de $332 \text{ m}^2/\text{g}$, el diàmetre de porus de $103\text{-}111 \text{ \AA}$ i el volum de porus de $0.89\text{-}0.93 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Material	RMN CP MAS ^{29}Si				S_{BET} (m^2/g)	Diàmetre de porus (Å)	Volum de porus (cm^3/g)	mmols Ru/g material
	T ³	Q ²	Q ³	Q ⁴				
M1	-64.1	-92.9	-102.6	-111.7	332	$103^{\text{a}}\text{-}111^{\text{b}}$	$0.89^{\text{b}}\text{-}0.93^{\text{a}}$	0.085

^a valor corresponent a la desorció

^b valor corresponent a l'adsorció

 Taula 6. Característiques físiques i espectroscòpiques del material **M1**

3.2.3. Assajos del catalitzador M1 en reaccions de metàtesi

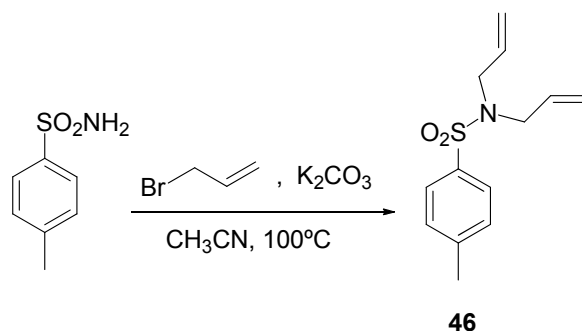
Amb el catalitzador preparat **M1** es va assajar la seva activitat i capacitat de reciclatge en reaccions de metàtesi intramolecular de diens i d'enins. Era interessant comparar la seva activitat amb la dels catalitzadors preparats prèviament al nostre

grup de recerca, en els que la introducció del metall s'havia dut a terme posteriorment a la formació del material.

3.2.3.1. Síntesi dels substrats per a les reaccions de metàtesi

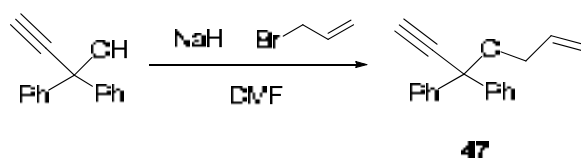
Es van preparar dos compostos diferents que ens servien com a substrats per a reaccions de metàtesi promogudes pel catalitzador **M1**: la *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **46**, i l'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, **47**. La metàtesi intramolecular del diè **46** donaria una olefina cíclica disubstituïda mentre que amb l'ení **47** s'obtidria un sistema diènic cíclic.

La *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **46**⁹⁸, es sintetitza fàcilment escalfant la 4-toluensulfonamida amb excés de bromur d'al·lil en acetonitril, dins un tub tancat a 100°C i amb carbonat potàssic com a base. Després de filtrar el carbonat potàssic i d'evaporar l'excés de bromur d'al·lil i el dissolvent s'obté el producte desitjat, **46**, amb un 98% de rendiment (Esquema 49).



Esquema 49. Síntesi de la *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **46**

L'ení **47**⁹⁹ es va preparar per reacció entre 1,1-difenil-2-propin-1-ol i el bromur d'al·lil, utilitzant hidru de sodi com a base en el si de DMF a temperatura ambient, obtenint un 82 % de rendiment (Esquema 50).



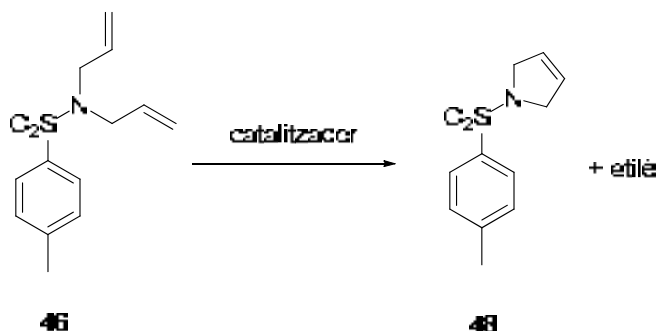
Esquema 50. Preparació de l'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, **47**

⁹⁸.-Cerezo, S.; Cortes, J.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Roglans, A. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14869.

⁹⁹.- Picquet, M.; Bruneau, C.; Dixneuf, P.H. *Chem. Commun.* **1998**, *20*, 2249.

3.2.3.2. Precedents de reaccions de metàtesi sobre els substrats 46 i 47

La metàtesi intramolecular de **46** dona l'1-(4-toluensulfonyl)-2,5-dihidro-1*H*-pirrole, **48** (Esquema 51). Com a dissolvent s'utilitza habitualment diclorometà, i en cas de que calgui escalfar més, toluè. És important treballar sempre en condicions anhidres i sota atmosfera inert, ja que els catalitzadors de tipus Grubbs, especialment el de primera generació, són poc estables en solució enfront de l'aigua i l'oxigen.



Esquema 51. Metàtesi intramolecular de la *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **46**.

Si s'utilitza el catalitzador de Grubbs de segona generació **5a** en fase homogènia s'arriba a una conversió total en un temps inferior a 30 minuts, en les condicions en les que posteriorment assajarem el nostre catalitzador **M1** (3.5% molar Ru, CH₂Cl₂ anhidre, t.a., 0.05M).¹⁰⁰

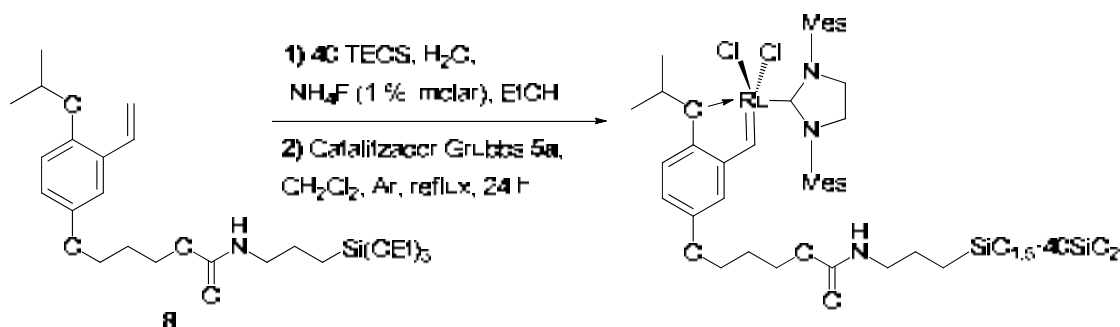
Aquesta reacció ha estat àmpliament utilitzada a la literatura per a l'assaig de diferents tipus de catalitzadors de metàtesi suportats. En el nostre grup de recerca, el Dr. Xavier Elias va sintetitzar el lligand de tipus Hoveyda **8** i va preparar diferents materials híbrids orgànico-inorgànics derivats d'ell, mitjançant el procés sol-gel o per ancoratge a sílice comercial i a MCM-41.¹⁰¹ Aquests materials es van tractar amb el catalitzador de Grubbs de 2^a generació per generar els corresponents complexos alquilidènics de ruteni covalentment enllaçats a la matriu de sílice (Esquema 52).

Els resultats obtinguts en la reacció de metàtesi de **46** per tots els materials preparats foren força similars. A la taula 7 es mostren les conversions obtingudes en 5 cicles consecutius per un material derivat del lligand **8**, preparat amb 40 equivalents de TEOS i emprant un 1% molar de NH₄F en EtOH. Aquestes són també les condicions emprades per nosaltres per preparar el catalitzador **M1** i, per tant aquest és el material

¹⁰⁰.- Elias, Xavier. *Tesi Doctoral*. Universitat Autònoma de Barcelona. Cerdanyola del Vallès. **2006**.

¹⁰¹.- Elias, X.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M.; Moreau, J.J.E. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1701.

més semblant al nostre catalitzador. Recordem que la diferència està en el moment d'introducció del metall.



Esquema 52. Catalitzador de ruteni suportat, preparat per X. Elías, derivat del monòmer **8**

t (h)	Conversió (%), 5 cicles consecutius*
3	96, >98, >98, >98, 96

* **Condicions:** 3.5% molar Ru, [diè] = 0.05 M, CH₂Cl₂ anh., t.a., atm inert.

Taula 7. Resultats de X. Elías en la RCM de **46** per donar **48**

Pel que fa a la metàtesi de l'ení **47**, aquesta dona lloc al 2,2-difenil-3-vinil-2,5-dihidrofuran, **49** (Esquema 53). Tot i que aquesta reacció ha estat descrita a la bibliografia utilitzant diversos catalitzadors en condicions homogènies, hi ha molts pocs exemples de reciclatge mitjançant catalitzadors suportats.



Esquema 53. Metàtesi intramolecular de l'ení **47**

En les condicions de reacció que aplicarem amb el nostre catalitzador **M1** (3.5% molar Ru, 0.05M en CH₂Cl₂, t.a.) la reacció és completa en només una hora amb el catalitzador de segona generació **5a** en fase homogènia.¹⁰⁰

Els resultats obtinguts per Xavier Elías amb el catalitzador suportat derivat del lligand **8** (Esquema 52) es mostren a la taula 8.

t (h)	Conversió (%), 5 cicles consecutius*
4.5	>98, 81, 92, 93, 90

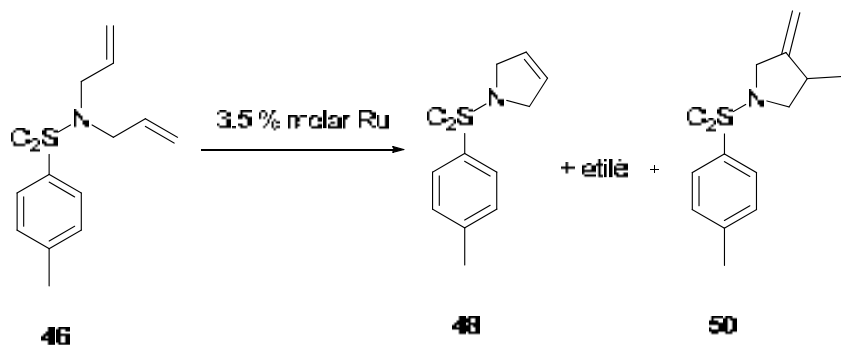
* **Condicions:** 3.5% molar Ru, [diè] = 0.05 M, CH₂Cl₂ anh., t.a., atm inert.

Taula 8. Resultats de X. Elías en la metàtesi de **47** per donar **49**

3.2.3.3. Assajos del catalitzador M1 en la metàtesi intramolecular de la *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **46**

3.2.3.3.1. Assaig sota condicions convencionals

La metàtesi intramolecular del diè **46** amb **M1** va donar lloc a **48** i, a vegades, a l'alquè exocíclic **50** com a subproducte resultant d'una reacció de cicloisomerització (Esquema 54).



Esquema 54. Metàtesi intramolecular de la *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **46** amb **M1**

A la taula 9 es resumeixen els resultats obtinguts fent servir el nostre catalitzador **M1**. En primer lloc, la reacció es va dur a terme en diclorometà anhidre a temperatura ambient i sota atmosfera inert, amb el compost de partida **46** en una concentració 0.05 M i usant un 3.5 % molar del catalitzador (condicions A). L'evolució de la reacció es va seguir per cromatografia de gasos. Normalment, es va deixar evolucionar la reacció fins que la conversió era completa o fins que no evolucionava més. En aquest punt es filtrava el sòlid que, un cop rentat i assecat, es reutilitzava en un altre cicle de catàlisi. El filtrat s'evaporava i el residu s'analitzava per RMN de ¹H per tal de determinar la conversió. Per aquest cas, el cru de reacció era molt net, observant-se només producte final i producte de partida (94% de conversió a les 24 h). Es va determinar per ICP el contingut de Ru en el producte final pel primer cicle de catàlisi en les condicions A i aquest fou de 175 ppm de Ru, que corresponen a un 0.8 % de *leaching*. L'activitat en el segon cicle en aquestes condicions A disminuïa molt, essent la conversió de només un 57% a un temps de reacció de 48 h.

Cicle	Condicions A:		Condicions B:		Condicions C:	
	t (h)	Conversió (%) ^a	t (h)	Conversió (%) ^a	t (h)	Conversió (%) ^a
1	24	94	24	100*	24	88
2	48	57	24	42	48**	29***

^a Conversió determinada per RMN.

* 82 % de **48** + 18 % producte de cicloisomerització, **50**.

** 24 h a temp. ambient + 24 h a 90°C.

*** 16 % de **48** + 13 % producte de cicloisomerització, **50**.

Taula 9. Assajos de catàlisi amb el catalitzador **M1** en la metàtesi intramolecular de **46**

Donat que els temps de reacció eren més llargs dels que havíem previst segons els precedents de Xavier Elias en el nostre grup de recerca, es va decidir assajar la mateixa reacció a reflux de diclorometà (condicions B). Els resultats es mostren a la taula 9. En aquest cas, l'augment de la temperatura de la reacció va augmentar la conversió fins al 100% a les 24 h, però va conduir a la formació d'un producte no desitjat, el producte de cicloisomerització, **50** (en proporcions 82 : 18 per RMN de ¹H) . En aquestes condicions B l'activitat del catalitzador també disminueix molt en el segon cicle, assolint només un 42% de conversió en el mateix temps (24 h). Aquest producte de cicloisomerització es forma, previsiblement, per descomposició parcial de l'alquilidè de ruteni sota les condicions de reacció.

Es conegut des de fa temps que les migracions de dobles enllaços poden interferir o competir amb la reacció de metàtesi i se sap que els productes de descomposició derivats dels catalitzadors de metàtesi són els responsables d'aquestes reaccions no desitjades, especialment de la isomerització d'alquens, per exemple de la isomerització d'alquens terminals a alquens interns.¹⁰² Aquesta reacció paral·lela s'atribueix a la formació *in situ* d'hidrurs de ruteni a partir dels carbens de ruteni. Es proposen dos mecanismes pel procés d'isomerització de dobles enllaços: el primer implica un intermedi π -al·lil-hidrur i l'altre consisteix en una hidrometalació seguida

¹⁰².-. Donohoe, T.J.; O'Riordan, T.J.C.; Rosa, C.P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1014.

d'una β -eliminació.¹⁰³ A part de la isomerització d'alquens s'han descrit altres transformacions¹⁰⁴ promogudes per aquest tipus d'espècies de ruteni.

En el cas de la *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **46**, es creu que el producte de RCM **48** es forma immediatament després de l'addició del catalitzador, mentre que la formació del producte de cicloisomerització **50** i altres productes d'isomerització necessiten un període d'inducció.^{103,105} Tot i que no s'ha identificat explícitament que la reacció de cicloisomerització estigui promoguda per hidrurs de ruteni, no es descarta que aquestes espècies en siguin les responsables.

A continuació, es va provar la reacció en toluè anhidre a temperatura ambient (condicions C). La reacció fou neta, formant-se només el producte final **48**, però no s'aconseguí accelerar la reacció i millorar la conversió respecte a les condicions A i B anteriors (88% de conversió a les 24 h). El segon cicle en aquestes condicions era molt lent i va caldre escalfar la mescla a 90°C. Tot i així, s'obtingué una conversió baixa (29% després d'un dia a temperatura ambient i un dia a 90°C). Novament, l'augment de la temperatura va provocar la formació del producte de cicloisomerització (16% de **48** i 13% de **50** en aquest segon cicle).

3.2.3.3.2. Assaig assistit per microones

Decidirem estudiar si la irradiació per microones, en lloc de les condicions tèrmiques clàssiques, provocaven un efecte positiu en la metàtesi intramolecular de **46** amb el nostre catalitzador **M1**, i d'aquesta manera podíem millorar els resultats obtinguts fins aquell moment i descrits a l'apartat anterior.

A la bibliografia es troben diversos exemples de reaccions de RCM i CM en que s'ha aplicat amb èxit la irradiació per microones.¹⁰⁶ En molts casos s'han reduït els temps de reacció, s'ha augmentat el rendiment i s'ha disminuït la quantitat de catalitzador emprat. D'aquesta manera, també s'afavoreix que la reacció de metàtesi tingui lloc més ràpidament, abans de la descomposició del catalitzador.

Les reaccions de metàtesi catalítiques assistides per microones s'han realitzat escalfant per irradiació de microones, alhora que es refreda el reactor mitjançant el pas

¹⁰³.-Schmidt, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1865.

¹⁰⁴.-Alcaide, B.; Almendros, P.; Luna, A. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3817.

¹⁰⁵.-Bassetti, M.; Centola, F.; Sémeril, D.; Bruneau, C.; Dixneuf, P.H. *Organometallics* **2003**, 22, 4459.

¹⁰⁶.-Coquerel, Y.; Rodriguez, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1125.

de nitrogen comprimit, per tant, amb l'opció PowerMax activada. Pel cas de la *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **46**, la reacció s'ha dut a terme en diclorometà anhidre, emprant un 3.5 % molar de Ru amb **46** en una concentració 0.05 M i escalfant entre 45 i 80°C segons s'indica a la taula 10:

Cicle	t (h)	T (°C)	Conversió (%) ^a
1	0.67	50	84 (77 % 48 + 7 % 50)
2	4	45	65 (63 % 48 + 2 % 50)
3	2	1h a 60 + 1h a 80	39 (23 % 48 + 16 % 50)

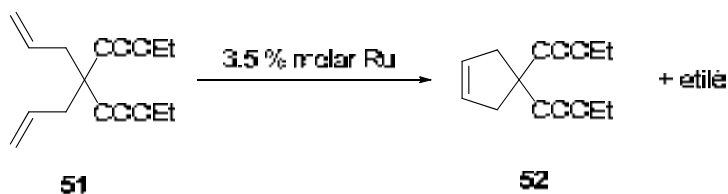
^a conversió calculada per ¹H-RMN

Taula 10. Resultats en la metàtesi intramolecular de **46**, assistida per microones

Si comparem aquests resultats amb els obtinguts sota condicions convencionals, observem que s'han escurçat considerablement els temps de reacció necessaris per la obtenció de conversions relativament elevades (84% de conversió en 45 minuts en el primer cicle), però s'ha observat també la presència de quantitats minoritàries del compost de cicloisomerització **50**. Tot i així, no s'ha aconseguit millorar el reciclatge del catalitzador tal com esperàvem. Hi havia una disminució d'activitat i ha estat necessari augmentar els temps de reacció i/o la temperatura del reactor de microones en cicles successius. Les conversions són, però, inferiors i augmenta la proporció de **50** a temperatures més elevades (vegeu entrades 2 i 3 de taula 10).

3.2.3.4. Assajos del catalitzador M1 en la metàtesi intramolecular de 2,2-dial·lilmalonat de dietil, **51**

La metàtesi intramolecular del diè comercial **51** dóna el 3-ciclopentè-1,1-dicarboxilat de dietil, **52** (Esquema 55).



Esquema 55. Metàtesi intramolecular del 2,2-dial·lilmalonat de dietil, **51**

3.2.3.4.1. Assaig sota condicions convencionals

Les condicions utilitzades per a l'assaig del catalitzador **M1** amb el diè **51** foren les mateixes ja descrites en l'apartat anterior: diclorometà anhidre a temperatura ambient, atmosfera inert, 3.5% molar del catalitzador i concentració de substrat 0.05 M. El seguiment de la reacció i el tractament un cop acabada es van fer de la mateixa manera. En aquestes condicions la reacció va ser completa en 20 hores pel primer cicle catalític (Taula 11). Pel segon cicle va caldre escalfar a reflux i la reacció va acabar en 24 hores. Aquesta pèrdua d'activitat del catalitzador en el reciclatge, es va accentuar en el tercer cicle catalític, on després de 120 h a reflux de diclorometà, la conversió era només d'un 54% (Taula 11). Cal destacar, però, que per aquest substrat la reacció era molt neta i no es formava el producte secundari de cicloisomerització corresponent en escalfar.

Cicle	t (h)	T (°C)	Conversió (%) ^a
1	20	25	100
2	24	reflux	100
3	120	reflux	54

^a conversió calculada per RMN

Taula 11. Resultats en la metàtesi intramolecular de **51**.

3.2.3.4.2. Assaig assistit amb microones

Es va dur a terme la reacció catalítica de metàtesi de **51** assistida per microones amb l'objectiu d'escurçar els temps de reacció i millorar el reciclatge del catalitzador. Les condicions foren: calefacció per microones a 60°C (amb l'opció PowerMax activada), diclorometà anhidre com a dissolvent, atmosfera inert, 3.5% molar del catalitzador i concentració de substrat 0.05 M (Taula 12).

Es va observar un efecte positiu en utilitzar el microones, ja que els temps de reacció es van reduir dràsticament. Així, pel primer cicle varem passar de 20 hores temperatura ambient a 20 minuts per microones a 60°C. A més, el catalitzador es va reciclar fins assolir cinc cicles catalítics consecutius, amb temps de reacció curts i bones conversions per RMN. En el cinquè cicle es va observar una pèrdua important d'activitat (77% de conversió en 140 minuts). El cru de reacció era bastant net, encara

que a partir del segon cicle es van detectar traces per CG i RMN (<2 %) del producte de cicloisomerització derivat de **51**.

Cicle	t (min)	Conversió (%) ^a
1	20	100
2	20	97
3	20	94
4	20	79
5	140	77

^a conversió calculada per RMN

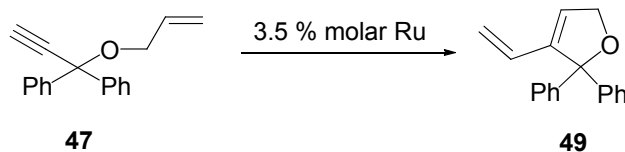
Taula 12. Resultats en la metàtesi intramolecular de **51**, assistida per microones

Es va analitzar per ICP el contingut en Ru del producte final pel segon cicle i, aquest conté 353 ppm de Ru, que correspon a un 1.9 % de *leaching*.

3.2.3.5. Assajos del catalitzador M1 en la metàtesi intramolecular de l'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, **47**

3.2.3.5.1. Assaig sota condicions convencionals

La reacció de metàtesi de l'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, **47**, per donar el compost diènic **49** (Esquema 56), es va provar en les següents condicions: 3.5% molar de Ru, concentració de l'ení 0.05 M, CH₂Cl₂ anhidre, a reflux i sota atmosfera inert. Tot i que s'aconseguí la conversió completa en 22 hores pel primer cicle, l'activitat del catalitzador va disminuir dràsticament en realitzar el segon cicle (Taula 13).



Esquema 56. Metàtesi intramolecular de l'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, **47**

Cicle	t (h)	Conversió (%) ^a
1	22	100
2	24	15*

^a conversió calculada per RMN

*determinat per CG.

Taula 13. Resultats obtinguts en la metàtesi intramolecular de **47**.

Donat que l'activitat del catalitzador en el segon cicle era molt baixa es va decidir novament assajar la reacció assistida per microones.

3.2.3.5.2. Assaig assistit amb microones

Es va dur a terme la reacció de l'ení **47** escalfant a 60°C mitjançant microones (amb l'opció PowerMax activada), en diclorometà anhidre, sota atmosfera inert, amb un 3.5% molar del catalitzador i concentració de substrat 0.05 M. Els resultats obtinguts es recullen a la taula 14.

Cicle	t (h)	Conversió (%) ^a
1	3	100
2	15	64

^a conversió calculada per RMN

Taula 14. Resultats obtinguts en la metàtesi intramolecular de **47**, assistida per microones

Observem que mitjançant la utilització de microones s'ha aconseguit reduir el temps de reacció pel primer cicle de 22 hores a 3 hores. En el segon cicle es va observar una disminució d'activitat, ja que fou necessari un temps de reacció de 15 h per arribar a un 64% de conversió. Ara bé, aquesta conversió en el segon cicle és molt superior a l'obtinguda en condicions convencionals.

Com a conclusió, podem afirmar que mitjançant l'ús de la irradiació per microones es redueixen els temps de reacció i, per alguns substrats (per exemple, pel 2,2-dial·lilmalonat de dietil, **51**), es millora el reciclatge del nostre catalitzador.

Tot i així, els resultats del present treball amb el material **M1** no superen els obtinguts anteriorment per Xavier Elías en el nostre grup de recerca pel catalitzador de ruteni derivat del lligand **8**. Mentre que aquest darrer catalitzador mostrava molt bona

activitat i capacitat de reciclatge en els substrats **46** i **47**, sense la necessitat d'emprar irradiació per microones, el nostre catalitzador **M1** ha mostrat una activitat i reciclabilitat bastant inferior.

Queda ben palès, doncs, que els catalitzadors de metàtesi suportats preparats a partir de monòmers de tipus Hoveyda s'ililats mitjançant el procés sol-gel, tenen propietats catalítiques ben diferents depenent de si el metall s'introdueix abans ó després de la preparació del material. Un treball molt recent¹⁰⁷ descriu la inesperada inestabilitat del catalitzador de Grubbs de 1^a generació en l'interior d'un material de sílice mesoporós; i proposa un mecanisme que explica la desactivació del catalitzador en l'interior del material. Aquesta es deguda als grups silanol presents al material, que es coordinen a la posició vacant del complex, originada per descoordinació, en aquest cas, del lligand fosfina, i com a conseqüència s'originen altres espècies no desitjades de ruteni. Així doncs, en el nostre cas, durant la formació del material, per cogelificació del complex de ruteni amb TEOS, els grups silanol generats i també les molècules d'aigua i EtOH que es desprenen, podrien haver provocat la desactivació parcial del complex i explicar la menor activitat que presenta el nostre catalitzador respecte el catalitzador en que el metall s'ha introduït després de la preparació del material.

Per altra banda, problemes de difusió també podrien explicar la menor activitat catalítica mostrada pel nostre catalitzador. En el cas en que la introducció del metall es fa després de la preparació del material, la càrrega del material és menor i possiblement la major part de la funcionalitat es troba a la superfície. En canvi, en el nostre material, la funcionalitat es pot trobar també a l'interior dels porus on l'accessibilitat dels substrats està més restringida, i la reacció esdevé més lenta. El nostre catalitzador també ha mostrat una reciclabilitat inferior; el fet de necessitar d'unes condicions més dràstiques durant el primer cicle pot haver conduït a la formació d'altres espècies de ruteni no desitjades i explicar l'activitat baixa que s'observa a partir del segon cicle, així com la formació, a vegades, del producte de cicloisomerització.

Cal destacar que s'han descrit exemples d'ancoratge de complexos de ruteni sobre una sílice ja formada, però no hi ha precedents sobre la formació d'un material per sol-gel a partir d'un complex de ruteni s'ililat.

¹⁰⁷.-. Polarz, S.; Völker, B.; Jeremias, F. *Dalton Trans.*; **2010**, 39, 577.

4. CONCLUSIONS

- No s'ha assolit la preparació de les urees bisililades **12a** i **12b** degut a que la diamina precursora **26** s'obtenia en baix rendiment i en forma no pura.
- S'ha obtingut la diamina **29**, precursora de les urees bisililades **13a** i **13b**, però el baix rendiment assolit no feia recomanable l'assaig de la reacció amb els isocianats sililats corresponents.
- No ha estat possible la preparació de les urees bisililades **14a** i **14b** degut a que la reducció dels grups ciano presents en el compost estirènic **31** no conduïa a la diamina desitjada de forma neta. Amb aquest monòmers **12**, **13** i **14** es pretenia obtenir materials híbrids autoestructurats per assajar l'efecte de l'autoestructuració en l'activitat catalítica dels complexos de Grubbs-Hoveyda derivats d'aquests materials.
- S'ha obtingut la diamina **38** en forma pura mitjançant la desprotecció dels grups Boc del compost estirènic **37** amb NBu_4F 1M en THF anhidre. El posterior tractament amb els corresponents isocianats sililats ha conduït a l'obtenció dels monòmers bisililats amb funcions urea **15a** i **15b**, que permetran assajar la preparació de materials híbrids autoestructurats.
- S'ha preparat la diamina **41**. Aquesta es molt poc reactiva i s'han assajat sense èxit diferents condicions de reacció amb 3-(trietoxisilil)propil isocianat per tal d'obtenir la urea **16a**.
- S'ha sintetitzat i caracteritzat el complex alquilidènic de ruteni de tipus Grubbs-Hoveyda monosililat **18**. A partir d'aquest monòmer s'ha preparat el material híbrid orgànico-inorgànic **M1** per co-gelificació amb TEOS mitjançant el mètode sol-gel usant fluorur d'amoni com a catalitzador. El material **M1** s'ha assajat en reaccions de metàtesi intramolecular d'enins i diens. Ha mostrat una activitat menor comparada amb la del catalitzador de ruteni preparat prèviament al nostre grup de recerca, en que la introducció del metall s'havia dut a terme després de la formació del material. La irradiació per microones ha permès millorar l'activitat del catalitzador, escurçant significativament els temps de reacció i augmentant la capacitat de reciclatge del material en la metàtesi intramolecular del 2,2-dial·lilmalonat de dietil, **51**.

5. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL

Consideracions generals

Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN): Els espectres de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN) s'han enregistrat al *Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat Autònoma de Barcelona*. Els espectres de ^1H -RMN i ^{13}C -RMN s'han enregistrat en els espectròmetres Bruker DXP-250MHz, DPX-360MHz i AVANCE-III 400MHz. En alguns casos, s'han enregistrat en un aparell Bruker AVANCE500. Els espectres COSY, NOESY, HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C han estat enregistrats en els aparells DPX-360MHz, AVANCE-III 400MHz i Bruker AVANCE 500. Els desplaçaments es donen en δ (ppm), usant com a referència interna el propi dissolvent residual no deuterat.

Els espectres en estat sòlid de ^{29}Si -RMN han estat enregistrats al servei de RMN de la UAB a 79.5 MHz en un espectròmetre Bruker AV400WB.

Espectroscòpia d'infraroig (IR): Els espectres d'infraroig han estat enregistrats en un espectrofotòmetre model Bruker Tensor 27 amb ATR Golden Gate amb finestra de diamant. Els espectres d'infraroig enregistrats en pastilla de KBr s'han dut a terme en un espectrofotòmetre Thermo Nicolet IR200.

Espectrometria de masses (MS): Els espectres de masses s'han enregistrat al *Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona* en un espectròmetre Hewlett-Packard 5989A, emprant com a tècnica habitual la ionització per electrospray. Els espectres de masses d'alta resolució s'han realitzat també al *Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona* emprant com a tècnica d'ionització l'electrospray i per infusió directa de la mostra. L'espectre de masses d'alta resolució FAB s'ha realitzat a la *Unidad de espectrometria de masas, RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela* emprant 3-nitrobenzil alcohol (MNBA) com a matriu.

Anàlisis Elementals (AE): Les anàlisis elementals de C, N, S, H, han estat realitzades pel *Servei d'Anàlisi Química* de la UAB, pel Servei de Microanàlisi del CSIC de Barcelona o bé pels Serveis Científicotècnics de la UB. Les anàlisis de Ru 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 acoblat a un integrador Hewlett-Packard 3396 Sèrie II, amb una columna TRB-5 (15 m x 0.25 mm x 0.25 µm). Darrerament, s'ha emprat un cromatògraf de gasos *Agilent Technologies 7890A* equipat amb una columna *Agilent HP-5* (30 m x 0.320 mm x 0.25 µm).

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

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

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

Àrees superficials: Han estat determinades pel mètode BET a la *Universitat de Montpellier II* amb un aparell *Micromeritics ASAP2020*, després de desgasar el material durant 30 h a 55 °C.

Microones: Les catàlisis assistides per microones s'han realitzat en un *microones CEM Discover®* que opera entre 0 i 300 W. Les reaccions es duen a terme en un reactor (capacitat 10 mL) tancat amb un septum. La temperatura es mesura emprant un sensor d'infraroig ubicat sota el reactor. Els experiments s'han portat a terme escalfant per irradiació de microones alhora que es refreda el reactor mitjançant el pas de nitrogen comprimit (opció PowerMAX activada).

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 que s'ha destil·lat just abans d'utilitzar. El 3-(trietoxisilil)decil isocianat ha sigut preparat i cedit pel grup del professor Michel Wong Chi Man a Montpellier.

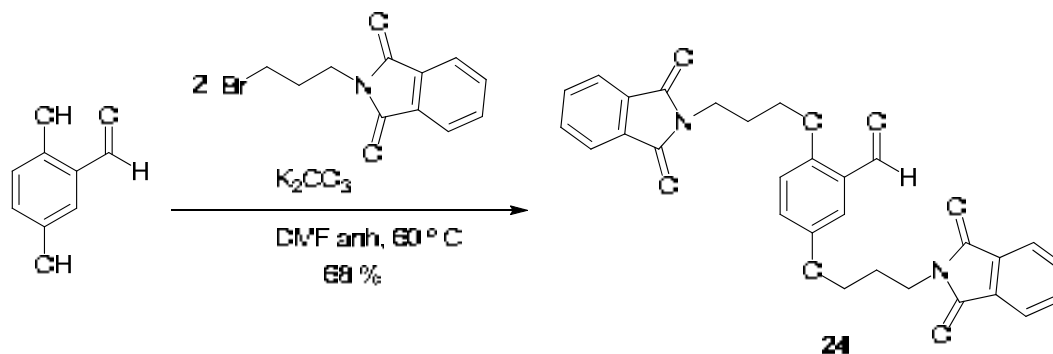
-Als experiments on es requerien dissolvents anhidres, el CH₂Cl₂, DMSO, pentà, hexà es van destil·lar sobre CaH₂, CH₃CN sobre pentòxid de fòsfor, el toluè i THF sobre Na/benzofenona, l'etanol sobre Mg/iode i la DMF s'utilitza després de passar almenys 1 nit en tamisos moleculars de 4Å.

-S'utilitza aigua Milli-Q destil·lada i desionitzada per la preparació dels materials híbrids.

5.1. Preparació de monòmers bisililats de tipus Hoveyda que contenen funcions urea

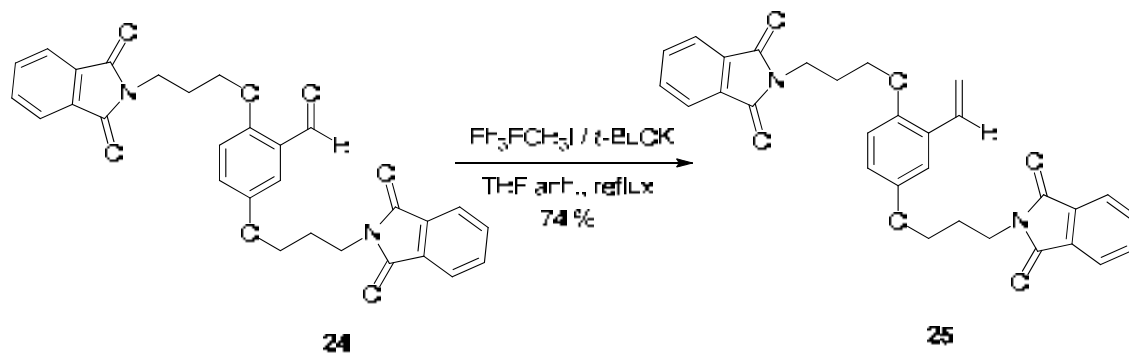
5.1.1. Assaigs de síntesi dels monòmers bisililats de tipus 12

- Preparació de 2,5-bis(3-(1,3-dioxoisindolin-2-il)propoxi)benzaldehyd, **24**

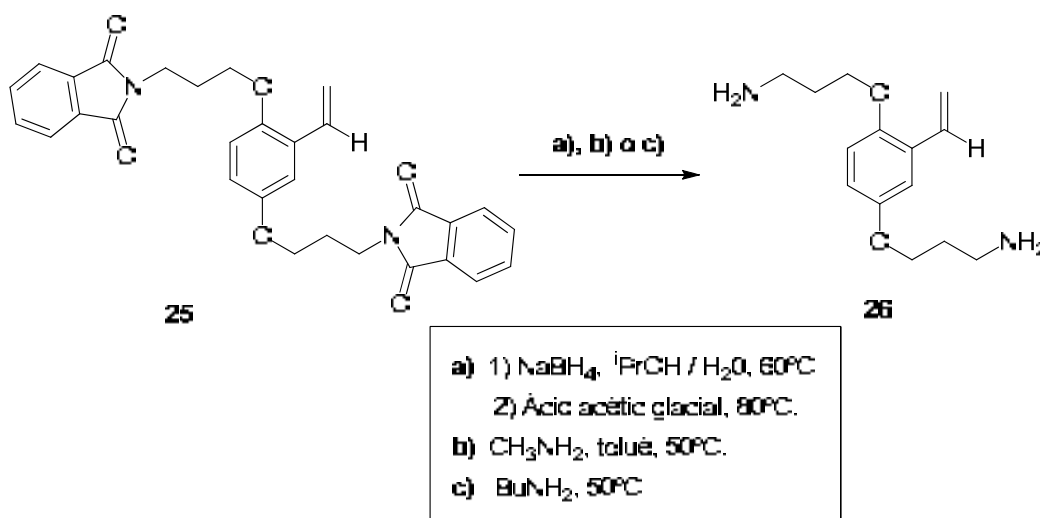


Una mescla de 2,5-dihidroxibenzaldehid (1.002 g, 0.007 mol), *N*-(3-bromopropil)ftalimida (3.842 g, 0.014 mol) i carbonat de potassi (5.850 g, 0.042 mol) en DMF anhidre (100 mL) s'escalfa a 60 °C durant 16 h sota agitació magnètica i atmosfera d'Argó. Es filtra en calent, eliminant així el carbonat potàssic. Es deixa refredar i s'hi afegeix aigua (50 mL) sobre el filtrat. Es filtra el sòlid format, es renta amb aigua i s'asseca al buit a 60 °C durant una nit, obtenint-se **24** com un sòlid blanc (2.445 g, 68% rdt.). Una petita part es recristal·litza en acetat d'etil i s'utilitza per a la seva caracterització. ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 10.35 (s, 1H), 7.86-7.70 (m, 8H), 7.19 (d, 1H, J = 3.0 Hz), 6.99 (dd, 1H, J = 9.0 Hz, J = 3.0 Hz), 6.86 (d, 1H, J = 9.0 Hz), 4.09 (t, 2H, J = 6.0 Hz), 4.00 (t, 2H, J = 5.8 Hz), 3.91 (q aparent, 4H, J = 6.5 Hz), 2.29-2.11 (m, 4H). ¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm): 189.2, 168.45, 168.40, 155.9, 152.9, 134.2, 134.1, 132.2, 132.1, 125.1, 123.9, 123.4, 123.3, 114.3, 111.2, 66.8, 66.3, 35.5, 35.3, 28.5, 28.3. IR (ATR) ν (cm⁻¹): 2940, 2866, 1712, 1680, 1387, 1372, 1221, 1150, 722. P.f (°C): 182-183. AE: calculat per C₂₉H₂₄N₂O₇: 67.96 %C, 4.72 %H, 5.47 %N; experimental: 68.35 %C, 5.12 %H, 5.44 %N.

- Preparació de 2,2'-(3,3'-(2-vinil-1,4-fenilè)bis(oxi)bis(propan-3,1-diil)diisoindolina-1,3-diona, **25**



En un schlenk de 25 mL proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen es prepara una suspensió de $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{I}$ (1.583 g, 3.92 mmol) en THF anhidre (10 mL) i s'hi afegeix $t\text{-BuOK}$ (0.454 g, 3.97 mmol). S'agita la mescla durant 15 minuts a temperatura ambient i s'afegeix sobre una solució de **24** (1.015 g, 1.98 mmol) en THF anhidre (20 mL). La mescla es refluxa durant 16 h sota atmosfera inert. S'evapora el dissolvent, s'afegeix CH_2Cl_2 (40 mL) i H_2O (60 mL) i se separen les fases. La fase aquosa s'extreu amb CH_2Cl_2 (2 x 10 mL). Les fases orgàniques reunides es renten successivament amb H_2O (2 x 15 mL) i amb una solució aquosa saturada de NaCl , s'assequen amb Na_2SO_4 anhidre i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obté un sòlid que es cromatografia en gel de sílice (hexà/ AcOEt 1:2). Les fraccions eluïdes del compost **25** es purifiquen mitjançant rentats amb MeOH en fred. Es filtra el sòlid groc insoluble obtenint **25** (sòlid groc pàl·lid, 0.748 g, 74% rdt.). Una petita part es recristalitza en acetat d'etil i s'utilitza per a la seva caracterització. **$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm):** 7.86-7.69 (m, 8H), 6.93 (dd, 1H, $J = 17.8$ Hz, $J = 11.3$ Hz), 6.88 (d, 1H, $J = 3.0$ Hz) 6.73 (d, 1H, $J = 9.0$ Hz), 6.66 (dd, 1H, $J = 9.0$ Hz, $J = 3.0$ Hz), 5.59 (dd, 1H, $J = 17.8$ Hz, $J = 1.3$ Hz), 5.14 (dd, 1H, $J = 11.3$ Hz, $J = 1.3$ Hz), 3.98 (t, 4H, $J = 6.0$ Hz), 3.91 (t, 4H, $J = 6.8$ Hz), 2.17 (sext aparent, 4H, $J = 6.5$ Hz). **$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz) δ (ppm):** 168.5, 168.4, 153.0, 150.4, 134.0, 132.3, 132.2, 131.2, 127.8, 123.3, 114.53, 114.48, 113.5, 112.7, 66.9, 66.4, 35.64, 35.61, 28.7, 28.4. **IR (ATR) ν (cm^{-1}):** 2949, 1705, 1497, 1391, 1373, 1218, 1061, 949, 811, 707. **P.f ($^\circ\text{C}$):** 161-162. **EM (ESI) d'alta resolució: calculat per $[\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}]^+$:** 533.1683; **Trobat:** 533.1675.

- Preparació de 3,3'-(2-vinil-1,4-fenilè)bis(oxi)dipropan-1-amina, **26**


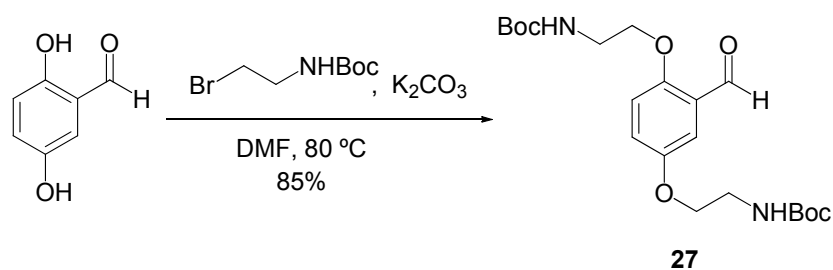
a) Es dissol **25** (151.3 mg, 0.30 mmol) en una mescla d'isopropanol (5.3 mL) i aigua (0.8 mL) a 60°C. S'hi afegeix NaBH₄ 98% (119.0 mg, 3.08 mmol) i s'agita a 60°C durant 2 dies. L'evolució de la reacció es segueix per cromatografia en capa prima. S'afegeix àcid acètic glacial (0.7 mL). Passats uns minuts s'escalfa a 80°C durant 24 h. S'acidifica fins pH = 1-2 amb HCl 1M i s'extreu amb CH₂Cl₂ (3 x 25 mL). Es basifica la fase aquosa fins pH = 11-12 amb NaOH 2M i s'extreu amb CH₂Cl₂ (3 x 25 mL). Aquesta fase orgànica es renta amb una solució aquosa saturada de NaCl (20 mL), s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor, obtenint-se un residu color marró que s'identifica com el producte final però impur. Aquest residu es cromatografia en gel de sílice aplicant un gradient des d'hexà/CH₂Cl₂ 1:1 fins una barreja de CH₂Cl₂/MeOH/NEt₃ (8:1:1) i, s'obté un residu que correspon al producte final encara impurificat (28 mg).

b) En un baló de 25 mL proveït d'agitació magnètica i d'atmosfera inert es prepara una suspensió de **25** (200.0 mg, 0.39 mmol) en toluè (8 mL). S'addiciona sobre una solució aquosa de metilamina al 35% (1.2 mL, 0.90 g/mL, 0.012 mol). La mescla s'agita a 50°C durant 48 hores. L'evolució de la reacció es segueix per cromatografia en capa fina. Es separen les dues fases. La fase orgànica s'evapora al rotavapor. S'acidifica fins pH = 1-2 amb HCl 1M i s'extreu amb Et₂O (3 x 25 mL). Es basifica la fase aquosa fins pH = 11-12 amb NH₄OH i s'extreu amb Et₂O (3 x 25 mL). La fase orgànica es renta amb una solució aquosa saturada de NaCl (20 mL), s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor, obtenint-se **26** com un residu color marró impur (30 mg).

c) En un baló de 50 mL proveït d'agitació magnètica i d'atmosfera inert s'afegeix **25** (156.0 mg, 0.31 mmol) i butilamina (5 mL). La mescla s'agita a 50°C durant 2 dies. L'evolució de la reacció es segueix per cromatografia en capa fina. S'evapora el dissolvent al rotavapor. S'acidifica fins pH = 1-2 amb HCl 1M i s'extreu amb CH₂Cl₂ (3 x 25 mL). Es basifica la fase aquosa fins pH = 11-12 amb NH₄OH i s'extreu amb CH₂Cl₂ (3 x 25 mL). La fase orgànica es renta amb una solució aquosa saturada de NaCl (20 mL), s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor, obtenint-se **26** com un residu color marró impur (111 mg).

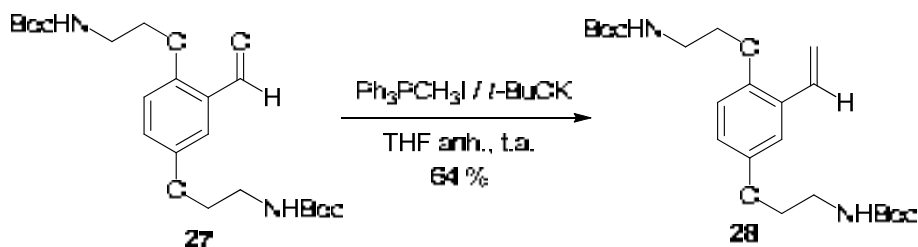
5.1.2. Assaigs de síntesi dels monòmers bisililats de tipus 13

- Preparació de 2,2'-(2-formil-1,4-fenilè)bis(oxi)bis(etan-2,1-diil)dicarbamat de di-*tert*-butil, **27**



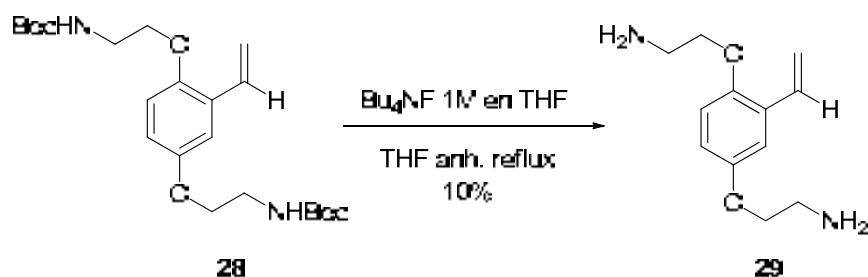
Una solució de (2-bromoetil)carbamat de *t*-butil (1.480 g, 0.006 mol) en DMF anhidre (15 mL) s'afegeix sobre una mescla de 2,5-dihidroxibenzaldehyd (0.305 g, 0.002 mol) i K₂CO₃ (2.973 g 0.021 mol) en DMF anhidre (15 mL). S'agita a 80 °C durant 20 h sota atmosfera inert. S'hi afegeix H₂O (50 mL) i s'extreu amb CH₂Cl₂ (3 x 50 mL). Les fases orgàniques reunides es renten amb una solució aquosa saturada de NaCl (2 x 40 mL). S'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, es filtra i s'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu obtingut es cromatografia en gel de sílice (amb un gradient d'hexà fins hexà/AcOEt 2:1) obtenint **27** com un oli groc (0.789 g, 85 % rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 10.37 (s, 1H), 7.23 (d, 1H, J = 3.3 Hz), 7.06 (dd, 1H, J = 9.3 Hz, J = 3.3 Hz), 6.87 (d, 1H, J = 9.3 Hz), 5.12 (m, 2H), 4.05 (t, 2H, J = 5.3 Hz), 3.95 (t, 2H, J = 5.3 Hz), 3.53 (q aparent, 2H, J = 5.3 Hz), 3.46 (q aparent, 2H, J = 5.3 Hz), 1.40 (s, 18H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 189.4, 156.2, 156.1, 156.0, 153.0, 125.4, 123.7, 114.6, 112.2, 79.9, 79.8, 68.6, 68.0, 40.3, 28.6. **IR (ATR) ν (cm⁻¹):** 3339, 2976, 2932, 2873, 1682, 1493, 1391, 1365, 1271, 1250, 1159, 1058, 867, 755. **EM (ESI) d'alta resolució: calculat per [C₂₁H₃₂N₂O₇Na]⁺:** 447.2102; **Trobat:** 447.2111.

- Preparació de 2,2'-(2-vinil-1,4-fenilè)bis(oxi)bis(etan-2,1-diil)dicarbamat de di-*tert*-butil, **28**



En un schlenk de 25 mL proveït d'agitació magnètica i atmosfera de nitrogen es prepara una suspensió de $\text{Ph}_3\text{PCH}_3\text{I}$ (0.751 g, 1.86 mmol) en THF anh (5 mL) i s'hi afegeix $t\text{-BuOK}$ (0.213 g, 1.86 mmol). S'agita la mescla durant 15 minuts a temperatura ambient i s'hi afegeix una solució de **27** (0.393 g, 0.93 mmol) en THF anh (9 mL). S'agita tot sota atmosfera inert durant 3 hores a temperatura ambient. S'evapora el dissolvent, s'afegeix CH_2Cl_2 (10 mL) i H_2O (15 mL) i se separen les fases. La fase aquosa s'extreu amb CH_2Cl_2 (2 x 10 mL). Les fases orgàniques reunides es renten amb H_2O (2 x 15 mL) i amb una solució aquosa saturada de NaCl, s'assequen amb Na_2SO_4 anhidre i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu obtingut es cromatografia en gel de sílice (hexà/AcOEt 2:1) obtenint **28** com un oli que després d'assecar al buit durant dos dies esdevé un sòlid blanc (0.249 g, 64% rdt). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 7.02 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz), 7.00 (dd, 1H, $J = 17.8$ Hz, $J = 11.0$ Hz), 6.76 (m, 2H), 5.71 (dd, 1H, $J = 17.8$ Hz, $J = 1.3$ Hz), 5.27 (dd, 1H, $J = 11.0$ Hz, $J = 1.3$ Hz), 5.00 (m, 2H), 3.98 (t, 4H, $J = 5.1$ Hz), 3.51 (m, 4H), 1.45 (s, 18H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz) δ (ppm): 156.0, 153.1, 150.4, 131.3, 128.1, 115.1, 114.7, 114.0, 112.7, 79.6, 68.7, 67.9, 40.4, 28.5. IR (ATR) ν (cm^{-1}): 3388, 2977, 2938, 2872, 1694, 1514, 1496, 1365, 1219, 1155, 1062, 804. P.f ($^\circ\text{C}$): 82-83. EM (ESI) d'alta resolució: calculat per $[\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}]^+$: 445.2309; Trobat: 445.2305.

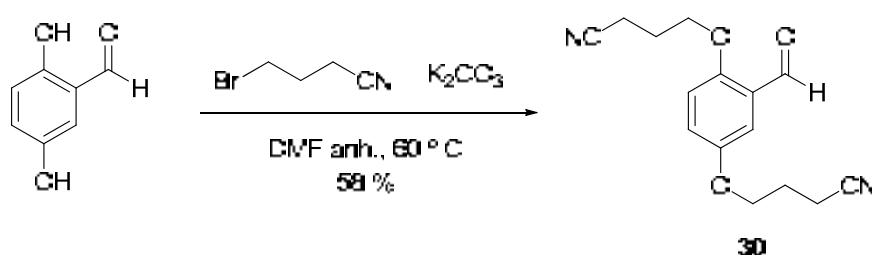
- Preparació de 2,2'-(2-vinil-1,4-fenilè)bis(oxi)dietanamina, 29



En un schlenk de 10 mL proveït d'agitació magnètica i atmosfera inert es dissol **28** (92 mg, 0.2 mmol) en THF anhidre (1.5 mL). S'afegeix una solució de Bu_4NF 1M en THF (2.1 mL, 2.1 mmol) i s'escalfa a reflux durant dos dies. S'evapora el dissolvent, s'afegeix aigua (10 mL) i es renta amb acetat d'etil (3 x 20 mL) eliminant així gran part del Bu_4NF . La solució aquosa es basifica fins pH 11-12 i s'extreu amb acetat d'etil (3 x 20 mL). Les fases orgàniques reunides s'assequen amb Na_2SO_4 anhidre i s'evapora el dissolvent. Amb el residu obtingut es fan digestions amb èter dietílic a temperatura ambient. La solució d'èter es filtra a través de *celite* obtenint **29** com un sòlid blanc (5 mg, 10% rdt). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 7.06 (d, 1H, J = 2.5 Hz), 7.04 (dd, 1H, J = 17.8, 11.0 Hz), 6.79 (m, 2H), 5.72 (dd, 1H, J = 18.0, 1.4 Hz), 5.27 (dd, 1H, J = 11.0, 1.4 Hz), 3.97 (t, 4H, J = 5.3 Hz), 3.07 (q aparent, 4H, J = 5.0 Hz). IR (ATR) ν (cm^{-1}): 3320, 3166, 2922, 2867, 1641, 1573, 1491, 1459, 1282, 1215, 1038, 1018, 985, 783. P.f ($^{\circ}\text{C}$): 73-75 $^{\circ}\text{C}$.

5.1.3. Assaigs de síntesi dels monòmers bisililats de tipus 14

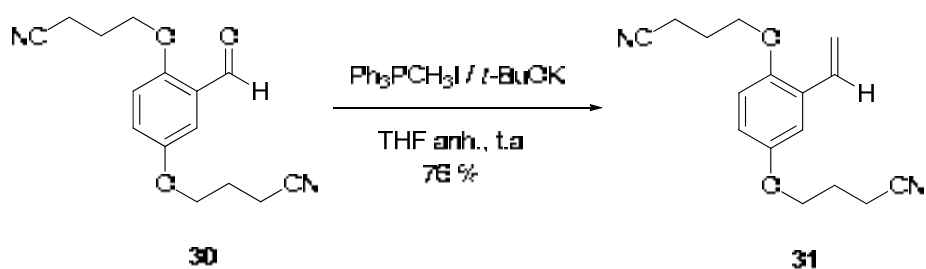
- Preparació de 4,4'-(2-formil-1,4-fenilè)bis(oxi)dibutanonitril, 30



En un baló de 50 mL proveït d'agitació magnètica i sota flux de N_2 es posa 2,5-dihidroxibenzaldehid (0.310 g, 2.20 mmol), carbonat de potassi (1.80 g, 12.87 mmol), 4-bromobutanonitril (0.5 mL, 0.745 g, 4.88 mmol) i DMF anhidre (20 mL). Es deixa la mescla agitant a 60 $^{\circ}\text{C}$ sota atmosfera inert durant 16 h. L'evolució de la reacció es controla mitjançant $^1\text{H-RMN}$. A continuació, s'hi afegeix aigua (30 mL) i la solució s'extreu amb CH_2Cl_2 (3 x 25 mL). Les fases orgàniques reunides es renten amb una

solució aquosa saturada de NaCl. S'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, es filtra i s'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu obtingut es purifica per cromatografia en columna sobre gel de sílice (hexà/acetat d'etil 1:2) obtenint-se **30** com un sòlid blanc (0.346 g, 58% rdt). El producte es pot purificar més mitjançant rentats amb èter dietílic. **¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm):** 10.42 (s, 1H), 7.31 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 7.13 (dd, J = 9.0 i 3.0 Hz, 1H), 6.94 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 4.17 (t, J = 5.8 Hz, 2H), 4.06 (t, J = 5.8 Hz, 2H), 2.62 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.58 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 2.20 (quint, J = 6.4 Hz, 2H), 2.12 (quint, J = 6.5 Hz, 2H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 90.0 MHz) δ (ppm):** 188.9, 155.6, 152.9, 125.3, 123.7, 119.2, 119.0, 114.4, 111.9, 66.6, 66.1, 25.4, 14.4, 14.3. **IR (ATR) ν (cm⁻¹):** 3064, 2947, 2887, 2241, 1674, 1498, 1428, 1392, 1219, 1170, 1048, 820, 729. **P.f (°C):** 63-64. **EM (ESI) d'alta resolució: calculat per [C₁₅H₁₆N₂O₃Na]⁺:** 295.1053; **Trobat:** 295.1050.

- Preparació de 4,4'-(2-vinil-1,4-fenilè)bis(oxi)dibutanonitril, **31**

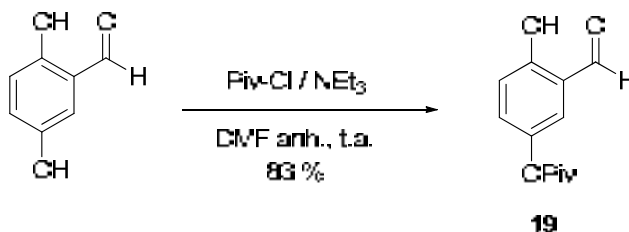


En un schlenk de 50 mL proveït d'agitació magnètica i atmosfera inert es prepara una suspensió de Ph₃PCH₂I (1.190 g, 2.95 mmol) en THF anhidre (9 mL). S'afegeix *tert*-butòxid potàssic (337 mg, 2.94 mmol) i s'agita la mescla a temperatura ambient durant 15 minuts. A continuació, s'afegeix una solució de l'aldehid **30** (400 mg, 1.47 mmols) en THF anhidre (12 mL). S'agita tot sota atmosfera inert durant tota la nit a temperatura ambient. S'evapora el dissolvent, s'afegeix CH₂Cl₂ (20 mL) i aigua (30 mL) i se'n separen les fases. La fase aquosa s'extreu amb CH₂Cl₂ (2 x 20 mL). Les fases orgàniques reunides es renten amb H₂O (2 x 15 mL), amb una solució aquosa saturada de NaCl i s'assequen amb Na₂SO₄ anhidre. S'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu obtingut es cromatografia en gel de sílice (hexà/AcOEt 1:2) obtenint l'alquè **31** (303 mg, 76% rdt.) com un oli groc. **¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm):** 7.03-6.95 (m, 2H), 6.80-6.74 (m, 2H), 5.71 (dd, J = 17.6 i 1.1 Hz, 1H), 5.29 (dd, J = 11.0 i 1.1 Hz, 1H), 4.03 (t, J = 5.7 Hz, 4H), 2.58 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.57 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.16-2.07 (m, 4H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 90.0 MHz) δ (ppm):** 152.9, 150.2, 131.0, 128.1, 119.32, 119.28, 115.2, 114.7, 113.7, 112.6, 66.7, 66.0, 25.6, 25.5, 14.3, 14.2. **IR (ATR) ν (cm⁻¹):** 2942, 2876, 2247, 1625, 1579, 1494, 1470, 1426, 1214, 1058, 805,

726. EM (ESI) d'alta resolució: calculat per $[C_{16}H_{18}N_2O_2Na]^+$: 293.1260; Trobat: 293.1259.

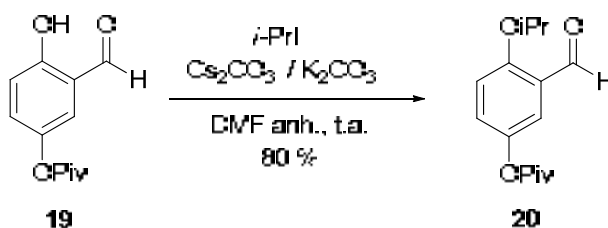
5.1.4. Síntesi dels monòmers bisililats de tipus 15

- Preparació de 2-hidroxi-5-trimetilacetoxibenzaldehid, 19



Es dissol 2,5-dihidroxibenzaldehid (2.520 g, 18.20 mmol) en DMF anhidre (50 mL), i es refreda a 0°C. S'afegeix el clorur de pivaloïl (2.4 mL, 0.979 g/mL, 19.50 mmol) i la trietilamina (3 mL, 0.726 g/mL, 21.40 mmol) i es deixa agitant tota la nit a temperatura ambient i sota atmosfera de N₂. S'afegeix aigua (100 mL) i s'extreu amb acetat d'etil (3 x 50 mL). Es renta amb una solució aquosa saturada de NaCl, s'asseca (Na₂SO₄ anh.) i s'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es cromatografia en gel de sílice (hexà/AcOEt 3:1), obtenint un oli groc, **19**¹⁰⁸ (3.358 g, 83% rdt). ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 10.01 (s, 1H), 7.22-6.94 (m, 3H), 6.25 (s, 1H), 1.41 (s, 9H).

- Preparació de 2-isopropoxi-5-trimetilacetoxibenzaldehid, 20

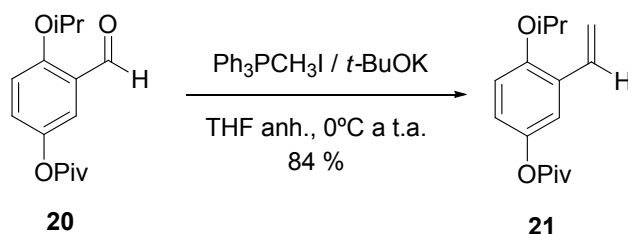


S'afegeix K₂CO₃ (1.533 g, 11.09 mmol) i Cs₂CO₃ (494 mg, 1.52 mmol) sobre una solució de 2-hidroxi-5-(trimetilacetoxi)benzaldehid (1.675 g, 7.54 mmol) i 2-iodopropà (2.105 g, 12.38 mmol) en 40 mL de DMF anhidre, i es deixa agitant tota la nit a temperatura ambient i sota atmosfera de N₂. S'afegeix aigua (100 mL), i s'extreu amb AcOEt (3 x 50 mL). S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb una solució aquosa saturada de NaCl, s'assequen (Na₂SO₄ anh.), i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es cromatografia en gel de sílice (hexà/AcOEt 3:1), obtenint un oli

¹⁰⁸.- Yao, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3896.

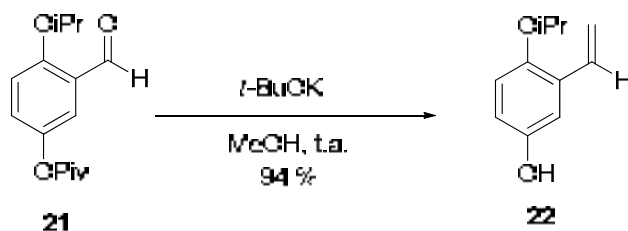
transparent, **20**¹⁰⁸ (1.580 g, 80% rdt). ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 10.44 (s, 1H), 7.48 (d, 1H, J = 3.0 Hz), 7.22 (dd, 1H, J = 9.0 Hz, J = 3.0 Hz), 6.98 (d, 1H, J = 9.0 Hz), 4.65 (sept, 1H, J = 6.0 Hz), 1.40 (d, 6H, J = 6.0 Hz), 1.34 (s, 9H).

- Preparació de 2-isopropoxi-5-trimetilacetoxiestirè, **21**



S'afegeix *t*-BuOK (3.521 g, 30.75 mmol) sobre una solució de Ph₃PCH₃I (12.418 g, 30.75 mmol) en 240 mL de THF anhidre, i s'agita a 0°C durant 15 minuts sota atmosfera inert. Sobre la solució groga formada es transfereix una altra de 2-isopropoxi-5-(trimetilacetoxi)benzalhid (6.505 g, 24.62 mmol) en 60 mL de THF anhidre, i es deixa agitant a temperatura ambient tota la nit sota atmosfera inert. S'evapora el THF al rotavapor. S'afegeix H₂O (200 mL) i s'extreu amb Et₂O (3 x 150 mL), es renta amb una solució aquosa saturada de NaCl (2 x 60 mL), s'asseca (Na₂SO₄ anh.) i s'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es cromatografia en gel de sílice (hexà/CH₂Cl₂ 3:2). S'obté un oli grogós (5.425 g, 84% rdt) que s'identifica com el producte desitjat, **21**¹⁰⁸. ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 7.15-6.83 (m, 4H), 5.70 (dd, 1H, J = 17.8 Hz, J = 1.5 Hz), 5.26 (dd, 1H, J = 11.3 Hz, J = 1.3 Hz), 4.48 (sept, 1H, J = 6.3 Hz), 1.35 (s, 9H), 1.34 (d, 6H, J = 6.3 Hz).

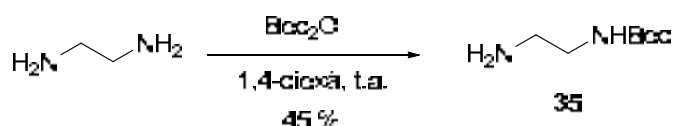
- Preparació de 4-isopropoxi-3-vinilfenol, **22**



S'afegeix *t*-BuOK (11.620 g, 0.101 mol) sobre una solució de **21** (5.430 g, 0.021 mol) en MeOH (125 mL), i s'agita durant 4h a temperatura ambient. S'afegeix una solució saturada de NH₄Cl en aigua (150 mL) i s'extreu amb AcOEt (3 x 150 mL). S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb una solució aquosa saturada de NaCl, s'assequen (Na₂SO₄ anh.) i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu obtingut

es cromatografia en gel de sílice (CH₂Cl₂, després hexà/AcOEt 7:3), obtenint 4-isopropoxi-3-vinilfenol, **22**¹⁰⁸ (3.450 g, 94% rdt). ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 7.07-6.96 (m, 2H), 6.79 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 6.69 (dd, 1H, J = 8.9, J = 3.0 Hz), 5.68 (dd, 1H, J = 17.8 Hz, J = 1.3 Hz), 5.24 (dd, 1H, J = 11.0 Hz, J = 1.3 Hz), 4.48 (s, 1H), 4.36 (sept, 1H, J = 6.0 Hz), 1.31 (d, 6H, J = 6.0 Hz). IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3328, 2975, 2931, 1579, 1487, 1444, 1372, 1334, 1290, 1202, 1106, 995, 916, 849, 811, 721.

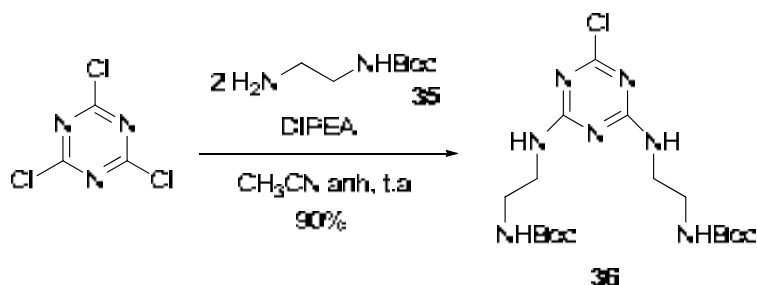
- Preparació de N-(2-aminoetil)carbamat de t-butil, 35



En un baló de 250 mL proveït d'agitació magnètica i d'atmosfera inert es prepara una solució d'etilendiamina (23.3 mL, 0.899 g/mL, 0.345 mol) en 1,4-dioxà (100 mL) i s'hi afegeix gota a gota una solució de di-*tert*-butildicarbonat (13.040 g, 0.060 mol) en 1,4-dioxà (10 mL) durant un període de 2 hores. La mescla de reacció es deixa agitant a temperatura ambient sota atmosfera de nitrogen durant 16 h. L'evolució de la reacció es pot seguir per cromatografia en capa fina. S'evapora el dissolvent i s'afegeix aigua destil·lada (150 mL). Es filtra el precipitat blanc format (Boc-NHCH₂CH₂NH-Boc) i el filtrat s'extreu amb CH₂Cl₂ (4 x 40 mL). Les fases orgàniques reunides es renten amb una solució aquosa saturada de NaCl (20 mL), s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent obtenint **35**¹⁰⁹ com un oli incolor (4.332 g, 45% rdt). ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 5.05 (s, 1H), 3.22 (q aparent, 2H, J = 5.8 Hz), 2.85 (m, 2H), 2.52 (s, 2H), 1.44 (s, 9H).

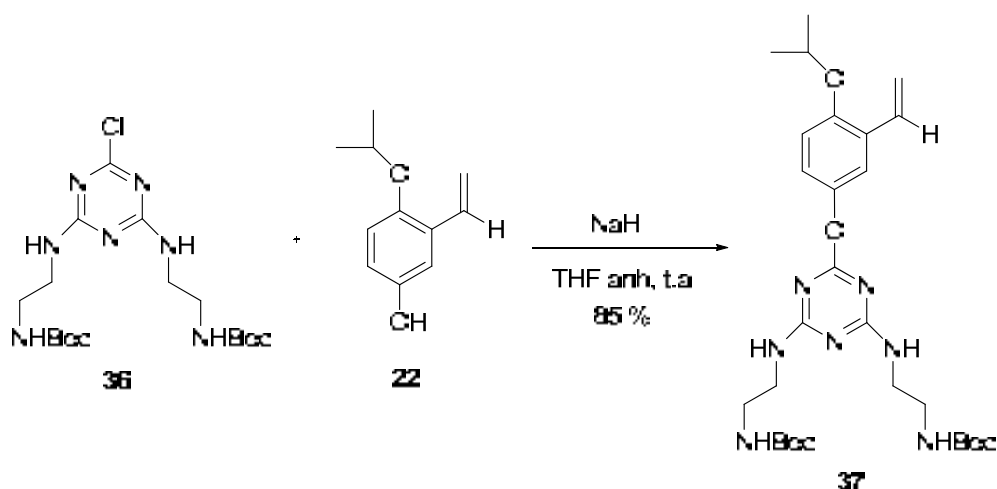
¹⁰⁹.- a) Pittelkow, M.; Lewinsky, R.; Christensen, J. B. *Org. Synth.* **2007**, *84*, 209. b) Ling, K-Q; Sayre, L.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4777. c) Lee, D. W.; Ha, H-J.; Lee, W. K. *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 737

- Preparació de 6-cloro-2,4-bis((2-((*tert*-butoxicarbonil)amino)etil)amino)-1,3,5-triazina, **36**



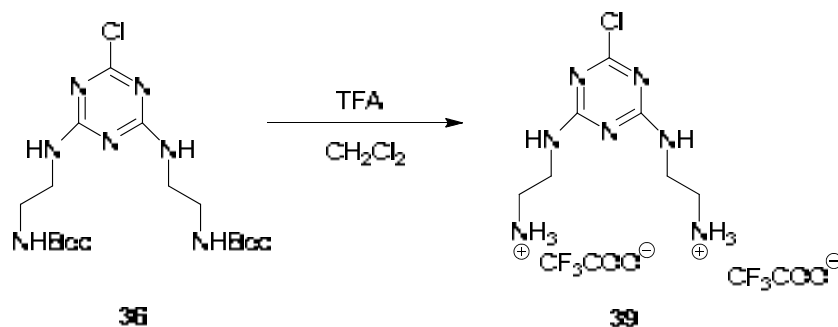
En un schlenk de 250 mL proveït d'agitació magnètica i d'atmosfera inert es prepara una suspensió de clorur de cianuril (3.940 g, 0.021 mol) en CH₃CN anhidre (63 mL) i s'addiciona mitjançant cànula una solució de NH₂CH₂CH₂NHBoc (8.559 g, 0.053 mol) en CH₃CN anhidre (88 mL). A continuació, s'afegeix diisopropiletilamina (34.6 mL, 0.742 g/mL, 0.197 mol). La reacció es deixa agitant a temperatura ambient sota atmosfera d'argó durant tota la nit. La mescla es filtra i el precipitat es renta amb CH₃CN i s'asseca, obtenint un sòlid blanc que s'identifica com **36** (8.335 g, 90% rdt). El producte es recristal·litza en acetonitril. **¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 360 MHz, 100°C) δ (ppm):** 7.31 (m, 2H), 6.37 (m, 2H), 3.32 (q aparent, 4H, J = 6.2 Hz), 3.14 (q aparent, 4H, J = 6.2 Hz), 1.39 (s, 18H). **¹³C-RMN (DMSO-*d*₆, 62.5 MHz) δ (ppm):** 168.3, 167.8, 165.8, 165.7, 165.5, 165.2, 155.8, 150.3, 77.9, 77.8, 55.0, 28.4. S'han enregistrat els espectres COSY, NOESY, HSQC ¹H-¹³C i HMBC ¹H-¹³C. **IR (ATR) ν (cm⁻¹):** 3249, 3102, 2976, 1703, 1636, 1557, 1510, 1407, 1271, 1242, 1168, 1097, 988, 962, 805. **P.f (°C):** 221-223. **EM-ESI (m/z):** 456.1 (12), 454.2 [M + Na]⁺ (36), 434.2 (33), 432.2 [M + H]⁺ (100). **EM (ESI) d'alta resolució: calculat per [C₁₇H₃₀N₇O₄ClNa]⁺:** 454.1940; **Trobat:** 454.1947.

- Preparació de 6-(4-isopropoxi-3-vinilfenoxi)-2,4-bis((2-((*tert*-butoxicarbonil) amino)etil)amino)-1,3,5-triazina, **37**



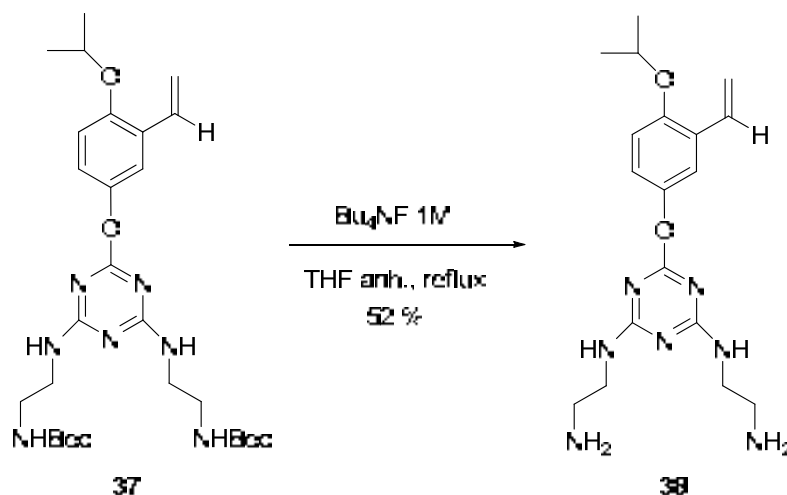
Una solució de **22** (405 mg, 2.28 mmol) en THF anh. (2.5 mL) s'afegeix sota argó sobre una suspensió de NaH 60% (105.3 mg, 2.63 mmol) (rentada prèviament amb hexà anhidre) en THF anhidre (5 mL). La mescla s'agita sota argó a temperatura ambient durant 30 minuts. A continuació, s'afegeix una solució de **36** (876.4 mg, 2.03 mmol) en THF anhidre (10 mL). La mescla s'agita a temperatura ambient sota argó durant 2 dies. S'evapora el dissolvent i el residu es dissol en CH₂Cl₂ (50 mL). La solució orgànica es renta successivament amb una solució aquosa de NaOH 1M (4 x 12 mL) i amb una solució aquosa saturada de NaCl (2 x 12 mL). S'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, es filtra i s'evapora el dissolvent al rotavapor, obtenint un sòlid marró (993 mg, 85% rdt) que s'identifica com **37**. ¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm): 7.28-6.83 (m, 4H), 6.31-6.17 (m, 2H), 5.67 (d, 1H, J = 17.6 Hz), 5.42-4.96 (m, 2H), 5.23 (d, 1H, J = 11.6 Hz), 4.47 (sept, 1H, J = 6.0 Hz), 3.49-3.36 (m, 4H), 3.31-3.20 (m, 4H), 1.40 (s, 18H), 1.33 (d, 6H, J = 6.0 Hz). ¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm): 170.6, 167.7, 166.1, 156.4, 156.3, 152.6, 152.5, 146.0, 145.7, 131.4, 128.8, 128.7, 122.0, 121.9, 119.6, 119.5, 115.1, 114.9, 114.8, 114.7, 79.4, 71.7, 71.6, 41.0, 40.5, 28.5, 22.3. IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3367, 2975, 2932, 1696, 1589, 1522, 1356, 1270, 1251, 1161, 812. P.f (°C): 69-70. EM-ESI (m/z): 596.3 [M + Na]⁺ (100). EM (ESI) d'alta resolució: calculat per [C₂₈H₄₃N₇O₆Na]⁺: 596.3167; Trobat: 596.3150.

- Preparació del trifluoroacetat de 2,2'-(6-cloro-1,3,5-triazina-2,4-diil)bis(azanedil) dietanamini, **39**



En un baló de 25 mL proveït d'agitació magnètica s'afegeixen **36** (1.301 g, 3.02 mmol), CH_2Cl_2 (10 mL) i àcid trifluoroacètic (2.6 mL, 1.535 g/mL, 34.65 mmol). S'agita la solució a temperatura ambient durant tota la nit. A continuació, s'evapora el dissolvent i l'excés de TFA al rotavapor obtenint un sòlid blanc, el qual es renta amb CH_2Cl_2 (2 x 10 mL). Aquest sòlid es recristal·litza en isopropanol obtenint el producte final desitjat però impur. **EM-ESI (m/z):** 232.0 $[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ClN}_7]^+$ (100), 234.0 (30), 352.1 (21.3).

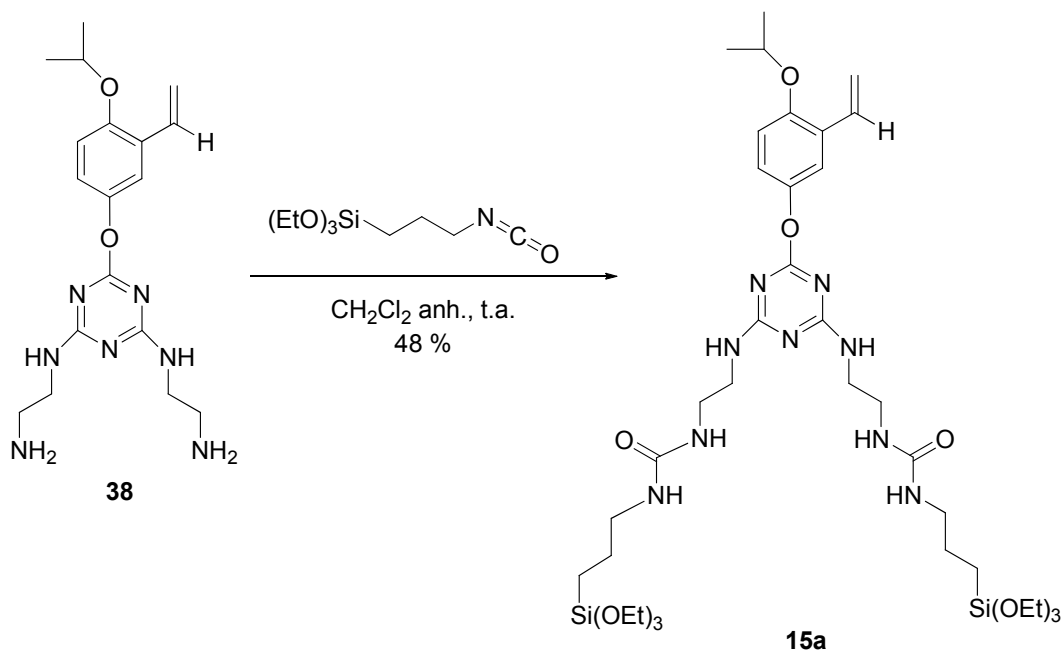
- Preparació de 6-(4-isopropoxi-3-vinilfenoxi)-2,4-bis((2-aminoetil)amino)-1,3,5-triazina, **38**



En un schlenk de 25 mL proveït d'agitació magnètica i d'atmosfera inert que conté **37** (350 mg, 0.61 mmol) en THF anhidre (4.2 mL) s'afegeix una solució de NBu_4F 1M en THF (6.1 mL, 6.1 mmol). S'escalfa a reflux sota atmosfera d'Ar durant 2 dies. A continuació s'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es dissol en el mínim d'aigua i s'afegeix una solució de NaBF_4 (2.5 g dissolts en el mínim d'aigua) per tal

d'eliminar l'excés de Bu_4NF . Es filtra el precipitat format (Bu_4NBF_4). El filtrat es renta amb CH_2Cl_2 (2 x 15 mL). A continuació, es basifica la fase aquosa fins $\text{pH} = 12-13$ amb NaOH 1M i s'extreu amb CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). Les fases orgàniques reunides es renten amb una solució aquosa saturada de NaCl (20 mL), s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre, i s'evapora el dissolvent al rotavapor, obtenint-se **38** com un sòlid blanc, que cal conservar sota atmosfera inert (118.5 mg, 52 % rdt). **$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 360 MHz, 60 °C) δ (ppm):** 7.29 (m, 1H), 7.08-6.98 (m, 2H), 6.86 (d, 1H, $J = 8.6$ Hz), 5.70 (d, 1H, $J = 17.6$ Hz), 5.49 (m, 2H), 5.25 (d, 1H, $J = 11.2$ Hz), 4.50 (sept, 1H, $J = 6.1$ Hz), 3.41 (m, 4H), 2.87 (m, 4H), 1.37 (d, 6H, $J = 6.1$ Hz), 1.29 (m, 4H). **$^1\text{H-RMN}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 360 MHz, 150 °C) δ (ppm):** 7.22 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz), 6.99-6.91 (m, 3H), 6.53 (m, 2H), 5.74 (dd, 1H, $J = 17.6$ Hz i 1.08 Hz), 5.25 (dd, 1H, $J = 11.2$ Hz i 1.08 Hz), 4.53 (sept, 1H, $J = 6.1$ Hz), 3.27 (m, 4H), 2.73 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 2.55 (m emmascarat pel dissolvent, 4H), 1.32 (d, 6H, $J = 5.8$ Hz). **IR (ATR) ν (cm^{-1}):** 3262, 2974, 2930, 2868, 2362, 1578, 1542, 1514, 1484, 1400, 1345, 1263, 1196, 1110, 1055, 918, 808. **EM (ESI) d'alta resolució: calculat per $[\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_7\text{O}_2\text{Na}]^+$:** 396.2118; **Trobat:** 396.2123.

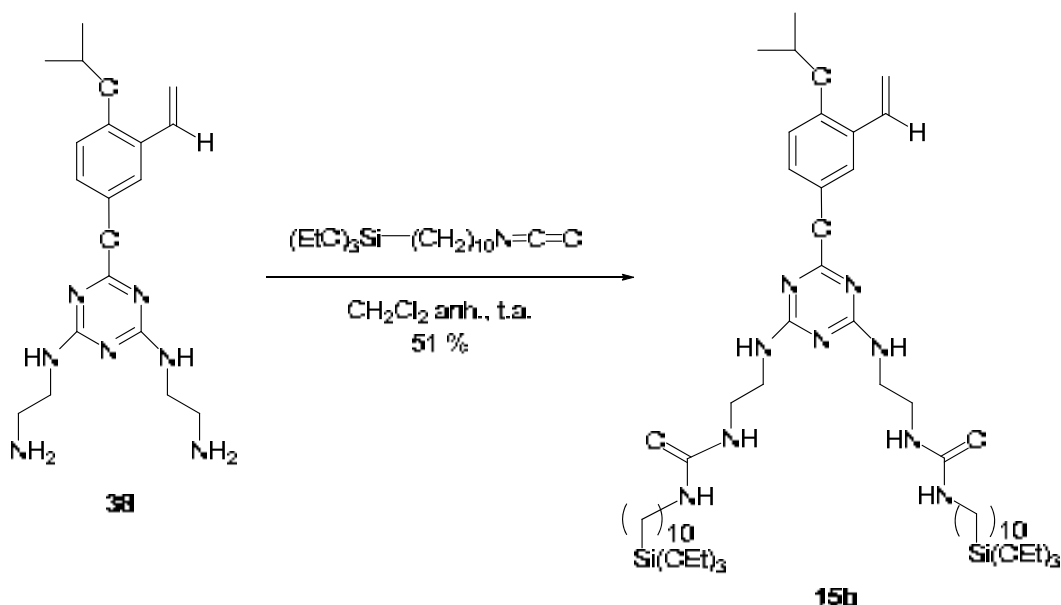
- Preparació de 6-(4-isopropoxi-3-vinilfenoxi)-2,4-bis((2-(*N*-(3-(trietoxisilil)propil)ureïdo)etil)amino)-1,3,5-triazina, **15a**



En un schlenk de 10 mL proveït d'agitació magnètica i d'atmosfera inert que conté **38** (72 mg, 0.19 mmol) en CH_2Cl_2 anhidre (0.45 mL) s'hi afegeix 3-(trietoxisilil)propil isocianat destil·lat (96 μL , 95 mg, 0.38 mmol). S'agita a temperatura ambient sota Ar durant 1 hora. S'afegeix CH_2Cl_2 anhidre (2 x 2 mL) i es filtra sota

atmosfera inert. S'evapora el dissolvent i s'obté un sòlid blanc que es renta diverses vegades amb pentà anhidre (3 x 4 mL), s'asseca al buit i s'identifica com **15a** (80 mg, 48 % rdt.). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 7.23 (m, 1H, CH aromàtic), 6.70-6.97 (m, 2H, CH aromàtic + CH olefínic), 6.82 (m, 1H, CH aromàtic), 5.66 (d, 1H, CH olefínic, $J = 17.2$ Hz), 5.22 (d, 1H, CH olefínic, $J = 11.6$ Hz), 4.47 (m, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.78 (q, 12H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 7.0$ Hz), 3.47-3.25 (m, 8H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$), 3.09 (m, 4H, $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$), 1.55 (m, 4H, $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$), 1.32 (d, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.0$ Hz), 1.19 (t, 18H ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), $J = 7.0$ Hz), 0.59 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{Si}$). IR (ATR) ν (cm^{-1}): 3315, 2972, 2926, 2883, 1627, 1577, 1534, 1486, 1355, 1254, 1100, 1073, 954, 768. P.f ($^\circ\text{C}$): 97-99. EM-ESI (m/z): 890.5 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (100).

- Preparació de 6-(4-isopropoxi-3-vinilfenoxi)-2,4-bis((2-(*N*-(10-(trietoxisilil)decil)ureïdo)etil)amino)-1,3,5-triazina, **15b**

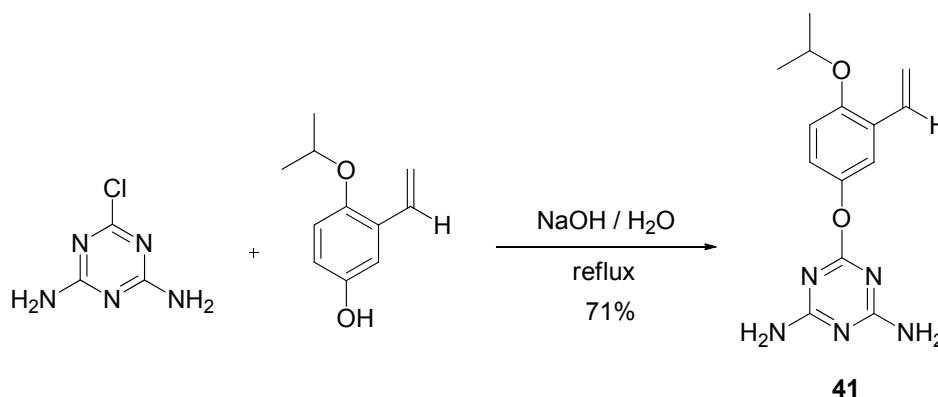


En un schlenk de 10 mL proveït d'agitació magnètica i d'atmosfera inert que conté **38** (48 mg, 0.128 mmol) en CH_2Cl_2 anhidre (0.5 mL) s'hi afegeix 10-(trietoxisilil)decil isocianat (91 mg, 0.263 mmol). S'agita a temperatura ambient sota Ar durant tota la nit. S'evapora el dissolvent, es renta el residu amb pentà anhidre diverses vegades i s'asseca al buit obtenint **15b** com un sòlid blanc (70.2 mg, 51 % rdt.). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 7.23 (m, 1H, CH aromàtic), 7.06-6.94 (m, 2H, CH aromàtic + CH olefínic), 6.84 (m, 1H, CH aromàtic), 5.67 (d, 1H, CH olefínic, $J = 18.4$ Hz), 5.24 (d, 1H, CH olefínic, $J = 11.2$ Hz), 4.49 (m, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.81 (q, 12H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 7.0$ Hz), 3.53-3.27 (m, 8H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$), 3.12-3.09 (m, 4H, $\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$), 1.45-1.20 (m, 56H, $\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$

+CH(CH₃)₂ + O-CH₂-CH₃), 0.64-0.60 (m, 4H, -CH₂-Si). **IR (ATR) v (cm⁻¹):** 3330, 2964, 2923, 2853, 1624, 1579, 1537, 1419, 1359, 1259, 1076, 1018, 957, 796, 613. **P.f (°C):** 159-161. **EM-ESI (m/z):** 1086.8 [M + Na]⁺ (100).

5.1.5. Assaigs de síntesi dels monòmers bisililats de tipus 16

- Preparació de 2,4-diamino-6-(4-isopropoxi-3-vinilfenoxi)-1,3,5-triazina, **41**

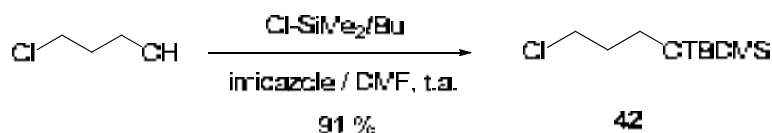


Una mescla de 2-cloro-4,6-diamino-1,3,5-triazina (76 mg, 0.506 mmol), 4-isopropoxi-3-vinilfenol (90 mg, 0.506 mmol) i hidròxid sòdic (45 mg, 1.125 mmol) en aigua (2 mL) s'escalfa a reflux durant tota una nit. Es forma un precipitat blanc. La mescla es filtra i el precipitat es renta amb aigua i s'asseca al buit a 60 °C obtenint **41** com un sòlid blanc (104 mg, 71% rdt). **¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 250 MHz) δ (ppm):** 7.26 (d, 1H, J = 2.3 Hz), 6.95 (m, 3H), 6.73 (s ample, 4H), 5.81 (dd, 1H, J = 18.0, 1.3 Hz), 5.25 (dd, 1H, J = 11.3, 1.3 Hz), 4.66 (sept, 1H, J = 6.0 Hz), 1.28 (d, 6H, J = 6.0 Hz). **¹³C-RMN (DMSO-*d*₆, 62.5 MHz) δ (ppm):** 171.3, 168.5, 151.8, 146.0, 130.9, 127.5, 122.4, 119.3, 115.1, 115.0, 70.6, 22.0. **IR (ATR) v (cm⁻¹):** 3510, 3396, 3134, 2978, 1680, 1615, 1552, 1370, 1200, 1053, 813, 679. **P.f (°C):** 238-240. **EM (ESI) d'alta resolució: calculat per [C₁₄H₁₇N₅O₂Na]⁺:** 310.1274; **Trobat:** 310.1266.

5.2. Preparació d'un complex alquilidènic de ruteni monosilat de tipus Grubbs-Hoveyda. Formació del material híbrid orgànic-inorgànic i assaig com a catalitzador

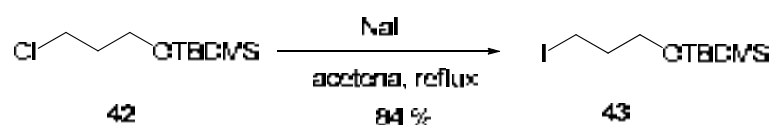
5.2.1. Preparació del complex alquilidènic de ruteni sililat 18

- Preparació de 1-(*t*-butildimetilsililoxi)-3-cloropropà, 42



Es dissolen 3-cloro-1-propanol 98% (7 mL, 1.131 g/mL, 82 mmol) i imidazole 99% (14.1 g, 205 mmol) en DMF anh. (100 mL). S'afegeix clorur de *t*-butildimetilsilil 98% (13.2 g, 86 mmol) i la solució s'agita a temperatura ambient sota Ar tota la nit. S'afegeix aigua al cru (100 mL) i s'extreu amb èter de petroli (3x100 mL). S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb aigua (2x100 mL) i amb una solució aquosa saturada de NaCl, s'assequen amb Na₂SO₄ anhidre, i es concentren al rotavapor, obtenint **42**¹¹⁰ (15.577 g, 91 % rdt.) com un líquid incolor. ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 3.75 (t, 2H, J = 5.63 Hz), 3.65 (t, 2H, J = 6.3 Hz), 1.95 (quint, 2H, J = 6.0 Hz), 0.90 (s, 9H), 0.07 (s, 6H).

-Preparació de 1-(*t*-butildimetilsililoxi)-3-iodopropà, 43.

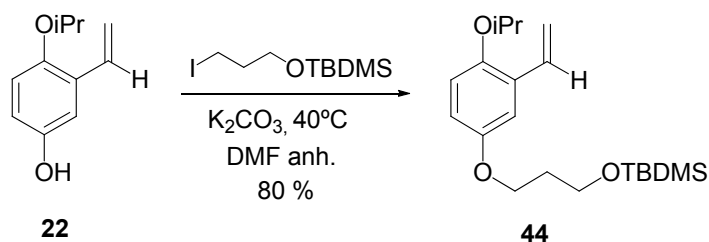


Es dissol 1-*t*-butildimetilsililoxi-3-cloropropà (15.58 g, 74.6 mmol) en acetona (87 mL) saturada amb NaI i es refluxa tota una nit. S'afegeix aigua (65 mL) al cru, i s'extreu amb èter de petroli (2x60 mL). S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb una solució aquosa saturada de NaCl, s'assequen amb Na₂SO₄ anhidre i es concentren al rotavapor, obtenint **43**¹¹¹ (18.92 g, 84 % rdt.) com un líquid lleugerament groc. ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 3.67 (t, 2H, J = 5.6 Hz), 3.28 (t, 2H, J = 6.8 Hz), 1.99 (quint, 2H, J = 5.8 Hz), 0.90 (s, 9H), 0.07 (s, 6H).

¹¹⁰.- Hill, S.T.; Mokotoff, M. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1441.

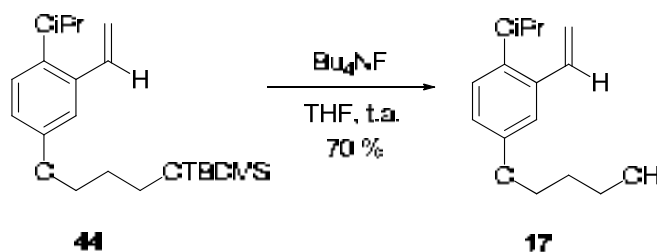
¹¹¹.- Nicolaou, K.C.; Papahatjis, D.P.; Claremon, D.A.; Magolda, R.L.; Dolle, R.E. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1440.

- Preparació de 2-isopropoxi-5-(3-(*t*-butildimetilsililoxi)propoxi)estirè, **44**



S'afegeix K_2CO_3 (1.950 g, 14.11 mmol) sobre una solució de 4-isopropoxi-3-vinilfenol (0.998 g, 5.60 mmol) i 1-(*t*-butildimetilsililoxi)-3-iodopropà (1.681 g, 5.60 mmol) en 44 mL de DMF anh. La mescla es deixa agitant a 40°C i sota atmosfera inert tota la nit. S'addiciona aigua (30 mL) i s'extreu amb èter de petroli (3x30 mL), s'assequen els extractes orgànics reunits amb Na_2SO_4 anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es filtra en gel de sílice (hexà/ CH_2Cl_2 3:1), obtenint **44** com un oli transparent¹¹² (1.574 g, 80 % rdt.). **¹H-RMN ($CDCl_3$, 360 MHz) δ (ppm):** 7.07-6.99 (m, 2H), 6.82 (d, 1H, $J = 9.4$ Hz), 6.76 (dd, 1H, $J = 9.0$ Hz i 2.9 Hz), 5.70 (dd, 1H, $J = 17.6$ Hz i 1.4 Hz), 5.23 (dd, 1H, $J = 11.2$ Hz i 1.4 Hz), 4.37 (sept, 1H, $J = 6.0$ Hz), 4.03 (t, 2H, $J = 6.3$ Hz), 3.80 (t, 2H, $J = 6.1$ Hz), 1.97 (quint, 2H, $J = 6.1$ Hz), 1.31 (d, 6H, $J = 6.0$ Hz), 0.89 (s, 9H), 0.05 (s, 6H).

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

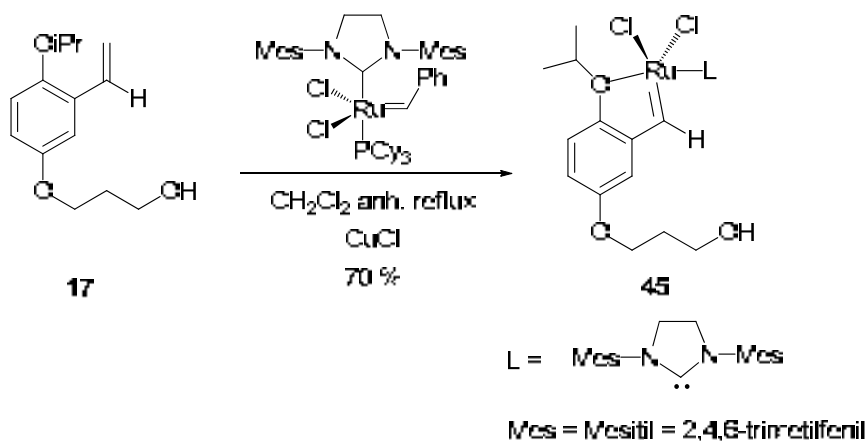


Es dissol 2-isopropoxi-5-(3-(*t*-butildimetilsililoxi)propoxi)estirè, **44** (2.844 g, 8.11 mmol) en THF anh. (25 mL), i s'hi afegeix una solució de fluorur de tetrabutilamoni (5.600 g, 17.22 mmol) en THF anh (18 mL). La mescla s'agita a temperatura ambient durant tota la nit. A continuació, s'hi afegeix H_2O (50 mL), i s'extreu amb Et_2O (3x50 mL). S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb H_2O , després amb una solució aquosa saturada de NaCl, s'assequen amb Na_2SO_4 anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'afegeix aigua (40 mL) i pentà (40 mL). La fase orgànica es renta succesivament amb aigua (3 x 30 mL) i amb una solució aquosa saturada de NaCl,

¹¹².- Elias, X.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M.; Moreau, J.J.E. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1701.

s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es purifica finalment per cromatografia en gel de sílice (hexà/AcOEt 4:1) obtenint **17** com un oli groc¹¹² (1.350 g, 70 % rdt.). ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 7.09-6.97 (m, 2H), 6.83 (d, 1H, J = 9.0 Hz), 6.76 (dd, 1H, J = 9.0 Hz i 2.8 Hz), 5.70 (dd, 1H, J = 17.8 Hz i 1.5 Hz), 5.24 (1H, J = 11.3 Hz i 1.5 Hz), 4.38 (sept, 1H, J = 6.0 Hz), 4.13 (t, 2H, J = 5.9 Hz), 3.87 (q, 2H, J = 5.8 Hz), 2.04 (quint, 2H, J = 6.0 Hz), 1.79 (t, 1H, J = 5.5 Hz), 1.31 (d, 6H, J = 6.0 Hz).

