



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
Escola de Postgrau
Departament de Química

**COMPLEXOS DE Pd(0) MACROCÍCLICS TRIOLEFÍNICS
DE QUINZE MEMBRES: FORMACIÓ DE
MATERIALS HÍBRIDS ORGÀNIC-INORGÀNICS I
ASSAIG COM A CATALITZADORS RECUPERABLES.**

Belén Blanco Tort

TESI DOCTORAL
Gener 2004



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
Escola de Postgrau
Departament de Química

**COMPLEXOS DE Pd(0) MACROCÍCLICS TRIOLEFÍNICS
DE QUINZE MEMBRES: FORMACIÓ DE
MATERIALS HÍBRIDS ORGÀNIC-INORGÀNICS I
ASSAIG COM A CATALITZADORS RECUPERABLES.**

Belén Blanco Tort

**TESI DOCTORAL
Gener 2004**



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
Escola de Postgrau
Departament de Química

**COMPLEXOS DE Pd(0) MACROCÍCLICS TRIOLEFÍNICS
DE QUINZE MEMBRES: FORMACIÓ DE
MATERIALS HÍBRIDS ORGÀNIC-INORGÀNICS I
ASSAIG COM A CATALITZADORS RECUPERABLES.**

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

Belén Blanco Tort

Revisat per la Directora,

Dra. Roser Pleixats i Rovira
Titular de Química Orgànica
Cerdanyola del Vallès, Gener 2004.

La consciència de la ignorància és el
començament del dubte, que
conduïx a la sabiesa.

Catherine Clément

Existeix una força motriu més
poderosa que el vapor, l'electricitat
i l'energia atòmica: la voluntat.

Albert Einstein

Als meus pares,
al David,
i a tots aquells que m'han
ajudat a fer-ho possible.

ÍNDICE.

ÍNDEX

ÍNDEX.....	i
PRÒLEG.....	xiii
1. INTRODUCCIÓ I PRECEDENTS.....	1
1.1. Macrocicles nitrogenats triolefínics de quinze membres i coordinació amb metalls.....	1
1.2. Recuperació i reutilització de catalitzadors. Complexos macrocíclics de Pd(0) com a catalitzadors recuperables.....	10
1.3. Procés sol-gel. Materials híbrids orgànic-inorgànics.....	16
1.4. Gels de sílice mesoporosos i estructurats. Materials híbrids orgànic-inorgànics mesoporosos i estructurats.....	19
1.5. Aplicacions en catàlisi de materials híbrids orgànic-inorgànics.....	28
2. OBJECTIUS.....	31
3. RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	35
3.1. Obtenció del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-11-[(4-vinilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aab , i estudis d'hidrosililació.....	37
3.2. Síntesi de materials híbrids orgànic-inorgànics a partir del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-11-[4-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil)ureïdo)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aad	38
3.2.1. Síntesi del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-11-[4-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil)ureïdo)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aad	38
3.2.1.1. Obtenció del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-11-[(4-aminofenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aac (via C).....	38
3.2.1.2. Optimització de l'obtenció de 7aa i obtenció del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-11-[(4-aminofenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aac (via A).....	41
3.2.1.3. Reaccions de 4aac amb 3-trietoxisililpropilisocianat 19	43

3.2.1.4. Síntesi alternativa del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-11-[4-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil)ureïdo)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aad	44
3.2.2. Síntesi del complex (<i>E,E,E</i>)-11-[(4-aminofenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-trièpal·ladi(0), 5aac	45
3.2.3. Obtenció dels materials híbrids orgànic-inorgànics S1Pd i S1Pdbis pel mètode de sol-gel amb el macrocicle 4aad i posterior complexació del Pd(0).....	46
3.2.3.1. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S1 pel mètode de sol-gel amb el macrocicle 4aad	46
3.2.3.2. Complexació de Pd(0) pels macrocicles triolefínics integrants del sòlid S1 per formar el catalitzador S1Pd	49
3.2.3.3. Complexació de Pd(0) pels macrocicles triolefínics integrants del sòlid S1 per formar el catalitzador S1Pdbis	49
3.2.4. Obtenció dels materials híbrids orgànic-inorgànics mesoporosos i ordenats S2Pd i S2Pdbis per ancoratge del macrocicle 4aad a SBA-15 i posterior complexació del Pd(0).....	50
3.2.4.1. Ancoratge del macrocicle 4aad a un gel de sílice mesoporós i ordenat SBA-15.....	50
3.2.4.2. Complexació de Pd(0) pels macrocicles triolefínics integrants de S2 per formar el catalitzador S2Pd	51
3.2.4.3. Complexació de Pd(0) pels macrocicles triolefínics integrants de S2 per formar el catalitzador S2Pdbis	52
3.2.5. Ancoratge del complex 5aac a un gel de sílice SBA-15 modificat.....	52
3.3. Síntesi de materials híbrids orgànic-inorgànics a partir del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-11-[4-(2-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aai	55
3.3.1. Síntesi del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-11-[4-(2-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aai	55
3.3.1.1. Síntesi del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-11-[(4-fluorofenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aag	55
3.3.1.2. Reacció de substitució nucleòfila aromàtica sobre el macrocicle 4aag per donar el macrocicle (<i>E,E,E</i>)-11-[(4-(2-aminoetilamino)fenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aah	56

3.3.1.3. Síntesi del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-11-[4-(2-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aai	56
3.3.2. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S4Pd per síntesi directa amb el macrocicle 4aai i posterior complexació del Pd.....	57
3.3.2.1. Síntesi directa d'un material híbrid orgànic-inorgànic mesoporós i ordenat, S4	57
3.3.2.2. Complexació de Pd(0) pels macrocicles triolefínics integrants de S4 per formar el catalitzador S4Pd	59
3.3.3. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S5Pd per ancoratge del macrocicle 4aai a SBA-15 i posterior complexació del Pd.....	59
3.3.3.1. Síntesi del gel de sílice mesoestructurat SBA-15.....	59
3.3.3.2. Ancoratge del macrocicle 4aai al gel de sílice SBA-15, formació del material S5	61
3.3.3.3. Complexació de Pd(0) pels macrocicles triolefínics integrants de S5 per formar el catalitzador S5Pd	62
3.3.4. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S6 per ancoratge del complex 5aai a SBA-15.....	62
3.3.4.1. Síntesi del complex 5aai	62
3.3.4.2. Ancoratge del complex 5aai a SBA-15 i obtenció del catalitzador S6	63
3.3.5. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S7Pd per ancoratge del macrocicle 4aah a un gel de sílice mesoporós tipus SBA-15 modificat i posterior complexació del Pd.....	65
3.3.5.1. Preparació per síntesi directa d'un gel de sílice mesoestructurat que conté -Cl, SBA-Cl	65
3.3.5.2. Ancoratge del macrocicle 4aah al gel de sílice SBA-Cl , formació del material híbrid-orgànic-inorgànic mesoporós S7	66
3.3.5.3. Complexació de Pd(0) pels macrocicles triolefínics integrants de S7 per formar el catalitzador S7Pd	67
3.4. Síntesi d'un material híbrid orgànic-inorgànic a partir del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-1,6-bis[4-(2-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aii	69
3.4.1. Síntesi del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-1,6-bis[4-(2-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aii	69
3.4.1.1. Síntesi del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-1,6-bis[(4-fluorofenil)sulfonil]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4agg	69

3.4.1.2. Substitució nucleòfila aromàtica sobre al macrocicle 4agg amb 1,2-etilendiamina.....	70
3.4.1.3. Síntesi del macrocicle (E,E,E)-1,6-bis[4-(2-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil) ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11- triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aii , per reacció de 4ahh amb l'isocianat 19	71
3.4.1.4. Intents de síntesi d'un macrocicle contenint tres grups trietoxisilil, 4iii	72
3.4.2. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S8 per cogelificació del macrocicle 4aii amb TEOS.....	73
3.4.3. Complexació de Pd(0) pels macrocicles triolefínics integrants de S8 per formar el catalitzador S8Pd	74
3.5. Activitat catalítica dels materials híbrids orgànic-inorgànics preparats en acoblements creuats de Suzuki Csp ³ -Csp ²	76
3.5.1. Activitat catalítica dels materials híbrids sintetitzats a partir del macrocicle 4aad	76
3.5.2. Activitat catalítica dels materials híbrids sintetitzats a partir del macrocicle 4aai	78
3.5.3. Activitat catalítica del material híbrid sintetitzat a partir del macrocicle disillat 4aii , S8Pd	79
3.6. Activitat catalítica dels materials híbrids orgànic-inorgànics preparats en acoblements creuats de Suzuki Csp ² -Csp ²	82
3.6.1. Optimització de les condicions emprant el catalitzador soluble 5aaa	82
3.6.2. Activitat catalítica dels materials híbrids sintetitzats a partir del macrocicle 4aad	85
3.6.3. Activitat catalítica dels materials híbrids sintetitzats a partir del macrocicle 4aai	86
3.6.4. Activitat catalítica del material híbrid sintetitzat a partir del macrocicle 4aii , S8Pd	89
3.7. Activitat catalítica de síliques mesoporoses tipus SBA-15 amb Pd adsorbit.....	93
3.7.1. Activitat catalítica en acoblements creuats de Suzuki Csp ³ -Csp ²	93
3.7.2. Activitat catalítica en acoblements creuats de Suzuki Csp ² -Csp ²	94
3.8. Activitat catalítica dels materials híbrids orgànic-inorgànics i de les síliques B1 i B2 en reaccions de telomerització.....	97
3.9. Preparació de complexos macrocíclics ancorats a una matriu orgànica de poliestirè entrecreuat i ús com a catalitzador.....	103
3.9.1. Síntesi del polímer de poliestirè entrecreuat P1 contenint macrocicle triolefínic i del corresponent catalitzador P1Pd	103
3.9.2. Assaig del catalitzador P1Pd en reaccions d'acoblament de Suzuki.....	104
3.9.2.1. Assaig del catalitzador P1Pd en acoblements de Suzuki Csp ³ -Csp ²	104
3.9.2.2. Assaig del catalitzador P1Pd en acoblements de Suzuki Csp ² -Csp ²	105
3.9.3. Assaig del catalitzador P1Pd en reaccions de telomerització de butadiè.....	106

3.9.3.1. Primer assaig del catalitzador P1Pd	107
3.9.3.2. Segon assaig del catalitzador P1Pd	109
3.9.3.3. Tercer assaig del catalitzador P1Pd	109
3.9.3.4. Assaig del catalitzador P2Pd	110
3.9.3.5. Assaig del catalitzador P1Pd emprant carbens com a lligands.....	111
3.10. Síntesi de macrocicles nitrogenats tetra- i pentaolefínics de 20 i 25 membres.....	114
3.10.1. Obtenció de (<i>E,E,E,E</i>)-1,6,11,16-tetraquis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11,16-tetraazacicloicosa-3,8,13,18-tetraè, 6aaaa	114
3.10.2. Obtenció de (<i>E,E,E,E,E</i>)-1,6,11,16,21-pentaquis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11,16,21-pentaazaciclopentacosa-3,8,13,18,23-pentaè, 22aaaaa i de (<i>E,E,E,E,E</i>)-1,6,11,16,21-pentaquis[(4-fluorofenil)sulfonil]-1,6,11,16,21-pentaazaciclopentacosa-3,8,13,18,23-pentaè, 22ggggg	115
4. RESUM I CONCLUSIONS	119
5. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL	127
5.1. Preparació de catalitzadors de pal·ladi.....	133
5.1.1. Preparació de tetraquis(trifenilfosfina)pal·ladi(0).....	133
5.1.2. Obtenció de bis(dibenzilidenacetona)pal·ladi(0).....	133
5.2. Síntesi d'(<i>E,E,E</i>)-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-11-[(4-vinilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aab , per la via A	134
5.2.1. Síntesi de l' <i>N-tert</i> -butoxicarbonil-2,4,6-triisopropilbenzensulfonamida, 17a	134
5.2.2. Síntesi d'(<i>E</i>)- <i>N,N'</i> -bis(<i>tert</i> -butoxicarbonil)- <i>N,N'</i> -bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-2-buten-1,4-diamina, 18aa	134
5.2.3. Síntesi d'(<i>E</i>)- <i>N,N'</i> -bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-2-buten-1,4-diamina, 8aa	135
5.2.4. Síntesi d' (<i>E,E,E</i>)- <i>N,N'</i> -bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,14-dibromo-5,10-diazatetradeca-2,7,12-triè, 7aa	136
5.2.5. Obtenció de la 4-vinilbenzensulfonamida, 1b	136
5.2.6. Síntesi d'(<i>E,E,E</i>)-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-11-[(4-vinilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aab	137
5.3. Síntesi del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-11-[4-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil)ureido)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aad	139
5.3.1. Síntesi d' (<i>E,E,E</i>)-11-[(4-aminofenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aac , per la via C	139

5.3.1.1. Síntesi d' <i>N</i> -[(<i>E</i>)-4-bromo-2-butenil]- <i>N</i> -(<i>tert</i> -butoxicarbonil)-(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonamida, 12a	139
5.3.1.2. Reacció entre la 4-aminobenzensulfonamida 1c i 12a	140
5.3.1.3. Obtenció de 4-acetamidobenzensulfonamida, 1e	141
5.3.1.4. Síntesi d' (<i>E,E</i>)-1,11-bis(<i>t</i> -butoxicarbonil)-1,11-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-6-[(4-acetamidofenil)sulfonil]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, 16aae	141
5.3.1.5. Síntesi d' (<i>E,E</i>)-6-[(4-acetamidofenil)sulfonil]-1,11-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, 11aae	142
5.3.1.6. Síntesi d' (<i>E,E,E</i>)-11-[(4-acetamidofenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aae	143
5.3.1.7. Obtenció d' (<i>E,E,E</i>)-11-[(4-aminofenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aac , a partir de 4aae	144
5.3.2. Síntesi d' (<i>E,E,E</i>)-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-11-[(4-aminofenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aac , per la via A	144
5.3.3. Síntesi d' (<i>E,E,E</i>)-11-[(4-aminofenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè pal·ladi(0), 5aac	145
5.3.4. Síntesi directa del macrocicle 4aad per la via A	146
5.3.4.1. Síntesi de 4-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil)ureïdo)benzensulfonamida, 1d	146
5.3.4.2. Síntesi d' (<i>E,E,E</i>)-11-[4-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil)ureïdo)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aad	147
5.4. Síntesi d' (<i>E,E,E</i>)-11-[(4-aminofenil)sulfonil]-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4ffc , per la via A	148
5.4.1. Síntesi de l' <i>N</i> - <i>tert</i> -butoxicarbonil-4-metilfenilsulfonamida, 17f	148
5.4.2. Síntesi de l'(<i>E</i>)- <i>N,N'</i> -bis(<i>tert</i> -butoxicarbonil)- <i>N,N'</i> -bis[(4-metilfenil)sulfonil]-2-buten-1,4-diamina, 18ff	148
5.4.3. Síntesi de l' (<i>E</i>)- <i>N,N'</i> -bis[(4-metilfenil)sulfonil]-2-buten-1,4-diamina, 8ff	149
5.4.4. Síntesi de l'(<i>E,E,E</i>)- <i>N,N'</i> -bis[(4-metilfenil)sulfonil]-1,14-dibromo-5,10-diazatetradeca-2,7,12-triè, 7ff	149
5.4.5. Síntesi de l'(<i>E,E,E</i>)-11-[(4-aminofenil)sulfonil]-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4ffc	150
5.5. Síntesi d' (<i>E,E,E</i>)-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4ffa , per la via A	151

5.6. Obtenció dels catalitzadors híbrids orgànic-inorgànics a partir del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-11-[4-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil)ureïdo)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aad	152
5.6.1. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S1Pd	152
5.6.2. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S1Pdbis	152
5.6.3. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S2Pd	152
5.6.4. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S2Pdbis	152
5.6.5. Sililació dels Si-OH de la superfície de S3	153
5.7. Síntesi del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-11-[4-(2-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aai , i del complex de pal·ladi corresponent, 5aai	154
5.7.1. Síntesi de la 4-fluororobenzensulfonamida, 1g	154
5.7.2. Síntesi d' (<i>E,E,E</i>)-11-[(4-fluorofenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aag	154
5.7.3. Síntesi de 4aah per reacció de 4aag amb 1,2-etilendiamina.....	155
5.7.4. Preparació del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-11-[4-(2-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aai	156
5.7.5. Preparació del complex (<i>E,E,E</i>)-11-[4-(2-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-trièpal·ladi(0), 5aai	157
5.8. Preparació de gels de sílice mesoporosos i ordenats.....	158
5.8.1. Preparació del gel de sílice SBA-15.....	158
5.8.2. Preparació per síntesi directa d'un gel de sílice mesoestructurat orgànic-inorgànic contenint grups 3-cloropropil, SBA-Cl	158
5.8.3. Sililació dels Si-OH del gel de sílice orgànic-inorgànic SBA-Cl	158
5.9. Síntesi dels catalitzadors híbrids orgànic-inorgànics preparats a partir dels macrocicles 4aai , 4aah i del complex 5aai	160
5.9.1. Síntesi directa d'un gel de sílice mesoporós amb el macrocicle 4aai , S4	160
5.9.2. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S4Pd	160
5.9.3. Obtenció de S5 per ancoratge del macrocicle 4aai a SBA-15.....	161
5.9.4. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S5Pd	161
5.9.5. Obtenció de S6 per ancoratge del complex 5aai a SBA-15.....	162
5.9.6. Obtenció de S7a per ancoratge de 4aah a SBA-Cl.....	162
5.9.7. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S7Pda	163
5.9.8. Sililació dels Si-OH de la superfície de S7Pdc	163

5.10 Síntesi del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-1,6-bis[4-(2-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aii i del catalitzador híbrid derivat d'aquest macrocicle, S8Pd	164
5.10.1. Síntesi de l' <i>N-tert</i> -butoxicarbonil-4-fluorobenzensulfonamida, 17g	164
5.10.2. Síntesi de l'(<i>E</i>)- <i>N,N'</i> -bis(<i>tert</i> -butoxicarbonil)- <i>N,N'</i> -bis[(4-fluorofenil)sulfonil]-2-buten-1,4-diamina, 18gg	164
5.10.3. Síntesi de l' (<i>E</i>)- <i>N,N'</i> -bis[(4-fluorofenil)sulfonil]-2-buten-1,4-diamina, 8gg	165
5.10.4. Síntesi de l'(<i>E,E,E</i>)- <i>N,N'</i> -bis[(4-fluorofenil)sulfonil]-1,14-dibromo-5,10-diazatetradeca-2,7,12-triè, 7gg	166
5.10.5. Síntesi del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-1,6-bis[(4-fluorofenil)sulfonil]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4agg	166
5.10.6. Síntesi del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-1,6-bis[(4-(2-aminoetilamino)fluorofenil)sulfonil]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4ahh ..	167
5.10.7. Síntesi del macrocicle (<i>E,E,E</i>)-1,6-bis[4-(2-(<i>N'</i> -(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aii	168
5.10.8. Obtenció d'un material híbrid orgànic-inorgànic, S8Pd	169
5.11. Acoblaments creuats de Suzuki Csp ³ -Csp ²	170
5.11.1. Assaig de S1Pd com a catalitzador (0.21 mmol Pd/g).....	170
5.11.2. Assaig de S1Pdbis com a catalitzador (0.07 mmol Pd/g).....	170
5.11.3. Assaig de S2Pda com a catalitzador (0.40 mmol Pd/g).....	171
5.11.4. Assaig de S2Pdbis com a catalitzador (0.22 mmol Pd/g).....	171
5.11.5. Assaig de S3 com a catalitzador (0.15 mmol Pd/g).....	171
5.11.6. Assaig de S4Pd com a catalitzador (0.04 mmol Pd/g).....	172
5.11.7. Assaig de S5Pd com a catalitzador (0.16 mmol Pd/g).....	172
5.11.8. Assaig de S6 com a catalitzador (0.15 mmol Pd/g).....	172
5.11.9. Assaig de S7Pdc com a catalitzador (0.04 mmol Pd/g).....	173
5.11.10. Assaig de S8Pd com a catalitzador (0.04 mmol Pd/g).....	173
5.12. Acoblaments creuats de Suzuki Csp ² -Csp ²	174
5.12.1. Optimització de les condicions usant 5aaa com a catalitzador.....	174
5.12.1.1. Síntesi d' (<i>E,E,E</i>)-1,6,11-tris[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aaa	174
5.12.1.2. Síntesi d' (<i>E,E,E</i>)-1,6,11-tris[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-trièpal-ladi(0), 5aaa	175
5.12.1.3. Acoblament de Suzuki emprant 5aaa com a catalitzador en les condicions òptimes.....	175
5.12.2. Assaig de S1Pd com a catalitzador (0.21 mmol Pd/g).....	176

5.12.3. Assaig de S1Pdbis com a catalitzador (0.07 mmol Pd/g).....	176
5.12.4. Assaig de S2Pdb com a catalitzador (0.20 mmol Pd/g).....	177
5.12.5. Assaig de S2Pdbis com a catalitzador (0.22 mmol Pd/g).....	177
5.12.6. Assaig de S3 com a catalitzador (0.15 mmol Pd/g).....	177
5.12.7. Assaig de S4Pd com a catalitzador (0.04 mmol Pd/g).....	178
5.12.8. Assaig de S5Pd com a catalitzador (0.16 mmol Pd/g).....	178
5.12.9. Assaig de S6 com a catalitzador (0.15 mmol Pd/g).....	178
5.12.10. Assaig de S7Pda com a catalitzador (0.06 mmol Pd/g).....	179
5.12.11. Assaig de S8Pd com a catalitzador (0.04 mmol Pd/g).....	179
5.13. Preparació dels catalitzadors mesoporosos i que no contenen macrocicle, B1 i B2 , i assajos en acoblaments de Suzuki.....	180
5.13.1. Preparació del catalitzador mesoporós B1	180
5.13.2. Assaig de B1 com a catalitzador.....	180
5.13.2.1. Acoblament de Suzuki Csp ³ -Csp ²	180
5.13.2.2. Acoblament de Suzuki Csp ² -Csp ²	181
5.13.3. Preparació del catalitzador mesoporós B2	181
5.13.4. Assaig de B2 com a catalitzador.....	181
5.13.4.1. Acoblament de Suzuki Csp ³ -Csp ²	181
5.13.4.2. Acoblament de Suzuki Csp ² -Csp ²	182
5.14. Telomeritzacions d'1,3-butadiè en presència de fenol com a nucleòfil.....	183
5.15. Preparació d'un complex macrocíclic ancorat a una matriu orgànica de poliestirè entrecreuat i ús com a catalitzador.....	184
5.15.1. Síntesi de poliestirè entrecreuat contenint macrocicles tipus 4, P1	184
5.15.2. Obtenció del catalitzador P1Pd	185
5.15.3. Assaig del catalitzador P1Pd en reaccions d'acoblament de Suzuki Csp ² -Csp ²	185
5.15.4. Assaig del catalitzador P1Pd en reaccions de telomerització de butadiè amb metanol.....	186
5.15.4.1. Telomerització de butadiè amb metanol, emprant P1Pd com a catalitzador i fosfà com a lligand (primer cicle de l'apartat 3.8.3.1.).....	186
5.15.4.2. Telomerització de butadiè amb metanol, emprant P1Pd com a catalitzador i un carbè heterocíclic com a lligand (primer cicle de l'apartat 3.8.3.5.).....	187
5.16. Síntesi d'un macrocicle de 20 baules: (<i>E,E,E,E</i>)-1,6,11,16-tetraquis[(2,4,6- triiisopropilfenil)sulfonil]-1,6-11-16-tetraazacicloeicosa-3,8,13,16-tetraè, 6aaaa	188
5.17. Síntesi de macrocicles de 25 baules.....	189
5.17.1. Síntesi de (<i>E,E,E,E,E</i>)-1,6,11,16,21-pentaquis[(2,4,6-triiisopropilfenil)sulfonil]- 1,6,11,16,21-pentaazaciclopentacosa-3,8,13,18,23-pentaè, 22aaaaa	189

5.17.1.1. Síntesi d'(<i>E,E</i>)-1,11-bis(<i>t</i> -butoxicarbonil)-1,6,11-tris[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, 16aaa	189
5.17.1.2. Síntesi d'(<i>E,E</i>)-1,6,11-tris[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, 11aaa	190
5.17.1.3. Síntesi d' (<i>E,E,E,E</i>)-1,6,11,16,21-pentaquis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11,16,21-pentaazaciclopentacosa-3,8,13,18,23-pentaè, 22aaaaa	191
5.17.2. Síntesi de (<i>E,E,E,E</i>)-1,6,11,16,21-pentaquis[(4-fluorofenil)sulfonil]-1,6,11,16,21-pentaazaciclopentacosa-3,8,13,18,23-pentaè, 22ggggg	192
5.17.2.1. Síntesi d' <i>N</i> -[(<i>E</i>)-4-bromo-2-butenil]- <i>N</i> -(<i>tert</i> -butoxicarbonil)-(4-fluorofenil)sulfonamida, 12g	192
5.17.2.2. Síntesi d'(<i>E,E</i>)-1,11-bis(<i>t</i> -butoxicarbonil)-1,6,11-tris(4-fluorofenilsulfonil)-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, 16ggg	192
5.17.2.3. Síntesi de l'(<i>E,E,E</i>)-1,6,11-tris(4-fluorofenilsulfonil)-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, 11ggg	193
5.17.2.4. Síntesi de (<i>E,E,E,E</i>)-1,6,11,16,21-pentaquis[(4-fluorofenil)sulfonil]-1,6,11,16,21-pentaazaciclopentacosa-3,8,13,18,23-pentaè, 22ggggg ..	194
6. ÍNDEX DE FÓRMULES	195

ANNEX: COL·LECCIÓ D'ESPECTRES

PRÒLEG.

PRÒLEG.

AGRAÏMENTS

Aquesta Tesi Doctoral s'ha dut a terme a la Unitat de Química Orgànica del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona sota la direcció de la Dra. Roser Pleixats Rovira i el Prof. Marcial Moreno Mañas, als quals agraeixo de tot cor l'ajuda i dedicació que m'han ofert, i totes les seves idees per superar els nombrosos entrebancs que s'han presentat durant la realització d'aquest treball. Voldria estendre el meu agraïment a la resta de membres de la Unitat, per l'ajuda que em puguin haver donat.

Aquesta Tesi s'ha dut a terme gràcies a la concessió d'una Beca Predoctoral de Formació d'Investigadors per part de la Universitat Autònoma de Barcelona. Les estades a Montpellier i a Reims han estat subvencionades per la Universitat Autònoma de Barcelona i pel Ministerio de Ciencia y Tecnología respectivament.

M'agradaria destacar l'eficiència i professionalitat dels diferents serveis d'anàlisi que han ajudat a la determinació dels diferents productes obtinguts. Primerament, vull agrair al personal del Servei d'Anàlisi de la UAB la realització d'anàlisis elementals i la seva atenció vers els meus "dubtes analítics". Agraeixo, també, al Dr. Francesc Canals, de l'Institut de Biotecnologia i Biomedicina, l'enregistrament dels espectres de masses MALDI-TOF i a la Dra. Anna Roglans, de la Universitat de Girona, per l'enregistrament dels espectres de masses ESI. Vull agrair a la Dra. Lacort, del Servei de Microanàlisi de la UB, la determinació de Pd per ICP. Agraeixo també a tot l'equip del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear, la realització d'espectres. I finalment a la Montse i a la Merche, que ens faciliten molt el nostre treball amb el que elles fan.

Vull agrair especialment a la Dra. Catherine Reyé i al Dr. Ahmad Mehdi de la Universitat de Montpellier II, que han sintetitzat alguns dels materials híbrids presentats en aquesta Tesi, i que em van acollir amb els braços oberts als seus laboratoris i em van ensenyar els secrets dels materials mesoestructurats. També vull agrair la bona estada que em van oferir a la Universitat de Reims a tot l'Equip de Catàlisi.

Ha arribat el moment d'agrair a aquells amb qui he compartit la major part del temps durant aquest anys. La veritat és que és molt complicat intentar expressar en unes línies tot el que heu significat per a mi. Només vull dir-vos que m'ha encantat treballar amb vosaltres i fer

totes les coses extra-lab (des dels esmorzars a les escales fins a le masies bojes, i passant pels soparets a casa d'un i altre), cosa que només es pot "suportar" quan ets una bona pinya, com ho som nosaltres. Podeu estar segurs de que cada un de vosaltres ha pres una part de mi i que me n'ha donat altre.

Hi ha molta gent que m'he anat trobant, ja a fora del lab., que m'han donat la seva amistat sense pensar-s'ho. Tots ells m'han ensenyat alguna cosa, i estigueu segurs que n'he pres nota, i junts hem passat moments molt feliços, però també de tristos.

Als qui més he d'agrair és als meus pares, perquè sempre han fet el que estava a les seves mans per ajudar-me i per fer el que millor saben fer els pares: estimar-me.

Finalment, vull agrair a la persona que avui en dia em fa més feliç: el David, que sap com animar-me quan estic moixa, que em fa veure el que tinc al voltant amb uns altres ulls, qui somia amb mi, ... Gràcies per ser com ets i per caminar amb mi.

PUBLICACIONS.

2001TL7055 15-Membered macrocyclic triolefin: role in recovering active palladium catalyst for the telomerization of butadiene with methanol. Estrine, B.; Blanco, B.; Bouquillon, S.; Hénin, F.; Moreno-Mañas, M.; Muzart, J.; Pena, C.; Pleixats, R. *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 7055.

2001TL9001 Preparation of nitrogen-containing 20-membered tetraolefinic macrocycles: (E,E,E,E)-1,6,11,16-tetra(arylsulfonyl)-1,6,11,16-tetraazacycloicosa-3,8,13,18-tetraenes. Blanco, B.; Cerezo, S.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Spengler, J. *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 9001.

Preparation of nitrogen-containing 25-membered pentaolefinic macrocycles: (E,E,E,E,E)-1,6,11,16,21-penta(arylsulfonyl)-1,6,11,16,21-pentaazacyclo-pentacosa-3,8,13,18,23-pentaenes. Blanco, B.; Christensen, J.; Maurel, I.; Pleixats, R.; Serra, A.; Benet-Buchholz, J.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A. Enviat a Tetrahedron.

ABREVIATURES.

δ (a RMN):	desplaçament químic.
ν (a IR):	freqüència.
abs (a RMN):	absorció.
AcOEt:	acetat d'etil.
AE:	anàlisi elemental.
AIBN:	2,2'-azobis(2-metilpropionitril).
anh.:	anhidre.
Aprox.:	aproximadament.
Ar:	aril.
ATFA:	àcid trifluoroacètic.
ATG:	anàlisi termogravimètric.
atm.:	atmosfera.
ATR:	<i>Attenuated Total Reflectance</i> .
aq.:	aquós.
BET:	Brunauer-Emmett-Teller
BOC:	<i>tert</i> -butoxicarbonil.
BTBA:	bromur de tetrabutilamoni.
Bu:	butil.
cat.:	catalític.
CG:	cromatografia de gasos.
conc.:	concentrat.
conv.:	conversió.
^{13}C -RMN:	ressonància magnètica nuclear de carboni-13.
d (a RMN):	doblet.
dba:	1,3-dibenzilidenacetona.
dd (a RMN):	doble doblat.
desg.:	desgasat.
DMF:	dimetilformamida.
DMAP:	4-dimetilaminopiridina.
DMSO:	dimetilsulfòxid.
dt (a RMN):	doble triplet.
DVB:	divinilbenzè.
ESI-MS:	<i>Electrospray Ionization Mass Spectrometry</i>
EtOH:	etanol.

et.:	etil.
eq.:	equivalent.
FAB-MS:	<i>Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry.</i>
FTBA:	fluorur de tetrabutilamoni.
h.:	hores.
¹ H-RMN:	ressonància magnètica nuclear de protó.
HRMS:	<i>High Resolution Mass Spectrometry.</i>
ICP:	<i>Inductively Coupled Plasma.</i>
iPr:	<i>iso</i> -propil.
IR:	espectroscopia d'infraroig.
<i>J</i> (a RMN):	constant d'acoblament.
lit.:	literatura.
M.:	molar.
M (a MS):	pic molecular.
m (a RMN):	multiplet.
MALDI-TOF-MS:	<i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Time Of ...Flight Mass Spectrometry.</i>
Me:	metil.
min:	minuts.
Mm.:	massa molecular.
MS:	<i>Mass Spectrometry.</i>
OE:	òxid d'etilè.
OP:	òxid de propilè.
P/Po:	pressió relativa.
P.f.:	punt de fusió.
Ph:	fenil.
q (a RMN):	quadruplet.
R:	radical orgànic.
rdt.:	rendiment.
RMN:	ressonància magnètica nuclear.
s (a RMN):	singlet.
SEM:	<i>Scanning electron microscopy</i>
sept.:	septuplet.
²⁹ Si-RMN:	ressonància magnètica nuclear de silici.
S _N Ar:	substitució nucleòfila aromàtica.
t.:	temps.
t (a RMN):	triplet.

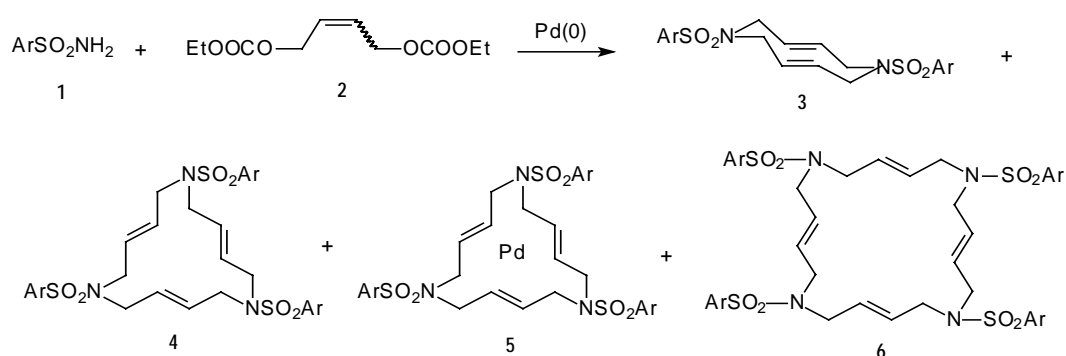
t.a.:	temperatura ambient.
td (a RMN):	triple doblet.
TEM:	<i>Transmission electron microscopy</i>
TEOS:	tetraetoxisilà.
THF:	tetrahidrofuran.
V ads.:	volum de nitrogen adsorbit (en corbes d'adsorció-desorció de nitrogen).
XRD:	<i>X-Ray Diffraction.</i>

1. INTRODUCCIÓ I PRECEDENTS.

1. INTRODUCCIÓ I PRECEDENTS.

1.1. Macrocicles nitrogenats triolefínics de quinze membres i coordinació amb metalls.

Dins del grup de treball s'havia descobert la inesperada reactivitat d'arilsulfonamides **1** enfront de bis-carbonats **2** sota catalisi per Pd(0), amb el resultat de l'obtenció de compostos macrocíclics de deu, quinze i vint membres, juntament amb quantitats menors d'oligòmers lineals i macrocicles d'ordre superior. Sovint el Pd(0) introduït a la reacció com a catalitzador era recuperat en forma de complex amb l'anell de quinze membres (esquema 1).¹



Esquema 1. Obtenció de macrocicles nitrogenats poliolefínics i complexos de Pd(0) per reacció de Tsuji-Trost d'arilsulfonamides amb bis-carbonats al·lílics.

Dins de la química macrocíclica es coneixien molts exemples d'anells de quinze membres que contenen nitrogen. Ara bé, macrocicles que, a més, continguin enllaços olefínics en la seva estructura són poc corrents. Els exemples descrits a la bibliografia contenen només un doble enllaç² (figura 1) i s'obtenen a partir de reaccions de metàtesi; o bé dos grups metilè entre dos heteroàtoms i provenen, en última instància, d'òxid d'etilè i derivats d'aquest.³

¹ Cerezo, S.; Cortès, J.; López-Romero, J.M.; Moreno-Mañas, M.; Parella, T.; Pleixats, R.; Roglans, A. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14885.

² a) Bohacek, R.S.; Rich, D.H.; Ripka, A.S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 357. b) Goldring, W.P.D.; Weiler, L. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1471. c) Gao, Y.; Wie, C.Q.; Burke, T.R. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1617. d) Yehia, I.; Hauder, B.; Maher, I.; Nada, A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6971.

³ a) Houskova, V.; Radl, S.; Zikan, V. *Cesk. Farm.* **1989**, *38*, 219. b) Kalinin, V.N.; Okladnoy, D.S.; Schmidhammer, H.; Shilova, O.S. *Mendeleev Commun.* **1996**, 224.

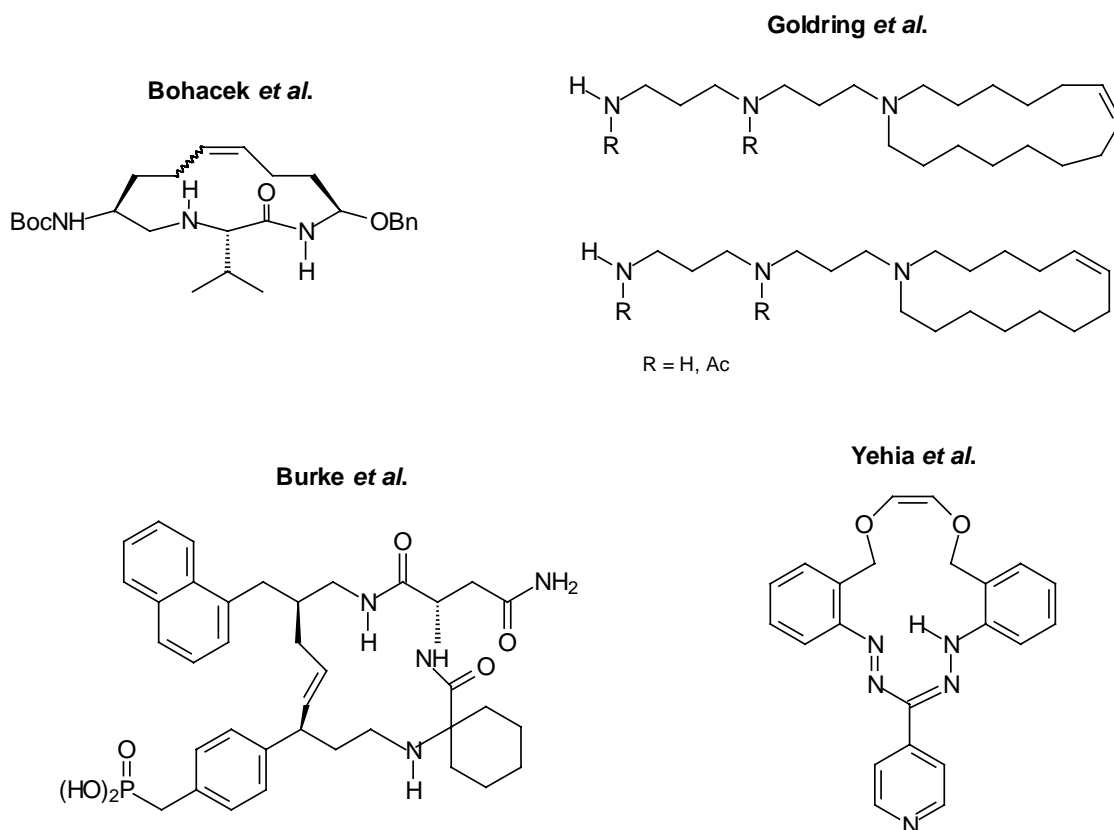


Figura 1. Macrocicles nitrogenats de quinze membres amb un doble enllaç.

D'altra banda es coneixen pocs complexos de Pd(0) amb olefines (figura 2), a part del conegut i ampliament emprat Pd(dba)₂.⁴

Aquests poden tenir el pal·ladi coordinat completament a lligands olefina,⁵ o bé, coordinat a un lligand olefina i altres tipus de lligands.⁶ Freqüentment, els complexos de Pd(0) requereixen

⁴ a) Ukai, T.; Kwazumura, H.; Ishii, Y. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 253. b) Pierport, C.G.; Mazza, M.C. *Inorg. Chem.* **1974**, *8*, 1891. b) .

⁵ a) Fujinami, T.; Hiramatsu, M.; Sakai, S.; Shiozaki, K. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *246*, 203. b) Porth, S.; Bats, J.W.; Trauner, D.; Giester, G.; Mulzer, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *28*, 2015

⁶ a) Benn, R.; Betz, P.; Goddard, R.; Jolly, P.W.; Kokel, N.; Krüger, C.; Topalovic, I. *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1395. b) Krause, J.; Bonrath, W.; Pörschke, K.R. *Organometallics* **1992**, *11*, 1158. c) Krause, J.; Haack, K.J.; Cestaric, G.; Goddard, R.; Pörschke, K.R. *Chem. Commun.* **1998**, 1291. d) Antonaroli, S.; Crociani, B. *J. Organometallic Chem.* **1998**, *560*, 137. e) Schager, F.; Haack, K.J.; Mynott, R.; Rufinska, A.; Pörschke, K.R. *Organometallics* **1998**, *17*, 807. f) Cestaric, G.; Haack, K.-J.; Krause, J.; Pörschke, K.-R.; Seevogel, K.; Storm, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9807. g) Selvakumar, K.; Valentini, M.; Wörle, M.; Pregosin, P.S.; Albinati, A. *Organometallics* **1999**, *18*, 1207. h) Gómez Andreu, M.; Zapf, A.; Beller, M. *Chem. Commun.* **2000**, 2475. i) Canovese, L.; Visentin, F.; Chessa, G.; Uguagliati, P.; Dolmella, A. *J. Organometallic Chem.* **2000**, *601*, 1. j) Canovese, L.; Visentin, F.; Chessa, G.; Gardenal, G.; Uguagliati, P. *J. Organometallic Chem.* **2001**, *622*, 155. k) Scrivanti, A.; Matteoli, U.; Beghetto, V.; Antonaroli, S.; Scarpelli, R.; Crociani, B. *J. Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, *170*, 51. l) Scrivanti, A.; Matteoli, U.; Beghetto, V.; Antonaroli, S.; Crociani, B. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 6881. m) Stahl, S.S.; Thorman, J.L.; deSilva, N.; Guzei, I.A.; Clark, R.W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12.

estabilització per part de fosfines. Aquestes són reductors forts i normalment acaben donant els òxids corresponents al final de la reacció. Aquest fet dificulta l'aïllament del producte final de la reacció i pot impedir la recuperació i reciclatge de l'espècie catalítica.

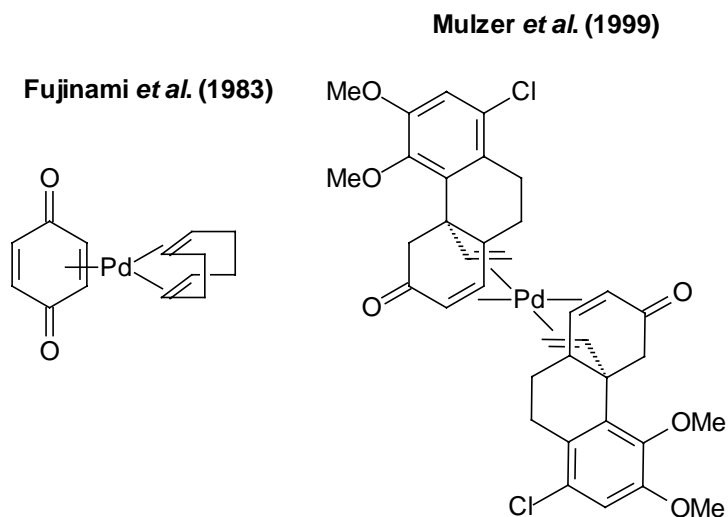
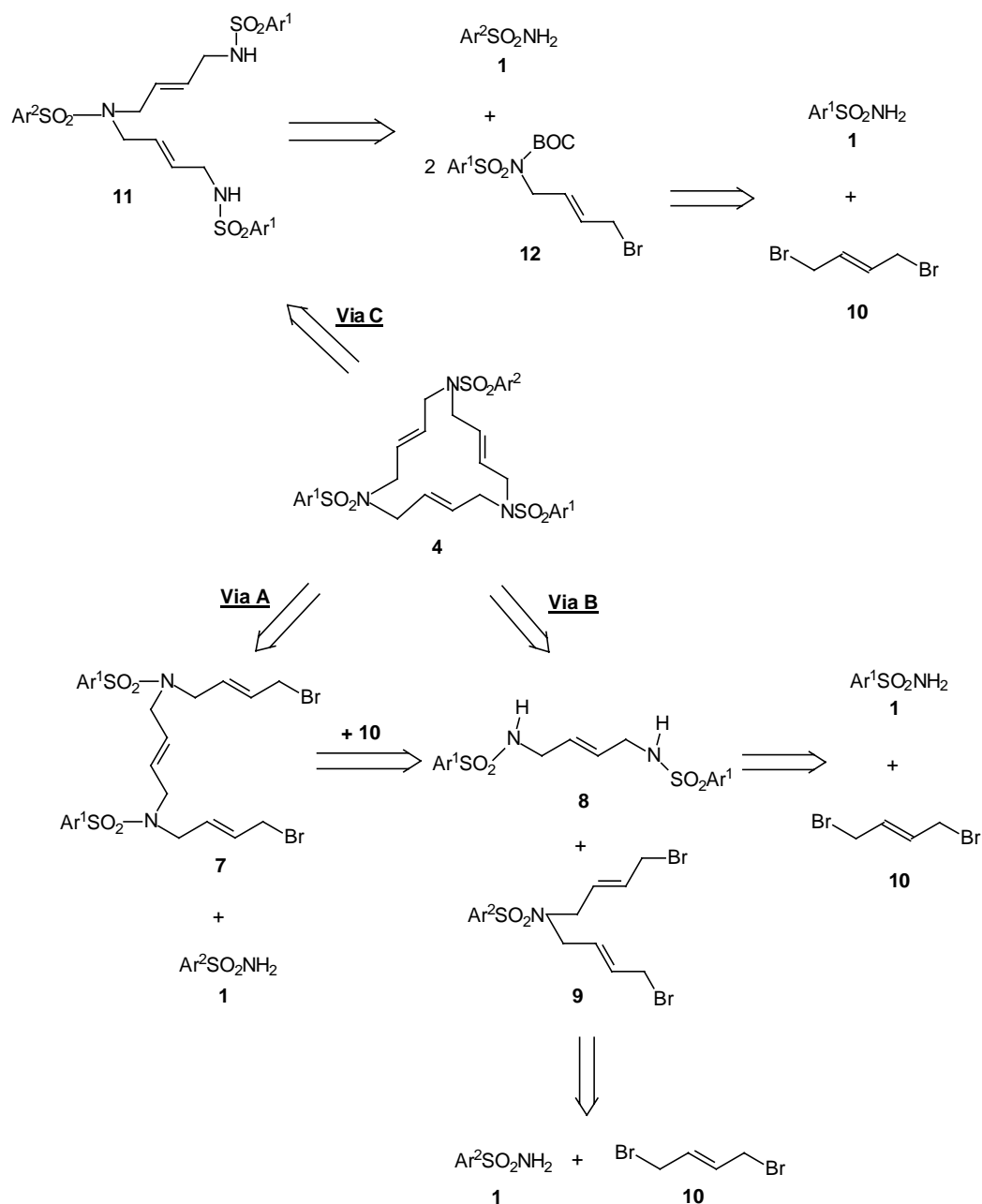


Figura 2. Complexos de Pd(0) amb olefines.⁵

El complex de Pd **5aaa** (Ar = 2,4,6-triisopropilfenil) va resultar ser un bon catalitzador i era una espècie molt estable a l'aire que es podia recuperar per cromatografia en columna.

Donat el gran interès en l'obtenció de catalitzadors estables i fàcilment recuperables de Pd(0), en el grup d'investigació s'han desenvolupat diverses rutes sintètiques vers l'obtenció d'aquests macrocicles nitrogenats triolefínics **47** (esquema 2). Totes tres rutes són bones. Les vies **A** i **C** produeixen intermedis selectivament i el pas de condensació final és eficient. La via **B** és menys selectiva, però l'intermedi **9** és el producte majoritari de la reacció directa entre **1** i **10**, i l'etapa de condensació d'aquesta via també és eficient.

⁷ Cerezo, S.; Cortès, J.; Galvan, D.; Lago, E.; Marchi, C.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Torrejón, J.; Vallribera, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 329.



Esquema 2. Anàlisi retrosintètica dels macrocicles 4.

Així doncs, s'han preparat en el grup d'investigació una gran varietat de macrocicles 4. S'han triat les arilsulfonamides de partida per donar o modular unes certes propietats a aquests macrocicles (figura 3) com poden ser la solubilitat en dissolvents orgànics (Ar = 2,4,6-triisopropilfenil) o en dissolvents fluorats (Ar = 3-perfluorooctilfenil), la cristal·linitat per poder realitzar experiments de raigs-X (Ar = 4-metilfenil i altres). Els complexos amb grups ferrocenil, tienil i 4-(pirrol-1-il)fenil poden tenir interès en estudis electroquímics.

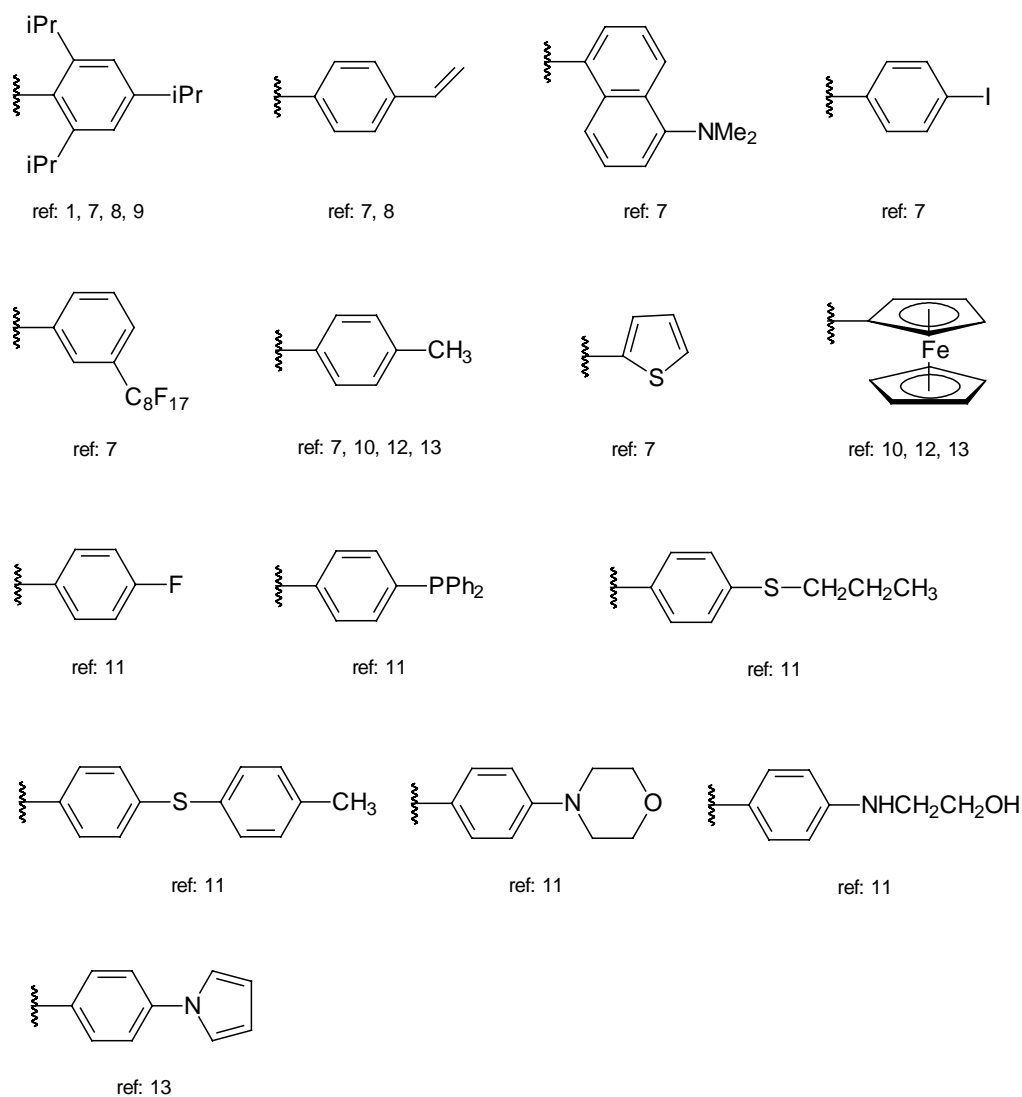


Figura 3. Substituents introduïts en macrocicles tipus 4.^{8,9,10,11,12,13}

S'ha estudiat, també, la capacitat de complexació d'aquests macrocicles triolefínics de 15 membres 4 amb diversos metalls.¹⁴ Els complexos formats amb Pd(0) a partir de tetraquis(trifenilfosfina)pal·ladi(0) o bis(dibenzilidenacetona)pal·ladi(0) són molt estables. Com

⁸ Cortès, J.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 239.

⁹ Estrine, B.; Blanco, B.; Bouquillon, S.; Hémin, F.; Moreno-Mañas, M.; Muzart, J.; Pena, C.; Pleixats, R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7055.

¹⁰ Llobet, A.; Masllorens, E.; Moreno-Mañas, M.; Pla-Quintana, A.; Rodríguez, M.; Roglans, A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1425.

¹¹ Moreno-Mañas, M.; Spengler, J. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 7769.

¹² Masllorens, J.; Moreno-Mañas, M.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1559.

¹³ Llobet, A.; Masllorens, E.; Rodríguez, M.; Roglans, A.; Benet-Buchholz, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, en premsa.