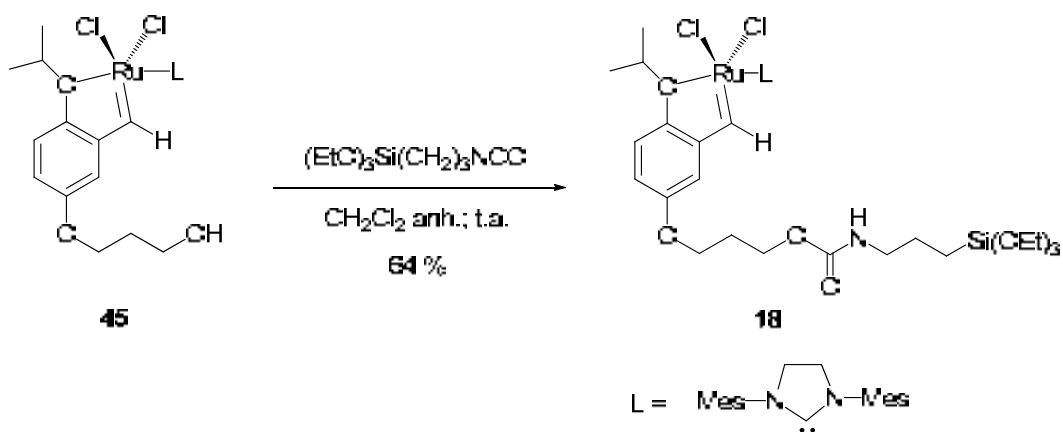
- Preparació del complex alquilidènic de tipus Grubbs-Hoveyda, **45**



En un schlenk de 25 mL proveït d'agitació magnètica i d'atmosfera inert es dissol (SIMES)(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh (1.852 g, 2.18 mmol) i CuCl (216 mg, 2.18 mmol) en CH₂Cl₂ anhidre (42.5 mL). A continuació, una solució de 3-(4-isopropoxi-3-vinilfenoxi)propan-1-ol, **17** (500 mg, 2.12 mmol) en CH₂Cl₂ anhidre (45 mL) es canula sobre la solució anterior de color vermell intens i, es reflueix la mescla durant 2 hores sota atmosfera d'Argó. Durant aquest temps, el cru de reacció canvia a color verd fosc. A partir d'aquest punt, totes les manipulacions es porten a terme a l'aire i amb dissolvents de grau de reactiu. S'evapora la mescla de reacció al buit obtenint un residu sòlid de color verd fosc. Aquest residu es dissol en el mínim volum de pentà/CH₂Cl₂ 1:1, es filtra a través de cotó i es cromatografia en gel de sílice emprant un gradient des de CH₂Cl₂ fins CH₂Cl₂/MeOH (98:2) com a eluent, obtenint un sòlid verd brillant que s'identifica com **45** (1.04 g, 70 % rdt.). ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 16.45 (s, 1H, Ru=CH), 7.10 (m, 1H, CH aromàtic, parcialment emmascarat), 7.07 (s, 4H, CH mesitil), 6.68 (d, 1H, CH aromàtic, J = 9.3 Hz), 6.47 (d, 1H, CH aromàtic, J = 3.0 Hz), 4.81 (sept, 1H, -CH(CH₃)₂, J = 6.0 Hz), 4.18 (m, 4H, -N-CH₂-CH₂-N-), 4.03 (t, 2H, -O-CH₂-CH₂-CH₂-OH, J = 5.8 Hz), 3.85 (q, 2H, -O-CH₂-CH₂-CH₂-OH, J = 5.5 Hz), 2.47 (s, 12H, CH₃ mesitil), 2.40 (s, 6H, CH₃ mesitil), 2.01 (quint, 2H, -O-

CH₂-CH₂-CH₂-OH, J = 5.9 Hz), 1.70 (t, 1H, -OH, J = 5.3 Hz), 1.24 (d, 6H, -CH(CH₃)₂, J = 5.8 Hz). ¹³C-RMN (CDCl₃, 100.6 MHz) δ (ppm): 296.3 (Ru=CH), 211.3 (Ru-NHC), 154.2 (C aromàtic), 146.7 (C aromàtic), 145.6 (C aromàtic), 138.9 (C mesitil), 129.4 (CH mesitil), 115.8 (CH aromàtic), 113.3 (CH aromàtic), 108.0 (CH aromàtic), 75.0 (-CH(CH₃)₂), 66.7 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-OH), 60.5 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-OH), 51.6 (-N-CH₂-CH₂-N-), 32.1 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-OH), 21.2 (CH₃ mesitil + -CH(CH₃)₂). S'han enregistrat els espectres COSY, HSQC editat ¹H-¹³C, HMBC ¹H-¹³C i NOESY. IR ν (cm⁻¹) (KBr): 3448, 2923, 2363, 2345, 1688, 1488, 1258, 1214, 855. P.f (°C): 199 (descomposa). EM (ESI) d'alta resolució: calculat per [C₃₄H₄₄Cl₂N₂O₃RuNa]⁺: 723.1652; Trobat: 723.1668.

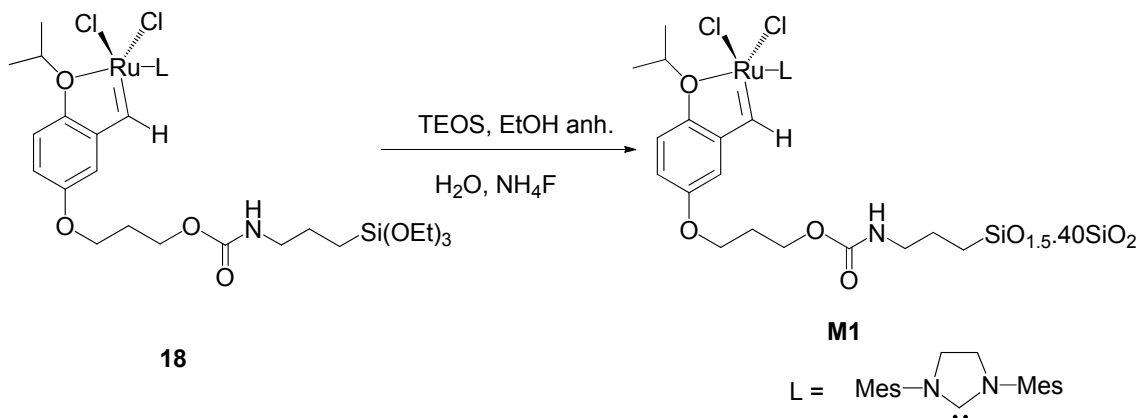
- Preparació del complex alquilidènic de tipus Grubbs-Hoveyda silitat, 18



En un schlenk de 2 mL proveït d'agitació magnètica i d'atmosfera d'argó s'afegeix el complex de ruteni **45** (150 mg, 0.214 mmol) en CH₂Cl₂ anhidre (0.5 mL) i 3-(trietoxisilil)propil isocianat destil·lat (54 μL, 0.216 mmol). S'agita a temperatura ambient sota Ar durant 4 dies. S'evapora la mescla de reacció al buit obtenint un residu sòlid de color verd. Aquest residu es renta diverses vegades amb pentà anhidre obtenint **18** (231 mg, 64 % rdt.) com un sòlid verd. ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 16.44 (s, 1H, Ru=CH), 7.06 (m, 5H, CH mesitil + CH aromàtic), 6.67 (d, 1H, CH aromàtic, J = 8.0 Hz), 6.45 (d, 1H, CH aromàtic, J = 8.0 Hz), 4.80 (sept, 1H, -CH(CH₃)₂, J = 6.0 Hz), 4.17 (m, 4H, -N-CH₂-CH₂-N-), 4.03-3.92 (m, 4H, -O-CH₂-CH₂-CH₂-O-), 3.81 (q, 6H, -O-CH₂-CH₃, J = 7.6 Hz), 3.17 (m, 2H, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃), 2.46 (s, 12H, CH₃ mesitil), 2.39 (s, 6H, CH₃ mesitil), 2.06-2.00 (m, 2H, -O-CH₂-CH₂-CH₂-O-), 1.63 (m, 2H, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃), 1.22 (m, 15H, -CH(CH₃)₂ + -O-CH₂-CH₃), 0.63 (m, 2H, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃). ¹³C-RMN (CDCl₃, 100.6 MHz) δ (ppm): 296.3 (Ru=CH), 211.4 (Ru-NHC), 154.3 (C aromàtic), 146.8 (C aromàtic), 145.6 (C aromàtic), 138.9 (C mesitil), 129.5 (CH mesitil), 115.8 (CH

aromàtic), 113.2 (CH aromàtic), 108.1 (CH aromàtic), 75.0 ($-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 66.7 ($-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ o $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{O}-$), 60.5 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{O}-$ o $-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$), 58.6 ($-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$), 51.6 ($-\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{N}-$), 43.1 ($-\text{NH}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$), 32.2 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{O}-$), 22.4 ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$), 21.1 (CH_3 mesitil + $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.4 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}$). 7.7 ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{Si}(\text{OEt})_3$), S'han enregistrat els espectres COSY, HSQC editat $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ i NOESY. **EM-ESI (m/z):** 912.3 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (100), 876.4 $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$ (33.5). **FAB d'alta resolució: calculat per $[\text{C}_{44}\text{H}_{65}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_7\text{RuSi}]^+$: 947.3012; Trobat: 947.3004.**

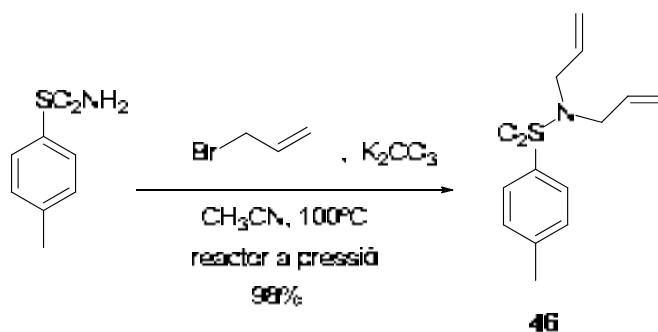
5.2.2. Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M1, derivat del complex de ruteni 18



Una solució aquosa 1M de fluorur d'amoni (80 μL , 4.44 mmol H_2O , 0.08 mmol NH_4F) i aigua destil·lada i desionitzada (490 μL , 27.22 mmol) en EtOH anhidre (2.8 mL) s'afegeix sobre una solució de **18** (184 mg, 0.194 mmol) i TEOS 98 % (1.620 g, 7.62 mmol) en EtOH anhidre (5.2 mL). S'agita manualment durant un minut per homogeneïtzar bé la mescla i es deixa reposar sense agitació a temperatura ambient. La solució gelifica durant la nit. Després de 5 dies d'envelliment a temperatura ambient i sense agitació el gel es polvoritza, es filtra i es renta dues vegades amb etanol i dues amb diclorometà. S'asseca al buit (1 mmHg) a 60° C tota la nit i s'obté el sòlid verd fosc **M1** (603 mg). **^{29}Si -RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm):** -64.1 (T^3), -92.9 (Q^2), -102.6 (Q^3), -111.7 (Q^4). **AE calculat per $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{RuSiO}_{1.5}\cdot 40\text{SiO}_2$ (considerant condensació completa):** 14.09 %C, 1.56 %H, 1.30 %N, 2.19 %Cl, 3.12 %Ru, 35.54 %Si. **trobat:** 9.60 %C, 2.55 %H, 0.75 %N, 1.00 %Cl, 0.86 %Ru (0.085 mmol Ru/g material), 31.19 %Si. **BET: superfície específica:** 332 m^2/g ; **diàmetre de porus:** 103 Å (desorció), 111 Å (adsorció); **volum de porus:** 0.93 cm^3/g (desorció), 0.89 cm^3/g (adsorció).

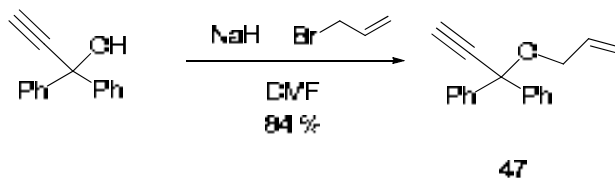
5.2.3. Preparació dels substrats per a les reaccions de metàtesi

- Preparació de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **46**



Es dissolen 4-toluensulfonamida 98% (3.170 g, 18.20 mmols) i bromur d'al·lil (6 mL, 1.398 g/mL, 68.60 mmols) en acetonitril (100 mL), i s'afegeix K_2CO_3 (11.900 g, 85.40 mmols). S'agita tot dins un reactor a pressió a 100°C durant 24 h. Es filtra i s'evapora el dissolvent del filtrat al rotavapor. S'hi afegeix una mica d'acetonitril i es centrifuga per eliminar petites restes del carbonat potàssic. Es decanta el líquid i se n'evapora el dissolvent. S'obté un líquid grogós, **46**¹¹³ (4.470 g, 98% rdt). **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 7.70 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.30 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 5.62 (m, 2H), 5.15 (m, 4H), 3.80 (d, 4H, J = 6.3 Hz), 2.42 (s, 3H).

- Preparació d'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, **47**



Es prepara una suspensió de NaH 60% (0.400 g, 0.01 mol) en DMF anhidre (200 mL) a 0°C. S'hi afegeix 1,1-difenil-2-propin-1-ol 99% (2.000 g, 0.0095 mol) i immediatament després bromur d'al·lil 99% (3.2 mL, 1.398 g/mL, 0.037 mol). S'agita a 0°C fins que es deixa de veure bombolleig, i en aquest punt es deixa pujar a temperatura ambient, on s'hi deixa durant una nit. S'afegeix aigua (300 mL) i s'extreu amb èter dietílic (3x200 mL). S'ajunten els extractes orgànics, es renten amb aigua (50 mL) i amb una solució aquosa saturada de NaCl, s'assequen amb Na_2SO_4 anhidre i se n'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es cromatografia en gel de sílice

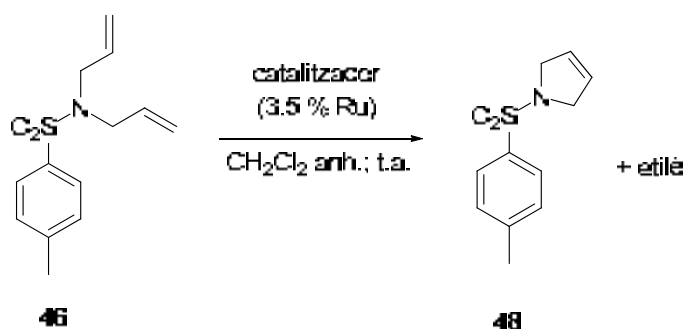
¹¹³.- a) Cerezo, S.; Cortes, J.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Roglans, A. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14869. b) Elias, X.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M.; Moreau, J. J. E. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 751.

(Hexà/AcOEt 19:1), obtenint un oli transparent, **47**¹¹⁴ (1.981 g, 84%). ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 7.65-7.60 (m, 4H), 7.39-7.25 (m, 6H), 6.12-5.97 (m, 1H), 5.31 (dq, 1H, J = 17.2 i 1.8 Hz), 5.22 (dq, 1H, J = 10.5 i 1.7 Hz), 4.09 (m, 2H), 2.92 (s, 1H).

5.2.4. Assaig del material híbrid M1, derivat del complex de ruteni 18, com a catalitzador

5.2.4.1. Assajos del catalitzador M1 en la metàtesi intramolecular de 46

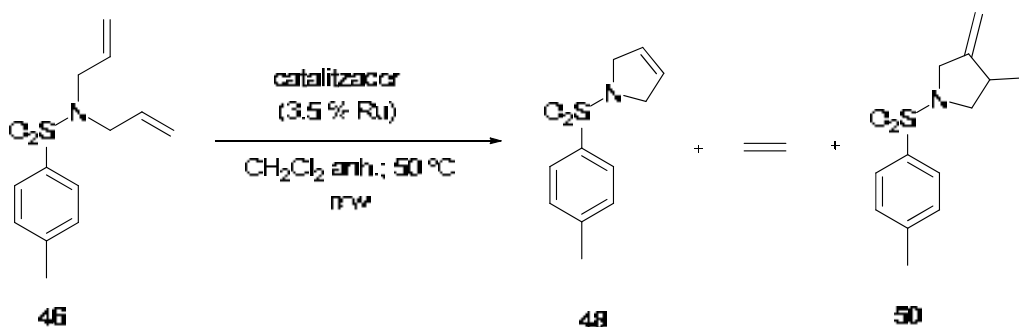
Assaig sota condicions convencionals (taula 9, apartat 3.2.3.3.1.)



S'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (25 mg, 0.1 mmol) en 2 mL de diclorometà anh. i desgasat sobre el catalitzador **M1** (41 mg, 0.085 mmol Ru/g, 0.0035 mmol Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 24 h es filtra amb cànula sota N₂ i es renta diverses vegades amb porcions de 2 mL de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **48** (16.4 mg, 15.7 mols **48**/mol **46**, 94 % de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. El producte conté 175 ppm de Ru, que corresponen a un 0.8 % de *leaching*.

1-(4-toluensulfonyl)-2,5-dihidro-1H-pirrole, 48: ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 7.72 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.31 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 5.65 (s, 2H), 4.12 (s, 4H), 2.42 (s, 3H).

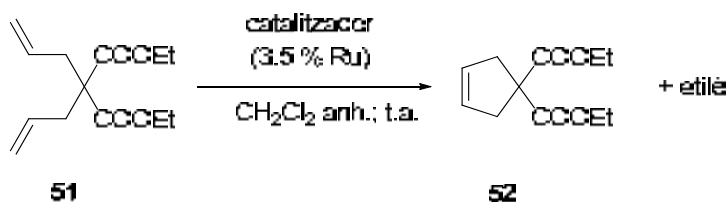
¹¹⁴.- Picquet, M.; Bruneau, C.; Dixneuf, P.H. *Chem. Commun.* **1998**, 20, 2249.

Assaig assistit amb microones (taula 10, apartat 3.2.3.3.2.)


En un tub de microones s'afegeix una solució de *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida (25 mg, 0.1 mmol) en 2 mL de diclorometà anh. i desgasat sobre el catalitzador **M1** (41 mg, 0.085 mmol Ru/g, 0.0035 mmol Ru) en atmosfera inert, i s'agita a 50 °C sota calefacció per microones (mode powerMax activat). Es segueix l'evolució de la reacció per cromatografia de gasos. Passats 40 minuts es filtra amb cànula sota N₂ i es renta diverses vegades amb porcions de 2 mL de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint una barreja del producte de metàtesi, **48** (77 % per ¹H-RMN), del producte de la cicloisomerització, **50** (7 % per ¹H-RMN) i de producte de partida **46** (16 % per ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

1-(4-toluensulfonyl)-2,5-dihidro-1H-pirrole, 48: ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 7.72 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.32 (d, 2H, J = 7.9 Hz), 5.65 (s, 2H), 4.12 (s, 4H), 2.42 (s, 3H).

3-metil-4-metilen-1-(4-toluensulfonyl)pirrolidina, 50: ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 7.70 (d, 2H, parcialment emmascarat), 7.30 (d, 2H, J = 7.9 Hz), 4.90 (s, 1H), 4.84 (s, 1H), 3.95 (d, 1H, J ca 14.0 Hz), 3.73 (d, 1H, J ca 13.0 Hz), 3.57 (m, 1H), 2.68 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.04 (d, 3H, J = 5.8 Hz).

5.2.4.2. Assajos del catalitzador M1 en la metàtesi intramolecular de 51
Assaig sota condicions convencionals (taula 11, apartat 3.2.3.4.1.)


S'afegeix una solució de 2,2-dial·lilmalonat de dietil, **51** (25 mg, 0.104 mmol) en 2.1 mL de diclorometà anh. i desgasat sobre el catalitzador **M1** (43 mg, 0.085 mmol Ru/g, 0.0037 mmol Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a temperatura ambient, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 20 h es filtra amb cànula sota N₂ i es renta diverses vegades amb porcions de 2 mL de diclorometà anh. fins que els rentats no tenen color. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **52**¹¹⁵ (19.3 mg, 100 % de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. ¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 5.60 (m, 2H), 4.19 (q, 4H, J = 7.2 Hz), 3.00 (m, 4H), 1.24 (t, 6H, J = 7.2 Hz).

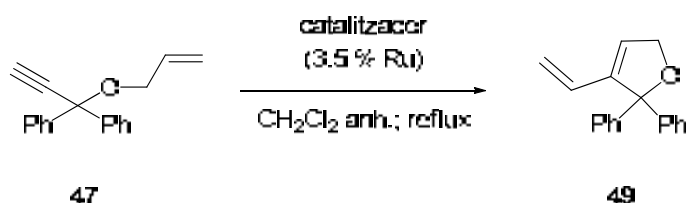
Assaig assistit amb microones (taula 12, apartat 3.2.3.4.2.)

En un tub de microones s'afegeix una solució de 2,2-dial·lilmalonat de dietil (25 mg, 0.104 mmol) en 2.1 mL de diclorometà anh. i desgasat sobre el catalitzador **M1** (43 mg, 0.085 mmol Ru/g, 0.0037 mmol Ru) en atmosfera inert, i s'agita a 60 °C sota calefacció per microones (mode powerMax activat). Es segueix l'evolució de la reacció per cromatografia de gasos. Passats 20 min es filtra amb cànula sota N₂ i es renta diverses vegades amb porcions de 2 mL de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **52** (23.4 mg, 100 % de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

El producte del segon cicle conté 353 ppm de Ru, que corresponen a un 1.9 % de *leaching*.

5.2.4.3. Assajos del catalitzador M1 en la metàtesi intramolecular de 47

Assaig sota condicions convencionals (taula 13, apartat 3.2.3.5.1.)



S'afegeix una solució d'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí (25 mg, 0.101 mmol) en 2 mL de diclorometà anh. sobre el catalitzador **M1** (41 mg, 0.085 mmol Ru/g, 0.0035 mmol Ru) en atmosfera inert, i es deixa agitant a reflux seguint-ne l'evolució per

¹¹⁵.- Hongfa, C.; Tian, J.; Bazzi, H.S.; Bergbreiter, D.E. *Org. Lett.*, **2007**, 9, 3259.

cromatografia de gasos. Passades 22 hores es filtra amb cànula sota N₂ i es renta 4 cops amb porcions de 2 mL de diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **49**¹¹⁶ (100 % de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle. **¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm):** 7.37-7.28 (m, 10H), 6.24 (dd, 1H, J ca 17.6 i 11.2 Hz), 6.20 (s ample, 1H), 5.33 (d, 1H, J ca 18.4 Hz), 5.11 (d, 1H, J = 10.8 Hz), 4.80 (s ample, 2H).

Assaig assistit amb microones (taula 14, apartat 3.2.3.5.2.)

En un tub de microones s'afegeix una solució d'1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí (7.5 mg, 0.030 mmol) en 0.6 mL de diclorometà anh. sobre el catalitzador **M1** (12.3 mg, 0.085 mmol Ru/g, 0.00105 mmol Ru) en atmosfera inert, i s'agita a 60 °C sota calefacció per microones (mode powerMax activat). Es segueix l'evolució de la reacció per cromatografia de gasos. Passades 3 hores es filtra amb cànula sota N₂ i es renta diverses vegades amb diclorometà anh. S'ajunten tots els filtrats i se n'evapora el dissolvent, obtenint **49** (100 % de conversió segons la ¹H-RMN). El catalitzador s'asseca i es reutilitza directament en el següent cicle.

¹¹⁶.- Picquet, M.; Bruneau, C.; Dixneuf, P.H. *Chem. Commun.* **1998**, 20, 2249.

CAPÍTOL 3

Catalitzadors reciclables de pal·ladi basats en materials híbrids orgànic-inorgànics. Aplicacions en reaccions de formació d'enllaços C-C

1. INTRODUCCIÓ

Les reaccions de formació d'enllaços C-C i C-N catalitzades per espècies de pal·ladi s'han convertit en una metodologia general molt potent i versàtil en síntesi orgànica, i s'utilitzen àmpliament per a la preparació de productes naturals, així com d'una gran varietat de molècules orgàniques amb aplicacions en diferents camps (medicaments, ciència dels materials, etc...).¹¹⁷

1.1. Catalitzadors de Pd

Els principals reptes que es plantegen, avui en dia, en catàlisi per pal·ladi són, per una banda, trobar lligands o sistemes catalítics més robustos i eficaços (amb valors elevats de TON i TOF) que permetin la utilització de clorurs d'aril (molt menys reactius, però més barats i accessibles) en reaccions d'acoblament¹¹⁸ en lloc dels corresponents bromurs o iodurs d'aril. També es persegueix la recuperació i el reciclatge dels catalitzadors, atès que el Pd és un metall car.

Actualment, s'està investigant, amb bons resultats, la síntesi de catalitzadors eficaços per a l'acoblament de clorurs d'aril mitjançant diversos sistemes catalítics. Per una banda, esmentem la combinació d'una font de pal·ladi i fosfines bàsiques i voluminoses; però els lligands tipus fosfina presenten l'inconvenient que s'oxiden molt fàcilment. També, s'utilitzen sistemes basats en pal·ladacicles¹¹⁹ i sistemes de pal·ladi

¹¹⁷ .-Torborg, C.; Beller, M. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 3027.

¹¹⁸ .- Per a una discussió sobre sistemes catalítics amb elevats TON en reaccions de Heck i Suzuki, vegeu: a) Farina, V. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1553. Per a l'ús de sistemes catalítics de Pd en acoblaments creuats C-C i C-heteroàtom i en reaccions de Heck utilitzant clorurs d'aril, vegeu els següents articles de revisió: b) Littke, A.F.; Fu, G. *Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4176. c) Bedford, R. B.; Cazin, C. S. J.; Holder, D. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2283.

¹¹⁹ .- Per articles de revisió sobre l'ús de pal·ladacicles en catàlisi, vegeu: a) Herrmann, W. A.; Böhm, V. P. W.; Reisinger, C.-P. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 23. b) Dupont, J.; Pfeffer, M.; Spencer, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1917. c) Bedford, R. B. *Chem. Commun.* **2003**, 1787. d) Herrmann, W. A.; Öfele, K.; Preysing, D. V.; Schneider, S. K. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 687, 229. e) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4055. f) Dupont, J.; Consorte, C. S.; Spencer, J. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2527. g) Alacid, E.; Alonso, D. A.; Botella, L.; Nájera, C.; Pacheco, M. C. *Chem. Rec.* **2006**, 6, 117.

que incorporen carbens *N*-heterocíclics d'Arduengo (NHC).¹²⁰

S'han descrit diferents complexos de tipus pal·ladacicle estables tèrmicament i no sensibles a l'aire i a la humitat, derivats de fosfines (Hermann-Beller), de fosfites i fosfinits (Bedford), derivats d'amines (Yyer, Dupont), d'imines (Milstein, Novotny, Gladysz) i d'oximes (Nájera), pal·ladacicles amb sofre (Dupont), pal·ladacicles de tipus *pincer* i complexos mixtes formats per pal·ladacicles i lligands fosfina o NHC.

Entre la gran varietat de catalitzadors no basats en fosfines, s'han descrit els complexos de pal·ladi basats en lligands quelatants *N,N* que presenten dos anells coordinants de tipus pirimidínic o piridínic, desenvolupats per Buchmeiser¹²¹ i Nájera,¹²² actius en reaccions de Heck, Sonogashira i Suzuki, en alguns casos amb clorurs d'aril (Figura 25).

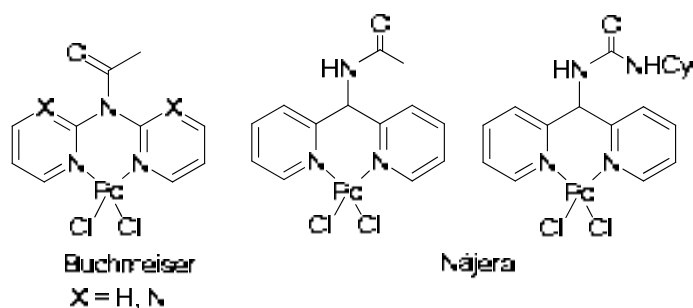


Figura 25. Catalitzadors de pal·ladi de tipus bipirimidínic i bipiridínic

¹²⁰ .- Per articles de revisió sobre lligands NHC, vegeu: a) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39. b) Weskamp, T.; Böhm, V. P. W.; Herrmann, W. A. *J. Organometallic Chem.* **2000**, *600*, 12. c) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290. d) Hillier, A.C.; Grasa, G. A.; Viciu, M. S.; Lee, H. M.; Yang, C.; Nolan, S. P. *J. Organometallic Chem.* **2002**, *653*, 69. e) Perry, M. C.; Burgess, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 951. f) Herrmann, W. A.; Ofele, K.; Preysing, D. V.; Schneider, S. K. *J. Organometallic Chem.* **2003**, 687, 229. g) Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239. h) Crudden, C. M.; Allen, D. P. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247. i) Scott, N. M.; Nolan, S. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1815. j) Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874. k) Kühn, O. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 592. l) Clavier, H.; Nolan, S. P. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B*, **2007**, *103*, 193. ll) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122. m) de Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S.P. *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 862.

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

¹²² .- a) Nájera, C.; Gil-Moltó, J.; Karlström, S.; Falvello, L. R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1451. b) Nájera, C.; Gil-Moltó, J.; Karlström, S. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1798. c) Gil-Moltó, J.; Nájera, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4073. d) Gil-Moltó, J.; Karlström, S.; Nájera, C. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12168. e) Gil-Moltó, J.; Nájera, C. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1874.

Pel que fa als carbens *N*-heterocíclics, aquests lligands NHC han guanyat popularitat en sistemes catalítics de pal·ladi usats en acoblaments creuats a causa de les seves propietats. El fort caràcter σ -electrodonador d'aquests lligands facilita l'addició oxidant (que normalment s'estableix com el pas determinant de la reacció), mentre que el seu volum i la seva topologia són responsables d'una eliminació reductiva ràpida. L'heterocicle d'aquests lligands pot ser saturat o insaturat i normalment porta substituents voluminosos de tipus aril o alquil als àtoms de nitrogen (Figura 26). L'estabilitat de les espècies actives s'explica per la gran fortalesa de l'enllaç Pd-NHC.

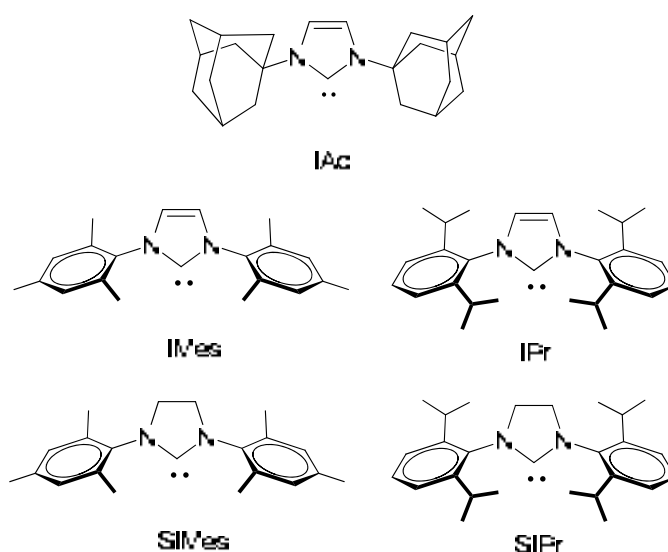


Figura 26. Carbens *N*-heterocíclics més utilitzats

En els cas de catalitzadors basats en NHC, molt sovint la formació del carbé té lloc *in situ* a partir de la combinació de la corresponent sal d'imidazoli o dihidroimidazoli i una font de Pd(0) o bé de Pd(II) en presència d'una base, la qual s'utilitza estequiomètricament en la reacció d'acoblament.¹²³ S'utilitza aquesta estratègia donat que l'aïllament del carbè és una tasca difícil que requereix de l'ús de condicions absolutament anhidres i d'atmosfera inert. Però aquesta estratègia no permet conèixer l'estequiometria i composició de les espècies actives i això presenta un inconvenient per a la interpretació mecanística de la reacció. Alternativament, també s'ha descrit a la bibliografia la formació i utilització de diferents complexos estables.¹²⁴

¹²³.- Grasa, G.A.; Viciu, M. S.; Huang, J.; Zhang, C.; Trudell, M.L.; Nolan, S.P. *Organometallics* **2002**, *21*, 2866.

¹²⁴.- Per complexos Pd-NHC, veure: a) Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768. b) Marion, N.; Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1440.

1.1.1. Complexos monocarbènics Pd-NHC

Recentment, s'han desenvolupat diversos complexos de Pd(II) que contenen carbens *N*-heterocíclics (NHC): dímers de pal·ladi amb halògens com a lligands pont¹²⁵, pal·ladacicles, complexos que presenten, a més a més, lligands acetat,¹²⁶ acetilacetona,¹²⁷ π -al·lil¹²⁸ i piridina¹²⁹ (Figura 27). Aquests tipus de pre-catalitzadors presenten una elevada estabilitat en estat sòlid i en solució, fet que permet el seu emmagatzematge durant llargs períodes de temps i són fàcils de manipular. A més, el seu ús permet el control estricte de la relació Pd/ligand (usualment la relació òptima és 1/1), evitant així l'ús d'un excés de lligand, que després cal eliminar.

En primer lloc, els dímers de pal·ladi amb halurs com a lligands pont, compostos amb fórmula general [(NHC)Pd^{II}X₂]₂, s'han mostrat actius en reaccions de Heck, de Suzuki-Miyaura i de Buchwald-Hartwig amb clorurs d'aril (complexos **53** i **54**, Figura 27).¹²⁵

Pel que fa als pal·ladacicles que contenen NHC (complexos **55-60**), aquests pre-catalitzadors s'han assajat en les reaccions de Heck i Suzuki i han mostrat una elevada activitat. Els pal·ladacicles tipus **59** i **60** (Nolan, 2003) donen una excel·lent

¹²⁵.- Diebolt, O.; Braunstein, P.; Nolan, S. P. Cazin, C. S. J. *Chem Commun.* **2008**, 3190.

¹²⁶.- Viciu, S.M.; Stevens, E.D.; Petersen, J.L.; Nolan, S.P. *Organometallics* **2004**, *23*, 3752.

¹²⁷.- a) Navarro, O.; Marion, N.; Scott, N.M.; González, J.; Amoroso, D.; Bell, A.; Nolan, S.P. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9716. b) Marion, N.; Ecarnot, E.C.; Navarro, O.; Amoroso, D.; Bell, A.; Nolan, S.P. *J. Org.Chem.* **2006**, *71*, 3816. c) Marion, N.; de Frémont, P.; Puijk, I.M.; Ecarnot, E.C.; Amoroso, D.; Bell, A.; Nolan, S.P. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2380. d) Winkelmann, O.H.; Rieckstins, A.; Nolan, S.P.; Navarro, O. *Organometallics*. **2009**, *28*, 5809. e) Promerus LLC. "Nucleophilic heterocyclic carbene derivatives of Pd(acac)₂ for cross-coupling reactions". Amoroso, D.; Bell, A.; Fernandez, O.N.; Nolan, S.P.; Marion, N. United States Patent, 7,442,800. Oct. 28, 2008.

¹²⁸.- a) Viciu, M.S. Navarro, O.; Germaneau, R.F.; Kelly III, R.A.; Sommer, W.; Marion, N.; Stevens, E.D.; Cavallo, L.; Nolan, S.P. *Organometallics*. **2004**, *23*, 1629. b) Navarro, O.; Nolan, S.P. *Synthesis*. **2006**, *2*, 366. c) Marion, N.; Navarro, O.; Mei, J.; Stevens, E.D.; Scott, N.M.; Nolan, S.P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101. d) Viciu, M.S.; Germaneau, R.F.; Navarro-Fernandez, O.; Stevens, E.D.; Nolan, S.P. *Organometallics* **2002**, *21*, 5470.

¹²⁹.- a) O'Brien, C.J.; Kantchev, E.A.B.; Valente, C.; Hadei, N.; Chass, G.A.; Lough, A.; Hopkinson, A.C.; Organ, M.G. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4743. b) Organ, M.G.; Avola, S.; Dubovyk, I.; Hadei, N.; Kantchev, E.A.B.; O'Brien, C.J.; Valente, C. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4749. c) TOTAL SYNTHESIS, LTD. "Transition Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes, Method of Preparation and Use in Transition Metal Catalyzed Organic Transformations". Organ, M.G.; O'Brien, C.; Kantchev, E.A.B. Canada, CA Patent 02 556 850. 2006-08-23. d) Organ, M.G.; Çalimsiz, S.; Sayah, M.; Hoy, K.H.; Lough, A.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2383.

activitat en reaccions de Suzuki-Miyaura amb clorurs d'aril a temperatura ambient.¹³⁰ Però l'inconvenient d'aquests complexos està associat a la seva síntesi.

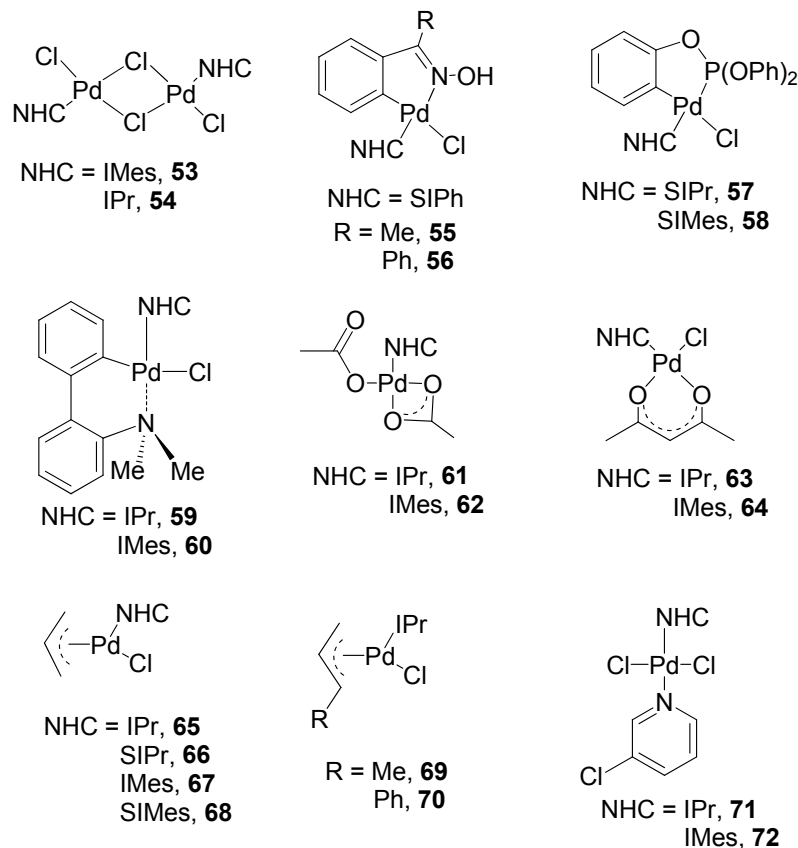


Figura 27. Alguns dels complexos de Pd-NHC descrits a la bibliografia

Els complexos Pd-NHC que contenen lligands acetat (complexos **61** i **62**), s'han mostrat eficients en les reaccions de Suzuki-Miyaura i d' α -arilació de cetones.¹³¹ En aquest punt, cal destacar que es va observar que **61** era un pre-catalitzador molt eficient, mentre que el sistema catalític que es formava *in situ* a partir de la mescla de Pd(OAc)₂ i el corresponent NHC·HCl donava lloc a rendiments molt inferiors. Això es degut a que aquesta barreja normalment dona lloc a diferents espècies de pal·ladi, essent les més freqüents els dímers de pal·ladi amb halògens com a lligands pont.

Cavell i col·laboradors van descriure la primera síntesi de complexos amb lligands acetilacetona tipus [(NHC)Pd(acac)L] (L = metil).¹³² Recentment, Nolan^{127a} ha descrit la síntesi de dos complexos d'aquests tipus, **63** i **64** (L = Cl), els quals són actius en reaccions d'acoblament creuat C-N de Buchwald-Hartwig i en l' α -arilació de

¹³⁰.- Navarro, O.; Kelly, R.A., III; Nolan, S.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16194.

¹³¹.- a) Singh, R.; Viciu, M.S.; Kramareva, N.; Navarro, O.; Nolan, S.P. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1829. b) Singh, R.; Nolan, S.P. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5832.

¹³².- McGuinness, D.S.; Green, M.J.; Cavell, K.J.; Skelton, B.W.; White, A.H. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *565*, 165.

cetones, emprant bromurs i clorurs d'aril sota condicions suaus de reacció. A més a més, es poden sintetitzar a escala multigram a partir de la corresponent sal d'imidazoli (NHC·HCl), sense necessitat d'aïllar el carbè lliure ni d'utilitzar dissolvents anhidres i atmosfera inert (*glovebox*).

Els complexos de Pd-NHC amb lligands π -al·lil, compostos de fórmula general [(NHC)Pd(al·lil)Cl], van ser sintetitzats per Nolan l'any 2002^{128d} (vegeu **65-68**, Figura 27). Els pre-catalitzadors **65** i **66** han esdevingut comercials. Són actius en la reacció d'aminació d'arils, en l'acoblament creuat de Suzuki i en l' α -arilació de cetones.¹³³ Posteriorment, Nolan i col·laboradors^{128c} (2006) van desenvolupar una sèrie de complexos relacionats amb els anteriors, els quals presenten substituents (alquil o aril) a la posició terminal del grup al·lil (vegeu **69** i **70**, Figura 27). Aquests complexos resultaren ser més actius com a pre-catalitzadors, ja que la substitució terminal afavoreix la descomplexació del lligand al·lil i, en conseqüència, facilita l'activació dels complexos. Han mostrat una excel·lent activitat en reaccions d'acoblament creuat de Suzuki-Miyaura¹³³ i de Buchwald-Hartwig¹³⁴ i en l' α -arilació de cetones¹³³.

Organ i col·laboradors¹²⁹ han descrit recentment (2006-2008) la síntesi de complexos de Pd-NHC amb lligands piridina, de fórmula general [(NHC)PdCl₂(piridina)], anomenats complexos PEPPSI (*Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation, Stabilization (and) Initiation*), que han mostrat una gran activitat en la reacció de Suzuki-Miyaura i en l'acoblament creuat de tipus Negishi. S'ha observat que com més voluminós és el lligand NHC, millor activitat catalítica mostra el complex. Per exemple, els rendiments obtinguts per Pd-PEPPSI-IPr, **71**, són més elevats que els obtinguts quan s'utilitza Pd-PEPPSI-IMes, **72**.

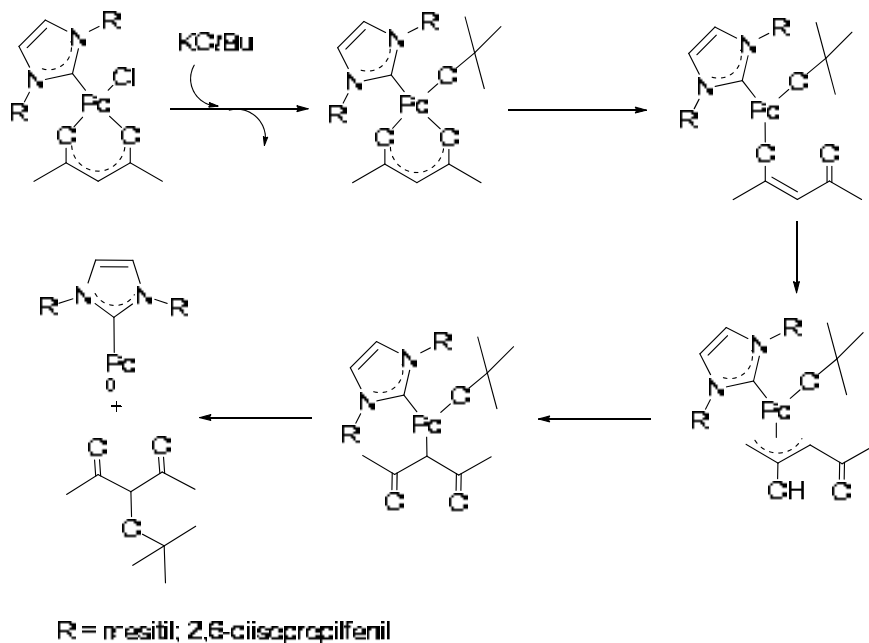
Per aquests tipus de complexos monocarbènics de Pd es postula que l'espècie catalíticament activa és una espècie monocarbènica de Pd(0), [(NHC)Pd⁰] que es forma per activació del precatalitzador. A l'esquema 57 es detalla el mecanisme proposat per l'activació dels complexos tipus (NHC)Pd(acac)Cl.^{127a}

L'activació implica, en primer lloc, la substitució del clorur per l'anió *t*-butòxid (emprat normalment com a base a la reacció d'acoblament). A continuació té lloc la

¹³³.- Viciu, M.S.; Germaneau, R. F.; Nolan, S.P. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4053.

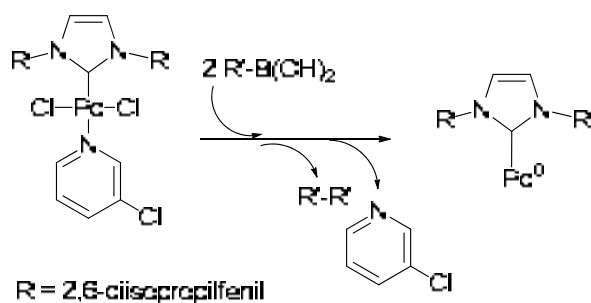
¹³⁴.- a) Navarro, O.; Marion, N.; Mei, J.; Nolan, S.P. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5142. b) Cawley, M.J.; Geoffrey, F.; Cloke, N.; Fitzmaurice, R.J.; Pearson, S.E.; Scott, J.S.; Caddick, S. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 2820. c) Marion, N.; Navarro, O.; Mei, J.; Stevens, E.D.; Scott, N.M.; Nolan, S.P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101.

reorganització del lligand acac i, per últim, l'eliminació reductora per donar l'espècie catalíticament activa de Pd(0).



Esquema 57. Mecanisme proposat per l'activació dels complexos (NHC)Pd(acac)Cl

Pel que fa als complexos tipus PEPPSI, el lligand piridina té un paper clau en el mecanisme de l'activació del pre-catalitzador, doncs actua com un lligand pivot (*throw-away ligand*).^{129a} En primer lloc, es dona la ràpida reducció del complex de Pd(II) a l'espècie monocarbènica de Pd(0), facilitada pel reactiu organometàl·lic amb el que es fa l'acoblament. I, a continuació, té lloc la dissociació del lligand piridina de l'espècie de Pd(0) (Esquema 58). Així doncs, el lligand piridina, per una banda, facilita la preparació i l'estabilització del complex de Pd(II) i, per altra banda, es dissocia fàcilment durant l'activació del pre-catalitzador.



Esquema 58. Mecanisme proposat per l'activació dels complexos PEPPSI

1.2. Recuperació i reciclatge de catalitzadors de Pd per immobilització en suports sòlids

Un dels reptes que es plantegen en catàlisi es la recuperació i reutilització dels catalitzadors. La immobilització dels catalitzadors en un suport sòlid en facilita el seu reciclatge per simple filtració. A la bibliografia trobem alguns precedents recents d'immobilització¹³⁵ de catalitzadors de pal·ladi en polímers orgànics de tipus poliestirènic o en gel de sílice¹³⁶, i la seva reutilització en reaccions de Heck, Suzuki i Sonogashira.

El primer complex de Pd-NHC unit covalentment a un polímer es va descriure l'any 2000 per part de Herrmann¹³⁷ i col·laboradors. El complex fou ancorat a través del lligand NHC a una resina de Wang (Figura 28). També s'ha descrit la preparació de sals d'imidazoli suportades en resines de PS-DVB (*poly(styrene-divinyl benzene)*), que són precursoras de lligands NHC (Figura 28).¹³⁸ Recentment, s'ha publicat la immobilització del pre-catalitzador tipus PEPPSI per coordinació a un suport sòlid de polivinilpiridina i el catalitzador suportat ha mostrat una reactivitat similar a la del complex homogeni (Figura 28).¹³⁹

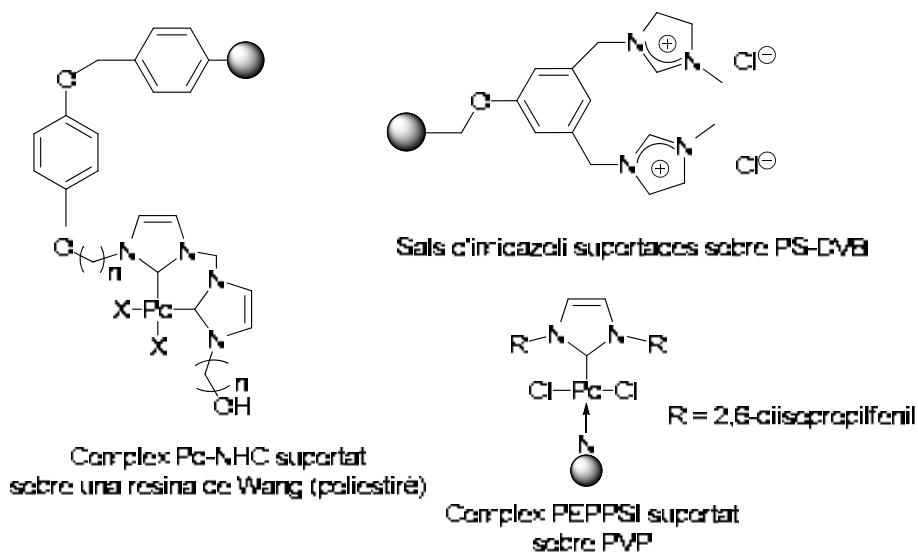


Figura 28. Alguns exemples de catalitzadors de pal·ladi i/o lligands immobilitzats en un suport polimèric

¹³⁵ .- a) Sommer, W. J.; Weck, M. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 860. b) Yin, L.; Liebscher, J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133.

¹³⁶ .- Polshetiwar, V.; Len, C.; Fihri, A. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2599.

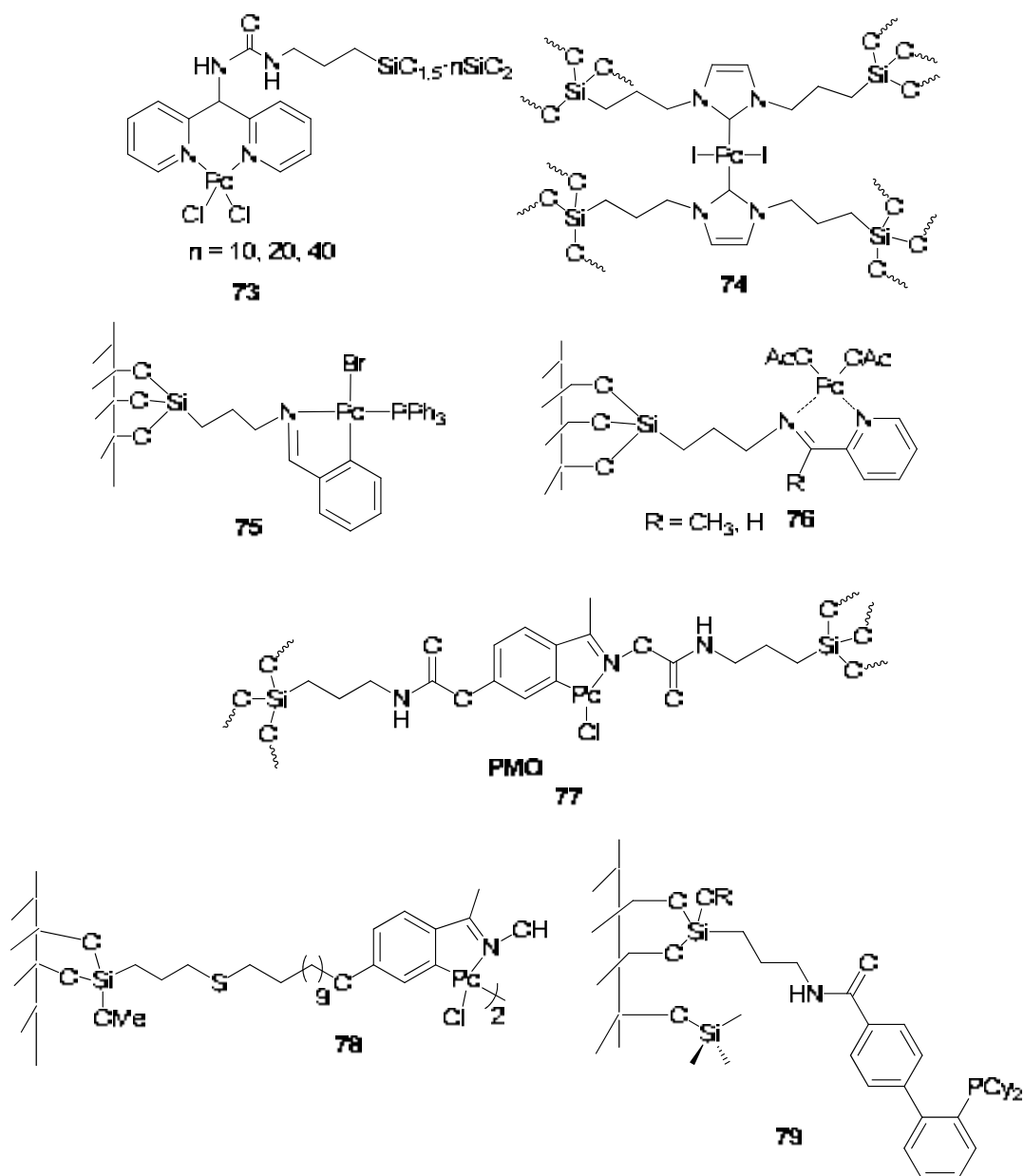
¹³⁷ .- Schwarz, J.; Böhm, V.P.W.; Gardiner, M.G.; Grosche, M.; Herrmann, W.A.; Hieringer, W.; Raudaschl-Sieber, G. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1773.

¹³⁸ .- Altava, B.; Burguete, M.I.; García-Verdugo, E.; Karbass, N.; Luis, S.V.; Puzary, A.; Sans, V. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2311.

¹³⁹ .- Mennecke, K.; Kirschning, A. *Synthesis* **2008**, *20*, 3267.

L'any 2009, s'ha descrit la preparació d'un polímer organometàl·lic basat en Pd-NHC que es pot reciclar en la reacció de Suzuki amb clorurs d'aril en aigua.¹⁴⁰

Pel que fa a catalitzadors de Pd suportats sobre sílice,¹³⁶ se'n mostren alguns exemples a la Figura 29.



¹⁴⁰ .- Karimi, B.; Akhavan, P.F. *Chem. Commun.*, **2009**, 3750.

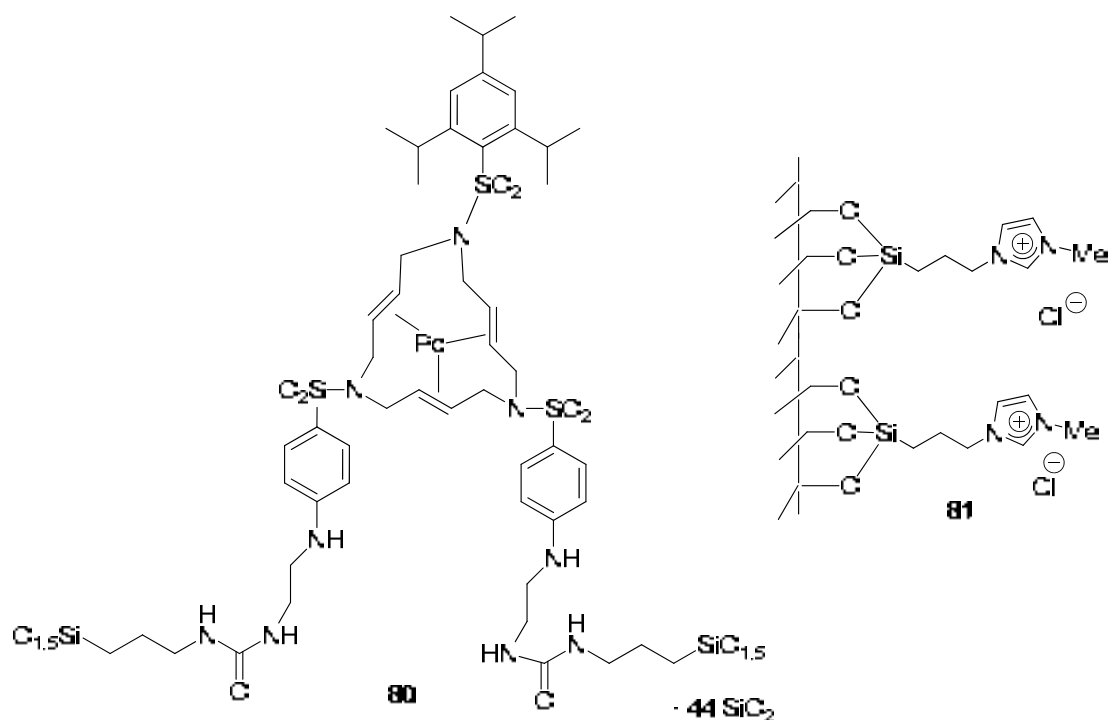


Figura 29. Alguns exemples de catalitzadors de pal·ladi suportats sobre sílice

Per exemple, en el nostre grup de recerca, la Dra. Montse Trilla durant la seva tesi doctoral va preparar el material híbrid basat en sílice **73** que conté un complex de pal·ladi de tipus biperidínic unit de forma covalent a la matriu de sílice. Es va preparar el corresponent complex monosililat i es va realitzar amb aquest monòmer el procés sol-gel, per co-gelificació amb diferents proporcions de TEOS. Els materials catalítics resultants foren efectius i reciclables en reaccions de Suzuki, Heck i Sonogashira.¹⁴¹ Cal destacar que durant la catàlisi es va observar en alguns casos (Heck i Suzuki) la formació de nanopartícules de pal·ladi i que en el cas de les reaccions de Suzuki es va assolir també el reciclatge amb clorurs d'aril, amb rendiments modestos.

Moreau i Polshettiwar van sintetitzar el material **74** que conté complex $(\text{NHC})_2\text{PdI}_2$ a partir del corresponent complex tetrasililat,¹⁴² i es va reciclar amb èxit en la reacció de Heck amb iodurs d'aril. El pal·ladacicle **75** es va preparar per ancoratge a gel de sílice i va mostrar una reciclabilitat nul·la en la reacció de Suzuki amb bromurs d'aril.¹⁴³ Clark i col·laboradors han descrit la síntesi de complexos de Pd suportats

¹⁴¹.- a) Trilla, M.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M.; Bied, C.; Moreau, J. J. E. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2399. b) Trilla, M.; Pleixats, R.; Wong Chi Man, M.; Bied, C.; Moreau, J. J. E. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 577.

¹⁴².- a) Polshettiwar, V.; Hesemann, P.; Moreau, J.J.E. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5363. b) Polshettiwar, V.; Varma, R. S.; *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 4637.

¹⁴³.- Bedford, R.B.; Cazin, C.S.J.; Hursthouse, M.B.; Light, M.E.; Pike, K.J.; Wimperis, S. J. *Organomet. Chem.* **2001**, 173.

sobre sílice, **76**, que incorporen lligands nitrogenats i que han estat preparats per ancoratge a la superfície d'una sílice modificada. Aquests han mostrat activitat catalítica en la reacció de Suzuki amb bromurs d'aril, però no s'han reciclat.¹⁴⁴

Corma¹⁴⁵ i col·laboradors han preparat una PMO, **77**, que conté un complex de tipus carbopal·ladacicle. El catalitzador va mostrar una bona activitat i reciclabilitat per bromurs d'aril però va resultar inactiu amb clorurs d'arils. També van preparar un complex oxima de tipus carbopal·ladacicle covalentment unit a una sílice modificada amb grups mercaptopropil, **78**.¹⁴⁶ El catalitzador va mostrar una elevada activitat en la reacció de Suzuki amb la *p*-cloroacetofenona en aigua i es va poder reciclar durant vuit cicles.

Defaud i col·laboradors han descrit una sílice mesoestructurada de tipus SBA-15 funcionalitzada amb lligands arildiciclohexilfosfina, **79**. El tractament d'aquest material amb PdCl₂(PhCN)₂ dóna lloc a la formació *in situ* del catalitzador, el qual va mostrar una bona activitat (amb rendiments del 27-100%) amb clorurs d'aril activats, però no s'ha descrit el seu reciclatge.¹⁴⁷

En el nostre grup de recerca, la Dra. Belén Blanco va preparar pel mètode sol-gel materials híbrids orgànico-inorgànics que contenen un complex macrocíclic de pal·ladi(0) covalentment unit a la matriu de sílice (vegeu **80** i altres materials relacionats).¹⁴⁸ Aquests materials són actius amb iodurs d'aril en reaccions d'acoblament creuat i es poden reciclar.

Jin¹⁴⁹ i col·laboradors van preparar un material de sílice que contenia sals d'imidazoli, **81**. El sistema format per aquest material i Pd(OAc)₂ catalitza l'acoblament creuat de iodurs i bromurs d'aril i també s'aconsegueix el reciclatge. Pel que fa als clorurs d'aril, només s'obté un bon rendiment pel cas del clorobenzè i no s'esmenta el reciclatge.

El mecanisme de la catàlisi (homogènia, heterogènia) en reaccions d'acoblament quan s'utilitzen catalitzadors de pal·ladi suportats no és del tot clar.

¹⁴⁴.- Paul, S.; Clark, J. H. *Green Chem.* **2003**, *5*, 635.

¹⁴⁵.- Corma, A.; Das, D.; Garcia, H.; Leyva, A. *J. Catal.* **2005**, *229*, 322.

¹⁴⁶.- Baleizao, C.; Corma, A.; Garcia, H.; Leyva, A. *Chem. Commun.* **2003**, 606.

¹⁴⁷.- Sayah, R.; Glegola, K.; Framery, E.; Dufaud, V.; *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 373.

¹⁴⁸.- a) Blanco, B.; Mehdi, A.; Moreno-Mañas, M. Pleixats, R.; Reyé, C. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8789. b) Blanco, B.; Brissart, M.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, Mehdi, A.; R.; Reyé, C.; Bouquillon, S.; Hénin, F.; Muzart, J.; *Appl. Catal. A: General* **2006**, *297*, 117. c) Blanco, B.; Moreno-Mañas, M. Pleixats, R.; Mehdi, A.; Reyé, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *269*, 204.

¹⁴⁹.- Qiu, H.; Sarkar, S.M.; Lee, D-H.; Jin, M-J. *Green Chem.* **2008**, *10*, 37.

Actualment, s'accepta que la majoria de catalitzadors de Pd suportats catalitzen en medi homogeni, és a dir, mitjançant espècies de pal·ladi alliberades a la solució (*leaching*), les quals es poden redepositar en el suport sòlid un cop acabada la reacció.

Per altra banda, atès que les nanopartícules metàl·liques es poden adsorbir o immobilitzar en suports sòlids,¹⁵⁰ és possible també obtenir sistemes catalítics recuperables basats en nanopartícules metàl·liques. Una gran varietat de nanopartícules metàl·liques de Pd suportades s'han emprat en reaccions de formació d'enllaços C-C (Suzuki, Heck i Sonogashira).¹⁵¹ Les sílices mesoporoses constitueixen un suport per a la immobilització de nanopartícules metàl·liques.¹⁵² Per exemple, s'han descrit sílices mesoporoses de tipus SBA-15 que contenen nanopartícules de Pd^{152a} i han mostrat per la reacció de Heck una bona activitat catalítica amb iodurs d'aril i moderada per bromurs d'aril. S'ha assolit el reciclatge pel cas dels iodurs d'aril. També s'han preparat sílices mesoporoses de tipus MCM-41 que contenen nanopartícules de Pd i han mostrat una reciclabilitat moderada en la reacció de Suzuki amb iodurs i bromurs d'aril.^{152c} També s'han immobilitzat nanopartícules de pal·ladi sobre una sílice modificada amb diferents funcions amino i s'han reciclat en la reacció de Suzuki amb bromurs d'aril, fins a un màxim de 3 cicles.^{152f}

Budarin¹⁵³ i col·laboradors han preparat nanopartícules de pal·ladi suportades sobre sílice mitjançant diferents mètodes i els materials s'han assajat amb èxit en la reacció de Heck sota microones amb iodurs d'arils i s'ha descrit el seu reciclatge.

Sandra Niembro¹⁵⁴ ha preparat nanopartícules de Pd suportades sobre un material híbrid fluorat sintetitzat pel procés sol-gel. També va immobilitzar nanopartícules de pal·ladi(0) sobre una sílice fluorada comercial. Ambdós materials es

¹⁵⁰.- a) Campelo, J. M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 18. b) White, R.J.; Luque, R.; Budarin, V.L.; Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 481.

¹⁵¹.- Djakavitch, L.; Köhler, K.; de Vries, J.G.; *Nanoparticles and Catalysis* (Ed.: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, Cap. 10.

¹⁵².- a) Wang, P.; Lu, Q.; Li, J. *Catal. Lett.* **2009**, *131*, 444. b) Li, L.; Zhang, L.-X.; Shi, J.-L.; Yan, J.-N.; Liang, J. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *283*, 85. c) Das, D. D.; Sayari, A. *J. Catal.* **2007**, *246*, 60. d) Kim, S.-W.; Kim, M.; Lee, W. Y.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7642. e) Kim, N.; Kwon, M. S.; Park, C. M.; Park, J. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7057. f) Bedford, R. B.; Singh, U. G.; Walton, R. I.; Williams, R. T.; Davis, S. A. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 701. g) Saffarzadeh-Martin, S.; Kerton, F. M.; Lynam, J. M.; Rayner, C. M. *Green Chem.* **2006**, *8*, 965. h) Zhang, Z.; Wang, Z. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7485.

¹⁵³.- Barau, A.; Budarin, V.; Carageorghopol, A.; Luque, R.; Macquarrie, D.J.; Prella, A. Teodorescu, V.S.; Zaharescu, M. *Catal. Lett.* **2008**, *124*, 204.

¹⁵⁴.- a) Bernini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Petrucci, F.; Prastaro, A.; Niembro, S.; Shafir, A.; Vallribera, A. *Green Chem.*, **2010**, *12*, 150. b) Niembro, S.; Shafir, A.; Vallribera, A.; Alibes, R.; *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3215.

van emprar i reciclar en reaccions de Heck, Suzuki i Sonogashira amb iodurs d'aril sense pèrdua de l'activitat catalítica (Figura 30).

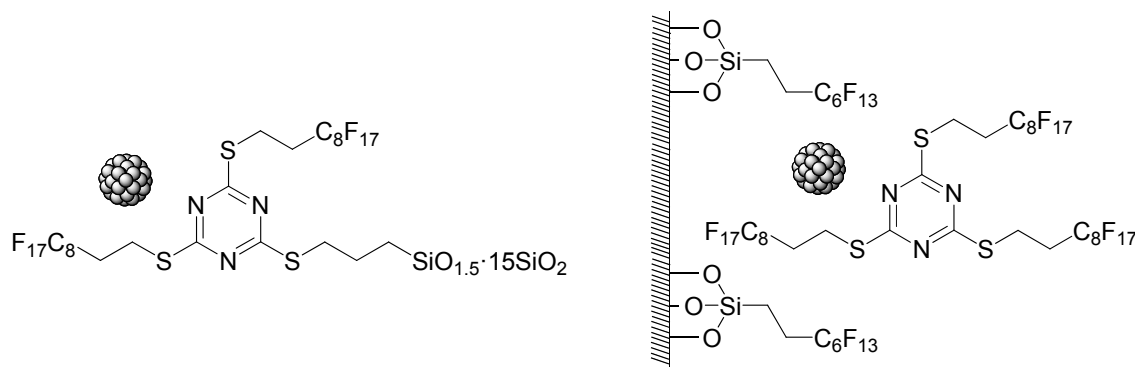


Figura 30. Nanopartícules de Pd(0) suportades preparades per Sandra Niembro

Hi ha diferents mètodes per a la incorporació de nanopartícules metàl·liques a la matriu de sílice: el metall es pot introduir al suport directament durant la síntesi de la sílice o també es pot fer un tractament post-sintètic amb una sal metàl·lica i posterior reducció. En alguns dels casos anteriors, s'utilitzen sílices modificades amb lligands orgànics que poden coordinar al metall, la qual cosa millora les seves propietats com a estabilitzants i facilita una millor distribució de les nanopartícules en el material. En conseqüència, s'afavoreix l'activitat catalítica i la capacitat de reciclatge, en evitar la pèrdua del metall i assegurar una millor redeposició de les nanopartícules metàl·liques després del procés catalític.

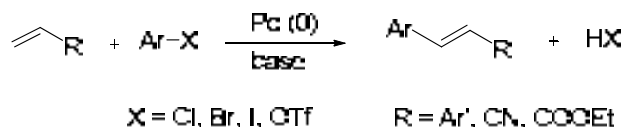
Finalment, cal remarcar que tot i que hi ha força exemples de catalitzadors heterogenis i recuperables de Pd per iodurs d'aril com a substrats de partida, la bibliografia és molt més limitada per al reciclatge amb bromurs d'aril i encara més per clorurs d'aril.¹⁵⁵

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

Els catalitzadors basats en pal·ladi són ben coneguts degut a la seva àmplia habilitat per promoure la formació d'enllaços C-C i C-heteroàtom, com per exemple mitjançant la reacció de Heck, l'acoblament creuat de Suzuki, la reacció de Sonogashira i l'aminació de Buchwald-Hartwing d'halurs d'aril.

¹⁵⁵.- a) Wan, Y.; Wang, H.; Zhao, Q.; Klingstedt, M.; Terasaki, O.; Zhao, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4541. b) Zeng, X.; Zhang, T.; Qin, Y.; Wei, Z.; Luo, M. *Dalton Trans.*, **2009**, 8341. c) Lee, D-H.; Choi, M.; Yu, B-W.; Ryoo, R.; Taher, A.; Hossain, S.; Jin, M-J. *Adv. Synth. Catal*, **2009**, *351*, 2912.

L'arilació o alquenilació d'una olefina en presència d'una base i catalitzada per Pd(0) es coneix amb el nom de reacció de Mizoroki-Heck.¹⁵⁶ A l'esquema 59 es representa de manera general la reacció per un derivat arílic i una olefina monosubstituïda.

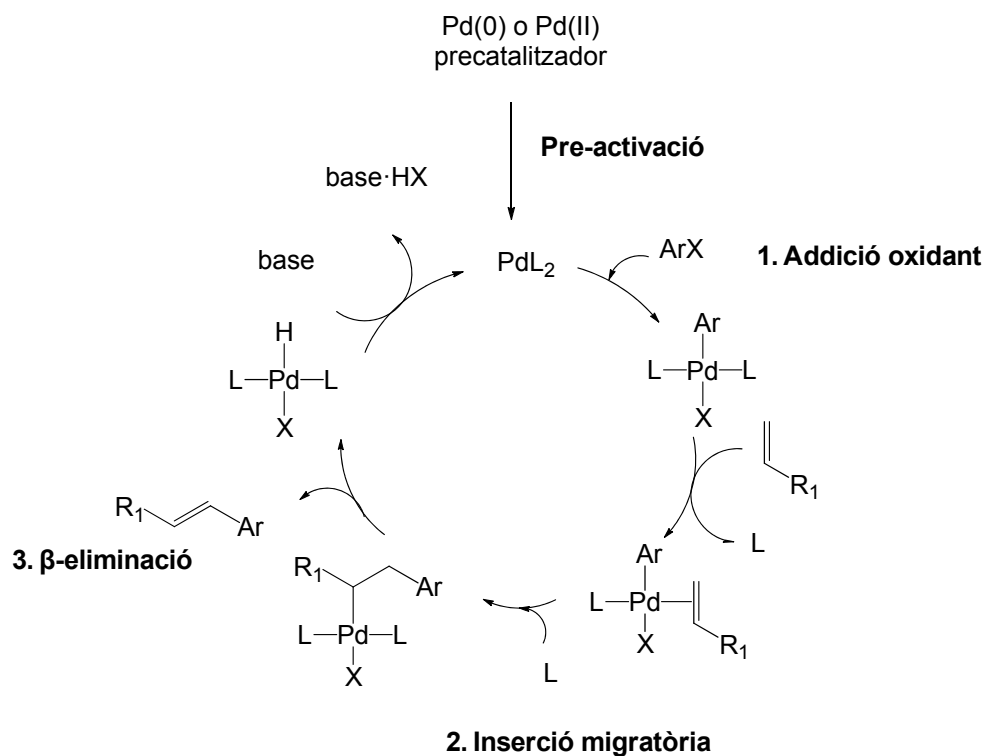


Esquema 59. Reacció general de Heck per l'arilació d'una olefina monosubstituïda

La reacció de Mizoroki-Heck és un procés amb un gran impacte en la síntesi orgànica moderna, tant en el món acadèmic com industrial. Generalment es requereix elevada temperatura, per això cal tenir en compte l'estabilitat del catalitzador. El mecanisme proposat es mostra a l'esquema 60.

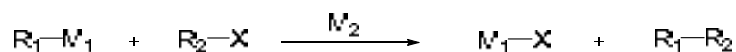
A l'addició oxidant de la primera etapa segueix la inserció de l'olefina a l'enllaç Pd-C que és estereoselectiva en *syn*. A continuació, l'enllaç C-C gira adoptant la conformació adequada per a la β -eliminació, que també és estereoselectiva en *syn*. Finalment, la base permet la recuperació del catalitzador.

¹⁵⁶.- Articles de revisió sobre la reacció de Heck i les seves aplicacions: a) De Meijere, A.; Meyer, F. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2379. b) Cabri, W.; Candiani, I. *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 2. c) Negishi, E.; Copéret, C.; Ma, S.; Liou, S.; Liu, F. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 365. d) Jeffery, T.; *Adv. Metal-Organic. Chem.* **1996**, 5, 153. e) Crisp, G. T. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 427. f) Beller, M. M.; Riermeier, T. H.; Stark, G. *Trans. Met. For Org. Synth.* **1998**, 1, 208. g) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009. h) Whitcombe, N. J.; Kuok Hii, K.; Gibson, S. E. *Tetrahedron* **2001**, 57, 7449. i) Biffis, A.; Zecca, M.; Basato, M. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2001**, 173, 249. j) de Vries, J. G. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1086. k) Link, J. T. *Org. React.* **2002**, 60, 157. l) Dounay, A. B.; Overman, L. E. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2945. m) Guiry, P. J.; Kiely, D. *Current Org.Chem.* **2004**, 8, 781. n) Prashad, M. *Top. Organomet. Chem.* **2004**, 6, 181. o) Miyaura, N. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1522. p) Reetz, M. T.; de Vries, J. G. *Chem. Commun.* **2004**, 1559. q) Shibasaki, M.; Vogl, E. M.; Ohshima, T. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1533. r) Trzeciak, A. M.; Ziólkowski, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2308. s) Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Tetrahedron* **2005**, 61, 11771. t) Trzeciak, A. M.; Ziólkowski, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1281. u) Polshettiwar, V.; Molnár, Á. *Tetrahedron* **2007**, 63, 6949.



Esquema 60. Mecanisme de la reacció de Heck per l'arilació d'una olefina monosubstituïda

Un altre tipus de reaccions catalitzades per Pd són les d'acoblament creuat, que condueixen a la formació d'enllaços C-C i que queden representades de manera general a l'Esquema 61, on M_1 actua com a metall estequiomètric i M_2 com a catalític.

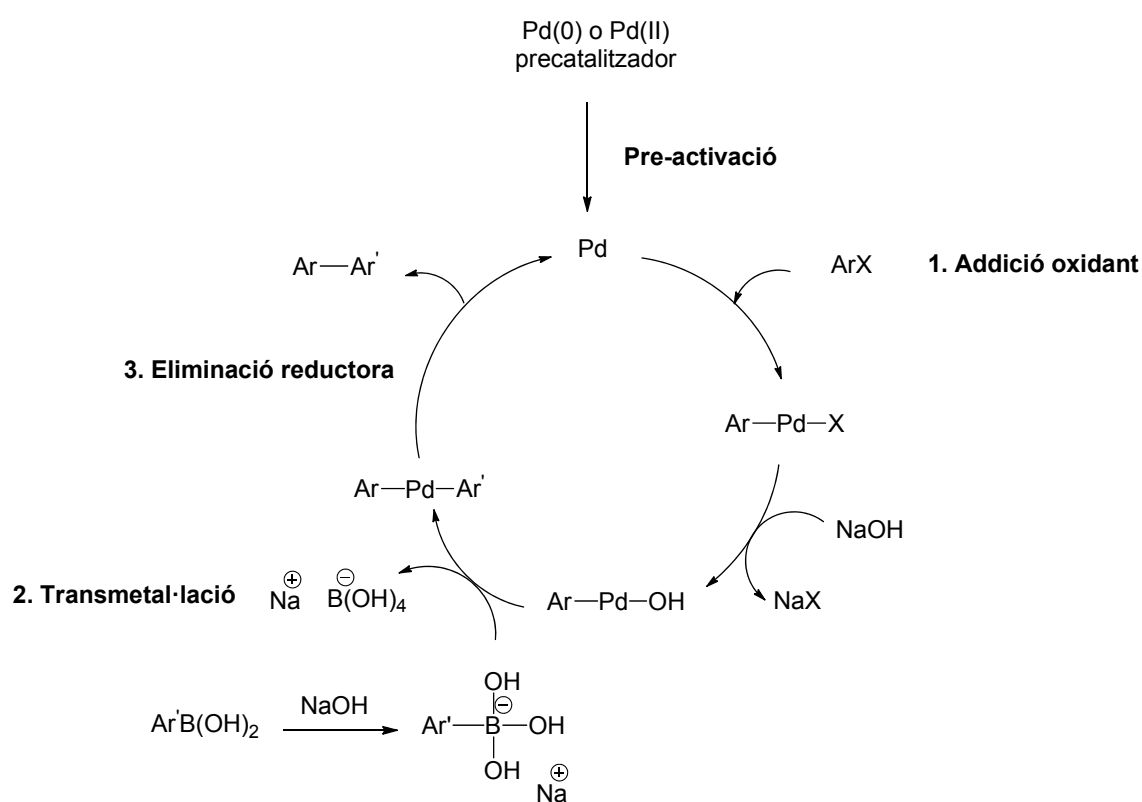


Esquema 61. Reacció general d'un acoblament creuat

Els grups R_1 i R_2 són, en general, radicals orgànics basats en àtoms de carboni amb hibridació sp o sp^2 , fet que permet la formació d'ariletilens, bifenils, arilacetilens, vinilacetilens, etc. Per altra banda, segons la naturalesa del metall M_1 les reaccions d'acoblament creuat es classifiquen en: Mg (Kumada), Zn (Negishi), Al (Negishi), Zr (Negishi), Sn (Stille) o B (Suzuki). X és generalment un halogen, però també pot ser un sulfur, sulfona, alcohol, èter, fosfat o triflat. S'utilitza una quantitat catalítica de metall, M_2 , que normalment és Ni(0) o Pd(0).

L'acoblament de Suzuki-Miyaura¹⁵⁷ és el més utilitzat actualment i ha esdevingut un dels mètodes més eficients i versàtils per a la construcció d'enllaços C-C, ja que presenta molts avantatges: gran estabilitat dels àcids arilborònics, compatibilitat amb una ampla varietat de grups funcionals, gran varietat d'àcids borònics disponibles comercialment, fàcil separació dels productes del cru de reacció i fàcil eliminació dels derivats de bor (no tòxics), possibilitat d'emprar aigua com a dissolvent o co-dissolvent. L'acoblament de Suzuki-Miyaura requereix l'ús d'una base, generalment inorgànica.

El mecanisme que es postula es mostra a l'esquema 62 pel cas d'un halur de tipus arílic i un àcid arilborònic (no s'indiquen els lligands del Pd per a més claredat).



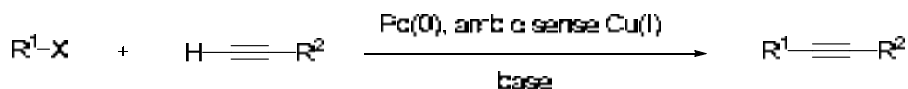
Esquema 62. Mecanisme de la reacció de Suzuki

En primer lloc, es produeix l'addició oxidant de l'halur orgànic al complex de Pd(0). A continuació, la base desplaça l'halur per donar un intermedi més reactiu. El

¹⁵⁷.- Articles de revisió sobre l'acoblament de Suzuki: a) Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 213. b) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457. c) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147. d) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 83. e) Kotha, S.; Lahiri, K.; Kashinath, D. *Tetrahedron* **2002**, 58, 9633. f) Kotha, S.; Lahiri, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1221. g) Alonso, F.; Beletskaya, I.P.; Yus, M. *Tetrahedron* **2008**, 64, 3047.

següent pas consisteix en una reacció de transmetal·lació, seguida d'una eliminació reductora per donar el producte d'acoblament i recuperar el catalitzador.

La reacció de Sonogashira¹⁵⁸ és una altre procés de formació d'enllaços C-C catalitzat per Pd. L'acoblament té lloc entre un acetilè terminal i un derivat arílic, heteroarílic o vinílic. Requereix l'ús estequiomètric d'una base (Esquema 63).



R¹ = aril, heterocaril, vinil

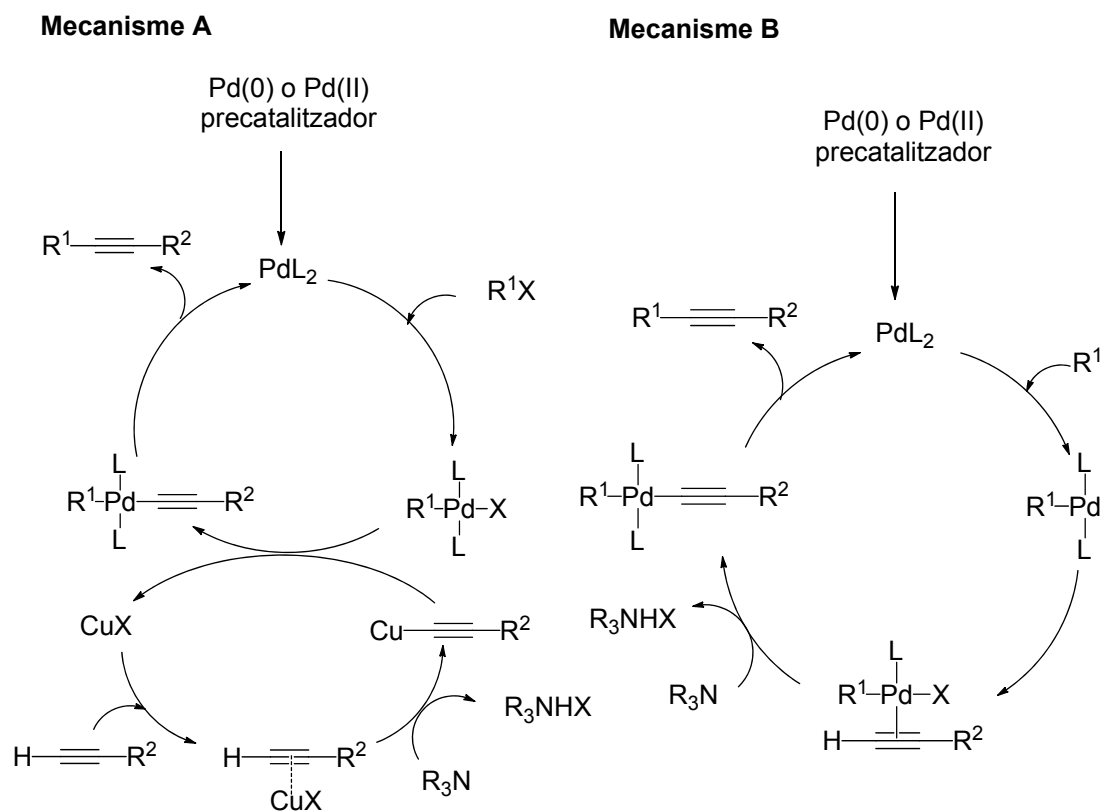
R² = aril, heterocaril, alcuenil, alcuil, SiR₃

X = Cl, Br, I, OTf

Esquema 63. Reacció de Sonogashira

Tot i que abans s'utilitzaven sals de coure(I) com a cocatalitzador, actualment hi ha protocols que no requereixen de la seva presència. El mecanisme de la reacció és una qüestió que no està del tot resolta. La proposta mecanística^{158e} es detalla a l'esquema 64, tant per la versió on és necessari coure(I) com a cocatalitzador com per la versió que no en necessita.

¹⁵⁸ .- Per revisions sobre la reacció de Sonogashira: a) Sonogashira, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 46. b) Sonogashira, K. in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, vol. 1, pàg. 493-529. Ed. by E. Negishi; Wiley Interscience, **2002**. c) Negishi, E.; Anastasia, L. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1979. d) Doucet, H.; Hierso, J.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 834. e) Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874.



Esquema 64. Mecanismes proposats per la reacció de Sonogashira amb coure (mecanisme A) i sense coure (mecanisme B)

2. OBJECTIUS

Per aquest capítol ens proposarem la síntesi i avaluació de catalitzadors de pal·ladi recuperables i reutilitzables mitjançant la formació de materials híbrids orgànico-inorgànics per sol-gel. Concretament, ens plantejarem:

L'assaig de materials híbrids derivats de sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli (*preparats per la Dra. M. Trilla durant la seva tesi doctoral*) com a catalitzadors reciclables en reaccions catalitzades per pal·ladi (Suzuki, Heck).

La formació de nanopartícules de pal·ladi estabilitzades per materials híbrids derivats de sals d'imidazoli i el seu assaig com a catalitzadors reciclables en reaccions d'acoblament creuat de Suzuki.

La preparació de complexos de pal·ladi suportats, per formació de materials híbrids orgànico-inorgànics a partir de complexos monocarbènics Pd-NHC monosililats, i el seu assaig com a catalitzadors reciclables en reaccions de Heck, Suzuki i Sonogashira.

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.1. Assaig de materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli en sistemes catalítics de Pd reciclables

3.1.1. Precedents en el grup de recerca

La Dra. Montserrat Trilla, durant la seva tesi doctoral, va sintetitzar la sal d'imidazoli monosililada **82** i la sal de dihidroimidazoli bisililada **83** (Figura 31) amb la finalitat de preparar materials híbrids orgànico-inorgànics derivats d'aquests monòmers. Aquestes sals son precursors de carbens *N*-heterocíclics i es volia assajar l'activitat i la capacitat de reciclatge dels sistemes catalítics formats per una font de pal·ladi i les sals suportades com a lligands.

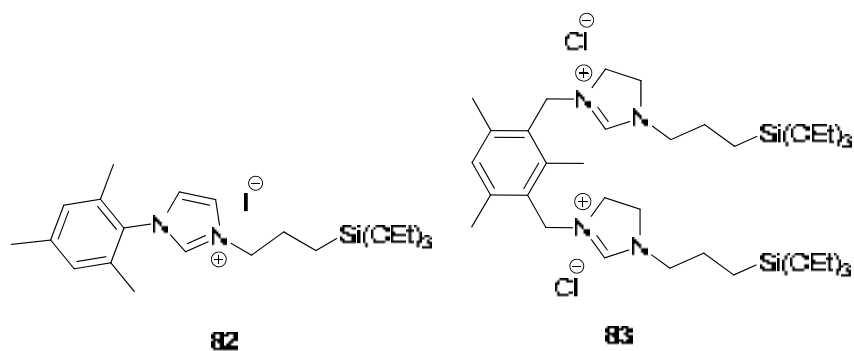


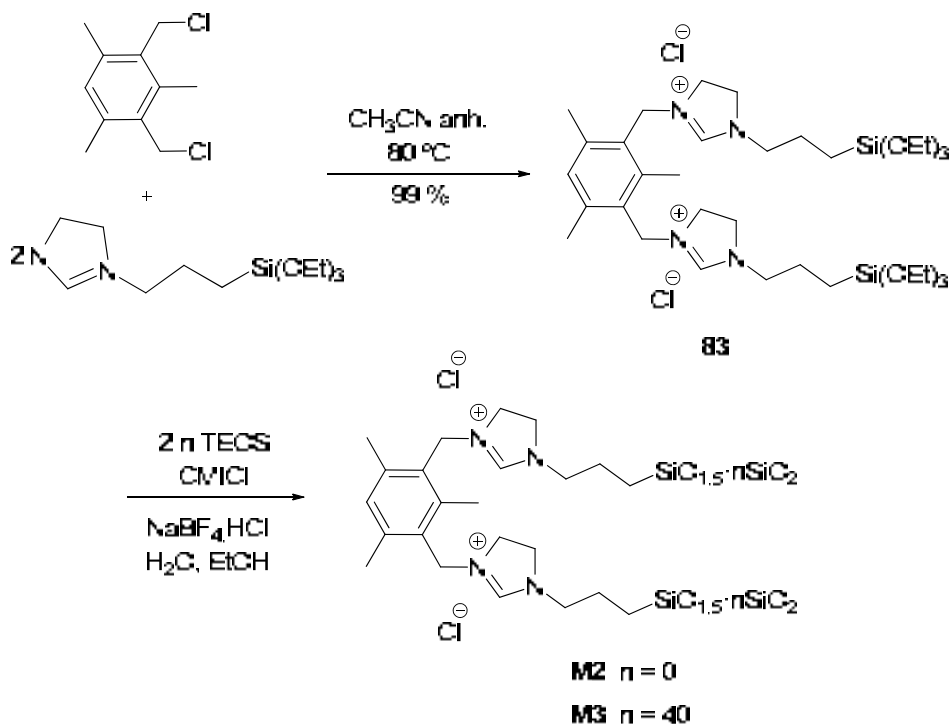
Figura 31. Monòmers sililats derivats de sals d'imidazoli i de sals de dihidroimidazoli, sintetitzats per la Dra. Montserrat Trilla

A partir del lligand bisililat **83** en van preparar materials híbrids orgànico-inorgànics **M2** i **M3** per hidròlisi i policondensació (sense TEOS) i per cogelificació amb 40 equivalents de TEOS en les condicions indicades a l'Esquema 65, és a dir, en medi àcid, emprant tetrafluoroborat sòdic com a promotor de la condensació hidrolítica dels alcoxilsilans i un tensioactiu catiònic, el clorur d'1-cetil-3-metilimidazoli, com a agent estructurant¹⁵⁹. Montserrat Trilla va assajar el material **M3** en reaccions de Suzuki-Miyaura, Heck i Sonogashira, emprant un sistema format per acetat de pal·ladi i el material híbrid. En l'assaig de la reacció de Suzuki, els resultats obtinguts mostraven una gran eficiència com a catalitzador reciclable per bromurs d'aril. El reciclatge també

¹⁵⁹.- a) Okabe, A.; Fukushima, T.; Ariga, K.; Niki, M.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9013.

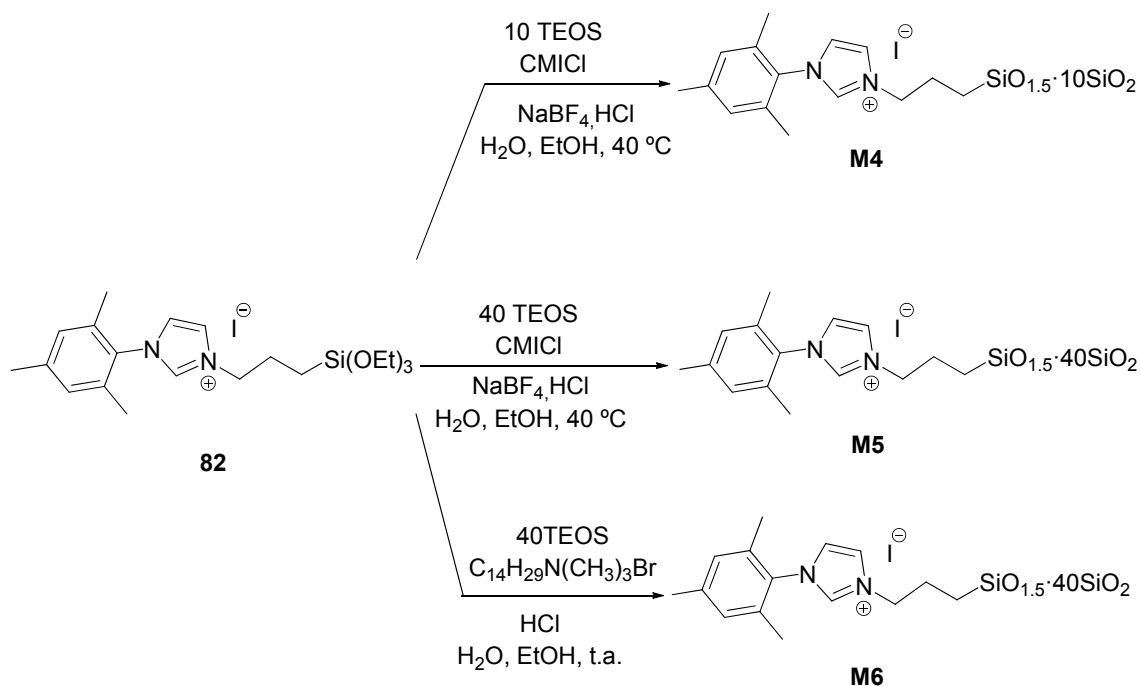
b) Trilla, Montserrat. *Tesi Doctoral*. Universitat Autònoma de Barcelona. Cerdanyola del Vallès. **2008**. c) Trilla, Montserrat; Borja, Guadalupe; Pleixats, Roser; Man, Michel Wong Chi; Bied, Catherine; Moreau, Joel J. E. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2566.

era possible en el cas de clorurs d'aril, però amb conversions modestes. Cal destacar que es va observar la formació *in situ* de nanopartícules de pal·ladi. Els assajos amb el material **M2** en reaccions catalitzades per Pd s'han dut a terme a la present tesi doctoral.



Esquema 65. Síntesi dels materials híbrids **M2-M3**

Amb el monòmer **82** es van preparar tres materials híbrids **M4**, **M5** i **M6** per cogelificació amb diferents quantitats de TEOS (10 i 40 equivalents) i utilitzant diferents agents estructurants: clorur d'1-hexadecil-3-metilimidazoli (CMICl) o bromur de tetradeciltrimetilamoni segons s'indica a l'Esquema 66. Els assajos dels materials **M5** i **M6** en reaccions catalitzades per Pd s'han dut a terme a la present tesi doctoral.


Esquema 66. Preparació dels materials híbrids **M4**, **M5** i **M6**

Aquests materials **M2-M6** van ésser caracteritzats per RMN de ^{29}Si i ^{13}C en estat sòlid, espectroscòpia d'infrarroig i anàlisi elemental. Es va determinar l'àrea superficial mitjançant el mètode BET (Taula 15). El material **M2**, preparat a partir del monòmer bisililat **83** sense TEOS mostrarà una àrea superficial molt baixa malgrat l'ús de tensioactiu a la seva síntesi, fet que s'ha atribuït al gran volum del fragment orgànic en el material. En canvi, **M3**, **M5** i **M6** (preparats per cogelificació amb 40 equivalents de TEOS en presència de tensioactiu) van mostrar àrees més elevades.

Material	% N	mmol l·ligand /g	BET		
			S_{BET} (m^2/g)	Diàmetre de porus (Å)	Volum de porus (cm^3/g)
M2	10.41	1.859	2	-	-
M3	1.16	0.207	266	41.9 ^a -42.9 ^b	0.253 ^b -0.262 ^a
M5	0.82	0.293	506	27.2 ^a -31.2 ^b	0.308 ^b -0.364 ^a
M6	0.85	0.304	500	20.9 ^a -23.7 ^b	0.057 ^b -0.076 ^a

^a valor corresponent a la desorció

^b valor corresponent a l'adsorció

Taula 15. Caracterització dels materials **M2-M3** i **M5-M6**

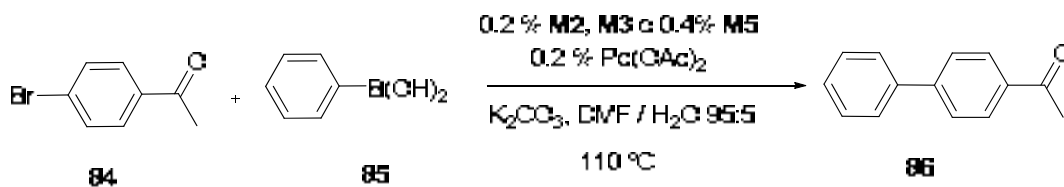
3.1.2. Assaig dels materials M2-M3 i M5-M6 en reaccions catalitzades per Pd

3.1.2.1. Reaccions de Suzuki-Miyaura amb els materials M2, M3 i M5

Tal i com s'ha explicat a la introducció d'aquest capítol 3, els carbens *N*-heterocíclics (NHC) derivats de sals d'imidazoli i dihidroimidazoli permeten preparar sistemes catalítics de Pd versàtils, estables i eficients per reaccions de formació d'enllaços C-C. Trobem descrits a la bibliografia diversos complexos de Pd-NHC, però, en molts casos, es formen *in situ* a partir de la sal d'imidazoli corresponent i una font de pal·ladi. En el nostre cas, els materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de sals d'imidazoli i dihidroimidazoli preparats per la Dra. M. Trilla s'han utilitzat per formar *in situ* el complex a partir d'una sal de Pd(II) i s'han reutilitzat fàcilment els sistemes catalítics gracies a que les sals d'imidazoli i dihidroimidazoli formen part d'un suport sòlid insoluble.

Les condicions en que s'han dut a terme les reaccions catalítiques ja havien estat optimitzades per la Dra. M. Trilla amb el material **M3**, derivat del lligand bisililat **83**, per a l'acoblament de Suzuki entre la *p*-bromoacetofenona i l'àcid fenilborònic. Cal aclarir que l'assaig del material **M3** com a catalitzador recuperable en l'acoblament de Suzuki va ser realitzat per la Dra. Trilla durant la seva tesi doctoral per la *p*-bromoacetofenona, el *p*-bromoanisole i la *p*-cloroacetofenona com a substrats de partida, mentre que durant la present tesi doctoral s'ha assajat l'activitat catalítica dels materials **M2** i **M5**.

Es va provar el sistema format per una mescla de Pd(OAc)₂ (0.2% molar) i els materials **M2** i **M5** (0.2 % molar i 0.4 % molar, respectivament) en la reacció de Suzuki-Miyaura entre la *p*-bromoacetofenona, **84**, i l'àcid fenilborònic, **85**, per donar el corresponent biaril **86** (Esquema 67).



Esquema 67. Reacció d'acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **85**, i 4-bromoacetofenona, **84**, amb Pd(OAc)₂/M2, M3 o M5

Cicle	M2		M3*		M5	
	t (h)	% ^a	t (h)	% ^a	t (h)	% ^a
1	0.5	96	1	100	1	99
2	4.5	94	1	99	1	83
3	4.5	95	1	98	1	87
4	4.5	97	1	99	1	91
5	4.5	99	1	97	1	87

*experiments realitzats per la Dra. M. Trilla

^a rendiment aïllat

Les catàlisis es duen a terme en un sistema obert format per un baló amb un refrigerant de reflux acoblat, sota agitació magnètica.

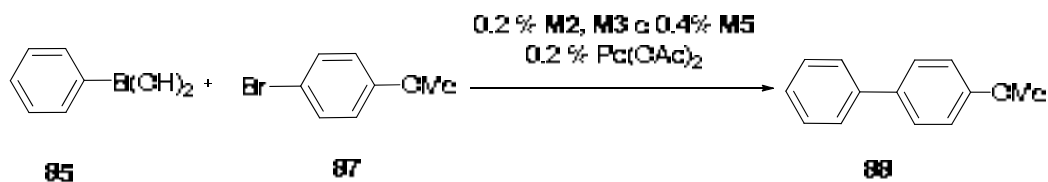
Taula 16. Reciclabilitat del sistema Pd/M per la reacció entre l'àcid fenilborònic, **85** i la *p*-bromoacetofenona, **84**

A la taula 16 es mostren els resultats obtinguts durant 5 cicles successius pels sistemes catalítics formats per Pd(OAc)₂ i els materials **M** (**M2** o **M3** o **M5**). Les condicions de reacció emprades són: DMF/H₂O (95:5) a 110 °C, 2 equivalents de K₂CO₃ com a base, 1.5 equivalents de l'àcid fenilborònic, i *p*-bromoacetofenona en concentració 0.5 M. En aquestes condicions es va poder recuperar i reutilitzar el catalitzador format *in situ* fins a 5 vegades en tots els casos, amb bons rendiments de producte aïllat. El material obtingut després de la catàlisi es va reutilitzar sempre en els següents cicles sense afegir més Pd(OAc)₂. En l'assaig del sistema catalític **M2**/Pd(OAc)₂ la conversió és completa en 30 minuts pel primer cicle, però els temps de reacció foren més elevats en els cicles posteriors per tal d'assolir conversió completa (Taula 16). Amb la intenció d'escurçar els temps de reacció a partir del segon cicle es va fer un assaig preparant prèviament el complex *in situ* abans d'afegir els reactius. Vam agitar una mescla de Pd(OAc)₂ i **M2** en DMF a 60 °C durant tota la nit. Després es va afegir la 4-bromoacetofenona, l'àcid fenilborònic, més DMF i aigua, es va escalfar a 110 °C i es va afegir la base. La conversió fou completa en 30 minuts pel primer cicle. Pel que fa al segon cicle les conversions obtingudes per cromatografia de gasos (emprant undecà com a patró intern) eren iguals a les obtingudes quan no es generava prèviament el catalitzador.

En conclusió, els tres materials **M2**, **M3** i **M5** testats en la reacció del bromur d'aril activat **84** van donar el corresponent biaril **86** de manera ràpida i eficient amb rendiments aïllats molt bons, quasi quantitius en molts casos (Taula 16). Cal destacar que per tots tres sistemes la reacció era molt neta, no es formava el producte

d'homoacoblament de l'àcid fenilborònic ni altres subproductes i no calia dur a terme la cromatografia del cru de reacció per obtenir el producte **86** pur.

Després d'aquests bons resultats, es va decidir assajar els materials en l'acoblament de Suzuki d'un substrat menys reactiu, un bromur d'aril desactivat, 4-bromoanisole, **87** per donar el 4-metoxibifenil, **88** (Esquema 68).



Esquema 68. Acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **85**, i 4-bromoanisole, **87**, amb el material **M2**, **M3** o **M5** i Pd(OAc)₂

Experiment	M	Condicions	t (h)	Conversió (%) [*]	Ph-Ph (%) [*]
1	M2	A	24	74	8
2	M2	A'	24	88	-
3	M2	B	24	90	3
4	M2	C	3 / 24	33 / 33	-
5	M3 ^{**}	A	5	100 ^a	-
6	M5	A'	5	94	-
7	M5	B	5	63	-

^{*}determinació per CG emprant undecà com a patró intern.

^{**} experiment realitzat per la Dra. M. Trilla.

^a rendiment aïllat.

A: K₂CO₃, DMF-H₂O 95:5, 110 °C.

A': K₂CO₃, DMF-H₂O 95:5, 110 °C, desgasat.

B: Cs₂CO₃, dioxà anhidre, 110 °C, desgasat.

C: K₂CO₃, THF-H₂O 80:20, 90 °C, desgasat.

Les catàlisis es duen a terme en un sistema obert format per un baló amb un refrigerant de reflux acoblat, sota agitació magnètica.

Taula 17. Resultats en l'acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **85**, i 4-bromoanisole, **87**, amb Pd(OAc)₂/**M2**, **M3** o **M5**

En primer lloc, es va assajar la reacció entre l'àcid fenilborònic, **85**, i 4-bromoanisole, **87**, per donar el biaril **88** amb el material **M2** (experiment 1 de taula 17) sota les mateixes condicions de reacció anteriors (Condicions **A**: K₂CO₃, DMF-H₂O 95:5, 110 °C), però s'obtingueren conversions incompletes (74 %) després de 24 hores. A més, es va observar la formació d'una petita quantitat de bifenil (8 % de rendiment per CG) degut a l'homoacoblament de l'àcid fenilborònic. Es va realitzar l'experiment de generar prèviament el complex *in situ* agitant una mescla de Pd(OAc)₂ i

M2 en DMF a 60 °C durant tota la nit. L'endemà es van afegir els reactius, més DMF i aigua. Es va escalfar a 110 °C i es va afegir base. S'aconseguí una conversió (per CG) del 88 % i es va formar un 13 % de bifenil. Generant el catalitzador prèviament s'arriba a una conversió més alta (es passa del 74 % al 88 % de conversió en 24 h), però també augmenta lleugerament la quantitat de bifenil format (d'un 8 % a un 13 %).

Mitjançant l'ús de dissolvents desgasats i atmosfera de nitrogen s'aconseguí millorar la conversió fins a un 88 % (Condicions **A'**, Experiment 2). S'obtingueren resultats similars (90 % de conversió en 24 h) en canviar de base i de dissolvent i utilitzar Cs₂CO₃ i dioxà anhidre i desgasat a la mateixa temperatura de 110 °C (Condicions **B**, Experiment 3), tot i que no es va poder evitar completament la formació de bifenil. Però la conversió obtinguda pel segon cicle en aquestes condicions B era molt baixa (31 % de conversió en 24 h, 3 % bifenil). Contràriament, la reacció duta a terme en THF:H₂O 80:20 desgasat a 90 °C en presència de carbonat potàssic donava conversions clarament inferiors (Condicions **C**, Experiment 4 de taula 17). S'obtingué un 33 % de conversió al cap de 3 hores i la conversió no va augmentar en escalfar fins a 24 hores.

El material **M3** va mostrar una major activitat per la mateixa reacció, donant el producte d'acoblament **88** amb un rendiment quantitatiu en 5 hores (Condicions **A**: K₂CO₃, DMF-H₂O 95:5, 110 °C) i sense formació del producte d'homoacoblament de l'àcid fenilborònic (Experiment 5). El catalitzador **M3**/Pd(OAc)₂ es va filtrar de la mescla de reacció en calent al cap de 5 minuts, quan la reacció estava al 50 % de conversió (determinada per CG). Al filtrat s'hi va afegir la base una altra vegada i es va fer reaccionar a la mateixa temperatura, arribant a un 79 % de conversió (per CG) al cap de 30 minuts i al 89 % al cap de 5 hores de reacció. Això ens demostra que, en part, la reacció té lloc en fase homogènia, però com que la catàlisi és més lenta (la conversió en el primer cicle era del 95 % al cap de 30 minuts quan no es separava el catalitzador per filtració en calent), en part la reacció deu transcórrer en fase heterogènia.

Per últim, el material **M5** va ser testat sota les condicions **A'** i **B** (experiments 6 i 7 de taula 17). L'ús de carbonat de potassi en DMF-H₂O 95:5 va donar conversions més elevades que l'ús de carbonat de cesi en dioxà a la mateixa temperatura, 110 °C en el mateix temps de reacció, 5 hores.

Pel que fa a la reutilització del sistema catalític Pd/**M** per *p*-bromoanisole, **87**, com a substrat de partida, els resultats obtinguts es mostren a continuació (Taules 18 i 19).

M2						
Cicle	Condicions A		Condicions A'		Condicions B	
	t (h)	Conv. (%) [*]	t (h)	Conv. (%) [*]	t (h)	Conv. (%) [*]
1	24	74 ^a	24	88	24	90
2	24	65 ^a	24	67	24	31

*conversió determinada per CG emprant undecà com a patró intern.

^a 8 % de bifenil

A: K₂CO₃, DMF-H₂O 95:5, 110 °C, 0.2 %Pd(OAc)₂/0.2 % **M2**.

A': K₂CO₃, DMF-H₂O 95:5, 110 °C, desgasat, 0.2 %Pd(OAc)₂/0.2 % **M2**.

B: Cs₂CO₃, dioxà anhidre, 110 °C, desgasat, 0.2 %Pd(OAc)₂/0.2 % **M2**.

Les catàlisis es duen a terme en un sistema obert format per un baló amb un refrigerant de reflux acoblat, sota agitació magnètica.

Taula 18. Reciclabilitat del sistema Pd(OAc)₂/**M2** per la reacció entre l'àcid fenilborònic, **85** i la p-bromoanisole, **87** (veure Esquema 68)

Pel que fa al material **M2** (taula 18) només es van realitzar dos cicles sota les condicions **A**, **A'** i **B** anteriorment detallades a la Taula 16 (Experiments 1, 2 i 3). Es van obtenir conversions similars pel primer cicle, però el sistema DMF-H₂O 95:5/K₂CO₃ va mostrar una clara superioritat respecte de l'ús de dioxà/Cs₂CO₃ pel que fa a la reutilització del catalitzador. Cal destacar que l'ús de l'atmosfera inert i dissolvents desgasats evitava la formació de bifenil.

Cicle	M3 ^{**}		M5			
	Condicions A		Condicions A'		Condicions B	
	t (h)	Rend. aïllat (%)	t (h)	Conv. (%) [*]	t (h)	Conv. (%) [*]
1	5	100	5	94 ^{***}	5	63
2	5	65	24	42	24	17
3	5	68				
4	5	54				
5	24	85				

*conversió determinada per CG emprant undecà com a patró intern.

**experiments realitzats per la Dra. M. Trilla.

***89 % rdt. aïllat.

A: K₂CO₃, DMF-H₂O 95:5, 110 °C, 0.2 %Pd(OAc)₂/0.2 % **M3**.

A': K₂CO₃, DMF-H₂O 95:5, 110 °C, desgasat, 0.2 %Pd(OAc)₂/0.4 % **M5**.

B: Cs₂CO₃, dioxà anhidre, 110 °C, desgasat, 0.2 %Pd(OAc)₂/0.4 % **M5**.

Les catàlisis es duen a terme en un sistema obert format per un baló amb un refrigerant de reflux acoblat, sota agitació magnètica.

Taula 19. Reciclabilitat del sistema Pd(OAc)₂/**M3** o **M5** per la reacció entre l'àcid fenilborònic, **85** i p-bromoanisole, **87** (veure Esquema 68)

Pel que fa al material **M3** el sistema es pot reciclar fins a 5 cicles amb rendiments bons o moderats, s'observa una disminució de l'activitat durant el reciclatge del catalitzador, però augmentant el temps de reacció s'aconsegueix un rendiment elevat de **88** pel cinquè cicle (taula 19).

Per últim, es va assajar el reciclatge del material **M5** sota les condicions A' i B. Les condicions A' eren superiors a les B pel primer cicle, però l'activitat del catalitzador va disminuir dràsticament durant el segon cicle en els dos casos (taula 19).

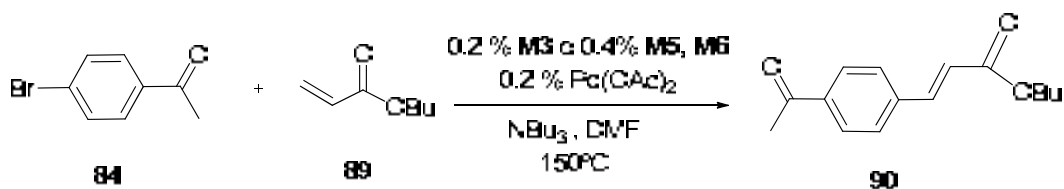
Així, per l'acoblament de Suzuki de l'àcid fenilborònic amb *p*-bromoanisol, **87**, el sistema Pd/**M3** mostra una activitat molt superior a la dels sistemes Pd/**M2** i Pd/**M5**, ja que dona reaccions més ràpides i una major reciclabilitat.

Per tots tres sistemes catalítics el material, inicialment de color blanc, es recupera com un sòlid de color gris que es va enfosquint a mesura que es reutilitza. Aquest sòlid gris recuperat en l'assaig del sistema Pd/**M3** amb la 4-bromoacetofenona després de 5 cicles es va analitzar per HR-TEM (*high-resolution transmission electron microscopy*) i s'observaren nanopartícules de Pd de 3.1 nm.

En resum, mescles de Pd(OAc)₂ i els materials híbrids **M2**, **M3** i **M5** han resultat catalitzadors eficients i s'han pogut recuperar i reutilitzar en la reacció de Suzuki amb bromurs d'aril. S'han obtingut resultats similars pels tres sistemes en utilitzar la 4-bromoacetofenona com a substrat de partida. En canvi, el material **M3** ha mostrat una millor activitat i reciclabilitat pel cas d'un bromur desactivat com 4-bromoanisol. Pels materials **M2** i **M5** no s'ha estudiat la seva capacitat catalítica en l'acoblament de Suzuki amb clorurs d'aril, ja que es preveia seria inferior a la del material **M3** estudiat per la Dra. Montserrat Trilla.

3.1.2.2. Reaccions de Mizoroki-Heck amb els materials **M3**, **M5** i **M6**

Un altre tipus de reacció que s'ha assajat és la reacció de Mizoroki-Heck entre la 4-bromoacetofenona, **84**, i l'acrilat de *n*-butil, **89**, per donar 4-acetil-*trans*-cinamat d'*n*-butil, **90** (Esquema 69 i taula 20). Es va utilitzar tributilamina com a base, en DMF a 150 °C en un sistema obert format per un baló acoblat a un refrigerant de reflux, sota agitació magnètica.



Esquema 69. Reacció de Mizoroki-Heck entre 4-bromoacetofenona, **84**, i l'acrilat d' *n*-butil, **89**, amb els materials **M3**, **M5** o **M6** i Pd(OAc)₂

Cicle	M3^{a*}		M5^a		M6^a	
	t (h)	Conv. (%) ^b	t (h)	Conv. (%) ^b	t (h)	Conv. (%) ^b
1	6	97	24	46	24	60
2	6	84				
3	6	76				
4	6	72				
5	6	57				

^a 0.2 % **M3** o 0.4 % **M5**, **M6**, 0.2 % Pd(OAc)₂, [ArX]= 0.5 M, acrilat d' *n*-butil (1.5 equiv.), tributilamina (1.5 equiv.), DMF, 150 °C.

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

* experiments realitzats per la Dra. M. Trilla

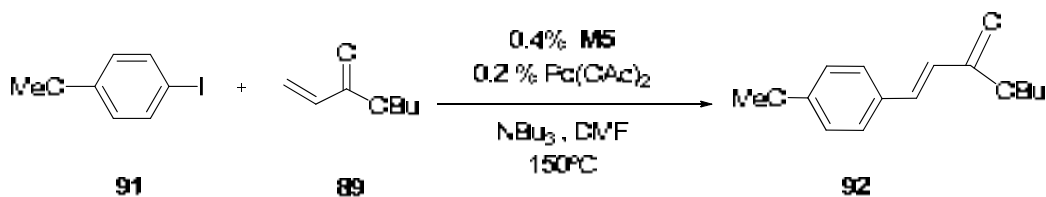
Les catàlisis es duen a terme en un sistema obert format per un baló amb un refrigerant de reflux acoblat, sota agitació magnètica.

Taula 20. Resultats de la reacció de Heck entre 4-bromoacetofenona, **84**, i acrilat d' *n*-butil, **89**

La Dra. Trilla havia provat el sistema Pd(OAc)₂/**M3** en aquesta reacció utilitzant aquestes condicions (taula 20) i va reciclar el sistema catalític fins a cinc vegades, encara que les conversions disminuïen en els cicles successius si es mantenia el temps de reacció (6 h) que havia donat quasi conversió completa en el primer cicle. En aquest treball es van assajar els sistemes Pd(OAc)₂/**M5** i Pd(OAc)₂/**M6**, però l'activitat mostrada per aquests sistemes en les mateixes condicions fou baixa (conversions del 46 i del 60% respectivament a les 24 h) i s'obtenien crús de reacció complexos, amb la formació de diversos productes que no es van poder identificar (Taula 20). Es va dur a terme la reacció amb més quantitat de catalitzador (1% Pd(OAc)₂/2% **M6**), però els resultats no varen millorar. Per tots tres sistemes catalítics el material, inicialment de color blanc, es recuperava com un sòlid de color gris, fet que indicava la formació de nanopartícules.

A continuació varem provar el sistema Pd(OAc)₂/**M5** en la reacció de Heck entre un iodur desactivat, 4-iodoanisole, **91**, i l'acrilat d' *n*-butil, **89**, per donar 4-metoxi-*trans*-cinamat d' *n*-butil, **92** (Esquema 70, Taula 21). Utilitzant les mateixes condicions

de reacció descrites anteriorment es van obtenir, en aquest cas, rendiments aïllats quantitius durant cinc cicles catalítics i en temps de reacció curts (1h).



Esquema 70. Reacció de Mizoroki-Heck entre 4-iodoanisole, **91**, i l'acrilat d' *n*-butil, **89**, amb el material **M5** i Pd(OAc)₂

Cicle	t (h)	M5 ^a
		Rendiment (%) ^b
1	1	90
2	1	96
3	1	99
4	1	96
5	1	97

^a 0.4 % **M5**, 0.2 % Pd(OAc)₂, [ArX]= 0.5 M, acrilat d' *n*-butil (1.5 equiv.), tributilamina (1.5 equiv.), DMF, 150 °C.

^b rendiment aïllat.

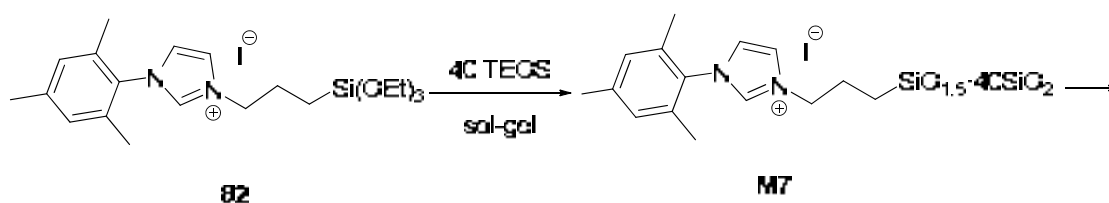
Taula 21. Resultats de la reacció de Heck entre 4-iodoanisole, **91**, i l'acrilat d' *n*-butil, **89**

Per tant, hem constatat que, a diferència de Pd(OAc)₂/**M3**, els sistemes Pd(OAc)₂/**M5** i Pd(OAc)₂/**M6** no son bons catalitzadors reciclables per la reacció de Heck entre acrilat d'*n*-butil i *p*-bromoacetofenona, però el sistema Pd(OAc)₂/**M5** si que ho és per la reacció de Heck entre acrilat d'*n*-butil i *p*-iodoanisole.

3.2. Preparació i caracterització de nanopartícules de Pd estabilitzades per materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de sals d'imidazoli. Assaig de la seva activitat i reciclabilitat com a catalitzadors en reaccions d'acoblament de Suzuki

Ens vàrem plantejar assajar la reacció de Suzuki-Miyaura emprant materials híbrids derivats de sals d'imidazoli, però que continguessin nanopartícules de Pd(0) pre-formades. D'aquesta manera, podríem comparar la seva reactivitat amb la dels sistemes catalítics formats *in situ* a partir de la sal d'imidazoli i una font de pal·ladi (recordem que s'havia observat la formació *in situ* de nanopartícules en aquests casos, vegeu apartat 3.1.2.1).

Es va proposar la seqüència sintètica indicada a l'esquema 71, en que el material **M7** es prepararia per cogelificació de la sal d'imidazoli monosililada **82** amb 40 equivalents de TEOS. El tractament posterior del material híbrid **M7** amb una font de pal·ladi sota tres protocols diferents (a) Pd(OAc)₂ / H₂ (1 atm); b) Pd(OAc)₂ / H₂ (3 atm); c) Pd(dba)₂ / H₂ (3 atm)) generaria les nanopartícules de Pd(0) i la seva deposició sobre la sílice híbrida.



a), b) o c) → Pd_{NF}-material

a) Pd(OAc)₂ 1 atm H₂

b) Pd(OAc)₂ 3 atm H₂

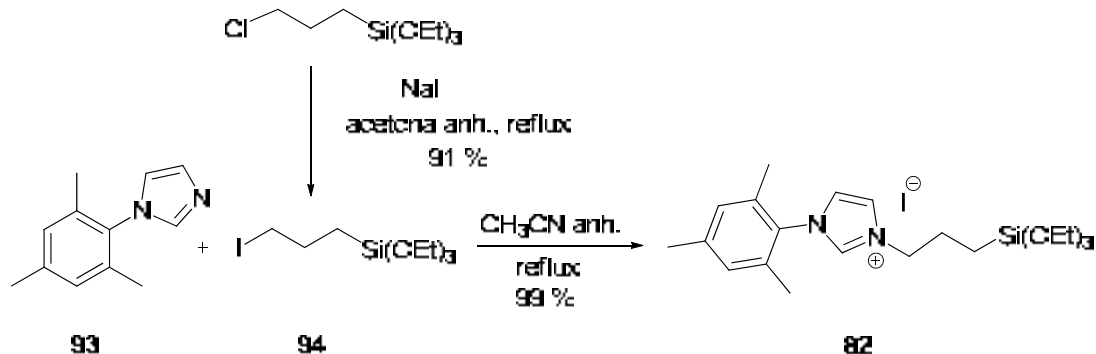
c) Pd(dba)₂ 3 atm H₂

Pd_{NF}-material: nanopartícules de Pd (0) pre-formades estabilitzades pel material híbrid

Esquema 71. Seqüència sintètica per a la preparació de nanopartícules de Pd(0) pre-formades estabilitzades pel material híbrid **M7** derivat de la sal d'imidazoli **82**

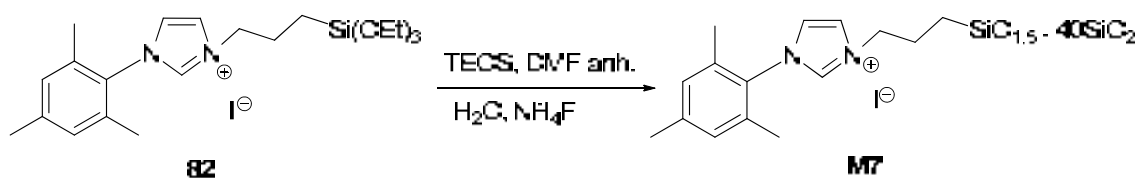
3.2.1. Síntesi i caracterització del material híbrid orgànic-inorgànic M7 derivat de la sal d'imidazoli 82

Es va sintetitzar la sal d'imidazoli sililada **82** per alquilació de l'1-mesitilimidazole, **93**,¹⁶⁰ amb (3-iodopropil)triètoxissilà, **94**, a reflux d'acetonitril anhidre (Esquema 72). El iodur **94**¹⁶¹ es va preparar a partir del (3-cloropropil)triètoxissilà comercial.



Esquema 72. Preparació del monòmer sililat **82**

A partir del monòmer sililat **82** es va assajar la preparació del material híbrid **M7** mitjançant la metodologia sol-gel, per cogelificació amb 40 equivalents de TEOS emprant fluorur d'amoni com a catalitzador. Quan es va utilitzar THF anhidre com a dissolvent, es va produir la precipitació d'un sòlid blanc, impossibilitant així una gelificació homogènia. Llavors, es va dur a terme el procés sol-gel en DMF anhidre a temperatura ambient, amb TEOS (40 equivalents), la quantitat estequiomètrica d'aigua i un 1% molar de fluorur d'amoni. Passats dos dies la solució encara no havia gelificat. Es va afegir novament un 1% de fluorur d'amoni i la gelificació es va produir al cap de 5 minuts. D'aquesta manera s'obtingué **M7**, que és un material híbrid amorf, atès que durant la seva síntesi no es va emprar cap agent estructurant (Esquema 73).



Esquema 73. Preparació del material híbrid **M7**

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 Patent 6,177,575 B1. **2001**.

¹⁶¹.- Dubois, G.; Tripier, R.; Brandès, S.; Denat, F.; Guillard, R. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2255.

El material **M7** ha estat caracteritzat per RMN de ^{29}Si en estat sòlid. No s'ha caracteritzat mitjançant RMN de ^{13}C en estat sòlid i per IR perquè la dilució del lligand orgànic al material és massa elevada. També s'ha mesurat l'àrea superficial mitjançant la tècnica BET i s'ha determinat la quantitat de N present al material per anàlisi elemental (Taula 22).

AE		BET		
% N	^{29}Si RMN CP-MAS	S_{BET} (m^2/g)	Diàmetre de porus (Å)	Volum de porus (cm^3/g)
3.17	-65.7 (T ³), -90.5 (Q ²), -100.5 (Q ³), -109.5 (Q ⁴).	427	51 ^a -55 ^b	0.52 ^b -0.62 ^a

^a valor corresponent a la desorció

^b valor corresponent a l'adsorció

Taula 22. Caracterització del material **M7**

El material presenta una àrea superficial elevada i una distribució estreta de diàmetre de porus. L'anàlisi elemental i l'espectre de RMN de ^{29}Si en estat sòlid permeten afirmar que la part orgànica forma part del material i que s'ha mantingut la unió covalent C-Si. El material **M7** presenta una isoterma d'adsorció de nitrogen de tipus IV, corresponent a materials mesoporosos, segons la classificació de la IUPAC.

3.2.2. Síntesi i caracterització de nanopartícules de Pd(0) estabilitzades pel material híbrid M7 derivat de la sal d'imidazoli 82

Les nanopartícules metàl·liques es poden formar mitjançant mètodes físics (*top-down*) o a través de mètodes químics (*bottom-up*). Aquests darrers són els més freqüents, ja que permeten sintetitzar nanopartícules més petites i amb un cert control de la seva mida i dispersió. Entre els mètodes químics, els més comuns són: a) *reducció química d'una sal metàl·lica*, que sol ser el mètode més utilitzat i consisteix en la reducció d'una sal metàl·lica utilitzant un agent reductor apropiat, com hidrogen o borohidruir sòdic (NaBH_4), en presència d'un estabilitzant que n'eviti l'aglomeració; b) *reducció i desplaçament del lligand d'un compost organometàl·lic de valència 0*, també conegut com el mètode de l'aproximació organometàl·lica, desenvolupat pel grup de Chaudret¹⁶². Altres mètodes de preparació de nanopartícules són la *descomposició*

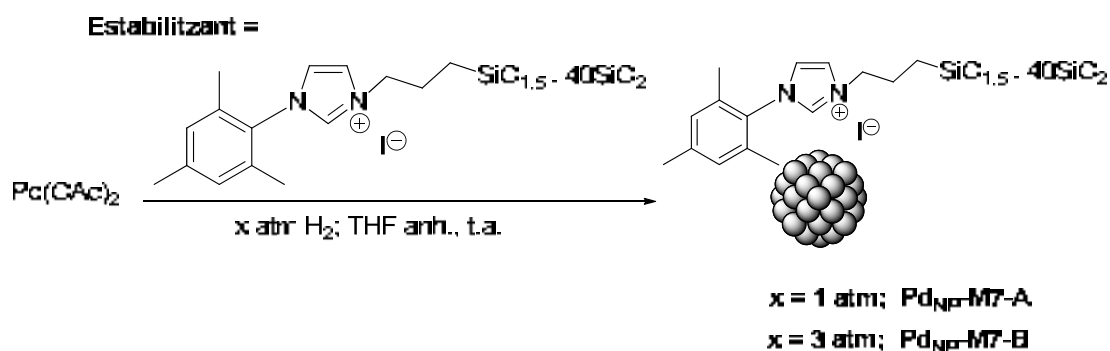
¹⁶².- a) Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, .M.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584. b) Organometallic Derived Metals, Colloids and Nanoparticles, Philippot, K. and Chaudret, B. in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, edited by Crabtree, R. H. and Mingos M. P., Elsevier 2007, vol. 12, ch. 12-03, pp 71-99.

tèrmica, sonoquímica o fotoquímica del precursor, la deposició d'un metall en fase vapor o la reducció electroquímica.

Per tal de preparar les nanopartícules de Pd(0) estabilitzades pel material híbrid **M7** es van utilitzar dos mètodes diferents: el de la reducció química d'una sal metàl·lica i el de l'aproximació organometàl·lica. D'aquesta manera, podríem comparar les característiques de les nanopartícules obtingudes mitjançant els dos mètodes de preparació, pel que fa a la seva mida i morfologia. Cal destacar que en el camp de la catàlisi, normalment es persegueix l'obtenció de nanopartícules amb la mida més petita possible, atès que d'aquesta manera s'augmenta el nombre d'àtoms metàl·lics que hi haurà a la superfície i, per tant, augmenta, en principi, la capacitat catalítica d'aquestes.

La sílice híbrida **M7** actuarà com a estabilitzant per a la formació de les nanopartícules, permetrà alhora la immobilització d'aquestes i la seva fàcil separació del medi de reacció mitjançant filtració i la seva subseqüent reutilització.

Mitjançant la reducció química de Pd(OAc)₂ amb H₂ en presència del material híbrid **M7** en THF anhidre a temperatura ambient s'han preparat les nanopartícules **Pd_{NP}-M7-A** (1 atm H₂) i **Pd_{NP}-M7-B** (3 atm H₂) (Esquema 74). Diferents condicions de síntesi poden influir en les característiques finals de les nanopartícules preparades i per tant, en la seva activitat catalítica, la qual avaluarem més endavant.

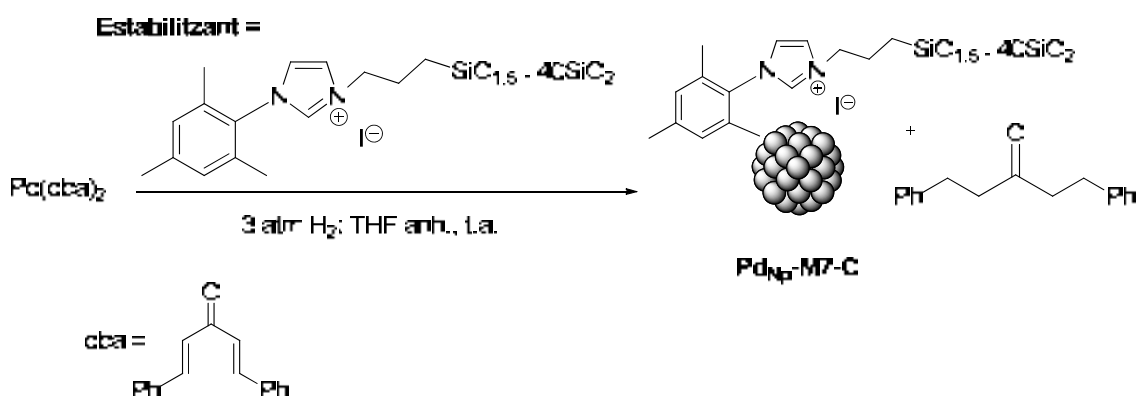


Esquema 74. Síntesi de nanopartícules de Pd(0) **Pd_{NP}-M7-A** i **Pd_{NP}-M7-B** estabilitzades pel material híbrid **M7**

Per altra banda, la hidrogenació del compost de Pd(0) Pd(dba)₂,¹⁶³ a una pressió de 3 atmosferes en THF anhidre a temperatura ambient i en presència de la sílice híbrida **M7** com a estabilitzant (mètode de l'aproximació organometàl·lica),

¹⁶³.- El contingut de Pd d'aquest compost s'ha determinat per l'anàlisi de pal·ladi per ICP (17.5 % Pd).

permet l'obtenció de les nanopartícules **Pd_{NP}-M7-C** (Esquema 75). Es va utilitzar una relació molar de Pd:estabilitzant **M7** de 2:1. La suspensió, inicialment de color vermell fosc degut al complex de partida (Pd(dba)₂), després de tan sols dos minuts sota atmosfera d'hidrogen, s'enfosqueix i es torna negre degut a la formació de les nanopartícules metàl·liques. Es deixa sota atmosfera d'hidrogen durant tota la nit. A continuació, la suspensió es centrifuga. El residu sòlid, de color negre, correspon a les nanopartícules de Pd(0) suportades, les quals es renten amb THF i èter dietílic per tal d'eliminar el producte de reducció de la dibenzilidenacetona.



Esquema 75. Síntesi de nanopartícules de Pd(0) **Pd_{NP}-M7-C** estabilitzades pel material híbrid **M7**

Les nanopartícules de Pd(0) han estat caracteritzades per tal de determinar la seva mida de partícula, la seva morfologia i la seva composició. Per a la seva caracterització s'ha emprat la microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució (HR-TEM) i la difracció d'electrons (ED). També s'ha determinat l'àrea superficial dels materials mitjançant el mètode BET i s'ha realitzat l'anàlisi elemental de Pd per ICP (*Inductively-Coupled Plasma*).

Mitjançant TEM s'ha determinat el diàmetre de les nanopartícules (Taula 23). L'alta densitat electrònica dels àtoms metàl·lics, especialment dels metalls pesants, dona un bon contrast en microscopia electrònica, fet que ens permet diferenciar les nanopartícules de la resta de substàncies presents a la mostra (estabilitzants, matrius inorgàniques, matèria orgànica, etc). La preparació de la mostra s'ha fet per ultrasonicació de les nanopartícules suportades en etanol durant uns minuts i posterior deposició d'una gota de la suspensió sobre una reixeta de coure on hi ha adherida una capa fina de carbó. Per les tres mostres (**Pd_{NP}-M7-A**, **Pd_{NP}-M7-B**, **Pd_{NP}-M7-C**), es va observar per TEM la presència de nanopartícules de Pd(0) sobre fons de sílice. Pel cas de la mostra **Pd_{NP}-M7-A** també es van observar alguns agregats de Pd i regions de sílice sense presència de nanopartícules.

Nanopartícules	% Pd ^a	mmol Pd/g sílice	diàmetre ^b (nm)	Rdt (%) ^c
Pd_{NP}-M7-A	5.6	0.526	3.1 ± 0.9	69
Pd_{NP}-M7-B	6.9	0.648	3.1 ± 0.7	88
Pd_{NP}-M7-C	7.6	0.714	3.7 ± 1.1	94

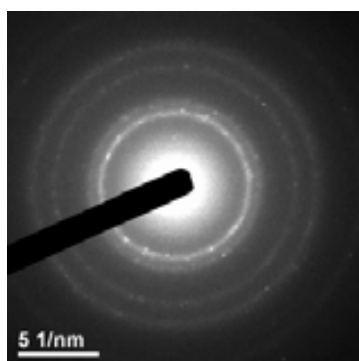
^a determinat per ICP

^b Mida mitja de partícula determinat per TEM (diàmetre ± desviació estàndar).

^c Rendiment respecte el Pd.

Taula 23. Caracterització de les nanopartícules de Pd(0): **Pd_{NP}-M7-A**, **Pd_{NP}-M7-B** i **Pd_{NP}-M7-C**

La difracció d'electrons (*Electron Diffraction, ED*) ens permet determinar l'estructura cristal·lina del pal·ladi nanoparticulat a partir de les distàncies interplanars o espaiats reticulars designats com a d_{hkl} (els espaiats reticulars de molts elements i minerals estan tabulats a la base de dades de la ICDD, *International Centre for Diffraction Data*). A la figura 32 podem veure un exemple de la difracció d'electrons per a les nanopartícules **Pd_{NP}-M7-A**. Es poden veure els anells concèntrics que corresponen als diferents plans de difracció i a la taula es donen les distàncies experimentals i les teòriques corresponents a Pd(0) amb estructura cristal·lina cúbica centrada a les cares (fcc, *face centered cubic*).



Anell, [hkl]	d_{hkl} mostra (Å)	d_{hkl} teòrics (Å) per Pd(0) fcc
1er, [111]	2.256	2.246
2on, [200]	1.896	1.945
3er, [220]	1.318	1.375
4art, [311]	1.146	1.173

Figura 32. Exemple de la difracció d'electrons per les nanopartícules de Pd(0) **Pd_{NP}-M7-A**.

A la figura 33 es mostren les micrografies de HR-TEM de les nanopartícules preparades i la distribució de diàmetres de partícula.

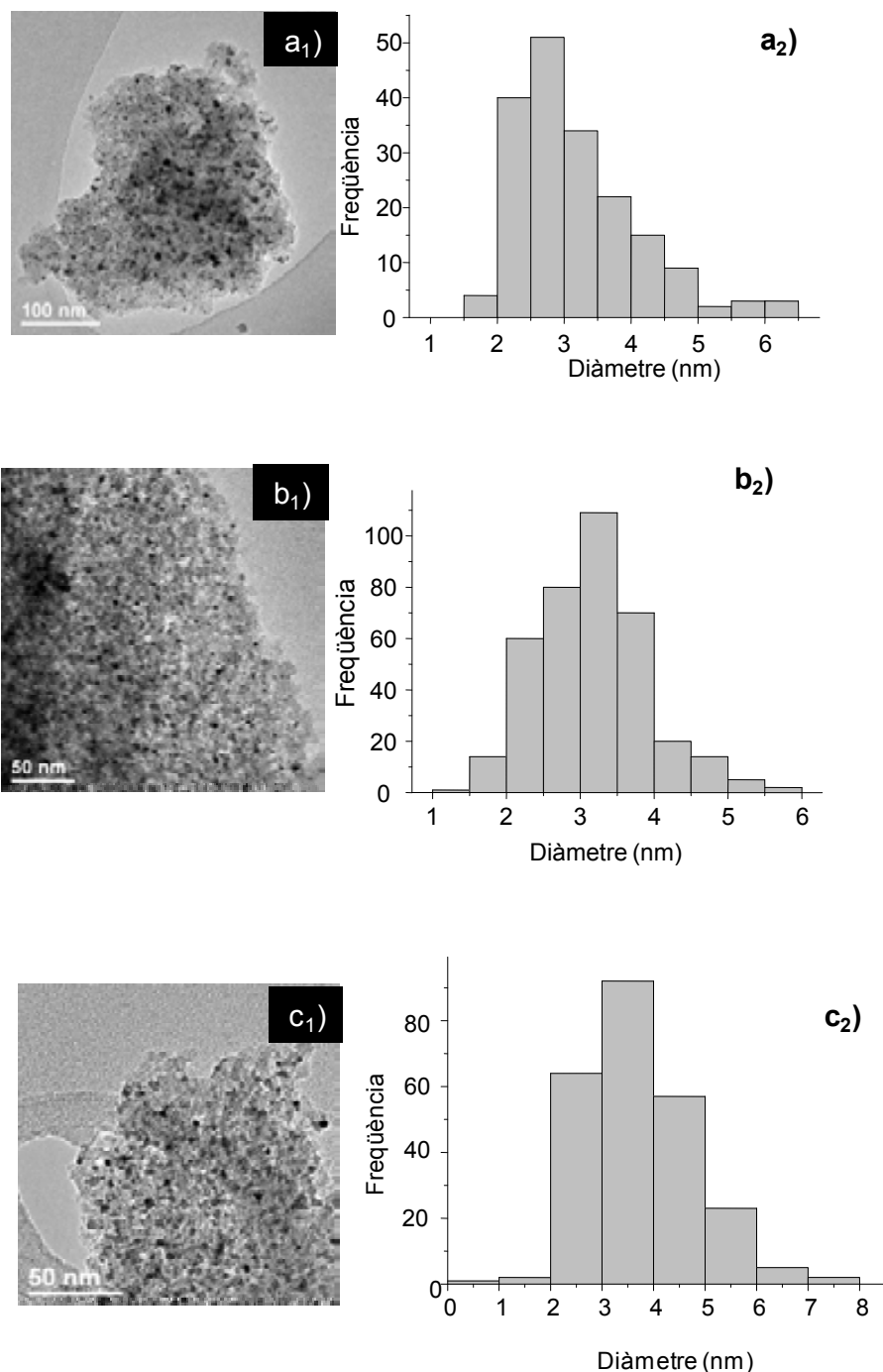


Figura 33. a₁) Micrografia de les nanopartícules Pd_{NP}-M7-A. a₂) Distribució de mida de partícula per Pd_{NP}-M7-A (diàmetre mitjà: 3.1 ± 0.9 nm). b₁) Micrografia de les nanopartícules Pd_{NP}-M7-B. b₂) Distribució de mida de partícula per Pd_{NP}-M7-B (diàmetre mitjà: 3.1 ± 0.7 nm). c₁) Micrografia de les nanopartícules Pd_{NP}-M7-C. c₂) Distribució de mida de partícula per Pd_{NP}-M7-C (diàmetre mitjà: 3.7 ± 1.1 nm).

Es va determinar l'àrea superficial dels materials constituïts per les nanopartícules adsorbides sobre la sílice híbrida M7 mitjançant la tècnica BET. Observem que l'àrea obtinguda per Pd_{NP}-M7-A i Pd_{NP}-M7-C es inferior a la del material

híbrid **M7** ($S_{\text{BET}} = 427 \text{ m}^2/\text{g}$). En canvi, les nanopartícules **Pd_{NP}-M7-B** mostren una àrea superficial del mateix ordre de magnitud que el material **M7** que ha actuat de suport i estabilitzant (Taula 24).

Nanopartícules	BET		
	S_{BET} (m^2/g)	Diàmetre de porus (Å)	Volum de porus (cm^3/g)
Pd_{NP}-M7-A	180	66 ^a -82 ^b	0.39 ^b -0.41 ^a
Pd_{NP}-M7-B	441	60 ^a -68 ^b	0.80 ^b -0.86 ^a
Pd_{NP}-M7-C	258	60 ^a -68 ^b	0.46 ^b -0.49 ^a

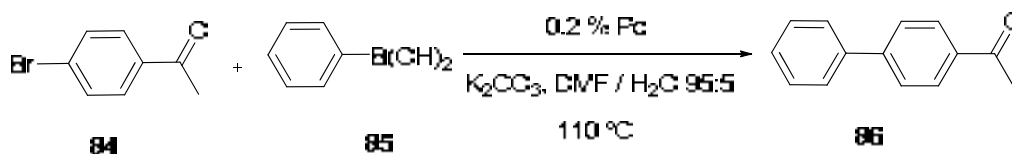
^a valor corresponent a la desorció

^b valor corresponent a l'adsorció

Taula 24. Caracterització de les nanopartícules sintetitzades pel mètode BET

3.2.3. Assaig de l'activitat i reciclabilitat de les nanopartícules **Pd_{NP}-M7-A**, **Pd_{NP}-M7-B** i **Pd_{NP}-M7-C** com a catalitzadors en reaccions d'acoblament de Suzuki

Es va assajar l'activitat catalítica de les nanopartícules en la reacció de Suzuki-Miyaura entre la *p*-bromoacetofenona, **84**, i l'àcid fenilborònic, **85**, per donar el corresponent biaril **86** (Esquema 76). La reacció es va dur a terme sota les condicions emprades amb èxit anteriorment en la mateixa reacció amb el sistema Pd(OAc)₂/**M5**, (DMF-H₂O 95:5, K₂CO₃, 110°C, 0.2 % Pd) i l'evolució de la reacció es va controlar mitjançant cromatografia de gasos. Un cop acabada la reacció, el producte s'extreu amb acetat d'etil i les nanopartícules suportades es renten amb aigua, etanol i èter dietílic, s'assequen i es reutilitzen directament en el següent cicle. Sota aquestes condicions s'ha aconseguit reutilitzar el catalitzador durant 5 cicles sense pèrdua de la seva activitat catalítica i no s'observen diferències molt significatives pel que fa a l'activitat catalítica dels tres lots de nanopartícules preparades (Taula 25). En tots els casos la conversió era completa (CG) i les diferències en els rendiments aïllats són degudes a la manipulació de les diferents mesclures durant i després de la reacció.



Esquema 76. Reacció d'acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **85**, i 4-bromoacetofenona, **84**, catalitzada per **Pd_{NP}-M7-A** o **Pd_{NP}-M7-B** o **Pd_{NP}-M7-C**

Cicle	Pd _{NP} -M7-A		Pd _{NP} -M7-B		Pd _{NP} -M7-C	
	t (h)	% ^a	t (h)	% ^a	t (h)	% ^a
1	3	79	3	99	1.5	100
2	3	94	3	82	3	87
3	4	73	4	79	3	68
4	5	93	3	83	5	90
5	3	78	3	70	5	92

^a rendiment aïllat

Les conversions eren completes en cada cicle per tots tres sistemes catalítics.

Les catàlisis es duen a terme en un tub tancat de centrífuga de 10 mL, sota agitació magnètica.

Taula 25. Resultats de l'activitat i reciclabilitat de les nanopartícules **Pd_{NP}-M7-A**, **Pd_{NP}-M7-B** i **Pd_{NP}-M7-C** per la reacció entre l'àcid fenilborònic, **85** i *p*-bromoacetofenona, **84**

Cal destacar que no es va observar la formació del producte d'homoacoblament de l'àcid fenilborònic i no va ser necessària la cromatografia en columna per tal de purificar el producte, ja que la reacció era neta, formant-se únicament el compost d'acoblament creuat **86**. Si comparem aquests resultats, en que utilitzem com a catalitzador les nanopartícules pre-formades, amb els resultats obtinguts prèviament (vegeu l'apartat 3.1.2.1, taula 16) amb el sistema Pd(OAc)₂/**M5**, en que les nanopartícules es formaven *in situ*, observem que la reacció es més ràpida quan les nanopartícules es generen *in situ* durant la catàlisi i en els successius cicles catalítics amb els materials reciclats els temps de reacció requerits també són inferiors.

El material catalític recuperat després del cinquè cicle en la reacció de la *p*-bromoacetofenona, **84**, amb l'àcid fenilborònic, **85**, amb les nanopartícules **Pd_{NP}-M7-A** s'ha observat per microscòpia electrònica de transmissió (TEM) per tal de comparar la mida i aspecte de les nanopartícules a la mostra final amb el material catalític inicial. S'ha trobat algunes regions aïllades amb nanopartícules, però la majoria de la mostra corresponia a sílice sense presència de nanopartícules (Figura 34). No s'ha pogut determinar la mida de les nanopartícules donat que n'hi havia poques i per tant no va ser possible realitzar un histograma sobre la distribució del diàmetre de les nanopartícules.

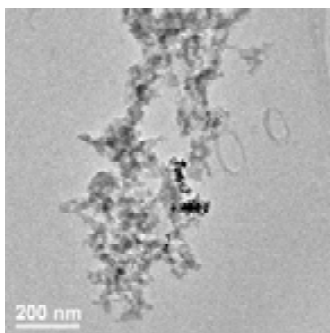
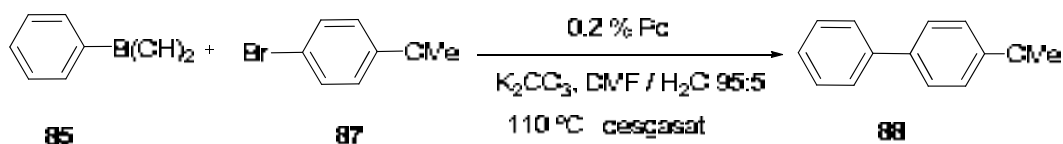


Figura 34. Micrografia de les nanopartícules **Pd_{NP}-M7-A** després de 5 cicles catalítics

A continuació, es va decidir assajar l'acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **85**, i un bromur desactivat, 4-bromoanisol, **87**, que es tracta d'un substrat més difícil. La reacció es va dur a terme en DMF-H₂O 95:5 a 110 °C, amb carbonat potàssic com a base, un 0.2 % molar de Pd i desgasant el dissolvent i el sistema, per evitar la formació de bifenil provinent de l'homoacoblament oxidatiu de **85** (Esquema 77).



Esquema 77. Reacció d'acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **85**, i 4-bromoanisol, **87**, catalitzada per **Pd_{NP}-M7-A**, **Pd_{NP}-M7-B** i **Pd_{NP}-M7-C**

Es va controlar la reacció per cromatografia de gasos emprant undecà com a patró per tal de determinar tant la conversió com el rendiment de la reacció. La conversió ens serviria per comparar amb els resultats obtinguts prèviament (vegeu l'apartat 3.1.2.1, taula 17), mentre que a partir del rendiment per cromatografia de gasos obtenim una informació més precisa sobre la selectivitat envers el producte d'acoblament **88**, atès que la reacció no és neta i es formen altres subproductes, entre ells bifenil. Així, sota aquestes condicions s'obtingueren conversions i rendiments baixos. Pel segon cicle, l'activitat dels catalitzadors era encara més baixa (Taula 26).

Cicle	t (h)	Pd _{NP} -M7-A		Pd _{NP} -M7-B		Pd _{NP} -M7-C			
		Conv. (%) ^a	Rend. (%) ^b	t (h)	Conv. (%) ^a	Rend. (%) ^b	t (h)	Conv. (%) ^a	Rend. (%) ^b
1	5	44	26	5	46	25	5	58	34
1	24	49	27	24	57	29	24	58	39
2	5	-	4	5	-	8	5	-	8
2	24	-	6	24	-	8	24	-	15

^a conversió per cromatografia de gasos (emprant undecà com a patró)

^b rendiment determinat per cromatografia de gasos (emprant undecà com a patró)

Les catàlisis es duen a terme en un tub tancat de centrífuga de 10 mL, sota agitació magnètica.

Taula 26. Resultats obtinguts per les nanopartícules **Pd_{NP}-M7-A**, **Pd_{NP}-M7-B** i **Pd_{NP}-M7-C** per la reacció entre l'àcid fenilborònic, **85** i 4-bromoanisole, **87**

Si comparem aquests resultats amb els obtinguts prèviament (vegeu l'apartat 3.1.2.1, taules 17 i 19) amb el sistema Pd(OAc)₂/**M5**, en que les nanopartícules es formaven *in situ*, observem que s'aconseguia una conversió del 94% en 5 hores mentre que ara s'obtenen conversions al voltant de 44-58%. Fins i tot prolongant el temps de reacció fins les 24 hores no s'augmenta significativament les conversions obtingudes. Pel que fa al reciclatge del catalitzador, l'activitat pel segon cicle era moderada pel sistema Pd(OAc)₂/**M5** (42% de conversió per CG) mentre que ara es molt baixa (4-8% rendiment per CG).

En un intent de millorar l'activitat de les nanopartícules preparades, es va assajar la reacció de Suzuki sobre 4-bromoanisole amb les nanopartícules **Pd_{NP}-M7-A** sota les següents condicions: dioxà anhidre i desgasat a 110 °C i emprant carbonat de cesi com a base, però el catalitzador va mostrar un altre cop una activitat molt baixa (17 % rendiment per CG, 5 hores).

Mitjançant la utilització de nanopartícules pre-formades es pretenia millorar el reciclatge, però els resultats obtinguts són pitjors quan la reacció de Suzuki es realitza sobre un bromur d'aril desactivat. D'aquests resultats novament es desprèn que la reacció es més ràpida quan les nanopartícules es generen *in situ* durant la catàlisi. O, en tot cas, caldria trobar un mètode per a la deposició de les nanopartícules en el material híbrid diferent als que hem utilitzat fins ara, per tal d'obtenir materials compostats amb millors prestacions en catàlisi. No hi ha dubte que les propietats catalítiques de les nanopartícules metàl·liques suportades depenen de molts factors: del tipus de suport, de les seves propietats texturals, del lligand present en el suport,

del precursor metàl·lic utilitzat, del mètode i les condicions emprades per a la síntesi de nanopartícules,...

3.3. Preparació i assaig de catalitzadors de Pd reciclables per formació de materials híbrids orgànico-inorgànics a partir de complexos monocarbènics Pd-NHC

Tal i com s'ha descrit a l'apartat 3.1 hem estudiat sistemes catalítics basats en la combinació de materials híbrids derivats d'una sal d'imidazoli i Pd(OAc)₂, sistemes en que tindria lloc la formació *in situ* del corresponent catalitzador (ja sigui complex carbènic o nanopartícules de Pd ó ambdues coses). Sota les condicions assajades es va observar la formació *in situ* de nanopartícules de Pd(0) en les reaccions de Suzuki i s'obtingué una moderada activitat, però baixa reciclabilitat, per clorurs d'aril en aquest tipus d'acoblament creuat. La preparació de nanopartícules de Pd(0) pre-formades a partir de materials híbrids derivats de sals d'imidazoli (apartat 3.2) no va permetre millorar els resultats.

En els darrers anys, s'han descrit diferents complexos estables monocarbènics de Pd que han resultat eficients en reaccions d'acoblament creuat en medi homogeni amb clorurs d'aril, substrats més difícils pel que fa a l'addició oxidant (primer pas en el cicle catalític dels acoblaments creuats i, sovint, el pas determinant de la velocitat). Per exemple, s'han descrit els complexos (NHC)Pd(acac)Cl¹⁶⁴ i (NHC)PdCl₂(3-cloropiridina),¹⁶⁵ els quals són fàcils de preparar i de manipular i esdevenen precursors d'espècies monocoordinades de Pd-NHC molt reactives.

Avui en dia, encara es presenta com un repte important el desenvolupament de sistemes catalítics suportats més actius per a clorurs d'aril, que es puguin recuperar i reciclar fàcilment. La indústria química està interessada en l'ús d'aquests substrats ja que són més accessibles i econòmics.

En aquest apartat, es descriu la preparació d'aquests tipus de complexos monocarbènics immobilitzats mitjançant la formació de materials híbrids orgànico-

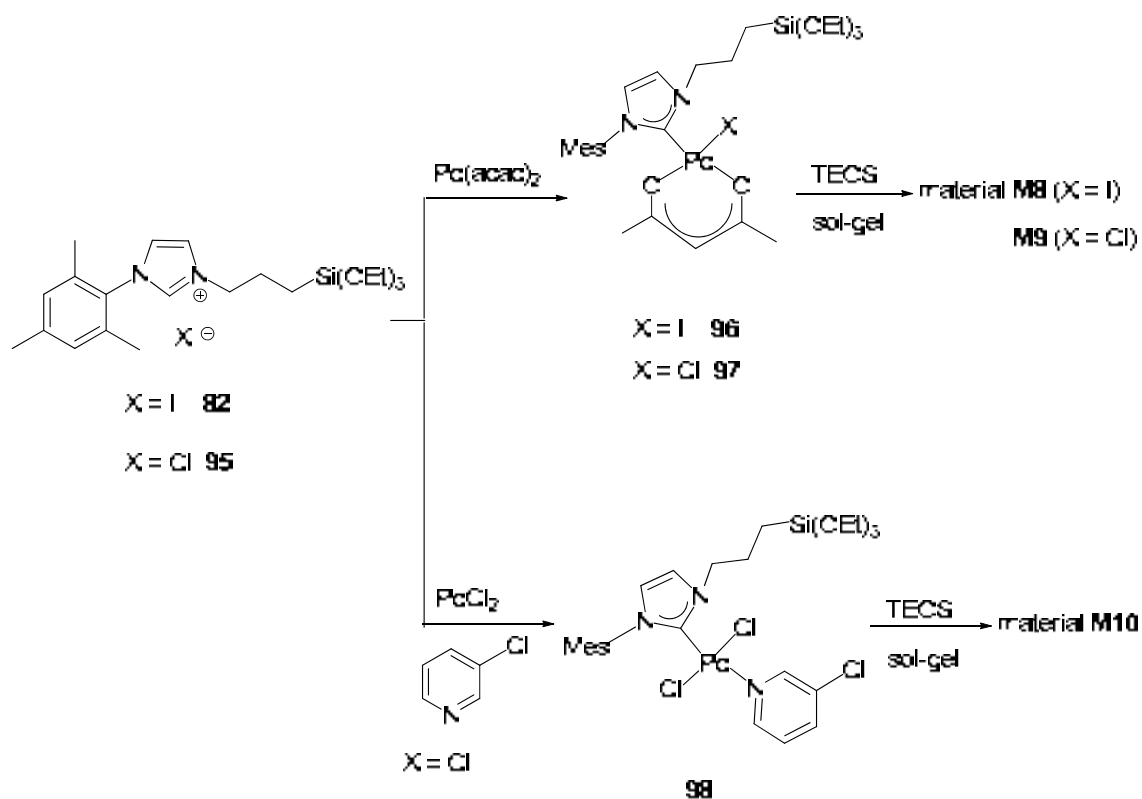
¹⁶⁴.- a) Navarro, O.; Marion, N.; Scott, N.M.; González, J.; Amoroso, D.; Bell, A.; Nolan, S.P. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9716. b) Marion, N.; Ecarnot, E.C.; Navarro, O.; Amoroso, D.; Bell, A.; Nolan, S.P. *J. Org.Chem.* **2006**, *71*, 3816. c) Marion, N.; de Frémont, P.; Puijk, I.M.; Ecarnot, E.C.; Amoroso, D.; Bell, A.; Nolan, S.P. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2380. d) Winkelmann, O.H.; Riekstins, A.; Nolan, S.P.; Navarro, O. *Organometallics* **2009**, *28*, 5809.

¹⁶⁵.- a) O'Brien, C.J.; Kantchev, E.A.B.; Valente, C.; Hadei, N.; Chass, G.A.; Lough, A.; Hopkinson, A.C.; Organ, M.G. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4743. b) Organ, M.G.; Avola, S.; Dubovyk, I.; Hadei, N.; Kantchev, E.A.B.; O'Brien, C.J.; Valente, C. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4749.

inorgànics per sol-gel i l'avaluació de la seva activitat i reciclabilitat en reaccions de formació d'enllaços C-C.

3.3.1. Síntesi i caracterització de materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de complexos Pd-NHC

Ens proposarem de sintetitzar els complexos de Pd monosililats **96**, **97** i **98**, a partir dels quals es podrien preparar els corresponents materials híbrids orgànico-inorgànics **M8**, **M9** i **M10** per cogelificació amb TEOS pel procés sol-gel. Els complexos monosililats s'obtindrien a partir de les sals d'imidazoli monosililades **82** i **95** (Esquema 78).

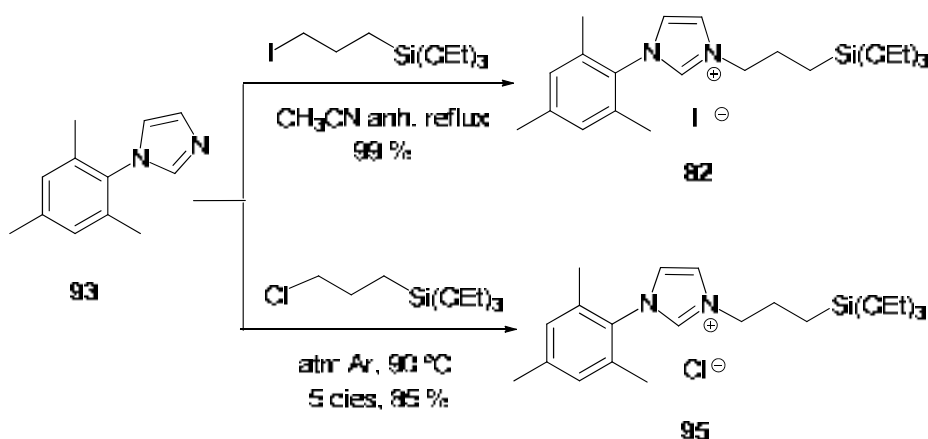


Esquema 78. Seqüència sintètica proposada per a l'obtenció dels materials híbrids **M8**, **M9** i **M10** derivats de complexos de tipus Pd-NHC monosililats

3.3.1.1. Síntesi dels complexos de Pd-NHC monosililats

Per a l'obtenció dels monòmers sililats **96** i **97** calia, en primer lloc, preparar les sals d'imidazoli **82** i **95**. La sal d'imidazoli sililada **82** es va sintetitzar per alquilació de l'1-mesitilimidazole, **93**, amb (3-iodopropil)triètoxissilà a reflux d'acetonitril anhidre amb un rendiment quantitatiu (Esquema 79). Per a la preparació del clorur d'1-mesitil-3-(3-(triètoxissilil)propil)imidazoli, **95**, es va refluïr una mescla de l'1-mesitilimidazole, **93**,

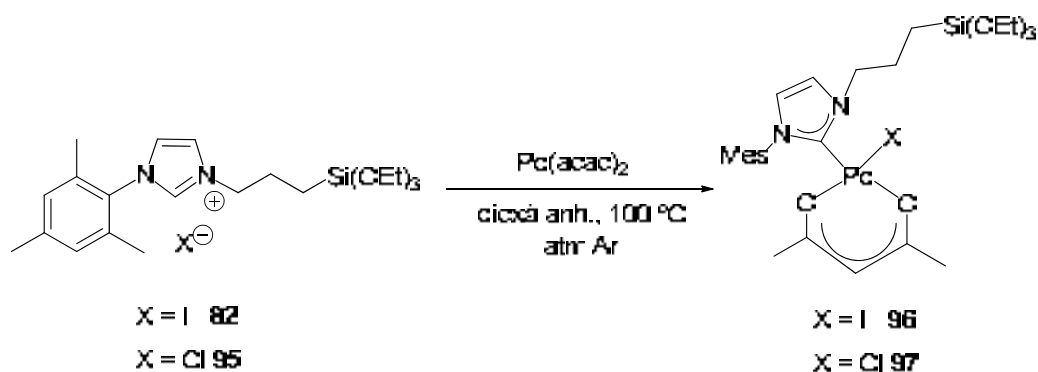
amb (3-cloropropil)trietoxisilà en toluè anhidre sota atmosfera d'argó. Però mitjançant RMN de ^1H no es veia evolució de la reacció al llarg dels dies, s'observaven majoritàriament els productes de partida i només s'intuïa la formació del producte final en petita quantitat. Llavors es va assajar la reacció a reflux d'acetonitril, però l'alquilació era també molt lenta i al llarg dels dies la cadena sililada es feia malbé. Finalment, realitzant la reacció sense dissolvent a 90°C sota atmosfera d'argó¹⁶⁶ s'obtingué la sal d'imidazoli **95** amb 85 % de rendiment després de 5 dies (Esquema 79). El producte final es purificava fàcilment mitjançant rentats amb èter de petroli anhidre.



Esquema 79. Preparació de les sals d'imidazoli **82** i **95**

El complex de Pd-NHC monosililat **96** s'ha obtingut per reacció directa del diacetilacetonat de pal·ladi amb un petit excès de la sal d'imidazoli **82** en dioxà anhidre a 100°C i sota atmosfera d'argó (Esquema 80). Aquesta síntesi presenta l'avantatge de que per a la preparació del complex monocarbènic es pot partir de la sal d'imidazoli en lloc del corresponent carbè lliure. L'evolució de la reacció se seguia mitjançant ^1H -RMN, observant que el $\text{Pd}(\text{acac})_2$ no es consumia completament i s'aturava la reacció quan aquesta ja no evolucionava més. S'ha obtingut una barreja del complex **96** i $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (89 % complex **96** i 11 % $\text{Pd}(\text{acac})_2$ segons ^1H -RMN). El rendiment de la reacció correspon a un 74 % (determinat per RMN).

¹⁶⁶.- MERCK PATENT GMBH. "Imidazolium salts that can be immobilized". Koehler, K.; Weigl, K. Deutschland, WO 2005/016940. 2005-02-24.



Esquema 80. Síntesi dels complexos de Pd-NHC monosililats **96** i **97**

La presència d'una petita quantitat de Pd(acac)₂ en el monòmer sililat no suposa cap inconvenient, perquè un cop preparat el material híbrid es podrà eliminar fàcilment mitjançant rentats amb un dissolvent orgànic adient.

De manera anàloga, el complex de Pd-NHC monosililat **97** s'ha preparat per reacció del di-acetilacetonat de pal·ladi amb un petit excès de la sal d'imidazoli **95** en dioxà anhidre a 100 °C i sota atmosfera d'argó. En aquest cas no quedava Pd(acac)₂ de partida i s'ha obtingut el complex final **97** en forma pura amb un 83% de rendiment (Esquema 80).

El complexos de pal·ladi monosililats **96** i **97** es van caracteritzar mitjançant espectrometria de masses d'alta resolució i ressonància magnètica nuclear. Es va fer l'assignació completa dels senyals a partir dels espectres bidimensionals de RMN (¹H-¹H-COSY, ¹H-¹H NOESY, ¹H-¹³C-HSQC, ¹H-¹³C-HMBC) (Figures 35 i 36, respectivament).

L'espectre d'¹H-RMN del compost **96** mostrava tres senyals diferents pels metils del grup mesitil, indicant que la rotació al voltant de l'enllaç Mes-N es trobava impedita. Els dos protons aromàtics del grup mesitil també sortien lleugerament diferenciats. A més s'observaven dos multiplets centrats a 4.9 i 4.3 ppm, corresponents cadascun d'ells a un dels protons del metilè **a**, és a dir els dos protons son diastereotòpics, probablement degut a la rotació restringida de la molècula (Figura 35).

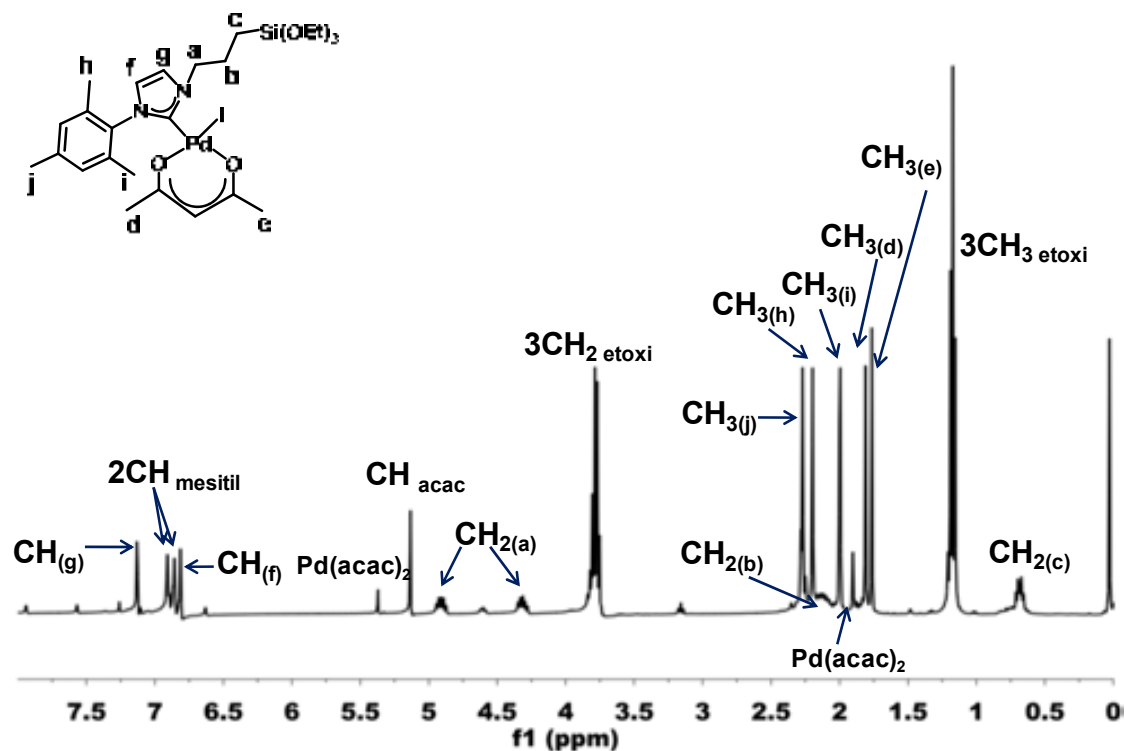


Figura 35. Espectre de $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) del complex 96

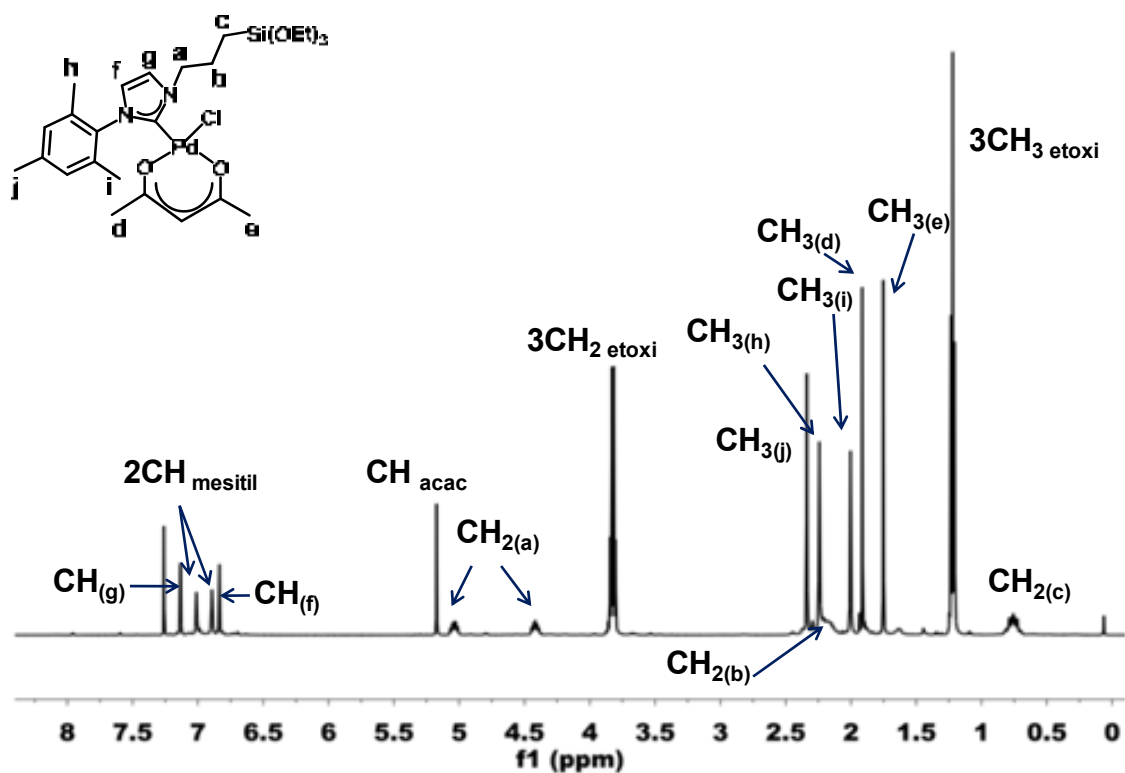


Figura 36. Espectre de $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CDCl_3) del complex 97

L'espectre d' ^1H -RMN del complex **97** mostrava també tres senyals diferents pels metils del grup mesitil, indicant que la rotació al voltant de l'enllaç Mes-N es troba impedita. A més s'observaven dos multiplets, centrats a 5.0 i 4.4 ppm, corresponents cadascun d'ells a un dels protons del grup metilè **a**. També es veien dos senyals diferenciats pels protons aromàtics del grup mesitil (Figura 36).

L'espectre NOESY del complex **97** mostrava que els senyals a 5.0 i 4.4 ppm corresponien al mateix metilè ($\text{CH}_{2(a)}$). A la figura 37 s'observen els pics d'intercanvi químic en vermell. De la mateixa manera, també s'observen pics d'intercanvi químic entre dos dels tres metils del grup mesitil $\text{CH}_{3(h)}$ i $\text{CH}_{3(i)}$ i entre els protons aromàtics del grup mesitil. Per tant, la rotació de l'enllaç Mes-N es prou lenta com per poder veure senyals separats en els espectres a temperatura ambient.

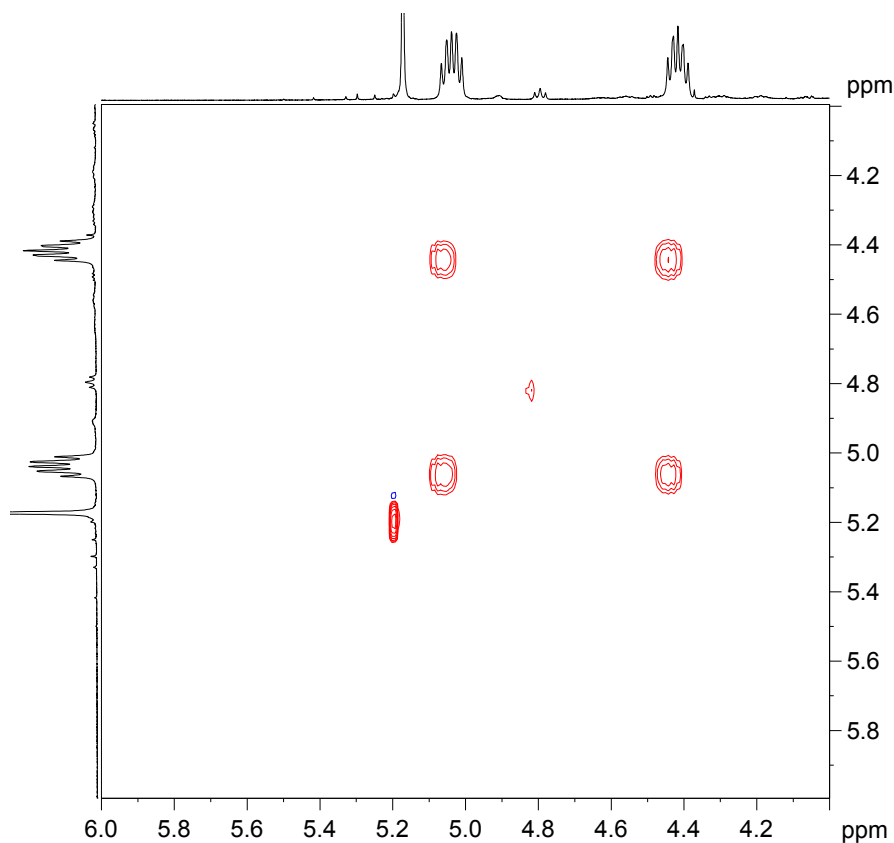
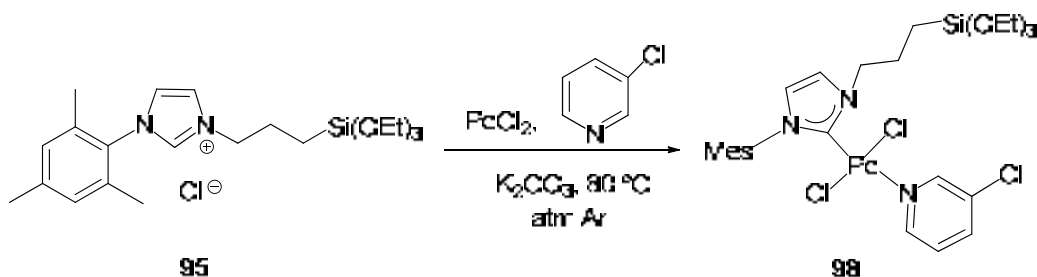


Figura 37. Espectre NOESY (500MHz, CDCl_3) del compost **97** que mostra els pics d'intercanvi químic pel grup $\text{CH}_{2(a)}$

Per altra banda, la sal d'imidazoli **95** es va fer reaccionar durant tota la nit amb clorur de Pd(II), K_2CO_3 i 3-cloropiridina per donar el complex monocarbènic **98** amb un 72 % de rendiment (Esquema 81). Aquesta síntesi també presenta l'avantatge de que per a la preparació del complex monocarbènic es pot partir de la sal d'imidazoli en lloc del corresponent carbè lliure, i mitjançant una inserció a l'enllaç C-H es forma el

complex monocarbènic. El lligand piridina té un paper clau, doncs actua com un lligand pivot (*throw-away ligand*).



Esquema 81. Síntesi del complex de Pd-NHC monosililat **98**

Es va corroborar l'obtenció del complex **98** mitjançant anàlisi elemental. L'espectre de RMN d' ^1H era complex ja que mostrava més senyals de les que, inicialment, es preveien. Es va enregistrar l'espectre NOESY per tal d'esbrinar quin fenomen complicava els espectres. A partir d'aquest estudi, es va concloure que el complex de pal·ladi **98** coexistia en dues estructures conformacionals o isomèriques diferents, una de majoritària i l'altra de minoritària. Podríem pensar en la presència dels isòmers cis (espècie minoritària) i trans (espècie majoritària). A més, el complex es trobava en equilibri amb una altra espècie de pal·ladi minoritària i lligand 3-cloropiridina lliure. La presència de 3-cloropiridina es mantenia a pesar de que es va eliminar l'excés d'aquest dissolvent per destil·lació, es van fer múltiples rentats del residu amb pentà anhidre per eliminar-ne les traces i es va assecar bé sota buit. L'estructura del complex de pal·ladi minoritari derivat de la descoordinació de la 3-cloropiridina no s'ha pogut determinar. Però podríem pensar en la formació del complex dimèric amb dos Cl pontats en produir-se la descoordinació de la piridina. Aquesta opció sembla concordar amb experiments de difusió (DOSY), on s'observen, per una banda, dues espècies de pesos moleculars iguals, que correspondrien als dos confòrmers ó isòmers del complex **98**. Per altra banda, s'observen també una espècie de pes molecular bastant superior, que podria correspondre a l'espècie de Pd dimèrica, i la 3-cloropiridina, de pes molecular molt inferior. Cal esmentar que, s'ha descrit a la literatura la presència, a vegades, del complex tautomèric amb coordinació abnormal¹⁶⁷ (2 %) en que el Pd s'ha unit a C-4 (ó C-5) enlloc de C-2, però, en el nostre cas, no s'observa la presència d'aquest tautòmer.

A la figura 38 es mostra l'espectre de protó amb la major part dels senyals assignats.

¹⁶⁷.- a) Lebel, H.; Janes, M.K.; Charette, A.B.; Nolan, S.P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5046. b) Kluser, E.; Neels, A.; Albrecht, M. *Chem. Commun.* **2006**, 4495.

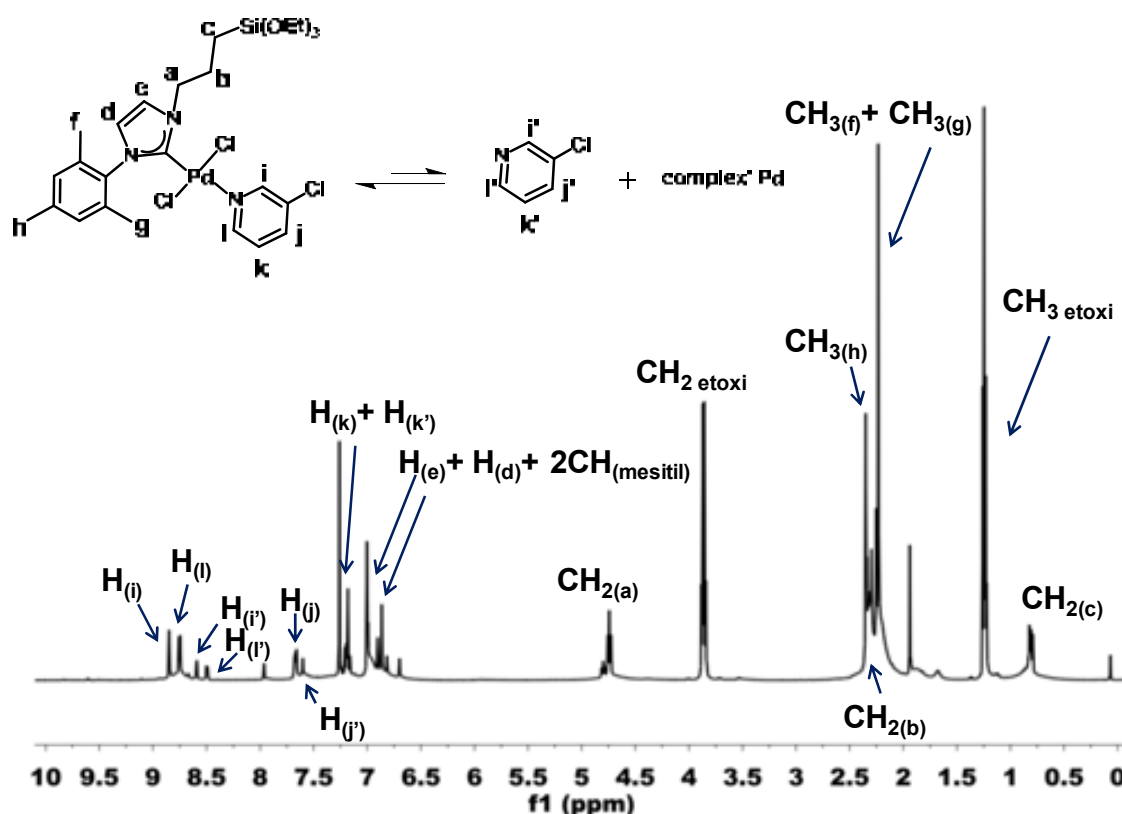


Figura 38. Espectre d' ^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3) del complex **98**

En primer lloc, observem que els senyals corresponents al lligand 3-cloropiridina es troben duplicades, es veuen els senyals tant de la 3-cloropiridina coordinada com del lligand lliure (Figura 38). Això queda corroborat per l'espectre NOESY, on es veuen pics d'intercanvi químic (en color vermell), indicant que, per exemple, els senyals a 8.85 ppm i 8.59 ppm corresponen al mateix protó, $\text{H}_{(i)}$, però en un entorn químic diferent. El senyal a 8.85 ppm correspon al H del lligand coordinat i el senyal a 8.59 correspon al lligand lliure. També s'observen pics d'intercanvi per la resta de protons del lligand 3-cloropiridina (Figura 39).

L'espectre d' ^1H -RMN mostra dos triplets a 4.74 i 4.80 ppm, corresponents al metilè **a** de l'espècie de Pd majoritària i minoritària, respectivament. També trobem duplicats els senyals corresponents al grup trietoxisilil, així s'observen dos quartets superposats a 3.86 ppm corresponents als metilens del grup etoxi i dos triplets superposats a 1.25 ppm corresponents als dos metils del grup etoxi. Pel que fa al grup mesitil, la rotació al voltant de l'enllaç Mes-N es lliure, observant-se, per tant, dos senyals pels tres metils a 2.2 i 2.3 ppm. A més, sota els senyals del complex **98** s'observen senyals amples (coalescència) corresponents al complex de pal·ladi derivat de la descoordinació de la 3-cloropiridina. Diferents espectres enregistrats a baixes

temperatures (273 K, 250 K) no ens han permès, però, de veure amb més claredat aquests senyals amples corresponents a l'espècie minoritària en equilibri amb **98**.

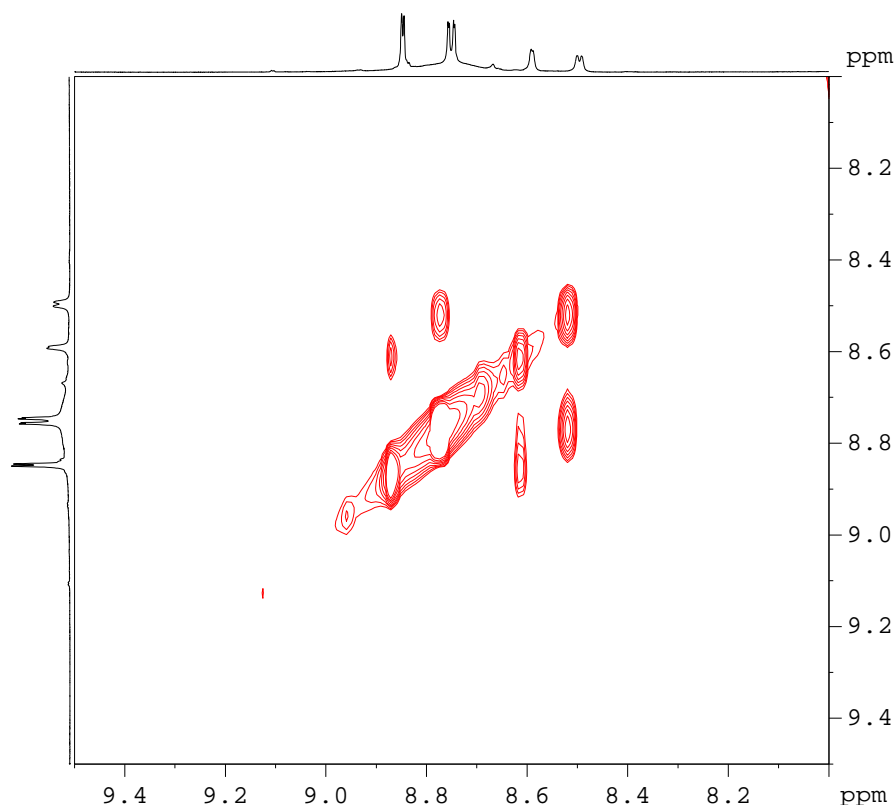


Figura 39. Espectre NOESY (500MHz, CDCl₃) del compost **98** que mostra els pics d'intercanvi químic entre els protons de la 3-cloropiridina

L'espectre de ¹³C-RMN era complex i no s'ha pogut dur a terme l'assignació completa dels senyals. Caldria doncs fer un estudi més exhaustiu.

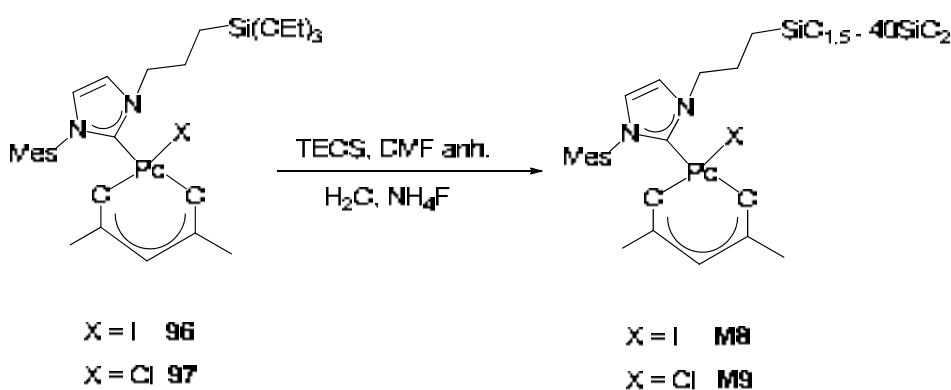
3.3.1.2. Preparació i caracterització dels materials híbrids derivats dels complexos de Pd-NHC mitjançant la metodologia sol-gel

A partir dels complexos monocarbènics sintetitzats, **96**, **97** i **98**, i gràcies a la presència d'un grup trietoxisilil en la seva estructura, es poden preparar els corresponents catalitzadors de Pd-NHC immobilitzats mitjançant la metodologia sol-gel, per cogelificació dels monòmers monosililats amb tetraetoxisilà (TEOS).

A partir dels complexos **96** i **97** es van preparar els corresponents materials híbrids **M8** i **M9** per cogelificació amb 40 equivalents de TEOS, emprant DMF anhidre com a dissolvent, per raons de solubilitat, una quantitat estequiomètrica d'aigua i fluorur amònic com a catalitzador (1% molar) (Esquema 82). L'ús d'un catalitzador nucleòfil com l'anió fluorur suposa una alternativa, àmpliament utilitzada, a les catàlisis

àcida i bàsica, ja que no sempre aquestes són compatibles amb els grups funcionals dels monòmers sililats.

Pel que fa al material **M8**, es va obtenir com un sòlid marró vermellós després de 5 dies d'envelliment i posterior tractament del gel (filtració, rentats, trituració i assecatge). Mitjançant rentats amb diclorometà es varen eliminar les restes de Pd(acac)₂ que contenia el precursor. El material **M9**, que es diferencia de **M8** únicament per la presència d'un lligand clorur en lloc de iodur, s'obtingué com un sòlid groc pàl·lid després de 3 dies d'envelliment i el corresponent tractament. La preparació d'aquests dos materials ens permetrà estudiar l'efecte del lligand halogen en la capacitat catalítica i el reciclatge d'aquests catalitzadors.



Esquema 82. Preparació dels materials **M8** i **M9** per cogelificació de **96** i **97** amb TEOS

L'espectre de ²⁹Si-RMN CP-MAS en estat sòlid permet corroborar la presència de la unió covalent C-Si. Mitjançant el mètode BET s'ha determinat la superfície específica, el diàmetre i el volum de porus dels materials. També s'ha realitzat l'anàlisi elemental per conèixer la quantitat de matèria orgànica i de pal·ladi present als materials.

S'ha utilitzat una gran quantitat de TEOS (40 equivalents respecte el monòmer **96** i **97**) per afavorir la formació de materials amb elevades superfícies específiques que generalment acostumen a ser més eficients en catàlisi. Tant la superfície específica, com el diàmetre i el volum de porus són més grans pel material **M9**, que pel material **M8** (Taula 27).

	% Pd	mmol Pd /g	BET		
			S _{BET} (m ² /g)	Diàmetre de porus (Å)	Volum de porus (cm ³ /g)
M8	2.50	0.235	246	30 ^a -32 ^b	0.15 ^b -0.21 ^a
M9	2.77	0.260	810	42 ^a -48 ^b	0.71 ^b -0.93 ^a

^a valor corresponent a la desorció

^b valor corresponent a l'adsorció

% Pd teòric per **M8**: 3.52 i % Pd teòric per **M9**: 3.64.

Taula 27. Caracterització dels materials **M8** i **M9** per AE i BET

A més, la presència del lligand orgànic queda demostrada amb l'espectre de ²⁹Si-RMN CP-MAS (Taula 28). Entre -55 i -75 trobem els senyals tipus T que resulten de la hidròlisi-condensació del monòmer, i entre -100 i -120 els senyals Q que provenen del TEOS. El senyal T³ demostra que s'ha mantingut l'enllaç covalent Si-C en el material (Figura 40).

²⁹ Si RMN CP-MAS	
M8	-63.8 (T ³), -91.0 (Q ²), -100.3 (Q ³), -109.5 (Q ⁴).
M9	-67.6 (T ³), -92.8 (Q ²), -102.0 (Q ³), -110.9 (Q ⁴)

Taula 28. Caracterització dels materials **M8** i **M9** per ²⁹Si-RMN CP-MAS

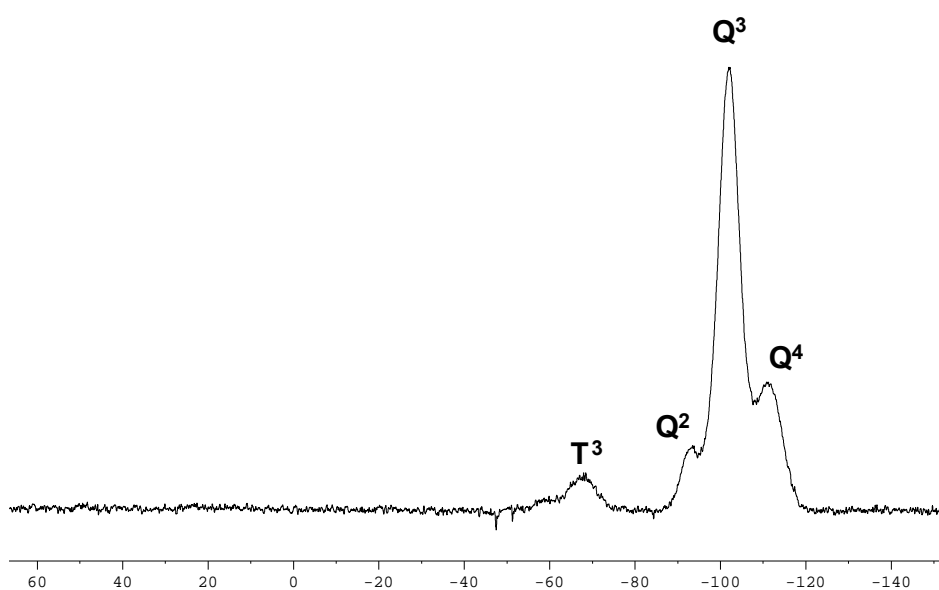


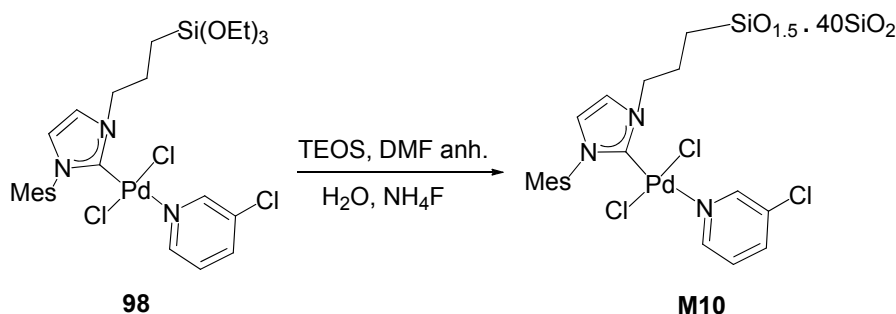
Figura 40. Espectre ²⁹Si-RMN CP-MAS de **M9**

La relació molar de Pd:N pels complexos **96** i **97** és de 1:2 segons l'estructura d'aquests, però pel cas dels materials derivats d'ells, **M8** i **M9** és de 1:6 i 1:5.2 respectivament, evidenciant que ha tingut lloc una descomplexació parcial del metall durant la formació dels materials pel procés sol-gel (Taula 29).

	% N	% Pd	mmol N /g	mmol Pd /g	Pd:N
M8	2.00	2.50	1.429	0.235	1:6
M9	1.88	2.77	1.343	0.260	1:5.2

Taula 29. Relació Pd:N als materials **M8** i **M9**

Per altra banda, a partir del complex **98** es va preparar el corresponent material híbrid **M10** per cogelificació amb 40 equivalents de TEOS en DMF anhidre com a dissolvent, utilitzant la quantitat estequiomètrica d'aigua i una solució 1M de fluorur d'amoni (1% molar) com a catalitzador pel procés sol-gel (Esquema 83). Després de 3 dies d'envelliment i el posterior tractament del gel, es va obtenir el material **M10** com un sòlid groc pàl·lid.



Esquema 83. Preparació del material híbrid **M10** derivat del complex de Pd **98**

La superfície específica determinada pel mètode BET va ser de 730 m²/g, molt elevada i del mateix ordre que l'obtinguda pel material **M9**. El diàmetre de porus va ser de 65-75 Å (Taula 30). A la taula 30 també es mostra la quantitat de pal·ladi present al material, determinat mitjançant l'anàlisi elemental per ICP.

% Pd	mmol Pd /g	BET			
		S _{BET} (m ² /g)	Diàmetre de porus (Å)	Volum de porus (cm ³ /g)	
M10	2.48	0.233	730	65 ^a -75 ^b	1.09 ^b -1.23 ^a

^a valor corresponent a la desorció

^b valor corresponent a l'adsorció

% Pd teòric per **M10**: 3.58.

Taula 30. Caracterització del material **M10** per AE i BET

La RMN de ^{29}Si en estat sòlid permet demostrar la presència de la part orgànica dins la matriu inorgànica de sílice. Novament, s'obtingueren dos tipus de senyals, els senyals Q^2 , Q^3 i Q^4 , provinents del TEOS i el senyal T^3 , provinent del monòmer, que demostra que l'enllaç Si-C s'ha mantingut intacte durant la síntesi del material i, per tant, confirma la unió covalent entre el complex de pal·ladi i la matriu inorgànica (Taula 31).

^{29}Si RMN CP-MAS	
M10	-67.0 (T^3), -92.0 (Q^2), -101.8 (Q^3), -111.5 (Q^4).

Taula 31. Caracterització del material **M10** per ^{29}Si -RMN en estat sòlid

La relació molar de Pd:N pel complex **98** és de 1:3 segons la seva estructura química, però pel cas del material **M10** derivat és de 1:6, evidenciant que ha tingut lloc una descomplexació parcial durant la formació del material pel procés sol-gel (Taula 32).

	% N	% Pd	mmol N /g	mmol Pd /g	Pd:N
M10	1.97	2.48	1.407	0.233	1:6

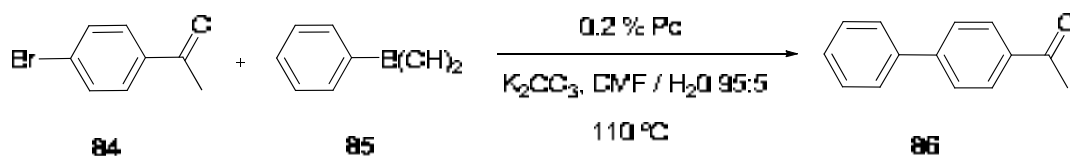
Taula 32. Relació Pd:N al material **M10**

3.3.2. Assaig dels materials **M8**, **M9** i **M10** com a catalitzadors reciclables en la reacció de Suzuki, Heck i Sonogashira

S'ha estudiat l'activitat d'aquests catalitzadors, **M8-M10** en reaccions de Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck i Sonogashira.

3.3.2.1. Reaccions de Suzuki-Miyaura amb els materials **M8**, **M9** i **M10**

Pel que fa als acoblaments creuats de Suzuki es va assajar, en primer lloc, la reacció de l'àcid fenilborònic, **85**, amb la 4-bromoacetofenona, **84** sota les condicions descrites anteriorment, que impliquen DMF- H_2O en relació 95:5, carbonat potàssic com a base, a una temperatura de 110 °C (Esquema 84). Els resultats es resumeixen a la taula 33.



Esquema 84. Reacció d'acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **85**, i 4-bromoacetofenona, **84**, catalitzada pels materials **M8**, **M9** i **M10**

Cicle	M8		M9		M10	
	t (h)	% ^a	t (h)	% ^a	t (h)	% ^a
1	0.5	100	0.5	100	0.5	96
2	1	93	0.5	96	1	94
3	1	87	1	98	3	77
4	1	89	2.5	78	7	79
5	1	81	2	100	7	86

^a rendiment aïllat

Les conversions foren quantitatives o bé gairebé quantitatives pels materials **M8** i **M9**.