¹⁴ Cerezo, S.; Cortès, J.; Lago, E.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Parella, T.; Pleixats, R.; Torrejón, J.; Vallribera, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1999.

també ho són els complexos de Pt(0), que es sintetitzen a partir de tetraquis(trifenilfosfina)platí(0). Els complexos amb Ag(I), sintetitzats a partir de tetrafluoroborat de plata(I), són moderadament estables. Mitjançant tècniques de ressonància magnètica nuclear es pot comprovar que les tres olefines del macrocicle coordinen al metall, ja que el senyal dels protons olefínics es desplaça a camps més alts un cop s'ha produït la complexació. La complexació amb el metall fa que desaparegui l'eix de simetria C_3 que té el lligand triolefínic lliure. Dels tres sistemes olefínics presents al macrocicle, se n'observen dos magnèticament equivalents amb protons i carbonis magnèticament no equivalents. El tercer sistema olefínic és diferent i té protons i carbonis equivalents per un element de simetria que secciona el doble enllaç. Ha d'haver-hi un procés dinàmic que faci equivalents els dos extrems del tercer enllaç *trans*, donant un pla de simetria promig a la molècula. De tot això es dedueix que el tercer sistema olefínic està coordinant al Pd de forma diferent als altres dos (figura 4).¹

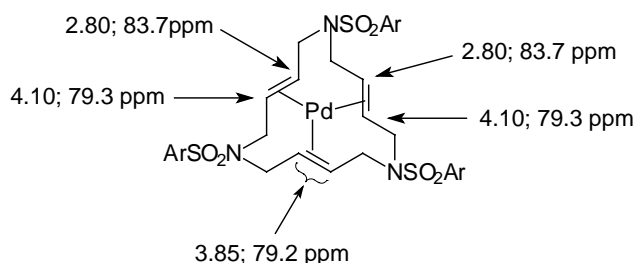


Figura 4. Desplaçaments químics dels protons i carbonis olefínics en ressonància magnètica nuclear de ^1H i ^{13}C , pel complex que conté tres grups aril iguals (Ar= 2,4,6-triisopropilfenil).

Per altra banda, es coneix la geometria d'aquests complexos en fase sòlida a partir de tècniques de difracció de raigs-X. Es comprova que hi ha dues olefines que coordinen diferentment que la tercera, ja que dos dobles enllaços C=C són més llargs que els del lligand macrocíclic lliure i el tercer és més curt que els altres dos i amb una distància d'enllaç més semblant a la del lligand lliure.¹⁴ Estudis més aprofundits per tal d'elucidar l'estructura d'aquests tipus de complexos (amb tres grups aril iguals; dos grups aril iguals i un de diferent; i amb tres grups aril diferents) s'estan duent a terme a partir de tècniques de raigs X, de ressonància magnètica nuclear i mètodes computacionals pel grup de la Dra. Roglans a la Universitat de Girona.

En el grup d'investigació també es van preparar macrocicles nitrogenats triolefínics de quinze membres amb configuració (*E,E,Z*) dels dobles enllaços, **13** (figura 5). Aquests macrocicles **13** mostren un comportament vers la complexació de metalls igual que els

anteriorment citats, és a dir, formen complexos estables amb Pd(0) i Pt(0), i complexos moderadament estables amb Ag(I).¹⁵ Una altra modificació introduïda en aquest tipus de macrocicles és la substitució de les olefines per grups fenil. Així s'han sintetitzat macrocicles contenint un i tres grups fenil,¹⁶ **14** i **15** respectivament (figura 5). Aquest tipus de macrocicles **14** i **15** no coordinen Pd(0) ni donen complexos de Ag(I) a partir de triflat de plata, però presenten una feble coordinació amb Ag(I) en emprar tetrafluoroborat de plata. Tot i això, no ha estat possible l'aïllament d'aquests complexos per realitzar altres estudis. Quan es tracten els tribenzomacrocicles **15** amb Cr(CO)₆, s'obtenen complexos tipus L₃Cr(CO)₃, segons es comprova per experiments d'espectroscopia IR i espectrometria de masses, però la seva elevada insolubilitat no ha permès estudiar-los més profundament.

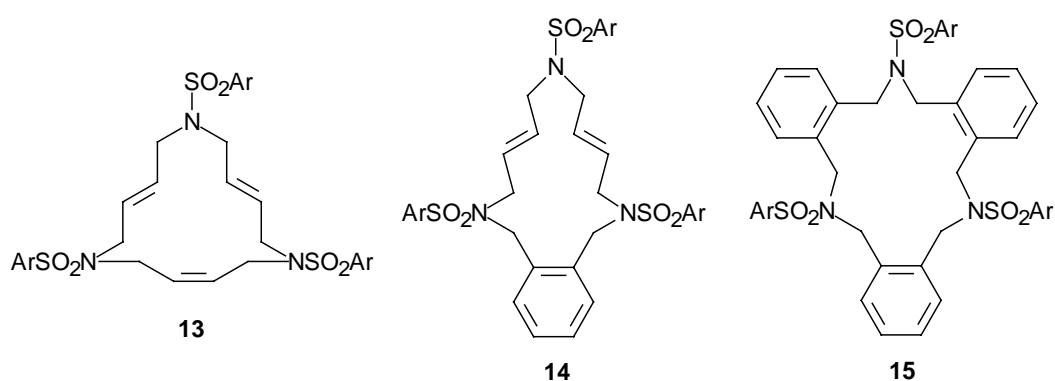


Figura 5. Modificacions sobre l'estructura dels macrocicles tipus 4.

L'espectrometria de masses MALDI-TOF ha estat de gran utilitat en l'elucidació estructural dels diferents macrocicles i dels seus complexos.¹⁷

¹⁵ Cortès, J.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4337.

¹⁶ Sebastián, R.M.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3382.

1.2. Recuperació i reutilització de catalitzadors. Complexos macrocíclics de Pd(0) com a catalitzadors recuperables.

El pal·ladi és un element de transició molt versàtil en el camp de la catàlisi.¹⁸ Però aquest gran potencial no s'ha vist reflectit en les aplicacions industrials, degut, en gran part, a la difícil recuperació de catalitzadors basats en aquest metall.

La recuperació i reutilització de catalitzadors organometàl·lics interessa a un gran nombre de grups de recerca i s'han plantejat diverses estratègies per assolir-ho. En aquest sentit s'ha de diferenciar entre catàlisi heterogènia i homogènia. Així, el catalitzador que inicialment participava en un procés homogeni pot ser modificat per facilitar la seva recuperació i aquest fet pot implicar el canvi a procés heterogeni, si la nova versió del catalitzador no és soluble en el medi de reacció tradicionalment emprat. A la figura 6 apareixen diferents estratègies de modificació de catalitzadors en fase homogènia per tal de facilitar la seva recuperació i reutilització.

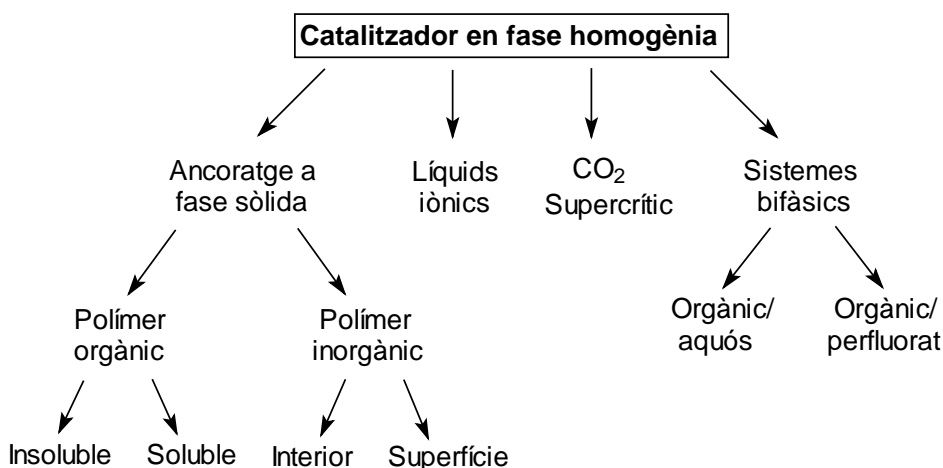


Figura 6. Estratègies per a la recuperació de catalitzadors.

En quant als processos de catàlisi es pot dir que l'heterogeni és el més utilitzat en el món industrial, donat que permet la ràpida i fàcil recuperació del catalitzador, generalment per simple filtració d'aquest del si de la reacció. La catàlisi homogènia no acostuma a presentar aquesta característica, però, en canvi, permet evitar problemes de difusió en el medi de reacció i millora l'accessibilitat dels reactius a totes les unitats de catalitzador introduïdes. Per altra banda, els

¹⁷ Cerezo, S.; Cortès, J.; Galvan, D.; López-Romero, J.M.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Avilés, F.X.; Canals, F.; Roglans, A. *Rapid Commun. in Mass Spectrometry* 1999, 13, 2359.

catalitzadors homogenis són d'estructura coneguda perfectament, mentre que això no succeeix en molts dels heterogenis, degut a que la catàlisi heterogènia és un fenomen de superfície.

L'ancoratge del catalitzador homogeni a un polímer orgànic¹⁹ o inorgànic^{18b,20} ha estat potser la immobilització més utilitzada. Darrerament, però, s'ha fet molts avanços en l'ús de sistemes bifàsics dissolvent orgànic/aigua^{18b,19b,21} i dissolvent orgànic/dissolvent perfluorat.²²

L'ús de catalitzadors de pal·ladi ancorats a polímers orgànics o bé microencapsulats²³ en reaccions de formació d'enllaços C-C té precedents en reaccions d'acoblament creuat de Suzuki,²⁴ Sonogashira,^{24g} i Stille,^{24g} acoblaments creuats basats en reactius de Grignard,²⁵ acoblaments d'acetilens,^{24,26} reaccions de Heck,^{24g,24h,25,27} al·lilació de nucleòfils (reacció de Tsuji-Trost),^{24d,26,27d,27h,28} carbonilacions^{28c} i hidrogenacions.^{28h,29}

¹⁸ Revisions: a) *Palladium Reagents and Catalysis*, John Wiley & Sons, Chichester, 1995. b) *Transition Metals for Organic Synthesis*, Eds.: Beller, M.; Bolm, C.; Wiley-VCH, Weinheim, 1998, vols. 1 i 2.

¹⁹ a) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (capítol 3.1.1.3 *Immobilization*), Eds.: Cornils, B.; Herrmann, W.A.; Wiley-VCH, Weinheim, 1996. b) *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (cap. 7.5.), Eds.: Cornils, B.; Herrmann, W.A.; Wiley-VCH, Weinheim, 1998. c) McNamara, C.; Dixon, M.J.; Bradley, M. *Chem. Rev.* 2002, 102, 3275. d) Headbeater, N.E.; Marco, M.; *Chem. Rev.* 2002, 102, 3217. e) Wentworth, P.Jr.; Janda, K.D. *Chem. Commun.* 1999, 1917. f) Clapham, B.; Reger, T.S.; Janda, K.D. *Tetrahedron* 2001, 57, 4637.

²⁰ a) Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. *Chem. Commun.* 1998, 853. 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) Abbenhuis, H.C.L. *Chem. Eur. J.* 2000, 6, 25. e) Price, P.M.; Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 2000, 101. f) DeVos, D.E.; Dams, M.; Sels, B.F.; Jacobs, P.A. *Chem. Rev.* 2002, 102, 3615.

²¹ a) Herrmann, W.A.; Kohlpaintner, C.W. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 1993, 32, 1524. b) Kathó, A.; Joó, F. *J. Mol. Cat.* 1997, 116, 3. c) Cornils, B.; Herrmann, W.A. *J. Mol. Cat.* 1997, 116, 27.

²² a) Cornils, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2057. b) Horváth, I.T. *Acc. Chem. Res.* 1998, 31, 641.

²³ Kobayashi, S.; Akiyama, R. *Chem. Commun.* 2003, 449.

²⁴ a) Jang, S.-B. *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 1793. b) Fenger, I.; Le Drian, C. *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 4287. c) Zhang, T.Y.; Allen, M.J. *Tetrahedron Lett.* 1999, 40, 5813. d) Akiyama, R.; Kobayashi, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2001, 40, 3469. e) Cammidge, A.N.; Baines, N.J.; Bellingham, R.K. *Chem. Commun.* 2001, 2588. f) Mori, K.; Yamaguchi, K.; Hara, T.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 11572. g) Choudary, B.M.; Madhi, S.; Chowdari, N.S.; Kantam, M.L.; Sreedhar, B. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 14127. h) Yamada, Y.M.A.; Takeda, K.; Takahashi, H.; Ikegami, S. *Org Lett.* 2002, 4, 3371. i) Colacot, T.J.; Gore, E.S.; Kuber, A. *Organometallics* 2002, 21, 3301. j) Atrash, B.; Reader, J.; Bradley, M. *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 4779.

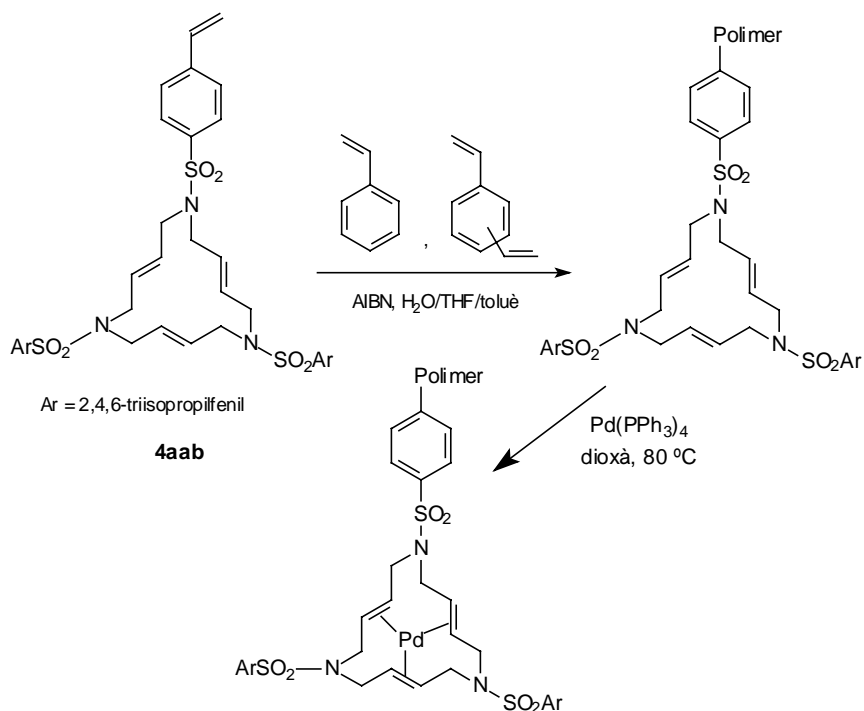
²⁵ Teresawa, M.; Kaneda, K.; Imanaka, T.; Teranishi, S. *J. Organomet. Chem.* 1978, 162, 403.

²⁶ Bergbreiter, D.E.; Liu, Y.-S. *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 7843.

²⁷ a) Anderson, C.-M.; Karabelas, K.; Hallberg, A. *J. Org. Chem.* 1985, 50, 3891. b) Zhuangyu, Z.; Yi, P.; Hongwen, H.; Tsi-yu, K. *Synth. Commun.* 1990, 20, 3563. c) Zhuangyu, Z.; Yi, P.; Hongwen, H.; Tsi-yu, K. *Synthesis* 1991, 539. d) Bergbreiter, D.E.; Chen, B.; Weatherford, D. *J. Mol. Cat.* 1992, 74, 409. e) Wang, P.W.; Fox, M.A. *J. Org. Chem.* 1994, 59, 5358. f) Zhuangngyu, Z.; Yi, P.; Hongwen, H. *Synth. Commun.* 1995, 25, 595. g) Jang, S.-B. *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 4421. h) Bergbreiter, D.E.; Kipperberger, A.M.; Tao, G. *Chem Commun.* 2002, 2158. i) Dell'Anna, M.M.; Mastroilli, P.; Muscio, F.; Nobile, C.F.; Suranna, G.P. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002, 1094. j) Chandrasekhar, V.; Athimoolam, A. *Org. Lett.* 2002, 4, 2113. k) Uozumi, Y.; Kimura, T. *Synlett* 2002, 12, 2045. l) Yamada, Y.M.A.; Takeda, K.; Takashi, H.; Ikegami, S. *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 2379. m) Lin, K.; Song, M.; Cai, D.; Hao, X.; Wu, Y. *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 3955.

²⁸ a) Trost, B.M.; Keinan, E. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 7779. b) Trost, B.M.; Warner, R.W. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 6112. c) Bergbreiter, D.E.; Chen, B.; Lynch, T.J. *J. Org. Chem.* 1983, 48, 4179. d) Trost, B.M.; Warner, R.W. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 5940. e) Deardoff, D.R.; Linde, R.G.; Martin,

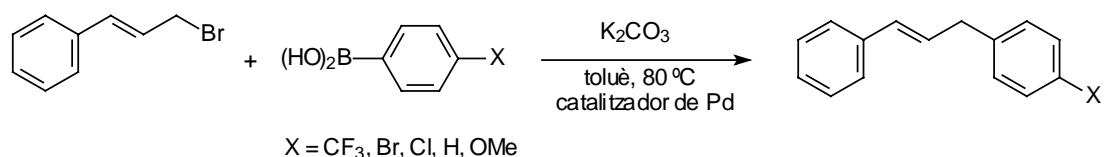
Atès que en el grup de recerca s'havia trobat que el complex macrocíclic **5aaa** tenia activitat catalítica, es va preparar una modificació del catalitzador que suposava ancorar el macrocicle a un polímer orgànic de poliestirè entrecreuat. Es va sintetitzar un macrocicle nitrogenat triolefínic **4aab** on un dels grups aril era 4-vinilfenil.⁸ Es va realitzar la copolimerització radicalària en presència d'AIBN del macrocicle **4aab** amb estirè i divinilbenzè en relació molar de 10:70:20. El polímer obtingut es va carregar amb Pd(0) per tractament amb Pd(PPh₃)₄ en dioxà a 80 °C (esquema 3). Amb aquest catalitzador polimèric sintetitzat en el grup de recerca, es van realitzar reaccions d'acoblament de Suzuki Csp³-Csp². Es va veure que el rendiment d'aquestes reaccions utilitzant el catalitzador ancorat a polímer era del mateix ordre que quan s'emprava un catalitzador en fase homogènia. També es va comprovar la fàcil recuperació i reutilització del catalitzador polimèric, ja que simplement es filtrava de la mescla de reacció i s'utilitzava fins a cinc vegades sense disminució de l'activitat catalítica (esquema 4).⁸



Esquema 3. Obtenció de complex macrocíclic triolefínic nitrogenat de Pd(0) ancorat a polímer orgànic.

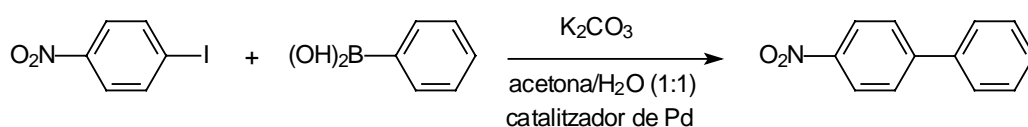
A.M.; Shulman, M.J. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2759. f) Bergbreiter, D.E.; Liu, Y.-S.; Osburn, P.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4250. g) Uozumi, Y.; Shibatomi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2919. h) Akiyama, R.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3412.

²⁹ Bremeyer, N.; Ley, S.V.; Ramarao, C.; Shirley, I.M.; Smith, S.C. *Synlett* **2002**, *11*, 1843.



Esquema 4. Acoblament de Suzuki Csp^3 - Csp^2 emprant el catalitzador macrocíclic polimèric de Pd.

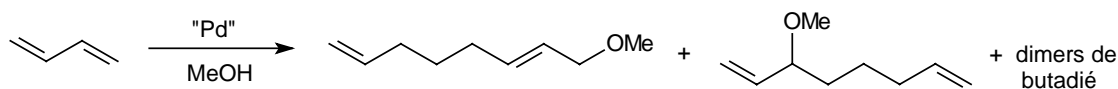
Aquest catalitzador macrocíclic polimèric també es va utilitzar en reaccions d'acoblament de Suzuki Csp^2 - Csp^2 (esquema 5). Els resultats van ser molt bons, ja que els rendiments eren comparables als de la versió soluble del catalitzador macrocíclic.



Esquema 5. Acoblament de Suzuki Csp^2 - Csp^2 emprant el catalitzador macrocíclic polimèric de Pd.

Més recentment, en el grup d'investigació s'han assajat catalitzadors macrocíclics triolefínics de Pd(0) de tipus 5 en diverses reaccions.

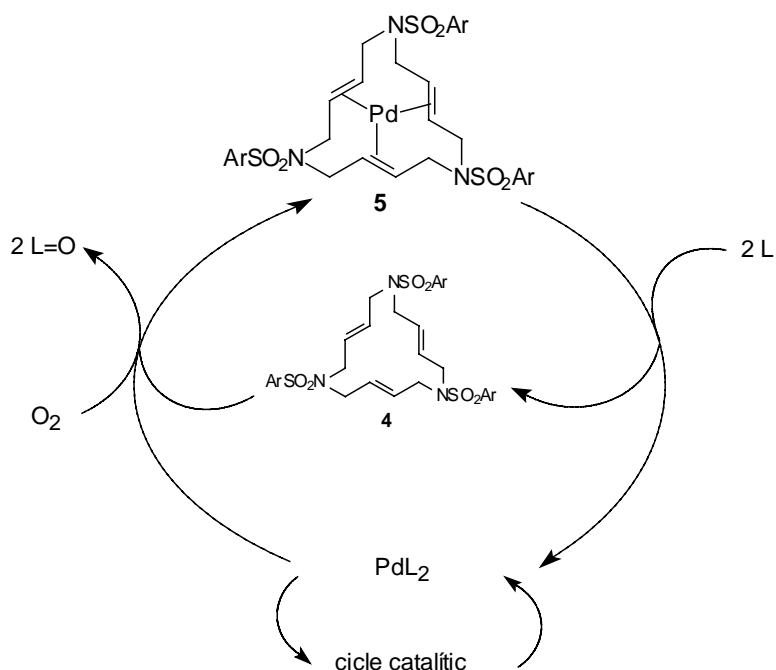
Així, en col·laboració amb el grup dels Profs. Muzart i Héin de la Universitat de Reims (França), es va fer un estudi de l'activitat i reciclatge del complex **5aaa** en reaccions de telomerització de butadiè usant metanol com a nucleòfil (esquema 6).^{9,30}



Esquema 6. Telomerització de butadiè usant metanol com a nucleòfil.

Es va comprovar que el complex **5aaa** no tenia activitat catalítica si no s'afegia trifenilfosfina a la mescla de reacció, cosa que fa pensar que la veritable espècie catalítica és una espècie de Pd(0) coordinada per fosfines, i que el macrocicle **4aaa** actua com a recuperador

del Pd(0) un cop la reacció ja ha acabat, evitant així que el pal·ladi precipiti en el medi de reacció. Es pot reciclar el catalitzador fins a 5 vegades si s'afegeix fosfina de nou cada vegada. Per intentar entendre la interacció que existeix entre els complexos tipus 5 i les fosfines es van fer estudis mecanístics per ressonància magnètica nuclear i espectrometria de masses d'*electrospray* (ESI-MS).³⁰ En aquest estudi es va veure que en dissolució es forma una espècie de Pd(0) de 14 electrons que conté dues fosfines monodentades o bé a una fosfina bidentada, alliberant així el macrocicle tipus 4, i que un cop acabada la reacció es torna a recuperar el complex tipus 5 que s'havia introduït inicialment, i aquest es pot tornar a reutilitzar (esquema 7).

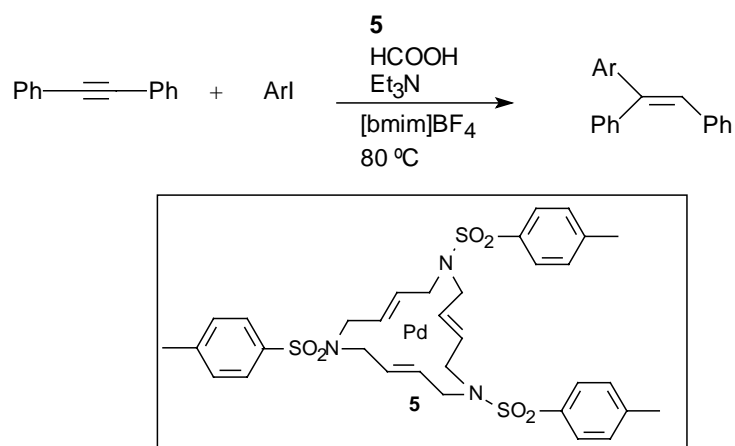


Esquema 7. Comportament mecanístic dels complexos 5 en presència de fosfines.

En col·laboració amb el grup del Prof. Cacchi de la Universitat degli Studi "La Sapienza" (Itàlia) es van utilitzar complexos de Pd(0) del tipus 5 en reaccions d'hydroarilació d'alquins en el si de líquids iònics (esquema 8).³¹ Aquesta reacció va donar uns rendiments equiparables en tetrafluoroborat d'1-butil-3-metilimidazole als obtinguts amb el mateix sistema catalític en DMF. A més a més, la dissolució catalítica iònica es va poder reciclar i reutilitzar en posteriors repeticions. Aquest procés s'ha aplicat a la preparació de 3-arylquinolines a través d'un procés dominat d'arilació i ciclació.

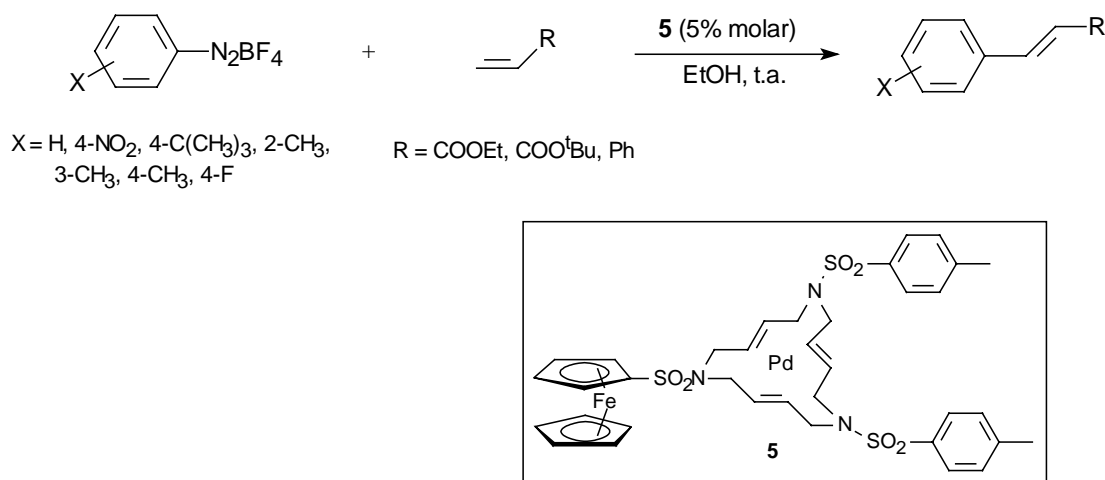
³⁰ Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Spengler, J.; Chevrin, C.; Estrine, B.; Bouquillon, S.; Hélin, F.; Muzart, J.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 274.

³¹ Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Goggiamani, A.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5537.



Esquema 8. Arilacions d'alquins en líquids iònics.

També s'ha utilitzat complexos tipus 5 en reaccions de Heck entre diferents sals de diazoni i olefines (esquema 9).³² Aquestes reaccions es van fer en condicions aeròbiques, a temperatura ambient i van donar els productes d'acoblament amb uns rendiments excel·lents; a més, es va poder recuperar el macrocicle introduït per cromatografia en columna.



Esquema 9. Reaccions de Heck entre sals de diazoni i olefines.