Pel material **M10** les conversions foren quantitatives pel primer i segon cicle, i de l'ordre del 90 % a partir del tercer cicle.

Les catàlisis es duen a terme en un tub tancat de centrífuga de 10 mL proveït d'agitació magnètica.

Taula 33. Resultats i reciclabilitat dels catalitzadors de Pd suportats **M8**, **M9** i **M10** per la reacció entre l'àcid fenilborònic, **85** i *p*-bromoacetofenona, **84**

Pels tres materials catalítics es va aconseguir reutilitzar 5 vegades el catalitzador obtenint rendiments aïllats elevats. Els millors resultats, però, es varen obtenir pels materials **M8** i **M9** en que pràcticament no s'observava pèrdua de l'activitat al llarg dels cicles. El material **M10** tot i presentar una elevada activitat pel primer i segon cicle, aquesta disminuïa a partir del tercer cicle, es requerien temps de reacció més elevats, però no s'assolia la conversió completa. La reacció era completament neta i no s'observava el producte resultant de l'homoacoblament de l'àcid fenilborònic.

Els materials **M9** i **M10** són sòlids inicialment de color groc clar, i el material **M8** és de color marró vermellós, però després del primer cicle es recuperaven en forma de sòlids de color negre, fet que feia pensar en la formació de nanopartícules de Pd. Els materials **M8**, **M9** i **M10** es van observar per microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució (HR-TEM) després del cinquè cicle de catàlisi i es va confirmar la formació de nanopartícules de Pd(0) que no eren presents al material abans del seu ús en catàlisi. Com a exemple, a la figura 41 es mostren diferents micrografies del material **M8**, la corresponent difracció d'electrons (espaiats reticulars, d_{hkl} , trobats =

0.225, 0.193, 0.137 i 0.117 nm) que mostra el patró característic del Pd(0) amb una estructura cúbica centrada a les cares i l'histograma de distribució de mida de les nanopartícules formades.

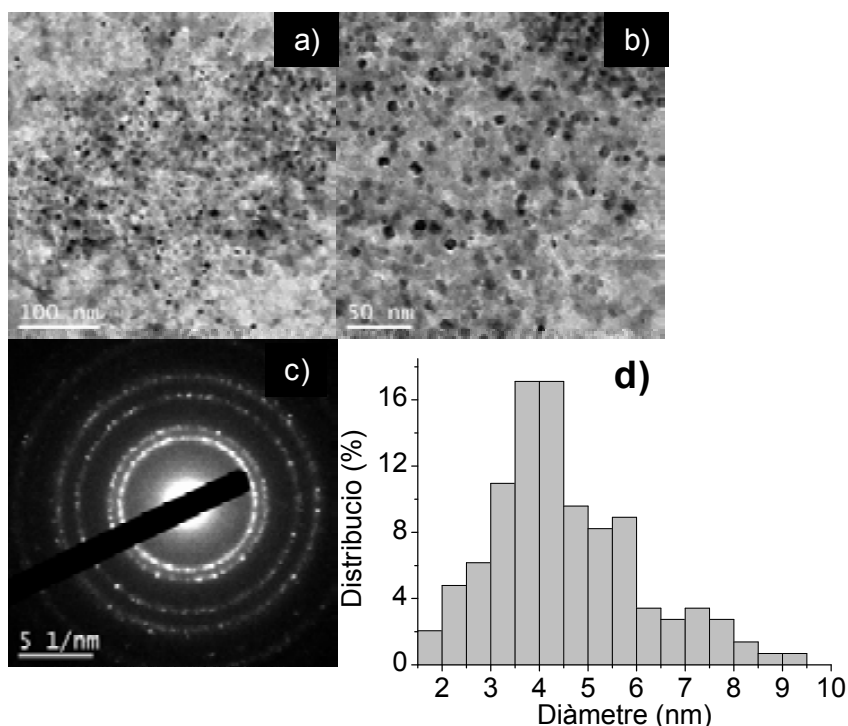


Figura 41. a) i b) Micrografies on es veuen les nanopartícules formades pel material **M8** després de 5 cicles. c) Difracció d'electrons pel material **M8** després de 5 cicles d) Distribució de diàmetres de les nanopartícules (diàmetre mitjà: 4.5 ± 1.5 nm)

A la taula 34 es recullen els diàmetres de les nanopartícules formades pels tres materials assajats. Així doncs, els sòlids negres recuperats després del cinquè cicle presenten nanopartícules d'un diàmetre mitjà de 4.5 nm pels materials **M8** i **M9** i de 2.3 nm pel material **M10**.

Nanopartícules de Pd(0) formades a partir de:	Diàmetre (nm)*
M8	4.5 ± 1.5
M9	4.5 ± 1.5
M10	2.3 ± 0.6

*Mida mitja de partícula determinat per TEM (diàmetre \pm desviació estàndar); 131 partícules comptades per **M8**, 146 per **M9** i 158 per **M10**.

Taula 34. Diàmetre de les nanopartícules formades en els materials **M8**, **M9** i **M10** a la reacció de Suzuki amb *p*-bromoacetofenona

En el nostre cas, creiem que tant la matriu inorgànica com el lligand orgànic que conté el material híbrid poden contribuir a l'estabilització de les nanopartícules formades durant la catàlisi.

Per altra banda, s'ha determinat el contingut de Pd al producte final del tercer cicle pels tres materials assajats i els valors trobats mostren que el *leaching* del metall és baix, entre el 0.4 i l'1.2 % (Taula 35).

	M8	M9	M10
	Producte 86	Producte 86	Producte 86
ppm Pd	7.3	4.9	31.4
% leaching	0.6	0.4	1.2

Taula 35. *Leaching* dels materials **M8**, **M9** i **M10** en el producte **86** obtingut en el tercer cicle

Les reaccions d'acoblament en presència d'un catalitzador de Pd suportat poden ser complexes ja que poden funcionar a través de múltiples mecanismes que impliquen Pd col·loïdal en el suport o en solució, i també espècies moleculars de Pd(0) i/o espècies de Pd(II) en el suport o en solució. Molts autors mantenen la teoria que el pal·ladi que s'allibera durant la reacció és el que actua realment com a catalitzador en sistemes de pal·ladi immobilitzats i que, un cop acabada la reacció, el pal·ladi es redeposita novament sobre el suport sòlid (*procés de dissolució i redeposició del pal·ladi*).¹⁶⁸

Per veure si la catàlisi tenia lloc en fase homogènia o en fase heterogènia, es va realitzar un *hot test* per la reacció entre la 4-bromoacetofenona i l'àcid fenilborònic en les mateixes condicions ja assajades (DMF-H₂O 95:5, K₂CO₃, 110 °C). Consisteix en filtrar la mescla de reacció en calent quan aquesta es troba a menys del 50% de conversió, separant així el catalitzador suportat, i a continuació deixar evolucionar la reacció per observar si progressa en la mateixa mesura que en presència del catalitzador o més lentament o gens.

Els catalitzadors **M8**, **M9** i **M10** es van filtrar de la mescla de reacció en calent al cap de 2, 5 i 2 minuts respectivament, quan la reacció estava entre el 20 i el 50 % de conversió (determinada per CG) (Taula 36). Al filtrat s'hi va afegir la base una altra vegada i es va fer reaccionar a la mateixa temperatura, arribant a una conversió completa (per CG) al cap de 30 minuts pels materials **M8** i **M9** i a un 96% per **M10**. Si

¹⁶⁸ .- Djakovitch, L.; Köhler, K.; De Vries, J. G. *Nanoparticles and Catalysis*; Astruc, D. Ed.; Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, cap. 10, pàg, 303-348.

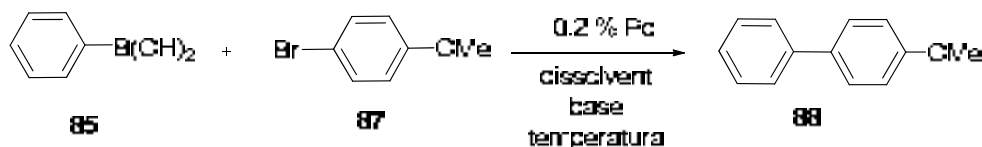
ho comparem amb els resultats obtinguts prèviament pel primer cicle en presència del catalitzador (Taula 33) observem que la reacció necessita el mateix temps per arribar a la mateixa conversió. Això ens demostra que la reacció té lloc en fase homogènia. Per tant, els fets observats suportarien la teoria sobre el procés de dissolució i redeposició del pal·ladi en el suport sòlid un cop acabat el procés catalític.

	M8		M9		M10	
	t (min)	Conv. (%)*	t (min)	Conv. (%)*	t (min)	Conv. (%)*
Filtració en calent	2	32	5	53	2	22
Evolució de la reacció sense catalitzador	30	99	30	100	30	96
					60	100

*conversió determinada per CG emprant undecà com a patró

Taula 36. Hot test realitzat en la reacció de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **85**, i 4-bromoacetofenona, **84**, catalitzada pels materials **M8**, **M9** i **M10**

A continuació, es van testar els catalitzadors **M8**, **M9** i **M10** en la reacció de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **85**, i *p*-bromoanisole, **87** (Esquema 85).



Esquema 85. Acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **85**, i 4-bromoanisole, **87**, amb els materials **M8**, **M9** o **M10**

En primer lloc, es va assajar la reacció amb els catalitzadors **M8** i **M9** en les condicions **A**: DMF-H₂O 95:5, K₂CO₃, 110 °C, desgasat, amb agitació magnètica convencional. Però sota aquestes condicions el reciclatge de la reacció no era bo, ja que s'obtenien rendiments baixos pel segon cicle (Taula 37). Cal destacar que pel primer cicle, tot i deixar la reacció 21.5 hores (rendiment del 80 % per **M8** i del 100 % per **M9**, per CG), als 30 minuts el rendiment ja era elevat (67 % per **M8** i 90 % per **M9**, per CG). La reacció evolucionava ràpidament al principi i després molt lentament.

Donat que es formava una gran quantitat de sòlid durant la reacció, que impossibilitava una bona agitació, es va decidir assajar la reacció sota les mateixes condicions, però fent servir agitació orbital en lloc de l'agitació magnètica convencional (condicions **A'**) per tots tres materials **M8**, **M9** i **M10**. Amb aquesta variació en les

condicions es va millorar el rendiment del segon cicle, però pel tercer cicle l'activitat del catalitzador va disminuir pels tres sistemes catalítics, obtenint rendiments baixos (Taula 37). Per aquest motiu, es va decidir canviar les condicions experimentals.

Cicle	Cond. A		Cond. A		Cond. A'		Cond. A'		Cond. A'	
	M8	M8	M9	M9	M8	M8	M9	M9	M10	M10
	t (h)	%* 88	t (h)	%* 88	t (h)	%* 88	t (h)	%* 88	t (h)	%* 88
1	21.5	81	21.5	79	21.5	74	21.5	82	21.5	90
2	24	26	24	44	24	54	24	93	24	84
3					24	39	24	28	24	26

*rendiment aïllat

Condicions A: 0.2 % molar Pd, [ArX] = 0.5 M, 1.5 equiv. PhB(OH)₂, 2 equiv. K₂CO₃, DMF-H₂O 95:5, 110 °C, desgasat, agitació convencional (la reacció es du a terme en un tub tancat de centrífuga de 10 mL).

Condicions A': 0.2 % molar Pd, [ArX] = 0.5 M, 1.5 equiv. PhB(OH)₂, 2 equiv. K₂CO₃, DMF-H₂O 95:5, 110 °C, desgasat, agitació orbital (la reacció es du a terme en un tub tancat de multireactor de 60 mL).

Taula 37. Resultats obtinguts dels catalitzadors de Pd suportats **M8-M10** per la reacció entre l'àcid fenilborònic, **85** i *p*-bromoanisole, **87**, sota les condicions **A** i **A'**

Els tres materials assajats després del primer cicle es recuperaven en forma de sòlids de color negre, fet que feia pensar altre cop en la formació de nanopartícules. Els materials **M8**, **M9** i **M10** es van observar per microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució (HR-TEM) després del tercer cicle catalític en les condicions **A'** i es va confirmar la formació *in situ* de nanopartícules de Pd(0). Com a exemple, a la figura 42 es mostren diferents micrografies pel material **M10**, la corresponent difracció d'electrons que exhibeix el patró característic del Pd(0) amb una estructura cúbica centrada a les cares (espaiats reticulars, d_{hkl} , trobats = 0.229, 0.196, 0.139 i 0.119 nm), i l'histograma de distribució de mida de les nanopartícules formades.

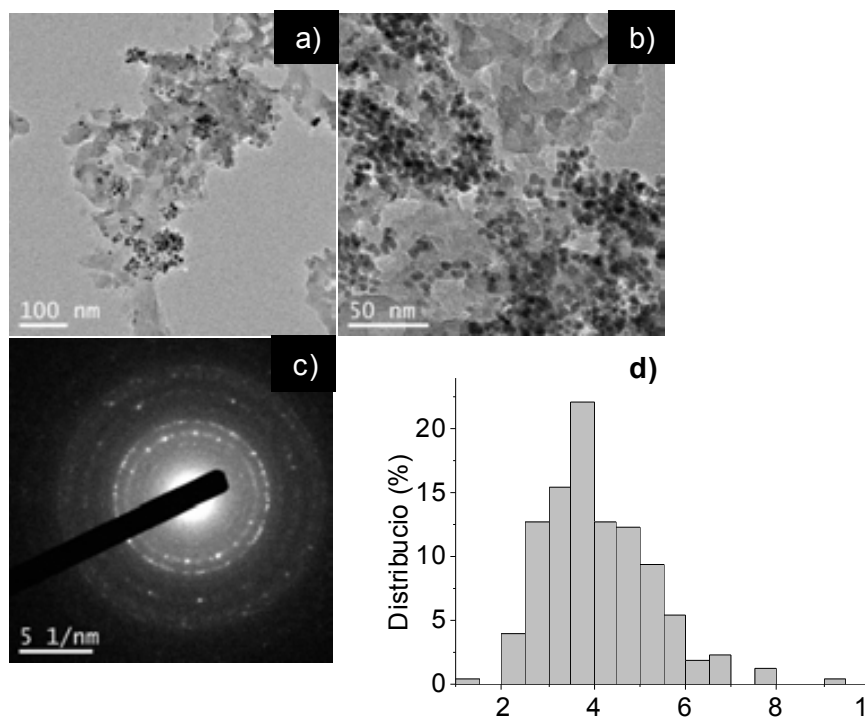


Figura 42. a) i b) Micrografies on es veuen les nanopartícules formades pel material **M10** després de 3 cicles sota les condicions A'. c) Difracció d'electrons pel material **M10** després del tercer cicle sota les condicions A'. d) Distribució de diàmetres de les nanopartícules (diàmetre mitjà: 4.1 ± 1.2 nm; 222 partícules comptades)

A la taula 38 es mostren els diàmetres de les nanopartícules formades pels tres materials assajats.

Nanopartícules de Pd(0) formades a partir de:	Diàmetre (nm)*
M8	4.8 ± 1.4
M9	3.2 ± 0.9
M10	4.1 ± 1.2

*Mida mitjana de partícula determinat per TEM (diàmetre \pm desviació estàndar). 165 partícules comptades per **M8**, 141 per **M9** i 222 per **M10**.

Taula 38. Diàmetre de les nanopartícules formades en els materials **M8**, **M9** i **M10** a la reacció de Suzuki amb 4-bromoanisole

A la taula 39 es recull els resultats per a la mateixa reacció sota les condicions experimentals B (*t*-BuOK, *i*-PrOH, 90°C, desgasat, agitació magnètica) per als tres catalitzadors immobilitzats.

Cicle	Condicions B		Condicions B		Condicions B	
	M8		M9		M10	
	t (h)	%* 88	t (h)	%* 88	t (h)	%* 88
1	2	69	2	74	2	75
2	5	63	5	65	5	65
3	5	70	5	68	5	72
4	5	64	5	67	5	60
5	24	67	24	65	5	67

*rendiment aïllat

Condicions B: 0.2 % molar Pd, [ArX] = 1 M, 1.2 equiv. PhB(OH)₂, 1.3 equiv. *t*-BuOK, *i*PrOH, 90 °C, desgasat, agitació magnètica convencional (La reacció es du a terme en un tub tancat de centrífuga de 10 mL).

Per tots tres materials, les conversions no són completes i la reacció s'atura quan s'observa que no evoluciona més o que l'evolució és molt lenta.

Taula 39. Resultats i reciclatge dels catalitzadors de Pd suportats **M8-M10** per la reacció entre l'àcid fenilborònic, **85** i la *p*-bromoanisole, **87**, sota les condicions **B**

Mitjançant l'ús d'isopropanol com a dissolvent i *t*-BuOK com a base, a una temperatura de 90°C, es van obtenir rendiments moderats pels tres sistemes catalítics, però es va poder millorar el reciclatge, realitzant fins a cinc cicles consecutius sense una gran pèrdua de l'activitat catalítica. Els millors resultats es van obtenir pel material **M10** donat que pel cinquè cicle no es necessita prolongar el temps de reacció per arribar a rendiments comparables amb els del cicle anterior.

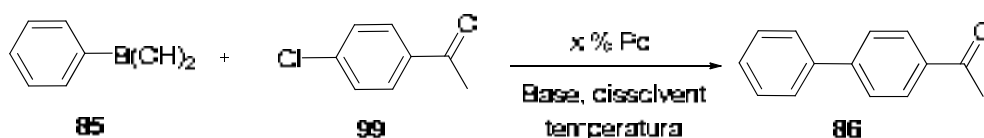
S'ha determinat el contingut de Pd al producte final aïllat del tercer cicle pels tres materials assajats i els valors trobats mostren que el *leaching* de metall és baix, entre el 0.3 i l'1.0 % (Taula 40).

	M8	M9	M10
	Producte 88	Producte 88	Producte 88
ppm Pd	9.0	15.1	7.5
% leaching	0.5	1.0	0.3

Taula 40. *Leaching* dels materials **M8**, **M9** i **M10** en el producte **88** obtingut en el tercer cicle

Després de la bona reciclabilitat obtinguda per aquest bromur d'aril desactivat, ens plantejarem estudiar la capacitat catalítica dels nostres complexos de Pd suportats amb clorurs d'aril. Com ja hem dit abans, els clorurs d'aril són substrats molt més difícils per a aquest tipus de reaccions d'acoblament, però, per altra banda, són més barats que els corresponents iodurs o bromurs i, per aquest motiu el seu ús és un dels

principals reptes en reaccions catalitzades per pal·ladi. Així, es va assajar l'acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **85**, i *p*-cloroacetofenona, **99**, per donar el biaril **86** (Esquema 86).



Esquema 86. Acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **85**, i *p*-cloroacetofenona, **99**

En primer lloc, es va realitzar la reacció en DMF-H₂O 95:5, amb K₂CO₃ a 110°C, amb el dissolvent desgasat, i s'obtingueren rendiments moderats pel primer cicle a les 24 h, 42 % (rdt aïllat) per **M8** i 66 % (rdt per ¹H-RMN) per **M9**. Però l'activitat del catalitzador va disminuir dràsticament en el segon cicle (<10 % rdt per CG en els dos casos). Llavors, es va decidir provar diferents condicions experimentals pel material **M9**, variant el dissolvent i la base emprada, la quantitat de pal·ladi i la concentració dels reactius. Els resultats obtinguts, després de 24 hores de reacció, es recullen a la taula 41.

Exp.	Dissolvent	Base	T	x	[Ar-Cl] (M)	Rdt. CG*
1	DMF / H ₂ O 95:5	K ₂ CO ₃ (2 equiv.)	110	0.2	0.5	69
2	DMF / H ₂ O 95:5	K ₂ CO ₃ (2 equiv.)	110	1	0.5	81
3	DMF / H ₂ O 95:5	K ₂ CO ₃ (2 equiv.)	110	0.2	1	63
4	<i>i</i> -PrOH	<i>t</i> -BuOK (1.3 equiv.)	110	0.2	1	48
5	<i>i</i> -PrOH	<i>t</i> -BuOK (1.3 equiv.)	110	1	1	63
6	<i>i</i> -PrOH	<i>t</i> -BuOK (1.3 equiv.)	110	0.2	0.5	44
7	THF / H ₂ O 80:20	K ₂ CO ₃ (2 equiv.)	110	0.2	1	95

T: temperatura (°C); x es el % molar de Pd emprat.

* rendiment determinat per CG, emprant undecà com a patró, al cap de 24 h de reacció.

Les reaccions es duen a terme en un multireactor amb tubs tancats de 45 mL, emprant dissolvents desgasats, atmosfera inert i agitació magnètica convencional.

Taula 41. *Screening* de condicions en la reacció de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **85**, i *p*-cloroacetofenona, **99** catalitzada pel material **M9**

Els millors resultats es varen obtenir utilitzant K₂CO₃ com a base, THF/H₂O 80:20 com a dissolvent a 110°C, 0.2 % de Pd, sistema i dissolvent desgasats (experiment 7, Taula 41). Sota aquestes condicions es va arribar a un rendiment (per CG) del 95 %. També es va obtenir un rendiment elevat (81% per CG) emprant K₂CO₃,

DMF/H₂O 95:5 a 110°C, 1% de Pd, sistema i dissolvent desgasats (experiment 2, Taula 41). Cal destacar que, sota aquestes dues condicions experimentals, a les 5 hores ja queda molt poc producte de partida i l'augment del temps de reacció de 5 a 24 h no millora gaire els resultats.

El canvi de color dels catalitzadors, a gris i/o negre, tenia lloc en totes les condicions assajades, cosa que ens fa pensar que sempre es formen nanopartícules metàl·liques. Per altra banda, la reacció era neta i no es formava el producte derivat de l'homoacoblament de l'àcid fenilborònic ni altres subproductes.

També es van assajar diferents condicions experimentals pel mateix acoblament de Suzuki amb el complex **M10**. Els resultats obtinguts, a les 24 h de reacció, es mostren a la taula 42:

Exp.	Dissolvent	Base	T	x	[Ar-Cl] (M)	Rdt. CG*
1	DMF / H ₂ O 95:5	K ₂ CO ₃ (2 equiv.)	110	0.2	0.5	66
2	DMF / H ₂ O 95:5	K ₂ CO ₃ (2 equiv.)	110	1	0.5	73
3	DMF / H ₂ O 95:5	K ₂ CO ₃ (2 equiv.)	110	0.2	1	70
4	DMF / H ₂ O 95:5	K ₂ CO ₃ (2 equiv.)	130	0.2	0.5	68
5	<i>i</i> -PrOH	<i>t</i> -BuOK (1.3 equiv.)	110	0.2	1	75
6	<i>i</i> -PrOH	<i>t</i> -BuOK (1.3 equiv.)	110	1	1	83
7	THF / H ₂ O 80:20	K ₂ CO ₃ (2 equiv.)	110	0.2	1	44
8	toluè / H ₂ O 80:20	K ₂ CO ₃ (2 equiv.)	130	0.2	1	13
9	H ₂ O	KOH (2 equiv.)	110	0.2	0.5	28
10	dioxà	Cs ₂ CO ₃ (2 equiv.)	110	0.2	0.5	64
11	dioxà	KOH (2 equiv.)	110	0.2	0.5	74
12	EtOH	<i>t</i> -BuOK (1.3 equiv.)	110	0.2	0.5	88

T: temperatura (°C); x es el % molar de Pd.

*rendiment determinat per CG, emprant undecà com a patró, a les 24 h de reacció.

Les reaccions es duen a terme en un multireactor amb tubs tancats de 45 mL, emprant dissolvents desgasats, atmosfera inert i agitació magnètica convencional.

Taula 42. *Screening* de condicions en la reacció de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **85**, i *p*-cloroacetofenona, **99**, catalitzada pel material **M10**

En general, es van obtenir bons rendiments (per CG), excepte amb l'ús d'aigua, toluè:H₂O 80:20 i THF:H₂O 80:20 com a dissolvents (exp. 7, 8 i 9, taula 42). Contràriament al resultat obtingut pel catalitzador **M9**, en que la barreja de THF:H₂O 80:20 donava un 95% de rendiment (per CG), aquesta mateixa barreja amb el material **M10** va donar un rendiment molt més baix (44% per CG).

Per altra banda, utilitzant K₂CO₃ com a base, DMF/H₂O 95:5 com a dissolvent a 110°C, amb el sistema desgasat, s'obtingué un rendiment (per CG) del 66 % (experiment 1, Taula 42). El fet d'augmentar la quantitat de pal·ladi emprat fins a un 1% molar (experiment 2) va fer augmentar lleugerament el rendiment (73% per CG). Amb l'augment de la concentració de *p*-cloroacetofenona fins a 1M es va millorar lleugerament el rendiment (70% per CG) (compareu experiments 1 i 3), mentre que un increment de la temperatura fins a 130°C sota les mateixes condicions no va millorar significativament el resultat obtingut prèviament a 110°C (compareu experiments 1 i 4).

Els millors resultats es van obtenir emprant un 1 % molar de Pd, *t*-BuOK com a base, *i*-PrOH com a dissolvent a 110°C (83% rdt. per CG, experiment 6) i amb 0.2 % molar Pd, *t*-BuOK, EtOH a 110°C (88% rdt. CG, experiment 12), essent millor l'ús de les darreres condicions, ja que la quantitat de pal·ladi requerida és menor.

Novament, sota totes les condicions assajades pel material **M10** es va observar el canvi de color del material inicial a gris o negre, fet que fa pensar en la formació *in situ* de nanopartícules de pal·ladi.

Un cop optimitzades les condicions experimentals, es va estudiar la reciclabilitat dels catalitzadors de Pd suportats amb clorurs d'aril. Per tant, pels catalitzadors **M8** i **M9** s'assajarà el reciclatge emprant K₂CO₃, THF/H₂O 80:20, a 110°C. En canvi, pel material **M10** el reciclatge s'estudiarà emprant EtOH com a dissolvent i *t*-BuOK com a base, a 110°C.

En primer lloc, es va dur a terme la reacció amb el material **M8**, però va donar un rendiment molt baix (26% per ¹H-RMN a les 24 h) pel primer cicle i, per tant no es va assajar un segon cicle.

La reacció d'acoblament amb el material **M9** sota les condicions **A** (0.2 % molar Pd, [ArCl] = 1 M, K₂CO₃, THF-H₂O 80:20, 110 °C) va donar un excel·lent rendiment aïllat pel primer cicle (92%), però l'activitat del catalitzador va disminuir dramàticament en el segon cicle, obtenint un rendiment inferior al 10% (Taula 43). Per aquest motiu, es van assajar altres condicions experimentals, amb l'objectiu de millorar la reutilització del material. Sota les condicions **B** (0.2 % molar Pd, [ArCl] = 0.5 M, *t*-BuOK, EtOH, 110

°C) es va obtenir una activitat lleugerament més baixa pel primer cicle (77% rdt. aïllat), però es va poder reutilitzar el material fins a 3 cicles, tot i que amb una important pèrdua de la seva activitat catalítica (Taula 43).

Per últim, pel material **M10**, sota les condicions **B**, es va poder reutilitzar el catalitzador fins a 3 cicles amb rendiments moderats (Taula 43).

Cicle	Condicions A , M9		Condicions B , M9		Condicions B , M10	
	t (h)	Rdt.* (%)	t (h)	Rdt.* (%)	t (h)	Rdt.* (%)
1	24	92	24	77	24	79
2	72	<10	48	53	72	41
3			48	29	72	35

*rendiment aïllat pel primer cicle i calculat per ¹H-RMN pel segon i tercer cicle.

Condicions A: 0.2 % molar Pd, [ArCl] = 1 M, 1.5 equiv. PhB(OH)₂, 2 equiv. K₂CO₃, THF-H₂O 80:20, 110 °C.

Condicions B: 0.2 % molar Pd, [ArCl] = 0.5 M, 1.5 equiv. PhB(OH)₂, 1.3 equiv. *t*-BuOK, EtOH, 110 °C. Sota aquestes condicions, per tots dos materials no s'assolia la conversió completa.

Les reaccions es duen a terme en un tub tancat de multireactor de 45 mL, emprant dissolvents desgasats, atmosfera inert i agitació magnètica convencional.

Taula 43. Resultats i reciclatge en l'acoblament de Suzuki entre l'àcid fenilborònic, **85**, i *p*-cloroacetofenona, **99** catalitzada pels materials **M9** i **M10**

S'ha determinat el contingut de Pd al producte final aïllat del primer cicle a la reacció assajada amb el material **M9** sota les condicions **A** i **B** i els valors trobats mostren que el *leaching* del metall és baix (Taula 44).

	Condicions A , M9	Condicions B , M9
	Producte 86	Producte 86
ppm Pd	33.4	5.6
% leaching	2.8	0.4

Taula 44. *Leaching* pel material **M9** en el producte **86** obtingut en el primer cicle sota les condicions **A** i **B**

Els materials **M9** i **M10** es van observar per microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució (HR-TEM) després del segon (condicions **A**) i tercer cicle de catàlisi (condicions **B**) respectivament i, es va confirmar la formació *in situ* de nanopartícules de Pd(0). A la figura 43 es mostren diferents micrografies pel material **M9**, la corresponent difracció d'electrons que mostra el patró característic del Pd(0) amb una estructura cúbica centrada a les cares (espaiats reticulars, d_{hkl} , trobats = 0.229, 0.198, 0.139 i 0.118 nm), i l'histograma de distribució de mida de les nanopartícules formades.

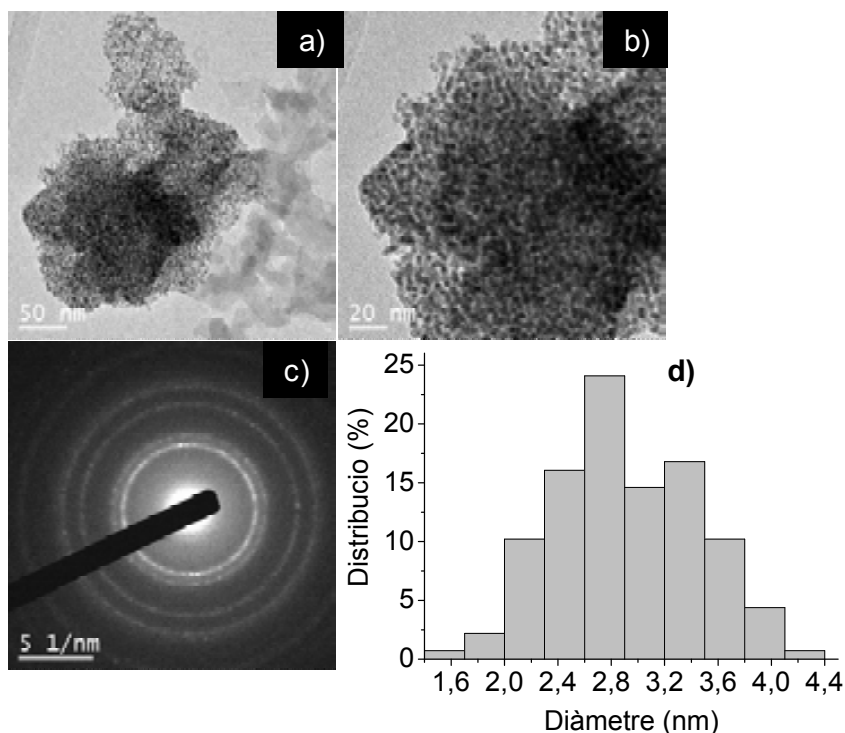


Figura 43. a) i b) Micrografies on es veuen les nanopartícules formades pel material **M9** després de 2 cicles sota les condicions A. c) Difracció d'electrons pel material **M9**. d) Distribució de diàmetres de les nanopartícules (diàmetre mitjà: 2.9 ± 0.5 nm; 137 partícules comptades)

A la taula 45 es mostren els diàmetres de les nanopartícules formades pel material **M9** i **M10**.

Nanopartícules de Pd(0) formades a partir de:	Diàmetre (nm)*
M9	2.9 ± 0.5
M10	3.8 ± 0.8

*Mida mitja de partícula determinat per TEM (diàmetre \pm desviació estàndar). 137 partícules comptades per **M9** i 92 per **M10**.

Taula 45. Diàmetre de les nanopartícules formades en els materials **M9** i **M10** a la reacció de Suzuki amb *p*-cloroacetofenona

En resum, els nostres catalitzadors de Pd suportats **M9** i **M10** han resultat ser actius en reaccions de Suzuki amb clorurs d'aril i s'aconsegueix reciclar-los fins a 3 cicles, però amb rendiments baixos a partir del segon cicle.

Dels resultats obtinguts en l'assaig de la reacció de Suzuki-Miyaura es conclou que, els materials híbrids derivats de complexos monocarbènics Pd-NHC **M8**, **M9** i **M10**, donen millors resultats que l'ús d'una mescla de Pd(OAc)₂ i els materials híbrids derivats de sals d'imidazoli i dihidroimidazoli **M2**, **M3** i **M5** i també que les nanopartícules de Pd(0) suportades sobre el material híbrid **M7** derivat d'una sal d'imidazoli.

Per altra banda, en aquest punt, cal establir una comparació entre el complex homogeni PEPPSI (IMes)PdCl₂(piridina) descrit a la literatura¹⁶⁹ i la nostra versió heterogènia **M10**. El catalitzador homogeni catalitza, donant un 74 % (rdt per CG), la reacció de Suzuki amb un clorur desactivat, *p*-cloroanisole, en dioxà amb Cs₂CO₃ a 80°C emprant un 2% de catalitzador. El material **M10** ha mostrat una excel·lent activitat pel primer cicle (88 % rdt. CG) en EtOH amb 0.2 % molar Pd, *t*-BuOK a 110 °C) i s'ha pogut reciclar en la reacció amb *p*-cloroacetofenona fins a tres cicles però, amb una important pèrdua de l'activitat catalítica.

La preparació de materials híbrids derivats de complexos monocarbènics Pd-NHC amb lligands més voluminosos, tals com IPr o IPent, podria donar lloc a catalitzadors suportats més actius, atès que el complex homogeni Pd-PEPPSI-IPr presenta una millor activitat catalítica respecte Pd-PEPPSI-IMes. A més, recentment s'ha descrit per la versió homogènia una major activitat pel complex, Pd-PEPPSI-IPent^{169d} en comparació amb l'activitat que presenta el complex Pd-PEPPSI-IPr en la reacció de Suzuki-Miyaura amb bromurs i clorurs d'aril estèricament impeditos i àcids arilborònics, per formar biarils tetra-*orto*-substituïts.

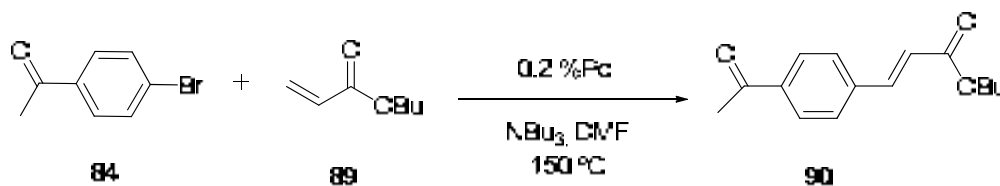
Si comparem els resultats obtinguts per **M8**, **M9** i **M10** amb els catalitzadors Pd-NHC suportats derivats de sílice descrits a la bibliografia, en primer lloc, cal destacar que la majoria de catalitzadors suportats descrits s'han preparat per ancoratge a gel de sílice o síliques mesoestructurades preformades i no mitjançant el procés sol-gel, com és el cas dels nostres catalitzadors Pd-NHC. Els catalitzadors descrits a la literatura permeten un fàcil reciclatge amb iodurs d'aril com a substrats de partida i, a vegades amb bromurs d'aril. Però el reciclatge, amb clorurs d'arils és encara un repte avui en dia. En alguns casos es troba bona activitat amb clorurs d'aril, però no es parla de reciclatge. Els nostres catalitzadors **M8**, **M9** i **M10** han mostrat una elevada activitat i reciclabilitat per bromurs d'aril activats i desactivats i, una gran activitat en la reacció amb un clorur d'aril activat, *p*-cloroacetofenona sota diferents condicions de reacció. En aquest cas, s'ha pogut reciclar fins a tres cicles però amb una important pèrdua de

¹⁶⁹ .- a) O'Brien, C.J.; Kantchev, E.A.B.; Valente, C.; Hadei, N.; Chass, G.A.; Lough, A.; Hopkinson, A.C.; Organ, M.G. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4743. b) Organ, M.G.; Avola, S.; Dubovyk, I.; Hadei, N.; Kantchev, E.A.B.; O'Brien, C.J.; Valente, C. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4749. c) TOTAL SYNTHESIS, LTD. "Transition Metal Complexes of *N*-Heterocyclic Carbenes, Method of Preparation and Use in Transition Metal Catalyzed Organic Transformations". Organ, M.G.; O'Brien, C.; Kantchev, E.A.B. Canada, CA Patent 02 556 850. 2006-08-23. d) Organ, M.G.; Çalimsiz, S.; Sayah, M.; Hoy, K.H.; Lough, A.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2383.

l'activitat catalítica. Els resultats, però, són millors a la majoria de sistemes descrits a la literatura.

3.3.2.2. Reacció de Mizoroki-Heck amb els materials **M8**, **M9** i **M10**

Un altre tipus de reacció que s'ha assajat és la reacció de Mizoroki-Heck entre la 4-bromoacetofenona, **84**, i l'acrilat d' *n*-butil, **89**, per donar 4-acetil-*trans*-cinamat d' *n*-butil, **90** (Esquema 87).



Esquema 87. Reacció de Mizoroki-Heck

La reacció es va dur a terme amb tributilamina com a base, DMF com a dissolvent i a 150°C, condicions que ja havien estat assajades en el grup per aquest tipus de reaccions amb altres sistemes catalítics (Taula 46).

Cicle	M8		M9		M10	
	t (h)	Rdt. ^a (%)	t (h)	Rdt. ^b (%)	t (h)	Rdt. ^b (%)
1	48	70	3	98	3	98
2	24	94	2	99	2	99
3	5	96 ^b	3	98	3	99
4	5	86	3	96	3	98 ^a
5	7	98	3	97	3	95 ^a

^a rendiment calculat per ¹H-RMN, A l'espectre no s'observa la formació de subproductes, únicament s'observen els senyals corresponents al producte final i a producte de partida, en els casos en que la conversió no ha estat quantitativa.

^b rendiment aïllat

Les reaccions es duen a terme en un tub tancat de centrífuga de 10 mL, sota agitació magnètica convencional.

Taula 46. Resultats de la reacció de Heck entre la 4-bromoacetofenona i l'acrilat de *n*-butil amb els catalitzadors **M8**, **M9** i **M10**

Sota aquestes condicions s'obtingueren excel·lents resultats, els rendiments foren quantitius per **M9** i **M10**, sense pèrdua de l'activitat catalítica durant 5 cicles. El material **M8**, contràriament al que esperaríem, esdevingué més actiu al llarg dels successius cicles, així que pensem que l'espècie catalítica responsable de la reacció en el primer cicle evoluciona cap a una altra espècie diferent amb una major activitat catalítica, ja que els temps de reacció són menors al llarg dels cicles per arribar a

conversió completa. Entre els catalitzadors **M9** i **M10** no hi ha diferències pel que fa a la seva activitat catalítica i reciclabilitat. Cal destacar que la reacció és neta, formant-se únicament el producte final desitjat.

S'ha determinat el contingut de Pd al producte final pel tercer cicle dels tres materials assajats i els valors trobats mostren que el *leaching* del metall és molt baix, entre el 0.5 i el 0.9 % (Taula 47).

	M8	M9	M10
	Producte 90	Producte 90	Producte 90
ppm Pd	20.3	12.2	5.6
% leaching	0.8	0.9	0.5

Taula 47. *Leaching* dels materials **M8**, **M9** i **M10** en el producte **90** obtingut en el tercer cicle

A més, es va observar novament la formació *in situ* de nanopartícules de Pd(0). Els materials **M9** i **M10** són sòlids de color groc clar i el material **M8** és de color marró vermellós, però després del primer cicle es recuperen de color negre. Els materials recuperats després del cinquè cicle es van analitzar per HR-TEM i s'observaren nanopartícules de Pd(0) amb un diàmetre de 12.6 ± 4.3 nm pel material **M9** i 19.5 ± 6.6 nm per **M10**. Si comparem amb les nanopartícules derivades d'aquests materials formades en l'assaig de la reacció de Suzuki (amb un diàmetre al voltant de 2.5-5 nm) observem que les nanopartícules formades *in situ* durant la reacció de Heck són d'una mida superior (12-20 nm).

La figura 44 recull dues micrografies de les nanopartícules derivades del material **M9**, la seva difracció d'electrons, que mostra el patró característic del Pd(0) amb una estructura cúbica centrada a les cares (espaiats reticulars, d_{hkl} , trobats = 0.229, 0.196, 0.139 i 0.119 nm), i l'histograma de distribució de mida de les nanopartícules.

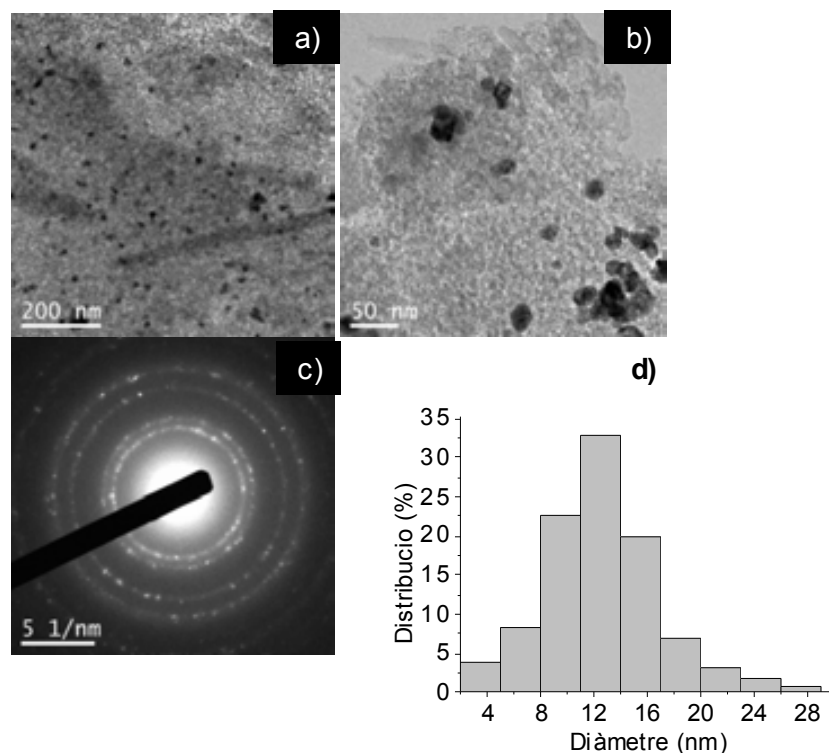


Figura 44. a) i b) Micrografies on es veuen les nanopartícules formades en el material **M9** després de 5 cicles en la reacció de Heck. c) Difracció d'electrons pel material **M9** després de 5 cicles en la reacció de Heck. d) Distribució de diàmetres de les nanopartícules (diàmetre mitjà: 12.6 ± 4.3 nm; 156 partícules comptades).

A la figura 45 es mostra la gràfica de la cinètica pel primer cicle de la reacció de Heck entre 4-bromoacetofenona, **84**, i l'acrilat d'*n*-butil, **89**, on es representa la conversió (determinada per CG) enfront del temps, pel cas del catalitzador **M9**. S'observa que la reacció era més ràpida del que suposàvem en principi, havia acabat al cap de 15 minuts i no es requerien 3 h per una conversió completa.

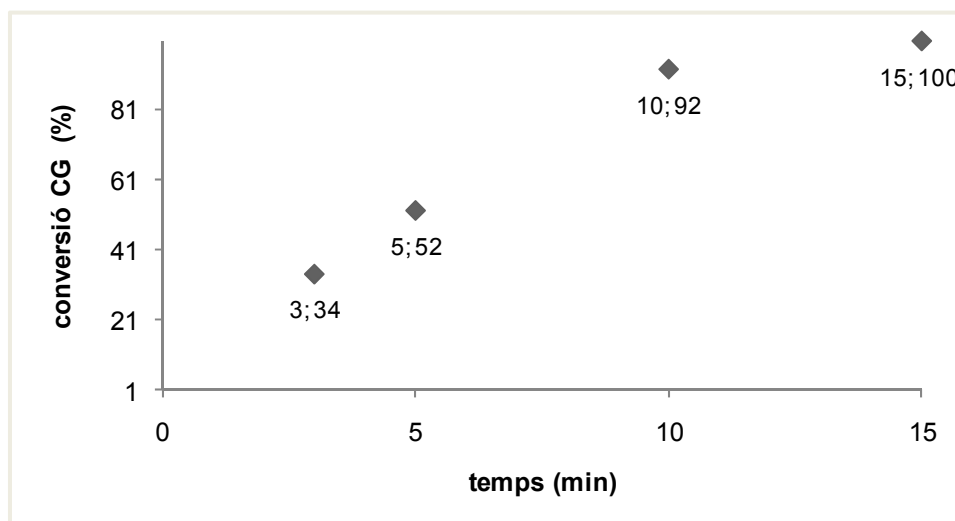


Figura 45. Cinètica pel primer cicle de la reacció de Heck entre **84** i **89**, amb el material **M9**

També es va realitzar el *hot test* per esbrinar si la reacció tenia lloc en fase homogènia o heterogènia. El catalitzador **M9** es va filtrar en calent de la mescla de reacció al cap de 3 minuts, quan la conversió de la reacció era baixa (31 % per CG). A continuació, es va deixar evolucionar la mescla a la mateixa temperatura de reacció i s'arribà a una conversió del 92 % als 10 minuts i completa als 15 minuts. Així, la reacció evoluciona de la mateixa manera que en presència del catalitzador, per tant, podem concloure que la reacció té lloc en medi homogeni i el *leaching* és el responsable de la reacció catalítica. Però, donat que el contingut de pal·ladi en el producte final es baix, té lloc també la redeposició del pal·ladi en el suport sòlid un cop acabada la reacció catalítica. Cal destacar que un cop realitzat el *hot test*, al refredar-se la mescla de reacció, s'observava la precipitació d'una mica de sòlid negre. Donat que havíem eliminat el catalitzador suportat per filtració, el pal·ladi en solució un cop acabada la reacció no es podia redepositar sobre el suport sòlid i precipitava.

Es va realitzar també la cinètica de la reacció de Heck amb el material **M9** pel segon cicle (Figura 46).

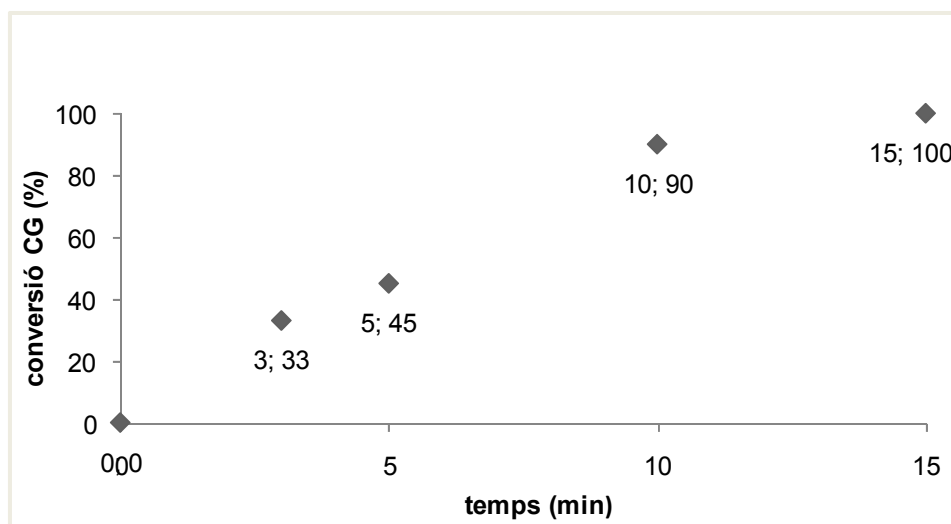


Figura 46. Cinètica de la reacció de Heck pel segon cicle amb el material **M9**.

Si comparem les cinètiques obtingudes pel primer i segon cicle en la reacció de Heck catalitzada pel material **M9** observem que són molt semblants, és a dir, s'arriba a una conversió completa en 15 minuts tant pel primer com pel segon cicle i la reacció evoluciona al llarg del temps en la mateixa mesura. Per tant, el catalitzador no perd activitat en passar al segon cicle.

Es va realitzar també el *hot test* pel segon cicle (Taula 48).

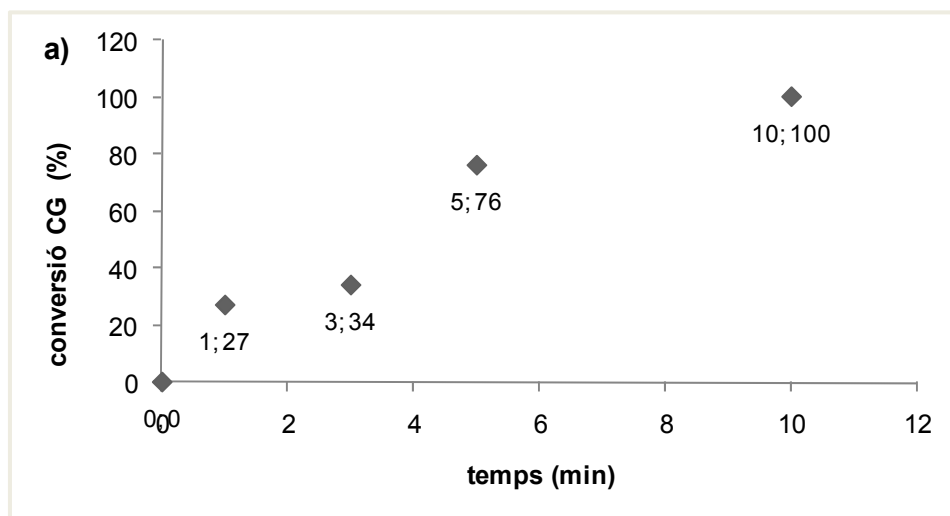
	M9	
	t (min)	Conversió (%)*
Filtració en calent	3	32
Evolució de la reacció	5	40
sense catalitzador	7	65
	10	82
	15	96
	25	98

*conversió determinada per CG emprant undecà com a patró

Taula 48. Hot test realitzat en la reacció de Heck pel segon cicle amb el material **M9**

S'observava que la reacció tenia lloc, principalment, en fase homogènia, donat que un cop eliminat el catalitzador de la mescla de reacció, aquesta evolucionava fins a conversió gairebé quantitativa, però més lentament.

A la figura 47 es representen les corbes cinètiques pel primer i segon cicle de la reacció de Heck pel cas del material **M10**.



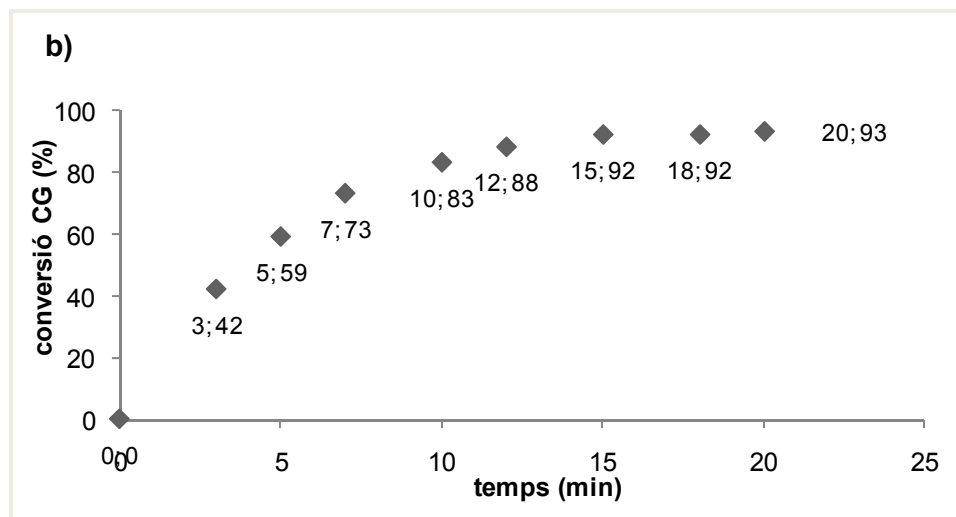


Figura 47. Cinètica de la reacció de Heck pel primer (a) i segon cicle (b) amb el material **M10**

Observem que en el primer cicle ja s'ha assolit conversió completa als 10 minuts i no són necessàries 3 h de reacció. Aquest sistema catalític es fins i tot més ràpid que **M9** en el primer cicle. En el segon cicle ha disminuït l'activitat catalítica del material **M10**, ja que es requereixen temps de reacció més elevats (83% als 10 minuts; 93% als 20 minuts) i, tot i així, no s'aconsegueix la conversió completa en temps curts.

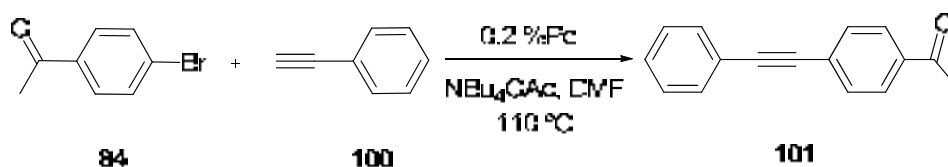
Es va dur a terme el *hot test*, tant pel primer com pel segon cicle de la reacció de Heck amb aquest material **M10**. Pel primer cicle, el catalitzador **M10** es va filtrar en calent de la mescla de reacció als 3 minuts, quan la conversió era del 39 % (per CG). Es va deixar evolucionar la mescla, sense catalitzador, a la mateixa temperatura i s'aconseguí una conversió completa en 10 minuts. Per tant, la reacció per aquest material també té lloc en fase homogènia. Pel segon cicle, es va filtrar el material **M10** de la mescla en calent als 2 minuts, quan la conversió era del 37 % (per CG) i es va deixar evolucionar la reacció a la mateixa temperatura. Aquesta va progressar de manera anàloga a quan hi havia el catalitzador immobilitzat, fins i tot es va arribar a la conversió completa als 20 minuts, indicant que la reacció té lloc en fase homogènia. Per tant, es el Pd dissolt en solució el responsable de la reacció.

Com a conclusió, els catalitzadors de Pd suportats **M8**, **M9** i **M10** han resultat ser actius i reciclables en la reacció de Heck entre l'acrilat d'*n*-butil i *p*-bromoacetofenona. Els estudis cinètics i els *hot test* realitzats indiquen que la reacció és molt ràpida i que té lloc en fase homogènia. A més, corroboren la teoria sobre el procés de dissolució i redeposició del pal·ladi en el suport sòlid. El material **M10** es mostra més eficient en el primer cicle que **M9**, però en el segon cicle **M9** es millor que **M10**. En tots els casos s'observa la formació *in situ* de nanopartícules de Pd.

Aquests catalitzadors, **M8**, **M9** i **M10** han resultat més actius en la reacció de Heck que l'ús d'una mescla de Pd(OAc)₂ i els materials híbrids derivats de sals d'imidazoli i dihidroimidazoli, **M3**, **M5** i **M6**. Per aquests darrers, s'aconsegueix el reciclatge amb iodurs d'aril i, amb bromurs d'aril únicament pel sistema Pd/**M3**. En canvi, pels materials **M8**, **M9** i **M10** s'aconsegueix el reciclatge amb *p*-bromoacetofenona, emprant temps de reacció més curts al llarg dels cicles.

3.3.2.3. Reacció de Sonogashira amb els materials **M8**, **M9** i **M10**

Amb els catalitzadors de Pd suportats **M8**, **M9** i **M10** vam assajar la reacció de Sonogashira entre el fenilacetilè, **100**, i *p*-bromoacetofenona, **84** (Esquema 88).



Esquema 88. Reacció de Sonogashira assajada amb els materials **M8**, **M9** i **M10**

La reacció es va dur a terme en DMF com a dissolvent i amb acetat de tetrabutilamoni com a base, a 110 °C i emprant un 0.2 % molar de Pd, condicions que ja havien estat utilitzades amb èxit en el nostre grup de recerca per a aquest tipus de reaccions amb altres sistemes catalítics. Els resultats obtinguts es resumeixen a la taula 49.

Cicle	M8		M9		M10	
	t (h)	Rdt.* (%)	t (h)	Rdt.* (%)	t (h)	Rdt.* (%)
1	1	87 (72 aïllat)	1	90 (71 aïllat)	1	87 (73 aïllat)
2	4	75	4	76	4	78
3	4	76	4	79	4	82
4	4	82	4	84	4	83
5	4	78	5	62	4	86

*rendiment determinat per CG emprant undecà com a patró.

Les conversions són completes per tots els cicles i pels tres materials assajats.

Les reaccions es duen a terme en un tub tancat de centrifuga de 10 mL, sota agitació magnètica convencional.

Taula 49. Resultats i reciclabilitat en la reacció de Sonogashira entre 4-bromoacetofenona, **84**, i fenilacetilè, **100**, catalitzada pels materials **M8**, **M9** i **M10**

Pels tres materials assajats s'han obtingut bons resultats i una bona reciclabilitat durant cinc cicles, sense pràcticament pèrdua de l'activitat catalítica del

segon al cinquè cicle. L'evolució de la reacció s'ha seguit per cromatografia de gasos i s'ha emprat undecà com a patró per tal de determinar el rendiment de la reacció per cromatografia de gasos. Només s'ha aïllat el producte **101** pel primer cicle en cada cas. S'ha purificat mitjançant cromatografia en columna sobre gel de sílice, eliminant d'aquesta manera altres subproductes obtinguts en petita quantitat. El que si s'ha observat en tots els casos es un augment del temps de reacció requerit per a conversió completa entre el primer i els cicles posteriors. Aquest fet sembla indicar que l'espècie catalítica que actua a partir del segon cicle és diferent de la del primer cicle i amb una cinètica de reacció més lenta.

Contràriament al que s'havia trobat per l'acoblament de Suzuki i la reacció de Heck, en aquest cas el material catalític es va recuperar de color groc pels materials **M9** i **M10** i de color marró vermellós pel **M8**, per tant, mostraven el mateix aspecte i color que inicialment. El material **M8** recuperat després del cinquè cicle es va analitzar per microscòpia electrònica de transmissió i no es va observar la presència de nanopartícules (Figura 48).

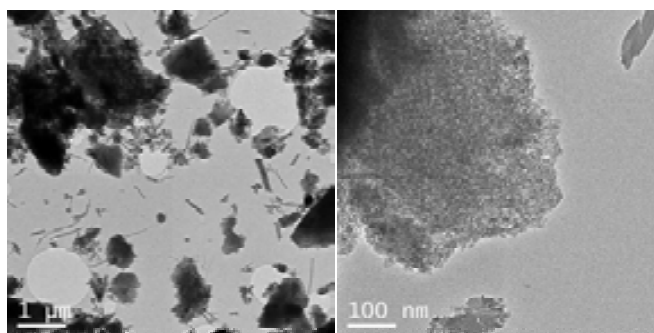


Figura 48. Micrografies del material **M8** després del seu ús com a catalitzador en la reacció de Sonogashira

S'ha determinat el contingut de Pd al producte final **101** aïllat en el primer cicle a la reacció assajada amb els materials **M8**, **M9** i **M10** i els valors trobats mostren que el *leaching* del metall és molt baix, entre el 0.1 i el 0.3 % (Taula 50).

	M8	M9	M10
	Producte 101	Producte 101	Producte 101
ppm Pd	1.1	3.9	3.1
% leaching	0.1	0.3	0.2

Taula 50. *Leaching* en el producte **101** obtingut en el primer cicle de la reacció de Sonogashira catalitzada pels materials **M8**, **M9** i **M10**

Era interessant saber si la reacció transcorria en fase homogènia o heterogènia, ja que en aquest cas no s'havien format nanopartícules de Pd(0). En

primer lloc, es va realitzar la cinètica pel primer i segon cicle de la reacció catalitzada pel material **M9** (Figura 49).

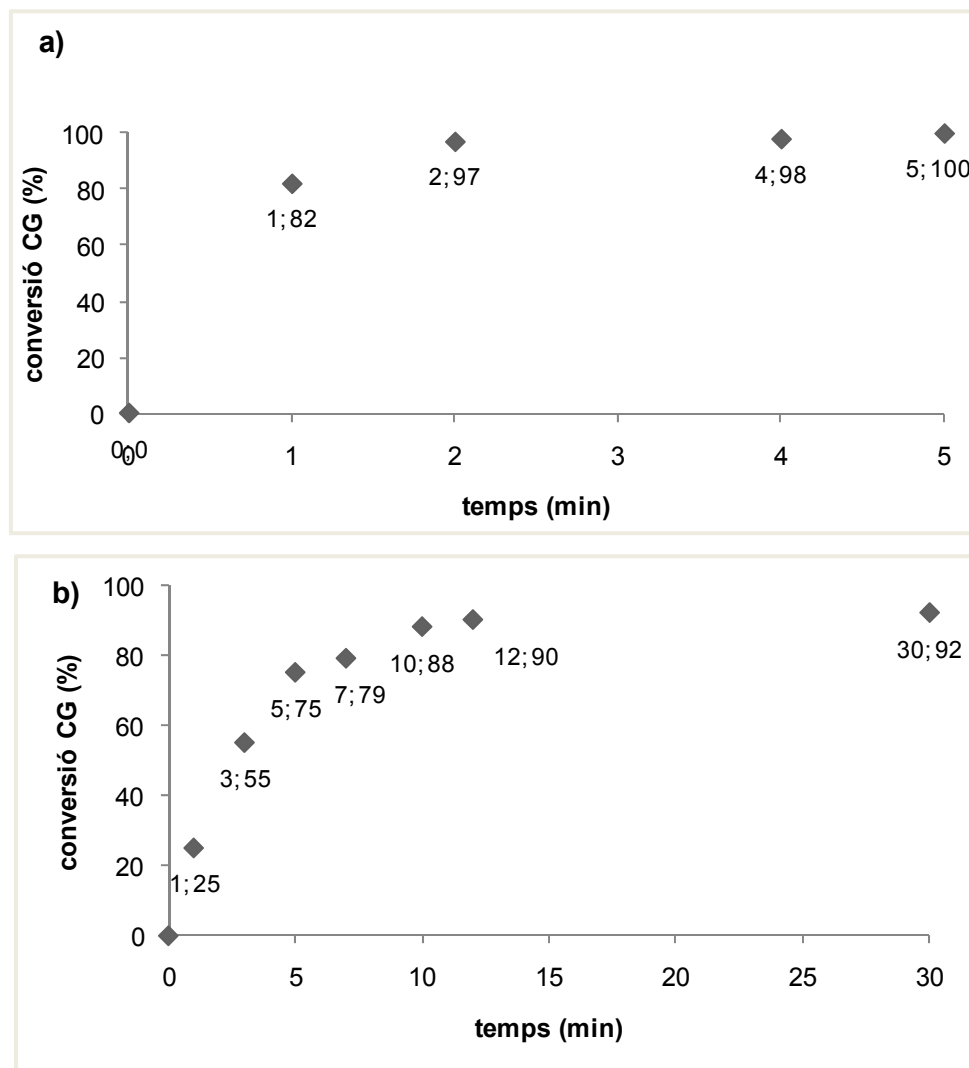


Figura 49. a) Cinètica de la reacció de Sonogashira catalitzada pel material **M9**, pel primer cicle. b) Cinètica de la reacció de Sonogashira catalitzada pel material **M9**, pel segon cicle

Varem observar que la reacció era molt ràpida pel primer cicle ja que s'obtenia una conversió gairebé quantitativa (97 % per CG) als 2 minuts i completa als 5 minuts. Per tant, no feia falta una hora de reacció per completar la reacció. Pel que fa al segon cicle, el catalitzador ha perdut certa activitat, donat que no s'aconsegueix arribar a conversió completa encara que es prolongui el temps de reacció fins a 30 minuts. Però als 12 minuts la conversió ja és molt elevada (90 % per CG) i es que durant els primers minuts la reacció evoluciona molt ràpidament, però després dels 10 primers minuts progressa molt lentament.

Pel primer cicle no es va poder realitzar el *hot test*, ja que aquest consisteix en separar el catalitzador de la mescla de reacció quan la conversió es baixa (entre el 30 i

40 %) i la reacció pel primer cycle es massa ràpida. En canvi per segon cycle, el material **M9** es va filtrar en calent de la mescla de reacció als 2 minuts (22 % conversió per CG). El filtrat es va fer reaccionar a la mateixa temperatura, arribant a un 92 % de conversió (per CG) al cap de 10 minuts i conversió completa als 20 minuts. Això ens demostra que la reacció té lloc en fase homogènia.

També es va estudiar la cinètica de la reacció de Sonogashira catalitzada pel material **M10**. Pel primer cycle la conversió era del 48 % (per CG) al cap d'un minut i completa al cap de 2, un temps molt inferior al d'1 h de la taula 49. Pel segon cycle la reacció era més lenta, arribant a conversió completa al cap de 10 minuts (Figura 50).

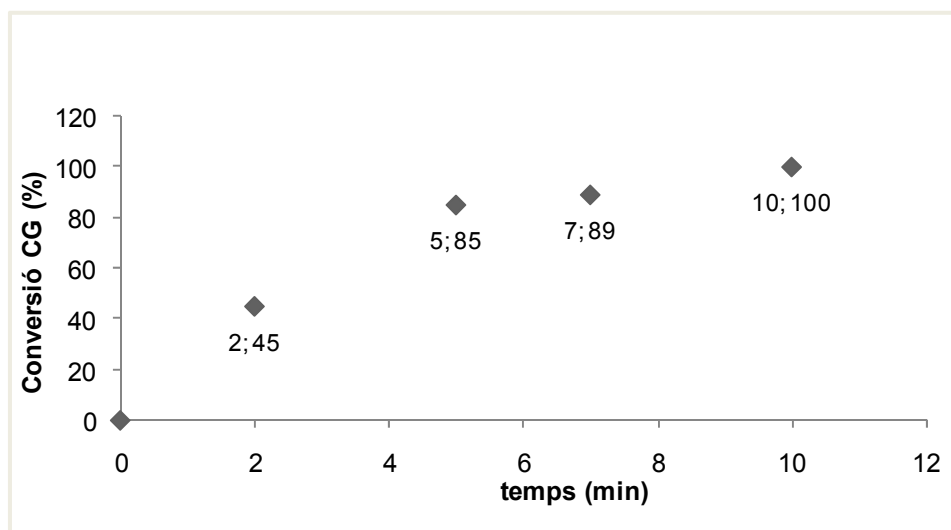


Figura 50. Cinètica de la reacció de Sonogashira catalitzada pel material **M10**, pel segon cycle

Es va dur a terme el *hot test* pel segon cycle, filtrant el material **M10** de la mescla de reacció en calent als 2 minuts (conversió per CG 67 %). El filtrat es va deixar evolucionar a la mateixa temperatura, arribant a una conversió completa als 12 minuts. Per tant, la reacció també es produïa en fase homogènia.

En resum, els materials **M8**, **M9** i **M10** han resultat ser molt actius i reciclables en la reacció de Sonogashira entre fenilacetilè i *p*-bromoacetofenona. La reacció és molt ràpida i té lloc en fase homogènia. No s'ha observat la formació de nanopartícules de Pd(0). L'espècie catalítica activa a partir del segon cycle té una cinètica de reacció més lenta que la del primer cycle. A més, amb els materials **M8**, **M9**, **M10** la reacció s'ha dut a terme en absència de sals de coure(I), co-catalitzador de la reacció de Sonogashira, encara avui en dia necessari per molts altres sistemes catalítics de pal·ladi.

4. CONCLUSIONS

- Els materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de sals d'imidazoli, **M5**, i de dihidroimidazoli, **M2**, s'han assajat en reaccions d'acoblament creuat de Suzuki-Miyaura. Els resultats del present treball s'han comparat amb els obtinguts amb el material **M3**, derivat d'una sal de dihidroimidazoli, assajat per la Dra. M. Trilla a la seva tesi doctoral. En resum, mescles de Pd(OAc)₂ i els materials híbrids **M2**, **M3** i **M5** han resultat catalitzadors eficients i s'han pogut recuperar i reutilitzar en la reacció de Suzuki amb bromurs d'aril. S'han obtingut rendiments quantitius de manera ràpida i eficient pels tres sistemes en utilitzar la 4-bromoacetofenona com a substrat de partida. En canvi, el material **M3** mostrava una activitat i reciclabilitat molt superior a la dels altres dos pel cas d'un bromur desactivat, 4-bromoanisol. En tots els casos, s'ha observat la formació *in situ* de nanopartícules de Pd(0).

- Els materials híbrids orgànico-inorgànics derivats de sals d'imidazoli, **M5** i **M6**, s'han assajat en reaccions de Heck. Els resultats del present treball s'han comparat amb els obtinguts amb el material **M3**, derivat d'una sal de dihidroimidazoli, assajat per la Dra. M. Trilla a la seva tesi doctoral. El sistema **M5**/Pd(OAc)₂ ha mostrat una bona activitat en la reacció entre acrilat d'*n*-butil i un iodur d'aril desactivat, 4-iodoanisol, i s'ha pogut reciclar, obtenint rendiments en producte aïllat pràcticament quantitius per cinc cicles consecutius. En canvi, els sistemes **M5**/Pd(OAc)₂ i **M6**/Pd(OAc)₂ han mostrat una activitat i reciclabilitat molt inferior a la del sistema **M3**/Pd(OAc)₂ en la reacció entre l'acrilat d'*n*-butil i 4-bromoacetofenona. No tenim una explicació per aquest resultat inesperat. En tots els casos, s'ha observat la formació *in situ* de nanopartícules de Pd(0).

- S'han preparat i caracteritzat nanopartícules de Pd(0) estabilitzades i suportades pel material híbrid orgànico-inorgànic **M7**, obtingut per sol-gel a partir de la sal d'imidazoli monosililada **82**. S'ha usat el mètode de la reducció química d'un compost de Pd(II), Pd(OAc)₂, amb H₂ com a reductor del metall (a pressions d'1 i 3 atmosferes) (**Pd_{NP}-M7-A** i **Pd_{NP}-M7-B**, respectivament) i el mètode de l'aproximació organometàlica, que consisteix en la descomposició d'un compost de Pd(0), Pd(dba)₂, amb H₂ a 3 atmosferes de pressió (**Pd_{NP}-M7-C**).

- S'ha assajat l'activitat i reciclabilitat de **Pd_{NP}-M7-A**, **Pd_{NP}-M7-B** i **Pd_{NP}-M7-C** com a catalitzadors en reaccions d'acoblament creuat de Suzuki amb bromurs d'aril. S'ha aconseguit reutilitzar el catalitzador fins a 5 cicles consecutius sense pèrdua de la seva activitat catalítica per la *p*-bromoacetofenona com a substrat de partida, però han mostrat una baixa reciclabilitat pel bromur desactivat 4-bromoanisole. En qualsevol cas, si comparem aquests resultats amb els obtinguts amb el sistema **M5**/Pd(OAc)₂, observem que les reaccions són més ràpides quan les nanopartícules es formen *in situ* que no pas quan tenim sistemes amb les nanopartícules preformades suportades en el material híbrid.

- S'han sintetitzat i caracteritzat els complexos monocarbènics Pd-NHC monosililats **96**, **97** i **98** i els corresponents materials híbrids orgànico-inorgànics **M8**, **M9** i **M10**, per co-gelificació amb tetraetoxisilà mitjançant el procés sol-gel.

- S'ha avaluat l'activitat catalítica i la reciclabilitat de **M8**, **M9** i **M10** en reaccions d'acoblament creuat de Suzuki-Miyaura amb bromurs i clorurs d'aril. S'ha obtingut una elevada activitat i bona reciclabilitat en la reacció amb el bromur d'aril activat *p*-bromoacetofenona, donant reaccions molt netes i amb rendiments elevats de producte aïllat per cinc cicles consecutius (condicions: K₂CO₃, DMF-H₂O 95:5, 110°C). **M8** i **M9** són millors que **M10** pel que fa a la reciclabilitat. Per la reacció amb un bromur d'aril desactivat, *p*-bromoanisole, ha sigut necessari canviar les condicions per assolir un bon reciclatge fins a cinc cicles catalítics (*t*-BuOK, *i*-PrOH, 90°C). Per la reacció amb un clorur d'aril activat, *p*-cloroacetofenona, usant els catalitzadors **M8**, **M9** i **M10**, es va realitzar un *screening* de diferents condicions per avaluar l'activitat en el primer cicle catalític. Les millors foren diferents per un i altre tipus de sistemes (condicions A: K₂CO₃, THF-H₂O 80:20, 110°C per **M8** i **M9**; condicions B: *t*-BuOK, EtOH, 110°C per **M10**). El material **M9** que conté un àtom de clor era millor, en aquest cas, que el material anàleg **M8** que conté iode. Però les condicions A no permetien el reciclatge del material **M9**, disminuint dràsticament el rendiment en el segon cicle. Sota les condicions B es van poder realitzar fins a 3 cicles pels materials **M9** i **M10**, encara que amb pèrdua de l'activitat catalítica en el reciclatge (temps de reacció més llargs i rendiments inferiors). S'ha observat en tots els casos la formació *in situ* de nanopartícules de Pd(0).

- S'ha avaluat l'activitat catalítica i la reciclabilitat de **M8**, **M9** i **M10** en la reacció de Mizoroki-Heck entre acrilat d'*n*-butil i *p*-bromoacetofenona. Tots tres han mostrat una gran eficiència com a catalitzadors reciclables, donant rendiments pràcticament quantitatius durant cinc cicles consecutius a temps de reacció molt curts, sense necessitat de purificació per cromatografia (NBu₃, DMF, 150°C). El primer cicle va donar conversió completa en 10 minuts per **M9** i **M10**. En el segon cicle el material **M9** reacciona més ràpidament que **M10** (100% i 92% de conversió als 15 minuts, respectivament). S'ha observat en tots els casos la formació *in situ* de nanopartícules de Pd(0).

- S'ha avaluat l'activitat catalítica i la reciclabilitat de **M8**, **M9** i **M10** en la reacció de Sonogashira entre fenilacetilè i *p*-bromoacetofenona. Tots tres han estat molt eficients com a catalitzadors reciclables, donant rendiments elevats durant cinc cicles consecutius a temps de reacció curts i en absència de sals de Cu(I) com a co-catalitzador (NBu₄OAc, DMF, 110°C). Es requeria la purificació cromatogràfica del producte final, per separar quantitats minoritàries de subproductes. La reacció era molt ràpida en el primer cicle (100% de conversió als 5 minuts per **M9** i als 2 minuts per **M10**). En el segon cicle, el material **M10** (100% conversió als 10 minuts) reacciona més ràpidament que **M9** (92% de conversió als 30 minuts). En aquest tipus de reacció no s'ha observat la formació *in situ* de nanopartícules de Pd(0).

- Dels dos paràgrafs anteriors deduïm que, per les reaccions assajades, **M9** es millor que **M10** en la reacció de Heck, mentre que **M10** es millor que **M9** en la reacció de Sonogashira.

- Dels estudis realitzats, es conclou que les reaccions de Suzuki, Heck i Sonogashira amb aquests materials catalítics immobilitzats, **M8**, **M9** i **M10**, tenen lloc en fase homogènia.

- Dels resultats del present treball i dels obtinguts anteriorment a la tesi doctoral de Montserrat Trilla, es conclou que, en general, dels tres tipus de sistemes catalítics immobilitzats que hem usat, es a dir, (a) mesclades de Pd(OAc)₂ i materials híbrids derivats de sals d'imidazoli, (b) nanopartícules de Pd(0) suportades sobre materials

híbrids derivats de sals d'imidazoli, (c) materials híbrids derivats de complexos monocarbènics Pd-NHC, aquest últim tipus és el que dóna millors resultats en reaccions de formació d'enllaços C-C. De tota manera, cal tenir en compte que, els resultats obtinguts, pel que fa a l'activitat i reciclabilitat del catalitzadors, depenen de molts factors, entre els que esmentem: tipus de reacció estudiada, tipus de substrat (halur d'aril) usat en la reacció, condicions de reacció, propietats texturals dels materials catalítics i condicions utilitzades en la seva preparació, tipus de lligand present en el material i variacions estructurals en aquest lligand. Tot això fa que sigui difícil d'establir comparacions afinades entre la multitud de resultats de la bibliografia química.

5. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL

Consideracions generals

Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN): Els espectres de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN) s'han enregistrat al *Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat Autònoma de Barcelona*. Els espectres de ^1H -RMN i ^{13}C -RMN s'han enregistrat en els espectròmetres Bruker DXP-250MHz, DPX-360MHz i AVANCE-III 400MHz. En alguns casos, s'han enregistrat en un aparell Bruker AVANCE500. Els espectres COSY, NOESY, HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C han estat enregistrats en els aparells DPX-360MHz, AVANCE-III 400MHz i Bruker AVANCE 500. Els desplaçaments es donen en δ (ppm), usant com a referència interna el propi dissolvent residual no deuterat.

Els espectres en estat sòlid de ^{29}Si -RMN han estat enregistrats al servei de RMN de la UAB a 79.5 MHz en un espectròmetre Bruker AV400WB.

Espectroscòpia d'infraroig (IR): Els espectres d'infraroig han estat enregistrats en un espectrofotòmetre model Bruker Tensor 27 amb ATR Golden Gate amb finestra de diamant. Els espectres d'infraroig de zona baixa han estat enregistrats en pastilla de polietilenglicol en un espectrofotòmetre model Perkin Elmer (System 2000 FT-IR).

Espectrometria de masses (MS): Els espectres de masses s'han enregistrat al *Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona* en un espectròmetre Hewlett-Packard 5989A, emprant com a tècnica habitual la ionització per electrospray. Els espectres de masses d'alta resolució també s'han realitzat al *Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona* emprant com a tècnica d'ionització l'electrospray i per infusió directa de la mostra.

Anàlisis Elementals (AE): Les anàlisis elementals de C, N, S, H, han estat realitzades pel *Servei d'Anàlisi Química* de la UAB, pel Servei de Microanàlisi del CSIC de Barcelona o bé pels Serveis Científicotècnics de la UB. Les anàlisis de Cl i I s'han realitzat al Servei de Microanàlisi del CSIC de Barcelona.

Les anàlisis de 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 acoblat a un integrador Hewlett-Packard 3396 Sèrie II, amb una columna TRB-5 (15 m x 0.25 mm x 0.25 μm).

Darrerament, s'ha emprat un cromatògraf de gasos *Agilent Technologies 7890A* equipat amb una columna *Agilent HP-5* (30 m x 0.320 mm x 0.25 µm).

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

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

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 de TEM s'han realitzat al *Servei de Microscòpia* de la *Universitat Autònoma de Barcelona* amb un microscopi electrònic de transmissió de 200 KV JEOL JEM-2011. Les mostres han estat preparades mitjançant sonicació del material en EtOH durant uns minuts, deposició d'una gota de suspensió de les nanopartícules en EtOH sobre una reixeta de microscòpia de coure recoberta d'un film de carbó de 4-6 nm, i deixant-les evaporar lentament.

Per mesurar el diàmetre de les nanopartícules s'utilitza el programa *Gatan DigitalMicrograph* per Windows. Les dades obtingudes s'expressen en forma d'histograma utilitzant el programa estadístic *OriginPro 8* per Windows.

Àrees superficials: Han estat determinades pel mètode BET a la *Universitat de Montpellier II* amb un aparell *Micromeritics ASAP2020*, després de desgasar el material durant 30 h a 55 °C.

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.

Als experiments on es requerien dissolvents anhidres, el CH₂Cl₂, DMSO, pentà, hexà es van destil·lar sobre CaH₂, CH₃CN sobre pentòxid de fòsfor, el THF, Et₂O i dioxà sobre Na/benzofenona, la 3-cloropiridina sobre KOH i la DMF s'utilitza després de passar almenys 1 nit en tamisos moleculars de 4Å.

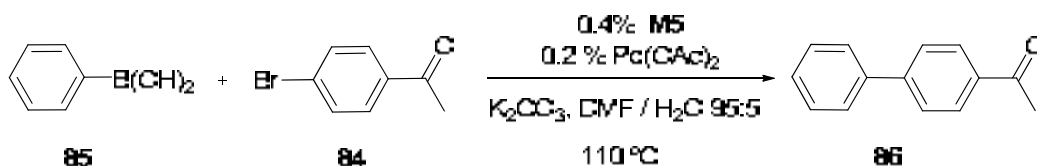
Les catàlisis realitzades amb agitació orbital s'han dut a terme en un sistema Heidolph Synthesis equipat amb 12 tubs tancats de 60 mL. Les catàlisis realitzades en un multireactor sota agitació magnètica convencional s'han dut a terme en un Radleys Discovery Technologies equipat amb 12 tubs tancats de 45 mL.

S'utilitza aigua Milli-Q destil·lada i desionitzada per la preparació dels materials híbrids.

5.1. Assaig dels materials basats en sals d'imidazoli, **M5**, i de dihidroimidazoli, **M2**, en reaccions catalitzades per Pd

5.1.1. Assaig de **M2** i **M5** en reaccions de Suzuki-Miyaura

-Preparació de 4-fenilacetofenona, **86**, amb el sistema **M5**/Pd(OAc)₂ com a catalitzador (taula 16, apartat 3.1.2.1.)



En un baló proveït d'agitació magnètica, una mescla de **M5** (59.9 mg, 0.293 mmol lligand/g, 0.018 mmol lligand), Pd(OAc)₂ (2.0 mg, 0.009 mmol Pd), 4-bromoacetofenona 98 % (0.903 g, 4.44 mmol), àcid fenilborònic 98 % (0.831 g, 6.68 mmol) i una barreja de DMF/H₂O 95:5 (8.7 mL) s'agita a 110 °C. S'hi afegeix K₂CO₃ (1.230 g, 8.81 mmol) i passats 30 minuts la reacció ha acabat (control per CG). El producte precipita quan s'hi addiciona aigua i es filtra juntament amb el catalitzador. El sòlid es renta amb aigua 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-fenilacetofenona¹⁷⁰, **86** (0.883 g, 99 % rdt.). El sòlid insoluble (**M5**/Pd(OAc)₂) es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza sense afegir més Pd(OAc)₂. ¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 8.03 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.68 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.63 (d, 2H, J = 7.6 Hz), 7.50-7.39 (m, 3H), 2.63 (s, 3H). ¹³C-RMN (CDCl₃, 90.0 MHz) δ (ppm): 197.8, 145.8, 139.9, 135.9, 129.02, 128.97, 128.3, 127.31, 127.25, 26.7. IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3072, 2997, 1677, 1599, 1358, 1260, 959, 832, 763. P.f (°C): 120-121 (lit.: 120.5¹⁷⁰).

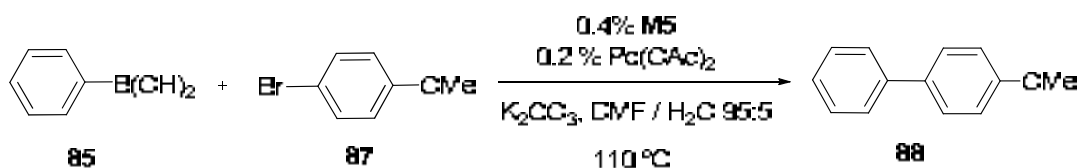
-Preparació de 4-fenilacetofenona, **86**, amb el sistema **M2**/Pd(OAc)₂ com a catalitzador (taula 16, apartat 3.1.2.1.)

En un baló proveït d'agitació magnètica, una mescla de **M2** (13.1 mg, 1.859 mmol lligand/g, 0.024 mmol lligand), Pd(OAc)₂ (5.7 mg, 0.025 mmol Pd), 4-bromoacetofenona 98 % (2.443 g, 0.012 mmol), àcid fenilborònic 98 % (2.279 g, 0.018 mmol) i una barreja de DMF/H₂O 95:5 (24 mL) s'agita a 110 °C. S'hi afegeix K₂CO₃ 99 % (3.369 g, 0.024 mmol) i passats 30 minuts la reacció ha acabat (control per CG). El

¹⁷⁰.- Olah, G. A.; Arvanaghi, M.; Vankar, Y. D. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3531

producte precipita quan s'hi addiciona aigua i es filtra juntament amb el catalitzador. El sòlid es renta amb aigua 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 (2.151 g, 96 % rdt.). El sòlid insoluble (**M2**/Pd(OAc)₂) es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza sense afegir més Pd(OAc)₂.

-Preparació de 4-metoxibifenil, 88, amb el sistema M5/Pd(OAc)₂ com a catalitzador (taula 19, apartat 3.1.2.1.)

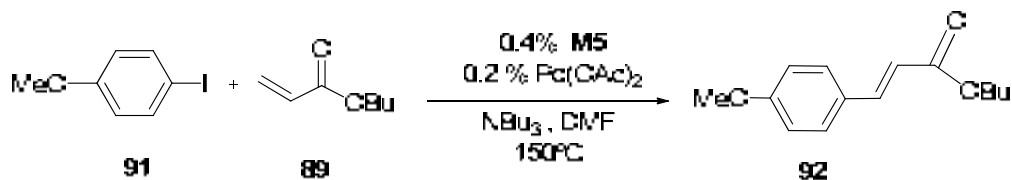


En un baló proveït d'agitació magnètica, una mescla de **M5** (40.9 mg, 0.293 mmol lligand/g, 0.012 mmol lligand), Pd(OAc)₂ (1.3 mg, 0.006 mmol Pd), 4-bromoanisole 99 % (379 µl, 1.494 g/mL, 3.00 mmol), àcid fenilborònic 98 % (0.561 g, 4.50 mmol) i una barreja de DMF/H₂O 95:5 (6 mL) s'agita a 110 °C. S'hi afegeix K₂CO₃ (0.830 g, 6.00 mmol) i passades 5 hores s'atura la reacció (control per CG). El producte precipita quan s'hi addiciona aigua i es filtra juntament amb el catalitzador. El sòlid es renta amb aigua 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, **88**¹⁷¹ (0.490 g, 89% rdt.). El sòlid insoluble (**M5**/Pd(OAc)₂) es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza sense afegir més Pd(OAc)₂. ¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 7.56-7.52 (m, 4H), 7.42 (t, 2H, J = 7.2 Hz), 7.30 (t, 1H, J = 7.2 Hz), 6.98 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 3.86 (s, 3H).

¹⁷¹.- Huang, R.; Shaughnessy, K. H. *Organometallics* **2006**, 25, 4105.

5.1.2. Assaig de M5 en reaccions de Mizoroki-Heck

-Preparació de 4-metoxi-*trans*-cinamat d' *n*-butil, **92**, amb el sistema M5/Pd(OAc)₂ com a catalitzador (taula 21, apartat 3.1.2.2.)



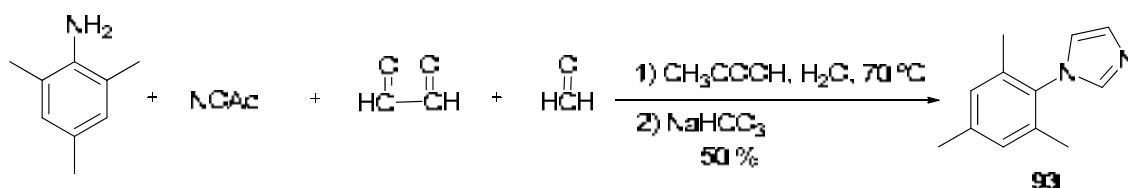
En un baló proveït d'agitació magnètica, una mescla de **M5** (41.1 mg, 0.293 mmol lligand/g, 0.012 mmol lligand), Pd(OAc)₂ (1.3 mg, 0.006 mmol Pd), 4-iodoanisol (0.718 g, 3.01 mmol), acrilat de *n*-butil 99 % (655 µl, 0.890 g/ml, 4.50 mmol) i DMF (6 ml) s'agita a 150 °C. S'hi afegeix tributilamina (1080 µl, 0.776 g/ml, 4.50 mmol) i passats 30 minuts la reacció ha acabat (control per CG). Es filtra el catalitzador que resta insoluble i es renta successivament amb aigua, etanol i éter dietílic, s'asseca al buit (2 mm Hg) 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-metoxi-*trans*-cinamat de *n*-butil, **92**¹⁷² (oli, 0.631 g, 90 % rdt.). ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 7.64 (d, 1H, J = 16.0 Hz), 7.48 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 6.90 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 6.31 (d, 1H, J = 16.0 Hz), 4.20 (t, 2H, J = 6.5 Hz), 3.84 (s, 3H), 1.74-1.63 (m, 2H), 1.51-1.36 (m, 2H), 0.96 (t, 3H, J = 7.3 Hz).

¹⁷².- Liu, L.-j.; Wang, F.; Shi, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1723.

5.2. Preparació de nanopartícules de pal·ladi Pd_{NP}-M7-A, Pd_{NP}-M7-B i Pd_{NP}-M7-C estabilitzades pel material híbrid M7 i assaig com a catalitzadors en reaccions de Suzuki-Miyaura

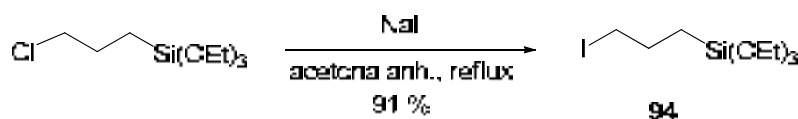
5.2.1. Síntesi del material híbrid orgànic-inorgànic M7 derivat de la sal d'imidazoli 82

-Preparació d' 1-mesitilimidazole, 93¹⁷³



Una solució preparada a partir d'àcid acètic glacial (10 mL), acetat amònic (3.098 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). 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 (29.570 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 al buit amb pentòxid de fòsfor. El producte obtingut es cromatografia en gel de sílice (hexà:AcOEt 3:1 i després es va augmentant progressivament la polaritat). S'obté el producte desitjat **93**¹⁷⁴ en forma de sòlid de color marró clar (3.507 g, 50% rdt.). ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 7.44 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 6.97 (s, 2H), 6.89 (s, 1H), 2.34 (s, 3H), 1.99 (s, 6H).

-Preparació de (3-iodopropil)trietoxisilà, 94

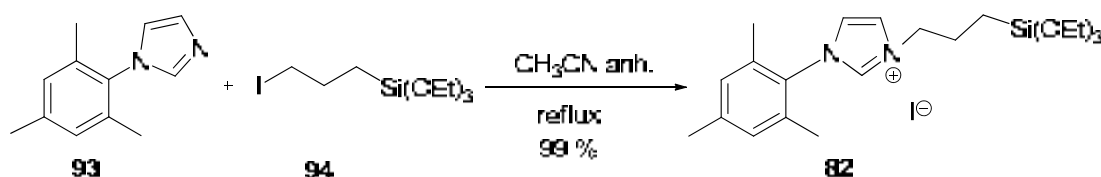


¹⁷³.- E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. "Process for manufacture of imidazoles". Arduengo III, A. J.; Gentry Jr, F. P.; Taverkere, P. K.; Simmons III, H. E. United States. US Patent 6,177,575 B1. **2001**.

¹⁷⁴.- Gardiner, M. G.; Herrmann, W. A.; Reisinger, C.-P.; Schwarz, J.; Spiegler, M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 239.

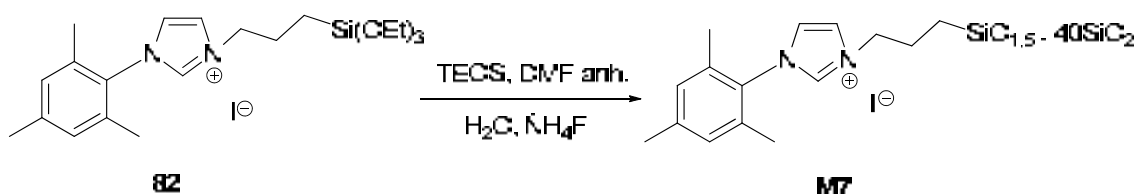
Es dissol NaI 99% (4.485 g, 30.3 mmol) en acetona anhidre (14 mL). S'hi afegeix (3-cloropropil)triètoxissilà 95% (5 mL, 1.0 g/mL (25°C), 19.7 mmol) i s'agita la mescla a reflux sota Ar durant 3 dies. Es filtra per eliminar les sals, s'evapora el dissolvent del filtrat, s'afegeix pentà anhidre al residu i es torna a filtrar. S'evapora el dissolvent del filtrat, s'asseca el residu al buit i s'obté **94**¹⁷⁵ com un líquid lleugerament groc (5.975 g, 91 % rdt.). ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 3.82 (q, 6H, J = 7.0 Hz), 3.22 (t, 2H, J = 7.0 Hz), 1.99-1.87 (m, 2H), 1.22 (t, 9H, J = 7.0 Hz), 0.76-0.70 (m, 2H).

-Preparació del iodur d'1-mesitil-3-(3-(triètoxissilil)propil)imidazoli, **82**



Una solució d'1-mesitilimidazole (0.153 g, 0.821 mmol) i (3-iodopropil)triètoxissilà (0.275 g, 0.828 mmol) en acetonitril anhidre (4.5 mL) s'agita a reflux sota Ar tot un dia. S'evapora el dissolvent i s'obté un sòlid de color beige molt higroscòpic, **82**¹⁷⁶ (0.422 g, 99 % rdt.). ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 10.13 (s, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.16 (s, 1H), 7.02 (s, 2H), 4.75 (t, 2H, J = 6.5 Hz), 3.84 (q, 6H, J = 7.0 Hz), 2.35 (s, 3H), 2.10 (s, 6H + m, 2H), 1.23 (t, 9H, J = 7.0 Hz), 0.70-0.64 (t, 2H).

-Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M7



Es dissol **82** (0.422 g, 0.814 mmol) i TEOS 98% (6.922 g, 32.56 mmol) en DMF anhidre (20.3 mL). Es prepara una solució amb aigua destil·lada i desionitzada (2.054 mL, 114.11 mmol), DMF anhidre (13.5 mL) i una solució aquosa 1M de NH₄F (334 μL, 18.56 mmol H₂O, 0.334 mmol NH₄F). La segona solució s'addiciona a la primera. S'agita manualment durant 1 minut per homogeneïtzar bé la mescla i es deixa reposar

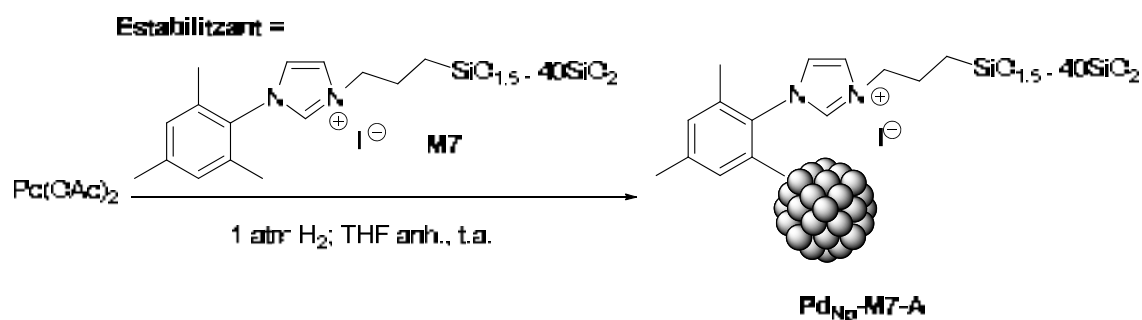
¹⁷⁵.- Dubois, G.; Tripier, R.; Brandès, S.; Denat, F.; Guillard, R. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2255.

¹⁷⁶.- Corma, A.; Gutiérrez-Puebla, E.; Iglesias, M.; Monge, A.; Pérez-Ferreras, S.; Sánchez, F. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1899.

sense agitació a temperatura ambient. Passats dos dies la solució encara no ha gelificat. S'afegeix novament una solució aquosa 1M de NH_4F (334 μL) i la solució gelifica passats cinc minuts. Després de 5 dies d'envelliment a temperatura ambient i sense agitació el gel es polvoritza, es filtra i es renta diverses vegades amb aigua, amb diclorometà i amb etanol. S'asseca al buit (1 mmHg) a 60 °C tota la nit i s'obté un sòlid blanc **M7** (2.673 g). ^{29}Si -RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -65.7 (T^3), -90.5 (Q^2), -100.5 (Q^3), -109.5 (Q^4). **AE calculat per $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{IN}_2\text{SiO}_{1.5}\cdot 40\text{SiO}_2$ (considerant condensació completa):** 6.41 % C, 0,71 % H, 1.00 % N, 4.52 % I, 40.97 % Si; **trobat:** 11.57 % C, 2.35 % H, 3.17 % N, 0.98 % I, 32.10 % Si. **BET: superfície específica:** 427 m^2/g ; **diàmetre de porus:** 51 Å (desorció), 55 Å (adsorció); **volum de porus:** 0.62 cm^3/g (desorció), 0.52 cm^3/g (adsorció).

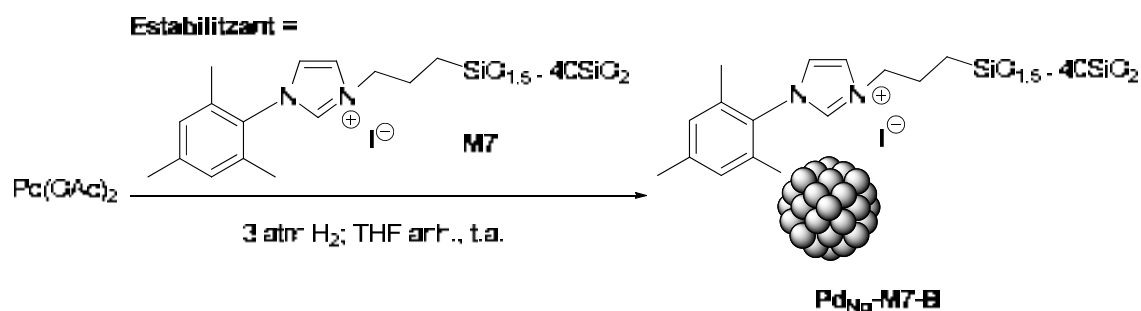
5.2.2. Síntesi de nanopartícules de Pd(0) estabilitzades pel material híbrid M7 derivat de la sal d'imidazoli 82

-Síntesi de nanopartícules de pal·ladi Pd_{Np} -M7-A



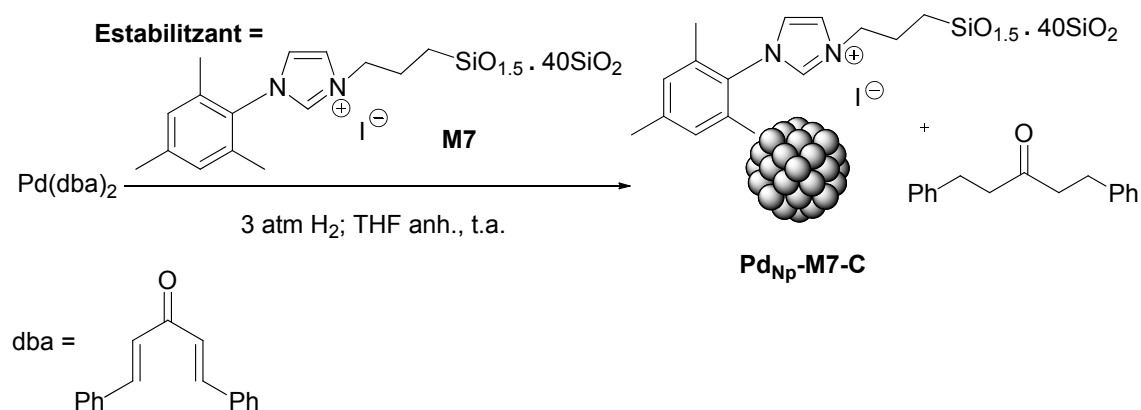
En una ampolla de Fischer-Porter proveïda d'agitació magnètica es posa l'estabilitzant **M7** (140.5 mg, 0.050 mmol) i $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (22.5 mg, 0.100 mmol) i es fan 3 cicles de buit/argó. S'afegeix THF anhidre (30 mL). El sistema es purga dues vegades amb buit/ H_2 (g) (1 atm) i es carrega a 1 atm de pressió d'hidrogen. Al cap de 20 minuts, la suspensió s'enfosqueix. La mescla de reacció es deixa durant una nit a temperatura ambient. La suspensió negra formada es centrifuga i es decanta el dissolvent. Es renta el sòlid de color negre dues vegades amb THF i dues amb èter dietílic. S'asseca el sòlid negre al buit (131.5 mg, 69 % rdt. respecte a Pd, 0.526 mmol Pd/g material) i s'analitza per TEM observant nanopartícules de pal·ladi amb un diàmetre de 3.1 ± 0.9 nm. **AE calculat per Pd_{Np} -M2-A:** 8.1 % Pd; **trobat:** 5.6 % Pd. **BET: superfície específica:** 180 m^2/g ; **diàmetre de porus:** 66 Å (desorció), 82 Å (adsorció); **volum de porus:** 0.41 cm^3/g (desorció), 0.39 cm^3/g (adsorció).

-Síntesi de nanopartícules de pal·ladi Pd_{Np}-M7-B



En una ampolla de Fischer-Porter proveïda d'agitació magnètica es posa l'estabilitzant **M7** (141.2 mg, 0.050 mmol) i Pd(OAc)₂ (22.5 mg, 0.100 mmol) i es fan 3 cicles de buit/argó. S'afegeix THF anhidre (30 mL). El sistema es purga dues vegades amb buit/H₂(g) (1 atm) i al final es carrega a 3 atm de pressió d'hidrogen. La reacció es deixa durant una nit a temperatura ambient. La suspensió negra formada es centrifuga i es decanta el dissolvent. Es renta el sòlid de color negre dues vegades amb THF i dues amb èter dietílic. S'asseca el sòlid negre al buit (135.3 mg, 88 % rdt. respecte a Pd, 0.648 mmol Pd/g material) i s'analitza per TEM observant nanopartícules de pal·ladi de diàmetre 3.1 ± 0.7 nm. **AE calculat per Pd_{Np}-M7-B: 7.9 % Pd; trobat: 6.9 % Pd. BET: superfície específica: 441 m²/g; diàmetre de porus: 60 Å (desorció), 68 Å (adsorció); volum de porus: 0.86 cm³/g (desorció), 0.80 cm³/g (adsorció).**

-Síntesi de nanopartícules de pal·ladi Pd_{Np}-M7-C

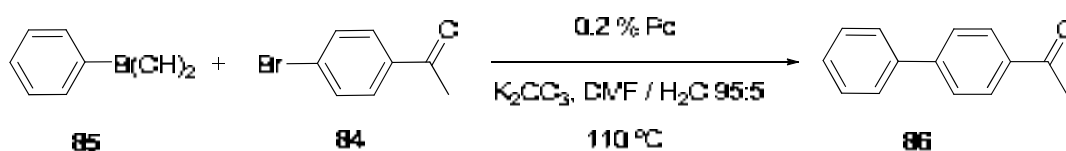


En una ampolla de Fischer-Porter proveïda d'agitació magnètica es posa l'estabilitzant **M7** (140.8 mg, 0.050 mmol) i Pd(dba)₂ (61.3 mg, 0.101 mmol de Pd) i es fan 3 cicles de buit/argó. S'afegeix THF anhidre (30 mL). El sistema es purga tres vegades amb buit/H₂(g) (1 atm) i al final es carrega a 3 atm de pressió d'hidrogen. Al cap de dos minuts, la suspensió s'enfosqueix. La mescla de reacció es deixa durant

una nit a temperatura ambient. La suspensió negra formada es centrifuga i es decanta el dissolvent. Es renta el sòlid de color negre dues vegades amb THF i dues amb èter dietílic per tal d'eliminar el producte de reducció de la dibenzilidenacetona. S'asseca el sòlid negre al buit (132.4 mg, 94% rdt. respecte a Pd, 0.714 mmol Pd/g material) i s'analitza per TEM, observant nanopartícules de pal·ladi amb un diàmetre de 3.7 ± 1.1 nm. **AE calculat per Pd_{Np}-M7-C:** 8.1 % Pd; **trobat:** 7.6 % Pd. **BET: superfície específica:** 258 m²/g; **diàmetre de porus:** 60 Å (desorció), 68 Å (adsorció); **volum de porus:** 0.49 cm³/g (desorció), 0.46 cm³/g (adsorció).

5.2.3. Assaig de les nanopartícules de pal·ladi Pd_{Np}-M7-A, Pd_{Np}-M7-B i Pd_{Np}-M7-C com a catalitzadors en la reacció de Suzuki-Miyaura

-Preparació de 4-fenilacetofenona, 86, amb les nanopartícules Pd_{Np}-M7-A (0.526 mmol Pd/g) (taula 25, apartat 3.2.3.)



En un tub tancat de 10 mL es posa 4-bromoacetofenona 98 % (406.2 mg, 2.0 mmol), àcid fenilborònic 98 % (373.3 mg, 3.0 mmol), el catalitzador Pd_{Np}-M7-A (7.6 mg, 0.526 mmol Pd /g, 0.004 mmol), una barreja de DMF/H₂O 95:5 (4 mL) i K₂CO₃ (559 mg, 4.0 mmol). Es deixa la mescla de reacció sota agitació magnètica a 110 °C, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 3 hores la reacció s'atura (conversió 80% per CG). S'hi afegeix AcOEt, es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés dues vegades més. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb etanol, aigua (x 2), etanol i èter dietílic (x 2), s'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora l'AcOEt i s'afegeix aigua. El producte orgànic **86** precipita, es filtra, es renta amb aigua i finalment es dissol novament en acetat d'etil, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-fenilacetofenona, **57** (317 mg, 79 % rdt.).

-Preparació de 4-fenilacetofenona, 86, amb les nanopartícules Pd_{Np}-M7-B (0.648 mmol Pd/g) (taula 25, apartat 3.2.3.)

En un tub tancat de 10 mL s'afegeix 4-bromoacetofenona 98 % (406.2 mg, 2.0 mmol), àcid fenilborònic 98 % (373.3 mg, 3.0 mmol), el catalitzador Pd_{Np}-M7-B (6.2 mg, 0.648 mmol Pd /g, 0.004 mmol), una barreja de DMF/H₂O 95:5 (4 mL) i K₂CO₃

(559 mg, 4.0 mmol). Es deixa la mescla de reacció sota agitació magnètica a 110 °C, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 3 hores la reacció s'ha acabat. S'hi afegeix AcOEt, es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés dues vegades més. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb etanol, aigua (x 2), etanol i èter dietílic (x 2), s'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora l'AcOEt i s'afegeix aigua. El producte orgànic **86** precipita, es filtra, es renta amb aigua i finalment es dissol novament en acetat d'etil, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-fenilacetofenona (395 mg, 99 % rdt.).

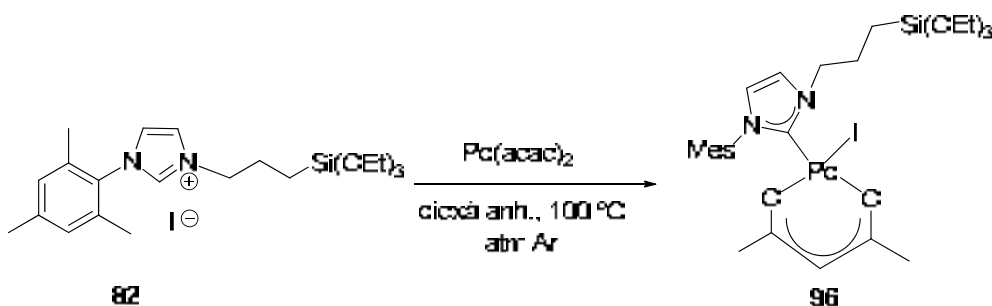
- Preparació de 4-fenilacetofenona, 86, amb les nanopartícules Pd_{Np}-M7-C (0.714 mmol Pd/g) (taula 25, apartat 3.2.3.)

En un tub tancat de 10 mL s'afegeix 4-bromoacetofenona 98 % (406.1 mg, 2.0 mmol), àcid fenilborònic 98 % (373.3 mg, 3.0 mmol), el catalitzador **Pd_{Np}-M7-C** (5.6 mg, 0.714 mmol Pd /g, 0.004 mmol), una barreja de DMF/H₂O 95:5 (4 mL) i K₂CO₃ (559 mg, 4.0 mmol). Es deixa la mescla de reacció sota agitació magnètica a 110 °C, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 1.5 hores la reacció ha acabat. S'hi afegeix AcOEt, es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés dues vegades més. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb etanol, aigua (x 2), etanol i èter dietílic (x 2), s'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora l'AcOEt i s'afegeix aigua. El producte orgànic **86** precipita, es filtra, es renta amb aigua i finalment es dissol novament en acetat d'etil, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-fenilacetofenona (399 mg, 100 % rdt.).

5.3. Preparació i assaig de catalitzadors de Pd recuperables per formació de materials híbrids orgànico-inorgànics, a partir de complexos monocarbènics Pd-NHC

5.3.1. Síntesi del material híbrid orgànico-inorgànic M8 derivat del complex Pd-NHC 96

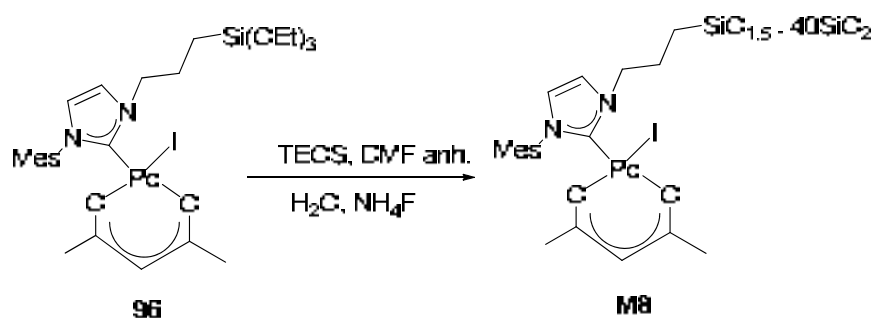
-Preparació del complex de pal·ladi 96 a partir del iodur d' 1-mesitil-3-(3-(trietoxisilil)propil)imidazoli, 82



En un schlenk de 25 mL proveït d'agitació magnètica i d'atmosfera d'Ar es dissol el iodur d'1-mesitil-3-(3-(trietoxisilil)propil)imidazoli, **82**, (281 mg, 0.542 mmol) en 8 mL de dioxà anhidre. A continuació, aquesta solució s'afegeix sobre di-acetilacetonat de pal·ladi (138 mg, 0.453 mmol) disposat en un schlenk de 25 mL proveït d'agitació magnètica i d'atmosfera d'Ar. La mescla de reacció es deixa agitant sota Ar a 100° C durant 20 hores. L'evolució de la reacció es controla mitjançant ¹H-RMN, observant que el reactiu limitant, Pd(acac)₂, no es consumeix completament. A continuació es filtra la mescla de reacció, s'evapora el dissolvent del filtrat al buit i s'obté un residu sòlid de color marró. S'hi afegeix èter dietílic anhidre, en el qual el producte **96** es soluble, mentre que les impureses romanen insolubles. Es filtra, s'evapora el dissolvent al buit i es renta el residu amb pentà anhidre, obtenint un sòlid taronja (253 mg, 8.5 mol **96**/mol Pd(acac)₂) que correspon a la barreja de **96** (241 mg, 74 % rdt. segons ¹H-RMN.) i Pd(acac)₂ (12 mg). ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 7.13 (d, 1H, CH imidazole, J = 1.8 Hz), 6.91 (s, 1H, CH mesitil), 6.86 (s, 1H, CH mesitil), 6.81 (d, 1H, CH imidazole, J = 1.8 Hz), 5.13 (s, 1H, CH acac), 4.94-4.87 (m, 1H, -CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃), 4.35-4.28 (m, 1H, -CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃), 3.78 (q, 6H, -O-CH₂-CH₃, J = 7.0 Hz), 2.28 (s, 3H, CH₃ mesitil), 2.25 (s, 3H, CH₃ mesitil), 2.20 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃), 2.00 (s, 3H, CH₃ mesitil), 1.81 (s, 3H, CH₃ acac), 1.76 (s, 3H, CH₃ acac), 1.17 (t, 9H, -O-CH₂-CH₃, J = 7.0 Hz), 0.71-0.66 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃). ¹³C-RMN (CDCl₃, 100.6 MHz) δ (ppm): 186.1 (C=O), 183.5 (C=O), 150.1 (Pd-Ccarbè),

138.9 (C aromàtic), 136.0 (C aromàtic), 135.7 (C aromàtic), 134.7 (C aromàtic), 129.5 (CH aromàtic), 128.7 (CH aromàtic), 124.0 (CH imidazole), 121.9 (CH imidazole), 99.0 (CH acac), 58.4 (-O-CH₂-CH₃), 54.3 (-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃), 27.2 (CH₃ acac), 26.0 (CH₃ acac), 24.2 (-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃), 21.0 (CH₃ mesitil), 20.3 (CH₃ mesitil) 18.2 (-O-CH₂-CH₃), 17.8 (CH₃ mesitil), 7.4 (-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃). **EM (ESI) d'alta resolució:** [M + Na]⁺ calculada per C₂₆H₄₁IN₂O₅PdSi + Na: 745.0767; Trobat: 745.0739.

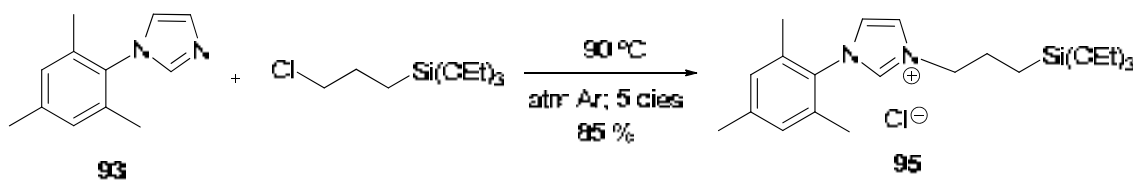
-Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M8 derivat del complex de pal·ladi 96.



Es dissol **96** (204 mg, 0.283 mmol) i TEOS 98% (2.408 g, 11.33 mmol) en DMF anhidre (7 mL). Es prepara una solució amb aigua destil·lada i desionitzada (715 µL, 39.72 mmol), DMF anhidre (4.6 mL) i una solució aquosa 1M de NH₄F (116 µL, 6.44 mmol H₂O, 0.116 mmol NH₄F). La segona solució s'addiciona sobre la primera. S'agita per homogeneïtzar bé la mescla i es deixa reposar sense agitació a temperatura ambient. La solució taronja gelifica durant la nit. Després de 5 dies d'envelliment a temperatura ambient i sense agitació el gel es polvoritza, es filtra i es renta dues vegades amb aigua, tres amb etanol i tres amb diclorometà (eliminant així el Pd(acac)₂ residual que contenia el complex **96** de partida). S'asseca al buit a 60° C tota la nit i s'obté el sòlid marró vermellós **M8** (0.972 g, 0.235 mmol Pd/ g material). ²⁹Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -63.8 (T³), -91.0 (Q²), -100.3 (Q³), -109.5 (Q⁴). **AE calculat per C₂₀H₂₆IN₂O₂SiO_{1.5}Pd·40SiO₂ (considerant condensació completa):** 7.97 %C, 0.93 %N, 38.19 %Si; **trobat:** 9.43 %C, 2.00 %N, 32.3 %Si. **% Pd calculat:** 3.53; **trobat:** 2.50 (ICP) **BET: superfície específica:** 246 m²/g; **diàmetre de porus:** 30 Å (desorció), 32 Å (adsorció); **volum de porus:** 0.21 cm³/g (desorció), 0.15 cm³/g (adsorció).

5.3.2. Síntesi del material híbrid orgànic-inorgànic M9 derivat del complex Pd-NHC 97

-Preparació del clorur d'1-mesitil-3-(3-(trietoxisilil)propil)imidazoli, 95



En un schlenk de 10 mL proveït d'agitació magnètica i d'atmosfera d'Ar es posa 1-mesitilimidazole (601 mg, 3.23 mmol) i (3-cloropropil)trietoxisilà 95% (0.9 mL, 1.0 g/mL (25°C), 3.55 mmol) S'agita la mescla de reacció a 90°C sota atmosfera d'Ar durant 5 dies. A continuació, s'evaporen els components volàtils al buit i es renta el residu obtingut amb pentà anhidre fins que els filtrats no presentin color, obtenint 1.166 g (85% rdt) d'un sòlid marró clar, **95**.¹⁷⁷ **¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm):** 10.54 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.20 (s, 1H) 6.91 (s, 2H) 4.64 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 3.74 (q, J = 7.0 Hz, 6H), 2.26 (s, 3H), 1.99 (s, 6H + m, 2H), 1.14 (t, J = 7.0 Hz, 9H), 0.55-0.60 (t, 2H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 90.0 MHz) δ (ppm):** 141.1, 138.6, 134.1, 130.8, 129.8, 123.2, 122.8, 58.6, 52.0, 24.6, 21.1, 18.3, 17.6, 6.9. **P.f (°C):** 134-135 (lit.: 135¹⁷⁷).

-Preparació del complex de pal·ladi 97 derivat del clorur d'1-mesitil-3-(3-(trietoxisilil)propil)imidazoli, 95

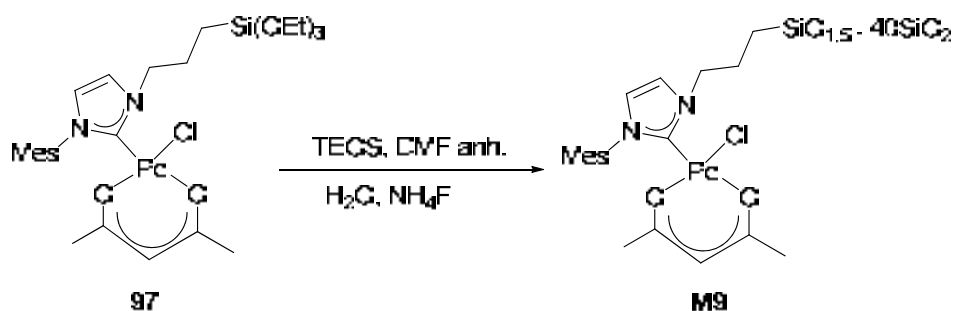


En un schlenk de 25 mL proveït d'agitació magnètica i d'atmosfera d'Ar es posa el clorur d'1-mesitil-3-(3-(trietoxisilil)propil)imidazoli (533 mg, 1.25 mmol) i dioxà anhidre (18 mL). A continuació, s'afegeix aquesta suspensió sobre di-acetilacetona de pal·ladi (318 mg, 1.04 mmol) disposat en un schlenk de 25 mL proveït d'agitació

¹⁷⁷.- MERCK PATENT GMBH. "Imidazolium salts that can be immobilized". Koehler, K.; Weigl, K. Deutschland, WO 2005/016940. 2005-02-24.

magnètica i atmosfera d'Ar. La mescla de reacció es deixa agitant sota Ar a 100° C durant 20 hores. L'evolució de la reacció es controla mitjançant ¹H-RMN. A continuació, s'evapora el dioxà al buit i s'obté un residu sòlid de color marró. S'hi afegeix èter dietílic anhidre, en el qual el producte **97** es soluble, mentre que les impureses romanen insolubles. Es filtra, s'evapora el dissolvent al buit i es renta el residu amb pentà anhidre, obtenint **97** com un sòlid groc (547 mg, 83 % rdt.). **¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm):** 7.13 (d, 1H, CH imidazole, J = 1.5 Hz), 7.01 (s, 1H, CH mesitil), 6.89 (s, 1H, CH mesitil), 6.84 (d, 1H, CH imidazole, J = 1.5 Hz), 5.17 (s, 1H, CH acac), 5.07-5.01 (m, 1H, -CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃), 4.45-4.39 (m, 1H, -CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃), 3.82 (q, 6H, -O-CH₂-CH₃, J = 7.0 Hz), 2.34 (s, 3H, CH₃ mesitil), 2.24 (s, 3H, CH₃ mesitil), 2.15 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃), 2.01 (s, 3H, CH₃ mesitil), 1.91 (s, 3H, CH₃ acac), 1.75 (s, 3H, CH₃ acac), 1.22 (t, 9H, -O-CH₂-CH₃, J = 7.0 Hz), 0.80-0.72 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃). **¹³C-RMN (CDCl₃, 100.6 MHz) δ (ppm):** 187.4 (C=O), 183.5 (C=O), 151.9 (Pd-Ccarbè), 139.2 (C aromàtic), 136.7 (C aromàtic), 135.9 (C aromàtic), 135.0 (C aromàtic), 129.7 (CH aromàtic), 128.6 (CH aromàtic), 123.4 (CH imidazole), 121.9 (CH imidazole), 99.8 (CH acac), 58.6 (-O-CH₂-CH₃), 53.5 (-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃), 27.3 (CH₃ acac), 25.7 (CH₃ acac), 24.9 (-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃), 21.3 (CH₃ mesitil), 18.8 (CH₃ mesitil), 18.4 (-O-CH₂-CH₃), 17.9 (CH₃ mesitil), 7.5 (-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃). **IR (ATR) ν (cm⁻¹):** 2971, 2920, 2885, 1579, 1514, 1387, 1266, 1101, 1075, 938, 779, 701. **IR (polietilenglicol) ν (cm⁻¹):** 662, 623, 587, 450, 339, 301, 215. **P.f (°C):** 132-134. **EM (ESI) d'alta resolució:** [M + Na]⁺ calculada per C₂₆H₄₁ClN₂O₅PdSi + Na: 655.1403; Trobat: 655.1396.

-Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M9 derivat del complex de pal·ladi 97

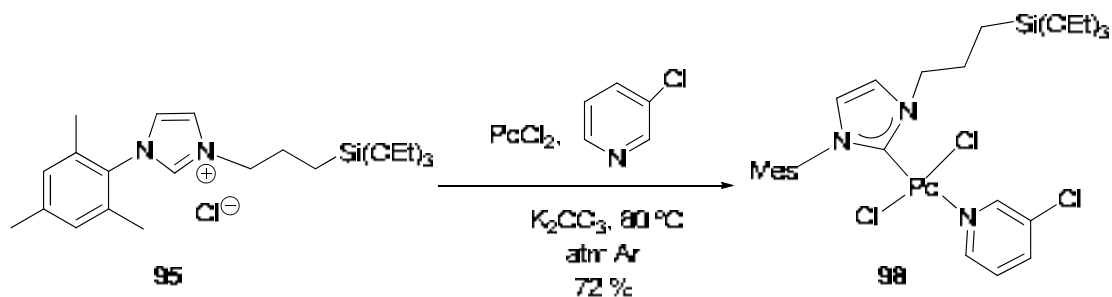


Una solució de NH₄F 1M (260 µL, 14.4 mmol H₂O, 0.260 mmol NH₄F) i aigua destil·lada i desionitzada (1.487 mL, 82.5 mmol) en DMF anhidre (9.8 mL) s'afegeix sobre una solució de **97** (378 mg, 0.598 mmol) i TEOS 98 % (5.059 g, 23.8 mmol) en DMF anhidre (14.7 mL). S'agita manualment per homogeneïtzar bé la mescla durant

un minut i es deixa reposar sense agitació a temperatura ambient. La solució, de color groc, gelifica passada 1 hora. Després de 3 dies d'envelliment a temperatura ambient i sense agitació el gel es polvoritza, es filtra i es renta amb aigua, etanol i diclorometà. S'asseca al buit (1 mm Hg) a 60° C tota la nit i s'obté el sòlid groc pàl·lid **M9** (1.808 g, 0.260 mmol Pd / g material). ²⁹Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -67.6 (T³), -92.8 (Q²), -102.0 (Q³), -110.9 (Q⁴). **AE calculat per C₂₀H₂₆ClN₂O₂SiO_{1.5}Pd·40SiO₂ (considerant condensació completa):** 8.22% C, 0.89 % H, 0.96% N, 1.21% Cl, 39.4% Si; **trobat:** 11.44% C, 2.26% H, 1.88% N, 1.09% Cl, 33.9% Si. **% Pd calculat:** 3.64; **trobat:** 2.77 (ICP) **BET: superfície específica:** 810 m²/g; **diàmetre de porus:** 42 Å (desorció), 48 Å (adsorció); **volum de porus:** 0.93 cm³/g (desorció), 0.71 cm³/g (adsorció).

5.3.3. Síntesi del material híbrid orgànic-inorgànic M10 derivat del complex Pd-NHC 98

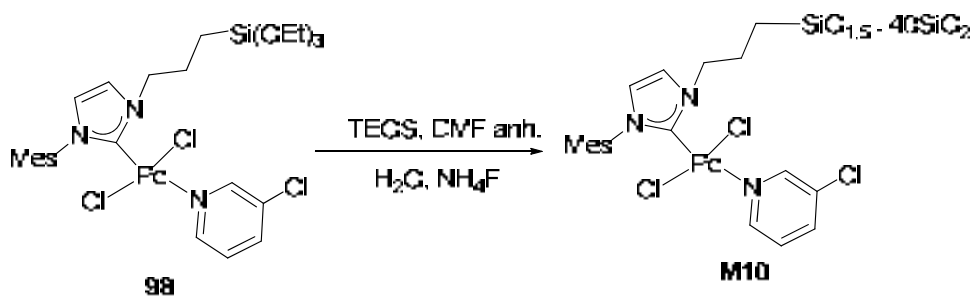
-Preparació del complex de pal·ladi **98** derivat del clorur d'1-mesitil-3-(3-(trietoxisilil)propil)imidazoli, **95**



En un schlenk de 25 mL proveït d'agitació magnètica i d'atmosfera d'Ar es posa PdCl₂ (266.3 mg, 1.5 mmol), clorur d'1-mesitil-3-(3-(trietoxisilil)propil)imidazoli, **95**, (713 mg, 1.7 mmol) i K₂CO₃ 99% (1.038 g, 7.4 mmol). A continuació, s'hi afegeix 3-cloropiridina destil·lada (6.0 mL, 1.209 g/mL, 0.064 mol) i s'escalfa la mescla a 80 °C durant tota la nit sota atmosfera d'Argó. L'evolució de la reacció es controla mitjançant ¹H-RMN. A continuació, la mescla de reacció es dilueix amb CH₂Cl₂ anhidre (6 mL) i es passa a través d'una petita columna de gel de sílice i *celite*, eluïnt amb CH₂Cl₂ anhidre (3 x 4.5 mL). S'evapora el dissolvent al buit i la 3-cloropiridina es destil·la al buit (1 mm Hg) a 40 °C. Es renta el residu amb pentà anhidre i s'obté un sòlid marró clar que s'identifica com **98** (0.734 g, 72 % rdt). ¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm): 8.85 (d, 1H, CH piridina, J = 2.5 Hz), 8.75 (dd, 1H, CH piridina, J = 5.5 Hz i J = 1.0 Hz), 7.68-7.66 (m, 1H, CH piridina), 7.21-7.15 (m, 1H, CH piridina), 7.00-6.90 (m, 2CH mesitil + 2CH imidazole), 4.74 (t, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃, J = 7.5 Hz), 3.86 (q,

6H, -O-CH₂-CH₃, J = 7.0 Hz), 2.35 (s, 3H, CH₃ mesitil), 2.25 (s, 6H, 2CH₃ mesitil), 1.25-1.22 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃), 1.25 (t, 9H, -O-CH₂-CH₃, J = 7.0 Hz), 0.83-0.81 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃). A l'espectre s'observen també els senyals corresponents a la 3-cloropiridina lliure i al complex de pal·ladi derivat de la descomplexació de la 3-cloropiridina. ¹³C-RMN (CDCl₃, 100.6 MHz) δ (ppm): 150.5, 149.5, 149.1, 147.7, 139.3, 137.9, 136.6, 136.5, 135.9, 135.1, 135.0, 132.4, 132.3, 129.35, 129.27, 129.2, 128.3, 124.6, 124.5, 124.1, 122.2, 121.8, 58.7 (-O-CH₂-CH₃), 53.6 (-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃), 24.2 (-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃), 21.2 (CH₃ mesitil), 19.0 (2 CH₃ mesitil), 18.5 (-O-CH₂-CH₃), 7.6 (-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃). IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3092, 2971, 2918, 1463, 1419, 1220, 1073, 825, 691. IR (polietilenglicol) ν (cm⁻¹): 647, 614, 585, 420, 379, 348, 323, 289. EM-ESI (m/z): 644.2 [M - Cl]⁺ (100), 642.2 (32). AE: calculat per C₂₆H₃₈Cl₃N₃O₃PdSi: 45.82% C, 5.62% H, 6.17% N; 15.61% Cl; experimental: 45.52% C, 5.06% H, 6.91% N, 16.03% Cl.

-Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic M10 derivat del complex de pal·ladi 98



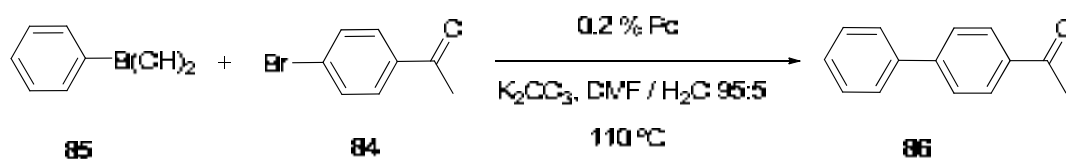
Una solució de NH₄F 1M (445 μL, 24.7 mmol H₂O, 0.445 mmol NH₄F) i aigua destil·lada i desionitzada (2.735 mL, 151.9 mmol) en DMF anhidre (17.7 mL) s'afegeix sobre una solució de **98** (738 mg, 0.001 mol) i TEOS 98 % (9.203 g, 0.043 mmol) en DMF anhidre (26.6 mL). S'agita manualment per homogeneïtzar bé la mescla durant un minut i es deixa reposar sense agitació a temperatura ambient. La solució, de color groc, gelifica passades 3 hores. Després de 3 dies d'envelliment a temperatura ambient i sense agitació el gel es polvoritza, es filtra i es renta amb aigua, etanol i diclorometà. S'asseca al buit (1 mm Hg) a 60° C tota la nit i s'obté el sòlid groc pàl·lid **M10** (3.646 g, 0.233 mmol Pd / g material). ²⁹Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -67.0 (T³), -92.0 (Q²), -101.8 (Q³), -111.5 (Q⁴). AE calculat per C₂₀H₂₃Cl₃N₃O₃PdSiO_{1.5}·40SiO₂ (considerant condensació completa): 7.95% C, 0.76 % H, 1.39% N, 38.11% Si; trobat: 11.65% C, 2.29% H, 1.97% N, 30.61% Si. % Pd calculat: 3.52; trobat: 2.48 (ICP) BET: superfície específica: 730 m²/g; diàmetre de

porus: 65 Å (desorció), 75 Å (adsorció); volum de porus: 1.23 cm³/g (desorció), 1.09 cm³/g (adsorció).

5.3.4. Assaig dels materials híbrids M8, M9 i M10, basats en complexos monocarbènics Pd-NHC, en reaccions catalitzades per Pd

5.3.4.1. En reaccions de Suzuki-Miyaura

-Preparació de 4-fenilacetofenona, **86**, a partir de 4-bromoacetofenona, amb **M8**, **M9** i **M10** com a catalitzadors (taula 33, apartat 3.3.2.1.)



Assaig de M8 (0.235 mmol Pd/g)

En un tub tancat de 10 mL proveït d'agitació magnètica es posa el catalitzador **M8** (8.5 mg, 0.235 mmol Pd/g, 0.002 mmol), 4-bromoacetofenona 98% (203 mg, 1.0 mmol), àcid fenilborònic 98 % (187 mg, 1.5 mmol), una barreja de DMF/H₂O 95:5 (2 mL) i K₂CO₃ (279 mg, 2.0 mmol). S'agita la mescla a 110 °C, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passats 30 minuts la reacció ha acabat. S'afegeix AcOEt, es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés dues vegades més. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb etanol, aigua (x 2), etanol i èter dietílic (x 2), s'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora l'AcOEt i s'afegeix aigua. El producte orgànic **86** precipita, es filtra, es renta amb aigua i finalment es dissol novament en acetat d'etil, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-fenilacetofenona (195 mg, 100 % rdt.).

El producte del tercer cicle (167 mg, 87 % rdt.) conté 4.9 ppm de Pd, que corresponen a un 0.4% de *leaching*.

Assaig de M9 (0.260 mmol Pd/g)

En un tub tancat de 10 mL proveït d'agitació magnètica es posa el catalitzador **M9** (7.7 mg, 0.260 mmol Pd/g, 0.002 mmol), 4-bromoacetofenona 98% (203 mg, 1.0 mmol), àcid fenilborònic 98 % (187 mg, 1.5 mmol), una barreja de DMF/H₂O 95:5 (2 mL) i K₂CO₃ (279 mg, 2.0 mmol). S'agita la mescla a 110 °C, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passats 30 minuts la reacció ha acabat. S'afegeix AcOEt, es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés dues vegades més. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb etanol, aigua (x 2), etanol i èter dietílic (x 2), s'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora l'AcOEt i s'afegeix aigua. El producte orgànic **86** precipita, es filtra, es renta amb aigua i finalment es dissol novament en acetat d'etil, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-fenilacetofenona (195 mg, 100 % rdt.).

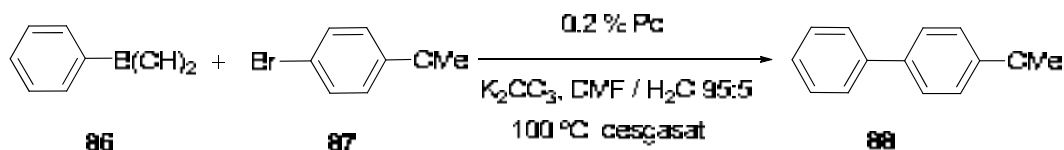
El producte del tercer cicle (164 mg, 98% rdt.) conté 7.3 ppm de Pd, que corresponen a un 0.6% de *leaching*.

Assaig de M10 (0.233 mmol Pd/g)

En un tub tancat de 10 mL proveït d'agitació magnètica es posa el catalitzador **M10** (17.1 mg, 0.233 mmol Pd/g, 0.004 mmol), 4-bromoacetofenona 98% (406.2 mg, 2.0 mmol), àcid fenilborònic 98 % (373.3 mg, 3.0 mmol), una barreja de DMF/H₂O 95:5 (4 mL) i K₂CO₃ (558.4 mg, 4.0 mmol). S'agita la mescla a 110 °C, seguint-ne l'evolució per cromatografia de gasos. Passats 30 minuts la reacció ha acabat. S'afegeix AcOEt, es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés dues vegades més. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb etanol, aigua (x 2), etanol i èter dietílic (x 2). S'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora l'AcOEt i s'afegeix aigua. El producte orgànic **86** precipita, es filtra, es renta amb aigua i finalment es dissol novament en acetat d'etil, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-fenilacetofenona (384 mg, 96 % rdt.).

El producte del tercer cicle (160 mg, 77% rdt.) conté 31.4 ppm de Pd, que corresponen a un 1.2% de *leaching*.

-Preparació de 4-metoxibifenil, 88, amb M8, M9 i M10 com a catalitzadors (condicions A', taula 37, apartat 3.3.2.1.)



Assaig de M8 (0.235 mmol Pd/g)

En un tub tancat de multireactor de 60 mL sota atmosfera inert es posa el catalitzador **M8** (17.0 mg, 0.235 mmol Pd/g, 0.004 mmol), 4-bromoanisole (255 µL, 1.494 g/mL, 2.0 mmol), àcid fenilborònic 98 % (373.3 mg, 3.0 mmol), una barreja de DMF/H₂O 95:5 (4 mL) i K₂CO₃ (563 mg, 4.0 mmol). S'escalfa la mescla a 100°C sota agitació orbitalària i es segueix l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 21.5 hores s'atura la reacció. S'afegeix AcOEt (10 mL), es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés dues vegades més. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb etanol, aigua (x 2), etanol i èter dietílic (x 2), s'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora l'AcOEt i s'afegeix aigua. El producte orgànic **88** precipita, es filtra, es renta amb aigua i finalment es dissol novament en acetat d'etil, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-metoxibifenil (276 mg, 74 % rdt.).

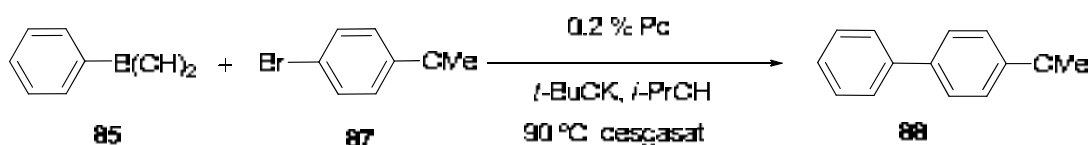
Assaig de M9 (0.260 mmol Pd/g)

En un tub tancat de multireactor de 60 mL sota atmosfera inert es posa el catalitzador **M9** (15.4 mg, 0.260 mmol Pd/g, 0.004 mmol), 4-bromoanisole (255 µL, 1.494 g/mL, 2.0 mmol), àcid fenilborònic 98 % (373.3 mg, 3.0 mmol), una barreja de DMF/H₂O 95:5 (4 mL) i K₂CO₃ (563 mg, 4.0 mmol). S'escalfa la mescla a 100°C sota agitació orbitalària i es segueix l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 21.5 hores s'atura la reacció. S'afegeix AcOEt (10 mL), es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés dues vegades més. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb etanol, aigua (x 2), etanol i èter dietílic (x 2), s'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora l'AcOEt i s'afegeix aigua. El producte orgànic **88** precipita, es filtra, es renta amb aigua i finalment es dissol novament en acetat d'etil, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-metoxibifenil (304 mg, 82 % rdt.).

Assaig de M10 (0.233 mmol Pd/g)

En un tub tancat de multireactor de 60 mL sota atmosfera inert es posa el catalitzador **M10** (17.2 mg, 0.233 mmol Pd/g, 0.004 mmol), 4-bromoanisole (255 μ L, 1.494 g/mL, 2.0 mmol), àcid fenilborònic 98 % (373.3 mg, 3.0 mmol), una barreja de DMF/H₂O 95:5 (4 mL) i K₂CO₃ (563 mg, 4.0 mmol). S'escalfa la mescla a 100°C sota agitació orbitalària i es segueix l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 21.5 hores s'atura la reacció. S'afegeix AcOEt (10 mL), es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés dues vegades més. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb etanol, aigua (x 2), etanol i èter dietílic (x 2), s'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora l'AcOEt i s'afegeix aigua. El producte orgànic **88** precipita, es filtra, es renta amb aigua i finalment es dissol novament en acetat d'etil, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-metoxibifenil (333 mg, 90 % rdt.).

-Preparació de 4-metoxibifenil, 88, amb M8, M9 i M10 com a catalitzadors (condicions B, taula 39, apartat 3.3.2.1.)



Assaig de M8 (0.235 mmol Pd/g)

En un tub tancat de 10 mL proveït d'agitació magnètica i sota atmosfera inert es posa el catalitzador **M8** (17.0 mg, 0.235 mmol Pd/g, 0.004 mmol), 4-bromoanisole (255 μ L, 1.494 g/mL, 2.0 mmol), àcid fenilborònic 98 % (301 mg, 2.4 mmol), isopropanol (2 mL) i *t*-BuOK (300 mg, 2.6 mmol). S'agita la mescla a 90°C i es segueix l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 2 hores s'atura la reacció. S'afegeix AcOEt, es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés dues vegades més. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb etanol, aigua (x 2), etanol i èter dietílic (x 2), s'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora l'AcOEt i s'afegeix aigua. El producte orgànic **88** precipita, es filtra, es renta amb aigua i finalment es dissol novament en acetat d'etil, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-metoxibifenil (257 mg, 69 % rdt.).

El producte del tercer cicle (216.5 mg, 70% rdt.) conté 9.0 ppm de Pd, que corresponen a un 0.5% de *leaching*.

Assaig de M9 (0.260 mmol Pd/g)

En un tub tancat de 10 mL proveït d'agitació magnètica i sota atmosfera inert es posa el catalitzador **M9** (15.4 mg, 0.260 mmol Pd/g, 0.004 mmol), 4-bromoanisol (255 µL, 1.494 g/mL, 2.0 mmol), àcid fenilborònic 98 % (301 mg, 2.4 mmol), isopropanol (2 mL) i *t*-BuOK (300 mg, 2.6 mmol). S'agita la mescla a 90°C i es segueix l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 2 hores s'atura la reacció. S'afegeix AcOEt, es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés dues vegades més. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb etanol, aigua (x 2), etanol i èter dietílic (x 2), s'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora l'AcOEt i s'afegeix aigua. El producte orgànic **88** precipita, es filtra, es renta amb aigua i finalment es dissol novament en acetat d'etil, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-metoxibifenil (275 mg, 74 % rdt.).

El producte del tercer cicle (270 mg, 68% rdt per ¹H-RMN) conté 15.1 ppm de Pd, que corresponen a un 1.0% de *leaching*.

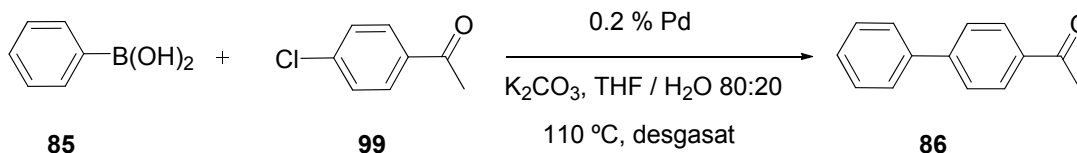
Assaig de M10 (0.233 mmol Pd/g)

En un tub tancat de 10 mL proveït d'agitació magnètica i sota atmosfera inert es posa el catalitzador **M10** (17.2 mg, 0.233 mmol Pd/g, 0.004 mmol), 4-bromoanisol (255 µL, 1.494 g/mL, 2.0 mmol), àcid fenilborònic 98 % (301 mg, 2.4 mmol), isopropanol (2 mL) i *t*-BuOK (300 mg, 2.6 mmol). S'agita la mescla a 90°C i es segueix l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 2 hores s'atura la reacció. S'afegeix AcOEt, es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés dues vegades més. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb etanol, aigua (x 2), etanol i èter dietílic (x 2), s'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora l'AcOEt i s'afegeix aigua. El producte orgànic **88** precipita, es filtra, es renta amb aigua i finalment es dissol novament en acetat d'etil, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-metoxibifenil (278 mg, 75 % rdt.).

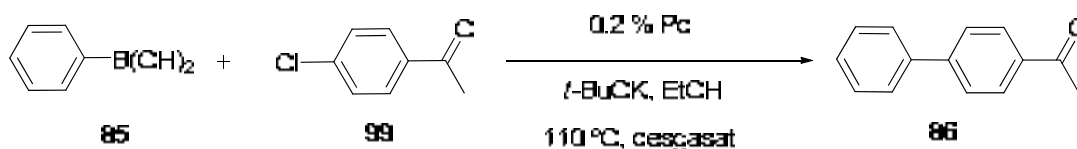
El producte del tercer cicle (181 mg, 72% rdt.) conté 7.5 ppm de Pd, que corresponen a un 0.3% de *leaching*.

-Preparació de 4-fenilacetofenona, 86, a partir de 4-cloroacetofenona, amb M9 i M10 com a catalitzadors (taula 43, apartat 3.3.2.1.)

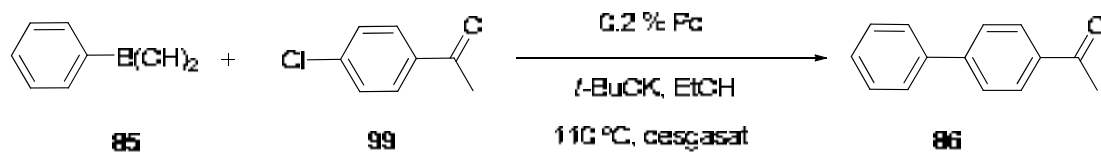
Assaig de M9 (0.260 mmol Pd/g)



En un tub tancat de multireactor de 45 mL proveït d'agitació magnètica es posa el catalitzador **M9** (15.4 mg, 0.260 mmol Pd/g, 0.004 mmol), 4-cloroacetofenona (265 μL , 1.192 g/mL, 2.0 mmol), àcid fenilborònic 98 % (373.3 mg, 3.0 mmol), una barreja de THF/H₂O 80:20 (2 mL) i K₂CO₃ (558 mg, 4.0 mmol). S'agita la mescla a 110°C i es segueix l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 24 hores s'atura la reacció. S'afegeix AcOEt (10 mL), es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés dues vegades més. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb etanol, aigua (x 2), etanol i èter dietílic (x 2), s'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora l'AcOEt i s'afegeix aigua. El producte orgànic **86** precipita, es filtra, es renta amb aigua i finalment es dissol novament en acetat d'etil, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-fenilacetofenona (359 mg, 92 % rdt.). El producte conté 33.4 ppm de Pd, que corresponen a un 2.8 % de *leaching*.



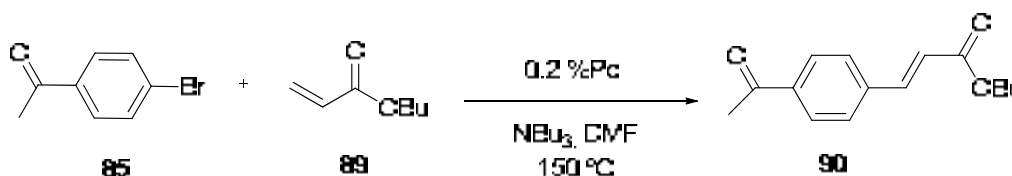
En un tub tancat de multireactor de 45 mL proveït d'agitació magnètica es posa el catalitzador **M9** (15.4 mg, 0.260 mmol Pd/g, 0.004 mmol), 4-cloroacetofenona (265 μL , 1.192 g/mL, 2.0 mmol), àcid fenilborònic 98 % (373.3 mg, 3.0 mmol), EtOH (4 mL) i *t*-BuOK (298 mg, 2.7 mmol). S'agita la mescla a 110°C i es segueix l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 24 hores s'atura la reacció. S'afegeix AcOEt (10 mL), es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés dues vegades més. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb etanol, aigua (x 2), etanol i èter dietílic (x 2), s'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora l'AcOEt i s'afegeix aigua. El producte orgànic **86** precipita, es filtra, es renta amb aigua i finalment es dissol novament en acetat d'etil, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-fenilacetofenona (303 mg, 77 % rdt.). El producte conté 5.6 ppm de Pd, que corresponen a un 0.4 % de *leaching*.

Assaig de M10 (0.233 mmol Pd/g)


En un tub tancat de multireactor de 45 mL proveït d'agitació magnètica es posa el catalitzador **M10** (17.2 mg, 0.233 mmol Pd/g, 0.004 mmol), 4-cloroacetofenona (265 μL , 1.192 g/mL, 2.0 mmol), àcid fenilborònic 98 % (373.3 mg, 3.0 mmol), EtOH (4 mL) i *t*-BuOK (298 mg, 2.7 mmol). S'agita la mescla a 110°C i es segueix l'evolució per cromatografia de gasos. Passades 24 hores s'atura la reacció. S'afegeix AcOEt (10 mL), es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés dues vegades més. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb etanol, aigua (x 2), etanol i èter dietílic (x 2), s'asseca al buit (2 mm Hg) i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora l'AcOEt i s'afegeix aigua. El producte orgànic **86** precipita, es filtra, es renta amb aigua i finalment es dissol novament en acetat d'etil, s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre, s'evapora el dissolvent i s'obté 4-fenilacetofenona (310 mg, 79 % rdt.).

5.3.4.2. En reaccions de Mizoroki-Heck

-Preparació de 4-acetil-*trans*-cinamat d'*n*-butil, 90, amb M8, M9 i M10 com a catalitzadors (taula 46, apartat 3.3.2.2.).


Assaig de M8 (0.235 mmol Pd/g)

En un tub tancat de 10 mL proveït d'agitació magnètica es posa el catalitzador **M8** (17.0 mg, 0.235 mmol Pd/g, 0.004 mmol), 4-bromoacetofenona 98% (406.2 mg, 2.0 mmol), acrilat d' *n*-butil 99% (436 μL , 0.890 g/mL, 3.0 mmol) i DMF (4 mL) i s'agita a 150 °C. S'hi afegeix tributilamina (716 μL , 0.776 g /mL, 3.0 mmol) i passades 48 hores la reacció s'atura (control per CG). S'afegeix DMF, es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés una altra vegada. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora la DMF i s'afegeix aigua. 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 una barreja de 4-bromoacetofenona, **55**, i 4-acetil-*trans*-cinamat d' *n*-butil, **90**¹⁷⁸ (345 mg **61**, 1.94 mol **61**/mol **55**, 70 % rdt segons la ¹H-RMN). **¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm):** 7.93 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.66 (d, 1H, J = 16.0 Hz), 7.57 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 6.50 (d, 1H, J = 16.0 Hz), 4.19 (t, 2H, J = 6.8 Hz), 2.58 (s, 3H), 1.70-1.63 (m, 2H), 1.46-1.36 (m, 2H), 0.94 (t, 3H, J = 7.4 Hz). **¹³C-RMN (CDCl₃, 100.6 MHz) δ (ppm):** 197.3, 166.6, 143.0, 138.9, 138.0, 128.9, 128.2, 120.9, 64.7, 30.8, 26.7, 19.2, 13.8. **IR (ATR) ν (cm⁻¹):** 2959, 2873, 1714, 1685, 1638, 1265, 1174, 828, 632.

El producte del tercer cicle (167 mg, 96% rdt.) conté 20.3 ppm de Pd, que corresponen a un 0.8% de *leaching*.

Assaig de M9 (0.260 mmol Pd /g)

En un tub tancat de 10 mL proveït d'agitació magnètica es posa el catalitzador **M9** (15.6 mg, 0.260 mmol Pd/g, 0.004 mmol), 4-bromoacetofenona 98% (406.2 mg, 2.0 mmol), acrilat d' *n*-butil 99% (436 µL, 0.890 g/mL, 3.0 mmol) i DMF (4 mL) i s'agita a 150 °C. S'hi afegeix tributilamina (716 µL, 0.776 g /mL, 3.0 mmol) i passades 2 hores la reacció ha acabat (control per CG). S'afegeix DMF, es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés una altra vegada. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora la DMF i s'afegeix aigua. 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 d' *n*-butil (oli, 482 mg, 98 % rdt.).

El producte del tercer cicle (315 mg, 98% rdt.) conté 12.2 ppm de Pd, que corresponen a un 0.9% de *leaching*.

Assaig de M10 (0.233 mmol Pd /g)

En un tub tancat de 10 mL proveït d'agitació magnètica es posa el catalitzador **M10** (17.2 mg, 0.233 mmol Pd/g, 0.004 mmol), 4-bromoacetofenona 98% (406.2 mg, 2.0 mmol), acrilat d' *n*-butil 99% (436 µL, 0.890 g/mL, 3.0 mmol) i DMF (4 mL) i s'agita a 150 °C. S'hi afegeix tributilamina (716 µL, 0.776 g /mL, 3.0 mmol) i passades 2 hores la reacció ha acabat (control per CG). S'afegeix DMF, es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés una altra vegada. El catalitzador que resta insoluble es

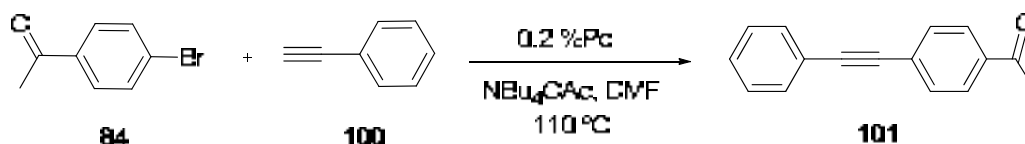
¹⁷⁸ Cui, X.; Li, Z.; Tao, C-Z.; Xu, Y.; Li, J.; Liu, L.; Guo, Q-X. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2467.

renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora la DMF i s'afegeix aigua. 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 d' *n*-butil (oli, 483 mg, 98% rdt.).

El producte del tercer cicle (393 mg, 99% rdt.) conté 5.6 ppm de Pd, que corresponen a un 0.5% de *leaching*.

5.3.4.3. En reaccions de Sonogashira

- Preparació d' 2-(4-acetilfenil)-1-fenilacetilè, **101**, amb **M8**, **M9** i **M10** com a catalitzadors (taula 49, apartat 3.3.2.3.)



Assaig de **M8** (0.235 mmol Pd/g)

En un tub tancat de 10 mL proveït d'agitació magnètica es posa el catalitzador **M8** (17.0 mg, 0.235 mmol Pd/g, 0.004 mmol), 4-bromoacetofenona 98% (406.2 mg, 2.00 mmol), Bu₄NOAc 97% (885.8 mg, 2.85 mmol) i DMF (4 mL) i s'agita a 110 °C. S'hi afegeix fenilacetilè (338 µL, 0.930 g /mL, 3.00 mmol) i passada 1 hora la reacció ha acabat (87 % de rdt segons CG). S'afegeix DMF, es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés una altra vegada. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora la DMF i s'afegeix aigua. El producte s'extreu amb acetat d'etil. La fase orgànica es renta amb aigua, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent. El residu es cromatografia en gel de sílice (hexà/AcOEt 20:1) i s'obté **101**¹⁷⁹ com un sòlid de color marró clar (316 mg, 72 % rdt.). ¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 7.93 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.60 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.56-7.54 (m, 2H), 7.37-7.36 (m, 3H), 2.60 (s, 3H). ¹³C-RMN (CDCl₃, 90.0 MHz) δ (ppm): 197.4, 136.3, 131.84, 131.79, 128.9, 128.6, 128.4, 128.3, 122.7, 92.8, 88.7, 26.7. IR (ATR) ν (cm⁻¹): 1677, 1601, 1261, 1175, 957, 833, 760, 691. P.f (°C): 95-97. (lit.: 94-96¹⁷⁹) El producte conté 1.1 ppm de Pd, que corresponen a un 0.1 % de *leaching*.

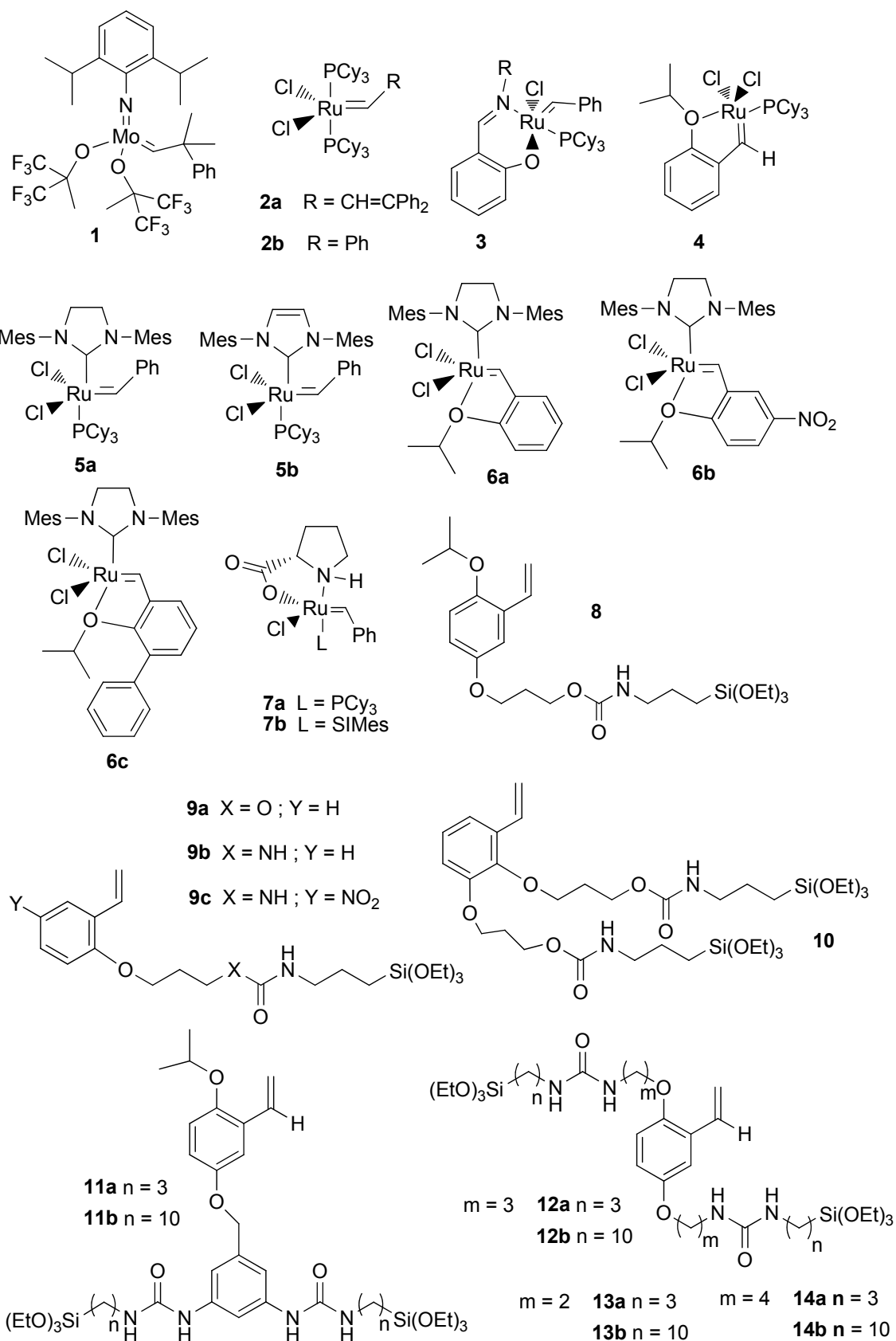
¹⁷⁹ Arcadi, A.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Marinelli, F.; Pace, P. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3305.

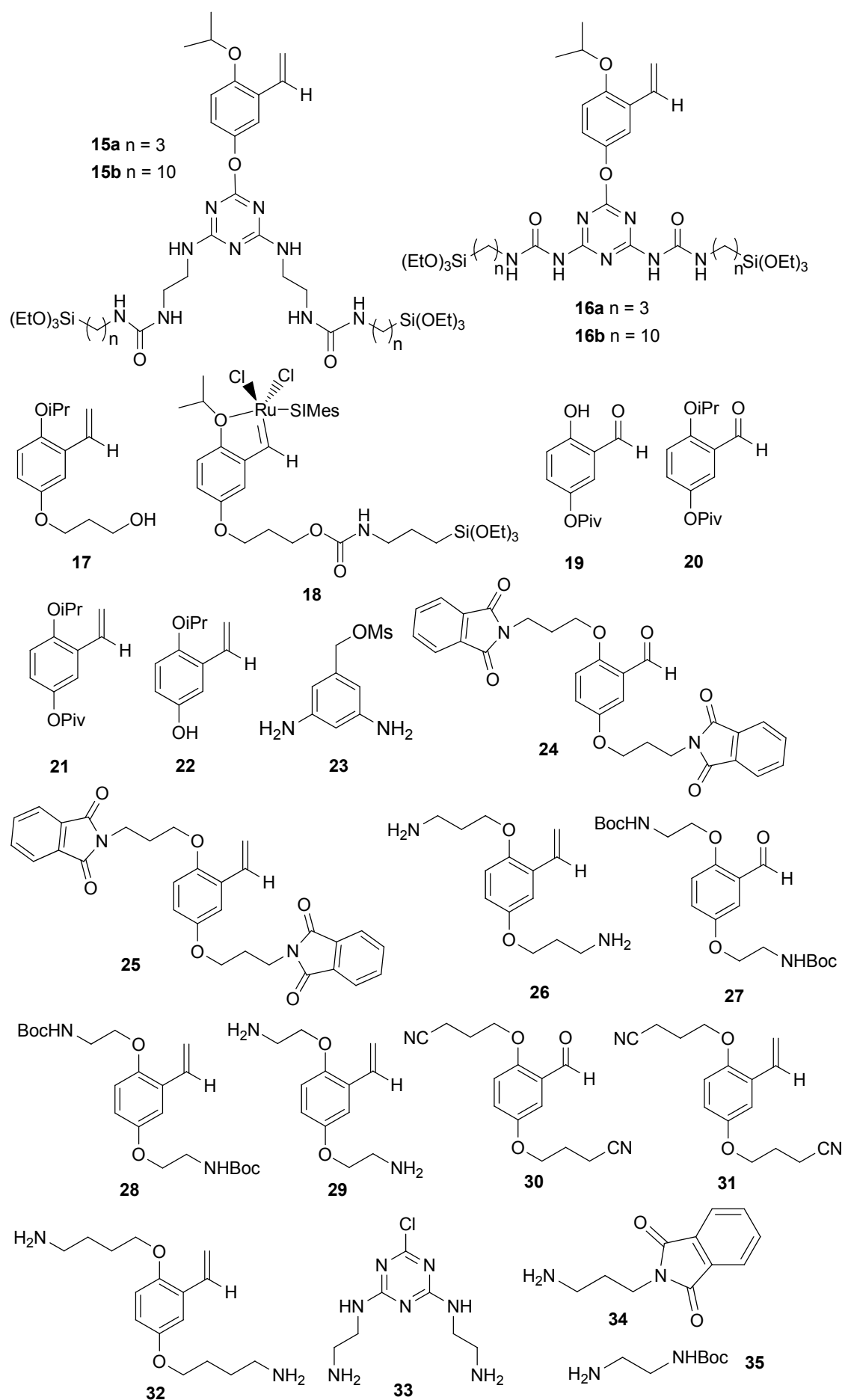
Assaig de M9 (0.260 mmol Pd/g)

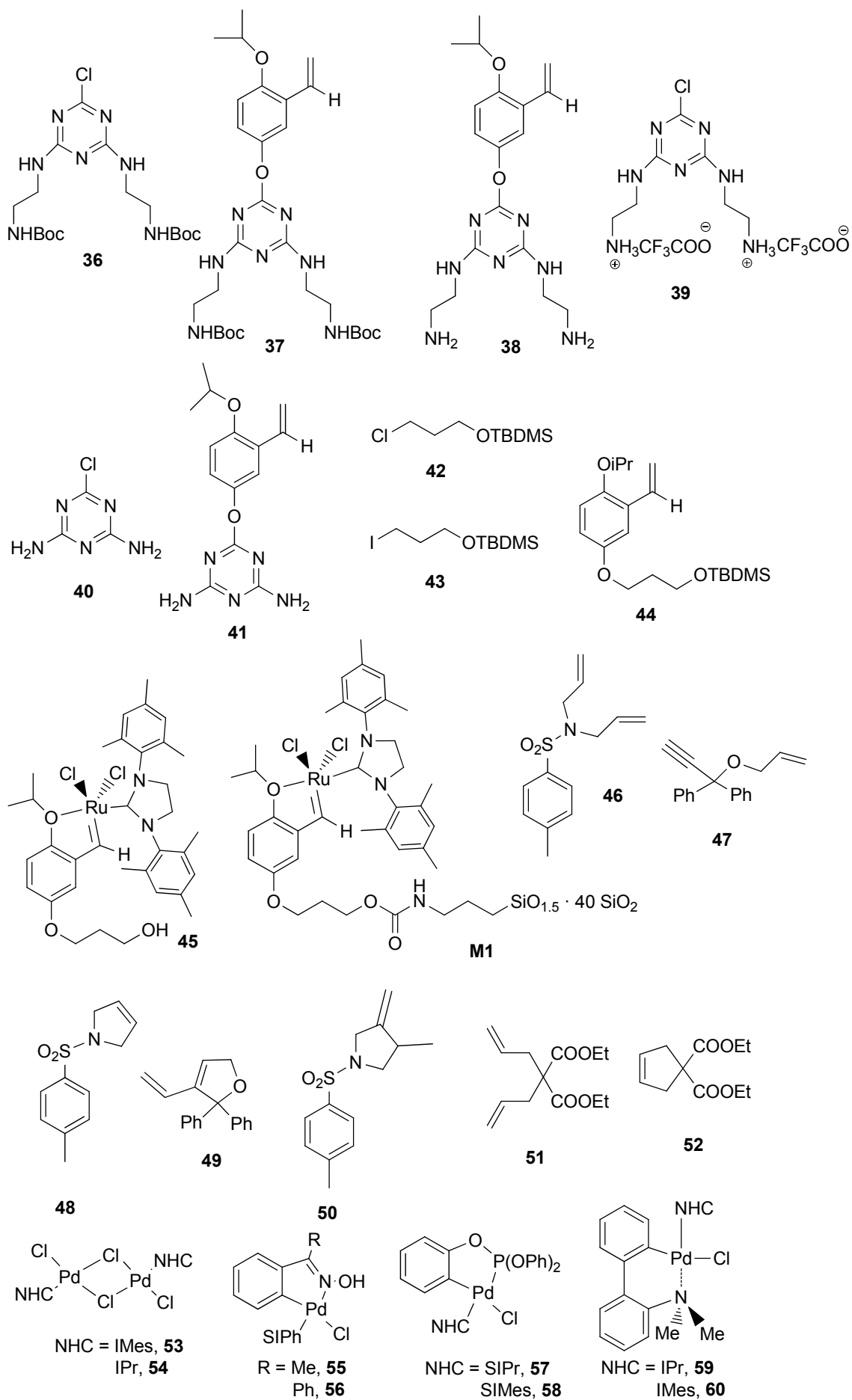
En un tub tancat de 10 mL proveït d'agitació magnètica es posa el catalitzador **M9** (15.6 mg, 0.260 mmol Pd/g, 0.004 mmol), 4-bromoacetofenona 98% (406.2 mg, 2.00 mmol), Bu₄NOAc 97% (885.8 mg, 2.85 mmol) i DMF (4 mL) i s'agita a 110 °C. S'hi afegeix fenilacetilè (338 µL, 0.930 g /mL, 3.00 mmol) i passada 1 hora la reacció ha acabat (90 % de rdt segons CG). S'afegeix DMF, es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés una altra vegada. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora la DMF i s'afegeix aigua. El producte s'extreu amb acetat d'etil. La fase orgànica es renta amb aigua, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent. El residu es cromatografia en gel de sílice (hexà/AcOEt 6:1) i s'obté **101** com un sòlid de color marró clar (315 mg, 71 % rdt.). El producte conté 3.9 ppm de Pd, que corresponen a un 0.3 % de *leaching*.

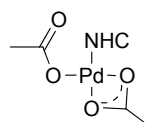
Assaig de M10 (0.233 mmol Pd/g)

En un tub tancat de 10 mL proveït d'agitació magnètica es posa el catalitzador **M10** (17.2 mg, 0.233 mmol Pd/g, 0.004 mmol), 4-bromoacetofenona 98% (406.2 mg, 2.00 mmol), Bu₄NOAc 97% (885.8 mg, 2.85 mmol) i DMF (4 mL) i s'agita a 110 °C. S'hi afegeix fenilacetilè (338 µL, 0.930 g /mL, 3.00 mmol) i passada 1 hora la reacció ha acabat (87 % de rdt segons CG). S'afegeix DMF, es centrifuga i es decanta el líquid. Es repeteix el procés una altra vegada. El catalitzador que resta insoluble es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitza en el segon cicle. S'evapora la DMF i s'afegeix aigua. El producte s'extreu amb acetat d'etil. La fase orgànica es renta amb aigua, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent. El residu es cromatografia en gel de sílice (hexà/AcOEt 20:1) i s'obté **101** com un sòlid de color marró clar (322 mg, 73 % rdt.). El producte conté 3.1 ppm de Pd, que corresponen a un 0.2 % de *leaching*.

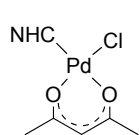




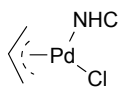




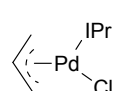
NHC = IPr, **61**
IMes, **62**



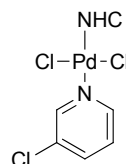
NHC = IPr, **63**
IMes, **64**



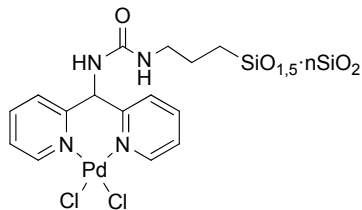
NHC = IPr, **65**
SIPr, **66**
IMes, **67**
SIMes, **68**



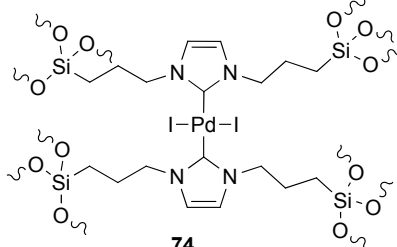
R = Me, **69**
Ph, **70**



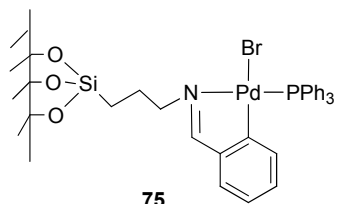
NHC = IPr, **71**
IMes, **72**



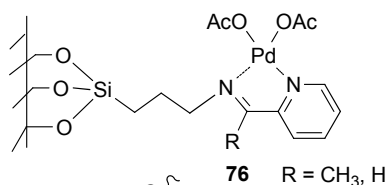
n = 10, 20, 40 **73**



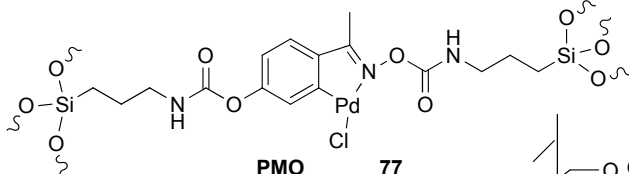
74



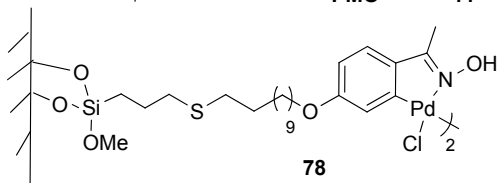
75



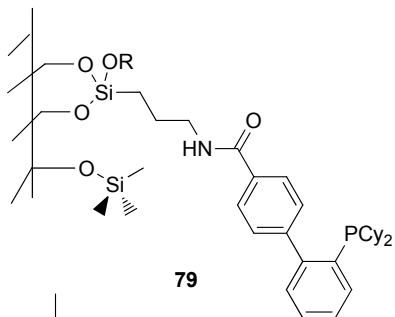
R = CH₃, H **76**



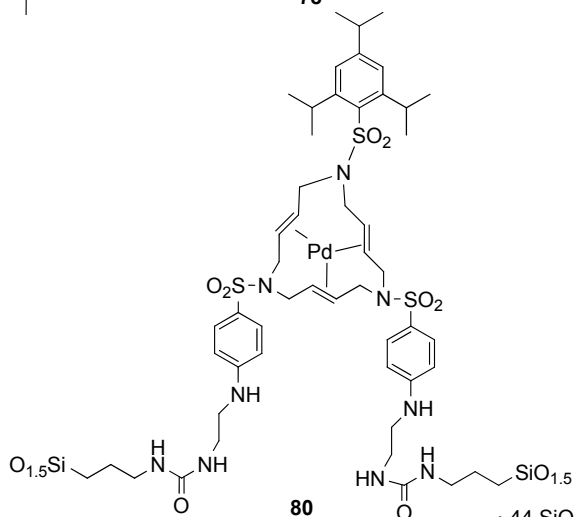
PMO **77**



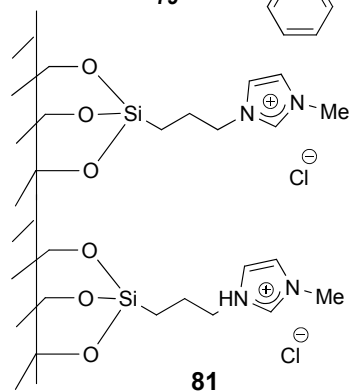
78



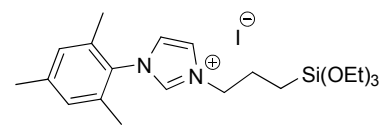
79



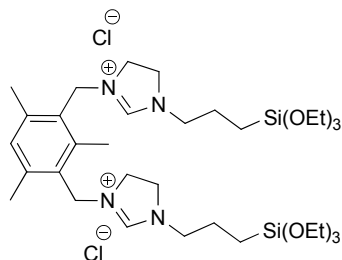
80



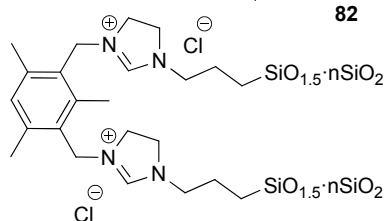
81



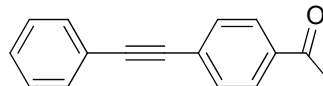
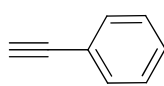
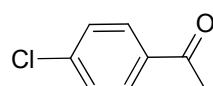
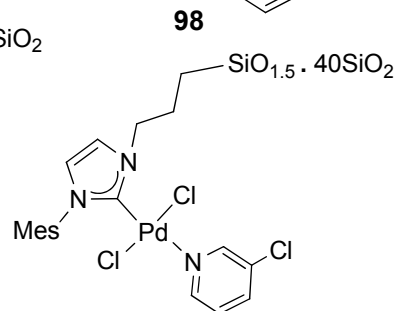
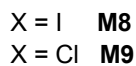
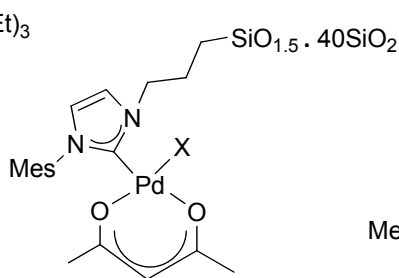
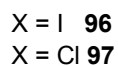
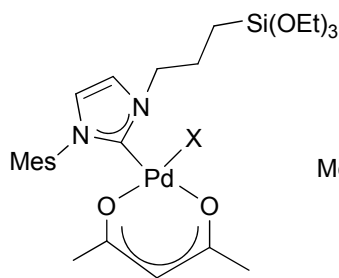
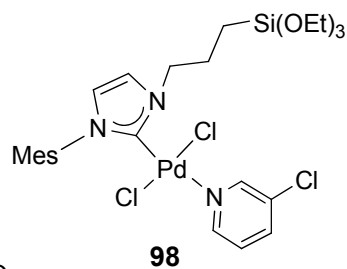
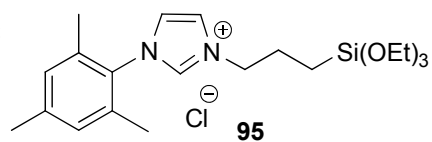
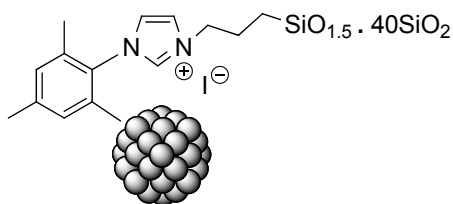
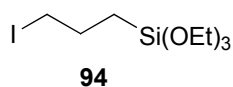
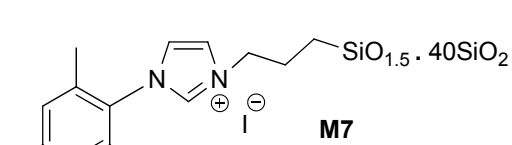
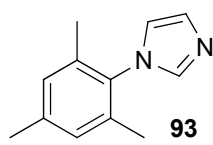
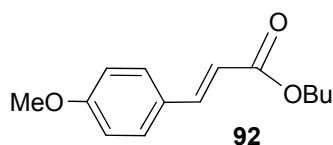
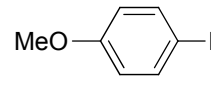
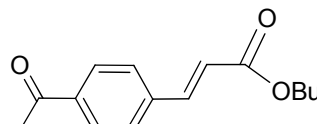
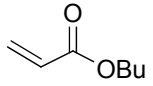
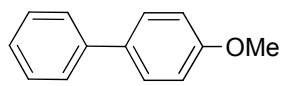
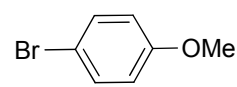
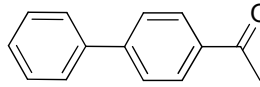
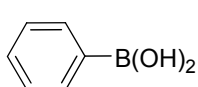
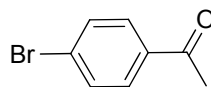
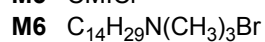
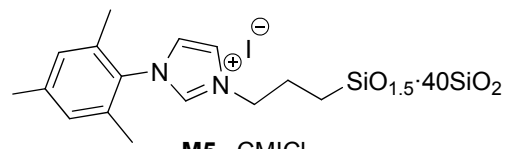
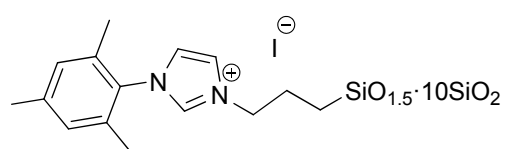
82



83

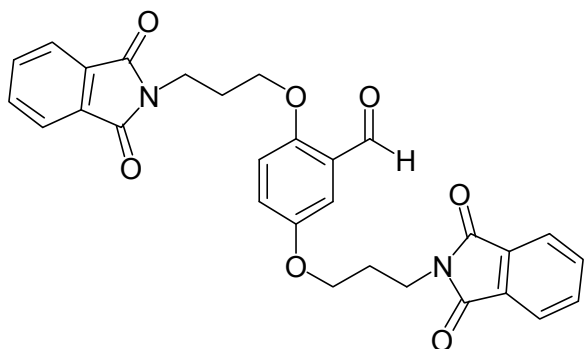
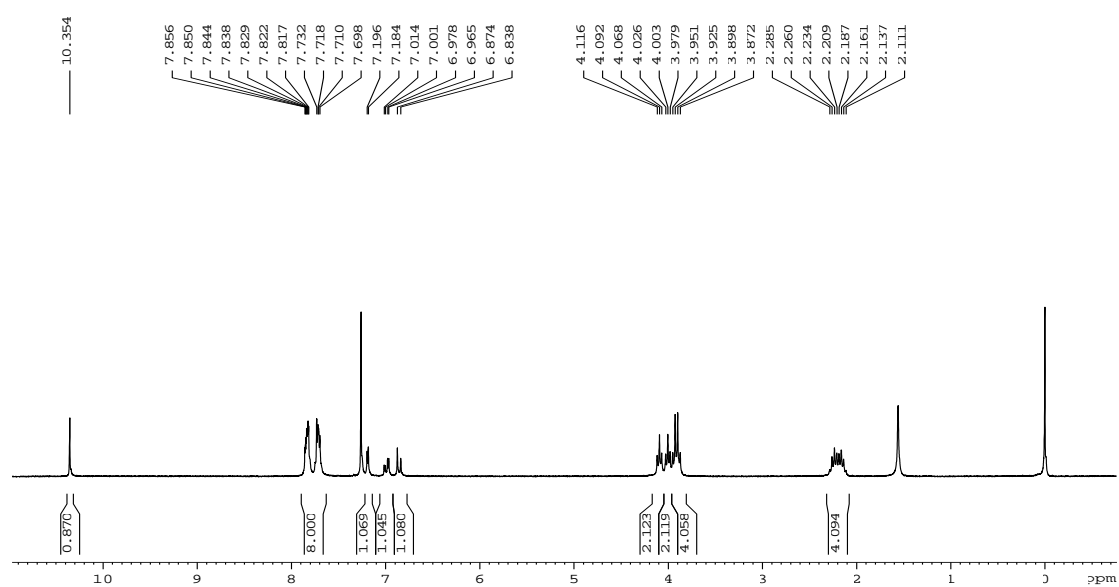
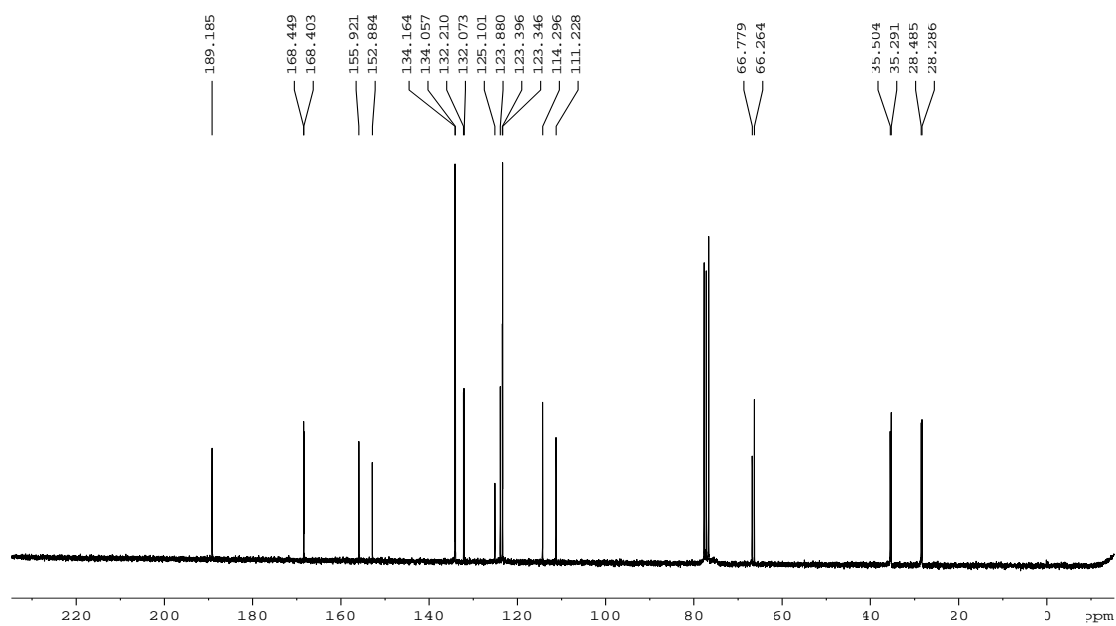


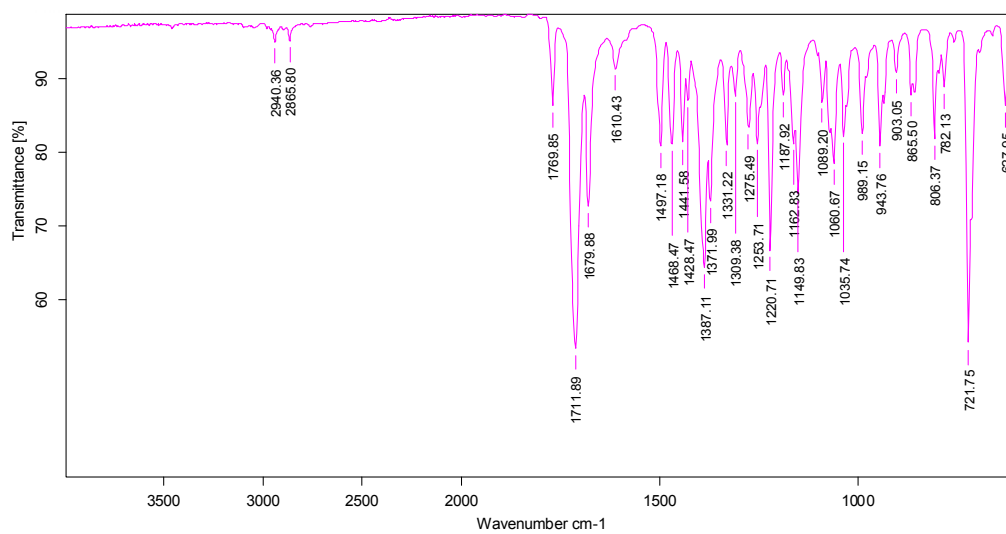
M2 n = 0
M3 n = 40

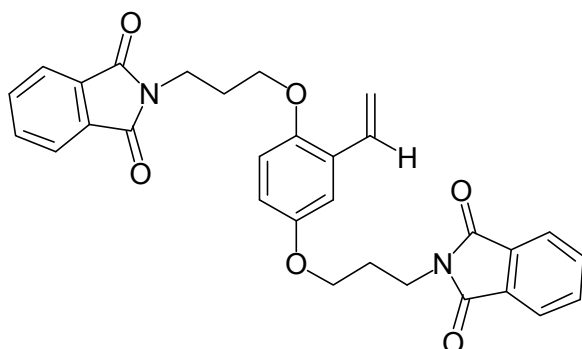
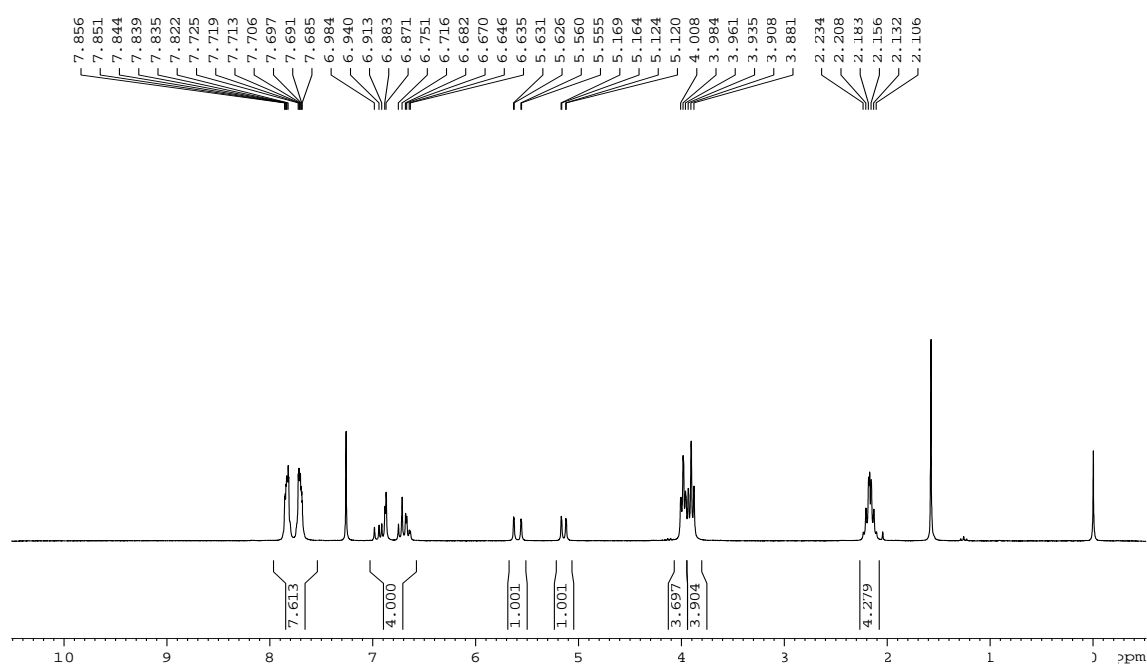


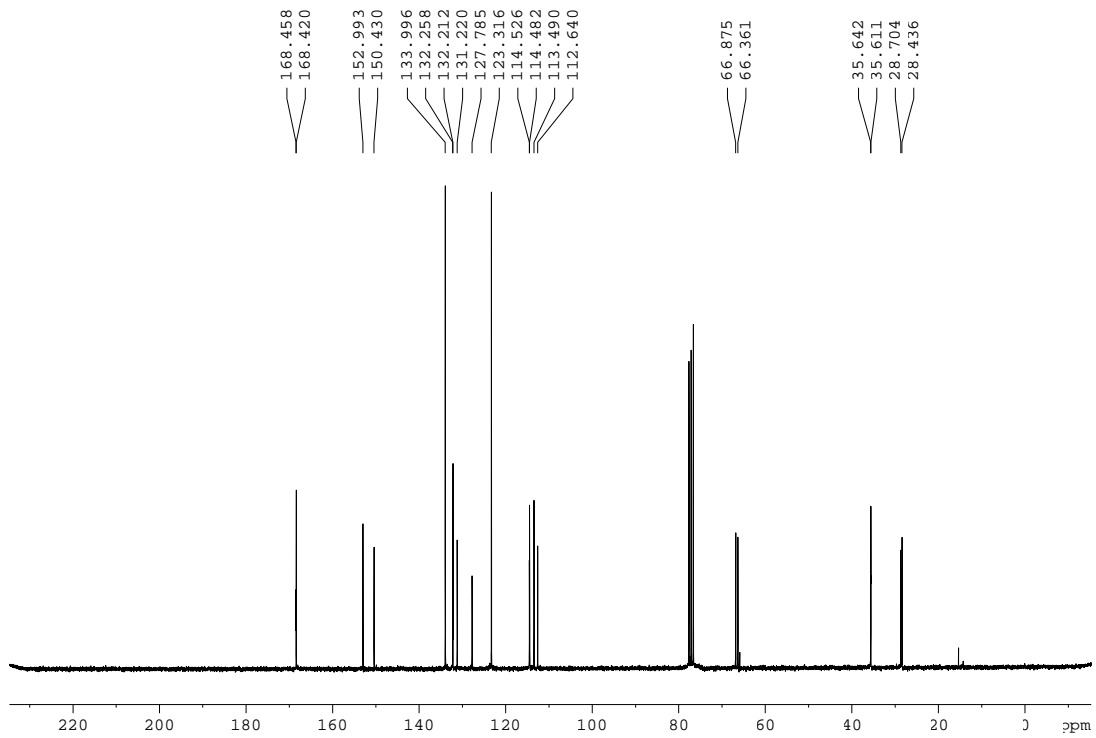
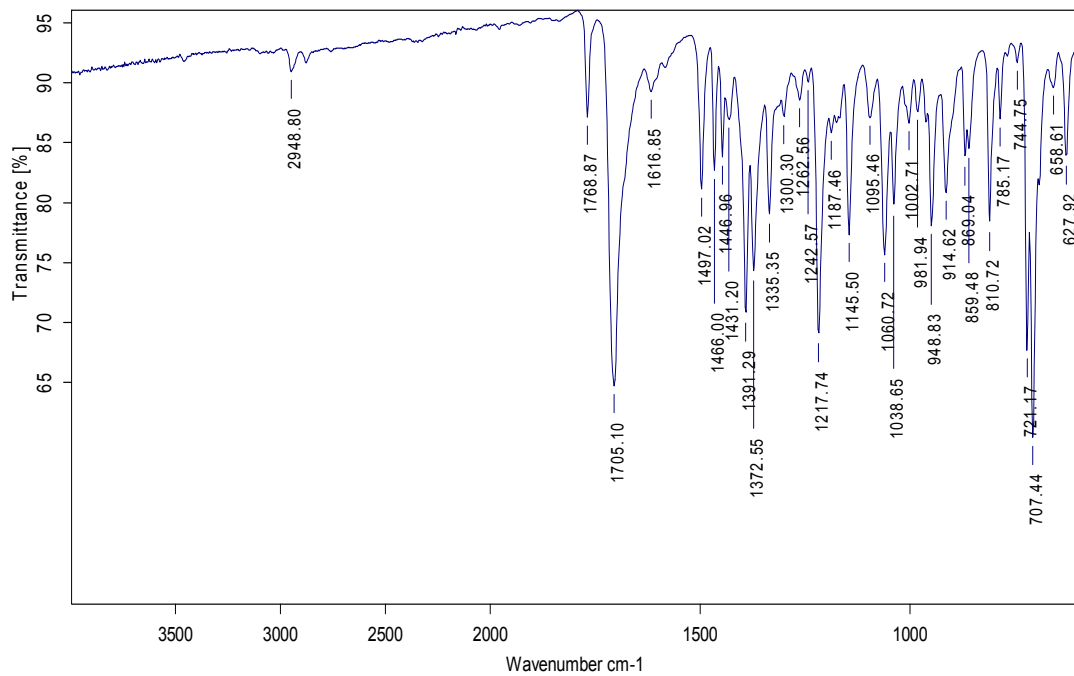
ANNEX:
Col·lecció d'espectres

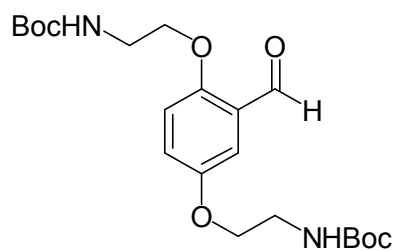
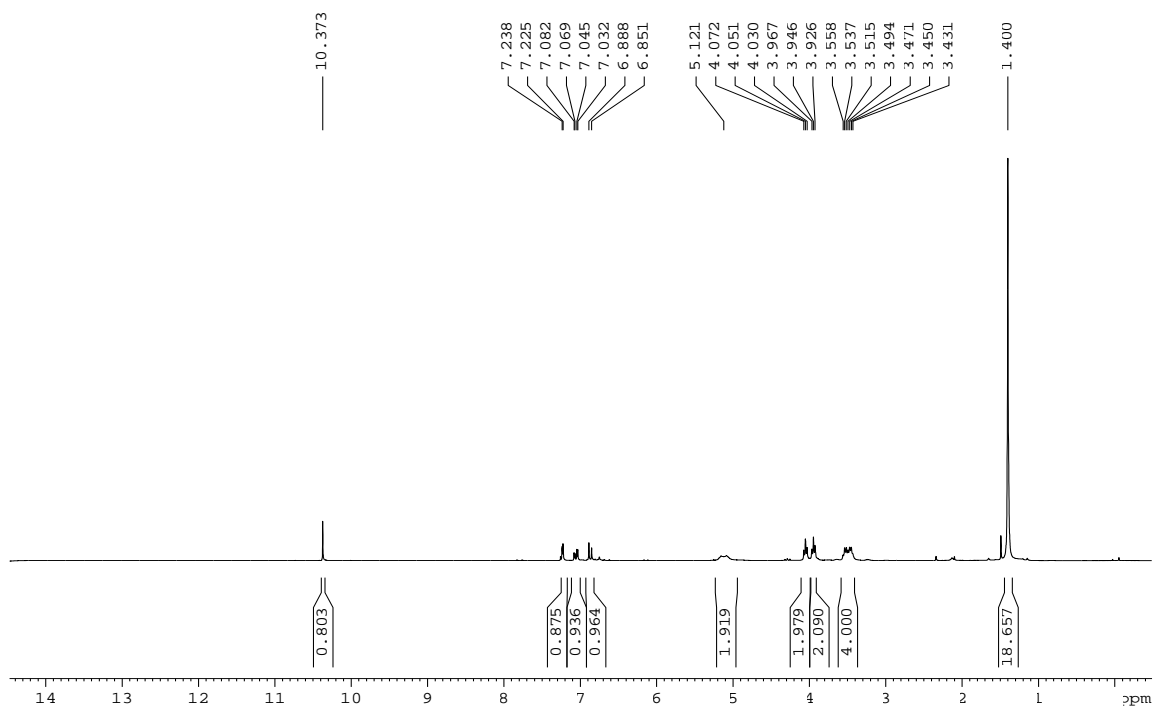
2,5-bis(3-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)propoxy)benzaldehyd, 24

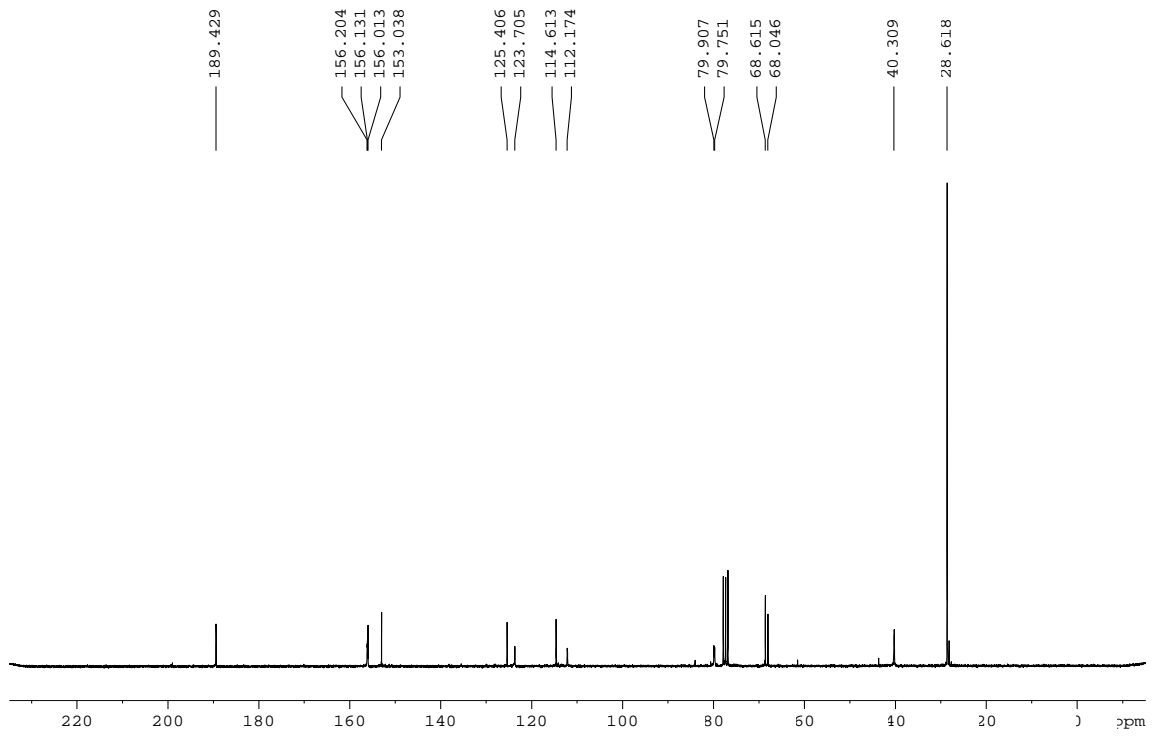
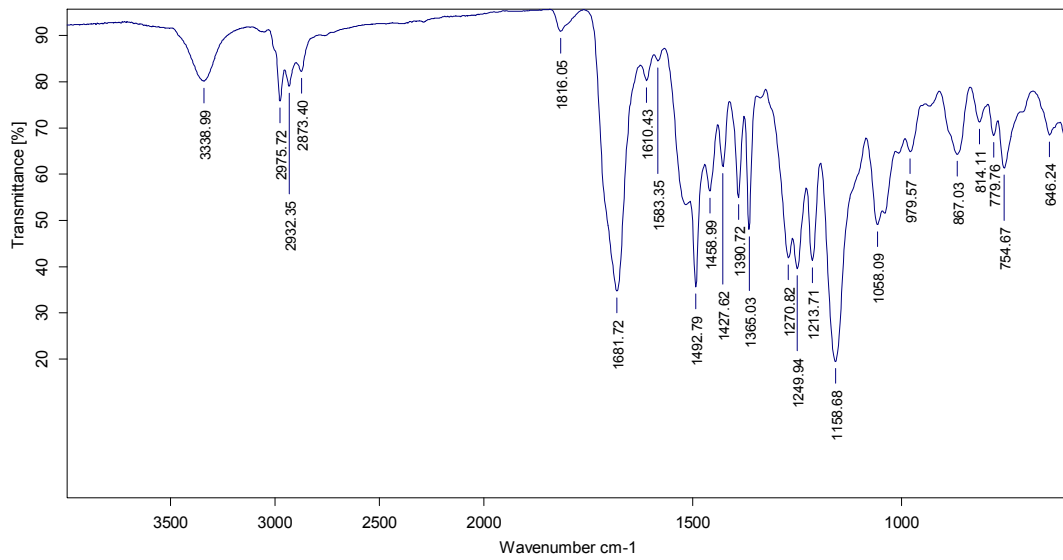
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz)¹³C-RMN (DMSO, 62.5 MHz)