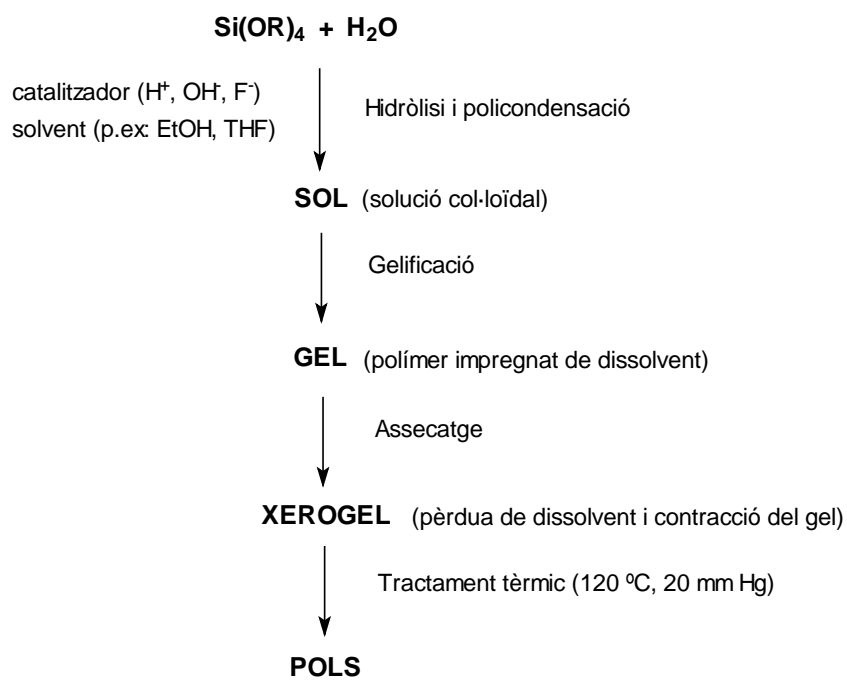
Tots els estudis al voltant dels macrocicles 4 i complexos 5 han estat recollits en un article de revisió.³³

³² Masllorens, J.; Moreno-Mañas, M.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A. *Org. Lett.* **2003**, *9*, 1559.

³³ Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Roglans, A.; Sebastià, R.M.; Vallribera, A. *Arkivoc* **2004** (part IV), 109 (<http://www.arkat-usa.org>).

1.3. Procés sol-gel. Materials híbrids orgànic-inorgànics.

El 1850 Ebelmen va obtenir un sòlid inorgànic siliat tridimensional insoluble a partir d'un compost orgànic soluble (tetrametoxisilà). Aquesta va ser la primera vegada que es va obtenir un xerogel pel procés sol-gel. Els avantatges d'aquest mètode d'obtenció de gels de sílice són que es poden obtenir materials purs, que el material obtingut és homogeni i que la reacció es fa a temperatura ambient. No obstant, l'inconvenient d'aquest procediment és que el material té una porositat no controlada. Amb aquest mètode es parteix, generalment, d'un compost tetraetoxisilà (TEOS) o tetrametoxisilà, que es fa reaccionar amb aigua en presència d'un catalitzador àcid, bàsic o nucleòfil (F^-) en el si de dissolvent (etanol, THF, ...). D'aquesta forma s'obté una dissolució col·loïdal que s'anomena *sol*. El sol es deixa evolucionar per tal de que es pugui donar la reticulació i obtenir, d'aquesta manera, el *gel*, que és el polímer impregnat de dissolvent. El gel s'asseca i s'obté el *xerogel*. Després d'un tractament tèrmic es pot obtenir el material en forma de pols (esquema 10).³⁴



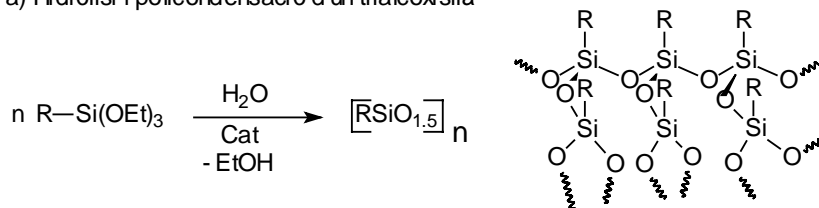
Esquema 10. Procés sol-gel.

³⁴ Corriu, R.J.P.; Leclercq, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1420.

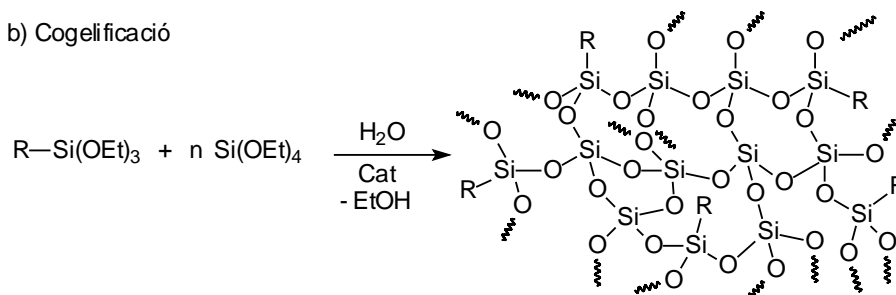
Amb aquest procediment es poden obtenir materials híbrids orgànic-inorgànics (esquema 11).³⁵ Quan el compost de partida és únicament un trialcoxisilà amb un radical R orgànic, per *hidròlisi i policondensació* obtindrem un sòlid en el qual tindrem un radical orgànic unit a cada àtom de silici. També es poden obtenir materials híbrids pel mètode de *cogelificació*, que és, com l'anterior, un mètode d'hidròlisi i policondensació, però en aquest cas es parteix d'una mescla de trialcoxisilà amb un radical orgànic i tetraalcoxisilà. Els materials que s'obtenen són diferents, ja que en el primer cas el grup R està incorporat a la matriu sililada, i en el mètode de cogelificació s'obté una dispersió dels grups R dins la matriu sililada. El fet de que la velocitat d'hidròlisi dels organotrialcoxisilans i els tetraalcoxisilans no sigui igual i que hi puguin haver interaccions entre els grups R fa que la homogeneïtat del sòlid obtingut per cogelificació no sigui massa bona.

Un altre mètode d'incorporar grups R orgànics dins d'una matriu sililada és emprant com a reactiu de partida un compost orgànic que incorpori 2, 3 o 4 grups trialcoxisilil.³⁶ Per hidròlisi i policondensació s'obtenen gels de sílice amb grups orgànics incorporats en el seu interior.

a) Hidròlisi i policondensació d'un trialcoxisilà



b) Cogelificació



Esquema 11. Obtenció de materials híbrids orgànic-inorgànics.

Un cop s'han obtingut els xerogels s'han de caracteritzar químicament i física. La microscòpia electrònica d'escombrat (SEM)³⁷ permet conèixer la morfologia de la superfície del sòlid obtingut (la grandària i la distribució de les partícules que formen el xerogel). L'adsorció-

³⁵ Lindner, E.; Schneller, T.; Auer, F.; Mayer, H.A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2154.

³⁶ a) Corriu, R.J.P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1376. b) Corriu, R.J.P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1109. c) Shea, K.J.; Loy, D.A. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 707.

³⁷ *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York, 1981.

desorció de nitrogen emprant el mètode BET (Brunauer-Emmett-Teller)³⁸ permet calcular la superfície específica del sòlid, el volum dels porus, el diàmetre promig del porus i la seva distribució. Segons la mida dels porus els xerogels es poden classificar en materials microporosos (<20 Å), mesoporosos (20-500 Å) i macroporosos (>500 Å). La ressonància magnètica nuclear en estat sòlid de ²⁹Si permet conèixer el grau de condensació del gel ja que permet determinar la quantitat relativa de Si enllaçat a grups orgànics i grups Si-O-Si o Si-OH.³⁵ Aquestes són les tècniques més utilitzades, però n'hi ha d'altres, a part de l'anàlisi elemental, com l'espectroscòpia d'absorció atòmica, l'espectroscòpia IR, la termogravimetria, ...³⁹

³⁸ Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

³⁹ Reviews: a) Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559. b) Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.

1.4. Gels de sílice mesoporosos i estructurats. Materials híbrids orgànic-inorgànics mesoporosos i estructurats.

El 1992 la Mobil Corporation va desenvolupar una família de silicats i d'aluminosilicats, anomenats **M41S**, que es preparaven emprant tensioactius catiónics com a motlles al voltant dels quals tenia lloc el procés sol-gel (figura 7).^{40,41} El mecanisme de formació d'aquests materials proposat involucra interaccions electrostàtiques entre el tensioactiu catiónic d'alquilamoni (S^+) i l'aníó format a partir d'un precursor inorgànic en medi bàsic (I^-). Quan s'eliminava el tensioactiu per calcinació s'obtenia un material amb una elevada superfície específica (700 m²/g) i una distribució regular de porus i amb un diàmetre de 15 a 100 Å. L'ús d'aquests motlles permet obtenir materials amb una estructura controlada i ordenada.⁴² La mida dels porus i la seva distribució es poden controlar modificant la llargada de la cadena hidrocarbonada i la concentració del tensioactiu. Aquesta família de materials inclou, entre altres, **MCM-50** (laminar), **MCM-48** (cúbic) i **MCM-41** (hexagonal).^{40,41,43} L'elevada superfície específica i l'estructura mesoporosa d'aquests materials permet un accés més fàcil dels reactius als llocs actius.

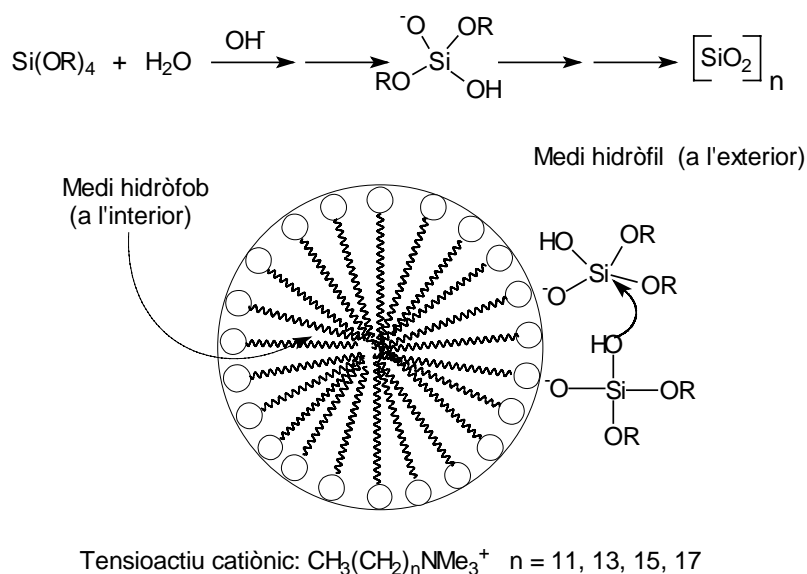


Figura 7. Procés sol-gel emprant tensioactiu catiónic com a motlle.

⁴⁰ 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.

⁴¹ Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S. *Nature* **1992**, *359*, 710.

⁴² Ying, J.Y.; Mehnert, C.P.; Wong, M.S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 56.

⁴³ Monnier, A.; Schuth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R.S.; Stucky, G.D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B.F. *Science* **1993**, *216*, 1299.

Els tensioactius són compostos orgànics que presenten un cap polar hidròfil i una cua hidròfoba. En medi aquós els tensioactius s'organitzen en micel·les esfèriques, de manera que la part polar de la molècula queda a l'exterior en contacte amb el medi aquós. Les micel·les esfèriques poden interaccionar entre elles donant així micel·les tubulars, i aquestes a la vegada es poden empaquetar de forma bidimensional. Les reaccions d'hidròlisi i policondensació es realitzen en presència de catalitzadors, que poden ser àcids, bàsics o nucleòfils. Quan la reacció es fa en medi bàsic amb tensioactius catiónics ($R\text{---}NMe_3^+X^-$) les interaccions amb el substrat de la reacció són electrostàtiques (S^+I^-), així s'obtenen els materials tipus **MCM**. Si el medi és àcid, les interaccions electrostàtiques s'estableixen a través del contraió X^- ($S^+X^-I^+$). Quan el medi de la reacció és àcid i s'empren tensioactius aniónics com sulfonats o fosfats ($R\text{---}SO_3^-M^+$) també existeixen interaccions electrostàtiques amb el substrat (S^-I^+). Si el medi és bàsic les interaccions electrostàtiques es donen via un contraió M^+ (Na^+ o K^+) que actua de pont entre les dues espècies anióniques ($S^-M^+I^-$).⁴⁴ En un medi neutre es poden usar diferents tipus de tensioactius: amines primàries ($R\text{---}NH_2$), donant els materials anomenats **HMS**;⁴⁵ i òxids d'alquilpolietilè, donant els materials anomenats **MSU**.⁴⁶ Amb aquests tensioactius neutres hi ha interaccions per enllaç d'hidrogen amb el substrat (S^0I^0). Existeix un altre tipus de material anomenat **SBA-15**. En aquest cas el tensioactiu és un polímer tribloc P123 ($OE_{20}\text{---}OP_{70}\text{---}OE_{20}$) i aquest gel de sílice està organitzat hexagonalment i té una distribució del diàmetre de porus estreta.⁴⁷ L'existència d'aquests diferents tipus d'interaccions permet que la polimerització es produeixi al voltant de les micel·les formades pels tensioactius, i, un cop eliminat aquest, queda una estructura porosa ordenada. Es pot controlar la mida dels porus i la seva distribució modificant la llargada de la cadena hidrocarbonada del tensioactiu i la concentració de tensioactiu en el medi de reacció.

A part de totes les anàlisis químiques que s'han de fer per caracteritzar els compostos, aquests sòlids que es volen utilitzar com a catalitzadors heterogenis s'han de caracteritzar físicament. Per una banda s'ha de conèixer la superfície específica del material, cosa que es troba mitjançant corbes d'adsorció-desorció de nitrogen (mètode BET), i, per una altra banda, s'ha de saber la morfologia de la superfície del sòlid, cosa que es fa mitjançant microscòpia

⁴⁴ a) Huo, Q.; Margolese, D.I.; Ciesla, U.; Demuth, D.G.; Feng, P.; Gier, T.G.; Sieger, P.; Forouzi, A.; Chmelka, B.F.; Schüth, F.; Stucky, G.D. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176. b) Huo, Q.; Margolese, D.I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T.G.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P.M.; Schüth, F.; Stucky, G.D. *Nature* **1994**, *368*, 317.

⁴⁵ a) Tanev, P.T.; Pinnavaia, T.J. *Science* **1995**, *267*, 865. b) Zhang, W.; Pauly, T.R.; Pinnavaia, T.J. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2491.

⁴⁶ a) Prouzet, E.; Pinnavaia, T.J. *Angew. Chem.* **1997**, *36*, 516. b) Boissière, C.; Larbot, A.; Van der Lee, A.; Kooyman, P.J.; Prouzet, E. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2902.

⁴⁷ a) Zhao, D.; Yang, P.; Melosh, N.; Fen, J.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1380. b) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024. c) Zhao, D.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. *Science* **1998**, *179*, 548. d) Schmidt-Winkel, P.; Yang, P.; Margolese, D.I.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 303.

electrònica d'escombrat (SEM). A més, s'ha de saber, si el sòlid és ordenat, quin ordenament presenta, això es determina mitjançant difracció de raigs X en pols (powder-XRD).

L'adsorció-desorció de gasos és una tècnica molt poderosa per determinar l'estructura física dels materials. El nitrogen és l'adsorbat més àmpliament usat. El nitrogen és adsorbit a 77 K entre unes pressions relatives (p/p_0) de 0 a 1. Per a materials mesoporosos a pressions relatives baixes es forma una monocapa de nitrogen a la superfície (zona lineal), i emprant el mètode BET es pot determinar la superfície específica del gel de sílice.⁴⁸ A pressions de nitrogen més altes la condensació capil·lar es dona en els porus petits ($p/p_0 > 0.4$) (zona de la corba d'histeresi). A pressions relatives més altes hi pot haver una adsorció del nitrogen en multicapa (zona lineal). La forma de la corba donarà informació de la mida dels porus del material (figura 8).⁴⁸ Pels materials mesoporosos la corba d'histeresi dona informació sobre el diàmetre del porus (p/p_0 del punt d'histeresi), de la distribució dels diàmetres dels porus ("pendent" de la zona d'histeresi) i del volum dels porus (àrea formada per la corba d'adsorció i desorció) (figura 9, exemple de gràfica d'adsorció-desorció, correspon a un gel de sílice SBA-15).

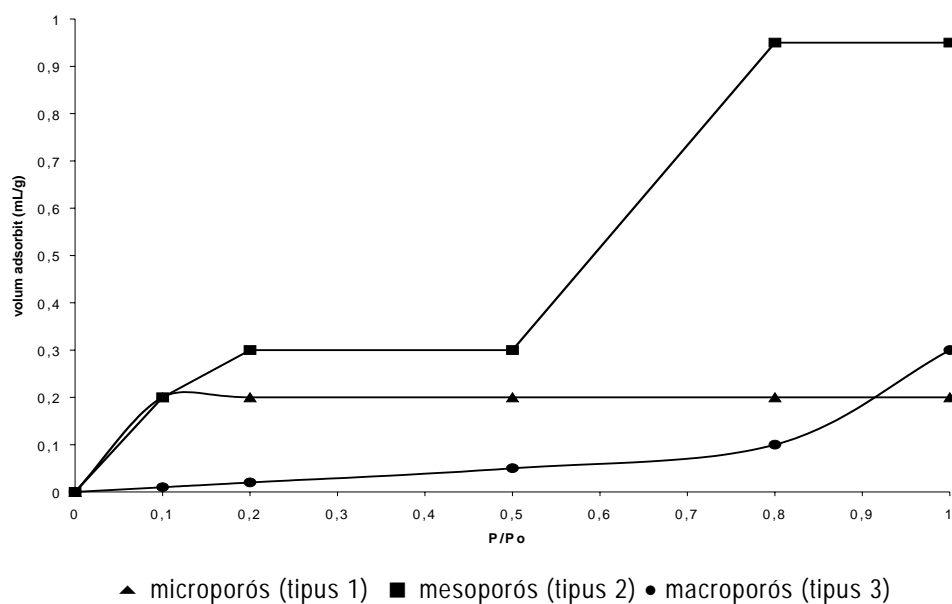


Figura 8. Isotermes d'adsorció de nitrogen per materials microporosos, mesoporosos i macroporosos.

⁴⁸ Price, P.M.; Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. *J.Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 101.

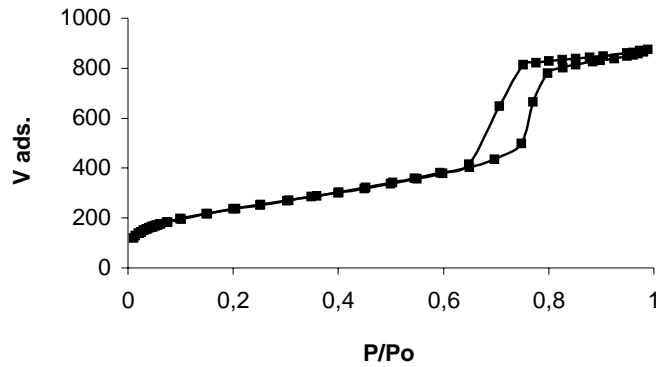


Figura 9. Gràfica d'adsorció-desorció de nitrogen per SBA-15.

És important conèixer la mida de les partícules que formen aquests sòlids, ja que això pot alterar molt l'activitat del material resultant. La microscòpia d'electrons d'escombrat (SEM, *scanning electron microscopy*) és la tècnica que s'utilitza a fi de conèixer la mida i la forma de les partícules individuals de la superfície del sòlid.³⁷ Amb aquesta tècnica la superfície del sòlid és escombrada amb un feix d'electrons. Aquests electrons poden xocar de forma elàstica amb la mostra, això fa que l'electró només canviï de direcció, però la seva energia cinètica continua sent la mateixa. Aquests tipus de xocs donen lloc a electrons retrodispersats. Quan els electrons xoquen de forma inelàstica amb el sòlid hi ha una interacció amb els electrons dels àtoms de la superfície i es poden generar electrons secundaris o bé raigs X. Quan els electrons irradiats per l'aparell interaccionen amb la banda de conducció del sòlid, algun dels electrons d'aquesta banda és expulsat, i aquests electrons expulsats s'anomenen electrons secundaris. Quan els electrons irradiats interaccionen amb els electrons interns dels àtoms es generen els raigs X. Els electrons secundaris emesos per la mostra són els que es recullen en un detector i es forma una imatge de la superfície de la mostra sobre una pantalla de raigs catòdics (figura 10).

Per saber si el sòlid és ordenat o no s'empra la tècnica de difracció de raigs X de pols (powder-XRD). Un sòlid d'aquestes característiques que és organitzat presenta un difractograma amb uns pics a uns certs angles 2θ (figura 10) i a partir d'aquests senyals es pot saber quins plans de simetria formen el sòlid i el grup espacial del sòlid.

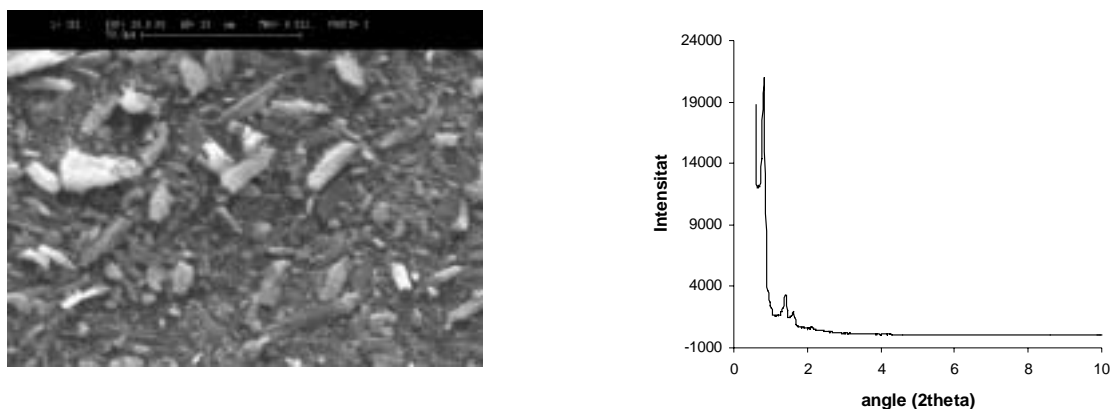
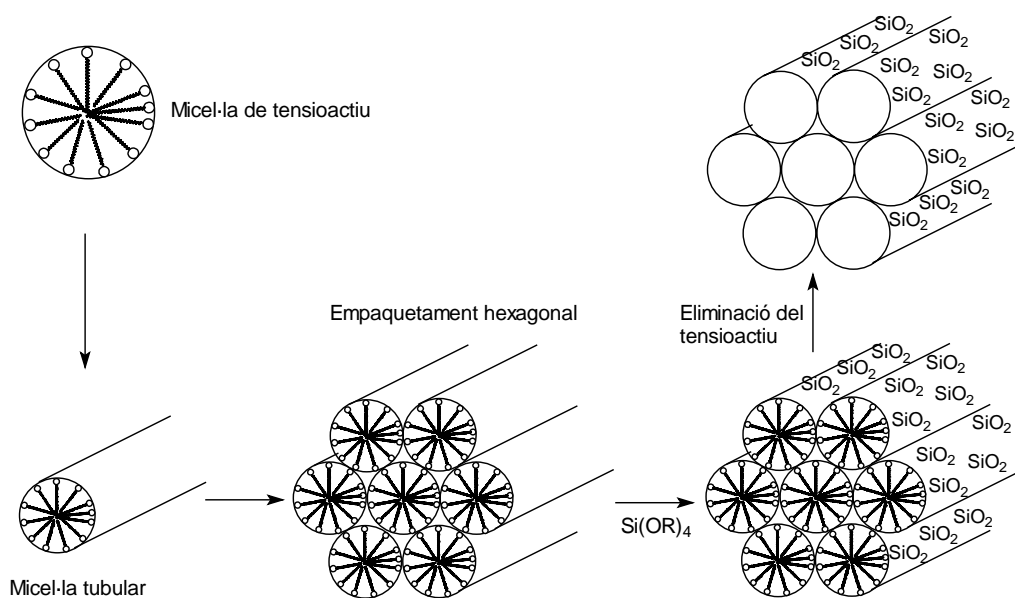


Figura 10. Imatge SEM i difracció de raigs X en pols corresponent al gel de sílice SBA-15.

Dos dels tipus de gel de sílice mesoporosos i ordenats més estudiats són MCM-41 i SBA-15. Aquests dos gels de sílice presenten un ordenament hexagonal, que es pot explicar a partir de la distribució en dissolució del tensioactiu. Els tensioactius en el medi en el que es troben s'agreguen en forma de micel·la tubular, i aquestes micel·les tubulars, a la vegada, s'agreguen en estructura bidimensional hexagonal (esquema 12). La polimerització es dona a la part hidròfila de les micel·les, de manera que, un cop ja s'ha eliminat el tensioactiu, s'obté un gel de sílice en el qual els porus tenen una distribució hexagonal.



Esquema 12. Mecanisme de formació dels gels de sílice mesoporosos ordenats hexagonalment.

El gel de sílice MCM-41 es sintetitza a partir de silicats emprant tensioactius catiónics (sals d'amoni) en medi bàsic.⁴⁹ L'eliminació dels tensioactius és per calcinació en un corrent d'aire i nitrogen. Les característiques d'aquests materials depenen de la natura del tensioactiu, de la mida de la cadena hidrocarbonada del tensioactiu, de la concentració de les espècies en aigua, de la relació molar entre tensioactiu i silici, i de les condicions de la reacció (temperatura i temps). La difracció de raigs X de pols (powder-XRD) dona un difractograma en el que apareixen uns pics a uns angles determinats, a partir dels angles es pot determinar el grup puntual al qual pertany el sòlid, que en el cas de MCM-41 corresponen a una estructura hexagonal. Per microscòpia electrònica de transmissió (TEM) es veu que els canals mesoporosos d'aquest sòlid s'empaqueten amb una estructura hexagonal, corroborant així l'estructura trobada per powder-XRD. Realitzant un experiment d'adsorció-desorció de nitrogen s'obté una corba tipus 2 (figura 8) cosa que fa evident l'estructura mesoporosa del material. A partir d'aquesta corba es poden determinar diferents paràmetres del material sintetitzat. A partir del pendent de la part lineal que correspon a l'adsorció en monocapa es pot calcular la superfície del material, que en el cas dels gels de sílice MCM-41 pot oscil·lar entre 700 i 1000 m²/g. A partir del punt d'inflexió de la corba es coneix el diàmetre dels porus, que per aquest material MCM-41 varia entre 15 i 100 Å. Segons el pendent de la corba en la zona de condensació capil·lar es pot saber la distribució de les mides de porus, és a dir, es coneix si en el material la majoria de porus tenen una mida semblant, o bé, si hi ha porus amb grandàries dispars. Per diferència entre el paràmetre de cel·la calculat per TEM (que és la suma del diàmetre de porus i del gruix de la paret) i el diàmetre de porus trobat a partir de la corba d'adsorció-desorció, es pot determinar el gruix de les parets, paràmetre important, ja que determina l'estabilitat tèrmica i hidrotermal del material. Per aquests materials el gruix és de 10-15 Å. Per microscòpia electrònica d'escombrat (SEM) es veuen uns agregats allargats que indiquen que el sòlid té una estructura ordenada.

Per altra banda, els gels de sílice SBA-15 es sintetitzen en medi àcid fort a partir de TEOS i emprant com a tensioactiu un polímer tribloc format a partir d'òxid d'etilè i òxid de propilè, concretament s'usa el polímer P123 que es pot descriure com OE₂₀OP₇₀OE₂₀.^{47b,47c} En aquest medi àcid fort les etapes de formació de les micelles de tensioactiu i la d'hidròlisi ocorren al mateix temps ja que els ions oxoni actuen de microemulsionadors i de catalitzadors de la hidròlisi. Hi ha interaccions electrostàtiques entre el tensioactiu protonat i el precursor de silici protonat a través de l'anió halur (S⁰H⁺)(X⁻). Els polímers utilitzats com a tensioactius s'eliminen per calcinació, o per rentats amb etanol. Les característiques d'aquest sòlid també depenen de tots els paràmetres de síntesi comentats pel cas de MCM-41. Emprant els mètodes descrits anteriorment es determinen els diferents paràmetres d'aquests materials. SBA-15 presenta una estructura ordenada hexagonal dels mesoporus (figura 10). La superfície és de 700-1000 m²/g; el

⁴⁹ Cheng, C.-F.; Park, D.H.; Klinowski, J. J. *Chem. Soc. Faraday Trans* **1997**, *93*, 193.

diàmetre dels porus pot ser de 30-300 Å; el gruix de les parets és de 30-60 Å. Les diferències d'aquests materials amb MCM-41 són que SBA-15 presenta un diàmetre de porus més gran, cosa que afavoreix la difusió de les molècules pel seu interior; i SBA-15 té unes parets de porus més gruixudes, cosa que fa que augmenti l'estabilitat tèrmica i hidrotermal. Més recentment s'ha introduït una variació a aquest procés de manera que es produeix en dues etapes.⁵⁰ Primer es mescla el tensioactiu P123 i la font de silici en un medi àcid més suau (pH=2-4), així es forma la microemulsió de polímer amb la font de silici. A continuació s'afegeix anió fluorur, que és el catalitzador de la hidròlisi i condensació.^{46b,51} Amb aquesta segona opció es poden utilitzar altres precursors de silici més barats que els alcoxisilans que s'usaven usualment. Les característiques estructurals dels gels de sílice que s'obtenen per aquest mètode són les mateixes que quan es sintetitzen en medi àcid fort i sense anió fluorur.

Els avantatges que té un material mesoporós amb una estructura controlada fa que s'hagin desenvolupat diversos mètodes per aconseguir materials híbrids orgànic-inorgànics mesoporosos amb estructura ordenada.

El primer mètode consisteix en la funcionalització per *ancoratge* de compostos orgànics al sòlid mesoporós. Aquesta funcionalització consisteix en una transesterificació de grups alcoxisilil dels compostos orgànics amb els grups Si-OH que hi ha a la superfície o a les cavitats del sòlid mesoporós (esquema 13).^{48,52}

El segon mètode consisteix en la *síntesi directa* del material híbrid orgànic-inorgànic mesoporós.^{48,52a,53} En el procés sol-gel, a part de trialcoxisilans, aigua, catalitzador i tensioactiu, s'introdueix en el medi de reacció molècules orgàniques funcionalitzades amb grups trialcoxisilil. Durant la policondensació les molècules orgàniques s'orienten de forma que la part hidròfoba es troba a l'interior de la micel·la i el cap sililat està a la superfície, que és on es produeix la polimerització. En aquest cas l'eliminació del tensioactiu no es pot realitzar per calcinació, sinó que s'ha d'eliminar en condicions suaus (a base de rentats amb dissolvents adequats). Aquest mètode permet obtenir materials mesoporosos en els que la part orgànica es troba dins les cavitats (esquema 13).^{48,52a,54}

⁵⁰ Schmidt-Winkel, P.; Yang, P.; Margolese, D.I.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 303.

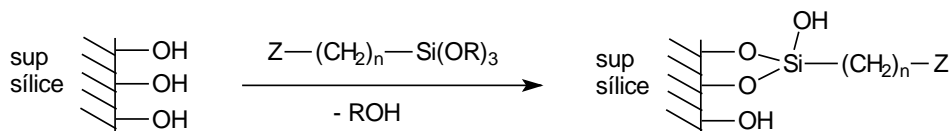
⁵¹ Boissière, C.; van der Lee, A.; El Masouri, A.; Larbot, A.; Prouzet, E. *Chem. Commun.* **1999**, 2047.

⁵² a) Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. *Chem Commun.* **1998**, 853. b) Stein, A.; Melde, B.J.; Schroden, R.C. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1403.

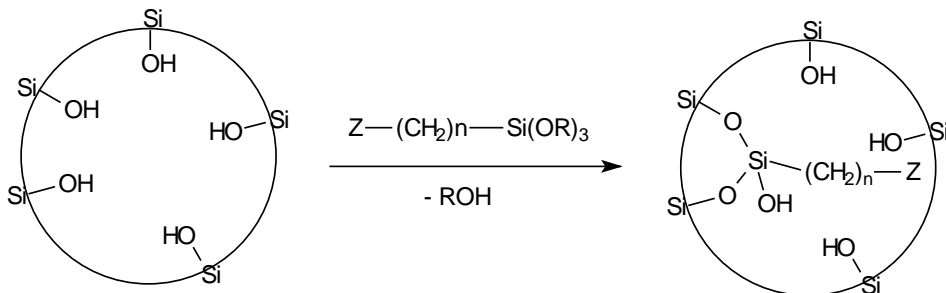
⁵³ a) Corriu, R.J.P.; Hoarau, C.; Mehdi, A.; Reyé, C. *Chem. Commun.* **2000**, 71. b) Corriu, R.J.P.; Datas, L.; Guari, Y.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Thieuleux, C. *Chem. Commun.* **2001**, 763.

⁵⁴ a) Corriu, R.J.P.; Embert, F.; Guari, Y.; Mehdi, A.; Reyé, C. *Chem. Commun.* **2001**, 1116. b) Wight, A.P.; Davis, M.E. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589.

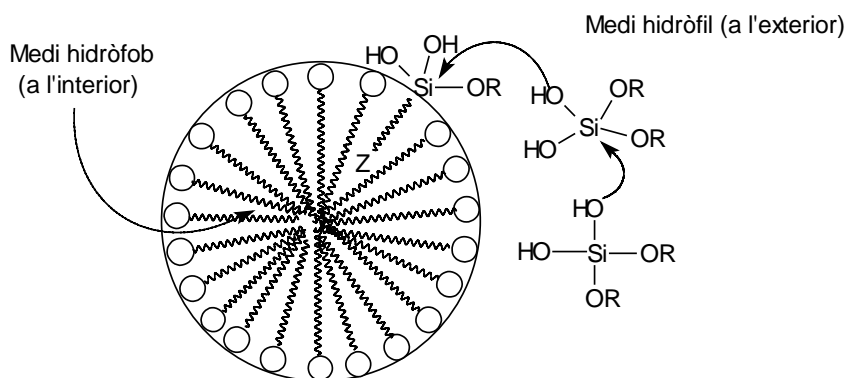
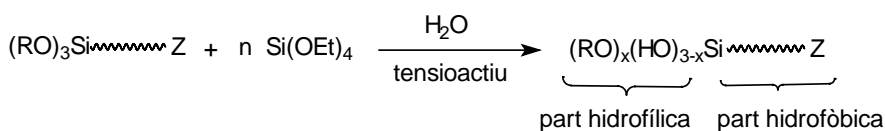
a) Funcionalització per ancoratge



Z = NH₂, NMe₂, PR₂, O=PR₂, SH, CN, ...
n = 2,3, ...



b) Síntesi directa



Esquema 13. Obtenció de materials híbrids orgànic-inorgànics mesoporosos i ordenats.

Quan s'obtenen aquests materials híbrids orgànic-inorgànics és important, a més de determinar les característiques físiques, conèixer la quantitat de matèria orgànica que contenen.^{39a,39b} Aquesta proporció es pot determinar per anàlisi elemental i per anàlisi termogravimètric. L'anàlisi termogravimètric (TG) és un mètode d'enregistrament de la pèrdua de massa d'una mostra sotmesa a un augment de temperatura sota una atmosfera controlada. En el cas dels materials híbrids orgànic-inorgànics es veuen diverses pèrdues de massa: per sota 200 °C hi ha una pèrdua de massa deguda a l'aigua present en els porus del materials, ja que

aquests gels de sílice són molt higroscòpics; per sobre de 200 °C hi ha una segona pèrdua de massa que pot ser deguda a la condensació dels Si-OH residuals de la superfície del sòlid i a la pèrdua de matèria orgànica. El mètode més fiable per calcular la proporció de part orgànica és l'anàlisi elemental, tot i que l'anàlisi TG és més ràpid i si que dóna una idea de la quantitat de matèria orgànica present al material híbrid.

Es poden obtenir també sòlids híbrids orgànic-inorgànics mesoestructurats quan partim de molècules orgàniques que contenen almenys 2 grups trialcòxisilil. Aquestes molècules se sotmeten al procés de hidròlisi i policondensació i s'obtenen materials amb les unitats orgàniques incloses en la matriu sililada. A més, aquests materials poden presentar una organització de curt i llarg abast quan les unitats orgàniques tenen una geometria rígida.⁵⁵ També es poden obtenir materials amb una porositat controlada jugant amb diversos paràmetres del procés sol-gel: concentració de precursors, tipus de catalitzador, temperatura, ...

La modificació de gels de sílice mesoporosos pel seu ús en catàlisi ha estat bastant estudiat. Les primeres modificacions implicaven l'adsorció de les espècies actives sobre la superfície del gel de sílice, però el fet de que els grups actius només estiguessin físicament a la superfície provocava que el *leaching* fós un problema important. Per això, s'ha posat més èmfasi en l'obtenció de gels de sílice modificats en què els grups actius estan enllaçats covalentment a la matriu sililada. Últimament s'ha avançat molt vers la síntesi de materials híbrids orgànic-inorgànics mesoporosos, ja que aquests materials presenten una elevada superfície específica, i la mida dels porus permet la fixació de complexos actius grans, redueix els problemes de difusió dels reactius i permet realitzar reaccions amb molècules relativament voluminoses.

⁵⁵ a) Corriu, R.J.P.; Leclercq, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1420. b) Corriu, R.J.P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1376. c) Shea, K.J.; Loy, D.A. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 707. d) Corriu, R.J.P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1109.

1.5. Aplicacions en catalisi de materials híbrids orgànic-inorgànics.

Hi ha hagut un important avenç vers la síntesi de materials híbrids orgànic-inorgànics estructurats o no estructurats i el seu ús com a catalitzadors en síntesi orgànica.^{35,48,54b,56}

S'han descrit complexos de metalls units covalentment a gels de sílice mesoporosos com el Cu(II),⁵⁷ el Mn(III),⁵⁸ el Cr,⁵⁹ el Rh⁶⁰ o l'Eu.^{54a,61} Aquests materials híbrids orgànic-inorgànics es poden emprar com a inductors d'assimetria quan s'incorpora en la matriu sililada una part orgànica quiral enantiopura.⁶²

El pal·ladi és un dels metalls més emprats com a catalitzador en síntesi orgànica, i, és per això, que també s'han desenvolupat més gels de sílice modificats que el contenen. Es poden trobar materials en que el pal·ladi està dispers sobre la matriu sililada⁶³ i també materials híbrids orgànic-inorgànics amb complexos de Pd(II) units a gel de sílice no ordenat⁶⁴ i gel de sílice mesoporós ordenat.^{65,64d,64e} Alguns d'aquests materials s'han emprat en síntesi orgànica com a catalitzadors en reaccions de Heck,^{63a,63c,63e,65a} en acoblaments de Suzuki,^{65b,64d,64e,64f} en butoxicarbonilacions d'halurs d'aril,^{64a} en hidrocarboxilacions d'olefines aríliques i alcohols,^{65c} en

⁵⁶ a) Ying, J.Y.; Mehnert, C.P.; Wong, M.S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 56. b) Abbenhuis, H.C.L. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 25. c) De Vos, D.E.; Dams, M.; Sels, B.F.; Jacobs, P.A. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3615.

⁵⁷ Dubois, G.; Reyé, C.; Corriu, R.J.P.; Brandès, S.; Denat, F.; Guillard, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1087.

⁵⁸ Pini, D.; Mandoli, A.; Orlandi, S.; Salvadori, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 3883.

⁵⁹ a) Xiang-Ge, Z.; Xiao-Qi, Y.; Jie-Sheng, H.; Show-Gui, L.; Lian-Shenh, L.; Chi-Ming, C. *Chem. Commun.* **1999**, 1789. b) Klapdohr, S.; Dötz, K.H.; Assenmacher, W.; Hoffbauer, W.; Hüsing, N.; Nieger, M.; Pfeiffer, J.; Popall, M.; Schubert, U.; Trimmel, G. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3006. c) Ophir, R.; Shvo, Y. *J. Mol. Cat. A:Chemical* **1999**, *140*, 259.

⁶⁰ a) Shyu, S.-G.; Cheng, S.-W.; Tzou, D.-L. *Chem. Commun.* **1999**, 2337. b) Gelman, F.; Avnir, D.; Schumann, H.; Blum, J. *J. Mol. Cat. A: Chemical* **1999**, *146*, 123. c) Bourque, S.C.; Alper, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 956. d) Crudden, C.M.; Allen, D.; Mikoluk, M.; Sun, J. *Chem. Commun.* **2001**, 1154.

⁶¹ Corriu, R.J.P.; Embert, F.; Guari, Y.; Reyé, C.; Guillard, R. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5732.

⁶² a) Sung-Jin, B.; Sang-Wook, K.; Taeghwan, H.; Moon, K.B. *Chem. Commun.* **2000**, 31. b) Hesemann, P.; Moreau, J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 2183. c) Hong, M.L.; Sang-Wook, K.; Taeghwan, H.; Moon, K.B. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1537.

⁶³ a) Mehnert, C.P.; Ying, J.Y. *Chem. Commun.* **1997**, 2215. b) Cabilla, G.C.; Bonivardi, A.L.; Baltanás, M.A. *Catalysis Letters* **1998**, *55*, 147. c) Anson, M.S.; Mirza, A.R.; Tomks, L.; Williams, J.M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7147. d) Yanyong, L.; Kunio, S.; Satoshi, H.; Takashi, H.; Kazuhisa, M.; Tomoko, I.; Mikio, K. *Catalysis Letters* **2000**, *66*, 205. e) Okubo, K.; Shirai, M.; Yokoyama, C. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7115.

⁶⁴ a) Ming-Zhong, C.; Cai-Shenh, S.; Xian, H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1997**, *1*, 2273. b) Suk-Ku, K.; Tae-Gon, B.; Si-Young, S. *Synlett* **1999**, *3*, 327. c) Yau-Shyan, F.; Shuchun, Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 437. d) Mubofu, E.B.; Clark, H.J.; Macquarrie, D.J. *Green Chemistry* **2001**, *3*, 23. e) Macquarrie, D.J.; Gotov, B.; Toma, S. *Platinum Metals Rev.* **2001**, *45*, 102. f) Balezio, C.; Corma, A.; García, H.; Leyva, A. *Chem. Commun.* **2003**, 606.

⁶⁵ a) Johnson, B.F.G.; Raynor, S.A.; Shephard, D.S.; Mashmeyer, T.; Thomas, J.M.; Sankar, G.; Bromley, S.; Oldroyd, R.; Ladden, L.; Mantle, M.D. *Chem. Commun.* **1999**, 1167. b) Kosslick, H.; Mönnich, I.; Paetzold, E.; Fuhrmann, H.; Fricke, R.; Müller, D.; Oehme, G. *Microporous and Mesoporous Mater.* **2001**, *537*. c) Mukhopadhyay, K.; Sarkar, B.R.; Chaudhari, R.V. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9692.

reaccions d'acoblament d'organoestannats amb iodurs d'aril,^{64b} en ciclotrimeritzacions d'alquins^{64c} i en la descomposició de metanol.^{63d}

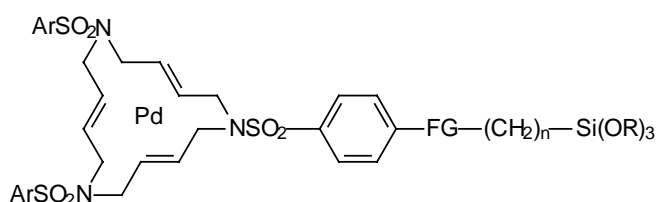
La majoria de les aplicacions que s'han esmentat es refereixen a l'ús de gels de sílice mesoporosos de tipus MCM-41 modificats,^{59a,60a,60d,62a,63a,63b,63f,65a} ja que aquests són els que es van desenvolupar primer (a partir de 1992). Els gels de sílice mesoporosos de tipus SBA-15 van ser descoberts al 1998 i encara no s'han estudiat tan àmpliament com els anteriors, tot i els avantatges que presenten respecte els MCM-41, encara que n'hi ha alguns exemples.^{62a,62c}

2. OBJECTIUS.

2. OBJECTIUS.

Amb els precedents comentats a la introducció l'objectiu principal que ens vam plantejar en aquesta Tesi fou:

Preparar catalitzadors macrocíclics triolefínics de pal·ladi(0) ancorats a una fase sòlida inorgànica (gel de sílice) i emprar-los com a catalitzadors recuperables en reaccions d'acoblament de Suzuki i telomerització. Per tant, calia sintetitzar macrocicles tipus 4 convenientment funcionalitzats amb grups trialcoxisilil per tal de preparar materials híbrids orgànic-inorgànics tant pel mètode sol-gel (cogelificació amb TEOS) com per ancoratge a gel de sílice mesoporós ja format. El pal·ladi es podria complexar als enllaços olefínics del macrocicle abans o després de la preparació dels materials.



FG = grup funcional

Durant el curs del treball també ens vam proposar repetir l'ancoratge d'un complex macrocíclic de Pd(0) a una matriu orgànica de poliestirè entrecreuat per tal d'emprar-lo en reaccions de telomerització i en els mateixos acoblaments de Suzuki assajats amb els materials híbrids orgànic-inorgànics, i així poder comparar l'activitat d'ambdós tipus de catalitzadors recuperables.

Així mateix, i en col·laboració amb altres membres del grup de treball, ens vam proposar la preparació de macrocicles nitrogenats tetra i pentaolefínics aprofitant intermedis sintetitzats en aquesta Tesi per a l'obtenció de macrocicles de quinze membres.

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

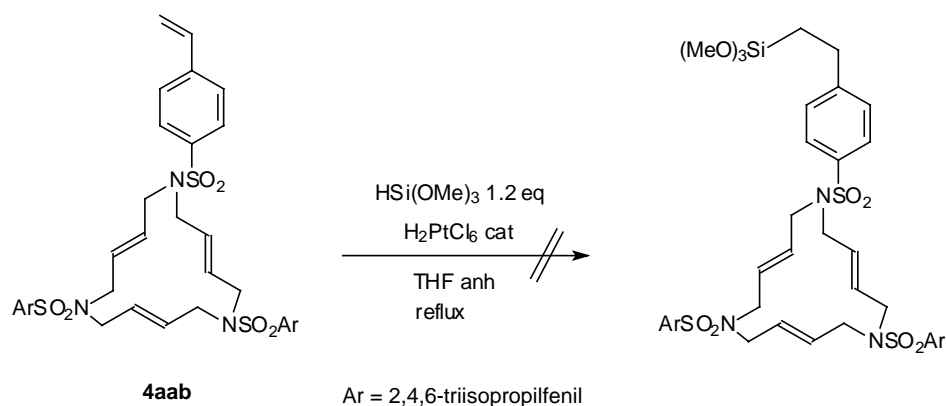
3. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

3.1. Obtenció del macrocicle (*E,E,E*)-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-11-[(4-vinilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aab, i estudis d'hidrosililació.

Per tal de poder obtenir un material híbrid orgànic-inorgànic amb complexos tipus 5 pel procés sol-gel o per ancoratge a gels de sílice mesoporosos, s'ha de sintetitzar lligands macrocíclics triolefínics que continguin un grup trialcoxisilil en la seva estructura.

El macrocicle 4aab ja s'havia sintetitzat anteriorment en el grup de recerca^{66,67} i es va seguir el mateix procediment,⁶⁷ que correspon a la via A en l'esquema 2. En aquest mètode, l'etapa de ciclació es realitza entre l'intermedi 7aa (Ar=triisopropilfenil) i la 4-vinilbenzensulfonamida, 1b, a una elevada dilució amb hidrur sòdic com a base i en el si de DMF seca a 90 °C. Després del tractament del cru s'obté el macrocicle 4aab amb un 50% rdt.

Jordi Cortès, durant l'etapa final de la seva Tesi Doctoral, i paral·lelament a la meua preparació de 4aab, va fer proves d'hidrosililació sobre el macrocicle 4aab. Per hidrosililar olefines s'empra l'hidrosilà desitjat i un catalitzador de platí, l'àcid hexacloroplàtic (esquema 14).⁶⁸ Pel que es va veure, però, no semblava que es produís l'hidrosililació desitjada. Per comprovar aquest fet es van fer altres proves d'hidrosililació amb la 4-vinilbenzensulfonamida i la (*N,N*)-dietil-4-vinilbenzensulfonamida en les mateixes condicions emprades anteriorment. En aquests casos es va veure per ¹H-RMN que els senyals corresponents als protons olefínics s'havien desplaçat cap a camps més alts, però no semblava que hi hagués el grup trimetoxisilil. Aquesta observació va fer pensar que realment el que havia succeït no era una hidrosililació, sinó una hidrogenació de l'olefina.



Esquema 14. Intents d'hidrosililació del macrocicle 4aab.

⁶⁶ Jordi Cortès, *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona, Cerdanyola del Vallès, 2000.

⁶⁷ Cortès, J.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Eur. J. Org. Chem.* 2000, 239.

⁶⁸ Speier, J.L. *Adv. Organomet. Chem.* 1979, 17, 407.

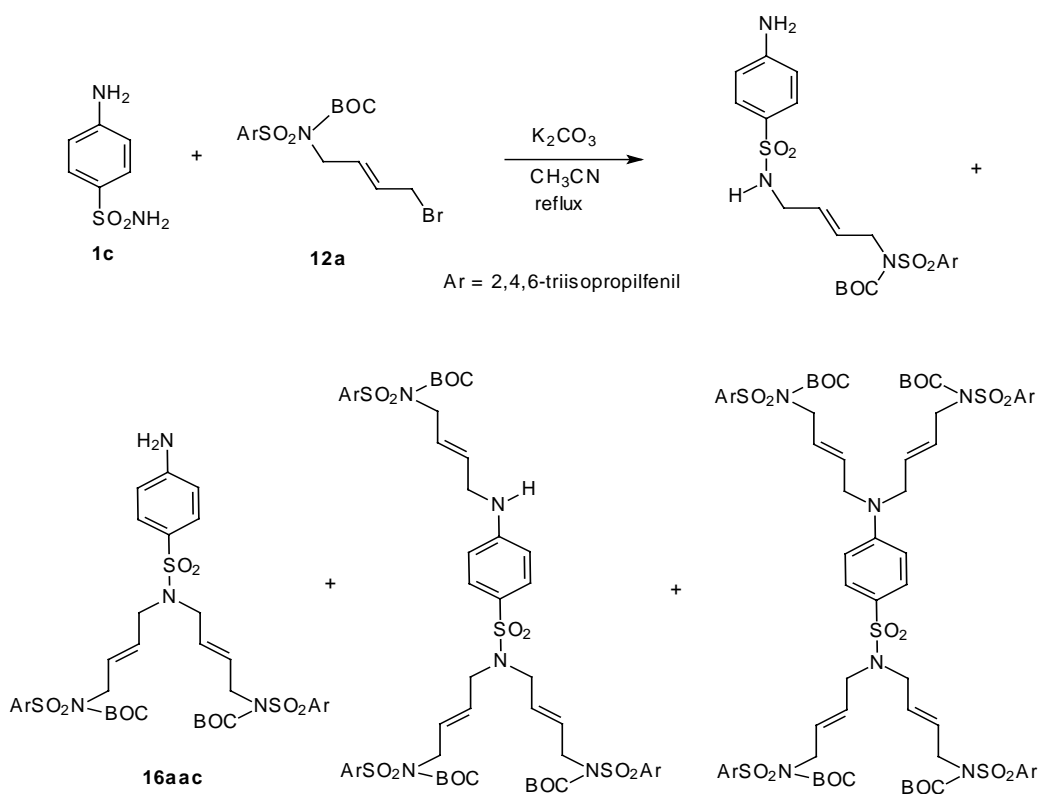
3.2. Síntesi de materials híbrids orgànic-inorgànics a partir del macrocicle (*E,E,E*)-11-[4-(*N'*-(3-trietoxisililpropil)ureïdo)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aad.

3.2.1. Síntesi del macrocicle (*E,E,E*)-11-[4-(*N'*-(3-trietoxisililpropil)ureïdo)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aad.

Donat que la primera estratègia no havia tingut èxit, es va proposar obtenir un macrocicle 4aac que contingués un grup 4-aminofenilsulfonil. El grup amino podria reaccionar amb isocianats comercials que contenen el grup trialcoxisilil, per obtenir el macrocicle 4aad.

3.2.1.1. Obtenció del macrocicle (*E,E,E*)-11-[4-(4-aminofenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aac (via C).

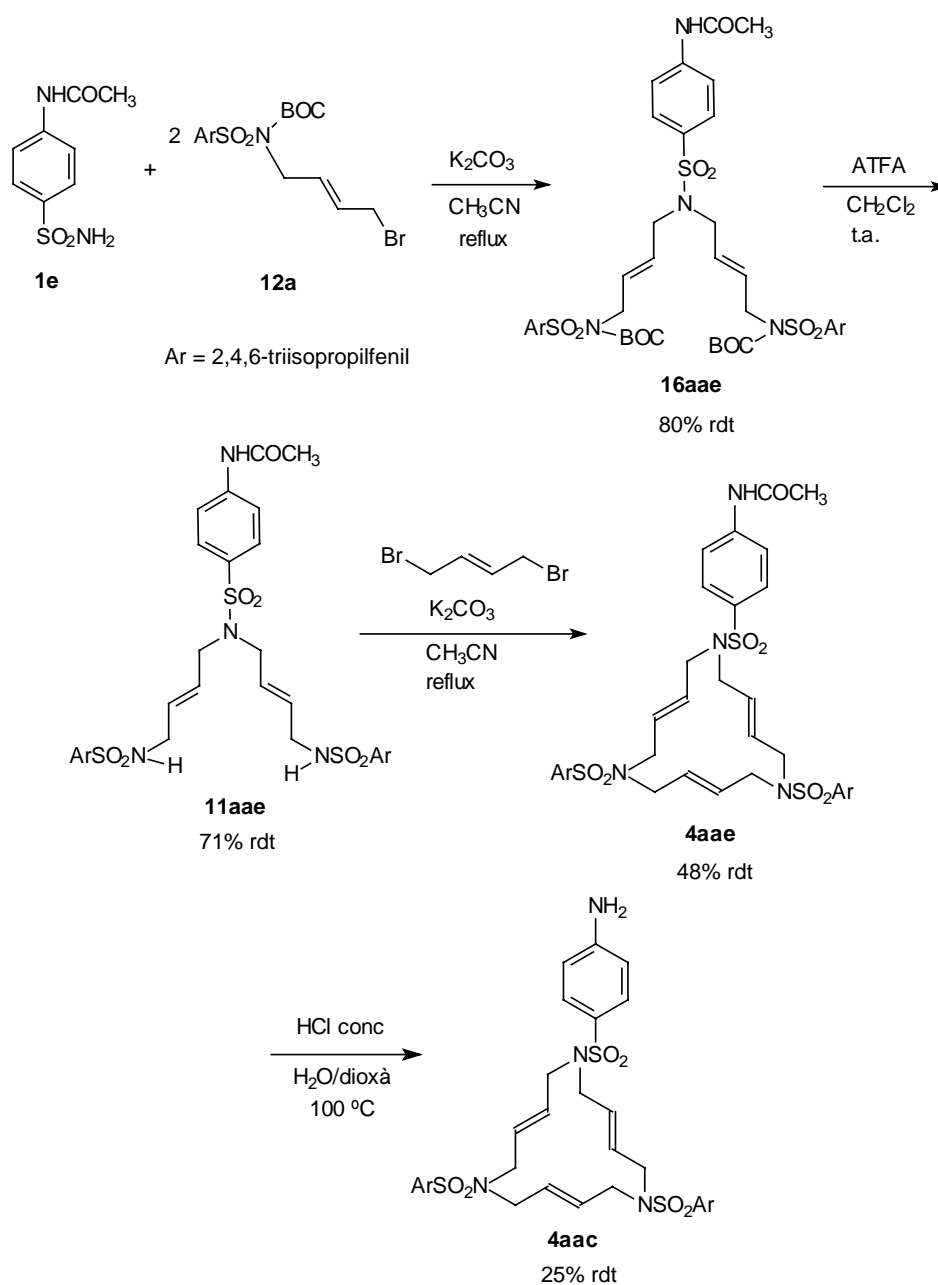
L'obtenció de macrocicles per la via A (esquema 2) presentava l'inconvenient de que la síntesi dels intermedis tipus 7 era poc reproduïble i els rendiments variaven entre 0-50 %. Per això es va decidir que es seguiria la via C (esquema 2) per obtenir el macrocicle 4aac.