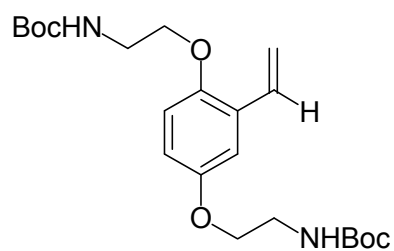
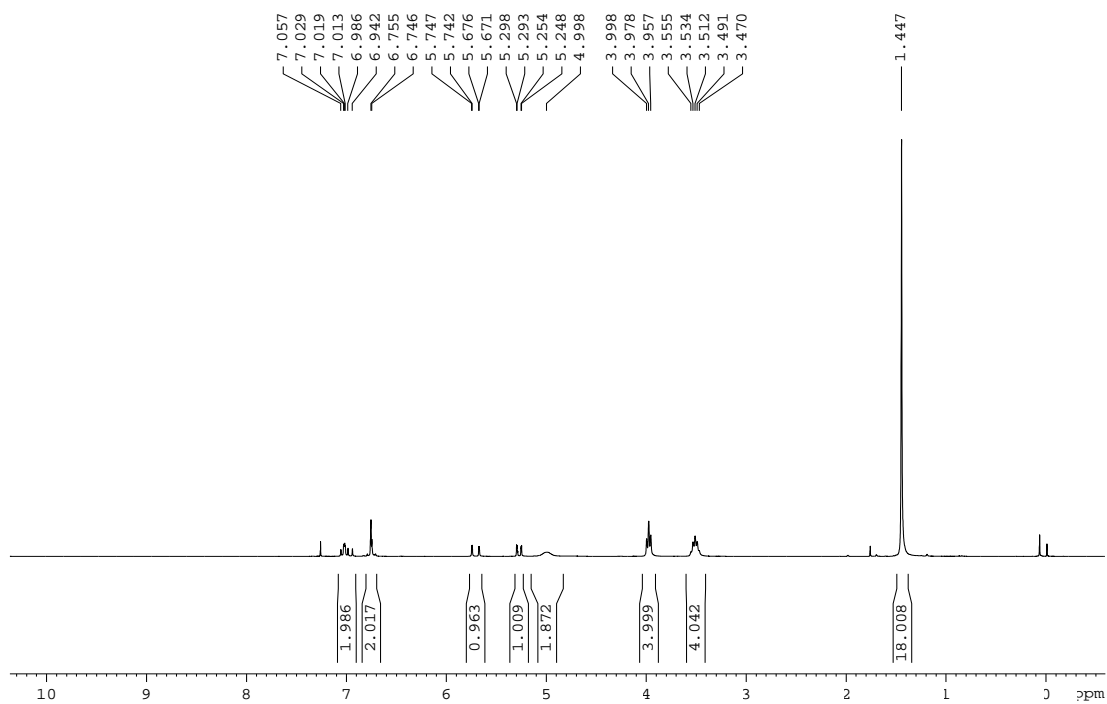
IR (ATR) ν (cm^{-1})

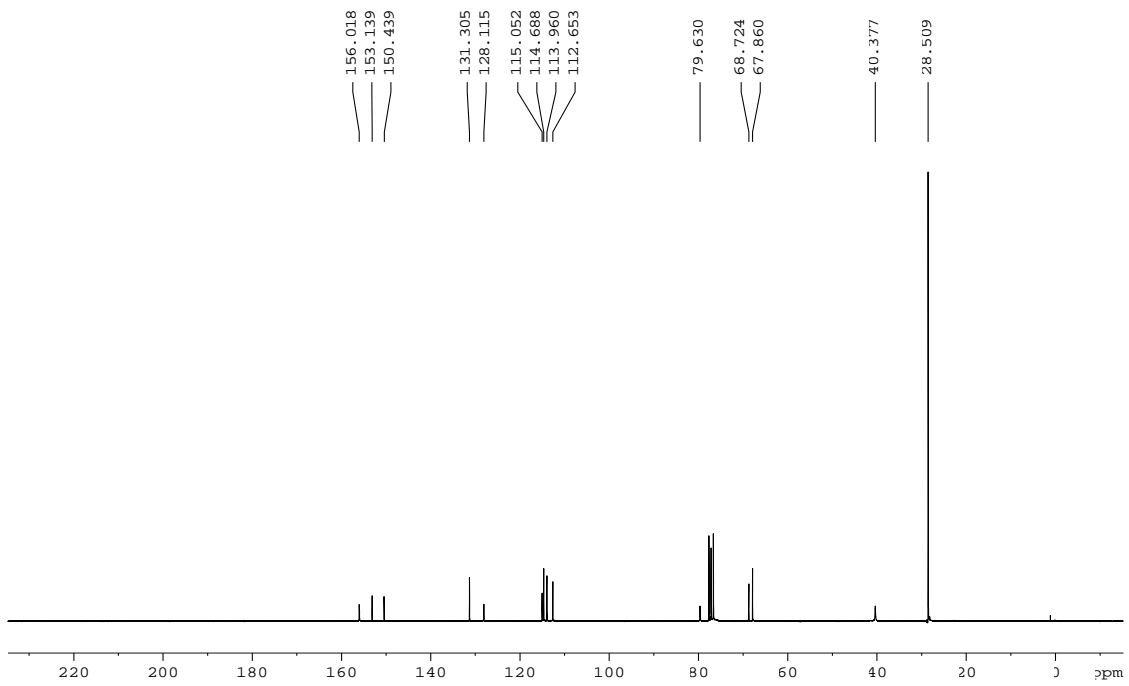
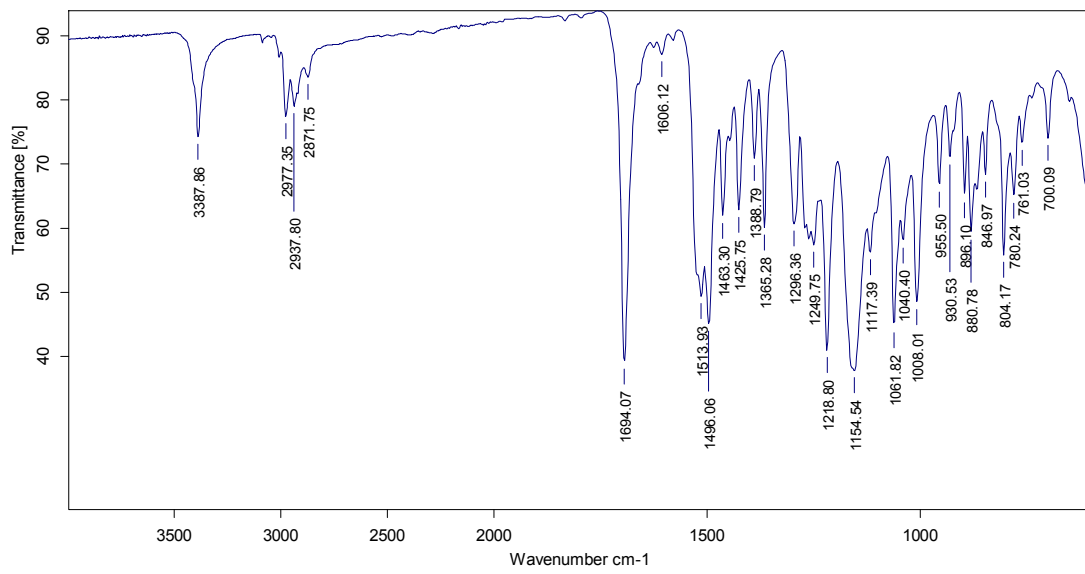
2,2'-(3,3'-(2-vinil-1,4-fenilè)bis(oxi)bis(propan-3,1-diil)diisoindolina-1,3-diona, 25**¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz)**

^{13}C -RMN (CDCl₃, 62.5 MHz)**IR (ATR) ν (cm⁻¹)**

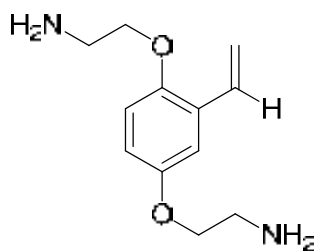
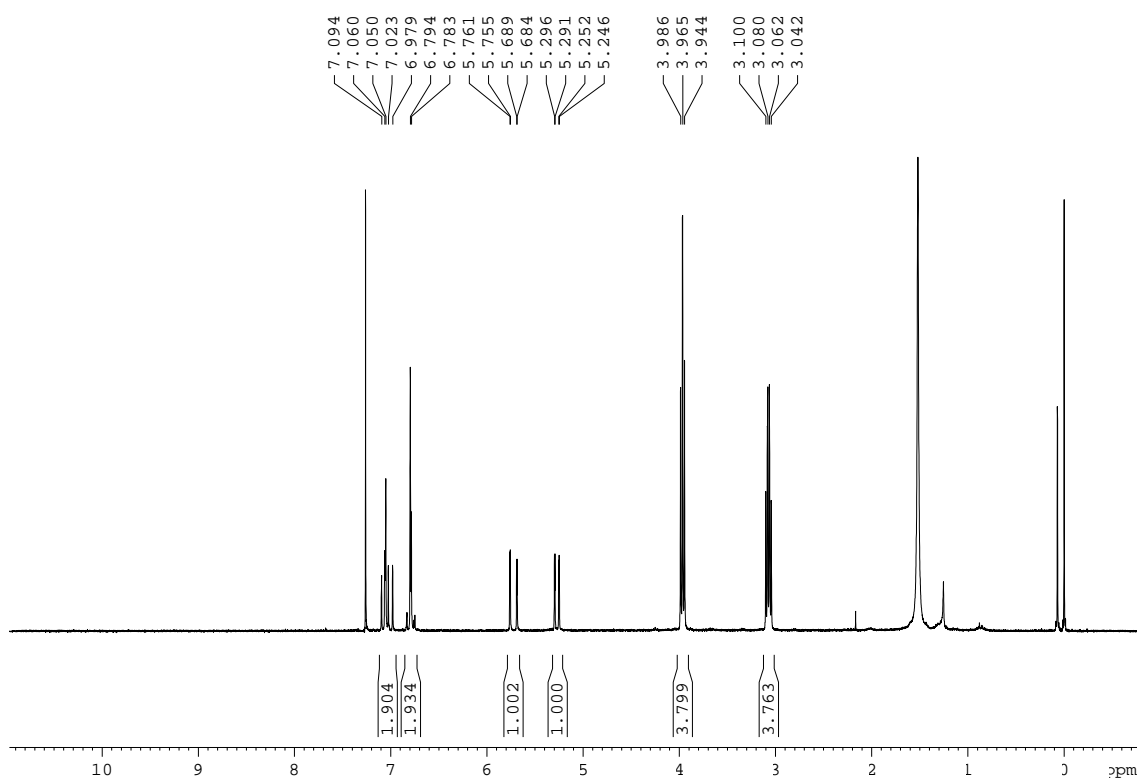
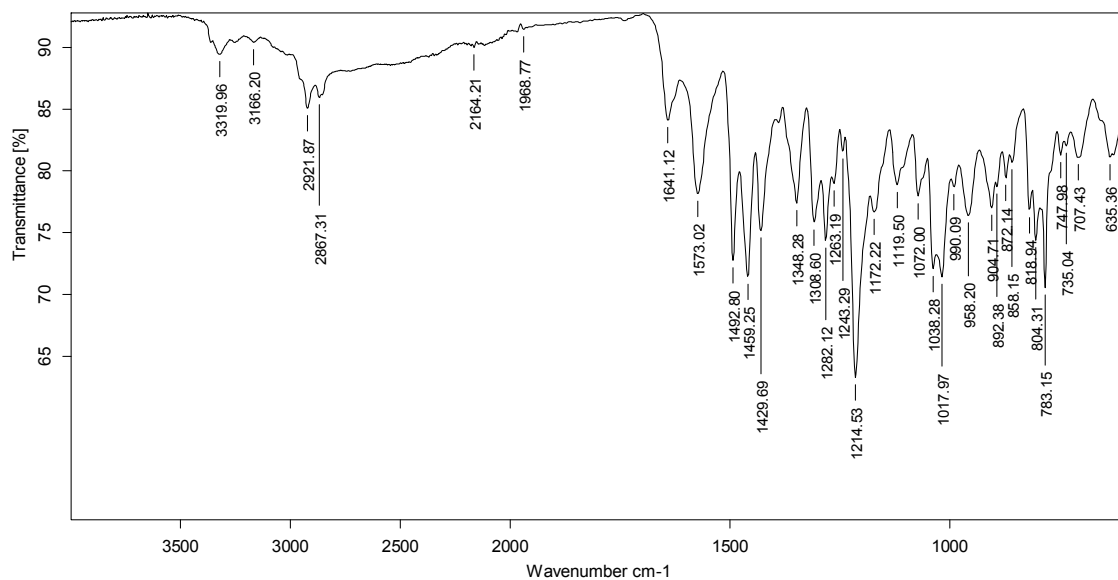
2,2'-(2-formil-1,4-fenilè)bis(oxi)bis(etan-2,1-diil)dicarbamat de di-*tert*-butil, 27**¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz)**

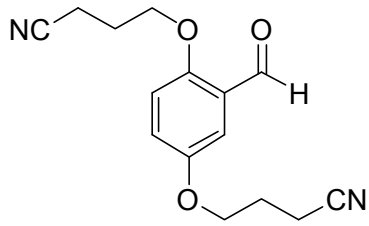
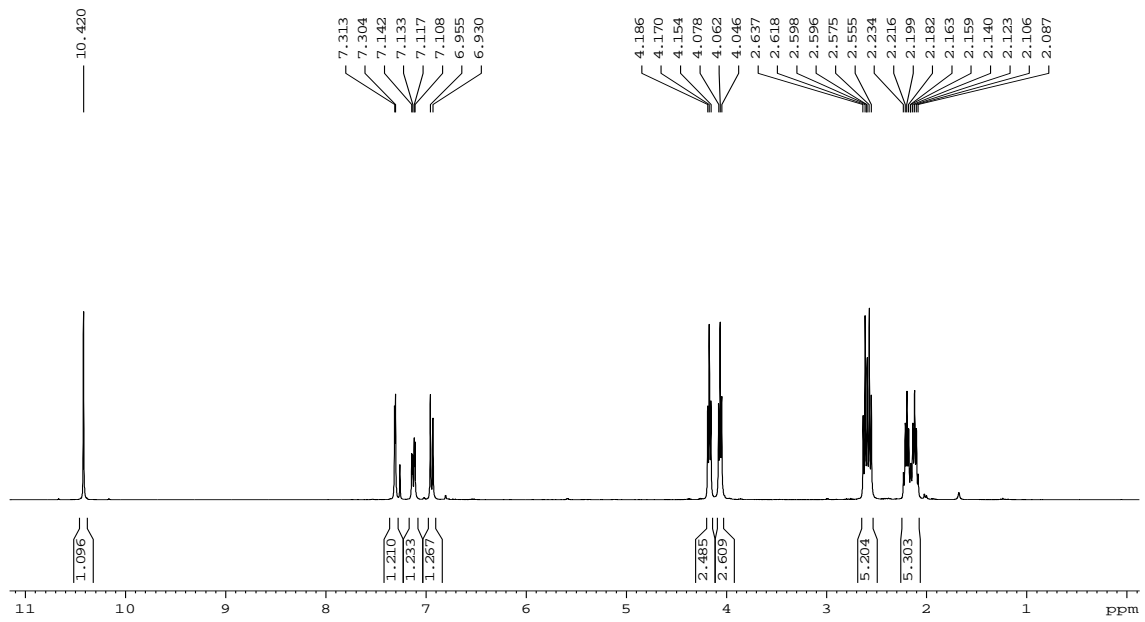
^{13}C -RMN (CDCl₃, 62.5 MHz)**IR (ATR) ν (cm⁻¹)**

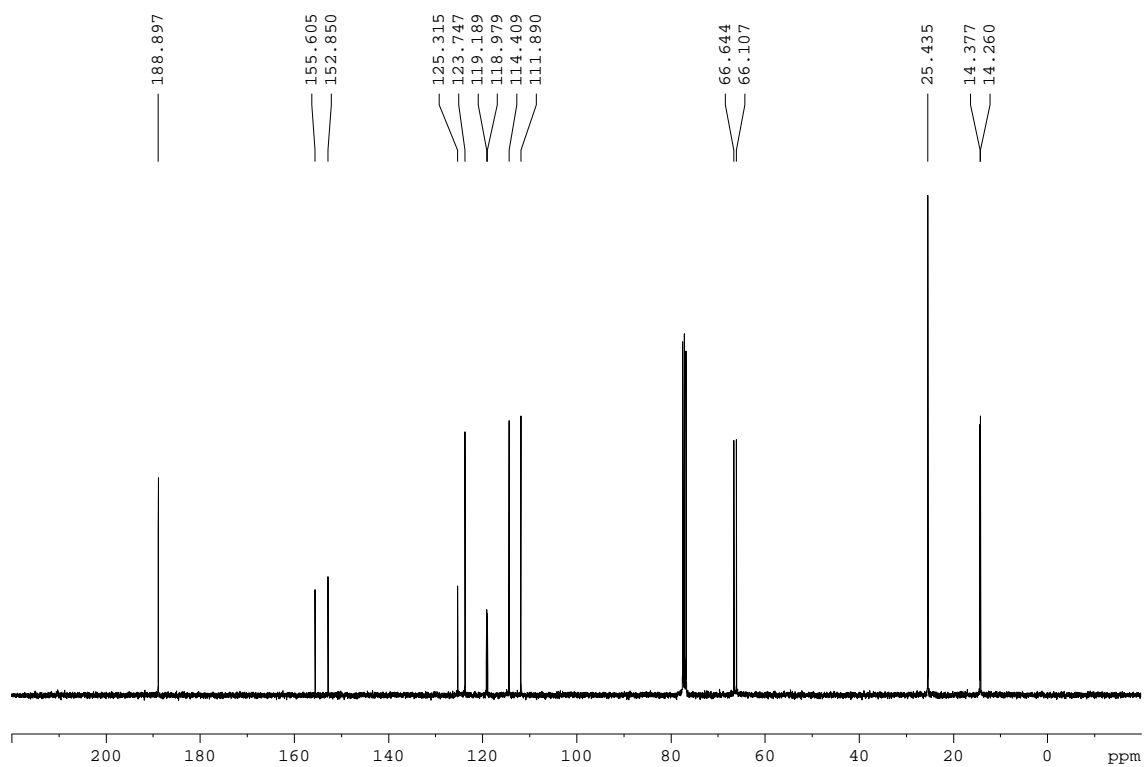
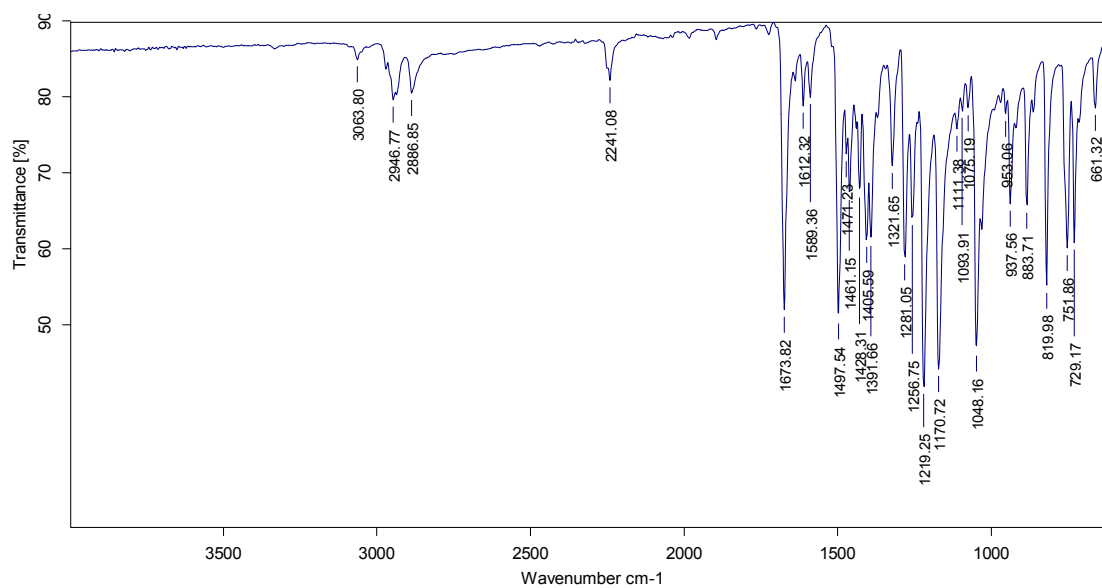
2,2'-(2-vinil-1,4-fenilè)bis(oxi)bis(etan-2,1-diil)dicarbamat de di-*tert*-butil, 28**¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz)**

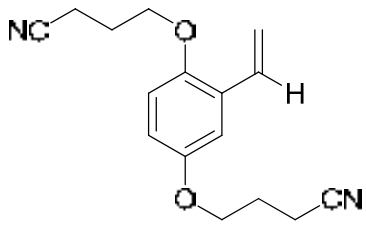
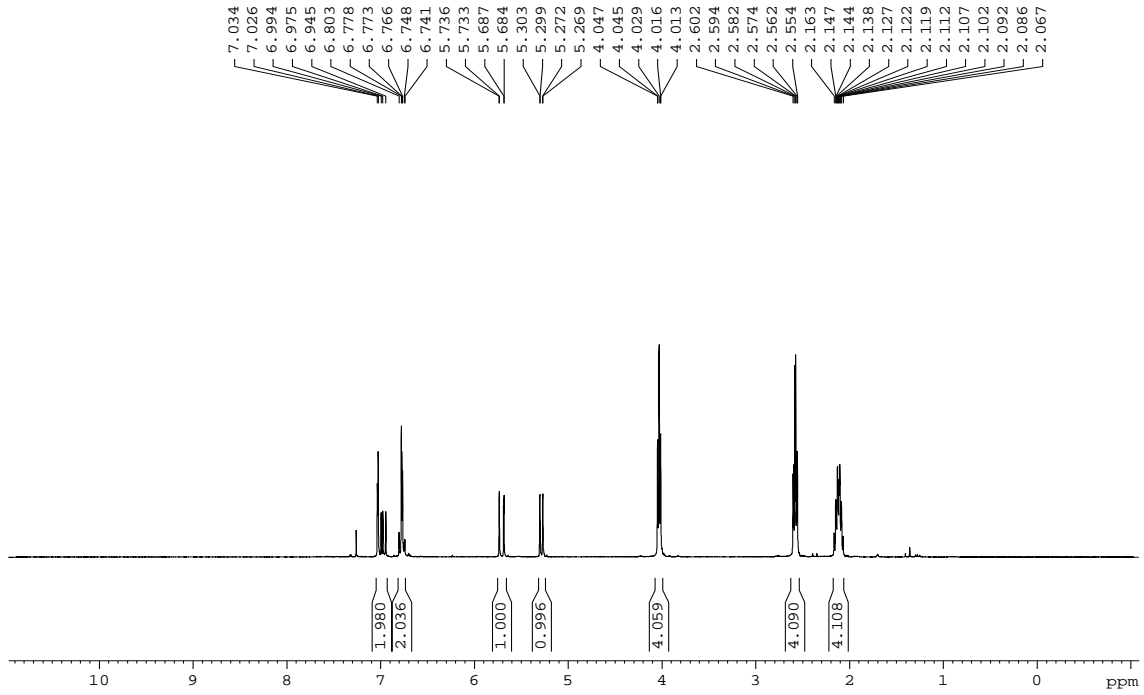
^{13}C -RMN (CDCl₃, 62.5 MHz)**IR (ATR) ν (cm⁻¹)**

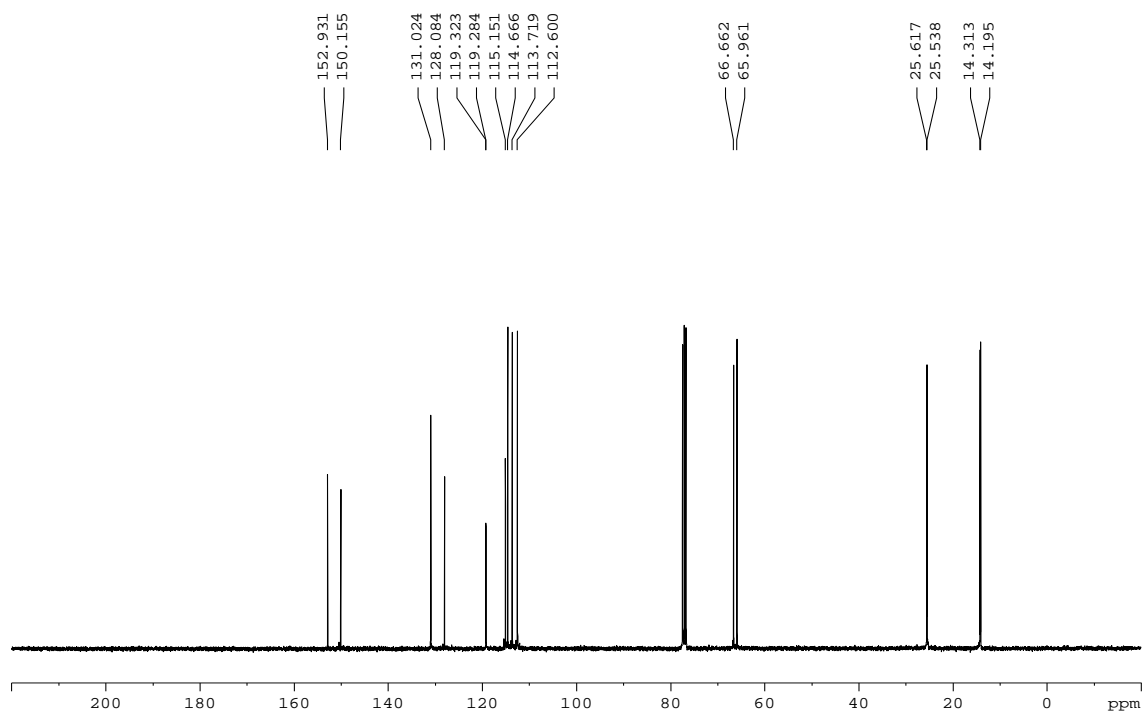
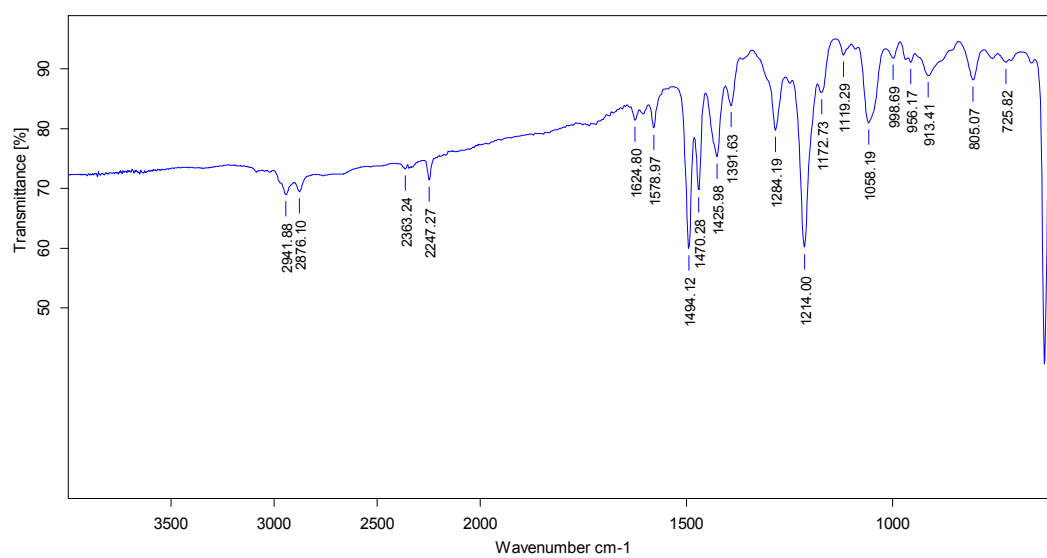
2,2'-(2-vinil-1,4-fenilè)bis(oxi)dietanamina, 29

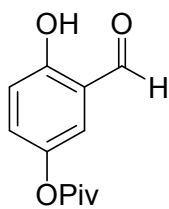
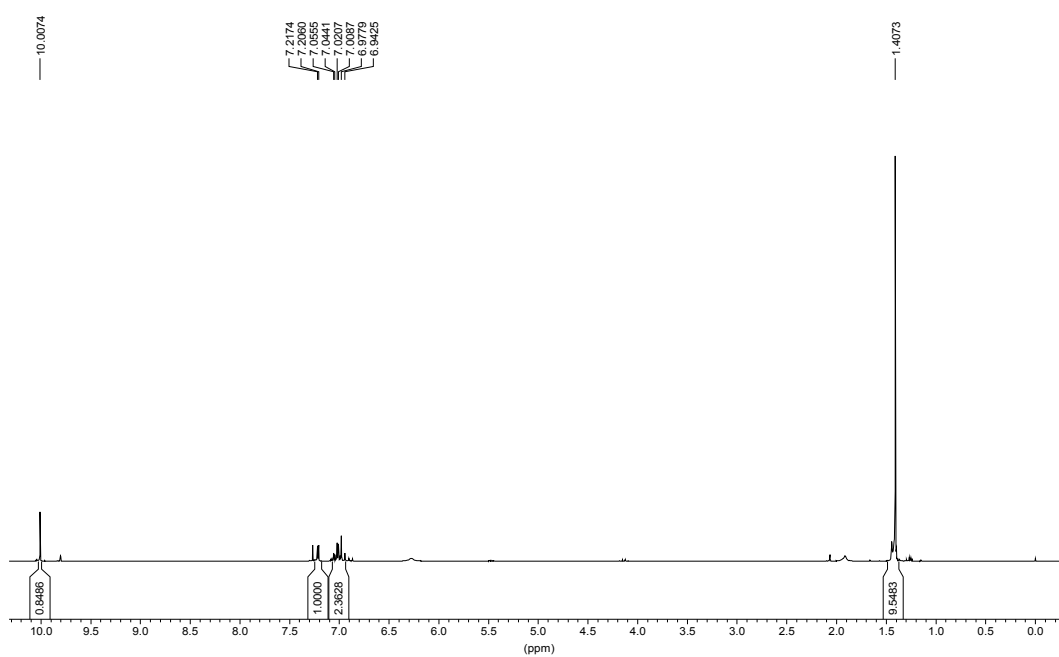
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm)IR (ATR) ν (cm⁻¹)

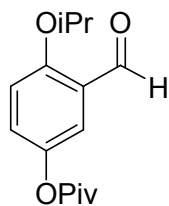
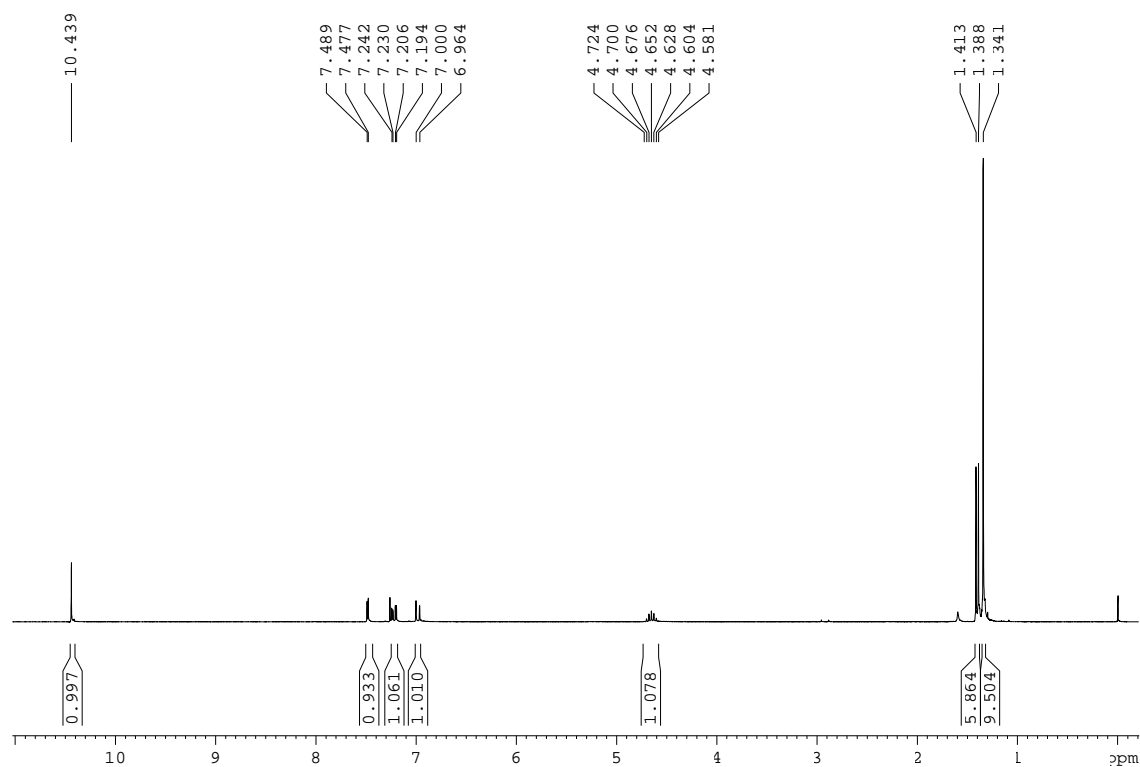
4,4'-(2-formil-1,4-fenilè)bis(oxi)dibutanonitril, 30. **$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 360 MHz) δ (ppm)**

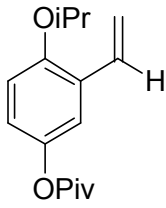
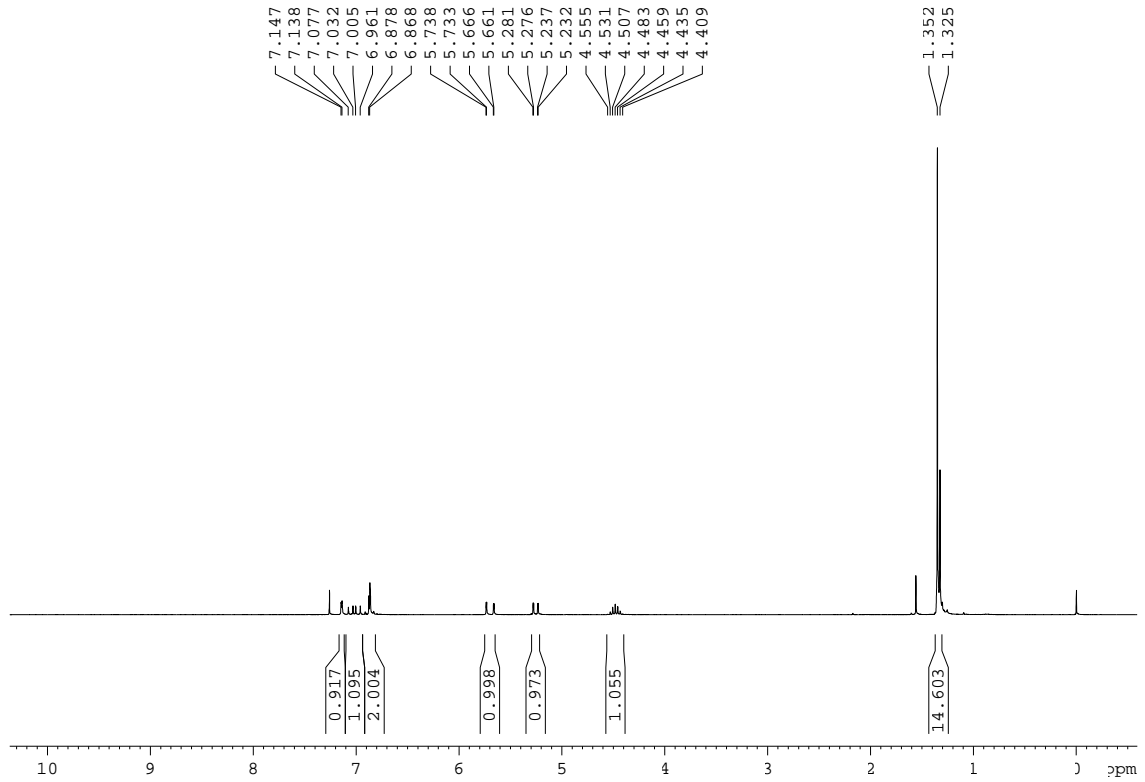
^{13}C -RMN (CDCl₃, 90.0 MHz)**IR (ATR) ν (cm⁻¹)**

4,4'-(2-vinil-1,4-fenilè)bis(oxi)dibutanonitril, 31**¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm)**

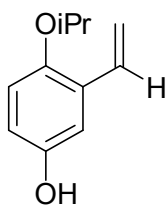
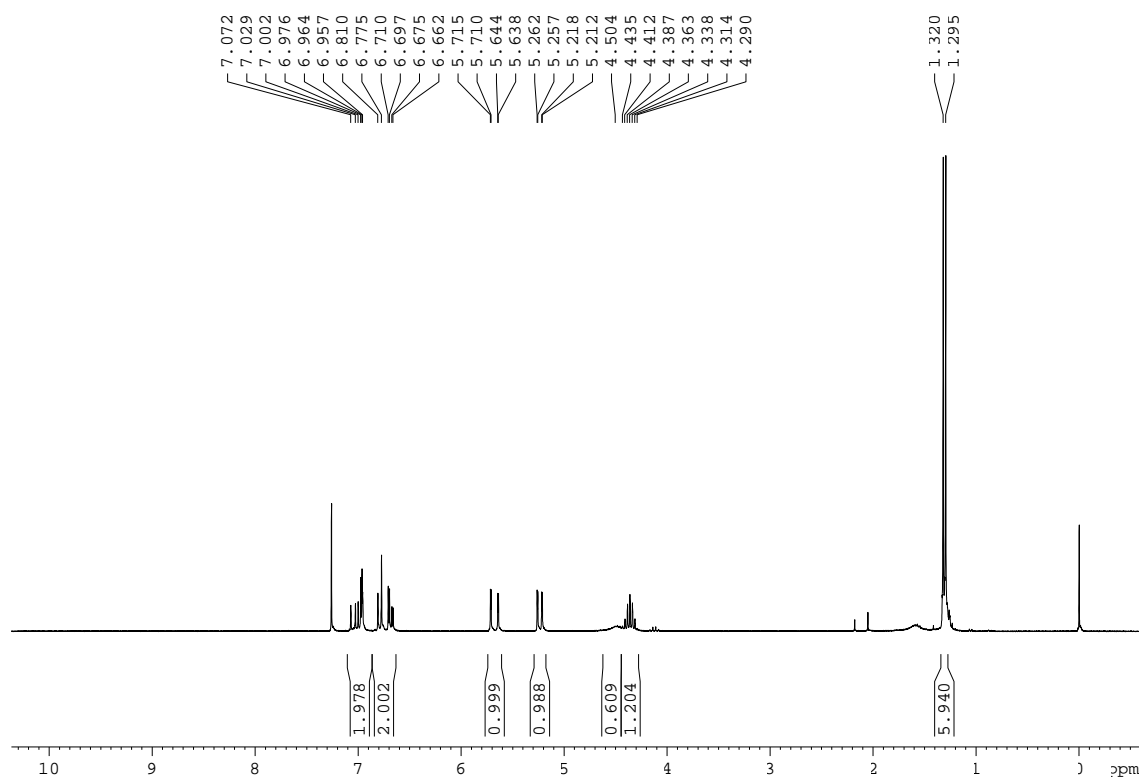
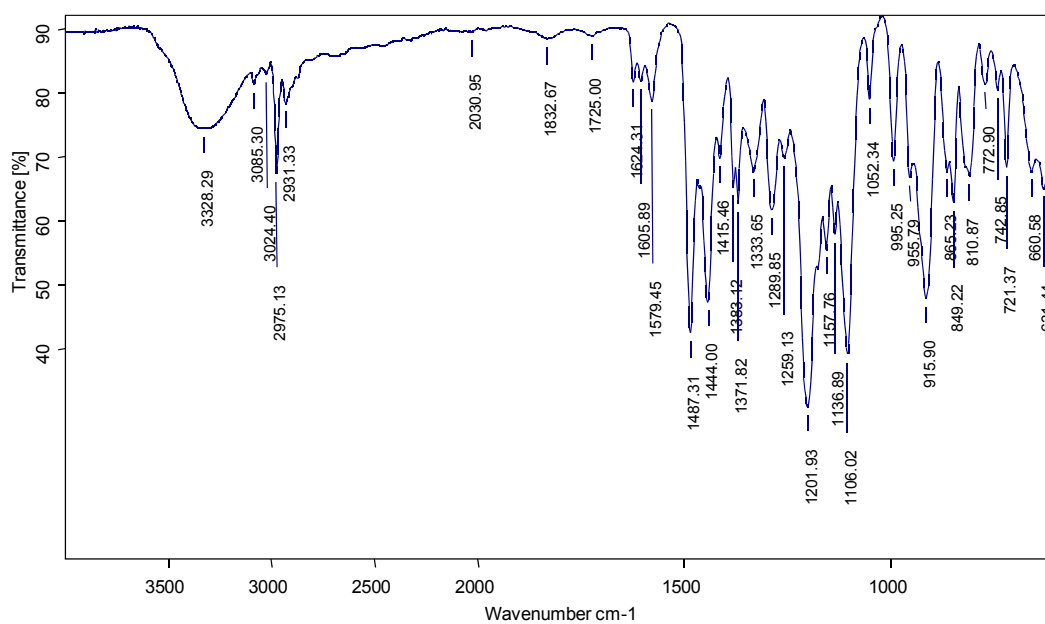
^{13}C -RMN (CDCl₃, 90.0 MHz)**IR (ATR) ν (cm⁻¹)**

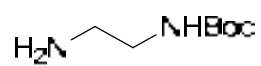
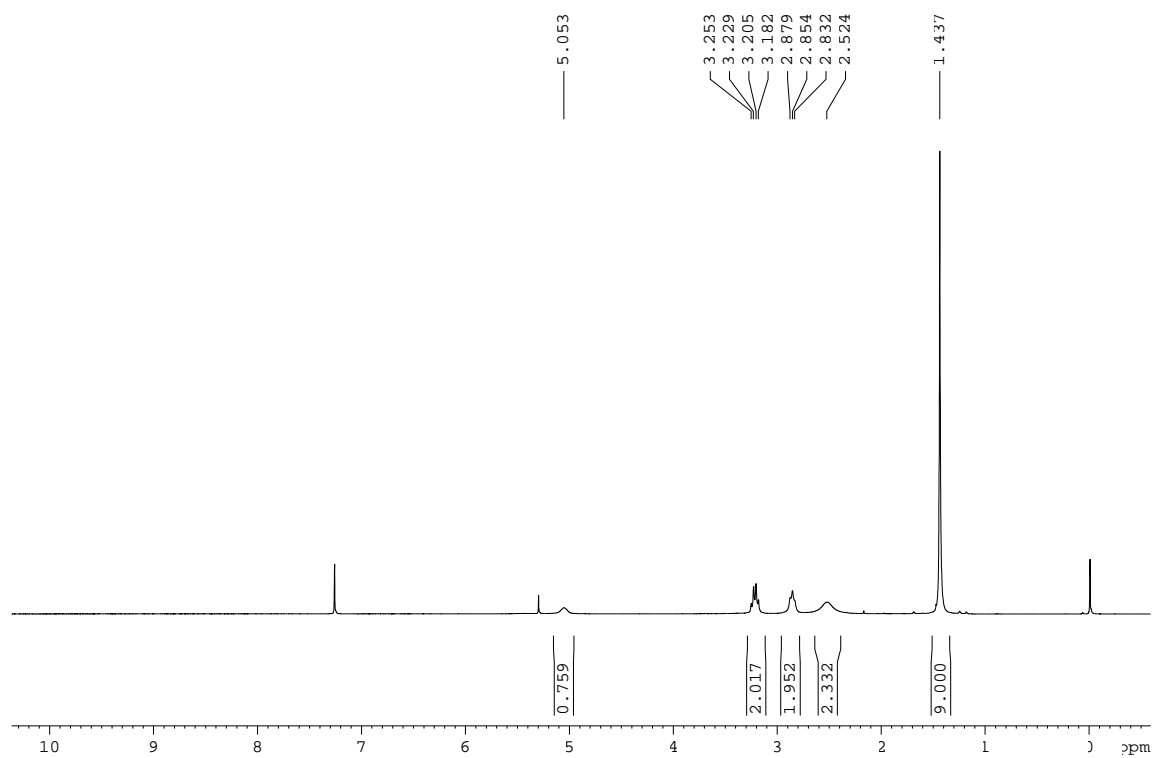
2-hidroxi-5-trimetilacetoxibenzaldehid, 19 **^1H -RMN (CDCl_3 , 250 MHz)**

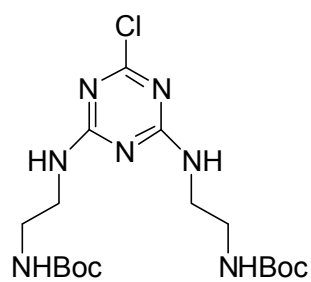
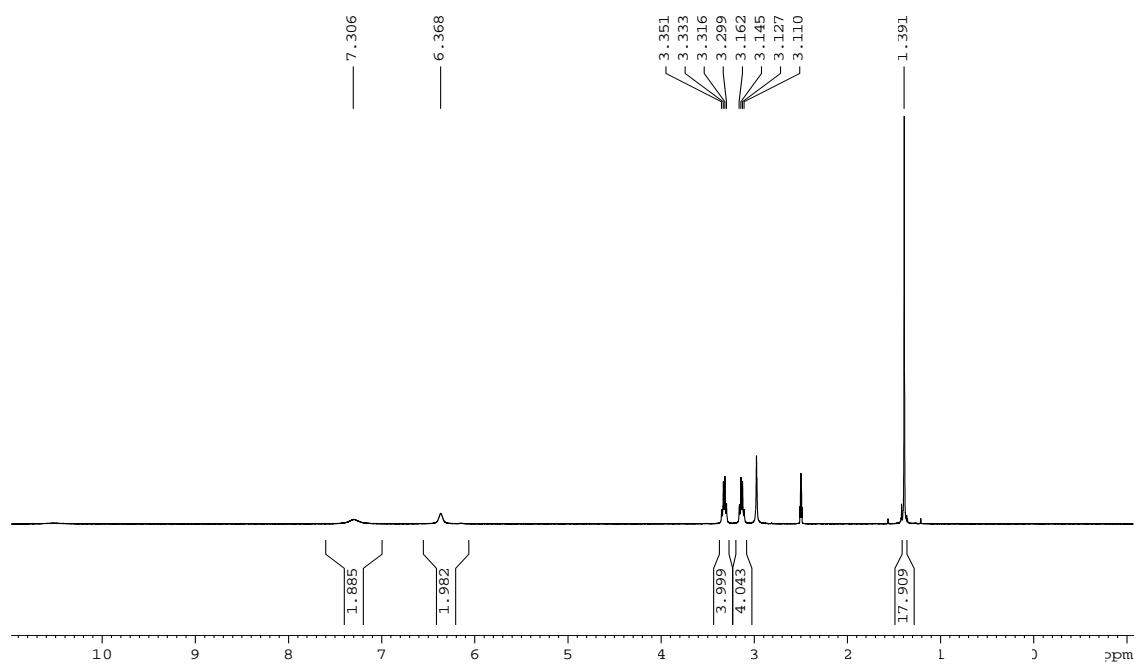
2-isopropoxi-5-trimetilacetoxibenzaldehid, 20 **$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)**

2-isopropoxi-5-trimetilacetoxiestirè, 21**¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz)**

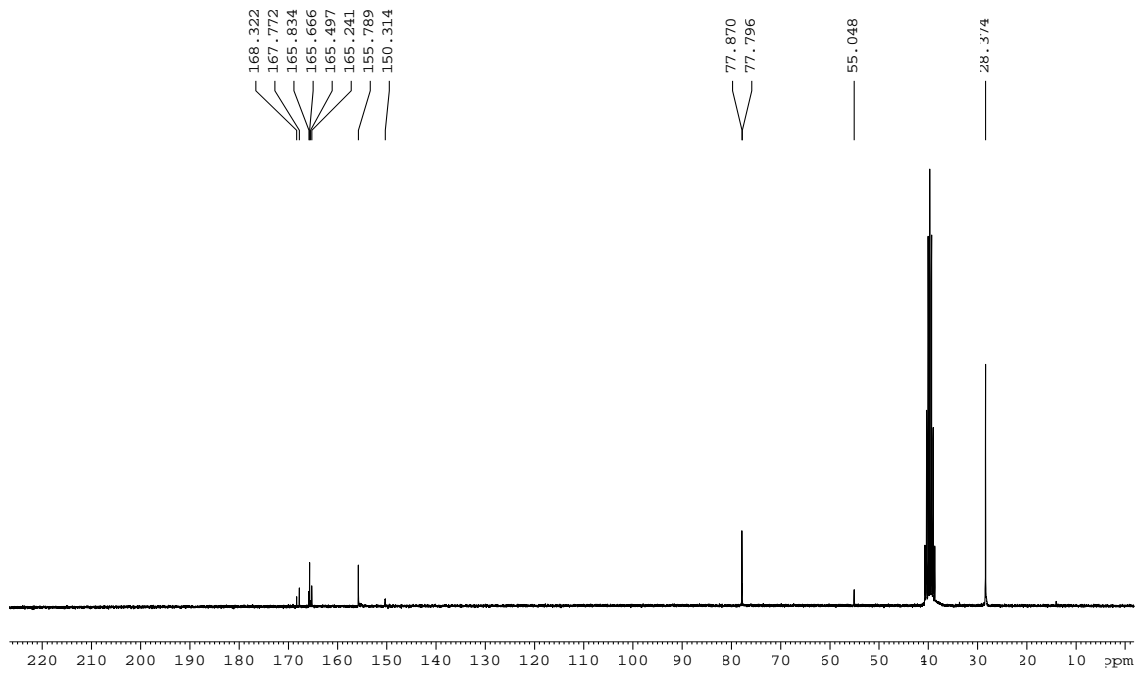
4-isopropoxy-3-vinilfenol, 22

 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)IR (ATR) ν (cm^{-1})

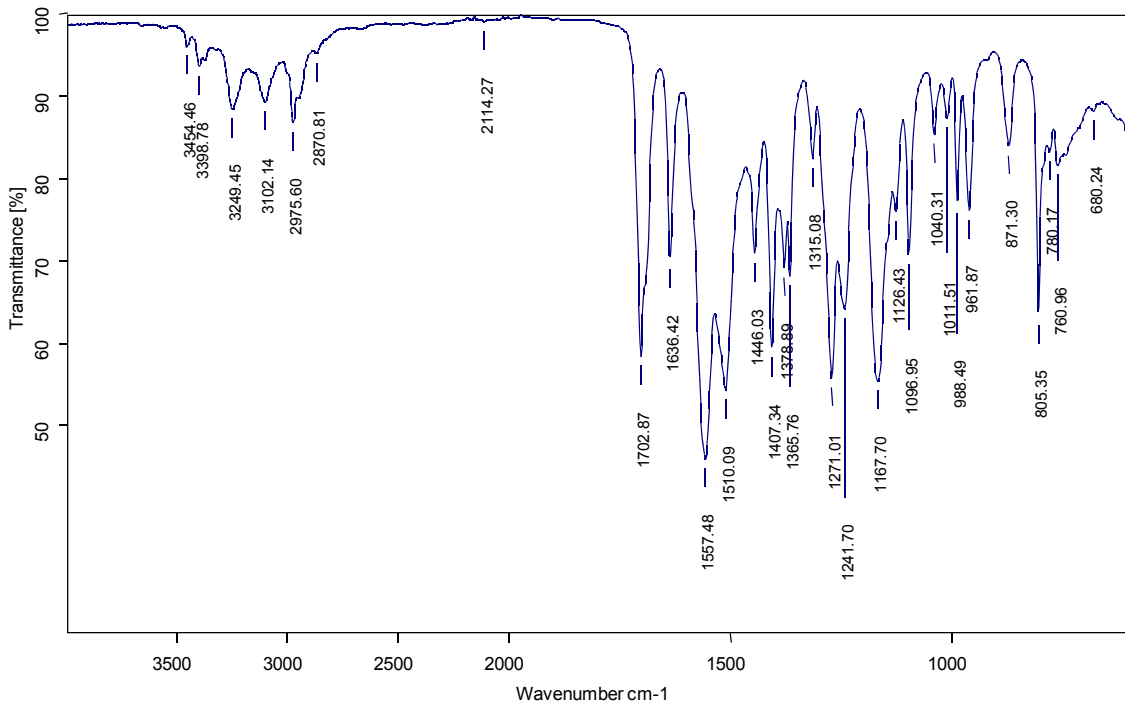
***N*-(2-aminoetil)carbammat de *t*-butil, 35****¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz)**

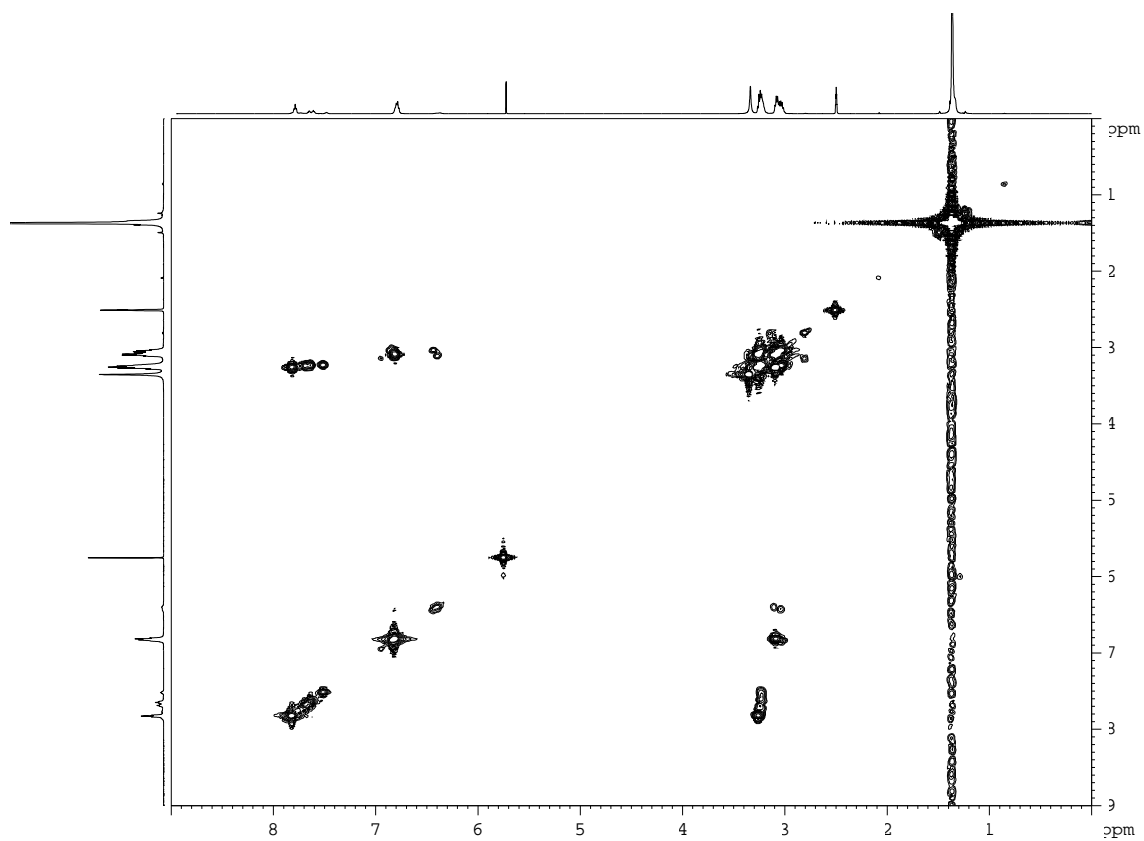
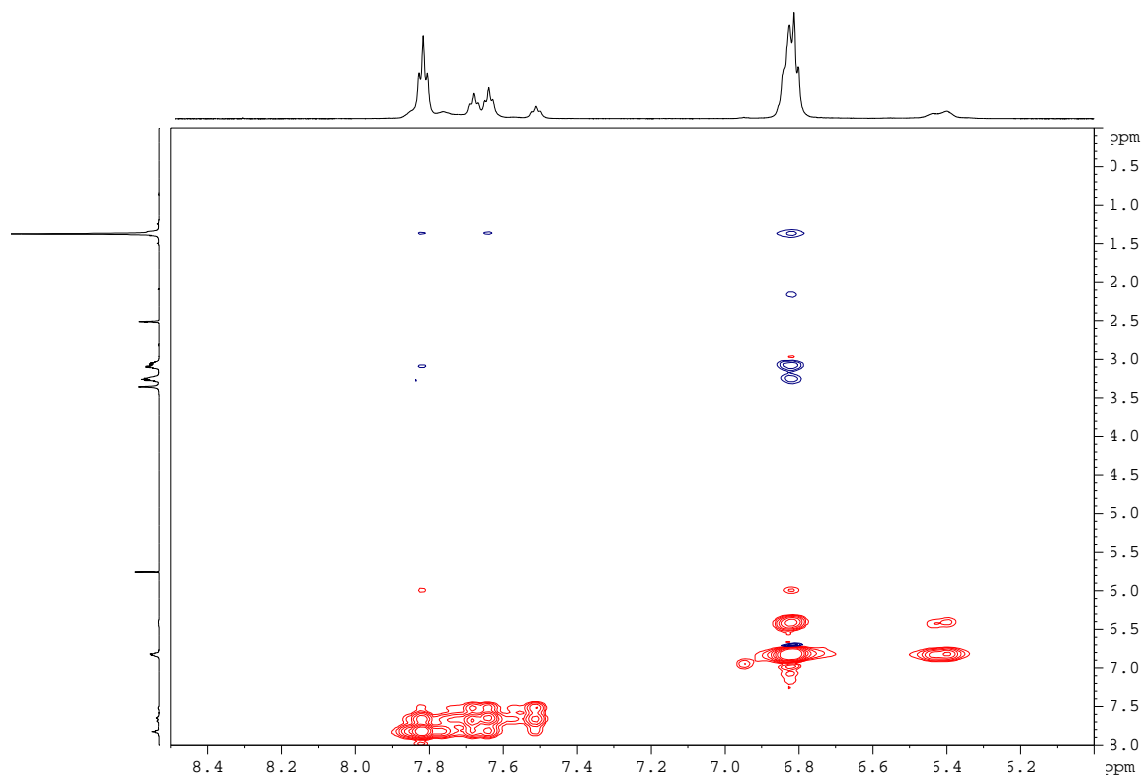
6-cloro-2,4-bis((2-*tert*-((butoxicarbonil)amino)etil)amino)-1,3,5-triazina, 36**¹H-RMN (DMSO, 360 MHz, 100°C)**

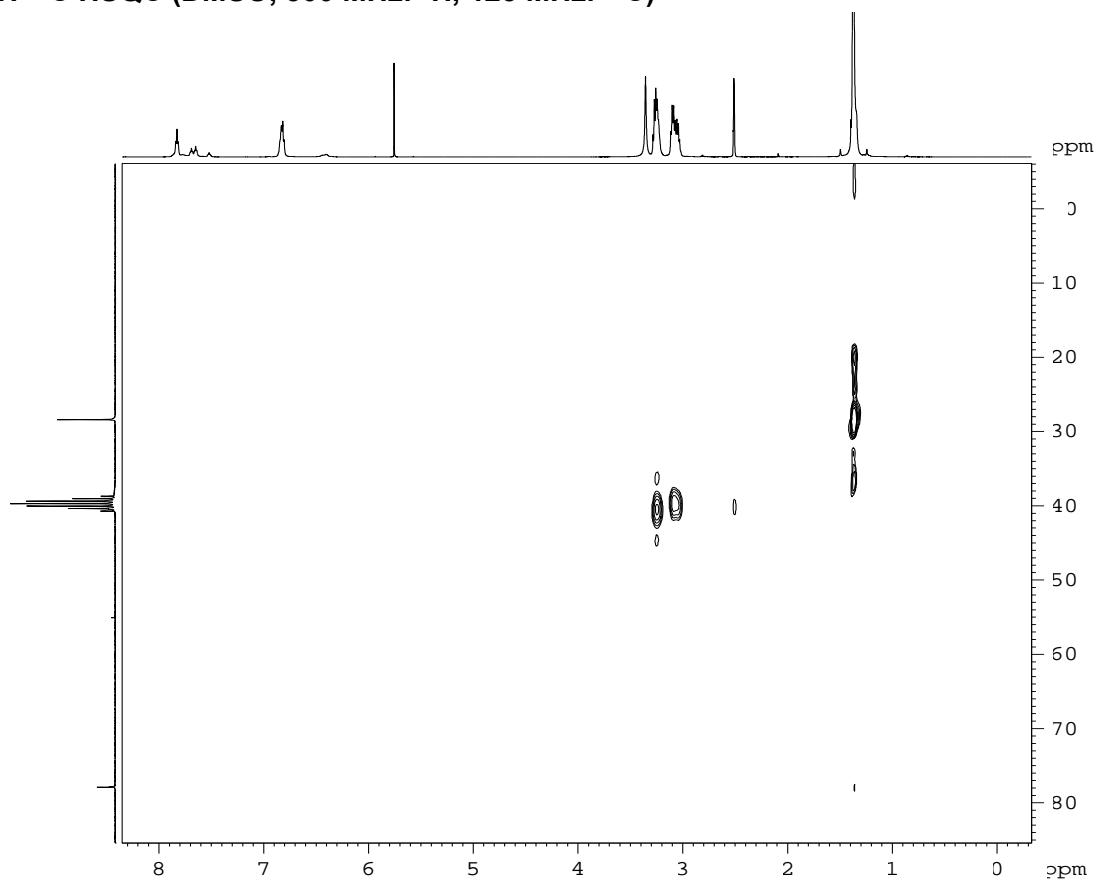
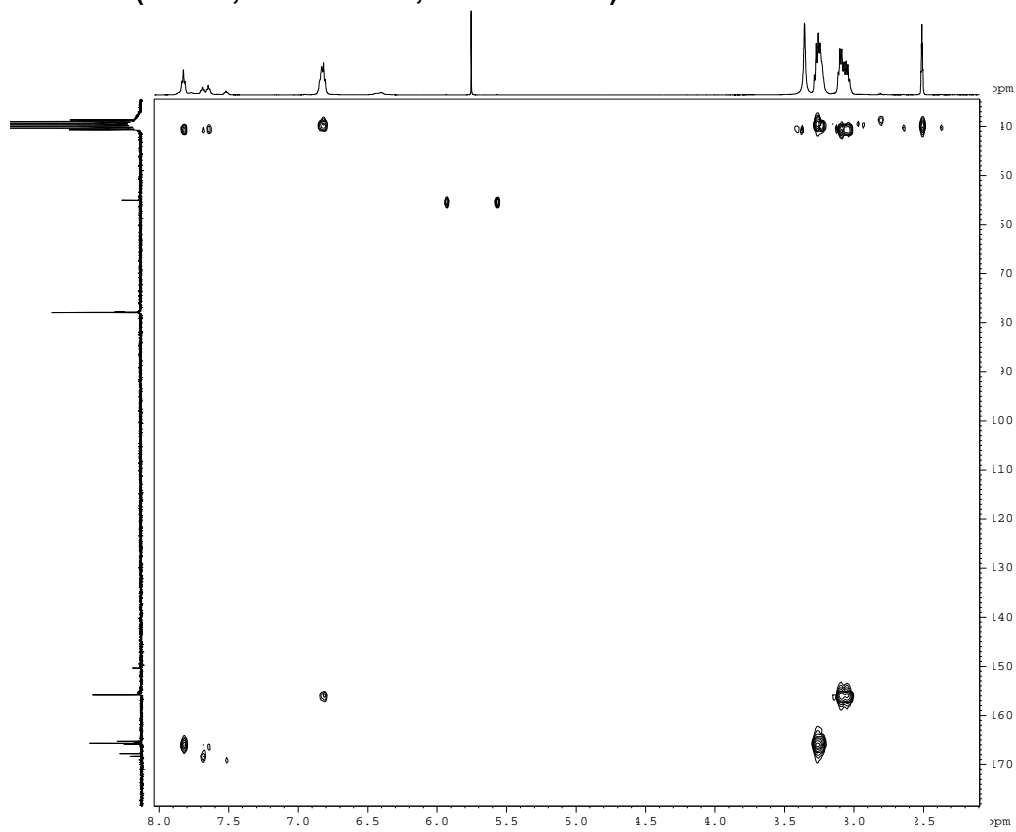
¹³C-RMN (DMSO, 62.5 MHz)

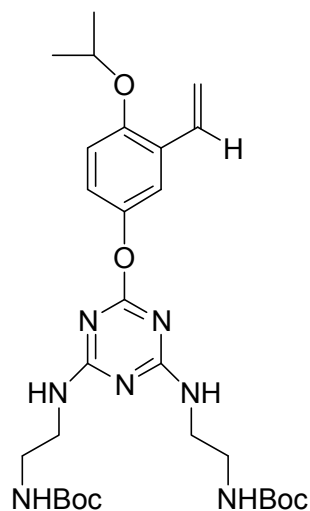
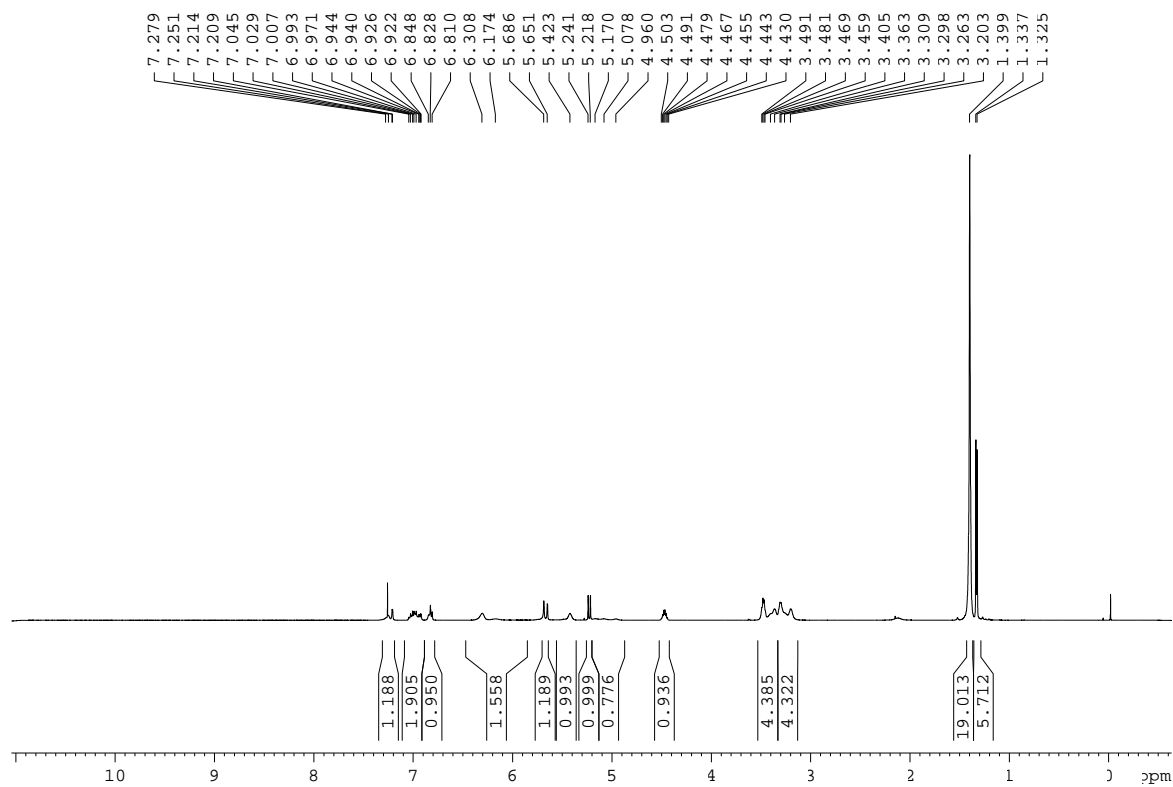


IR (ATR) ν (cm⁻¹)

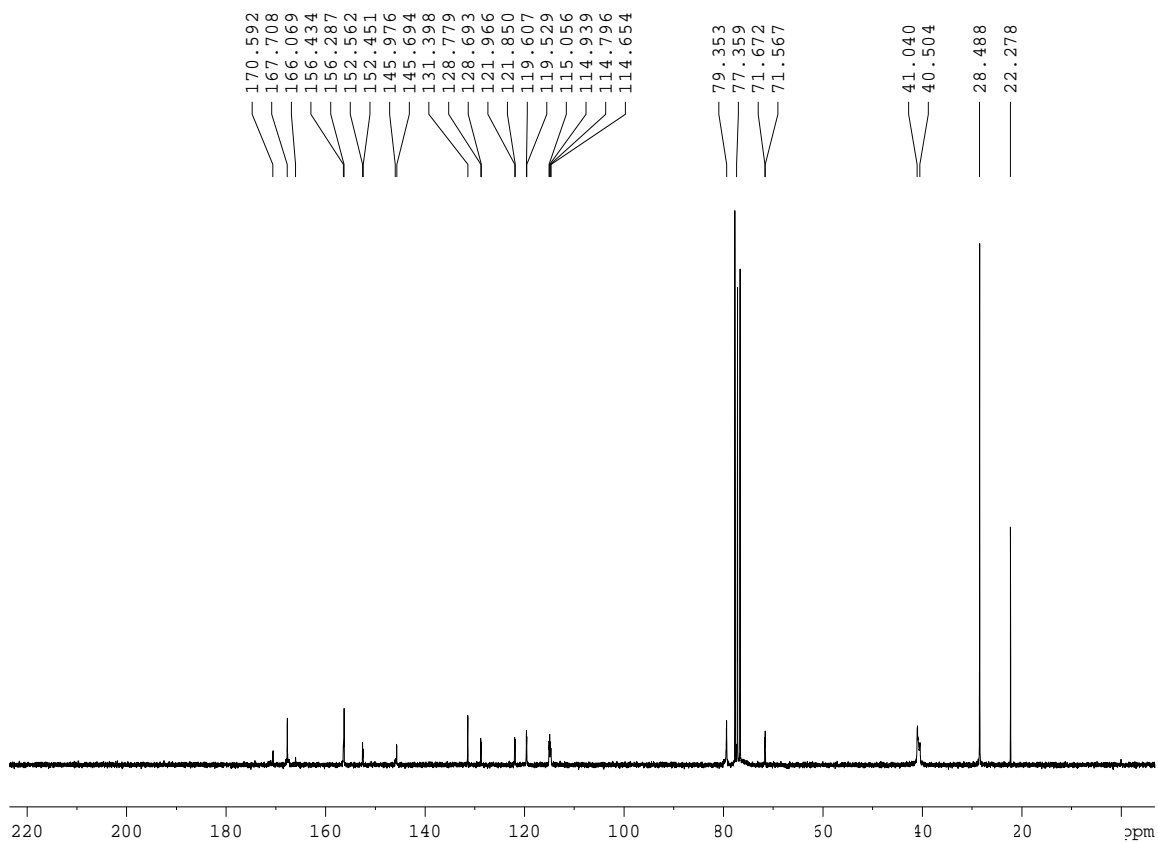


^1H - ^1H COSY (DMSO, 500 MHz) **^1H - ^1H NOESY (DMSO, 500 MHz)**

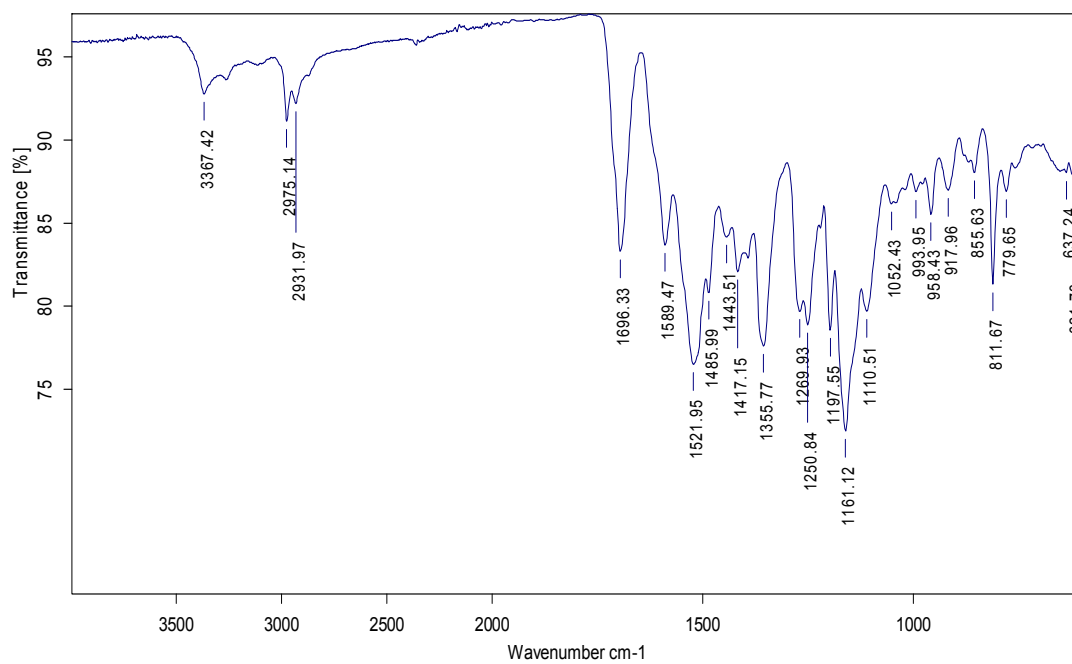
^1H - ^{13}C HSQC (DMSO, 500 MHz: ^1H , 125 MHz: ^{13}C) **^1H - ^{13}C HMBC (DMSO, 500 MHz: ^1H , 125 MHz: ^{13}C)**

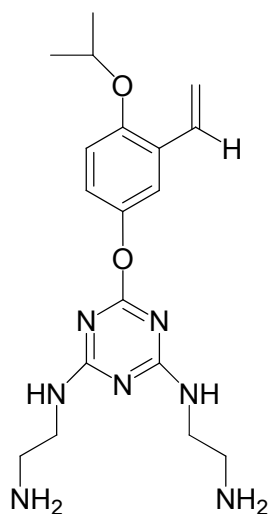
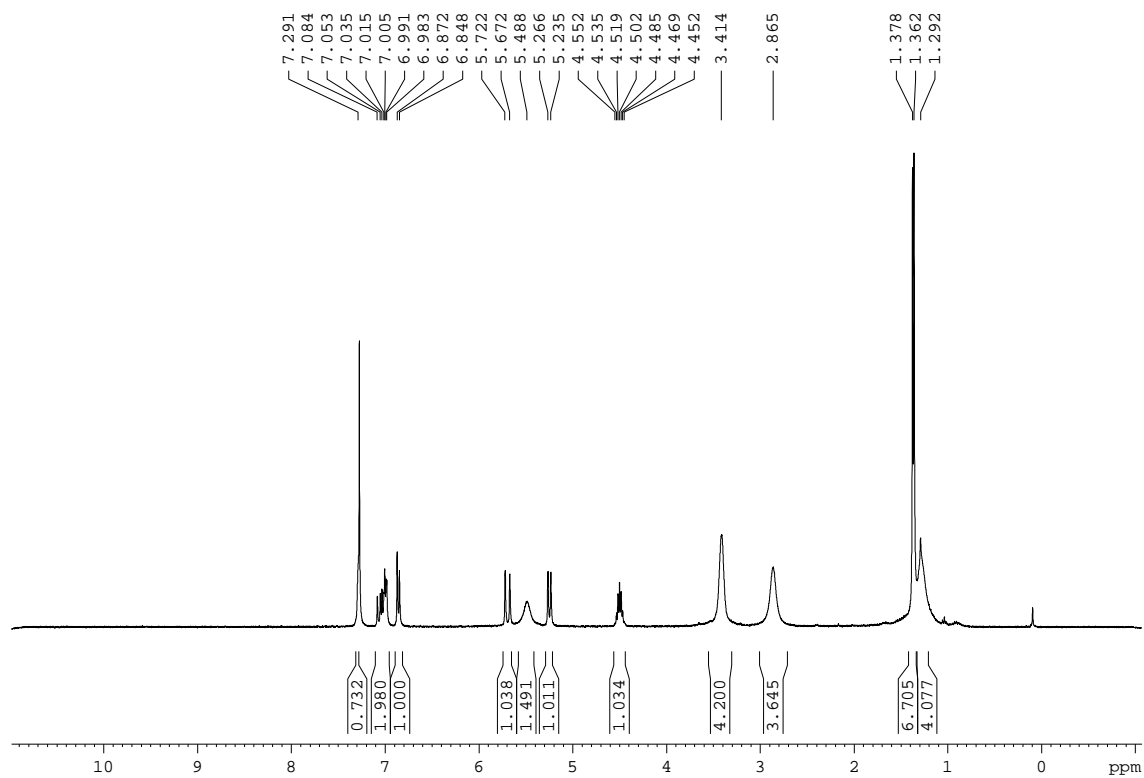
6-(4-isopropoxy-3-vinilfenoxi)-2,4-bis((2-((*tert*-butoxicarbonil)amino)etil)amino)-1,3,5-triazina, 37**¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz)**

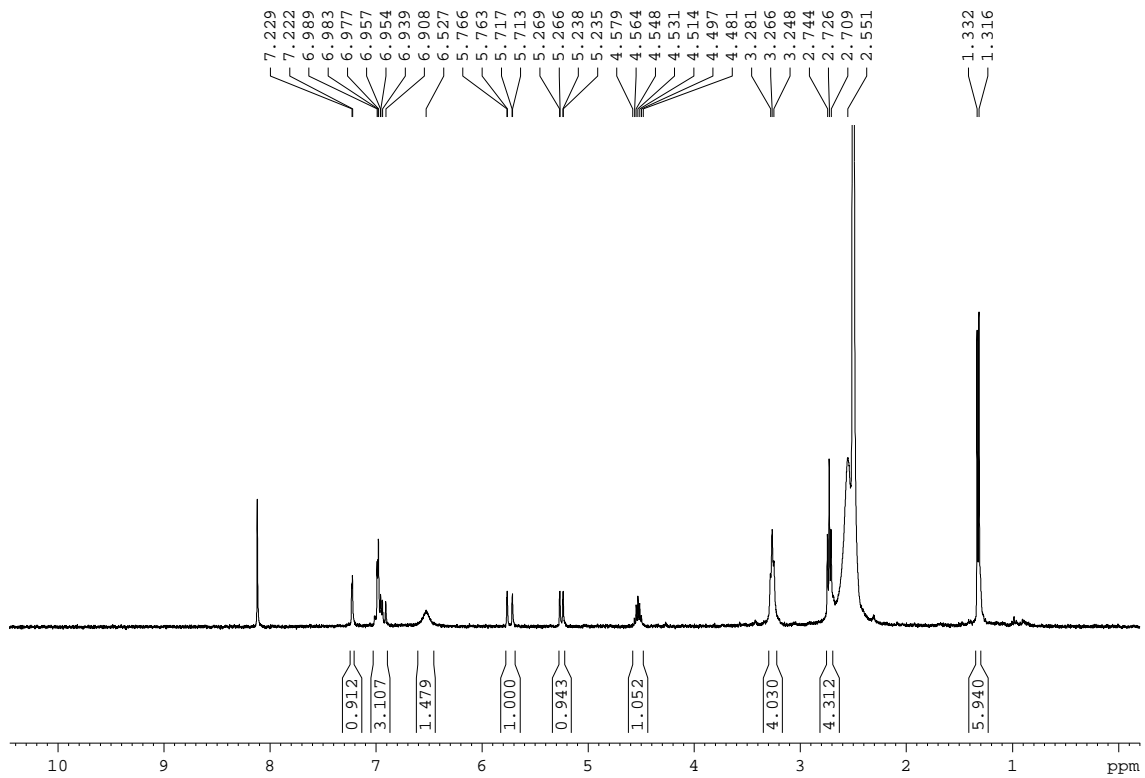
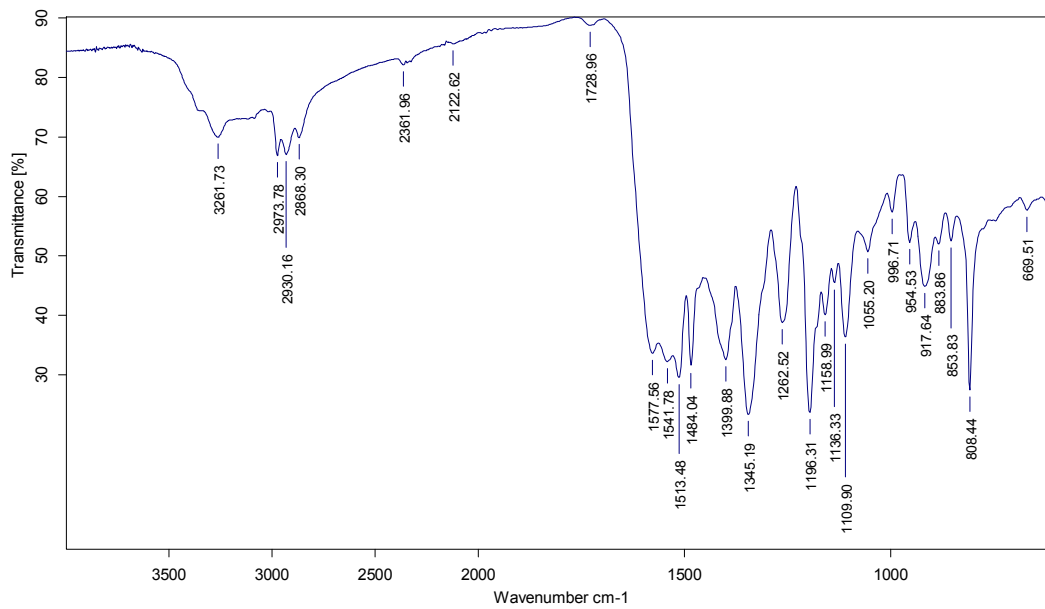
¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz)



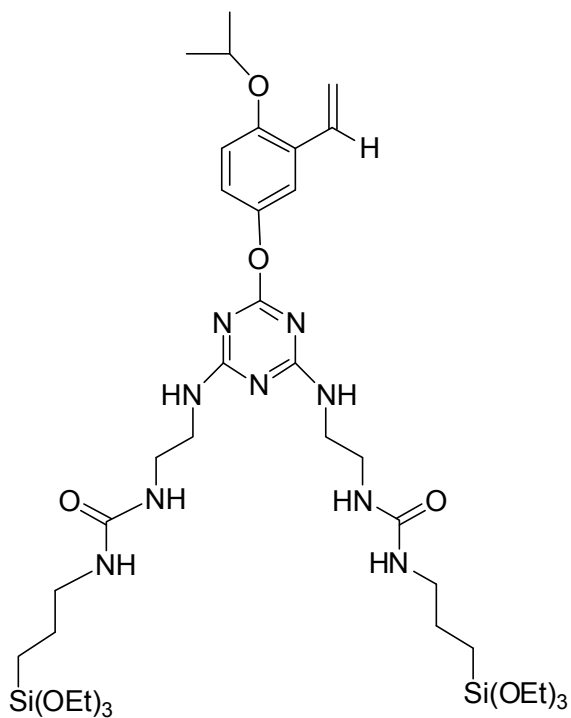
IR (ATR) v (cm⁻¹)



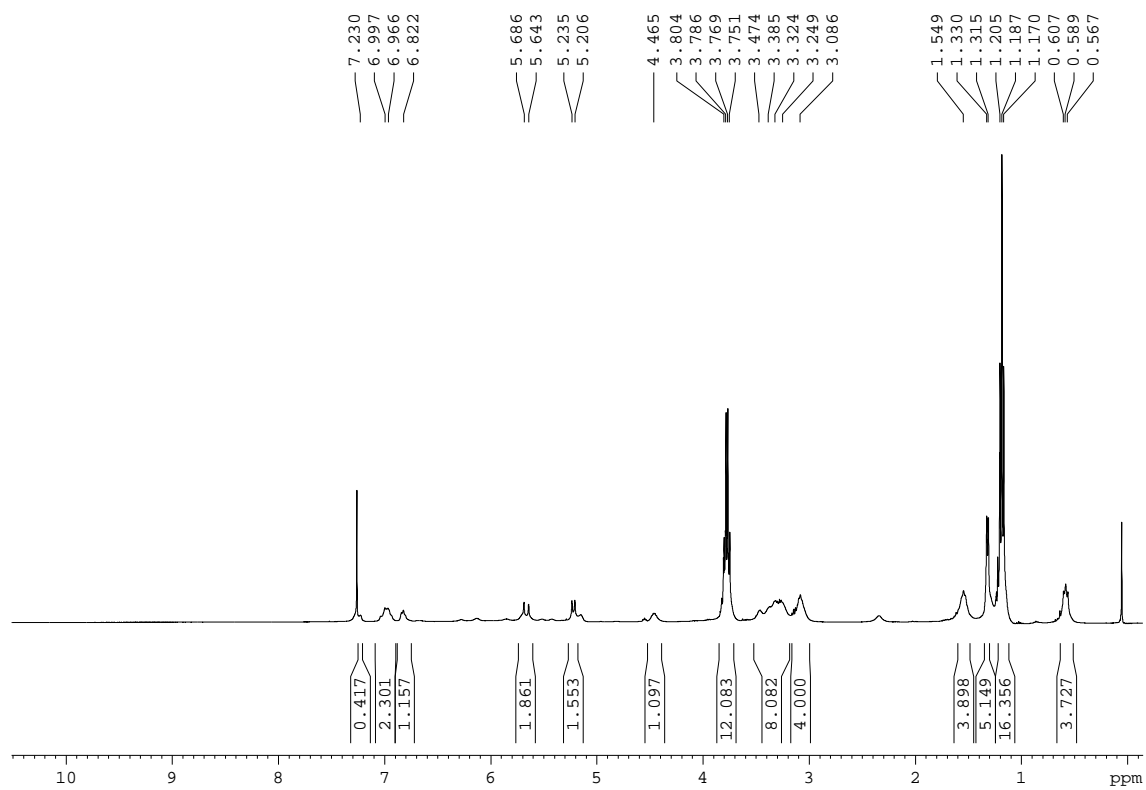
6-(4-isopropoxy-3-vinilfenoxi)-2,4-bis((2-aminoetil)amino)-1,3,5-triazina, 38 **$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 360 MHz, 60 °C) δ (ppm)**

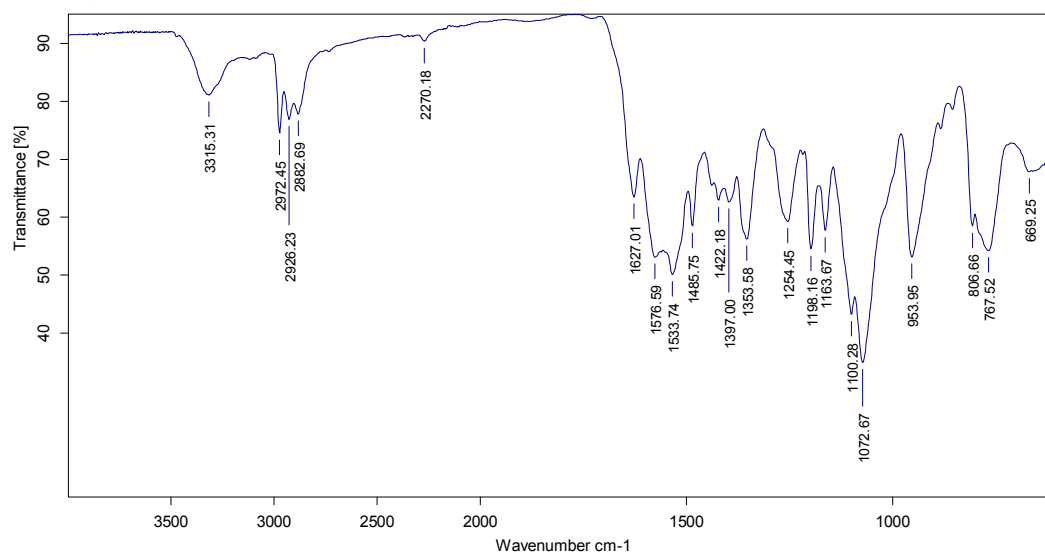
$^1\text{H-RMN}$ (DMSO, 360 MHz, 150 °C) δ (ppm)**IR (ATR) ν (cm^{-1})**

6-(4-isopropoxi-3-vinilfenoxi)-2,4-bis((*N'*-(3-(triethoxisilil)propil)ureïdo)etil amino)-1,3,5-triazina, 15a

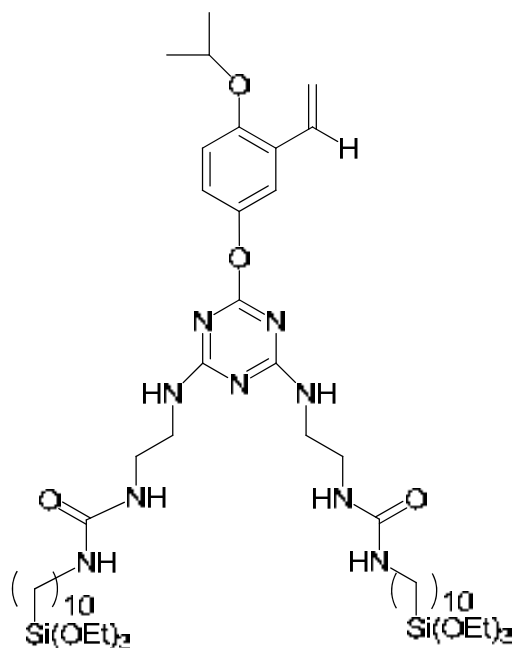


¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm)

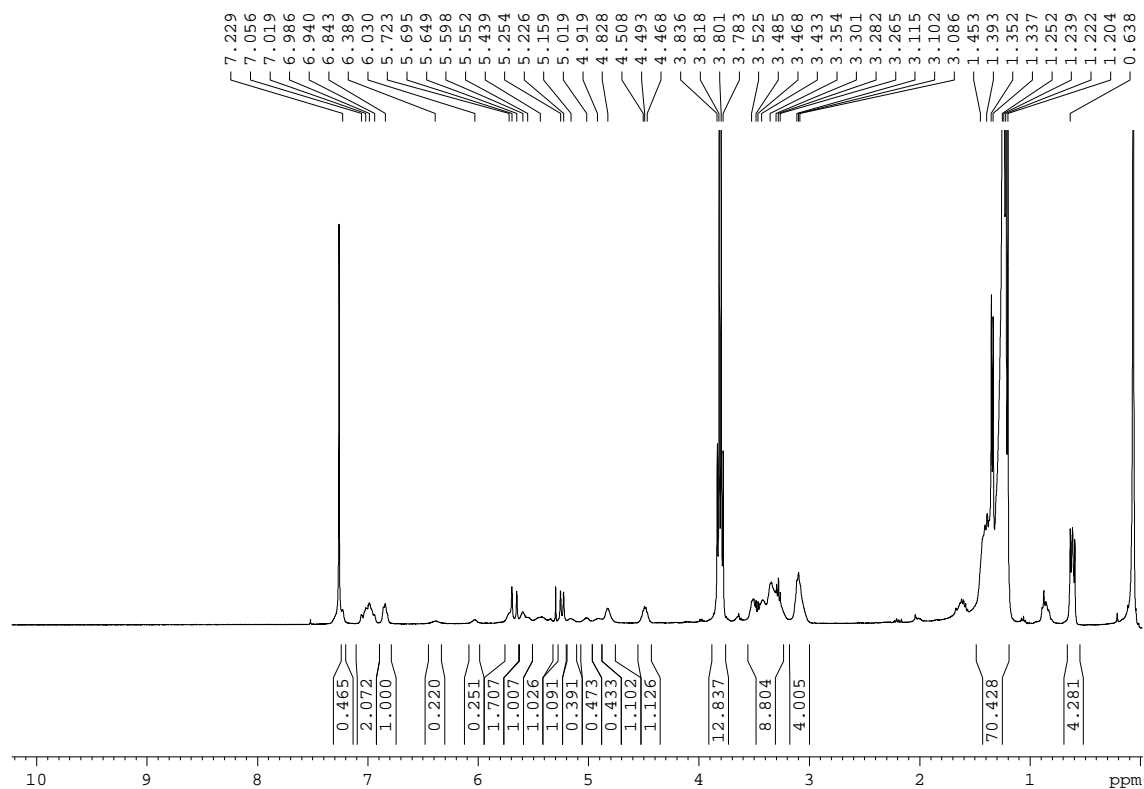


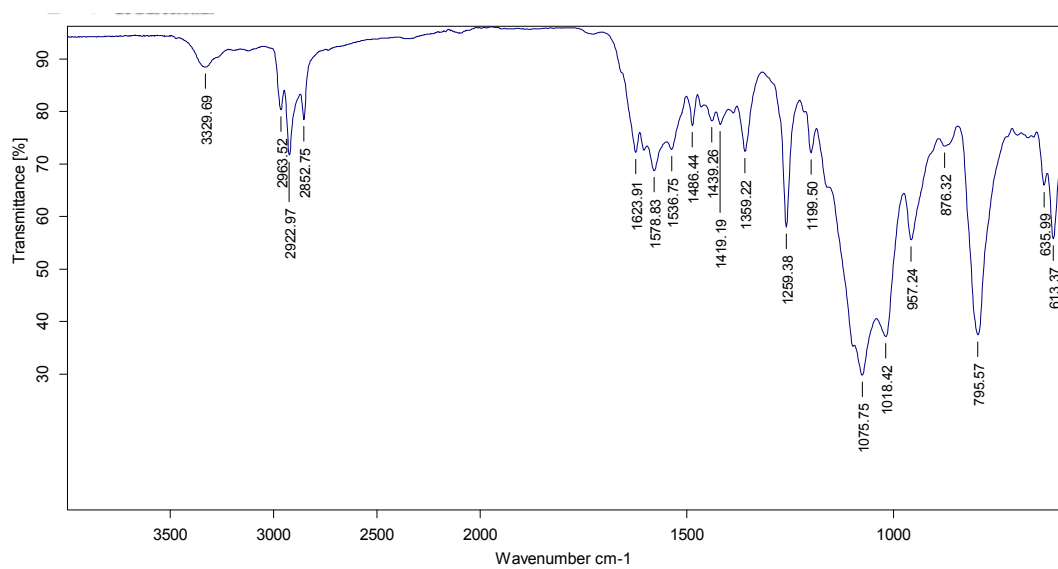
IR (ATR) ν (cm^{-1})

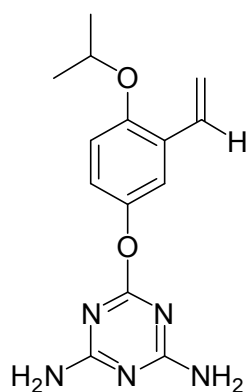
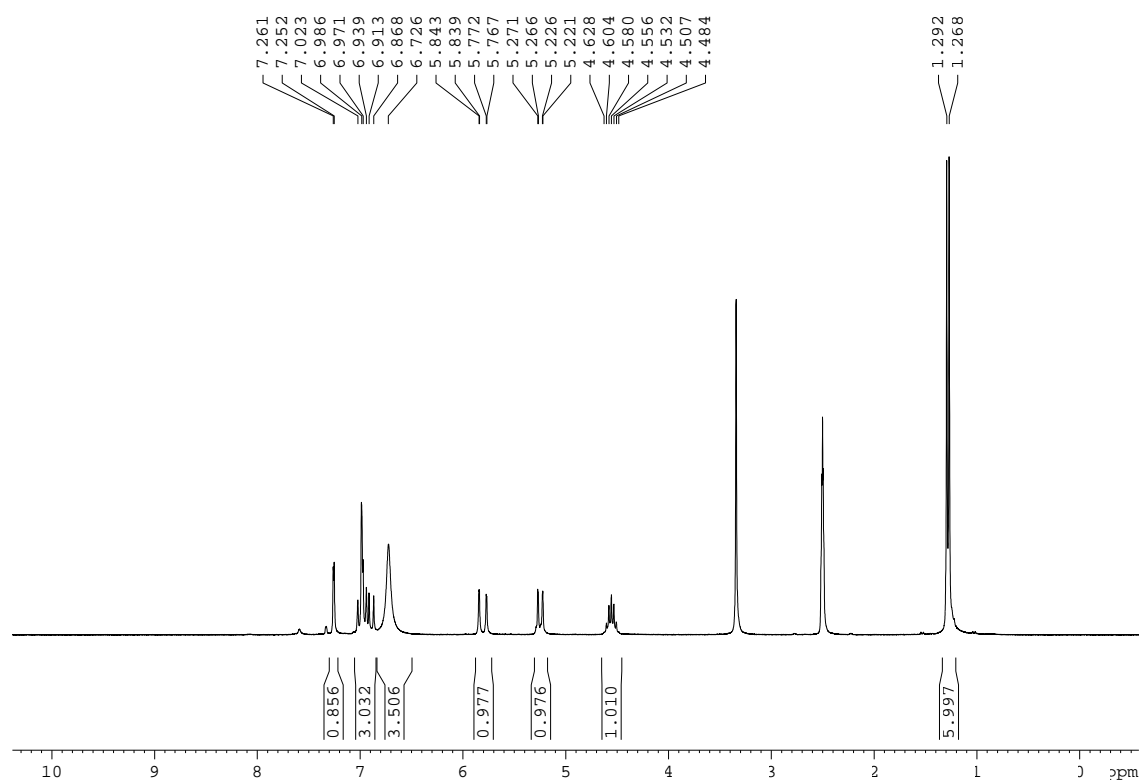
6-(4-isopropoxi-3-vinilfenoxi)-2,4-bis((2-(*N'*-(10-(triethoxisilil)decil)ureïdo)etil) amino)-1,3,5-triazina, 15b