Esquema 15. Reacció de la sulfonamida 1c amb l'intermedi 12a.

En un principi, per obtenir l'intermedi **11aac** requerit per la ciclació, es va provar amb la 4-aminobenzensulfonamida, però, a més d'obtenir l'intermedi desitjat **16aac**, precursor de **11aac**, s'obtenien barreges de productes de mono-, tri- i tetra-alquilació, és a dir, **12a** havia reaccionat amb substitució d'un, dos, tres i quatre protons dels $-NH_2$ de la sulfonamida **1c** (esquema 15). Aquests productes s'havien de separar per cromatografia en columna. El grup amino competia amb el grup sulfonamido en la reacció d'alquilació en medi bàsic. Per evitar aquest problema de quimioselectivitat es va decidir usar la 4-acetamidobenzensulfonamida **1e** com a reactiu i desprotegir el grup amino un cop ja s'hagués obtingut el macrocicle corresponent **4aae**.

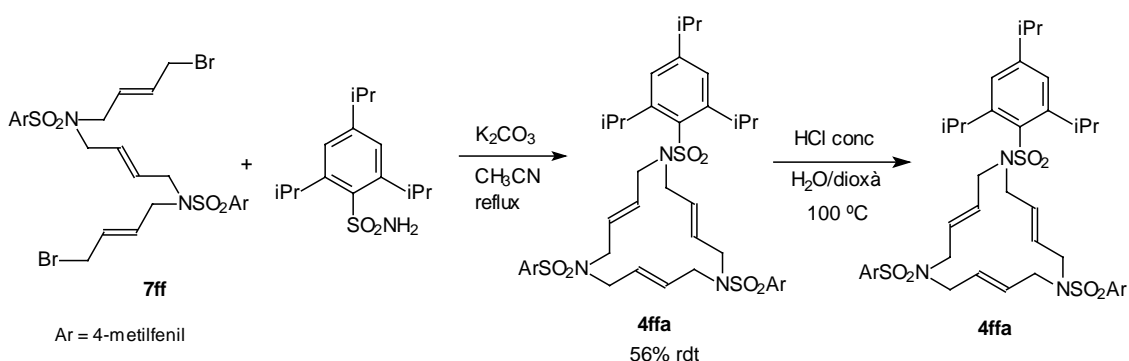
El macrocicle **4aae** es va obtenir per la via **C** amb un 48 % de rendiment en l'etapa de ciclació (esquema 16).



Esquema 16. Síntesi del macrocicle **4aac** (via **C**).

A continuació, s'havia de desprotegir l'amina. Un mètode descrit a la literatura per hidrolitzar grups acetamido emprà àcid clorhídric concentrat i aigua a 100 °C. A més d'aigua i HCl concentrat, en aquest cas es va afegir dioxà per tal de que el macrocicle es dissolgués. Un cop acabada la reacció es va afegir una dissolució aquosa de bicarbonat sòdic i es va filtrar el sòlid aparegut. Per ¹H-RMN no s'observaven els senyals corresponents als protons aromàtics del grup 4-aminofenilsulfonyl. En el grup de recerca s'havia emprat un mètode per trencar arilsulfonamides amb àcid bromhídric i fenol per donar l'amina. Com que el mètode emprat també era àcid, i no es veien els senyals corresponents als protons aromàtics del grup 4-aminofenilsulfonyl es va suposar que s'havia trencat l'enllaç N-S. Es va pensar en problemes estèrics per explicar la no hidròlisi de l'enllaç N-S corresponent als grups 2,4,6-triisopropilfenilsulfonyl.

Per corroborar aquesta hipòtesi es va decidir sintetitzar el macrocicle (*E,E,E*)-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4ffa**, segons la via A de l'esquema 2, i tractar-lo en les mateixes condicions àcides que el macrocicle **4aae**. El resultat va ser que no es veia cap diferència en l'espectre d' ¹H-RMN abans i després del tractament, per tant, no hi havia hagut cap mena de trencament de l'enllaç N-S en cap dels grups arilsulfonyl de la molècula (esquema 17).



Esquema 17. Síntesi i tractament àcid del macrocicle **4ffa**.

Com que els resultats per aquesta via no eren satisfactoris es va decidir abandonar-la i centrar els esforços en l'optimització de la síntesi dels intermedis tipus **7** i l'obtenció dels macrocicles per la via A (esquema 2).

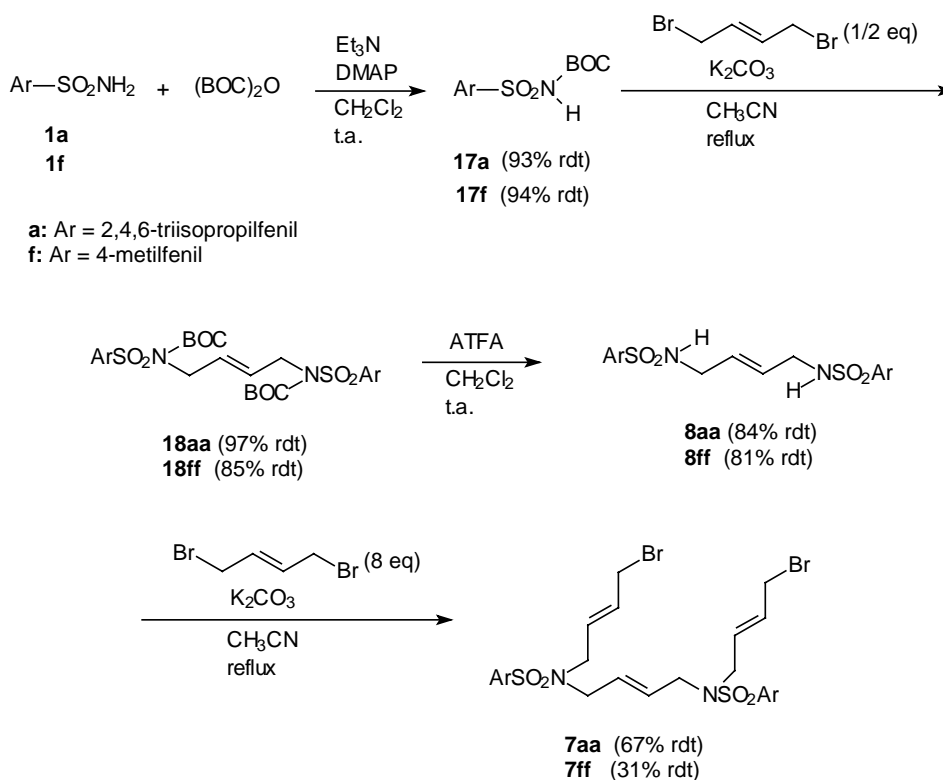
Temps més tard, es va realitzar un experiment MALDI-TOF per conèixer la massa molecular del compost que s'havia obtingut en el tractament àcid del macrocicle **4aae**. En l'espectre de MALDI-TOF apareixia un senyal que corresponia a $[M+H]^+$, essent M la massa molecular de **4aac**. El tractament amb bicarbonat sòdic no havia estat suficient i es tenia el macrocicle en forma de clorhidrat. Així que es va decidir fer un rentat del sòlid dissolt en acetat

d'etil amb una dissolució aquosa saturada de carbonat sòdic. Al tornar a fer l'espectre d' $^1\text{H-RMN}$ ja es veien els senyals corresponents als protons aromàtics del grup 4-aminofenilsulfonil. Per tant, en el tractament amb àcid del macrocicle **4aae** s'havia hidrolitzat el grup acetamido, però no pas l'enllaç S-N. Així doncs, per aquesta via C s'havia obtingut el macrocicle **4aac** amb un 7% de rendiment global (25% en la última etapa).

3.2.1.2. Optimització de l'obtenció de **7aa** i obtenció del macrocicle (E,E,E)-11-[(4-aminofenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4aac** (via A).

En un primer moment s'havia pensat que l'obtenció del macrocicle **4aac** per la via C no havia anat bé i, és per això, que es va tornar a centrar l'atenció en la via A. Com ja s'ha dit anteriorment, l'etapa que donava més problemes en aquesta ruta sintètica era la d'obtenció del compost **7aa**, ja que la reproduïbilitat era molt baixa.

Per a l'obtenció de **7aa** es feia reaccionar el derivat **8aa** (preparat segons s'indica a l'esquema 18) amb (*E*)-1,4-dibromo-2-butè, **10**, amb una relació molar 1 a 8, emprant carbonat potàssic com a base i en el si d'acetonitril a reflux (esquema 18). El reactiu **10** s'addiciona en tant excés per tal d'assegurar la dialquilació de l'intermedi **8aa**.

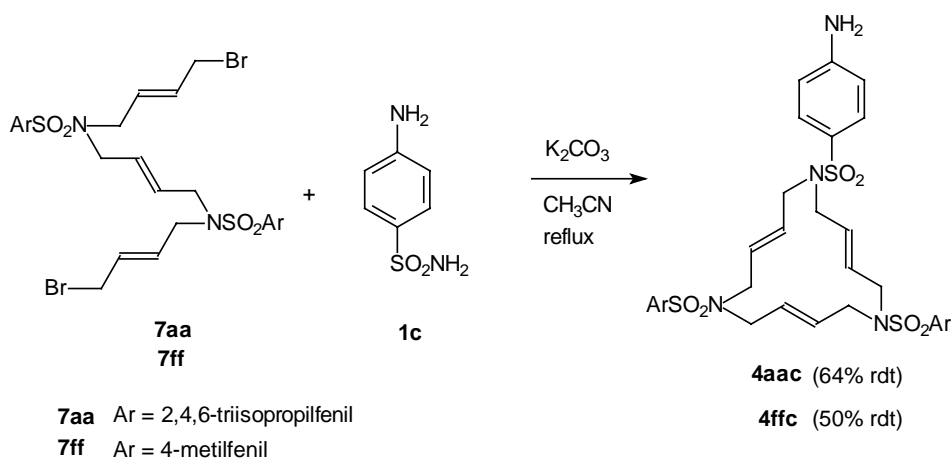


Esquema 18. Síntesi dels intermedis 7.

Per tal de separar el producte 7aa de l'excés del reactiu 10 es van assajar diferents mètodes, finalment es va concloure que el millor era sublimar el cru de reacció a 50 °C i 0.3-0.5 mbar. D'aquesta forma es va recuperar la major part de compost 10 no reaccionat i s'obtenia l'intermedi 7aa amb rendiments acceptables ($\approx 65\%$), però el més interessant és que s'obtenia 7aa de manera reproducible.

El compost 7ff s'obtenia per una ruta sintètica anàloga (esquema 18). En aquest cas, però, s'assolia millor rendiment quan es cromatografiava el cru en gel de sílice (31 %) que no pas en utilitzar el mètode de la sublimació (17 %).

La reacció de 7aa amb la 4-aminobenzensulfonamida 1c es duia a terme a una elevada dilució de reactius i emprant carbonat potàssic com a base i en el si d'acetonitril a reflux (esquema 19). En el grup de recerca, per fer aquest tipus de macrocicles triolefínics de 15 baules per la via A s'utilitzen dues condicions de reacció diferents, però que, generalment, donen els mateixos resultats. En una d'elles s'empra hidrur sòdic com a base en el si de DMF seca a 90 °C (condicions emprades per sintetitzar 4aab); i en l'altre s'usa carbonat potàssic com a base en el si d'acetonitril a reflux (condicions emprades en aquest cas).

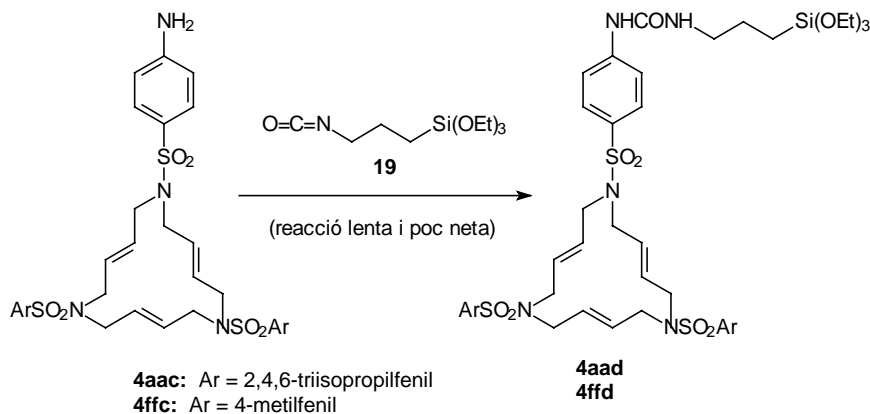


Esquema 19. Síntesi del macrocicle triolefínic nitrogenat 4aac.

El macrocicle (*E,E,E*)-11-[(4-aminofenil)sulfonil]-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4ffc es va sintetitzar de manera anàloga (esquema 19).

3.2.1.3. Reaccions de **4aac** amb 3-trietoxisililpropilisocianat **19**.

Un cop optimitzada la síntesi del macrocicle **4aac**, es va fer reaccionar amb el 3-trietoxisililpropilisocianat, **19**, per tal de poder obtenir un macrocicle convenientment funcionalitzat per sintetitzar materials híbrids orgànic-inorgànics (esquema 20).



Esquema 20. Reacció dels macrocicles **4aac** i **4ffc** amb l'isocianat **19**.

Es van fer algunes proves de reacció d'amines aromàtiques amb isocianats. La formació d'urees era instantània i exotèrmica en afegir l'isocianat a sobre de l'amina dissolta en la mínima quantitat de dissolvent.

La reacció entre el macrocicle **4aac** i l'isocianat **19** es va dur a terme en atmosfera inert, per tal d'impedir la hidròlisi del grup trietoxisilil, i THF anhidre a reflux. La reacció es seguia per IR (el grup isocianat presenta una banda a 2271 cm^{-1}) i per ^1H -RMN, ja que varien els desplaçaments químics dels senyals corresponents als protons aromàtics del grup 4-aminofenilsulfonil. La reacció era molt lenta (15 dies) i es requeria l'addició d'una quantitat d'isocianat superior a l'estequiomètrica. El cru de reacció mostrava la presència del producte **4aad** junt amb derivats provinents del mateix **19**, ja que per ^1H -RMN es veia que els senyals que corresponien a la part trietoxisililpropil tenien una major integració de l'esperada. Rentant el sòlid amb pentà anhidre no es va aconseguir purificar el macrocicle **4aad**. L'escalfament del cru a 50 $^{\circ}\text{C}$ durant uns dies tampoc va donar resultats positius.

Altres intents de reacció (THF, 30-40 $^{\circ}\text{C}$, 25 dies o toluè, 50 $^{\circ}\text{C}$, 8 dies) no van conduir a millors resultats.

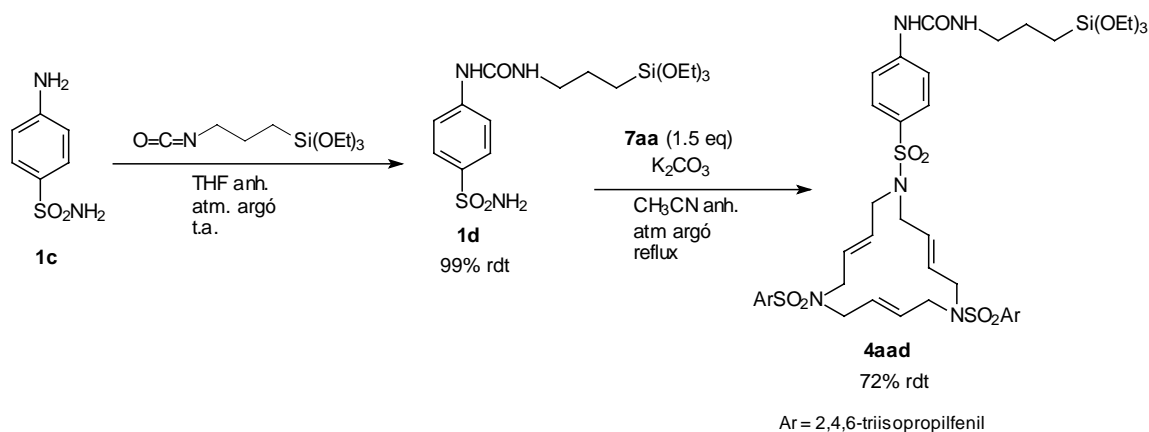
El fet de que quan encara quedava reactiu **4aac** ja no es veïes compost **19** i que els senyals en ^1H -RMN corresponents a la part trietoxisililpropil integréssin més del compte feia pensar que era més ràpida la formació del compost (o compostos) secundari que la formació de

l'urea. Per altra banda, quan es van realitzar les proves de formació d'urees amb amines aromàtiques es va veure que la formació d'aquestes era instantània a temperatura ambient. Per això es va pensar que hi havia un problema estèric, és a dir, que la grandària de la part macrocíclica respecte el grup amino dificultava el xoc adient entre els reactius. Per aquesta raó es va provar la mateixa reacció amb el macrocicle (*E,E,E*)-11-[(4-aminofenil)sulfonyl]-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4ffc**, preparat de forma anàloga a **4aac** (esquema 19), però els resultats van ser semblants als anteriors (esquema 20).

Degut a la gran durada d'aquesta reacció i als problemes de purificació es va decidir abandonar aquesta ruta sintètica vers l'obtenció del macrocicle **4aad**.

3.2.1.4. Síntesi alternativa del macrocicle (*E,E,E*)-11-[4-(*N*'-(3-trietoxisililpropil)ureïdo)fenilsulfonyl]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4aad**.

Com que semblava que no hi havia cap problema de reactivitat d'amines aromàtiques petites amb isocianats es va decidir sintetitzar la 4-(*N*'-(3-trietoxisililpropil)ureïdo)benzensulfonamida, **1d**, i a continuació realitzar la reacció de ciclació amb l'intermedi **7aa** (esquema 21).



Esquema 21. Ruta sintètica de **4aad** via **1d**.

La reacció de la 4-aminofenilsulfonamida **1c** amb l'isocianat **19** es va realitzar en atmosfera d'argó, en THF anhidre i a temperatura ambient. La reacció es va deixar sota agitació tota la nit i l'endemà ja s'havia format un sòlid blanc, que es va filtrar i assecar. Per espectroscòpia IR es va comprovar que hi havia carbonil i -NH, i per ¹H-RMN es va veure que les bandes corresponents als protons aromàtics s'havien desplaçat a camps més baixos. A més, el rendiment havia estat quantitatiu.

La reacció de ciclació es va realitzar en les mateixes condicions que totes les altres, però en aquest cas en atmosfera d'argó i dissolvent anhidre. En aquesta ocasió es va necessitar un petit excés del compost 7aa (1.5 eq) per tal de que reaccionés tota la sulfonamida de partida. La resta de macrocicles es purificaven mitjançant una cromatografia en columna, però en aquest cas el residu no es podia cromatografiar ja que es corria el risc de que els grups trietoxisilil s'hidrolitzessin i no es pogués recuperar el macrocicle introduït en la columna. A més, en aquest cas l'interès era tenir una funcionalització capaç de donar un material polimèric i l'excés de compost 7aa que acompanyava a 4aad no donava cap problema, ja que no polimeritzaria en el procés sol-gel i es podria eliminar a base de rentats un cop s'hagués sintetitzat el material polimèric. Per això, simplement es va rentar el residu amb pentà. A partir de l'espectre d'¹H-RMN es va poder calcular la relació molar i la quantitat dels dos compostos que hi havia en el sòlid obtingut.

Aquesta mescla va ser la que es va utilitzar en el procés d'hidròlisi i policondensació per obtenir el material híbrid orgànic-inorgànic. Però quan es va repetir aquesta reacció en les mateixes condicions per obtenir més producte 4aad es va veure que la reacció no era molt reproduïble i variava la relació molar 4aad/7aa en el cru de reacció.

3.2.2. Síntesi del complex (*E,E,E*)-11-[(4-aminofenil)sulfonyl]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-trièpal·ladi(0), 5aac.

Per obtenir materials híbrids orgànic-inorgànics que continguin complexos tipus 5 pel mètode sol-gel o per ancoratge a gels de sílice mesoporosos existeixen dues alternatives:

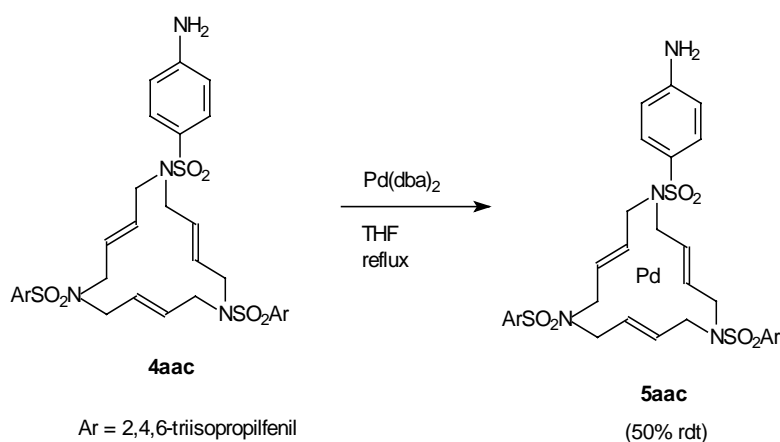
1. Partir del macrocicle 4aac, introduir el grup trietoxisilil (p.ex.: 4aad), fer la hidròlisi i policondensació o bé l'ancoratge a gels de sílice mesoporosos amb aquest monòmer sililat i després introduir el pal·ladi en el material polimèric.
2. Introduir el pal·ladi en el macrocicle 4aac i formar el complex 5aac. A partir d'ell s'introduiria el grup trietoxisilil i, finalment, la polimerització pel procés sol-gel o bé l'ancoratge a gels de sílice mesoporosos del complex monomèric.

Com es veurà més endavant, aquest complex 5aac s'utilitzarà sense cap derivatització per ancorar-lo a gel de sílice mesoporós SBA-15 prèviament modificat.

En el grup de recerca s'han utilitzat dues fonts de Pd per sintetitzar complexos triolefínics d'aquest tipus: Pd(PPh₃)₄ i Pd(dba)₂. En aquestes reaccions el pal·ladi passa a estar coordinat a les olefines del macrocicle i queden els lligands de partida en el medi de reacció. Quan s'usa Pd(PPh₃)₄ en el medi queda òxid de trifenilfosfina resultant de l'oxidació de la trifenilfosfina, que és un compost molt polar. És precisament l'oxidació de les fosfines la responsable de que les olefines del macrocicle puguin desplaçar a aquests lligands fosfina. En el cas d'emprar Pd(dba)₂,

en el medi queda el lligand dibenzilidenacetona, que és un compost no gaire polar. La tria d'un o altre agent donador de pal·ladi es fa en base a la polaritat del complex macrocíclic, és a dir, si el complex no és massa polar s'usa $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, i si és bastant polar s'empra $\text{Pd}(\text{dba})_2$, ja que, d'aquesta forma, la separació del complex del cru de reacció és més fàcil.

En aquest cas, el macrocicle que es vol complexar conté un grup amino, cosa que li dona força polaritat, per això es va decidir emprar $\text{Pd}(\text{dba})_2$ com a font de pal·ladi(0) (esquema 22). Aquesta reacció es va dur a terme en el si de THF a reflux. Quan es dona per acabada (ja no hi ha senyals en la zona 5.5-6 ppm en ^1H -RMN) es cromatografia el cru a través de gel de sílice Baker. Primer s'elueix dibenzilidenacetona i després el complex 5aac.



Esquema 22. Síntesi del complex de pal·ladi(0) 5aac.

3.2.3. Obtenció dels materials híbrids orgànic-inorgànics S1Pd i S1Pdbis pel mètode de sol-gel amb el macrocicle 4aad i posterior complexació del Pd(0).

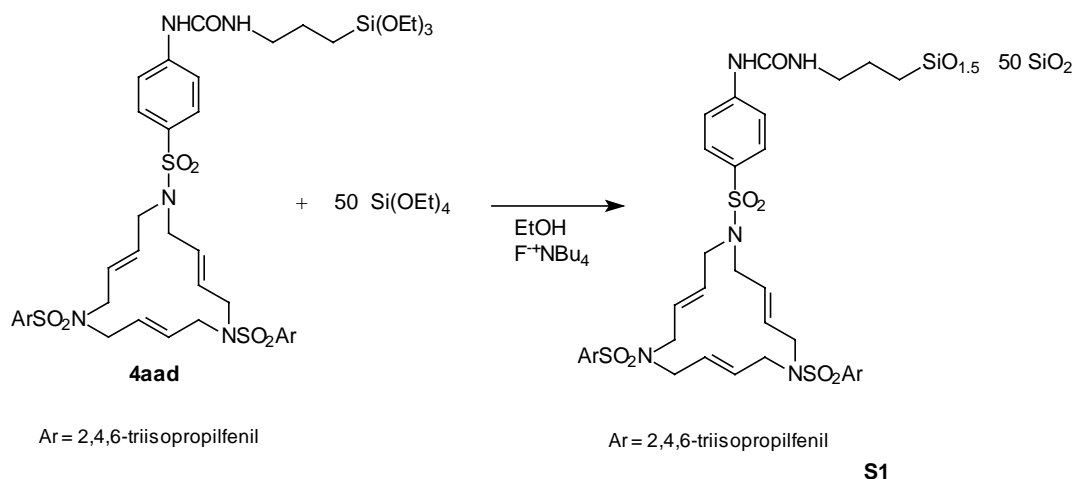
3.2.3.1. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S1 pel mètode de sol-gel amb el macrocicle 4aad.