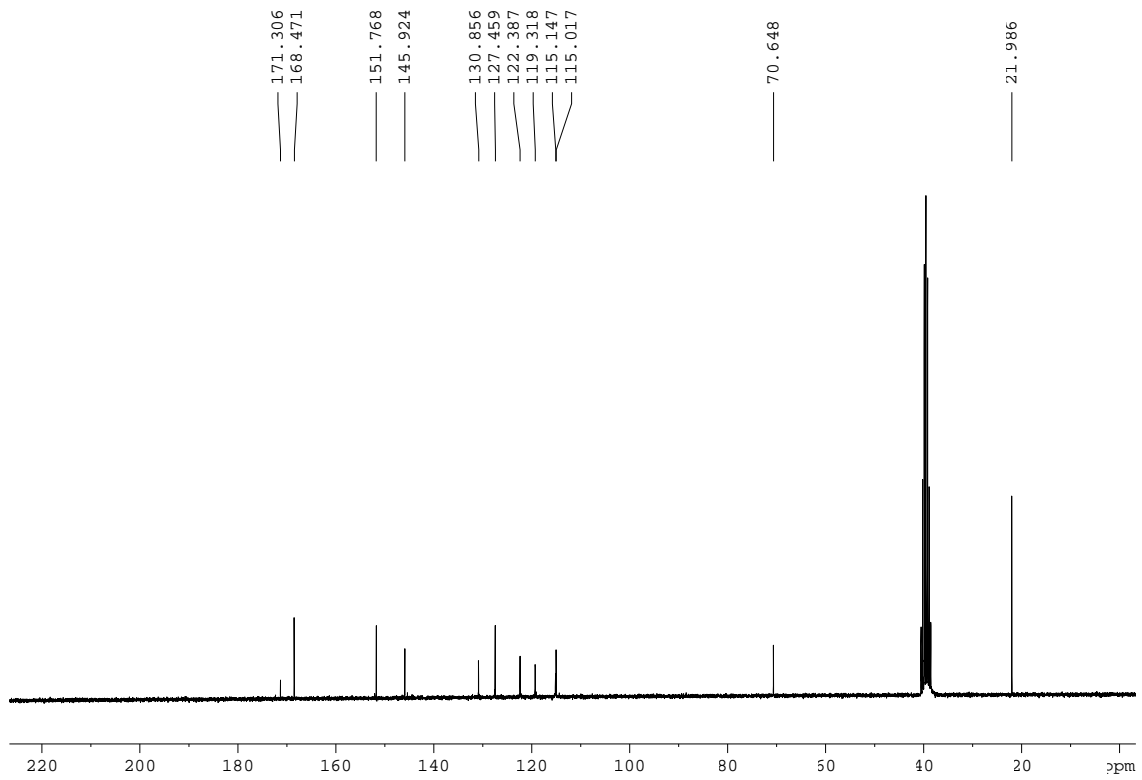
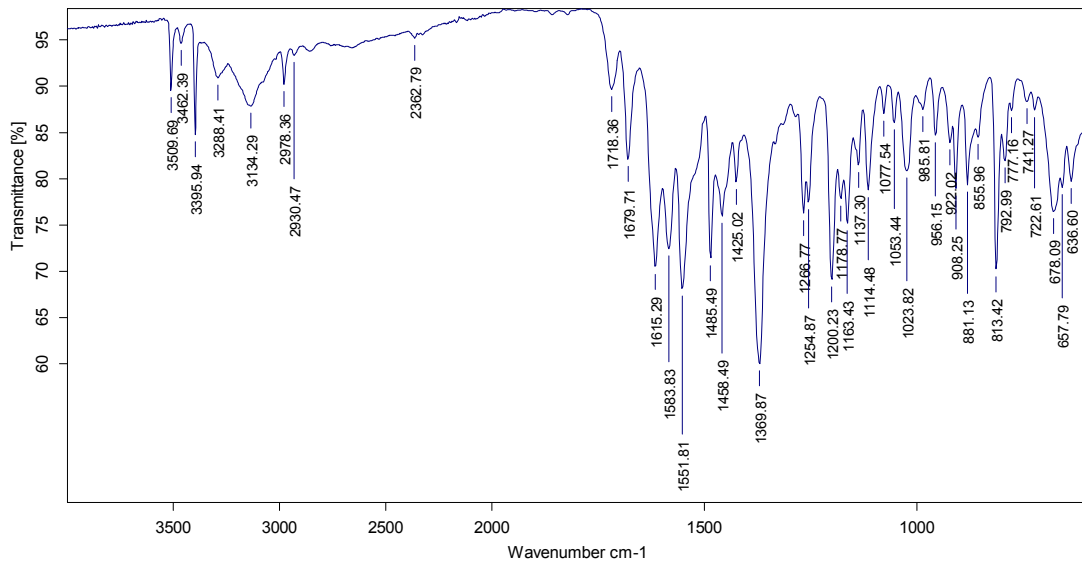


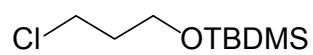
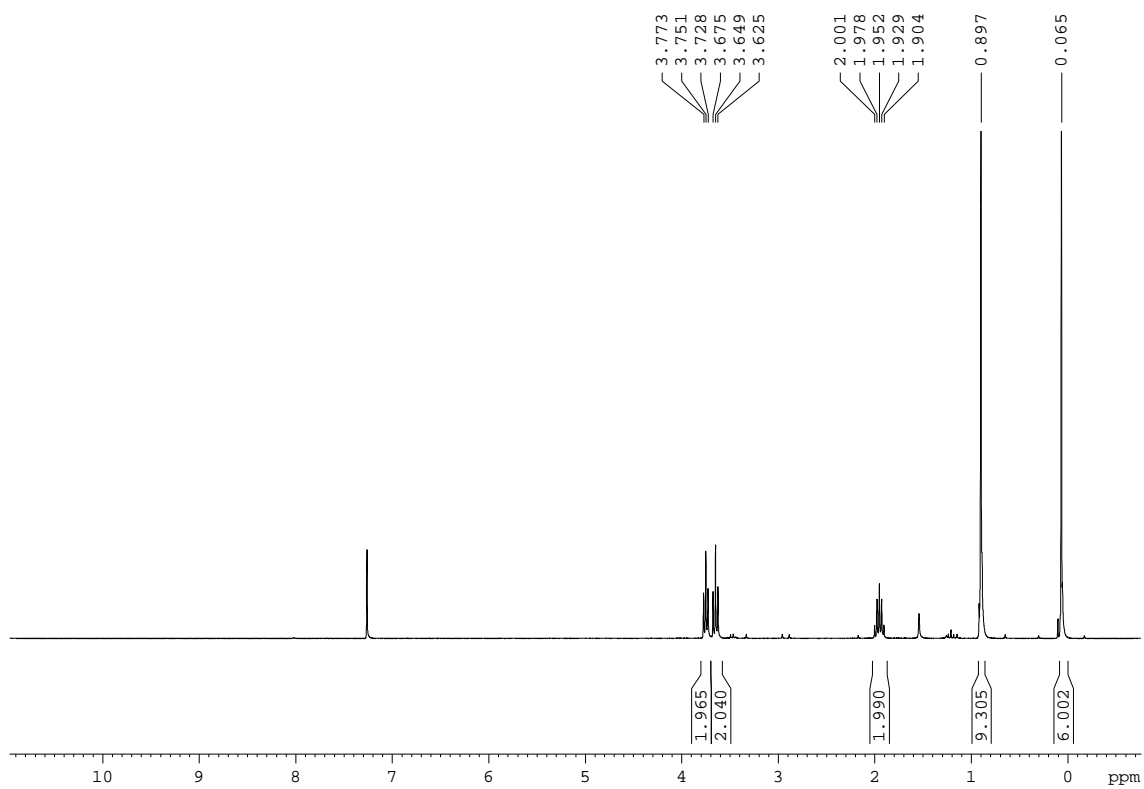
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm)

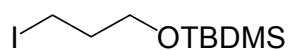
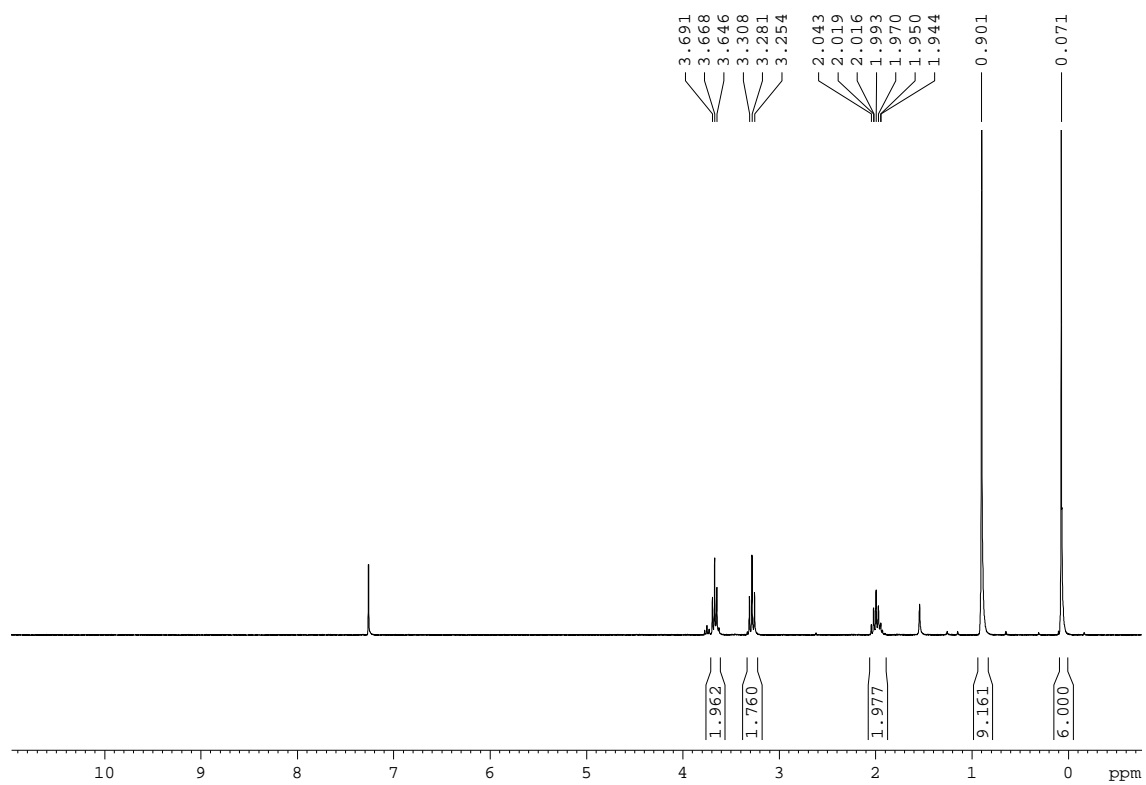


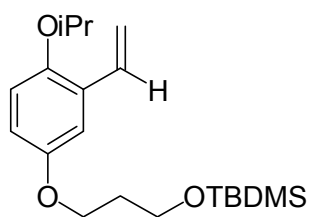
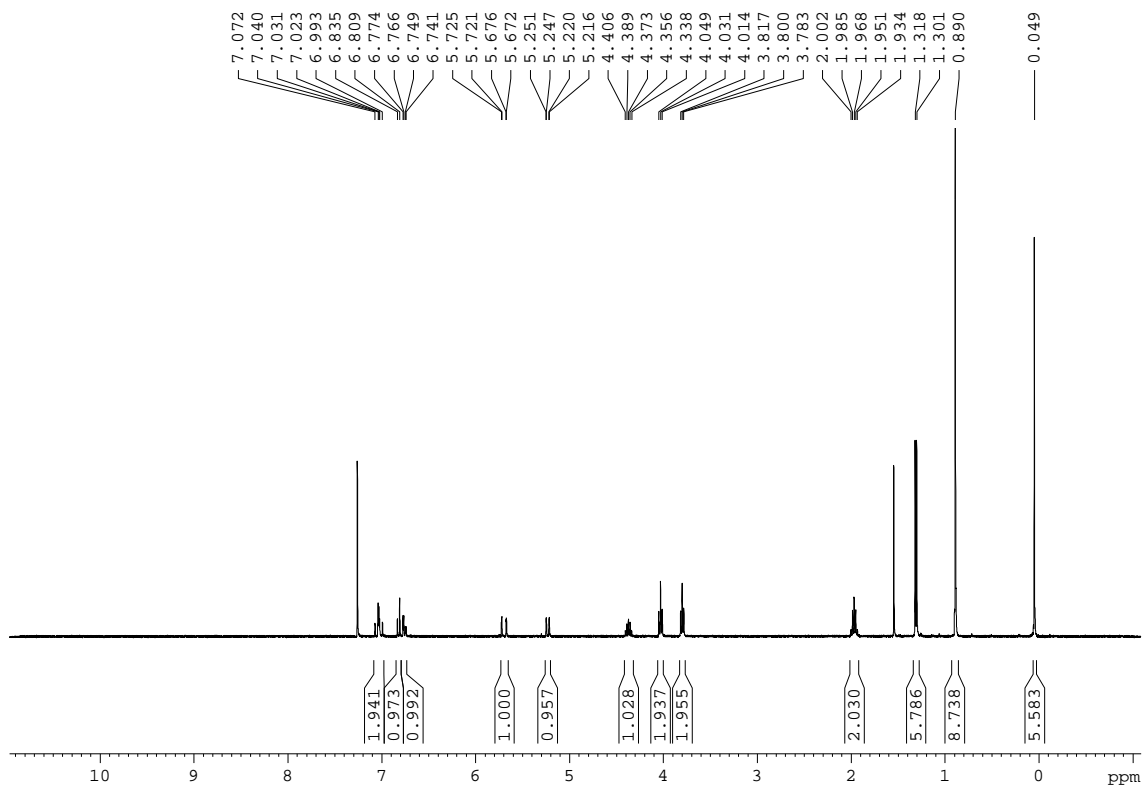
IR (ATR) ν (cm^{-1})

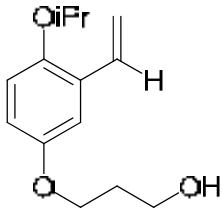
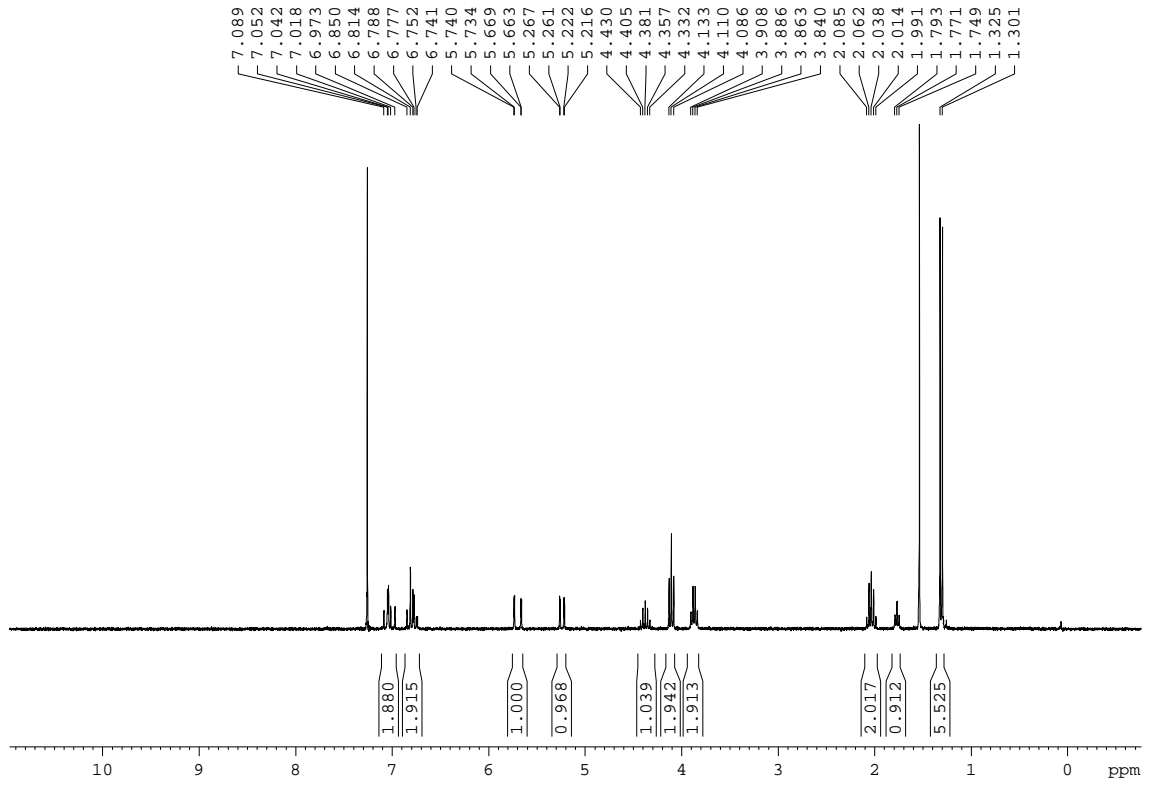
2,4-diamino-6-(4-isopropoxy-3-vinilfenoxi)-1,3,5-triazina, 41 **$^1\text{H-RMN}$ (DMSO, 250 MHz) δ (ppm)**

^{13}C -RMN (DMSO, 62.5 MHz) δ (ppm)IR (ATR) ν (cm^{-1})

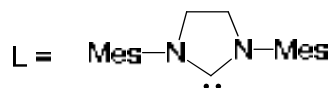
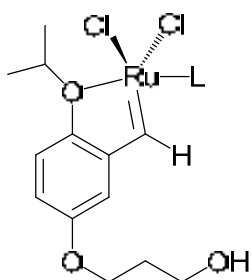
1-(*t*-butildimetilsililoxi)-3-cloropropà, 42**¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz)**

1-(*t*-butildimetilsililoxi)-3-iodopropà, 43**¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz)**

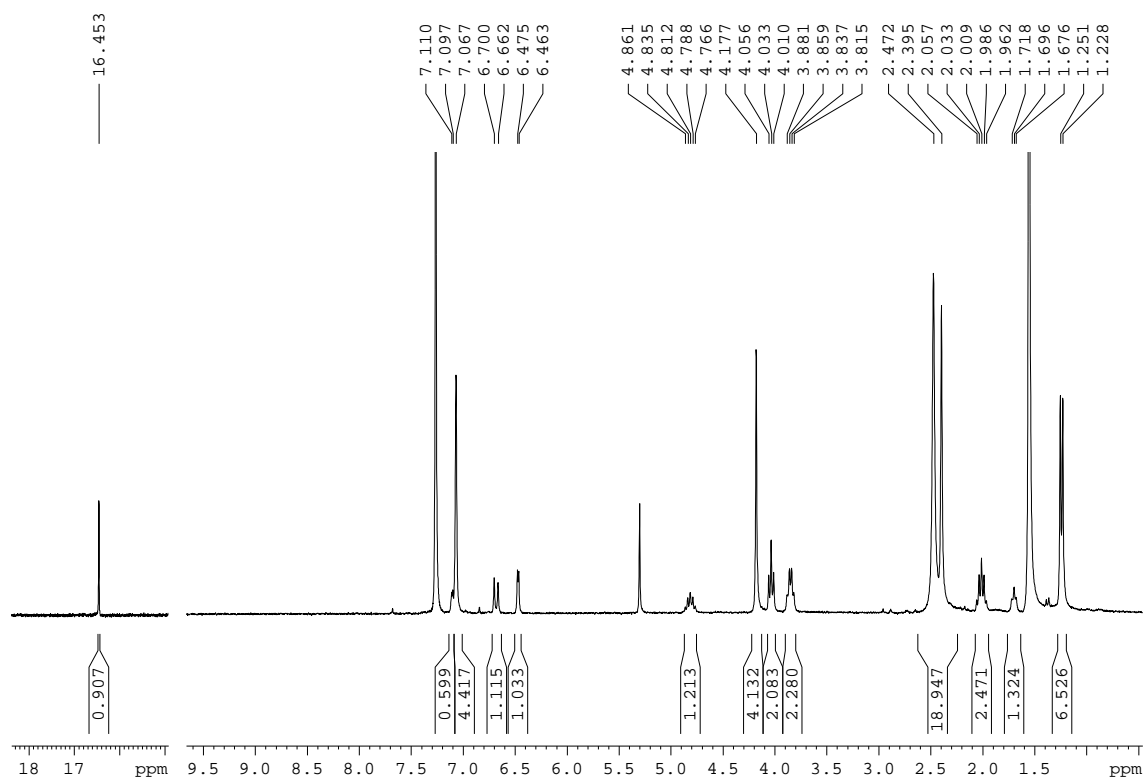
2-isopropoxi-5-(3-(*t*-butildimetilsililoxi)propoxi)estirè, 44**¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz)**

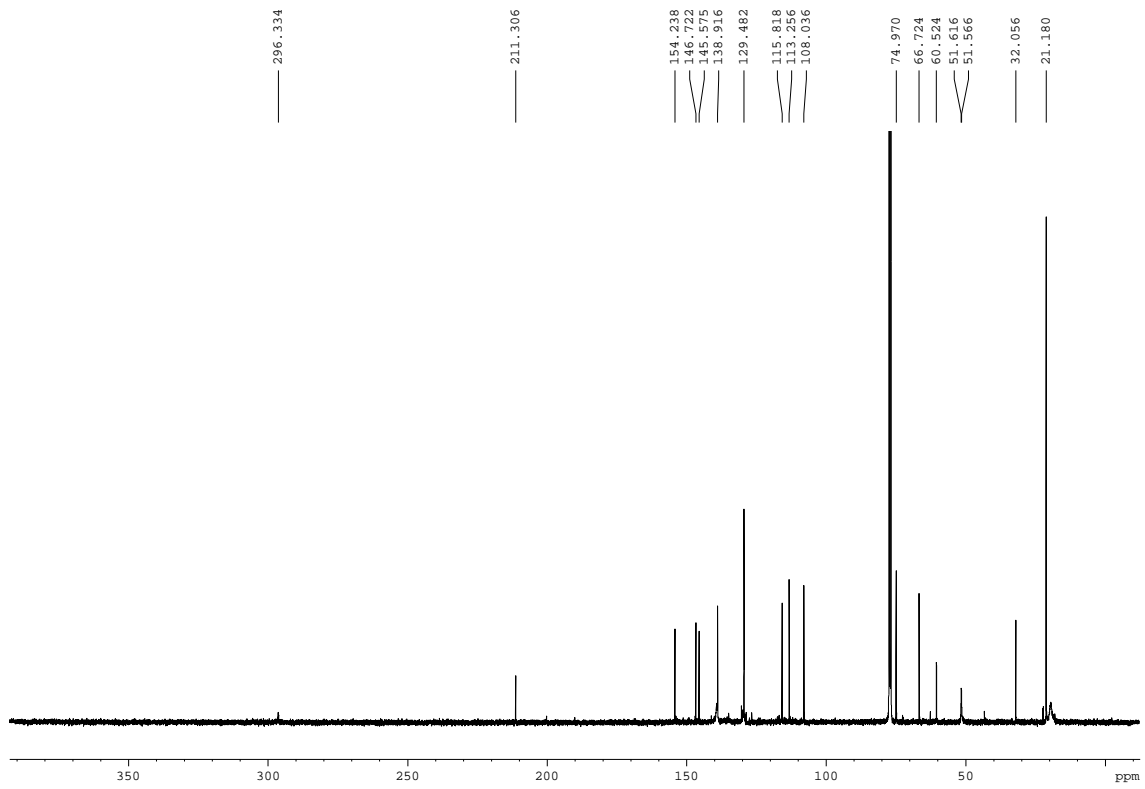
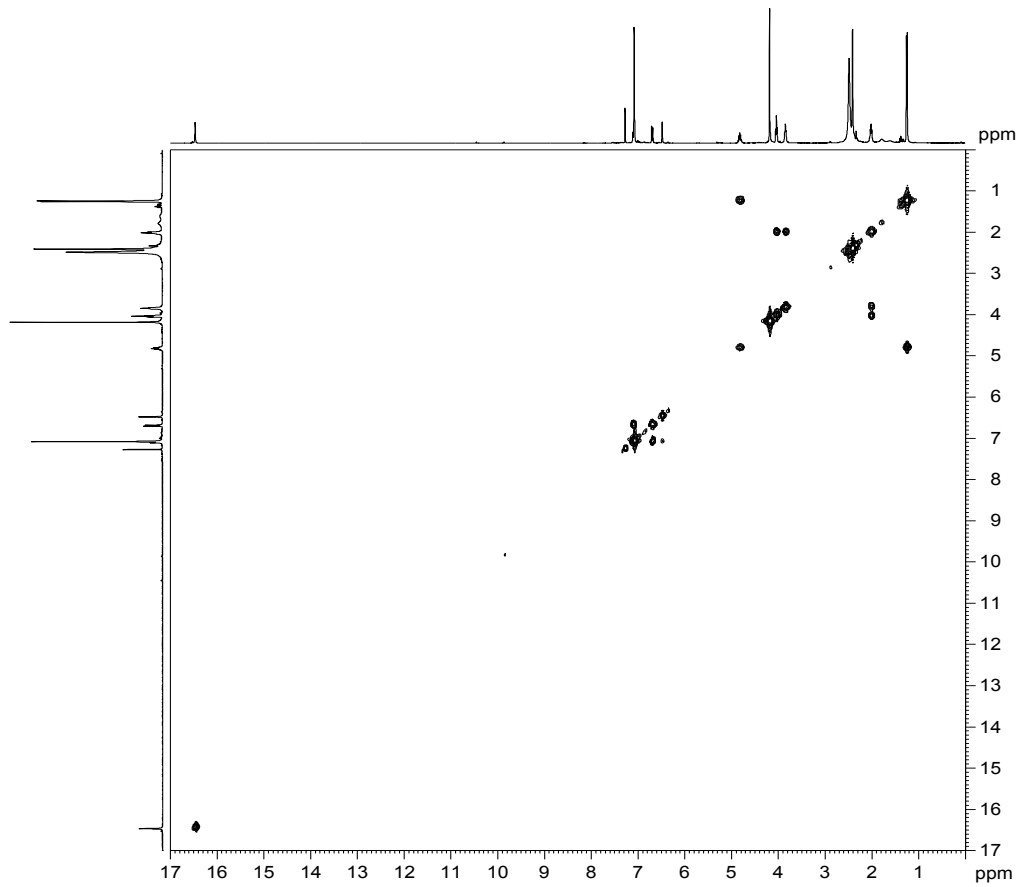
3-(4-isopropoxy-3-vinylfenoxi)propan-1-ol, 17 **$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)**

Complex alquilidènic de tipus Grubbs-Hoveyda 45

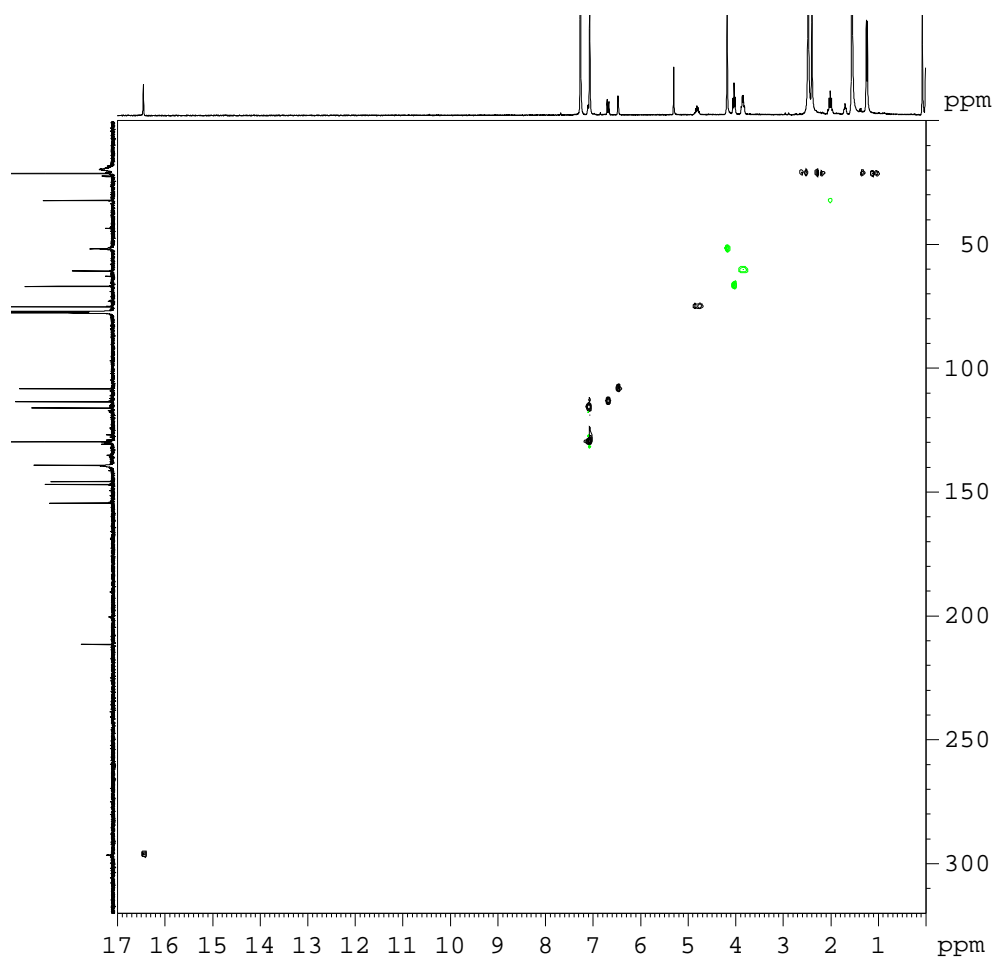


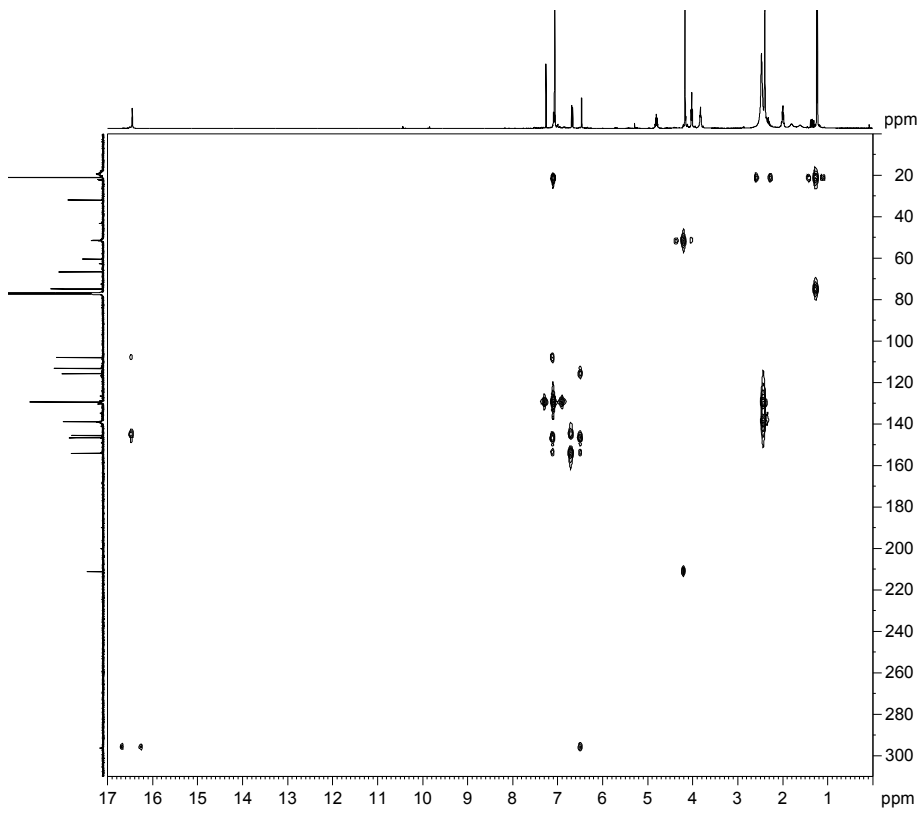
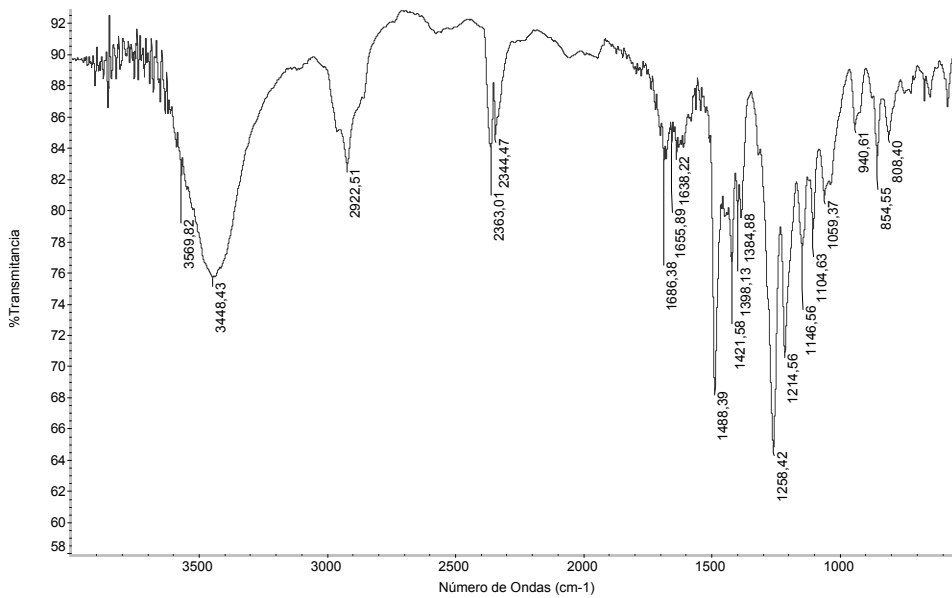
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)



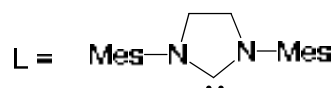
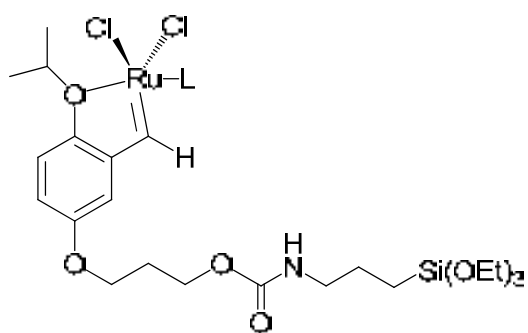
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100.6 MHz) ^1H - ^1H COSY (CDCl_3 , 400 MHz)

^1H - ^{13}C HSQC editat (CDCl_3 , 400 MHz: ^1H , 100.6 MHz: ^{13}C)

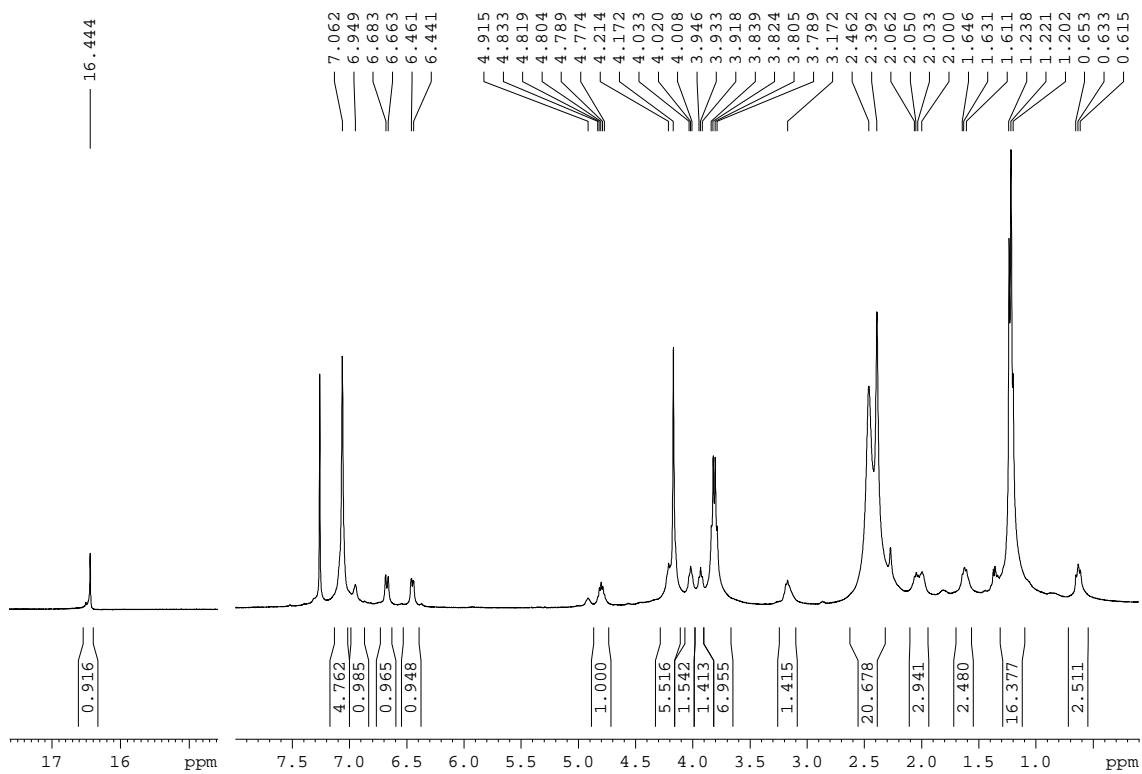


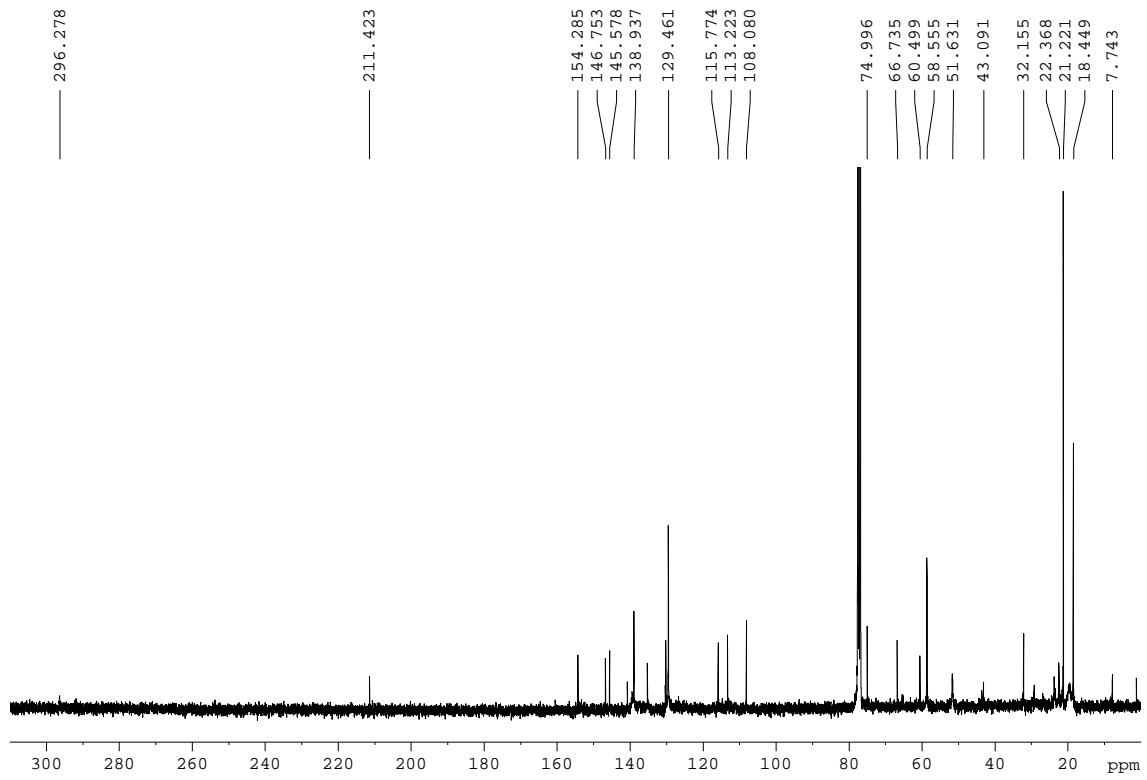
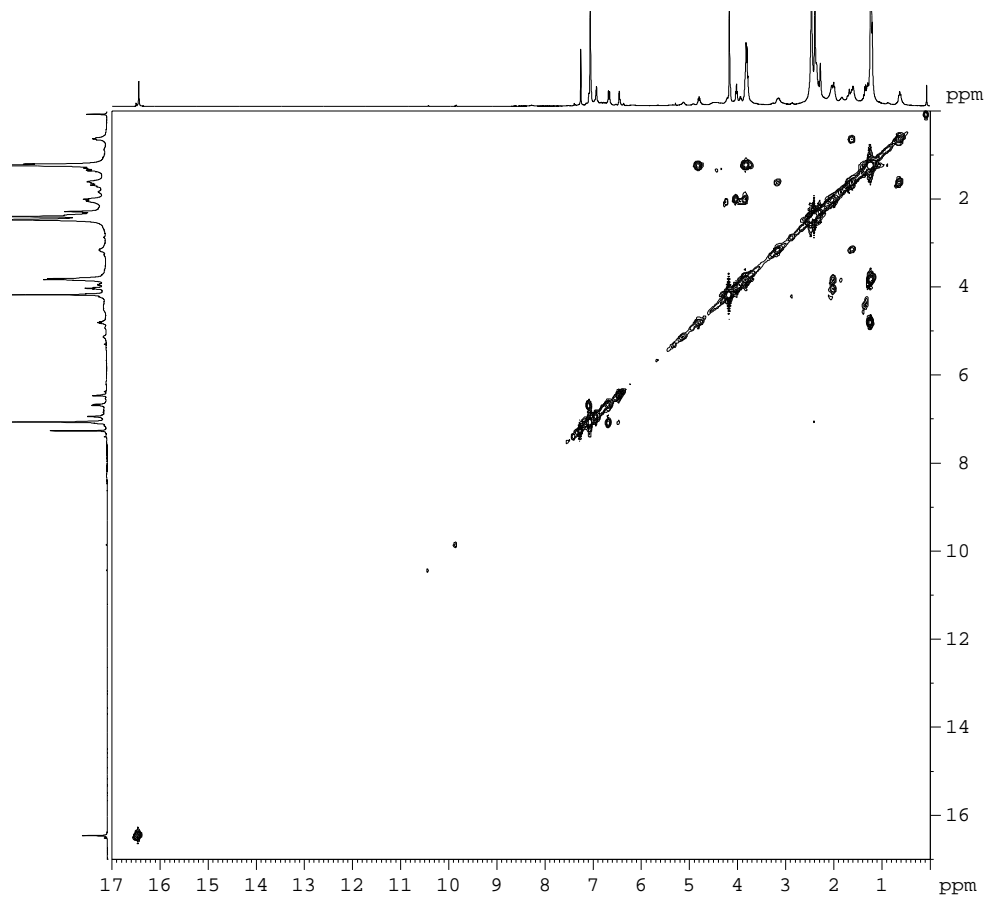
^1H - ^{13}C HMBC (CDCl₃, 400 MHz: ^1H , 100.6 MHz: ^{13}C)IR v (cm⁻¹) (KBr)

Complex alquilidènic de tipus Grubbs-Hoveyda 18

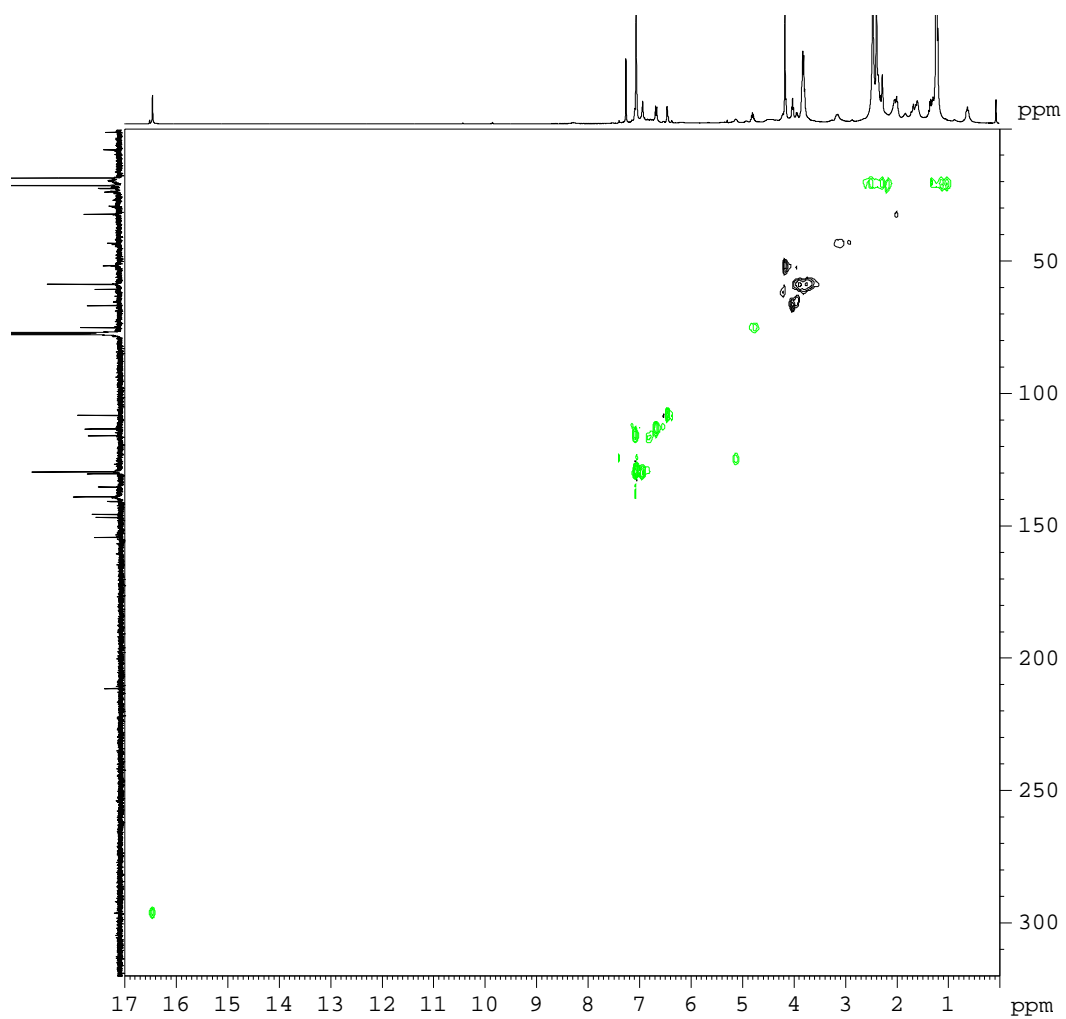


$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz)

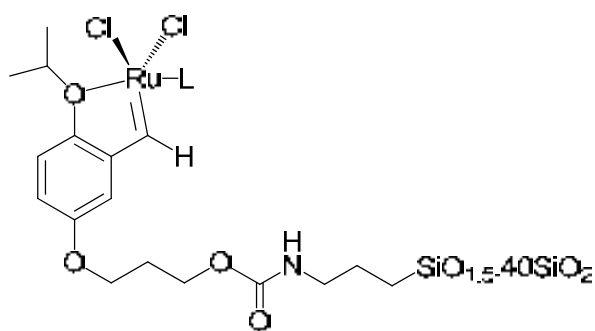
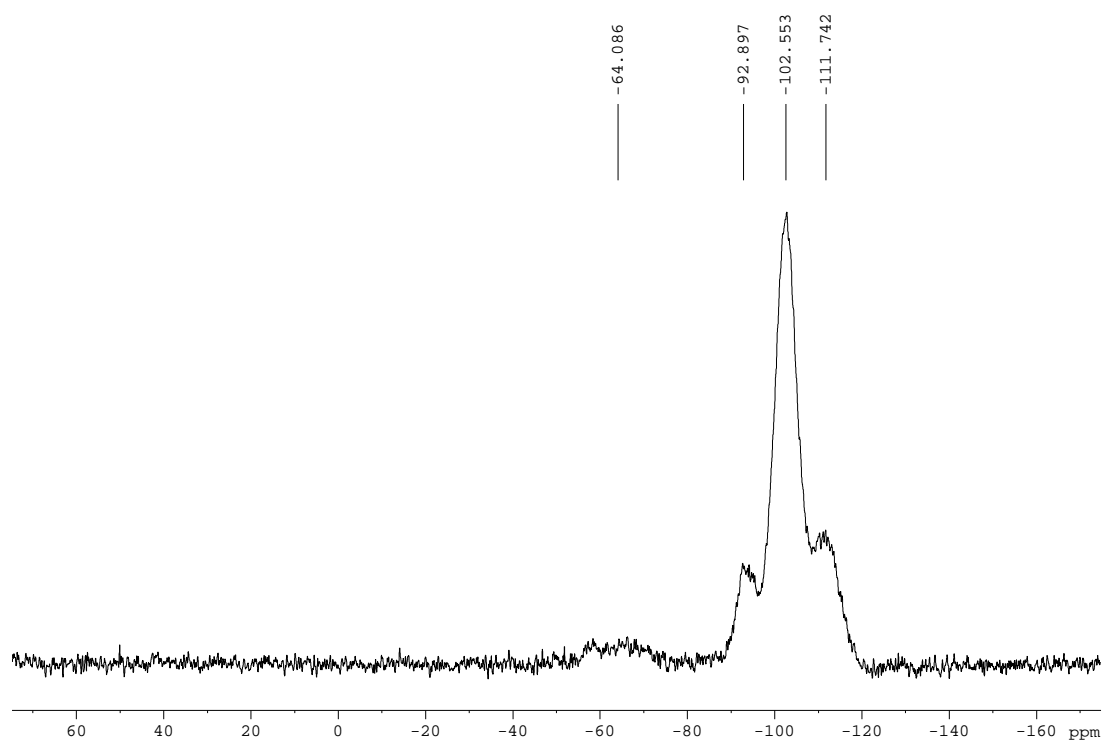


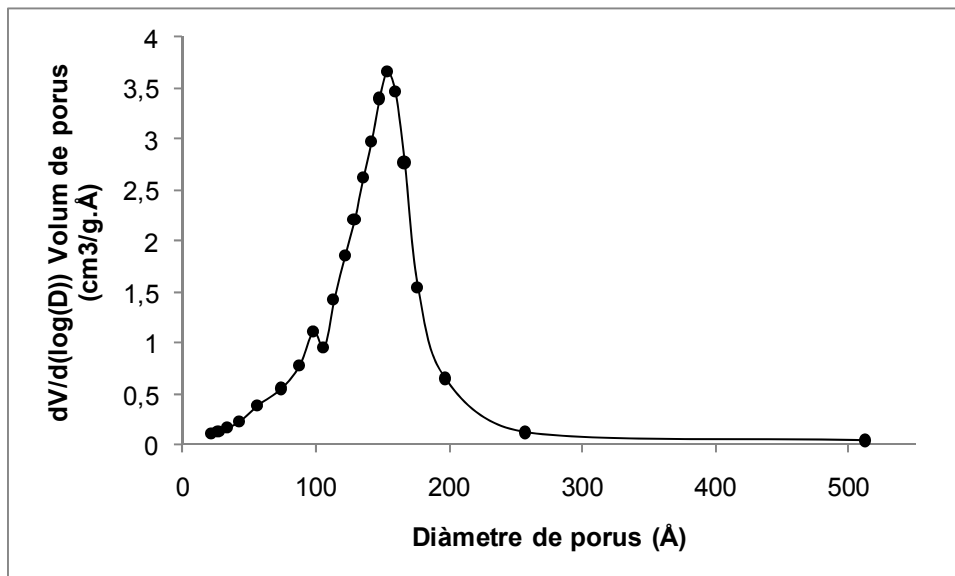
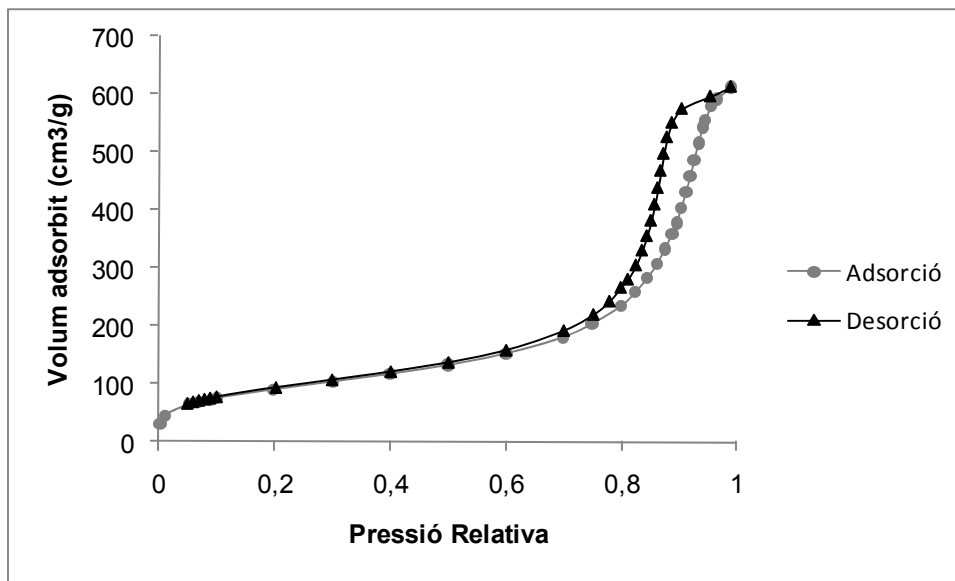
^{13}C -RMN (CDCl₃, 100.6 MHz) **^1H - ^1H COSY (CDCl₃, 400 MHz)**

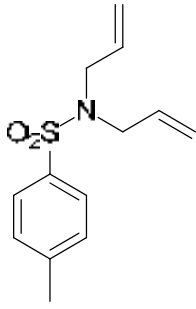
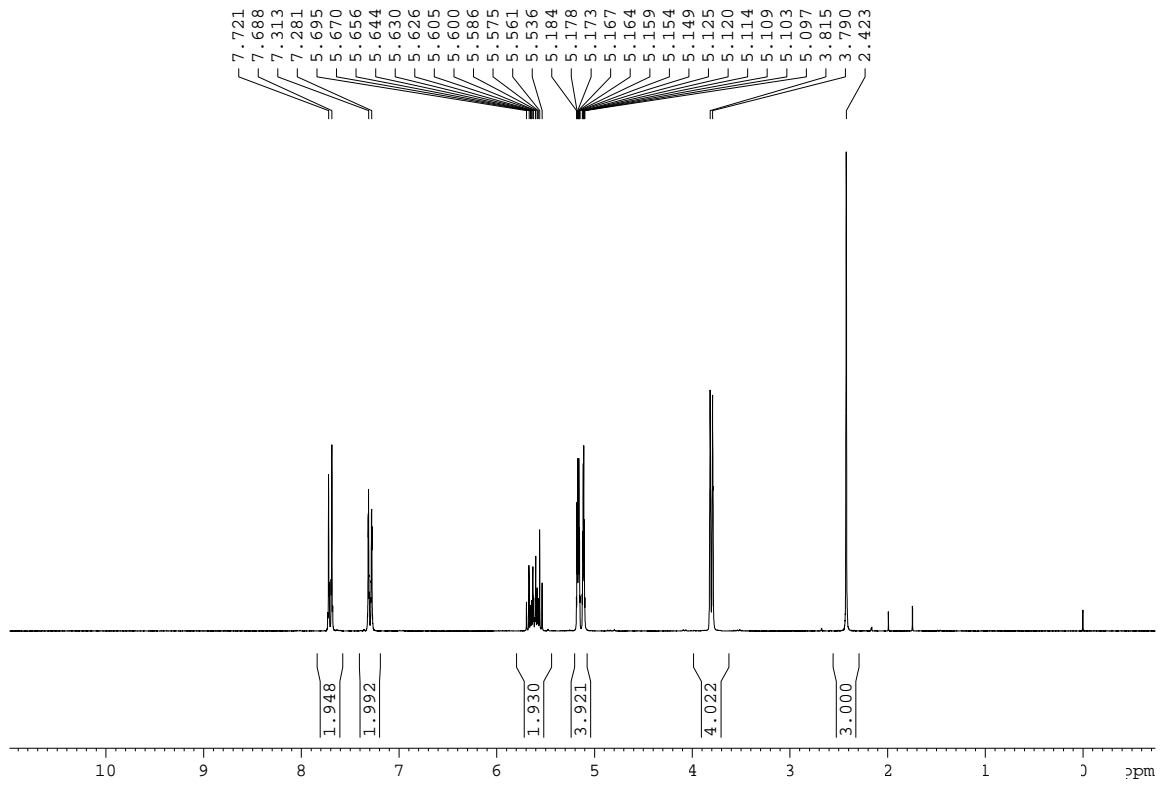
^1H - ^{13}C HSQC editat (CDCl_3 , 400 MHz: ^1H , 100.6 MHz: ^{13}C)

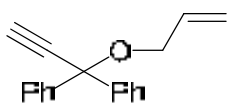
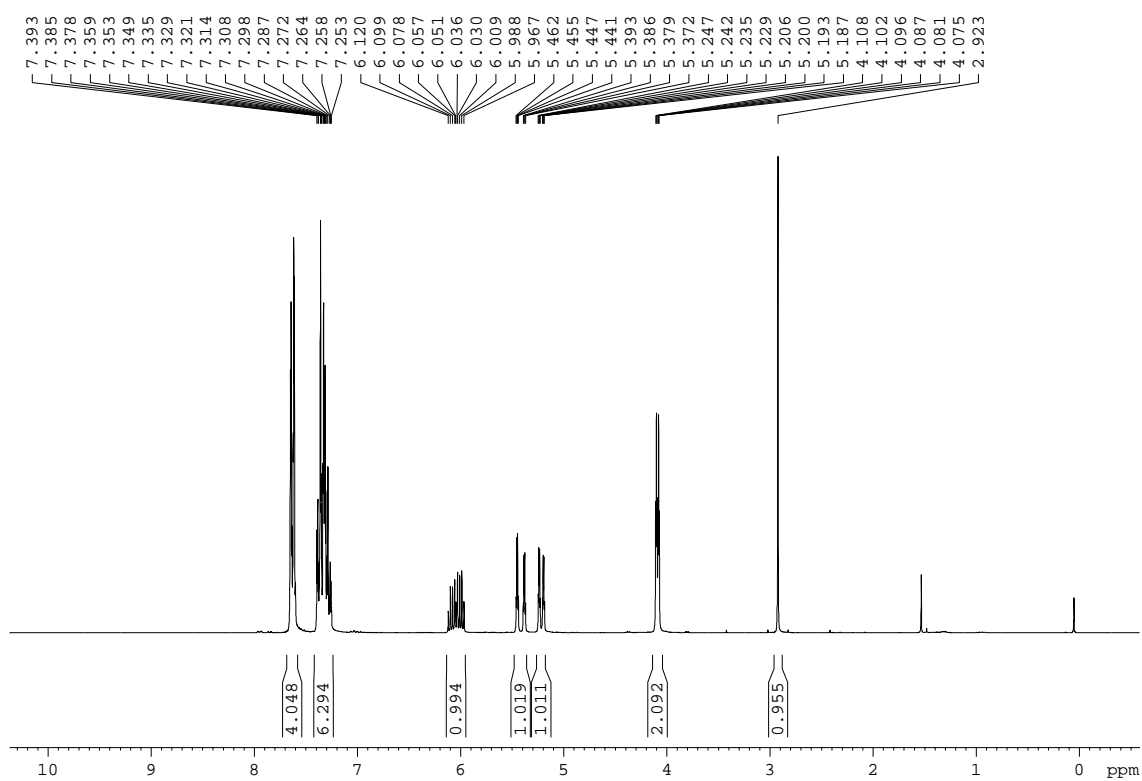


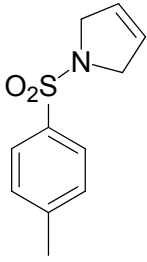
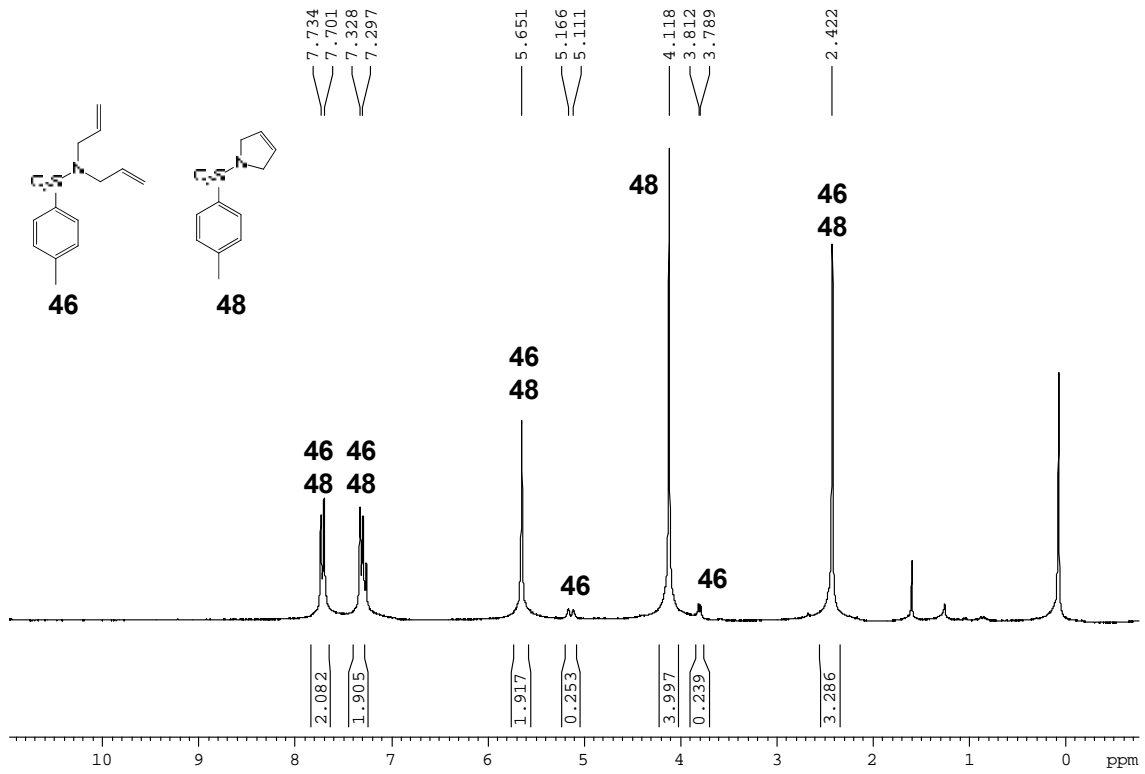
Material híbrid orgànic-inorgànic M1, derivat del complex de ruteni 18

 ^{29}Si -RMN (79.5 MHz, CP-MAS)

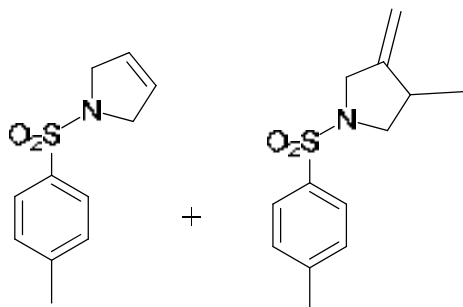
BET (Brunauer-Emmett-Teller)

***N,N*-dialil-4-toluensulfonamida, 46****¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz)**

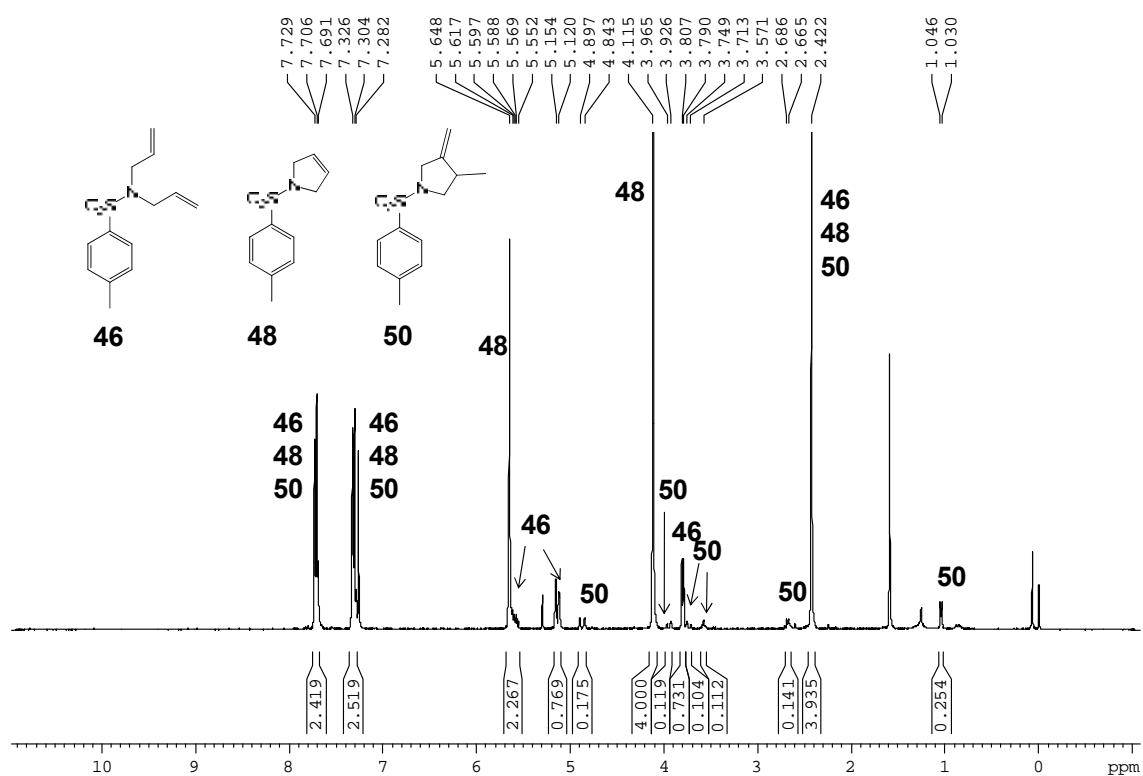
1-al·liloxi-1,1-difenil-2-propí, 47**¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz)**

1-(4-toluensulfonil)-2,5-dihidro-1H-pirrole, 48**¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz)**

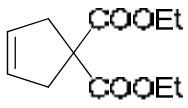
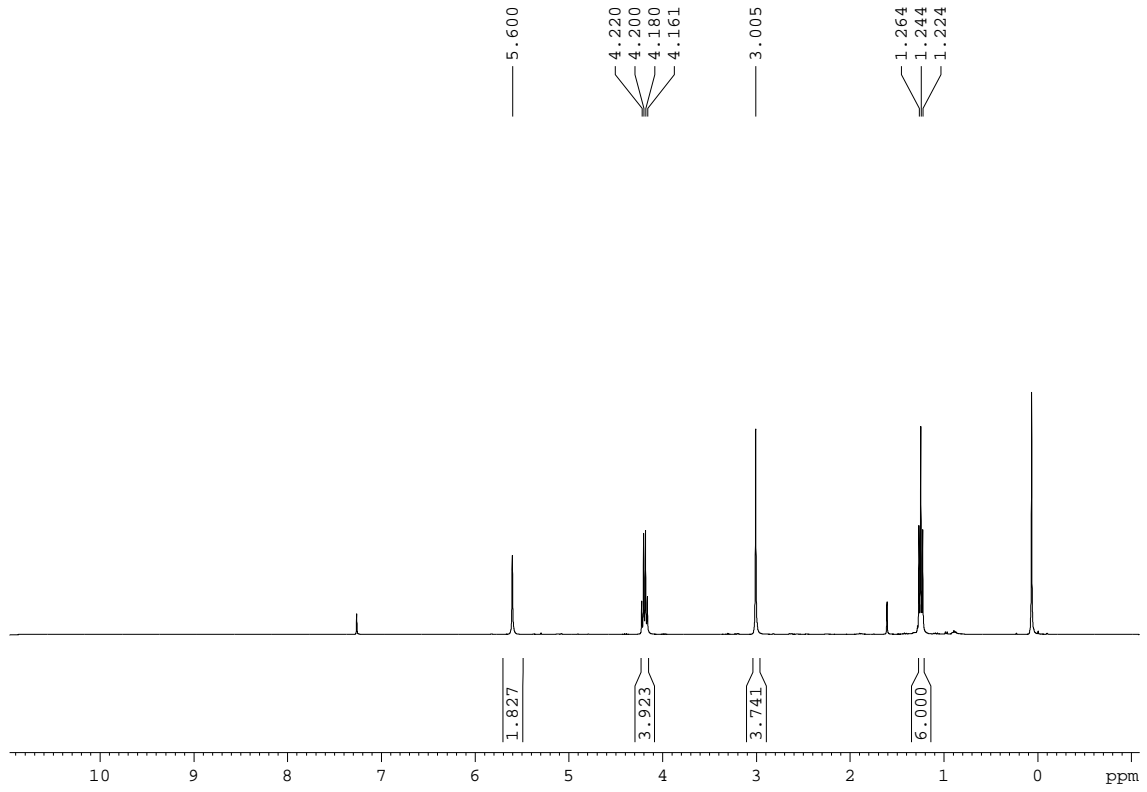
1-(4-toluensulfonil)-2,5-dihidro-1*H*-pirrole, 48 i 3-metil-4-metilen-1-(4-toluensulfonil)pirrolidina, 50

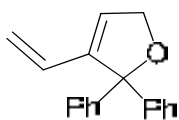
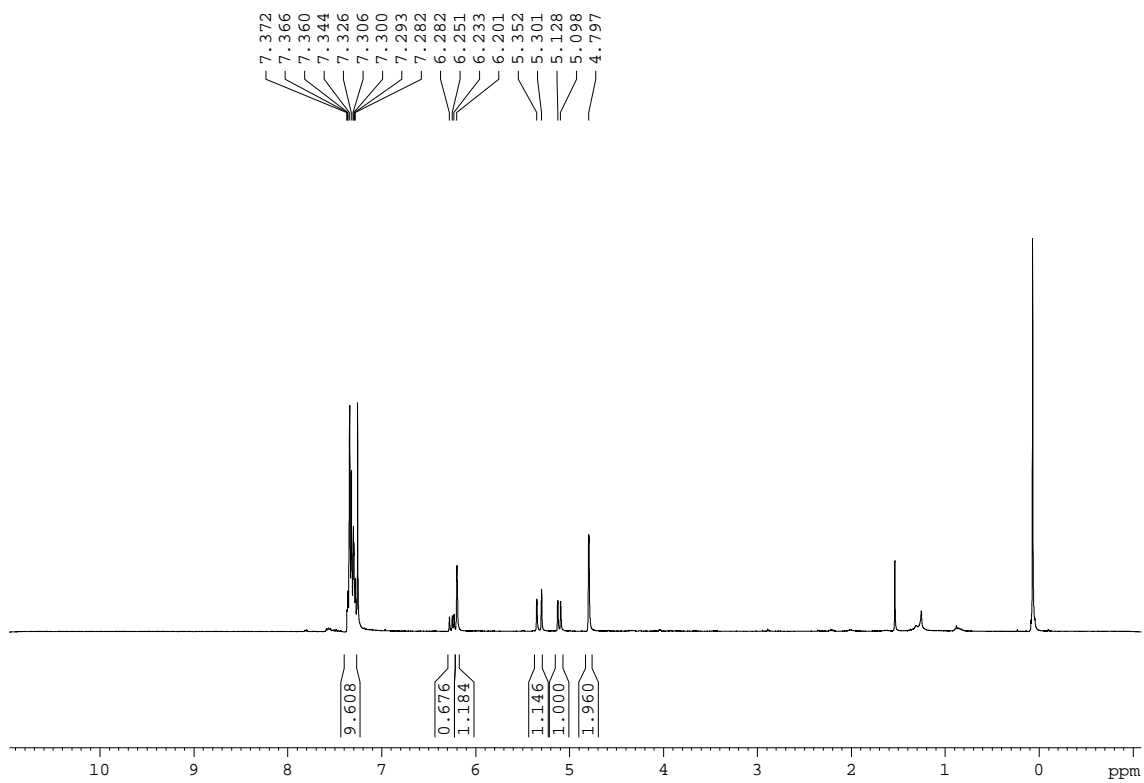


¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz)

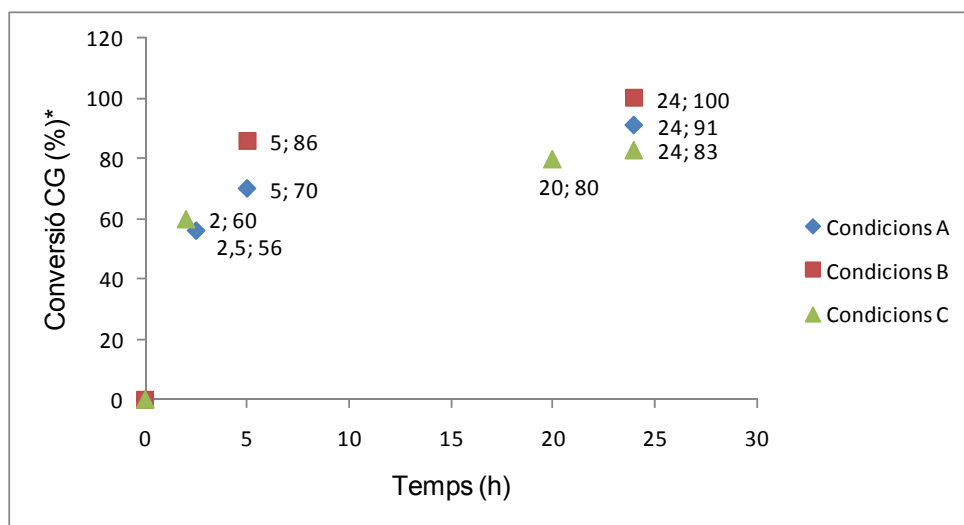


ciclopent-3-è-1,1-dicarboxilat de dietil, 52

 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 360 MHz)

2,2-difenil-3-vinil-2,5-dihidrofuran, 49 **^1H -RMN (CDCl_3 , 360 MHz)**

- Cinètica de la reacció de metàtesi de la *N,N*-dial·lil-4-toluensulfonamida, **46**, catalitzada pel material **M1**, pel primer cicle (condicions **A**, **B** i **C**), (taula 9, apartat 3.2.3.3.1., capítol 2).



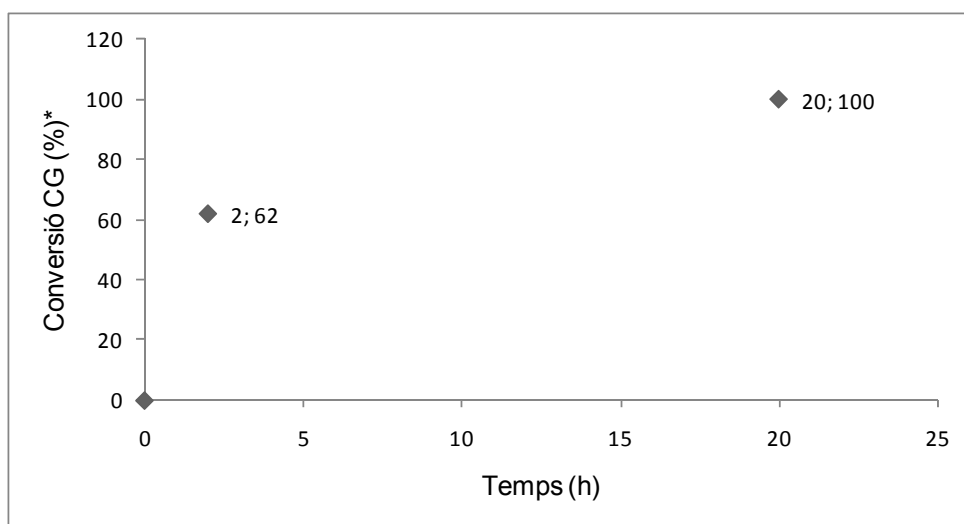
Condicions **A**: CH₂Cl₂ anh. t.a.

Condicions **B**: CH₂Cl₂ anh. reflux.

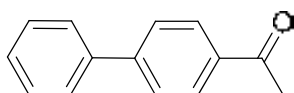
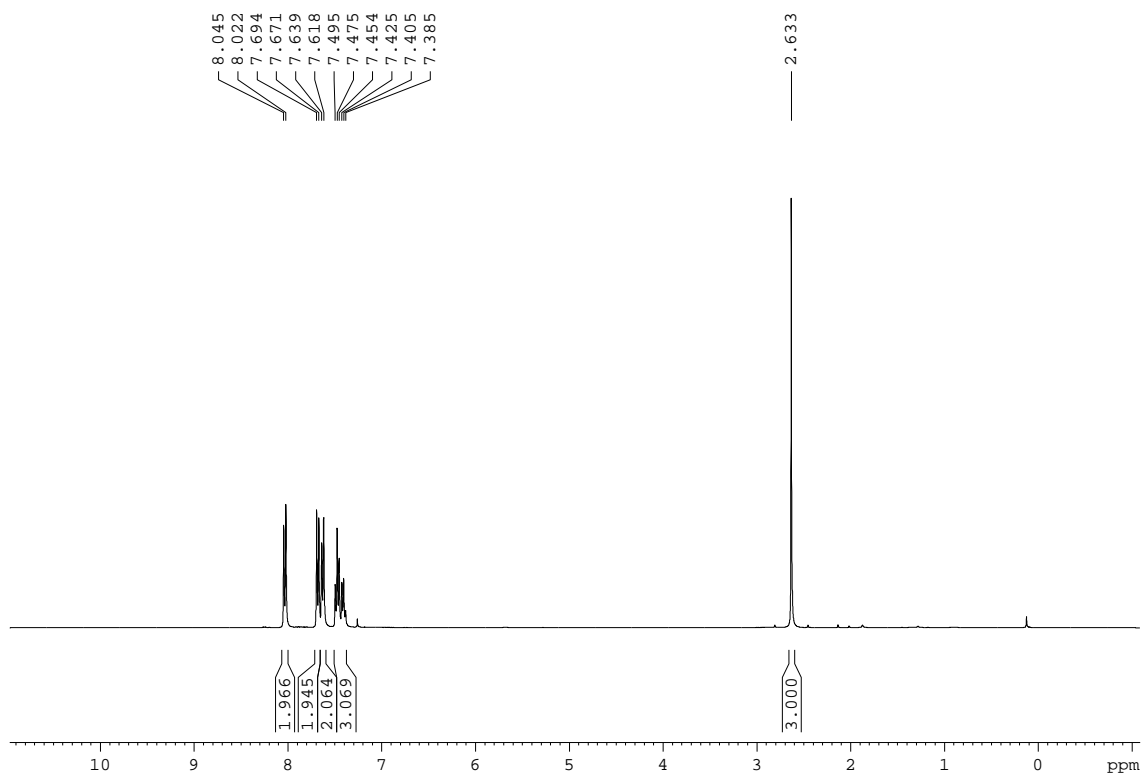
Condicions **C**: toluè anh. t.a.

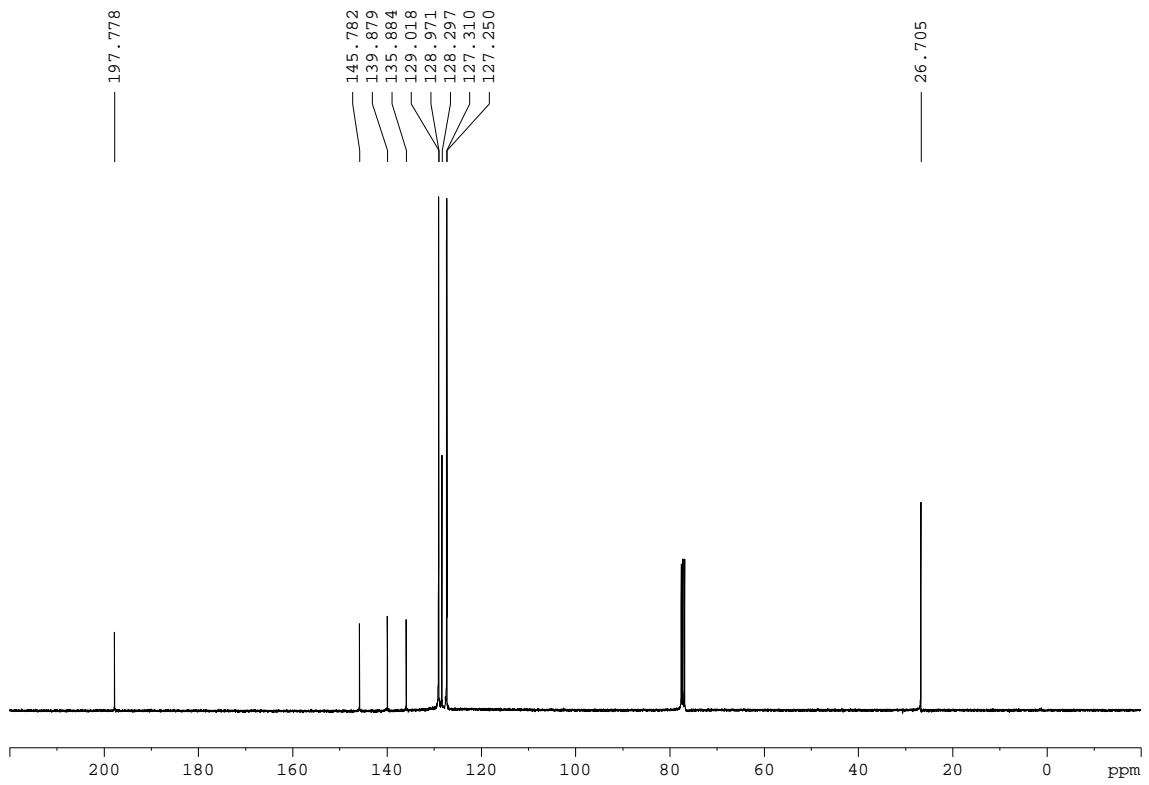
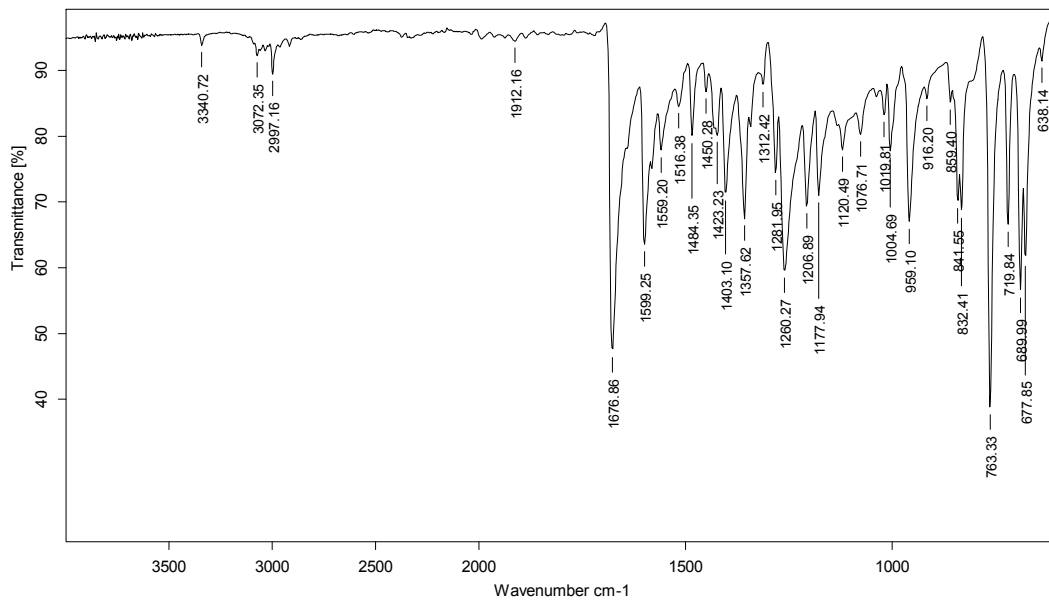
*no s'ha emprat patró intern, per tant, el valor de les conversions és qualitatiu.

- Cinètica de la reacció de metàtesi de 2,2-dial·limalonat de dietil, **51**, catalitzada pel material **M1**, pel primer cicle (taula 11, apartat 3.2.3.4.1., capítol 2).

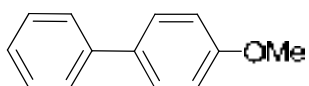
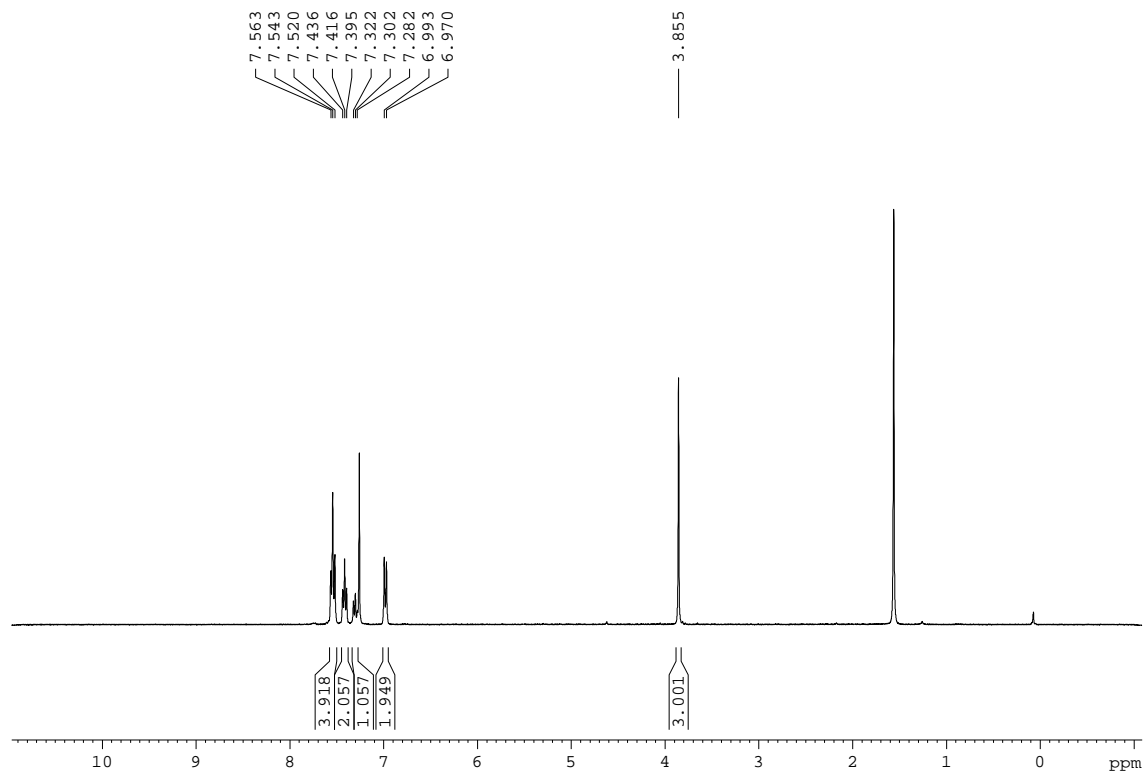


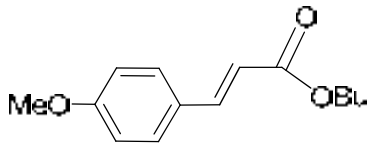
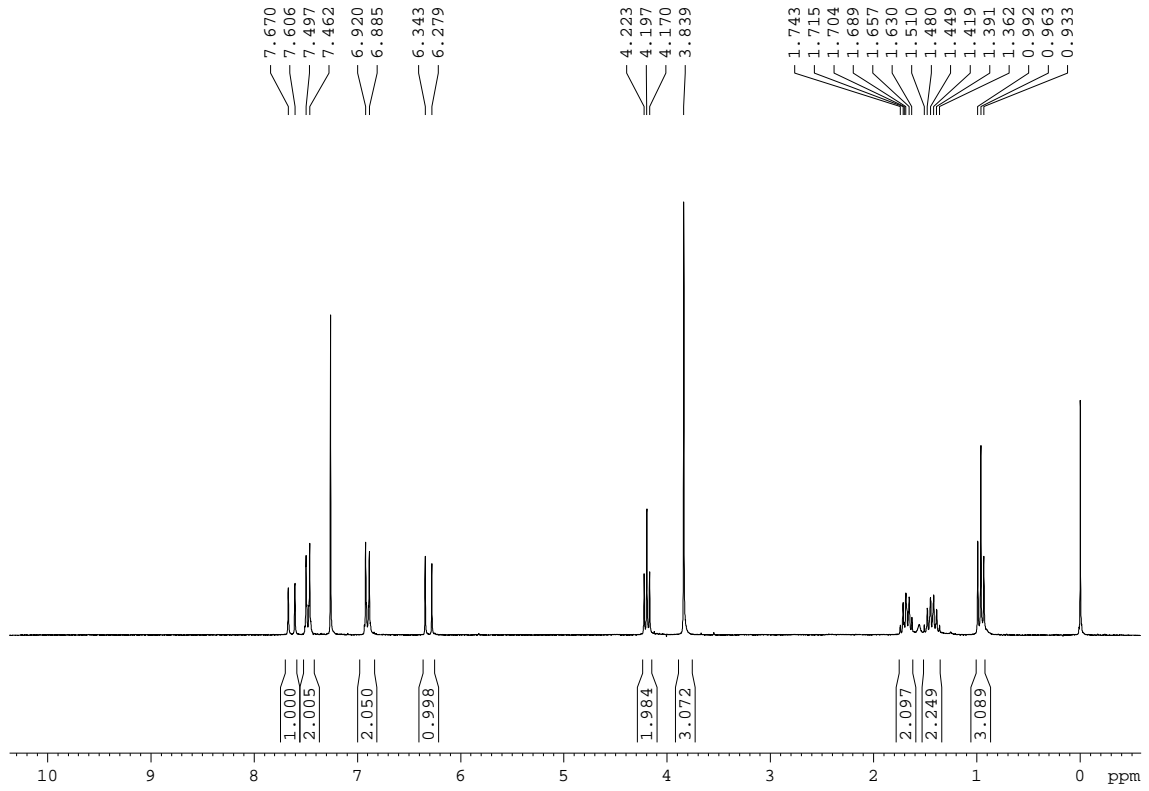
*no s'ha emprat patró intern, per tant, el valor de les conversions és qualitatiu.