Per a la realització d'aquesta part del treball es va establir una col·laboració amb l'equip de Robert J. P. Corriu, Catherine Reyé i Ahmad Mehdi de la Universitat de Montpellier II, que té una gran experiència en aquest camp.⁶⁹ Els materials híbrids orgànic-inorgànics d'aquesta part 3.2.3. van ser sintetitzats per Ahmad Mehdi a Montpellier.

⁶⁹ a) Corriu, R.J.P.; Leclercq, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1420. b) Chuit, C.; Corriu, R.J.P.; Dubois, G.; Reyé, C. *Chem. Commun.* **1999**, 723. c) Dubois, G.; Corriu, R.J.P.; Reyé, C.; Porandès, S.; Denat, F.; Guillard, R. *Chem. Commun.* **1999**, 2283. d) Corriu, R.J.P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1376. e) Corriu, R.J.P.; Hoarau, C.; Mehdi, A.; Reyé, C. *Chem. Commun.* **2000**, 71. f) Corriu, R.J.P.;

Els polímers inorgànics (gels de sílice) presenten àrees de superfície més grans que les dels polímers orgànics, permetent així augmentar la incorporació de la funcionalitat orgànica. A més a més, els materials constituïts per catalitzadors ancorats covalentment a gels de sílice tenen una estabilitat més elevada i presenten menys pèrdua de l'espècie catalítica (*leaching*) durant el procés químic.⁷⁰

En el mètode sol-gel d'obtenció de materials híbrids es fa una mescla de reacció amb el compost orgànic convenientment funcionalitzat amb un grup trialcoxisilil, i un tetraalcoxisilà (mètode de cogelificació), s'afegeix aigua i un catalitzador que pot ser àcid, bàsic o nucleòfil (normalment un fluorur). En aquest cas, la reacció d'hidròlisi i policondensació es va realitzar en el si d'etanol i els reactius fóren el macrocicle 4aad i tetraetoxisilà en una relació molar 1:50, emprant fluorur de tetrabutilamoni com a catalitzador (esquema 23).



Esquema 23. Síntesi pel mètode sol-gel del material híbrid orgànic-inorgànic S1.

La relació molar entre el compost orgànic i el silà depèn de la mida de la part orgànica i en aquest cas es va considerar que aquesta relació molar emprada seria la més favorable. Tot i això, aquesta no té perquè ser la relació en el material final, ja que la hidròlisi dels productes orgànics és més lenta i s'obtenen materials amb una relació lleugerament diferent. El temps de cogelificació és d'una hora. Passat aquest temps, el gel es deixa evolucionar 5 dies a 30 °C. A continuació es pulveritza, es renta amb etanol i acetona, i el sòlid obtingut s'asseca al buit 12 hores a 120 °C.

Datas, L.; Guari, Y.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Thieleux, C. *Chem. Commun.* **2001**, 763. g) Corriu, R.J.P.; Embert, F.; Guari, Y.; Mehdi, A.; Reyé, C. *Chem. Commun.* **2001**, 1116.

⁷⁰ a) Lindner, E.; Schneller, T.; Auer, F.; Mayer, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *37*, 2154. b) Price, P.M.; Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 101.

L'anàlisi elemental permet conèixer les característiques químiques del sòlid resultant, S1, d'aquest procés. La relació Si/N trobada per anàlisi elemental d'S1 és 13.5 (0.21 mmol macrocicle/g), mentre que la teòrica seria de 10.2. La raó d'aquesta diferència és que, com ja s'ha dit anteriorment, la hidròlisi dels materials orgànics no és tan ràpida com la dels TEOS i en el material final no s'incorpora tot el compost orgànic que s'ha introduït en un principi. Si es compara el percentatge de funcionalitat orgànica obtinguda amb la que s'havia obtingut anteriorment en el grup d'investigació en el cas de l'ancoratge al polímer orgànic de poliestirè,⁶⁷ es veu que és del mateix ordre, és a dir, en aquesta matriu inorgànica no s'ha aconseguit introduir una funcionalitat més gran que en el cas anterior, i això pot ser degut a la grandària dels macrocicles que es pretén introduir-hi.

Aquest material s'haurà de carregar amb pal·ladi abans de provar-lo com a catalitzador, però les característiques físiques d'aquest no variaran substancialment.

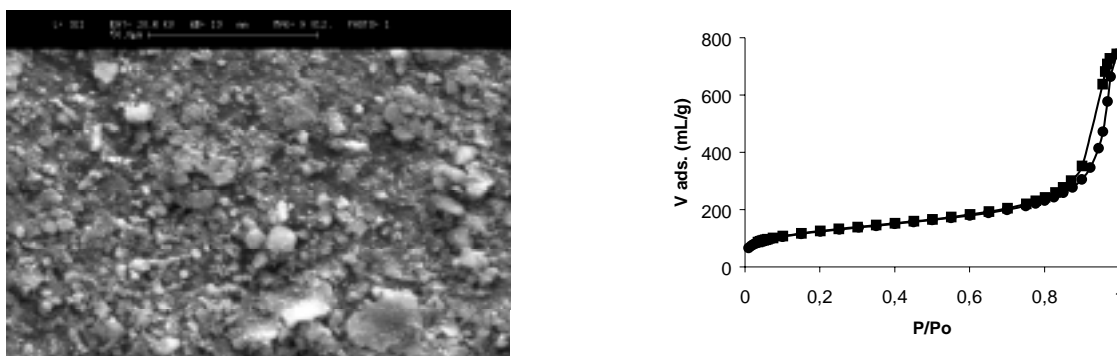


Figura 11. Imatge de SEM i gràfica d'adsorció-desorció de nitrogen per S1.

En quant a les característiques físiques, el material S1 presenta una corba d'adsorció-desorció de nitrogen tipus 3 (figura 11), per tant, és un material macroporós, i la seva superfície específica és de 436 m²/g. A partir de la imatge SEM del sòlid S1 es veu que presenta una superfície rugosa i no hi ha cap mena d'estructura que es repeteixi (figura 11), és per això que, en una primera aproximació, es pot dir que no és una estructura ordenada. Per saber si el sòlid és ordenat o no s'empra la tècnica de difracció de raigs X de pols (powder-XRD). Un sòlid d'aquestes característiques que és organitzat presenta un difractograma amb uns pics a uns certs angles 2θ i a partir d'aquests senyals es pot saber quins plans de simetria formen el sòlid i el grup espacial del sòlid. El difractograma de S1 no presenta pics definits, per tant, es pot dir que aquest sòlid no presenta una estructura bidimensional organitzada. S'ha de recordar que en la síntesi d'aquest material híbrid no s'ha utilitzat tensioactiu, per tant, és lògic que la seva estructura sigui no ordenada.

3.2.3.2. Complexació de Pd(0) pels macrocicles triolefínics integrants del sòlid S1 per formar el catalitzador S1Pd.

El material S1 es va carregar amb pal·ladi. Es va emprar Pd(dba)₂ en dioxà a reflux. La dba lliure es pot eliminar fàcilment del sòlid a base de rentats amb THF i èter dietílic.

Tenint en compte el percentatge de matèria orgànica que hi ha a S1 es pot conèixer la quantitat de macrocicle que conté S1 i, per tant, el pes total de Pd(0) que poden complexar aquests macrocicles, i el pes del sòlid que s'hauria d'obtenir. Per una banda es veu que el pes obtingut és lleugerament superior al teòric (0.208 g front 0.206 g teòric), i per altra banda, el percentatge de Pd en el sòlid (2.25% Pd, 0.21 mmol Pd/g) determinat per ICP també és superior al teòric (2.13% Pd). Això fa pensar que part del pal·ladi ha quedat simplement adsorbit a la superfície de S1. Per un experiment de ¹³C-RMN en estat sòlid es podria saber si realment les olefines dels macrocicles coordinen al Pd(0), o bé, si el metall queda adsorbit a la superfície de S1. El fet, però, de que les bandes surtin força amples i de que la part orgànica sigui força petita respecte a la inorgànica fa que hi hagi poca sensibilitat en aquest cas i l'experiment no sigui conclouent.

3.2.3.3. Complexació de Pd(0) pels macrocicles triolefínics integrants del sòlid S1 per formar el catalitzador S1Pdbis.

Més endavant, en una estada a Montpel·lier que vaig realitzar, es van fer algunes proves sobre la complexació de Pd en aquests sòlids sililats.

Primer es va tractar un gel de sílice SBA-15 (sense funcionalitat orgànica) amb Pd(dba)₂ en les condicions en què inicialment s'havia tractat el sòlid S1, és a dir, en dioxà a reflux durant 16 hores. Passat aquest temps es va filtrar el sòlid i es va veure que només es recuperava dba lliure en el filtrat (color groc) i que el sòlid era gris. Això indicava clarament que el Pd s'havia quedat adsorbit a la superfície del gel de sílice, ja que aquest gel de sílice no contenia cap lligand orgànic que pogués complexar el metall.

Vista aquesta experiència es va decidir buscar unes condicions més suaus en les quals no es quedés el Pd(0) adsorbit a la superfície del gel de sílice, però en les que els complexos tipus 5 poguessin coordinar el metall. Així, es va trobar que les condicions més adients serien usar igualment Pd(dba)₂ com a font de pal·ladi, però en el si de clorur de metilè a temperatura ambient i durant 6 hores. Així es va fer amb una part del material híbrid S1. El sòlid resultant es filtrava i es rentava successivament amb clorur de metilè, THF i èter dietílic. Així es va obtenir S1Pdbis amb un 0.74 % de Pd (0.07 mmol Pd/g). En aquest cas la quantitat de pal·ladi és molt

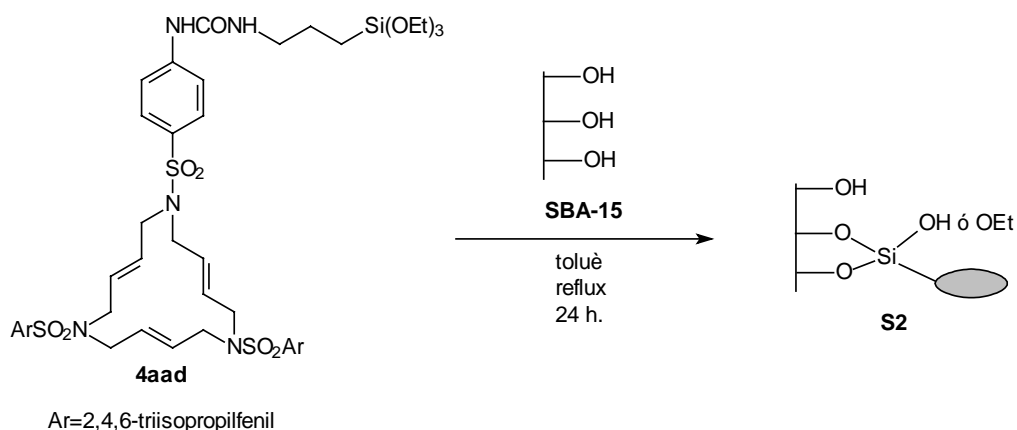
inferior a la de S1Pd i, a més, és molt inferior a la que teòricament podia incorporar el material S1 (2.13% Pd).

3.2.4. Obtenció dels materials híbrids orgànic-inorgànics mesoporosos i ordenats S2Pd i S2Pdbis per ancoratge del macrocicle 4aad a SBA-15 i posterior complexació del Pd(0).

3.2.4.1. Ancoratge del macrocicle 4aad a un gel de sílice mesoporós i ordenat SBA-15.

Com ja s'ha dit anteriorment, Robert J. P. Corriu, Catherine Reyé i Ahmad Mehdi de la Universitat de Montpellier II estudien aquests tipus de gels de sílice mesoporosos altament ordenats, SBA-15, i va ser a Montpellier on es va sintetitzar també aquest material híbrid mesoporós orgànic-inorgànic (veure apartat 3.3.3.1).

En el gel de sílice mesoporós SBA-15 hi ha grups hidroxil a la superfície i a l'interior dels porus. La mescla de SBA-15 i macrocicle 4aad es va deixar a reflux de toluè durant 12 hores, sense cap tipus de catalitzador per donar al material S2. Degut a la mida del compost orgànic 4aad la unió d'aquest al gel de sílice només es dona mitjançant dos ponts oxo, el tercer grup etoxi del compost 4aad es queda com a tal o es pot hidrolitzar i quedar en forma de grup hidroxil (esquema 24).



Esquema 24. Síntesi del material mesoporós híbrid orgànic-inorgànic S2.

La relació Si/N del material S2 trobada per anàlisi elemental és de 11.3 (0.28 mmol macrocicle/g). Aquest valor és inferior al de S1, és a dir, hi ha més macrocicle contingut en la matriu sililada que en el cas d'obtenir el material per sol-gel.

El material final obtingut, S2, continua sent un material mesoporós, però la superfície específica ($S = 410 \text{ m}^2/\text{g}$) ha disminuït respecte a SBA-15, aquesta informació s'obté a partir de la corba d'adsorció-desorció de nitrogen (figura 12). La mida dels porus és de 65 \AA o de 85 \AA , segons si es calcula per la branca de desorció o adsorció de nitrogen respectivament, i el volum de porus és de $0.80 \text{ cm}^3/\text{g}$. L'estructura del material presenta el mateix espectre de difracció de raigs X en pols que SBA-15 (figura 15). La superfície de S2 és igual que la de SBA-15, cosa que es comprova per un experiment de microscòpia d'electrons d'escombrat (SEM) (figura 12) on es poden veure uns agregats tubulars.

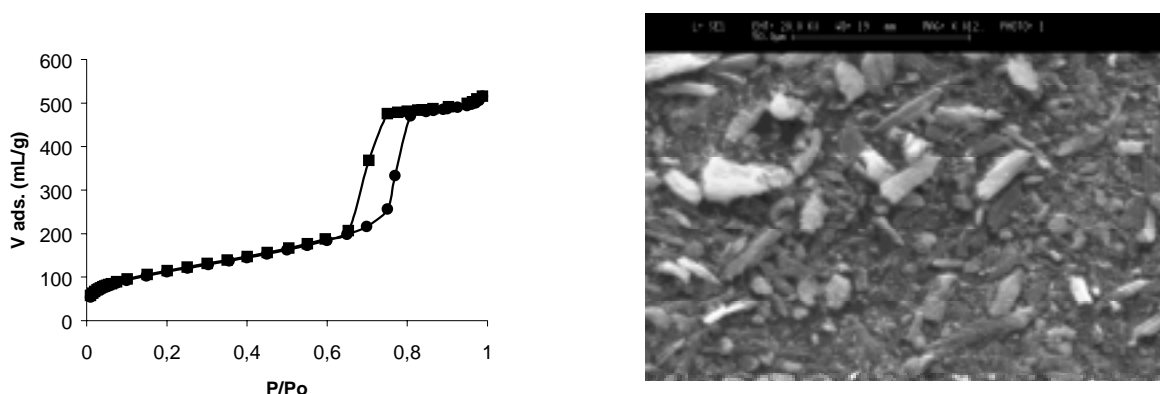


Figura 12. Gràfica d'adsorció-desorció de nitrogen i imatge SEM per S2.

3.2.4.2. Complexació de Pd(0) pels macrocicles triolefínics integrants de S2 per formar el catalitzador S2Pd.

Aquesta complexació s'ha dut a terme com en el cas de S1Pd. S'ha emprat $\text{Pd}(\text{dba})_2$ com a font de Pd(0), ja que la dba que queda lliure es pot eliminar a base de rentats amb THF i èter dietílic.

Es van preparar dos catalitzadors per aquest mètode, S2Pda i S2Pdb. El percentatge de Pd present a S2Pda és de 4.22% Pd (0.396 mmol Pd/g), determinat per ICP. Aquest valor és superior al teòric (2.16% Pd) i aquest fet fa pensar que hi ha una part de pal·ladi que està fisorbit a la superfície de S2. En canvi, el percentatge de Pd en S2Pdb és de 2.10% (0.197 mmol Pd/g), en aquest cas la quantitat de pal·ladi és una mica inferior a la teòrica (2.16% Pd).

3.2.4.3. Complexació de Pd(0) pels macrocicles triolefínics integrants de S2 per formar el catalitzador S2Pdbis.

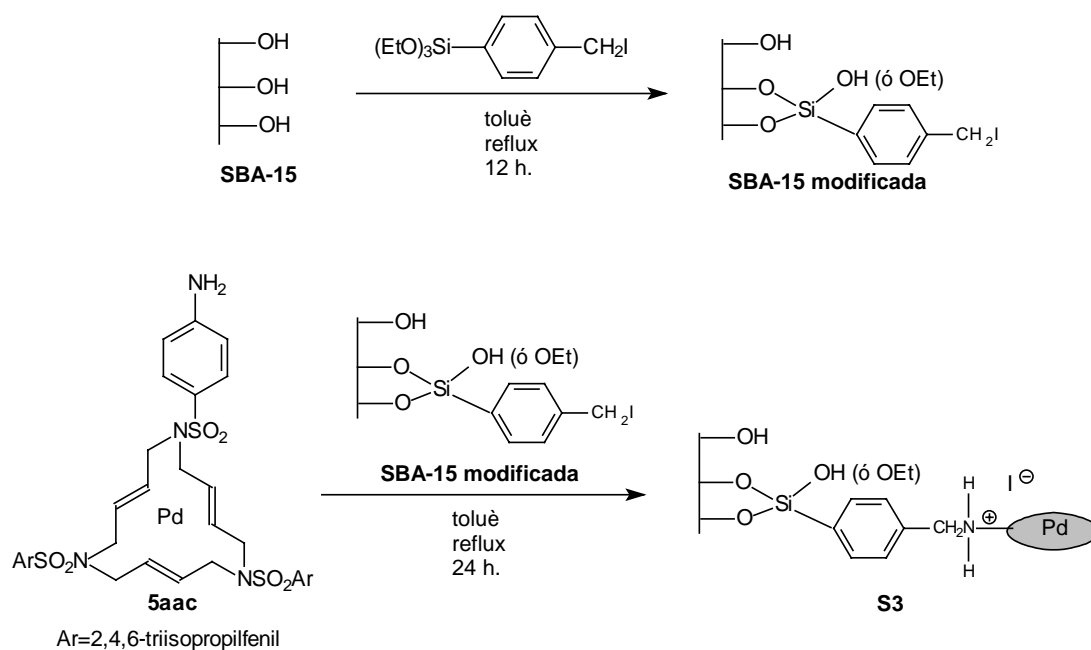
Com ja s'ha comentat en l'apartat 3.2.3.3., el tractament amb una font de Pd(0) del sòlid en el si de dioxà a reflux fa que part del Pd quedi adsorbit a la superfície del sòlid, cosa que queda ben palesa en el cas de S2Pd, en que el contingut de Pd trobat és bastant superior al teòric.

Així doncs, es va preparar un altre catalitzador, S2Pdbis, emprant les condicions suaus anteriorment descrites: amb Pd(dba)₂ com a font de Pd(0), en el si de clorur de metilè a temperatura ambient durant 6 hores. Passat aquest temps es va filtrar el sòlid i es va rentar amb clorur de metilè, THF i èter dietílic. S'obtingué un sòlid S2Pdbis que contenia 2.33% de Pd (0.22 mmol Pd/ g). En aquest cas la quantitat de pal·ladi és molt inferior a la de S2Pd, però continua estant una mica per sobre de la quantitat teòrica que hauria de contenir (2.16 % de Pd).

3.2.5. Ancoratge del complex 5aac a un gel de sílice SBA-15 modificat.

El complex 5aac no conté cap grup trialcòxisilil en la seva estructura, per això primerament s'haurà de funcionalitzar el gel de sílice SBA-15 amb algun grup funcional que pugui reaccionar fàcilment amb un grup amino, que és l'únic punt reactiu del complex 5aac.

El gel de sílice SBA-15 es va funcionalitzar per reacció amb iodur de 4-tri(etoxisilil)benzil a reflux de toluè durant 12 hores. Sobre aquest SBA-15 funcionalitzat es va realitzar una substitució nucleòfila amb el grup amino del complex 5aac per obtenir el material S3 (esquema 25). La relació Si/N determinada per anàlisi elemental és de 21.9, que és un valor més alt que els de S1 i S2, és a dir, S3 conté menys unitats macrocícliques que els altres dos materials. El material S3 conté 1.55% de Pd(0) (0.145 mmol Pd/g) (determinat per ICP).



Esquema 25. Síntesi del material híbrid orgànic-inorgànic mesoporós S3.

Tant el material intermig com l'S3 són mesoporosos. A partir de la corba d'adsorció-desorció de nitrogen es pot determinar que el diàmetre dels porus és de 75 Å i 95 Å segons si es calcula amb la branca de desorció o adsorció de nitrogen respectivament, la superfície específica és de 430 m²/g (BET), i el volum de porus és de 0.85 cm³/g (figura 13). Els dos materials sintetitzats presenten una estructura ordenada hexagonal dels mesoporus (powder-XRD) i la morfologia de la seva superfície és com la del material de partida SBA-15 (SEM) (figura 13).

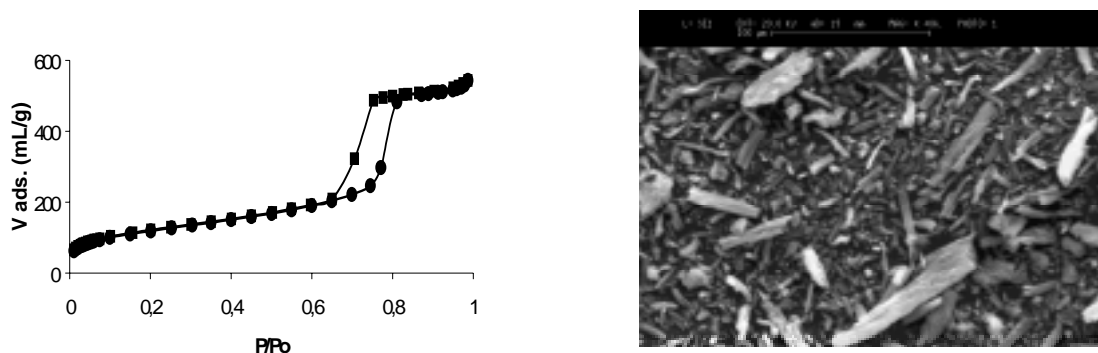
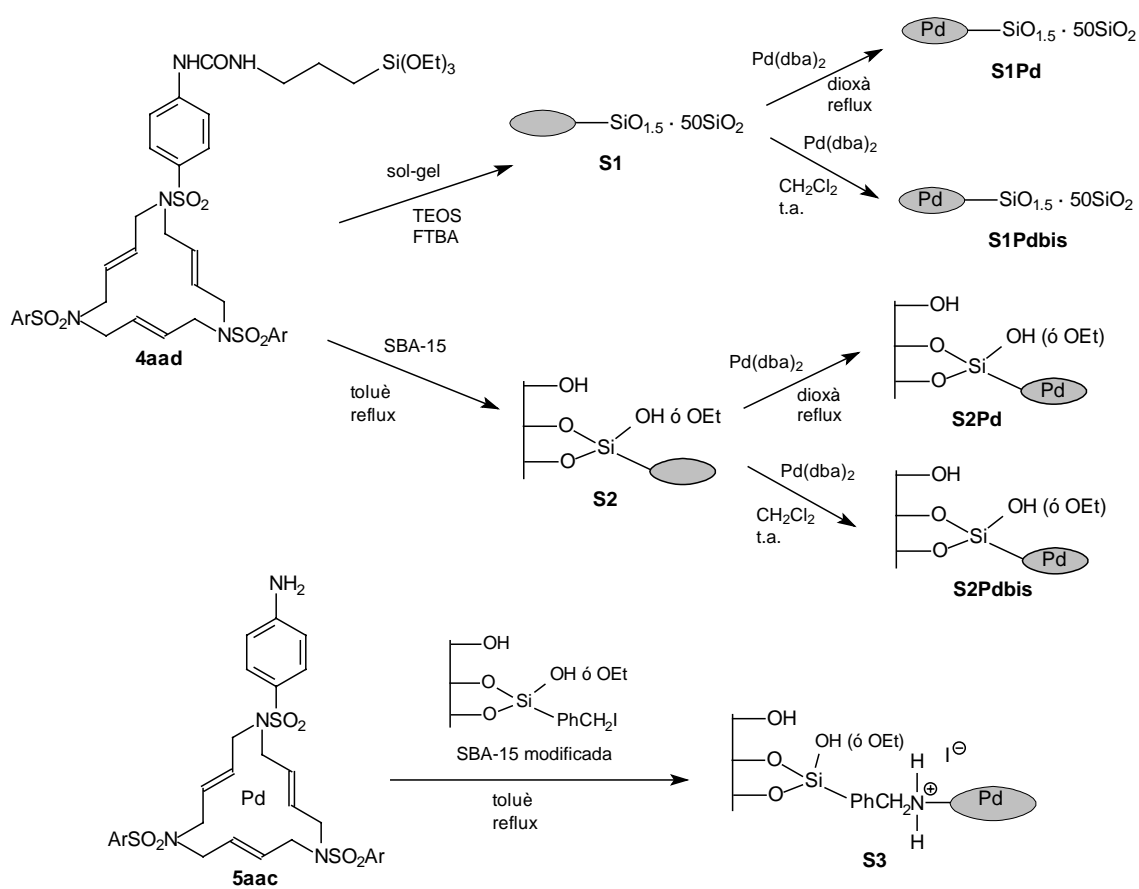


Figura 13. Gràfica d'adsorció-desorció de nitrogen i imatge SEM per S3.

En l'esquema 26 es presenta un resum dels materials híbrids orgànic-inorgànics preparats en aquest apartat.



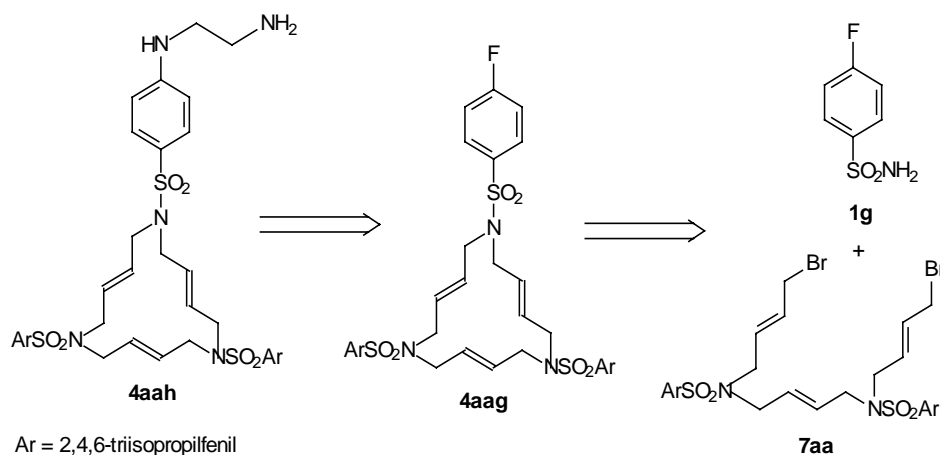
Esquema 26. Resum dels sòlids obtinguts en aquest apartat 3.2.3.

3.3. Síntesi de materials híbrids orgànic-inorgànics a partir del macrocicle (*E,E,E*)-11-[4-(2-(*N*-(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aai.