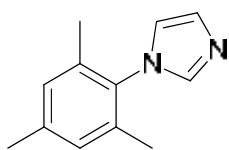
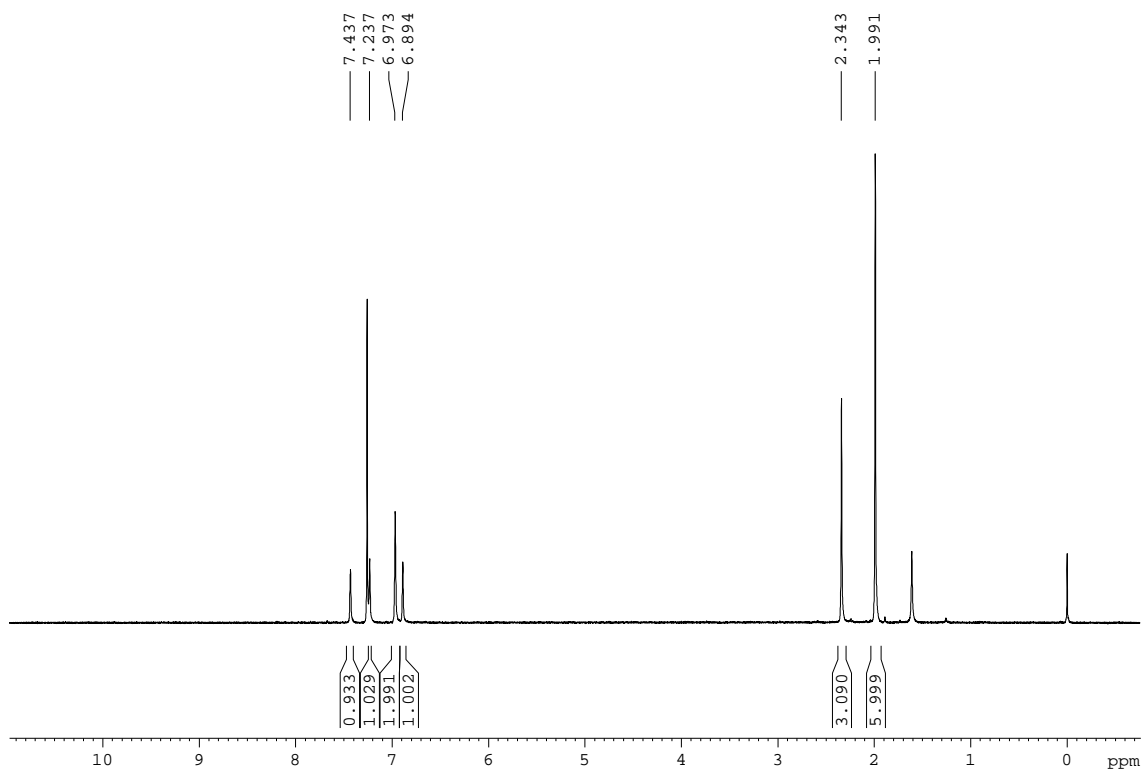
4-fenilacetofenona, 86 **^1H -RMN (CDCl_3 , 360 MHz)**

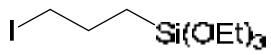
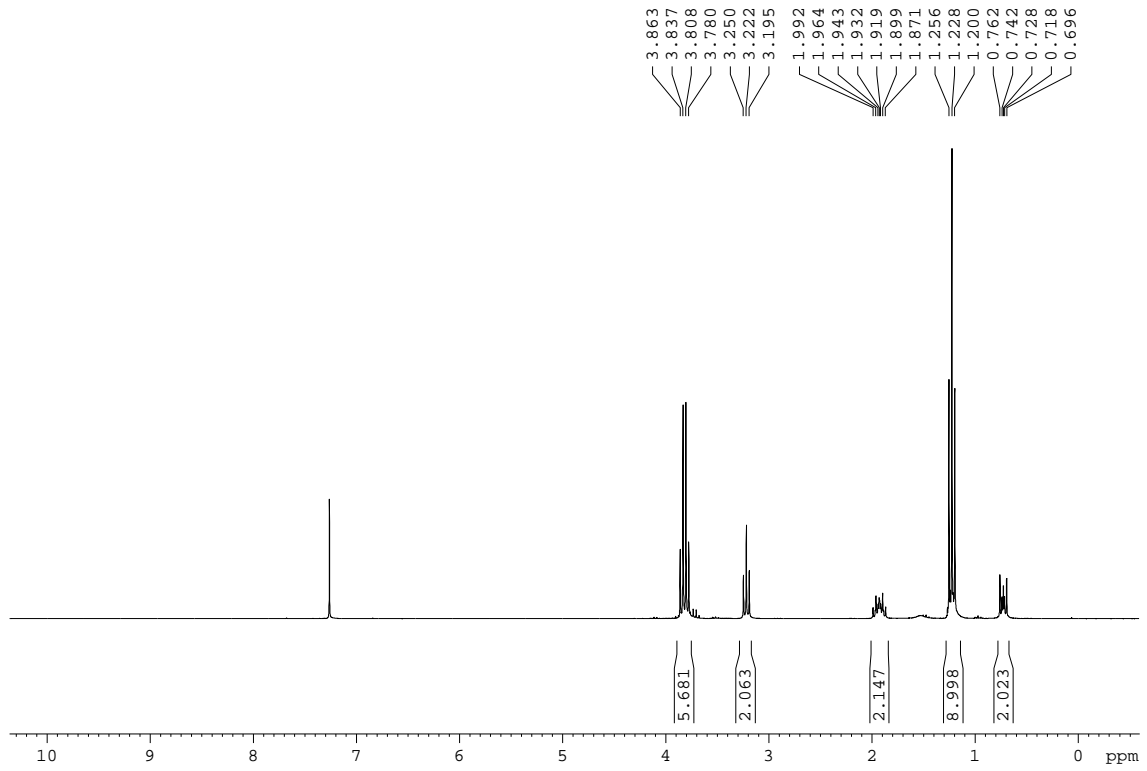
^{13}C -RMN (CDCl₃, 90.0 MHz)**IR (ATR) ν (cm⁻¹)**

4-metoxibifenil, 88

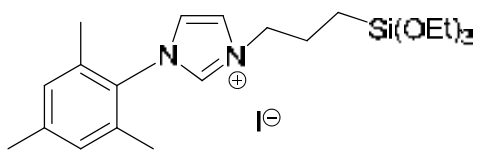
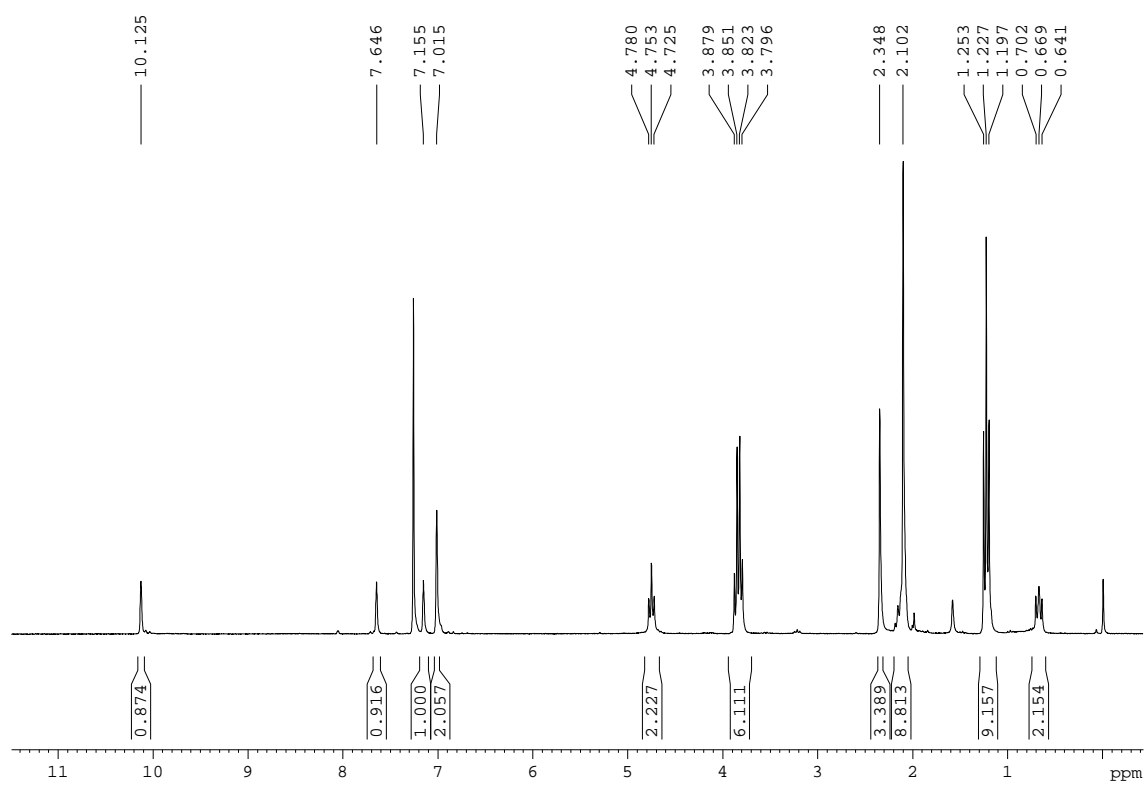
 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 360 MHz)

4-metoxi-*trans*-cinamat d' *n*-butil, 92 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)

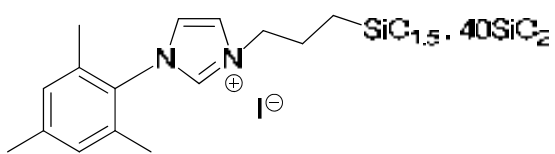
1-mesitylimidazole, 93 **^1H -RMN (CDCl_3 , 250 MHz)**

3-iodopropiltrietoxisilà, 94 **^1H -RMN (CDCl_3 , 250 MHz)**

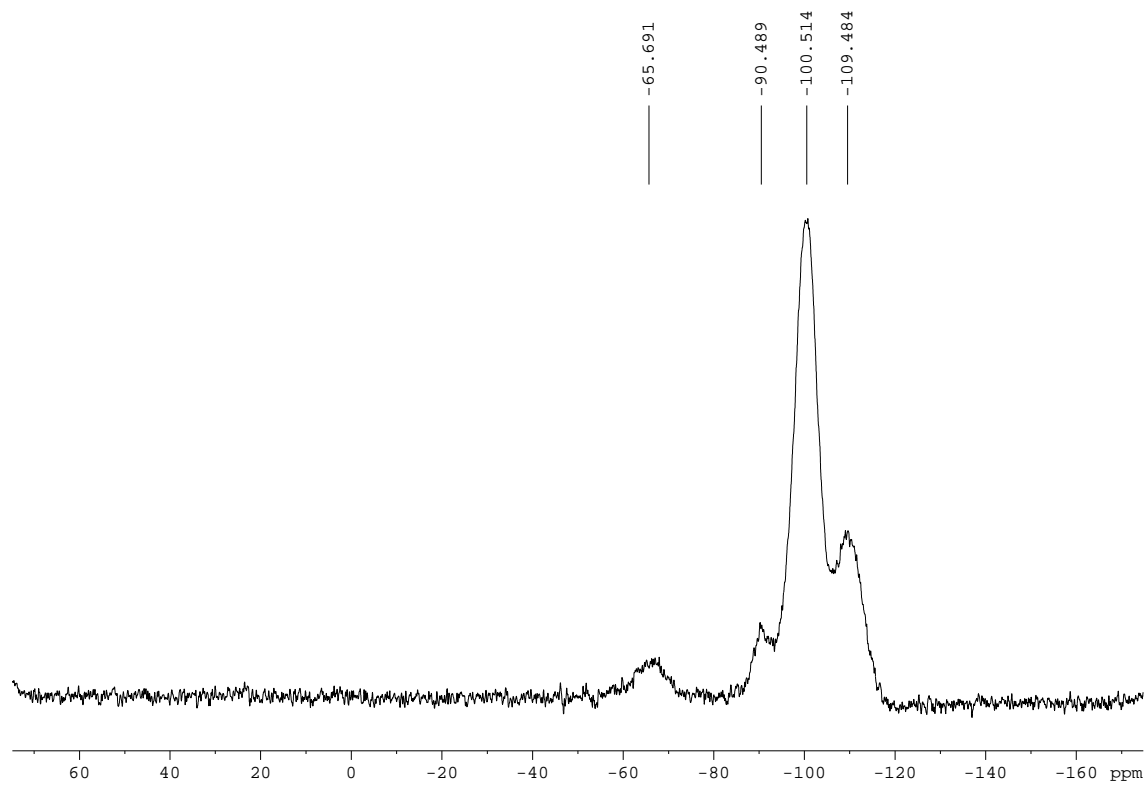
iodur d' 1-mesitil-3-(3-(triétoxisilil)propil)imidazoli, 82

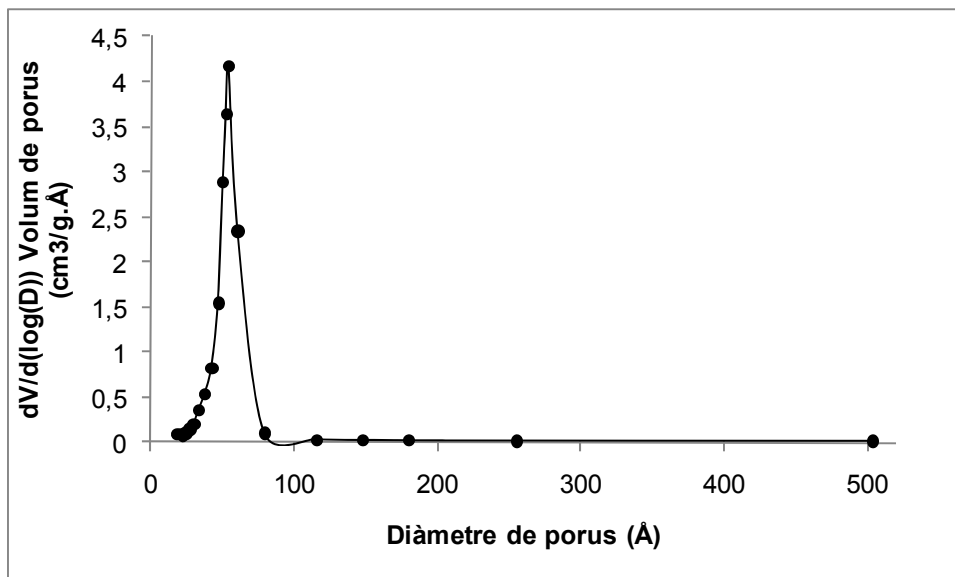
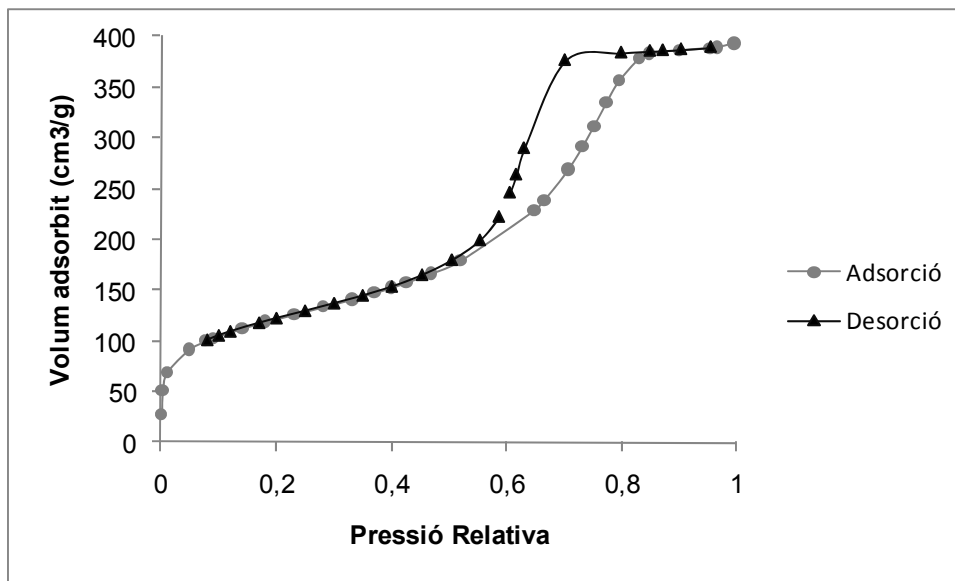
 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)

Material híbrid orgànic-inorgànic M7



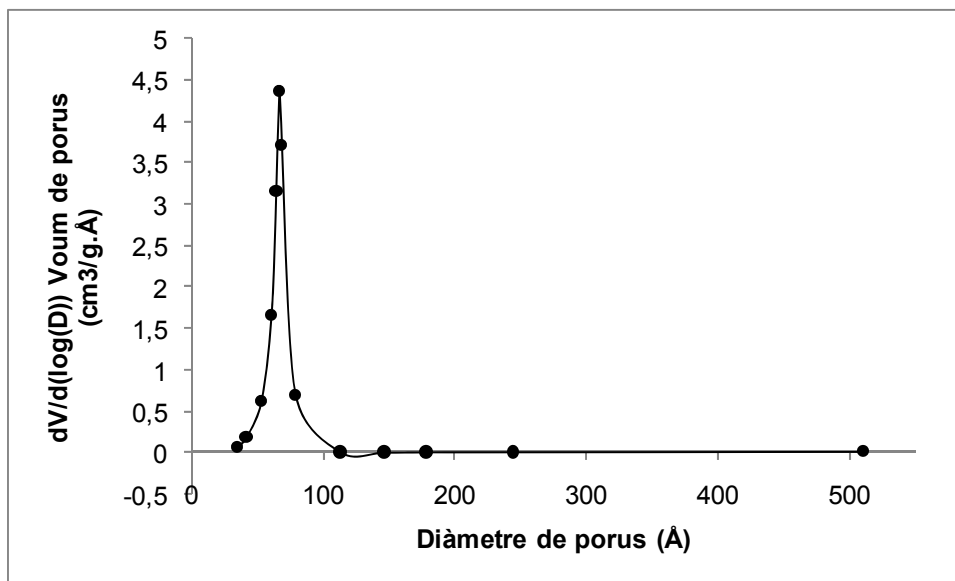
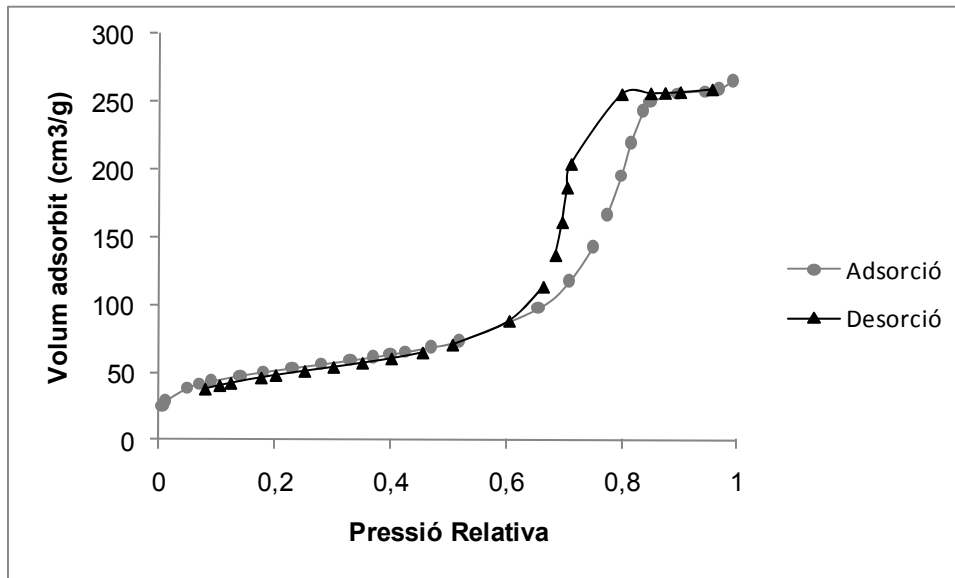
^{29}Si -RMN (79.5 MHz, CP-MAS)

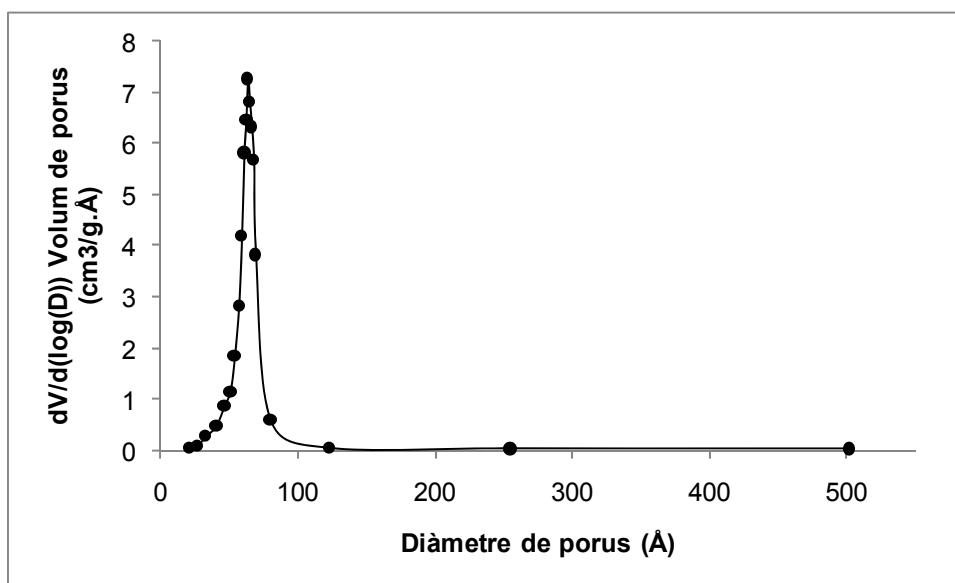
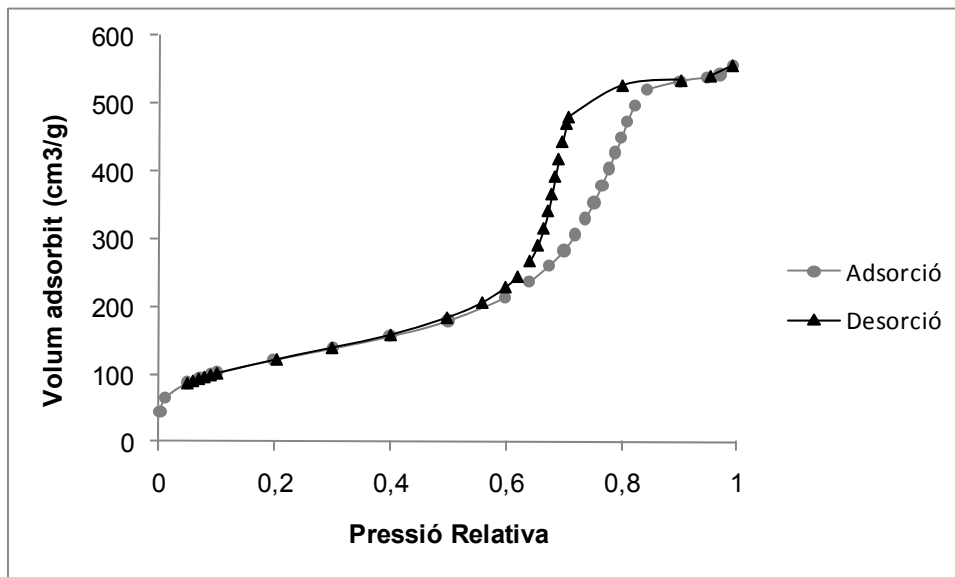


BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Nanopartícules de Pd(0) Pd_{NP}-M7-A estabilitzades pel material híbrid M7

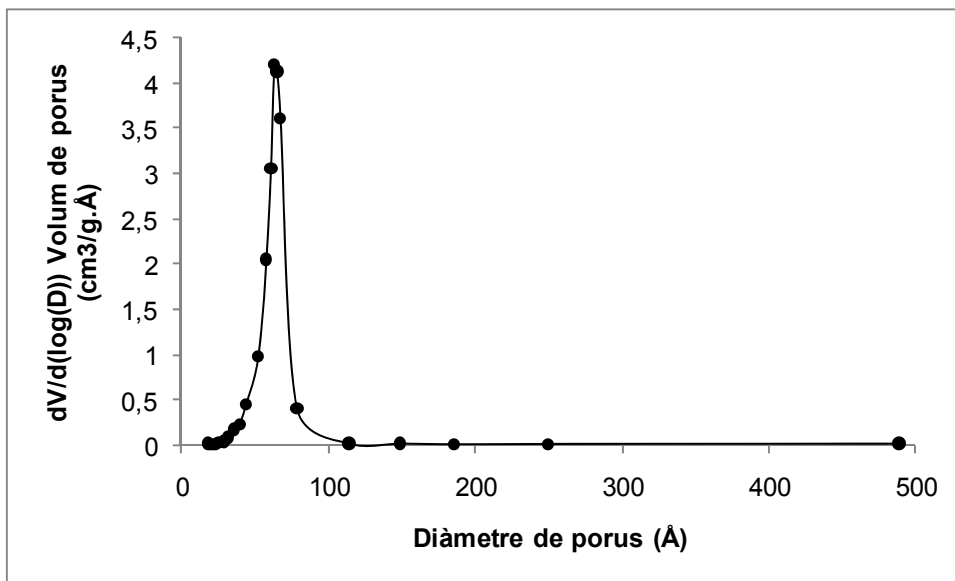
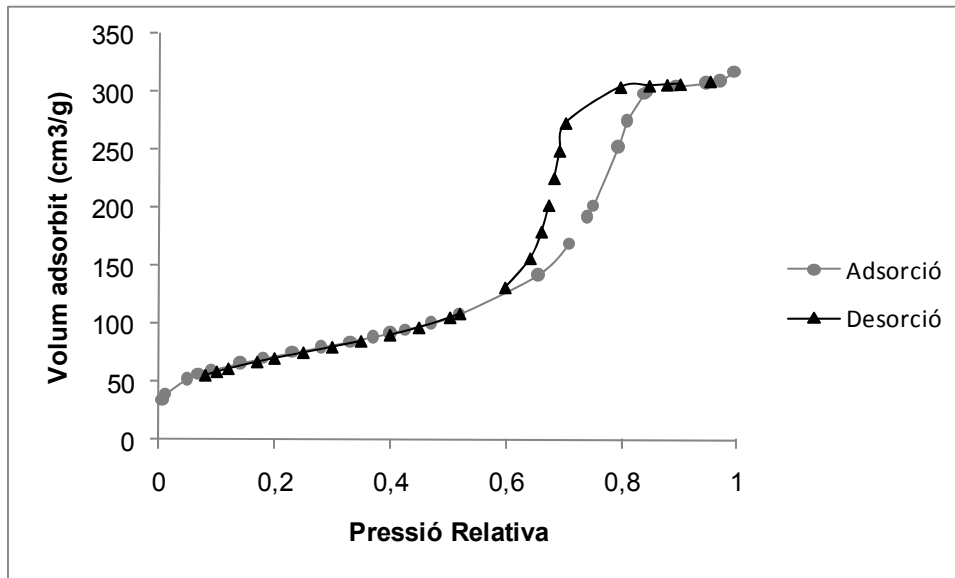
BET (Brunauer-Emmett-Teller)



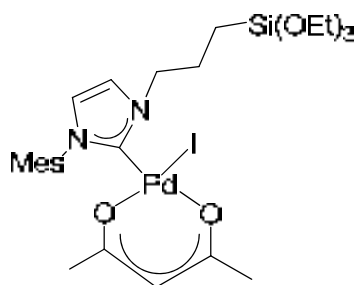
Nanopartícules de Pd(0) Pd_{NP}-M7-B estabilitzades pel material híbrid M7**BET (Brunauer-Emmett-Teller)**

Nanopartícules de Pd(0) Pd_{NP}-M7-C estabilitzades pel material híbrid M7

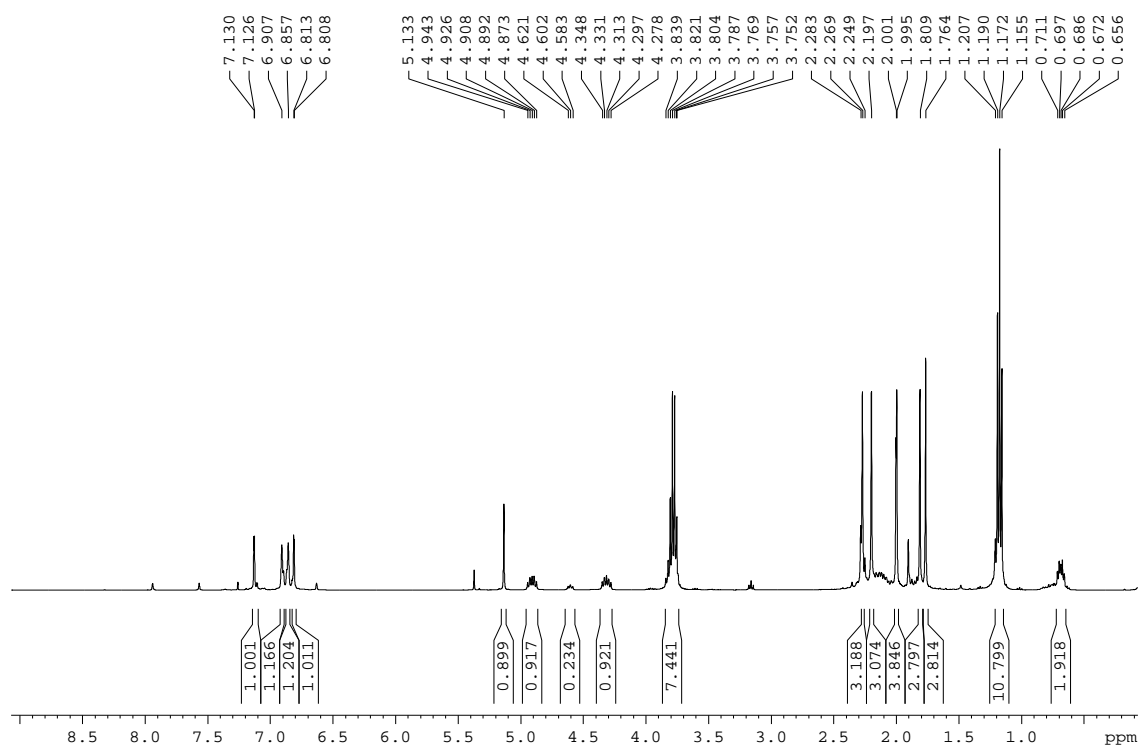
BET (Brunauer-Emmett-Teller)

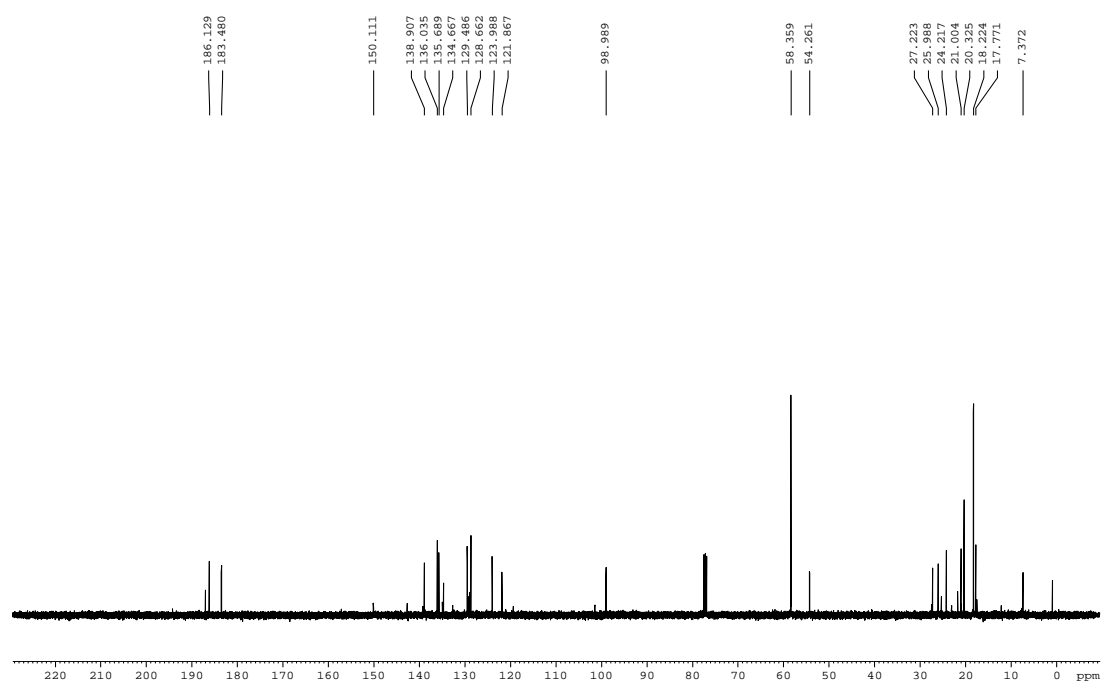


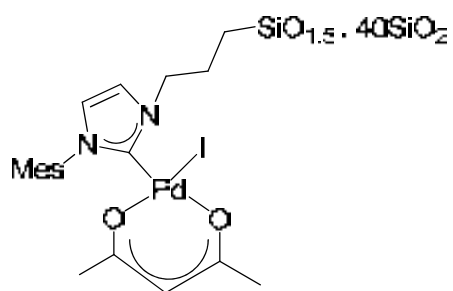
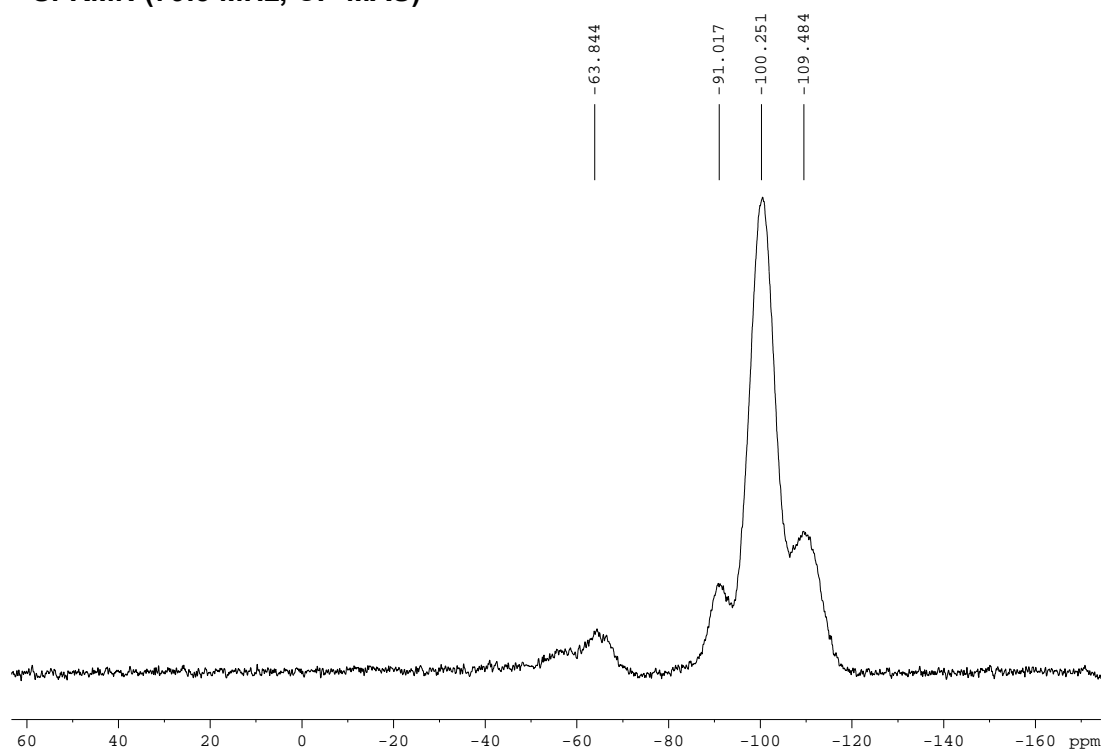
Complex de pal·ladi 96 derivat del iodur d' 1-mesitil-3-(3-(trietoxisilil)propil)imidazoli

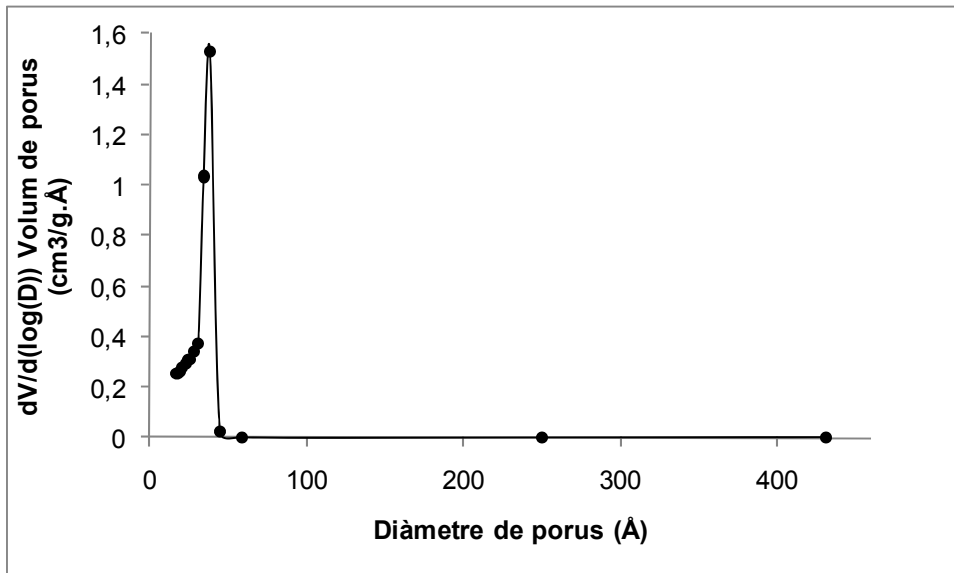
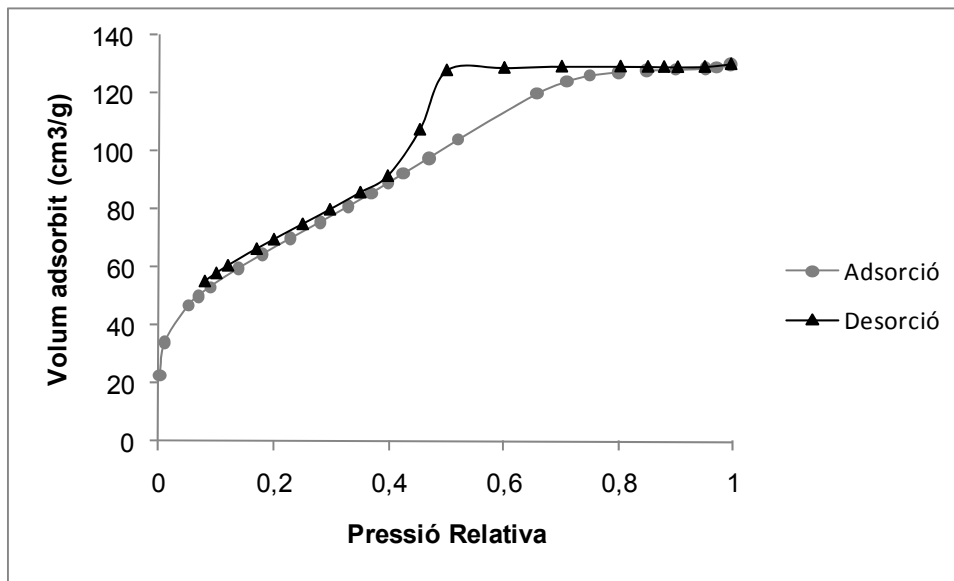


$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz)

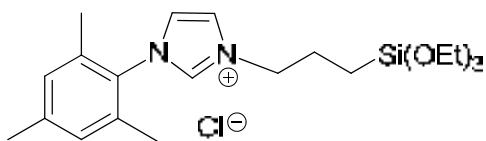


^{13}C -RMN (CDCl₃, 100.6 MHz)

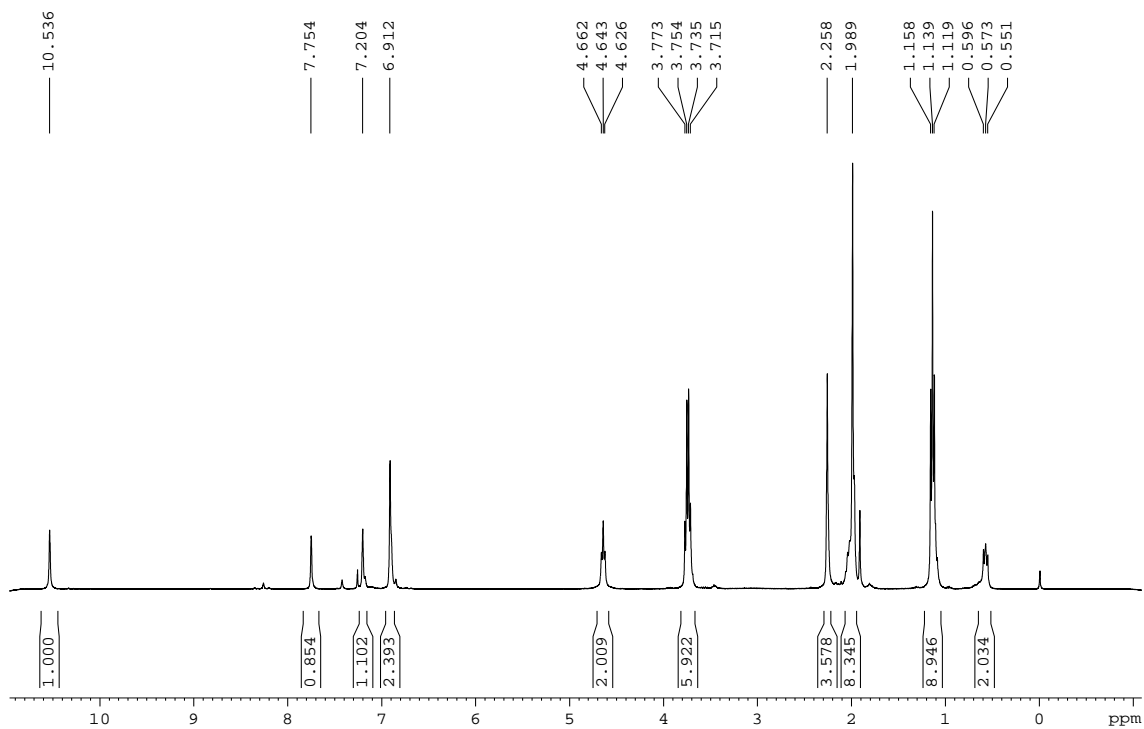
Material híbrid orgànic-inorgànic M8 derivat del complex de pal·ladi 96 **^{29}Si -RMN (79.5 MHz, CP-MAS)**

BET (Brunauer-Emmett-Teller)

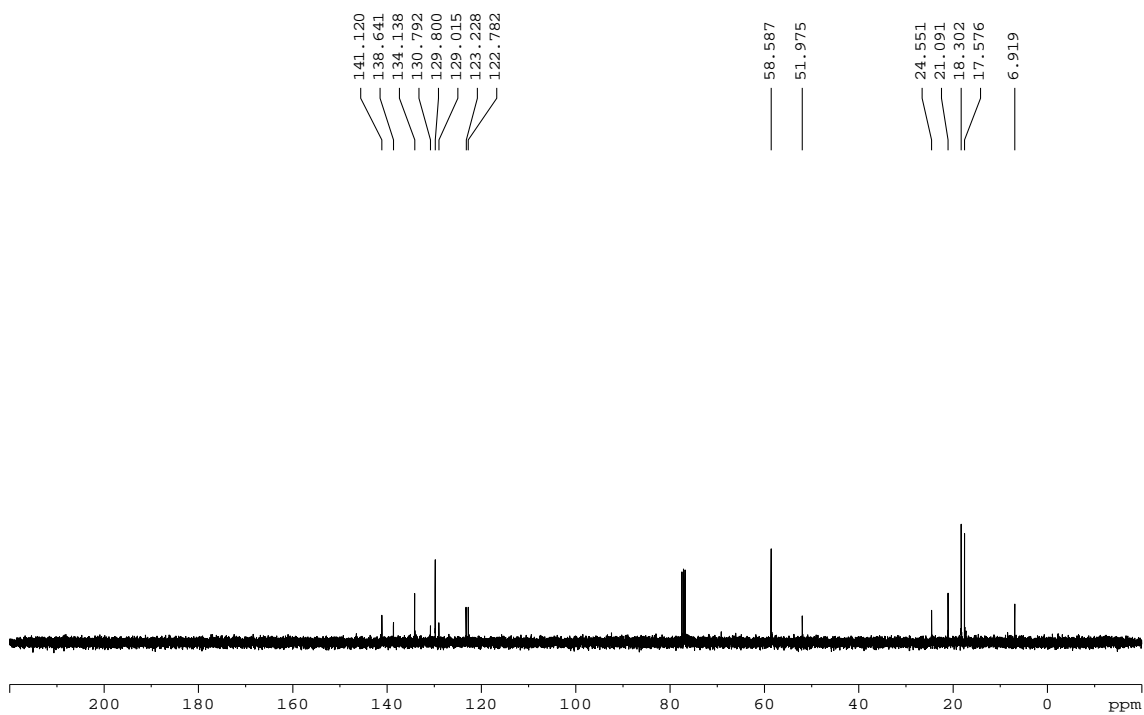
clorur d' 1-mesitil-3-(3-(triétoxisilil)propil)imidazoli, 95

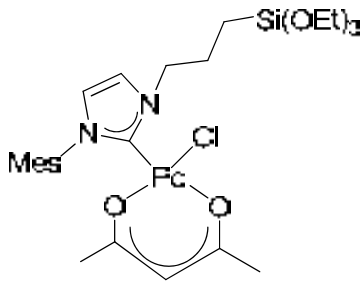
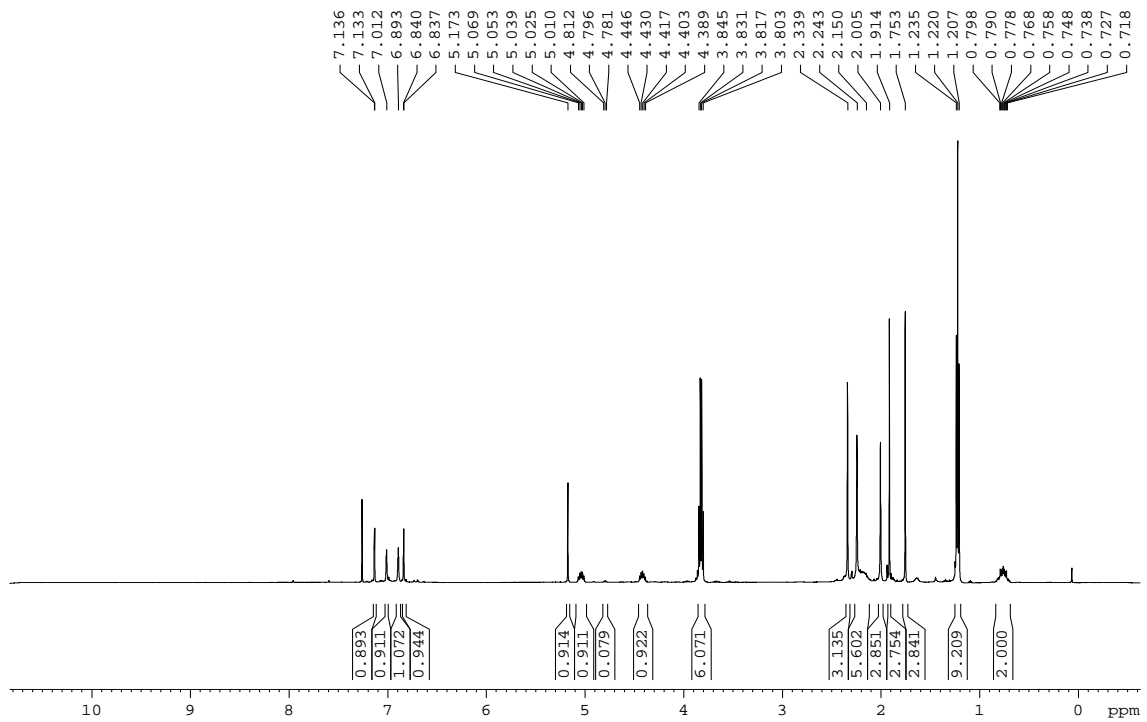


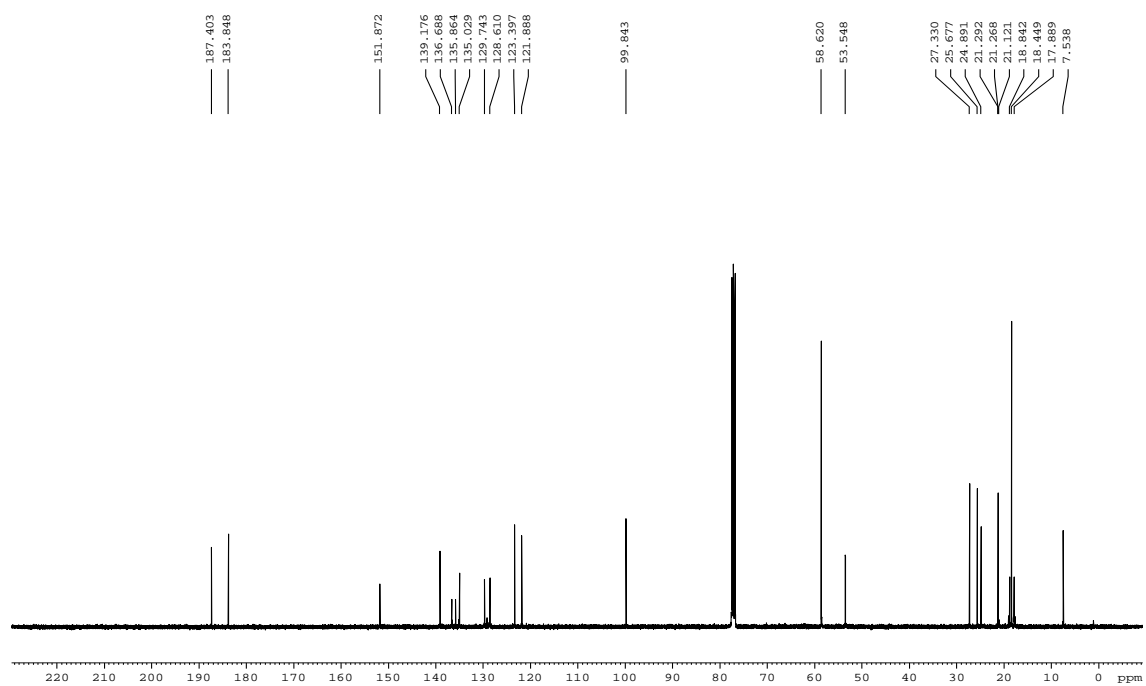
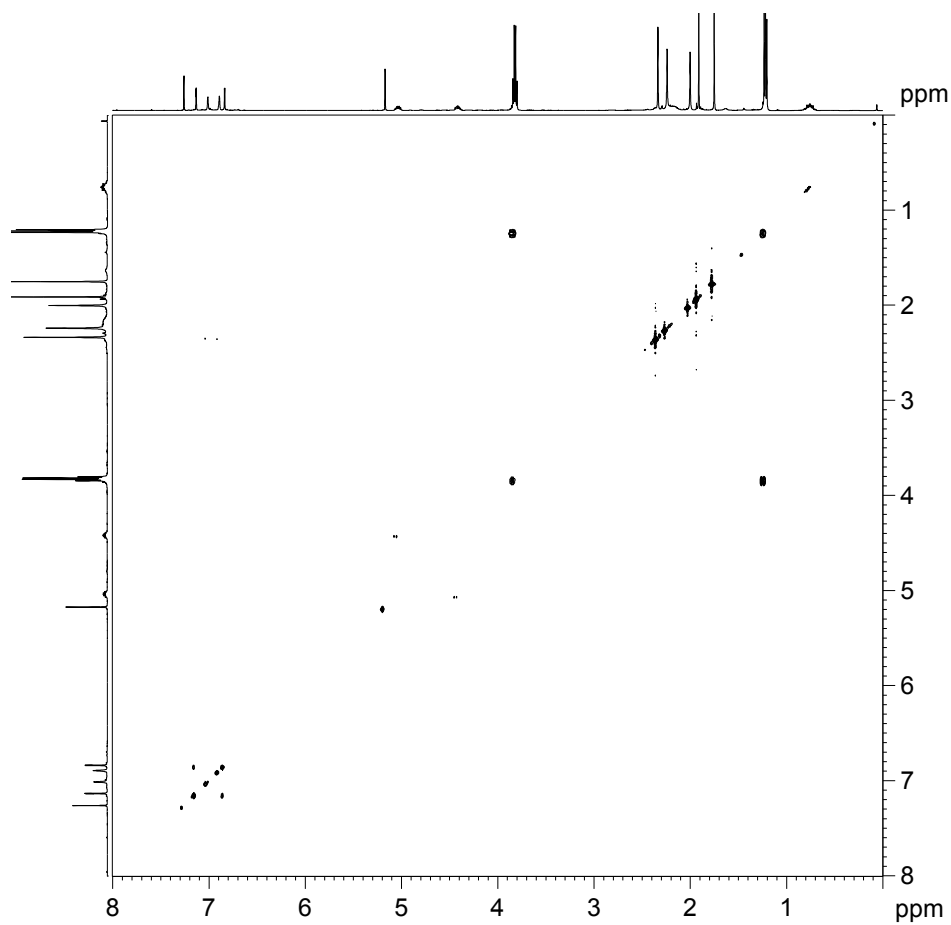
¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz)

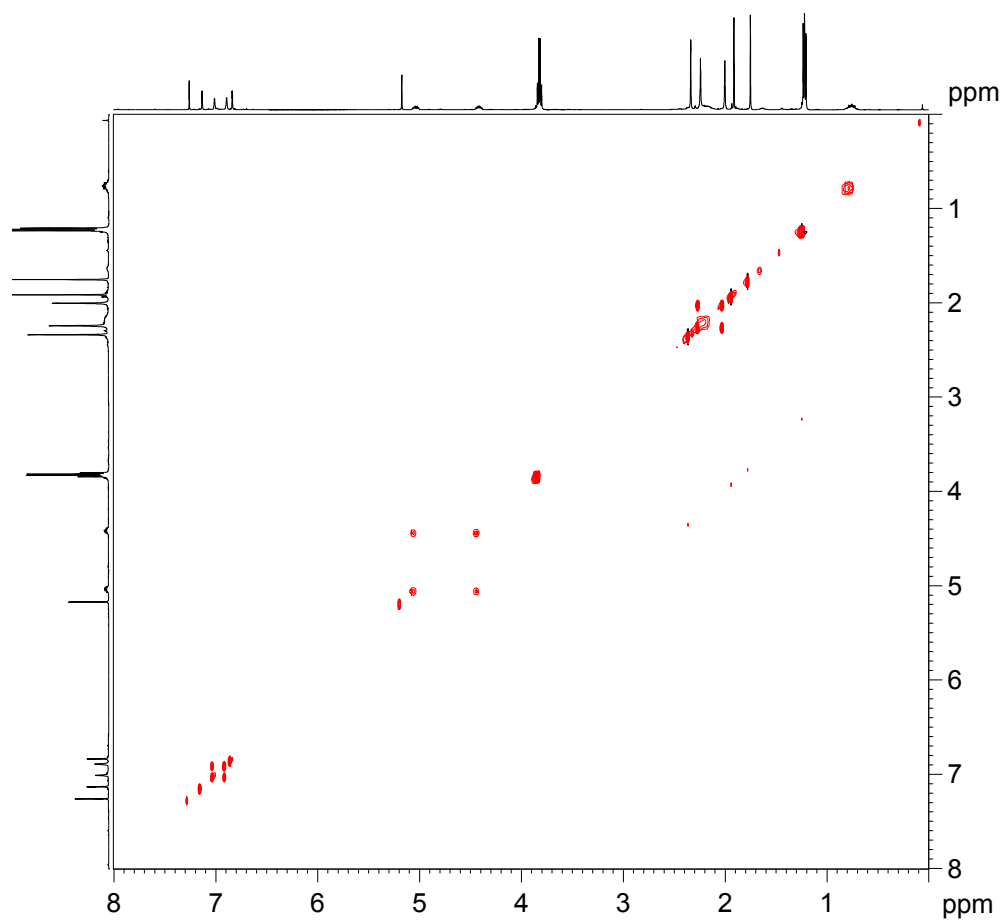
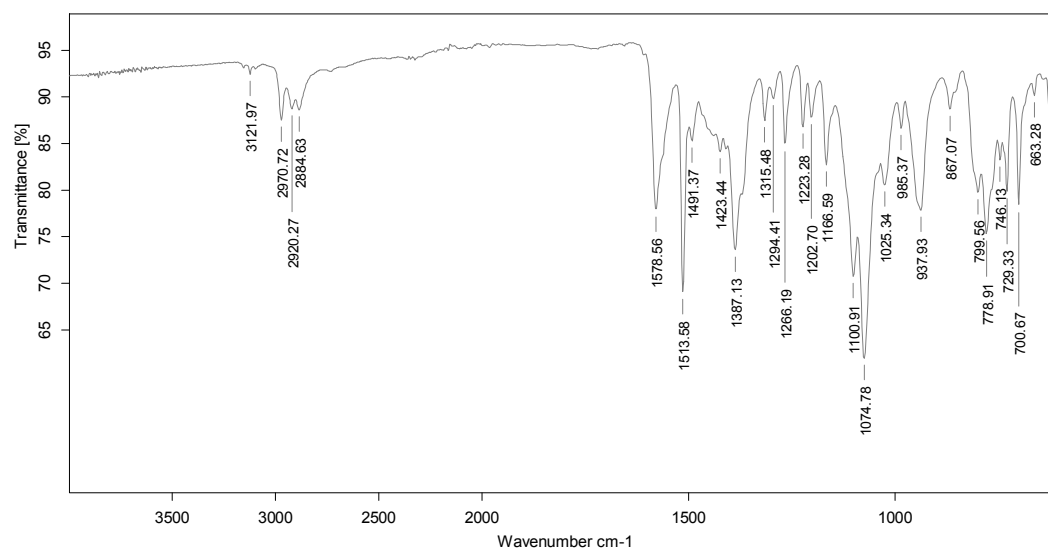


¹³C-RMN (CDCl₃, 90.0 MHz)

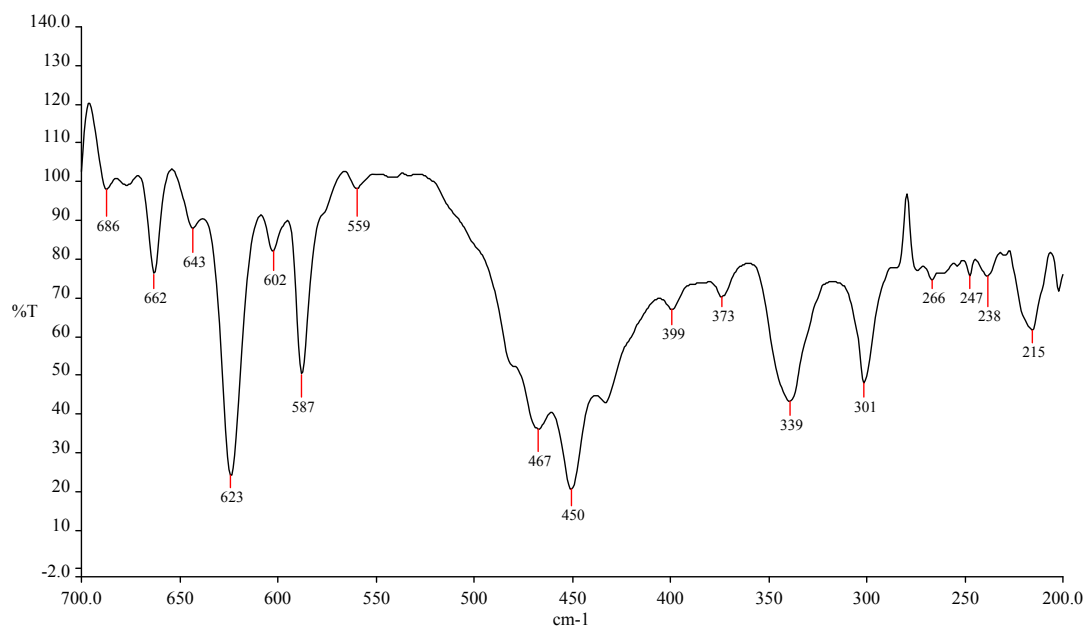


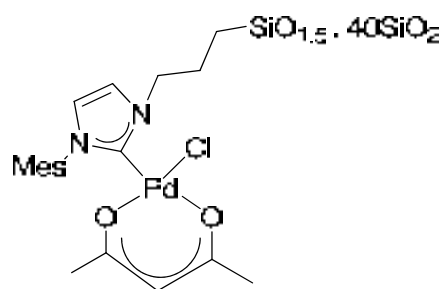
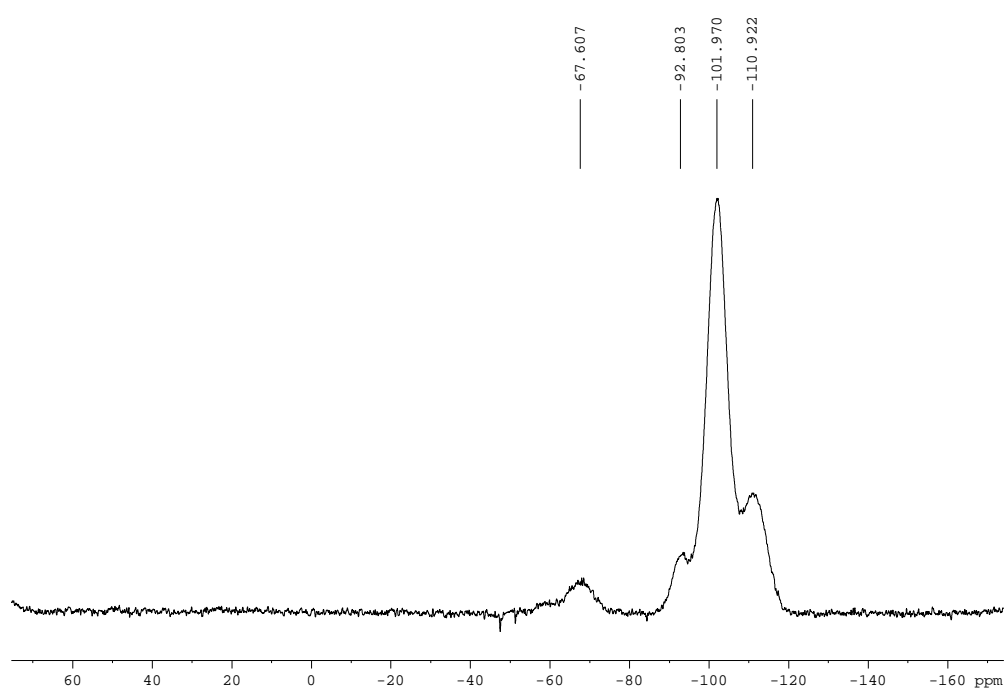
Complex de pal·ladi 97 derivat del clorur d' 1-mesitil-3-(3-(trietoxisilil)propil)imidazoli**¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz)**

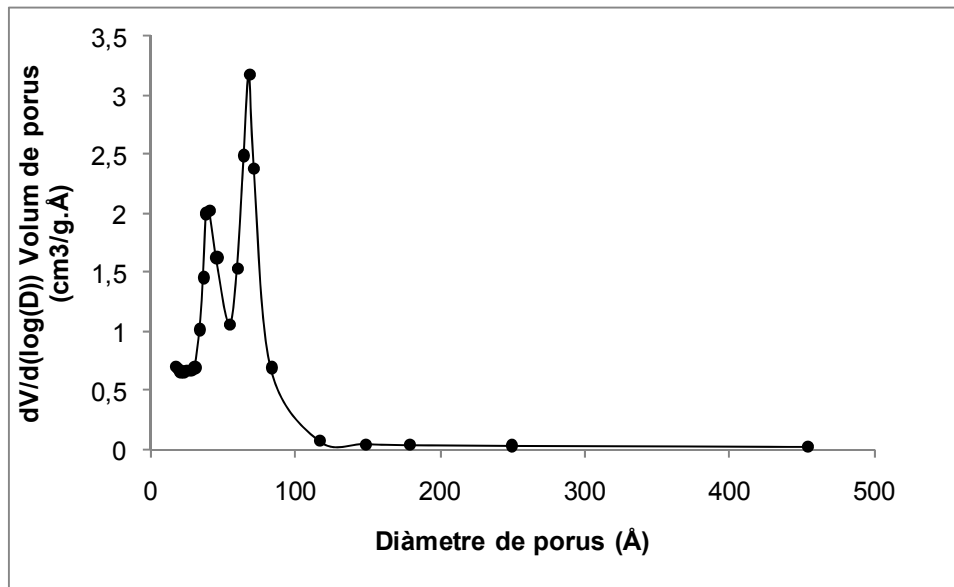
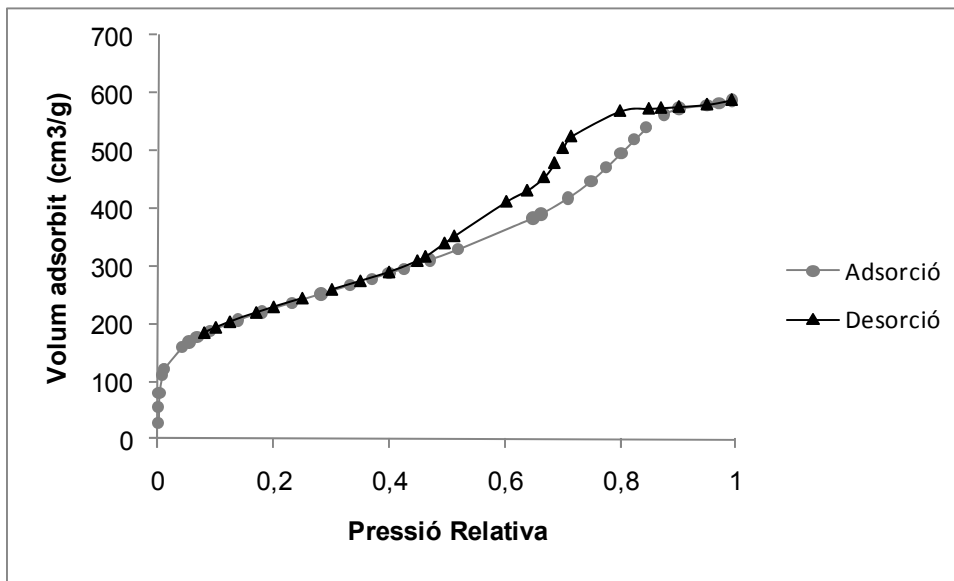
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100.6 MHz) ^1H - ^1H COSY (CDCl_3 , 500 MHz)

^1H - ^1H NOESY (CDCl_3 , 500 MHz)IR (ATR) ν (cm^{-1})

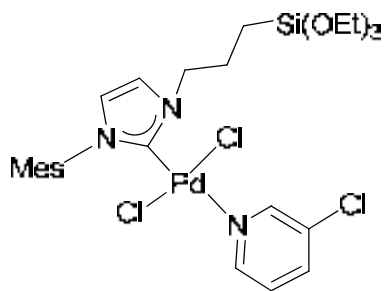
IR (polietilenglicol) v (cm⁻¹)



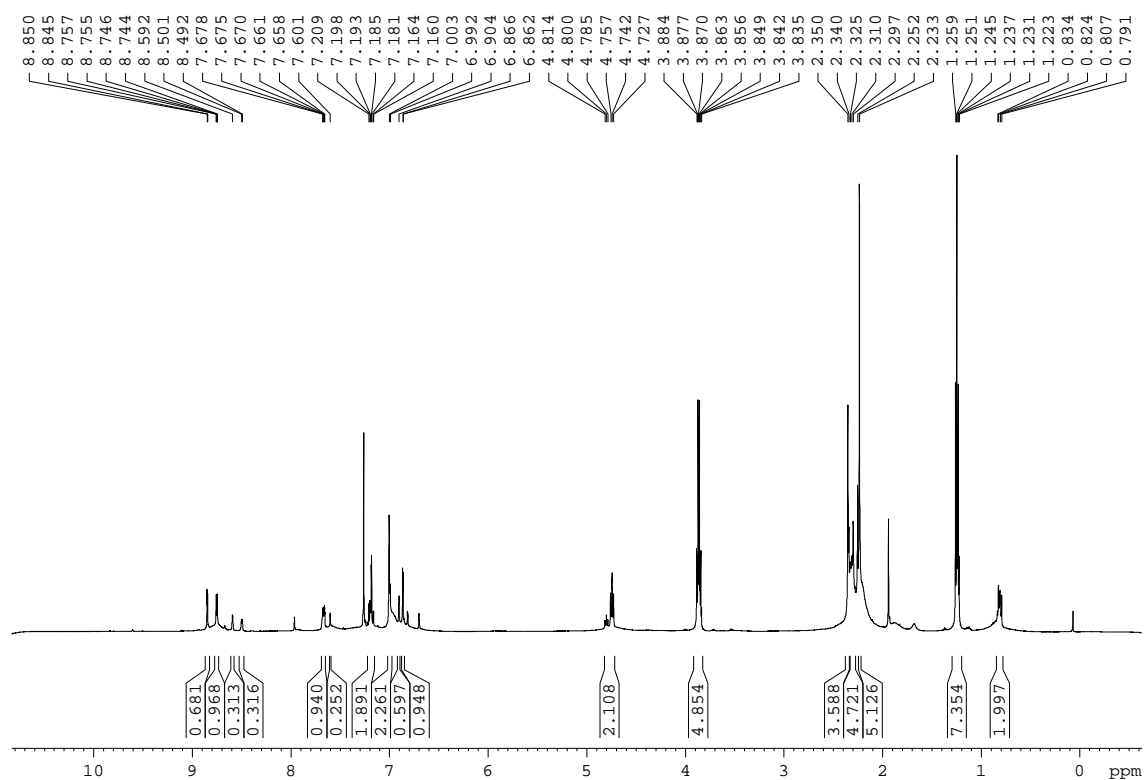
Material híbrid orgànic-inorgànic M9 derivat del complex de pal·ladi 97 **^{29}Si -RMN (79.5 MHz, CP-MAS)**

BET (Brunauer-Emmett-Teller)

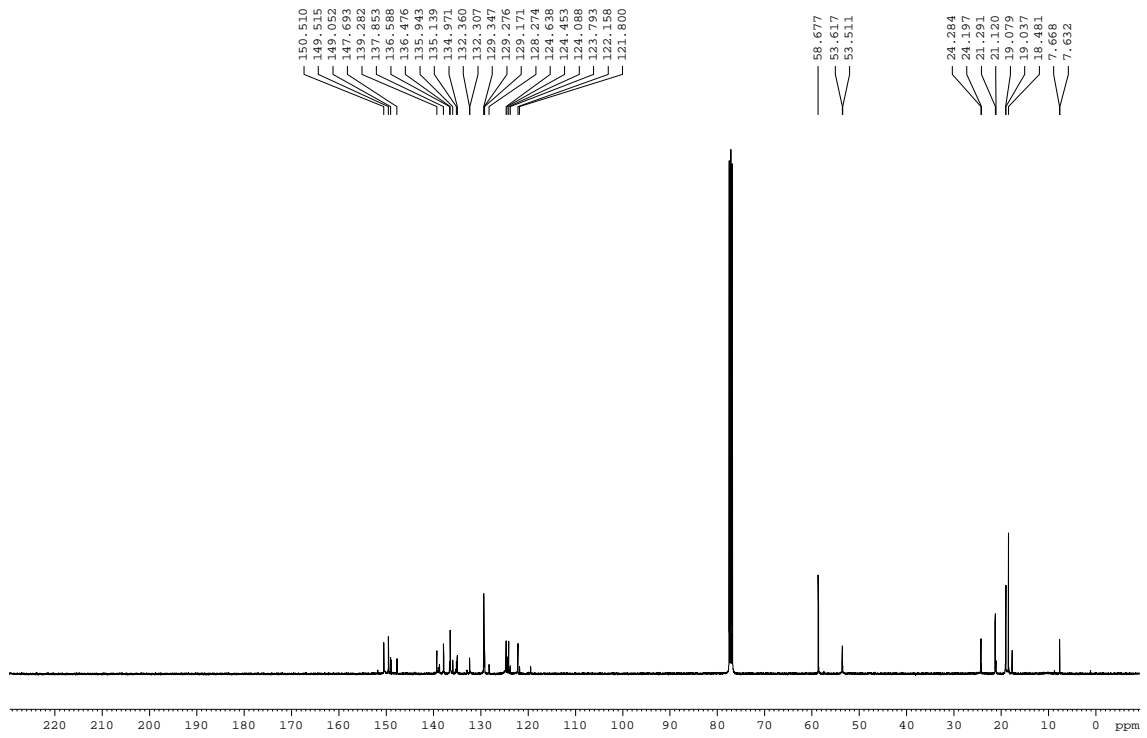
Complex de pal·ladi 98 derivat del clorur d' 1-mesitil-3-(3-(trietoxisilil)propil)imidazoli



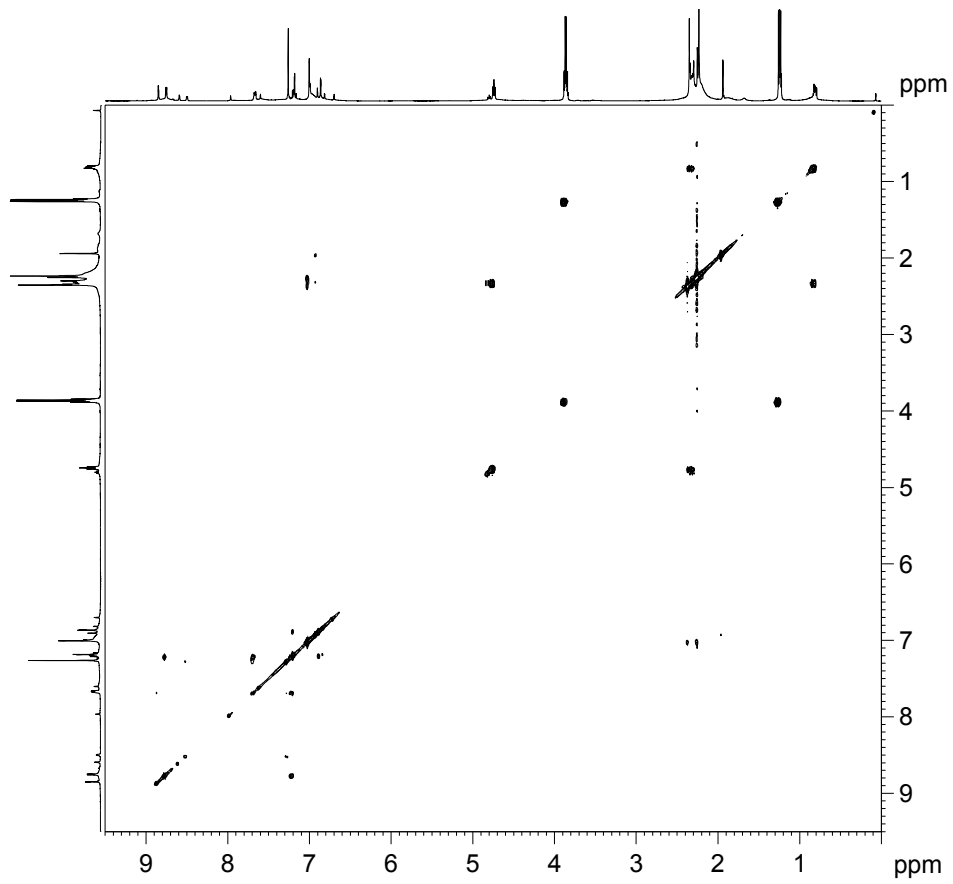
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 MHz)

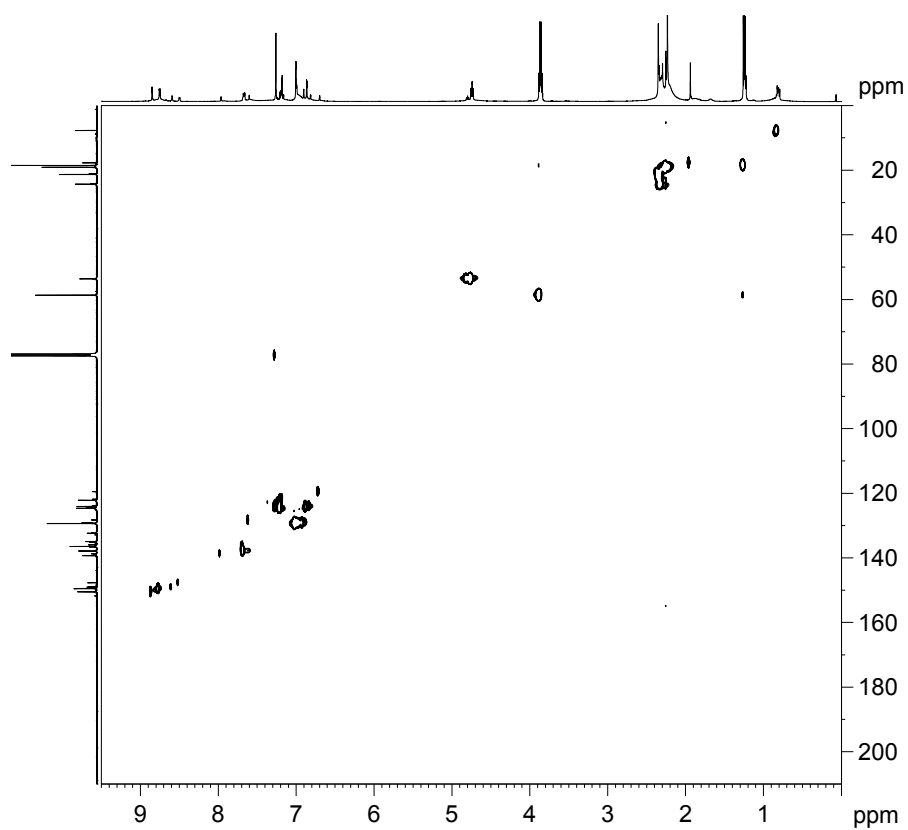
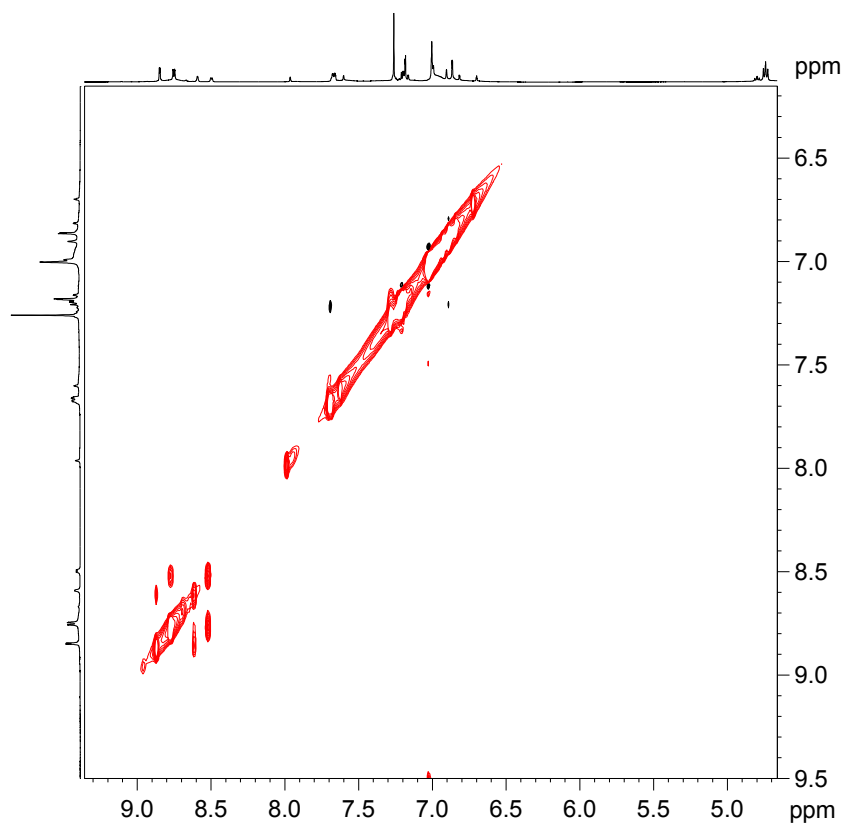


^{13}C -RMN (CDCl₃, 100.6 MHz)

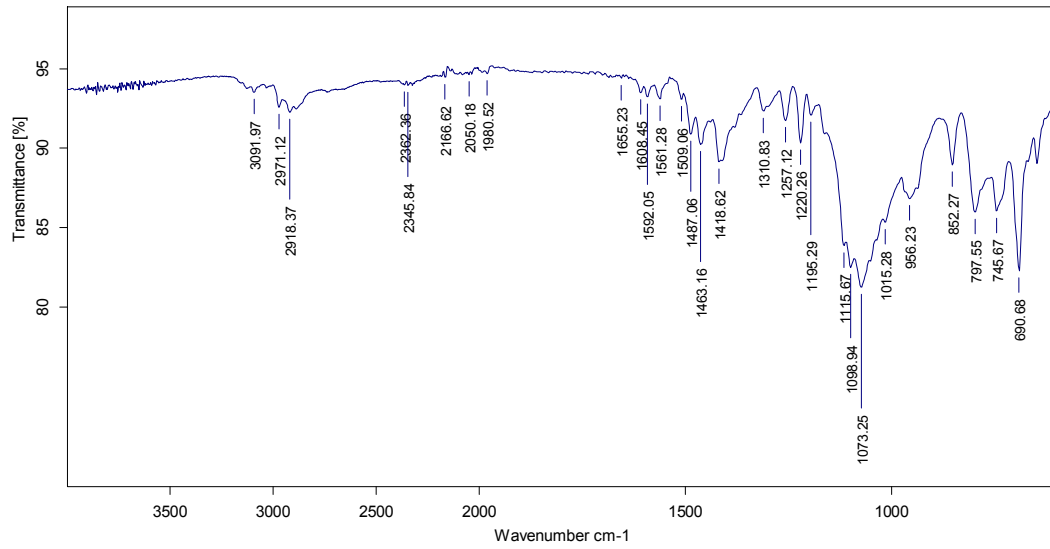


^1H - ^1H COSY (CDCl₃, 500 MHz)

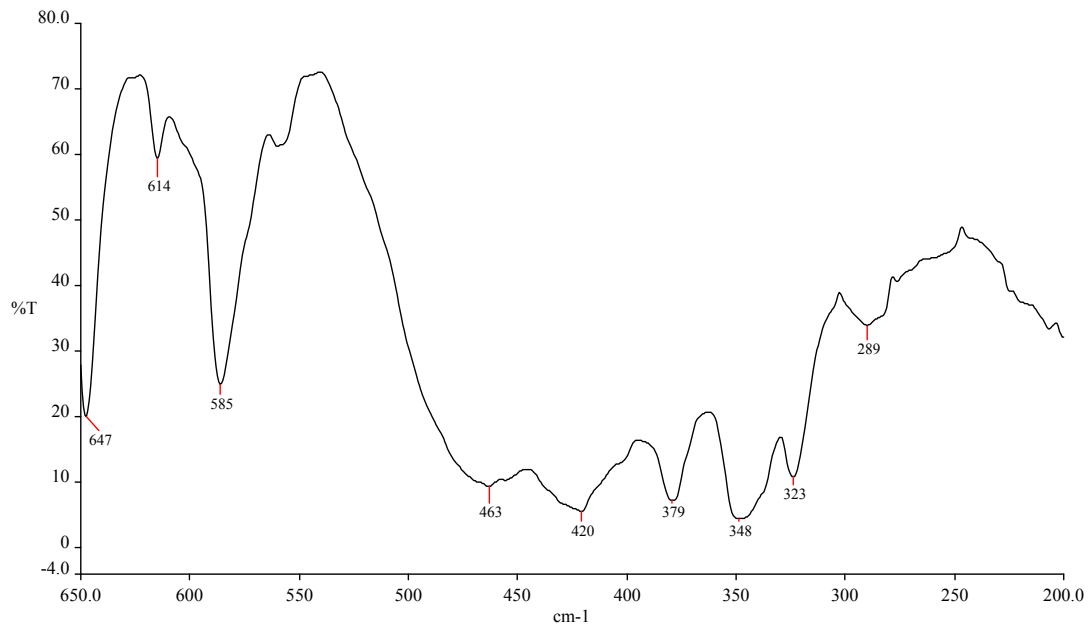


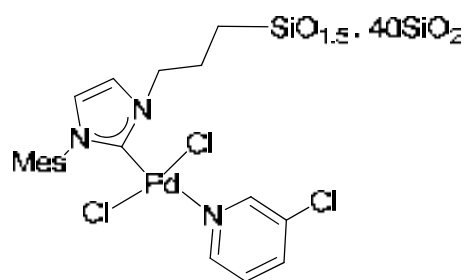
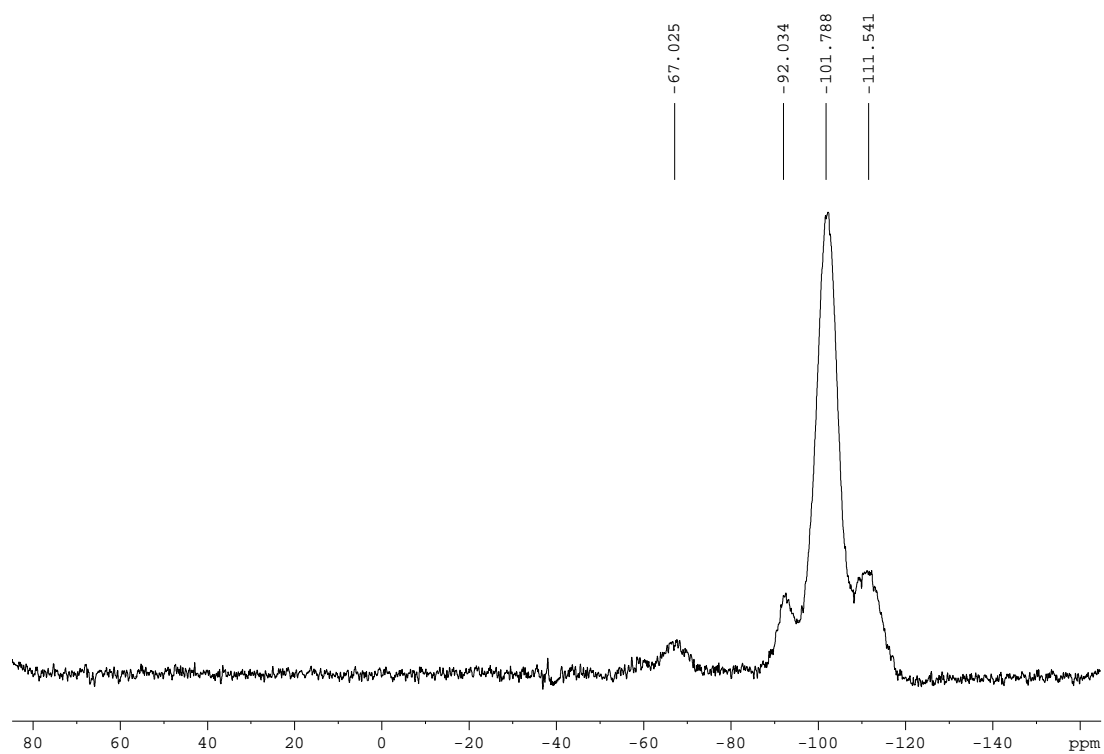
^1H - ^{13}C HSQC (CDCl₃, 500 MHz: ^1H , 100.6 MHz: ^{13}C) **^1H - ^1H NOESY (CDCl₃, 500 MHz)**

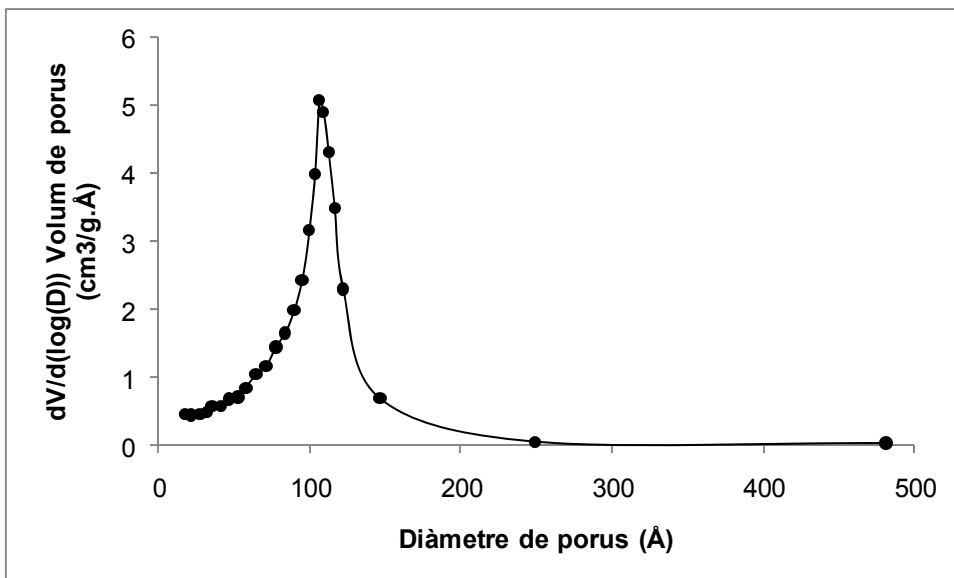
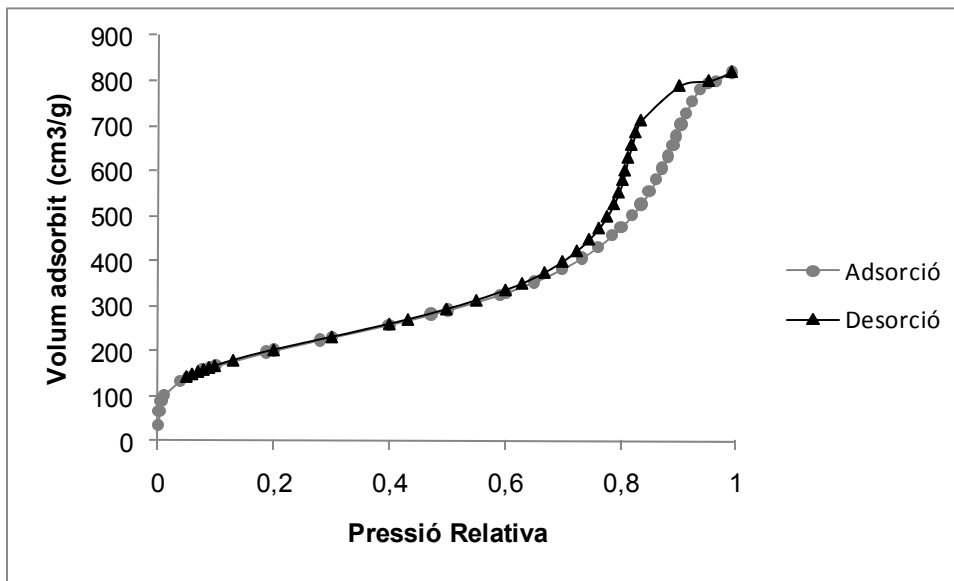
IR (ATR) ν (cm^{-1})

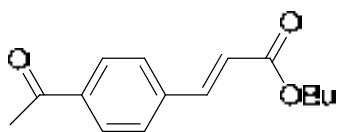
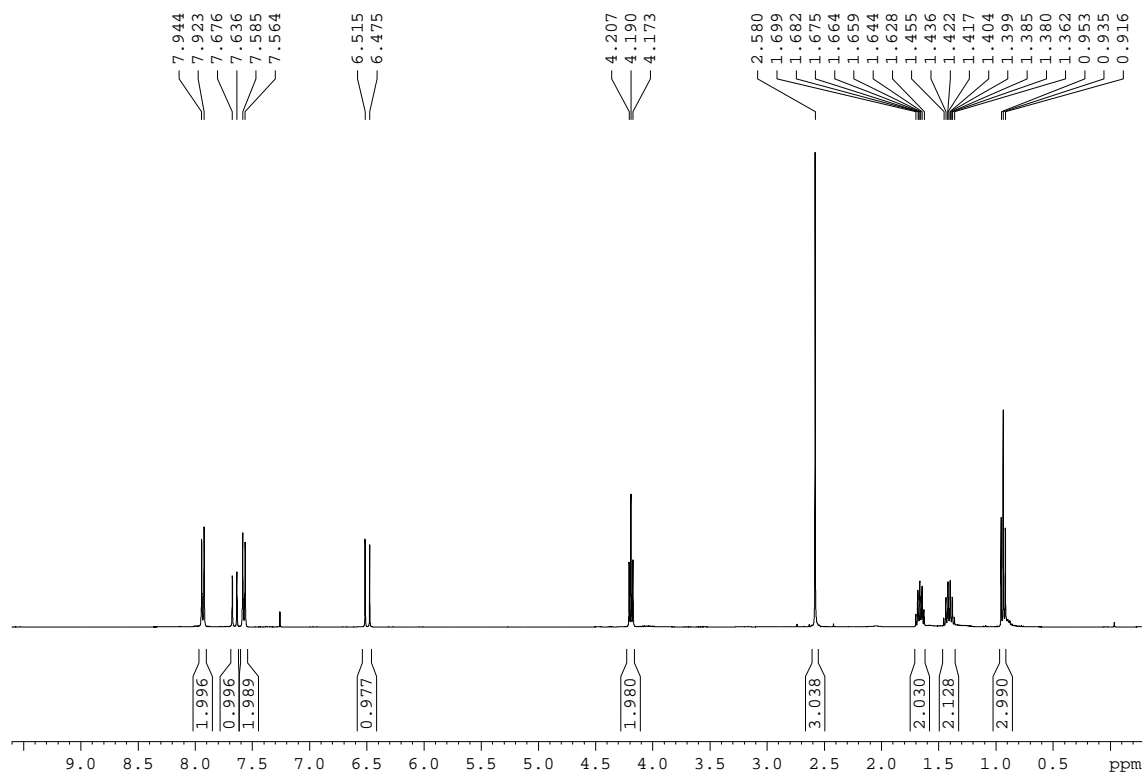


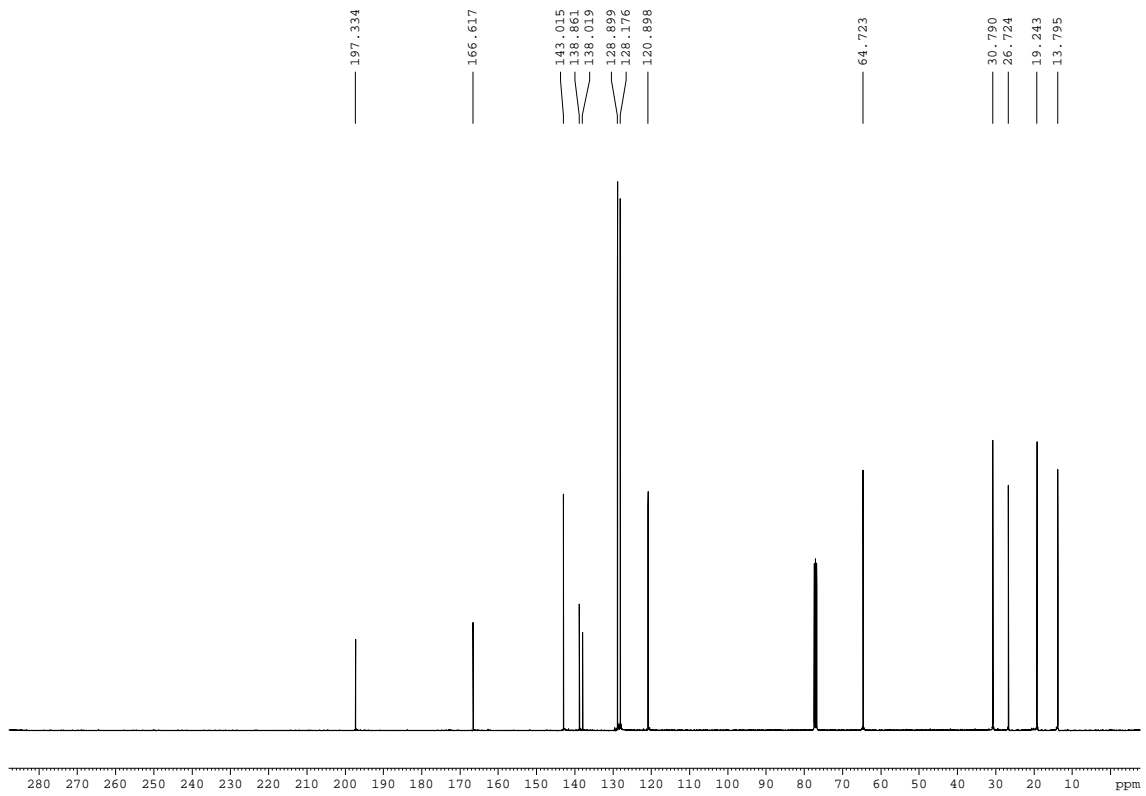
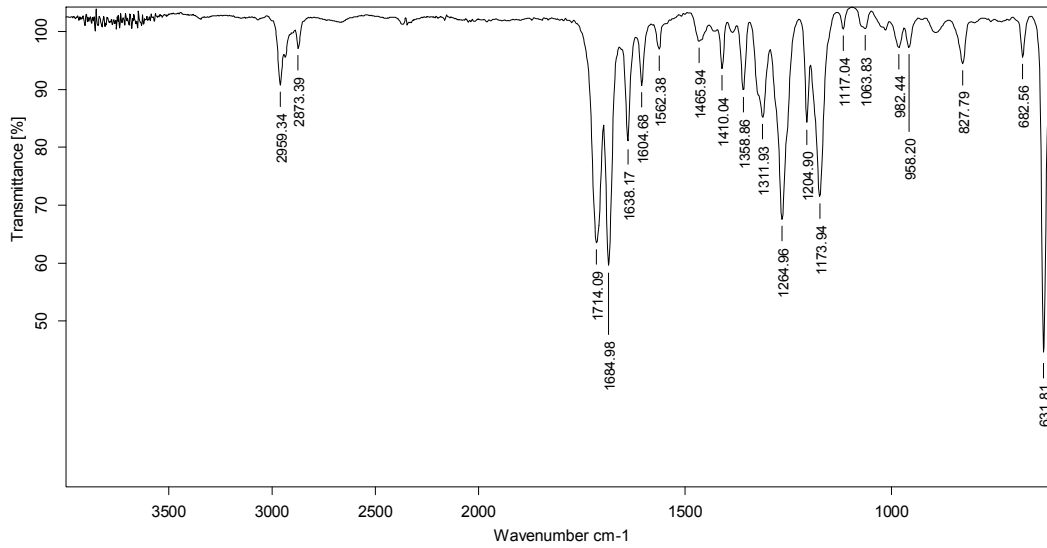
IR (polietilenglicol) ν (cm^{-1})

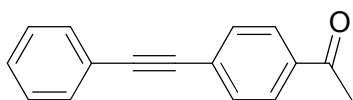
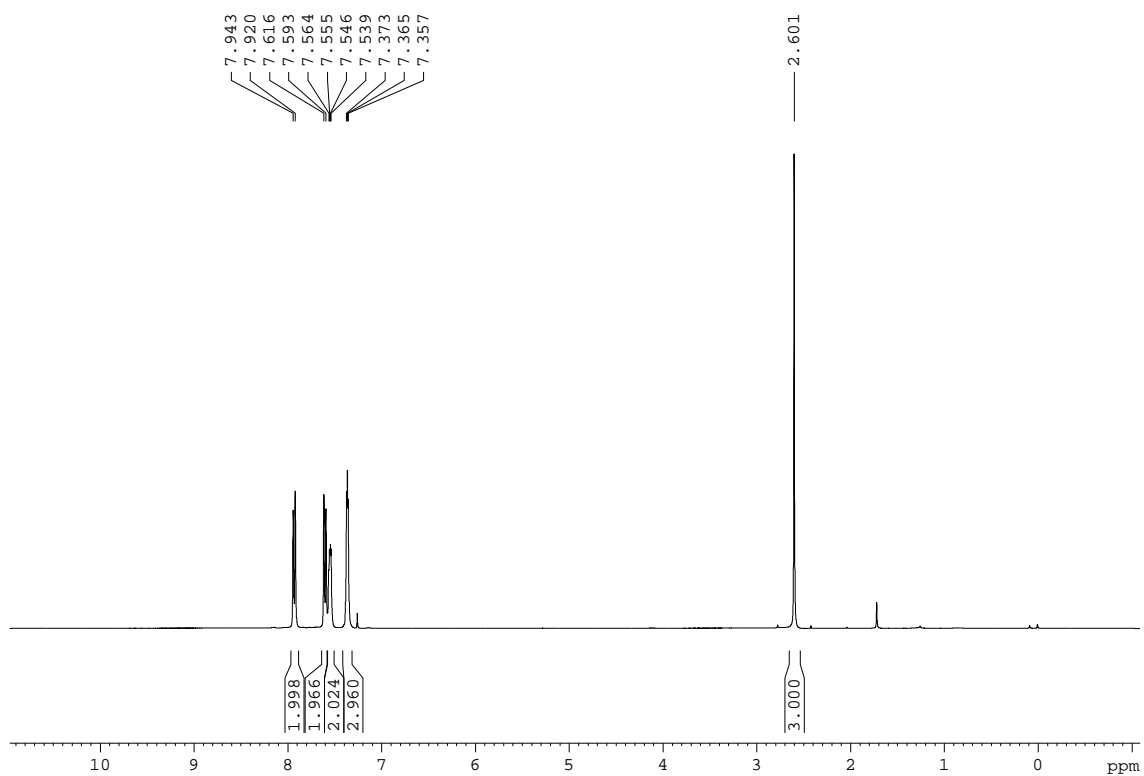


Material híbrid orgànic-inorgànic M10 derivat del complex de pal·ladi 98 **^{29}Si -RMN (79.5 MHz, CP-MAS)**

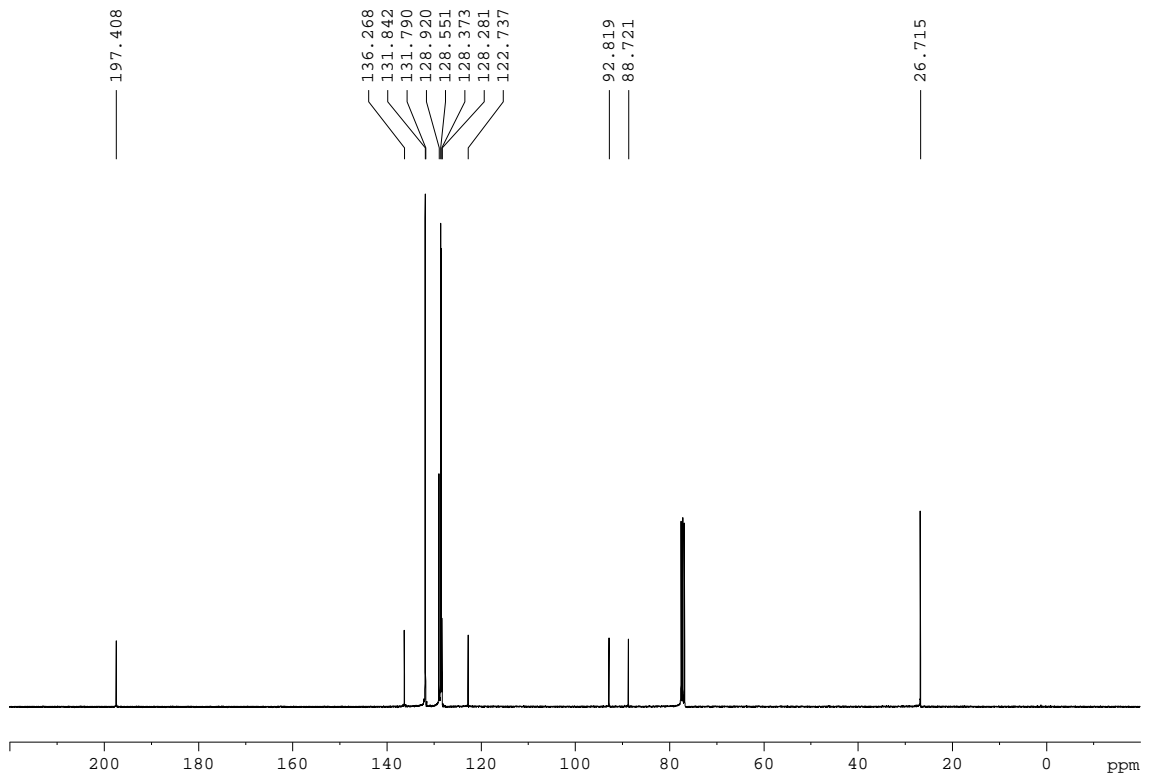
BET (Brunauer-Emmett-Teller)

4-acetil-*trans*-cinamat d' *n*-butil, 90¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz)

^{13}C -RMN (CDCl₃, 100.6 MHz)**IR (ATR) ν (cm⁻¹)**

2-(4-acetilfenil)-1-fenilacetilè, 101**¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz)**

^{13}C -RMN (CDCl₃, 90.0 MHz)



IR (ATR) ν (cm⁻¹)