3.3.1. Síntesi del macrocicle (*E,E,E*)-11-[4-(2-(*N*-(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aai.

3.3.1.1. Síntesi del macrocicle (*E,E,E*)-11-[(4-fluorofenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aag.

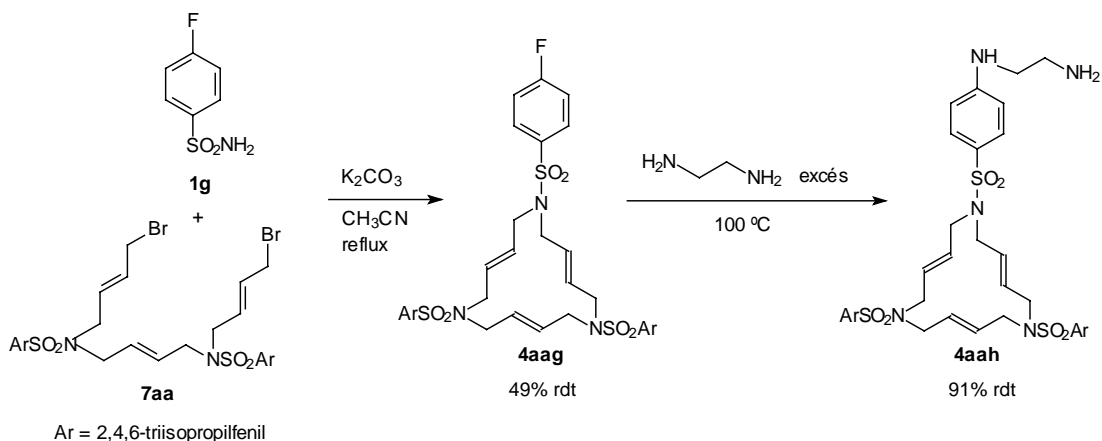
Com ja s'ha dit anteriorment, per obtenir materials híbrids orgànic-inorgànics es necessiten compostos que en la seva estructura continguin una funcionalització trietoxisilil. La reacció de 4aac amb l'isocianat 19 no funcionava bé, i es creia que la causa era que el grup amino era massa poc reactiu i estava massa impedit estèricament. Per això es va decidir provar aquesta reacció amb un macrocicle en què el grup amino que ha de reaccionar amb l'isocianat estigui més allunyat del nucli macrocíclic del compost, per evitar problemes estèrics, i sigui un grup amino unit a cadena alifàtica, i, per tant, més reactiu. Com que les sulfonamides que es necessitarien no són comercials, es va decidir emprar una sulfonamida sobre la qual es pogués introduir el substituent requerit mitjançant una substitució nucleòfila aromàtica (esquema 27).



Esquema 27. Anàlisi retrosintètica del macrocicle 4aah.

Per tant, es va decidir sintetitzar el macrocicle (*E,E,E*)-11-[(4-fluorofenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aag segons la via A

de l'esquema 2. La reacció de ciclació (49% rdt) entre l'intermedi dibromat **7aa** i la 4-fluorobenzensulfonamida es va dur a terme emprant carbonat potàssic com a base en el si d'acetonitril a reflux (esquema 28).



Esquema 28. Síntesi dels macrocicles **4aag** i **4aah**.

3.3.1.2. Reacció de substitució nucleòfila aromàtica sobre el macrocicle **4aag** per donar el macrocicle *(E,E,E)*-11-[(4-(2-aminoetilamino)fenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4aah**.

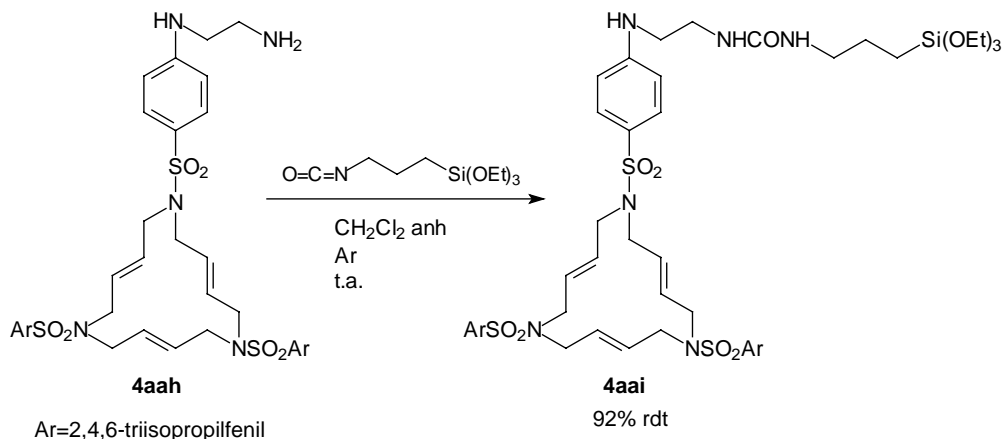
Com a nucleòfil es va utilitzar la 1,2-etilendiamina, **20**, ja que per un extrem podia actuar de nucleòfil i quedava un grup amino lliure a l'altre extrem per reaccionar posteriorment amb l'isocianat **19**. La S_NAr sobre el macrocicle **4aag** es va dur a terme en presència d'un gran excés d'1,2-etilendiamina i a 100 °C durant una nit (esquema 28). Aquest tipus de S_NAr sobre els macrocicles amb altres nucleòfils havien estat prèviament estudiades en el grup de recerca per Jan Spengler.⁷¹

3.3.1.3. Síntesi del macrocicle *(E,E,E)*-11-[4-(2-(*N'*-(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4aai**.

La reacció entre **4aah** i l'isocianat **19** es va assajar en diferents dissolvents (THF, toluè i CH_2Cl_2) a temperatura ambient, seguint l'evolució per espectroscòpia IR (desaparició de la banda a 2271 cm^{-1}) i per 1H -RMN (desplaçament cap a camps més baixos de la banda situada a 2.97

⁷¹ Moreno-Mañas, M.; Spengler, J. *Tetrahedron* 2002, 58, 7769.

ppm que correspon a un del metilens de la cadena 2-aminoetilamino del macrocicle **4aah** de partida). La formació de la urea era més ràpida (4 h) en el si de CH_2Cl_2 anhidre (1/1.2 **4aah**/19) (esquema 29).



Esquema 29. Síntesi del macrocicle **4aai**.

Un rentat del cru amb pentà anhidre durant 5 hores a temperatura ambient va permetre eliminar el petit excés d'isocianat, obtenint **4aai** amb un 92% de rendiment. Per comprovar que no s'havia hidrolitzat gens el grup trietoxisilil es va fer un espectre de ^{29}Si -RMN, i es va observar un sol pic a -45 ppm, que correspon als grups alcoxisilil (els grups silanols apareixen a uns -100 ppm).

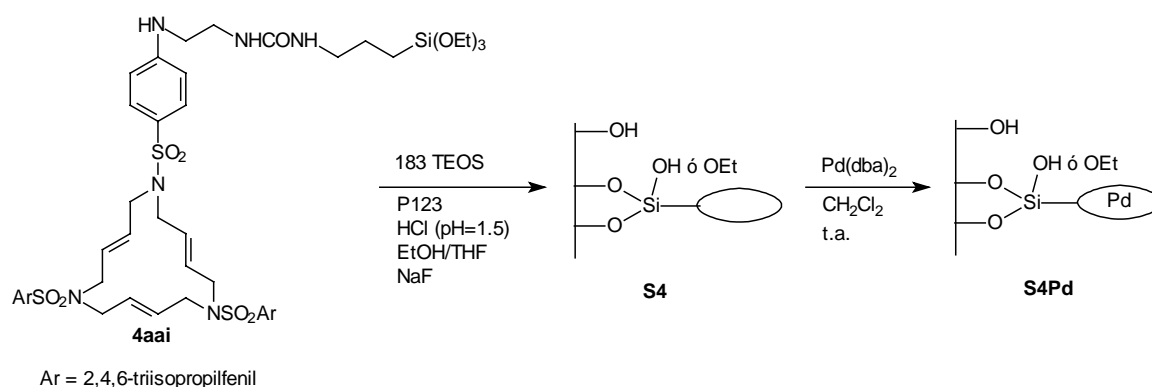
3.3.2. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic **S4Pd** per síntesi directa amb el macrocicle **4aai** i posterior complexació del Pd.

3.3.2.1. Síntesi directa d'un material híbrid orgànic-inorgànic mesoporós i ordenat, **S4**.

Els sòlids que es descriuran en aquest apartat 3.3. (3.3.2. i els següents 3.3.3. i 3.3.4.) van ser sintetitzats per mi mateixa en el Laboratoire de Chimie Moléculaire et Organization du Solide de Montpellier sota la supervisió del Dr. Mehdi i la Prof. Reyé durant una estada de tres mesos realitzada entre maig i juliol de 2002.

A partir del macrocicle **4aai**, que conté un grup trietoxisilil, i malgrat la seva grandària, es pot intentar fer una síntesi directa d'un material híbrid orgànic-inorgànic mesoporós i ordenat. Així en el medi de reacció convencional per a la síntesi de gels de sílice mesoestructurats es va

afegir, a més de TEOS i el tensioactiu P123, el macrocicle 4aai. Degut a la gran mida d'aquest macrocicle, aquest es va introduir en molt baixa proporció (relació molar TEOS/4aai = 183/1), ja que sinó es pot obtenir un material no estructurat. Normalment la síntesi dels gels de sílice mesoporosos i ordenats de tipus SBA-15 es fa en el si d'aigua àcida (pH=1.5) sense addició de dissolvent orgànic, però en aquest cas es va afegir etanol i THF per facilitar la dissolució del macrocicle ja que sinó el procés d'hidròlisi i condensació podria no tenir lloc. A partir d'aquí es va seguir el mateix tractament que en el cas de la síntesi de SBA-15 (veure apartat 3.3.3.1) (esquema 30).



Esquema 30. Síntesi directa d'un material híbrid mesoporós i estructurat, S4.

El material S4 que es va obtenir conté molt poca funcionalitat orgànica, la relació Si/N és de 36.9 (0.06 mmol macrocicle/g).

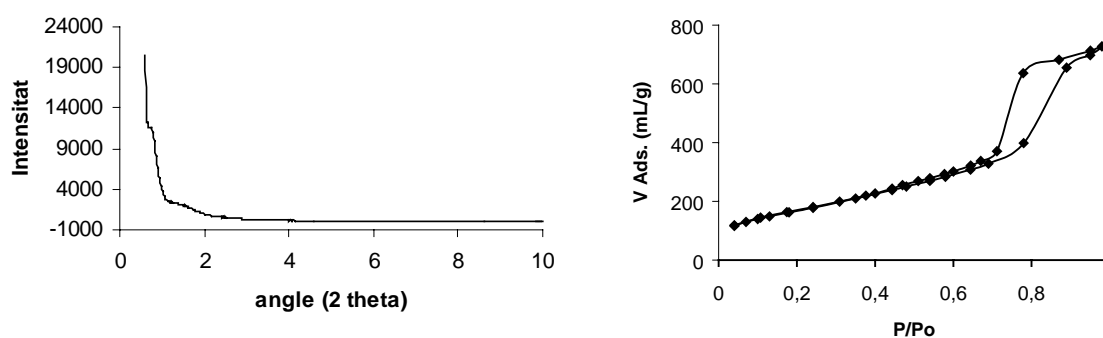


Figura 14. Powder-XRD i corba d'adsorció-desorció de nitrogen corresponent al sòlid S4.

El material híbrid orgànic-inorgànic **S4** té una superfície específica de 610 m²/g, un diàmetre de porus de 90-70 Å (segons si es calcula per la corba d'adsorció o desorció respectivament), i un volum de porus de 1.12 cm³/g. Aquest material però, presenta una organització molt feble, ja que per powder-XRD es veuen uns pics mal definits (figura 14).

3.3.2.2. Complexació de Pd(0) pels macrocicles triolefínics integrants de **S4** per formar el catalitzador **S4Pd**.

Es va preparar el catalitzador **S4Pd** emprant les condicions suaus anteriorment descrites (Pd(dba)₂, clorur de metilè, temperatura ambient, 6 hores). El sòlid resultant es va filtrar i es va rentar successivament amb clorur de metilè, THF i èter dietílic, obtenint **S4Pd** (0.43% de Pd, 0.04 mmol Pd/g) determinat per ICP. En aquest cas la quantitat de pal·ladi és una mica inferior a la quantitat teòrica que hauria de contenir (0.66% de Pd).

3.3.3. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic **S5Pd per ancoratge del macrocicle **4aai** a **SBA-15** i posterior complexació del Pd.**

Un cop es va tenir el macrocicle **4aai** hi havia dues alternatives per obtenir un material híbrid orgànic-inorgànic mesoporós que contingués pal·ladi per poder-lo utilitzar com a catalitzador: la primera era ancorar el macrocicle a **SBA-15** i després introduir pal·ladi en el material format, i la segona era complexar el pal·ladi amb el macrocicle per obtenir el complex **5aai** i després ancorar aquest complex a **SBA-15**. En aquest apartat 3.3.3. es parla de la primera opció, mentre que en l'apartat següent (3.3.4.) es parlarà de la segona opció.

3.3.3.1. Síntesi del gel de sílice mesoestructurat **SBA-15**.

Per preparar aquest gel de sílice **SBA-15** s'ha modificat el mètode descrit per Stucky⁷² en medi àcid afegint-hi, a més, fluorur.⁷³ Aquestes condicions són molt ben conegudes pel grup de Montpellier,⁷⁴ on es van sintetitzar aquests gels de sílice. El paper de l'àcid en aquesta preparació és protonar els caps hidròfils de les micel·les, de manera que es forma una microemulsió que permetrà obtenir un material organitzat. L'anió fluorur coordina al silici i actua

⁷² Zhao, D.; Hou, Q.; Feng, J.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5024.

⁷³ a) Boissière, C.; Van der Lee, A.; El Masnsouri, A.; Larbot, A.; Prouzet, E. *Chem. Commun.* **1999**, 2047.
b) Boissière, C.; Larbot, A.; Prouzet, E. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1937.

⁷⁴ Corriu, R.J.P.; Lancelle-Beltran, E.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Brandès, S.; Guillard, R.J. *Chem. Mater.* **2002**, *12*, 1355.

de catalitzador de la policondensació. Així, una dissolució aquosa àcida de tensioactiu P123 s'afegeix a tetraetoxisilà. La mescla s'agita vigorosament durant 3 hores a temperatura ambient fins que la dissolució es torna transparent. La dissolució s'escalfa a 60 °C, s'afegeix NaF i es deixa evolucionar 3 dies a aquesta temperatura (composició molar de la mescla: 1 TEOS, 1.5×10^{-3} P123, 185 H₂O, 4.7 HCl i 4×10^{-4} NaF). El sòlid resultant es filtra i el tensioactiu s'extreu amb etanol en un soxhlet durant 24 hores. El sòlid s'asseca al buit a 120 °C i s'obté el gel de sílice SBA-15.

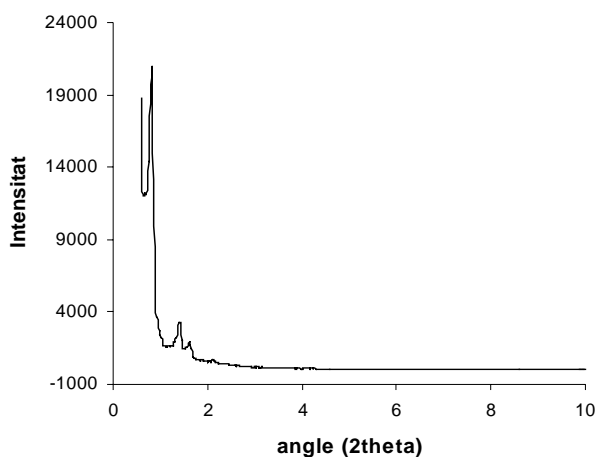
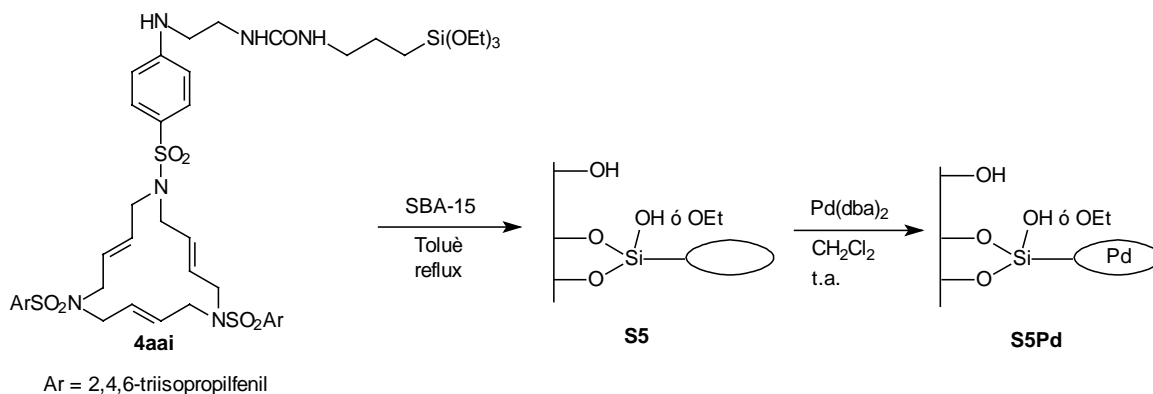


Figura 15. Difracció de raigs X de pols del gel de sílice SBA-15 i, en general, dels sòlids que presenten un grup puntual $p6mm$ hexagonal, per exemple S2.

Després de la síntesi de SBA-15 per aquest mètode es van fer els anàlisis estructurals. La difracció de raigs X de pols mostra els dos pics corresponents a l'ordenament hexagonal dels porus (figura 15). Per l'anàlisi termogravimètric es veuen dues pèrdues de massa: una per sota de 200 °C, que correspon a la pèrdua de massa deguda a l'aigua retinguda en els porus; i una altra per sobre de 200 °C, que correspon a la condensació dels grups Si-OH residuals que encara hi ha en el gel de sílice. La segona pèrdua de massa (que correspon a 5.6%) s'utilitza per corregir les pèrdues de massa en els materials híbrids orgànic-inorgànics que es prepararan a partir d'aquest gel de sílice SBA-15. L'espectroscòpia IR mostra 3 bandes característiques d'aquests materials: 3450 cm⁻¹, banda corresponent als grups -OH que encara queden en el sòlid; 1634 cm⁻¹, banda corresponent a la freqüència de vibració de l'aigua residual que conté el gel de sílice; 1085 cm⁻¹, banda ampla deguda a la vibració dels grups Si-O-Si. Es determinen els paràmetres de superfície a partir de la corba d'adsorció-desorció de nitrogen: Superfície específica: 835 m²/g; volum de porus: 1.32 cm³/g; diàmetre de porus: 108 Å.

3.3.3.2. Anoratge del macrocicle **4aai** al gel de sílice SBA-15, formació del material **S5**.

Per ancorar el macrocicle **4aai** a SBA-15, es reflueix en toluè la mescla dels dos productes sota agitació durant 24 hores. La relació molar inicial va ser de SBA-15/**4aai** = 50/1. Tenint en compte el volum dels porus i la mida del macrocicle es va pensar que aquesta seria la millor relació molar. Després de filtrar el sòlid, rentar-lo i assecar-lo s'obté el material **S5** (esquema 31).



Esquema 31. Anoratge de **4aai** a SBA-15 i formació del material híbrid **S5**.

En un primer moment l'espectroscòpia IR i l'anàlisi termogravimètric demostraven la presència de funcionalitat orgànica. Per anàlisi elemental es veu que la relació molar Si/N és de 6.6 (0.28 mmol macrocicle/g).

La corba d'adsorció-desorció de nitrogen és la típica pels materials mesoporosos (figura 16). La superfície específica de **S5** és de 342.5 m²/g, el diàmetre de porus és de 96-72 Å (segons si es calcula a partir de la corba d'adsorció o desorció respectivament), i el volum de porus és de 0.75 cm³/g. Aquests valors són més petits que els de la SBA-15 de partida, cosa que també indica que hi ha macrocicle ancorat a la SBA-15.

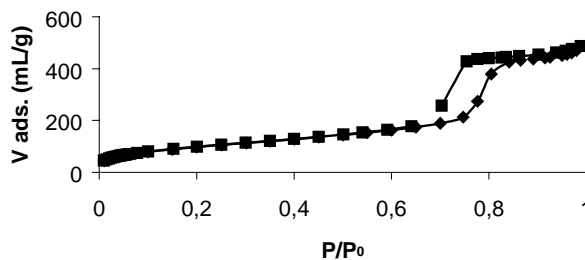


Figura 16. Corba d'adsorció-desorció de nitrogen corresponent al material **S5**.

3.3.3.3. Complexació de Pd(0) pels macrocicles triolefínics integrants de S5 per formar el catalitzador S5Pd.

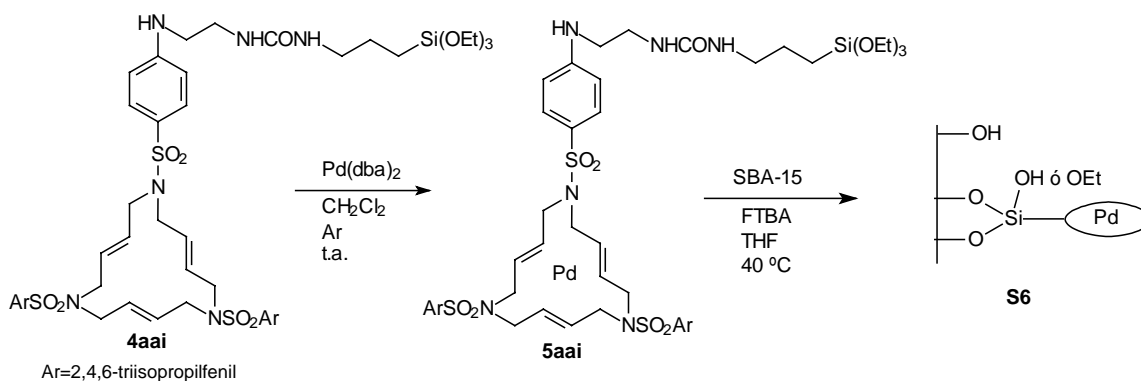
Es va preparar el catalitzador S5Pd emprant les condicions suaus anteriorment descrites (Pd(dba)₂, clorur de metilè, temperatura ambient, 6 hores). El sòlid resultant es va filtrar i es va rentar successivament amb clorur de metilè, THF i èter dietílic, obtenint S5Pd (1.65% de Pd, 0.16 mmol Pd/g). En aquest cas la quantitat de pal·ladi és inferior a la quantitat teòrica que hauria de contenir (3.00% de Pd) (esquema 31).

3.3.4. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S6 per ancoratge del complex 5aai a SBA-15.

En aquest apartat es descriurà la segona opció per obtenir un catalitzador ancorat a gel de sílice mesoporós i ordenat: síntesi del corresponent complex de pal·ladi 5aai i posterior ancoratge d'aquest a SBA-15.

3.3.4.1. Síntesi del complex 5aai.

Aquest complex es va sintetitzar utilitzant les condicions suaus anteriorment esmentades (Pd(dba)₂, diclorometà, temperatura ambient, 10 hores) (esquema 32), però amb el dissolvent anhidre i sota atmosfera inert, per tal de preservar el grup trietoxisilil del macrocicle 4aai de la possible hidròlisi. Per ¹H-RMN es va comprovar que la reacció havia acabat al cap de 10 hores, ja que els senyals olefínics de 4aai que apareixen a 5.7 ppm s'havien desplaçat completament cap a camps més alts. Així doncs, es va evaporar el diclorometà en atmosfera inert. Per eliminar la dba existent en el cru, es va rentar aquest amb pentà anhidre, d'aquesta manera es podia separar per simple filtració la dba (soluble en pentà) del complex 5aai (insoluble en pentà).

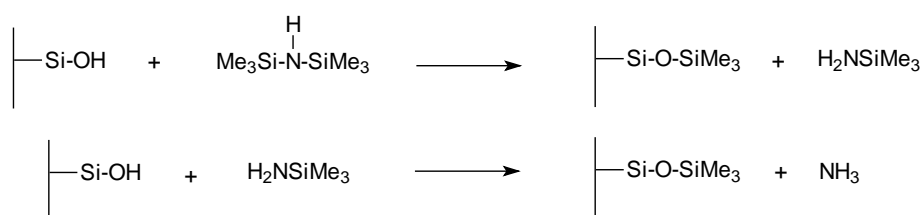


Esquema 32. Síntesi del material híbrid orgànic-inorgànic S6.

3.3.4.2. Anclatge del complex 5aai a SBA-15 i obtenció del catalitzador S6.

Normalment els ancoratges de molècules orgàniques que contenen grups trialcoxisilil a SBA-15 es duen a terme en toluè a reflux.

En aquest cas, però, quan es va assajar l'ancoratge de complexos tipus 5 a SBA-15 en aquestes condicions s'observava que part del pal·ladi que s'introduïa es descomplexava i precipitava en forma de mirall de pal·ladi. En un primer moment es va pensar que la descomplexació del Pd podia ser deguda als grups Si-OH residuals que queden a la superfície del sòlid. Per corroborar-ho, es va sintetitzar un gel de sílice SBA-15 modificat sense grups Si-OH residuals, així es va tractar SBA-15 amb un excés de *N,N*-bis[trimetilsilil]amina sense dissolvent a 125 °C (esquema 33).



Esquema 33. Protecció dels grups Si-OH de la superfície de gels de sílice.

Per espectroscòpia IR s'observa una gran disminució de la banda situada a 3472 cm⁻¹, això indica que la majoria de grups Si-OH han desaparegut. Per altra banda els paràmetres determinats a partir de la corba d'adsorció-desorció de nitrogen (figura 17) són més petits que per SBA-15 sense protegir, cosa que també indica que hi ha hagut la protecció dels grups Si-OH.

Es va intentar ancorar un complex tipus 5 a aquest gel de sílice protegit, però s'observava igualment l'aparició del mirall de pal·ladi.

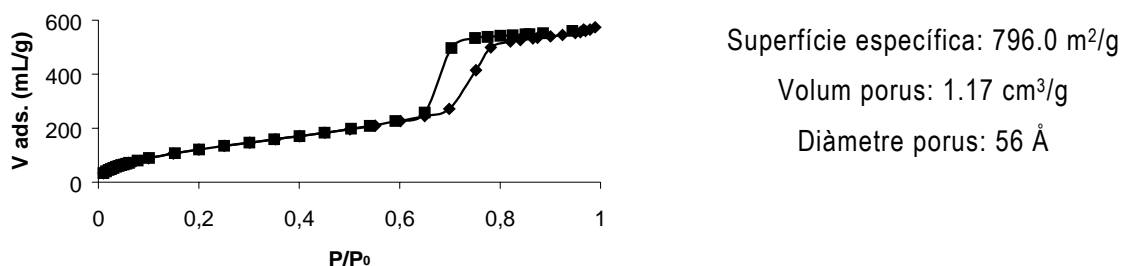


Figura 17. Corba d'adsorció-desorció de nitrogen pel gel de sílice SBA-15 protegit.

Per aquesta raó es van buscar unes condicions més suaus d'ancoratge. Laspéras i col.⁷⁵ havien usat fluorur amònic -pTsOH en toluè i aigua a -60 °C per obtenir alúminosilicats amb grups cloropropil. Partien dels alúminosilicats i de 3-cloropropiltrimetoxisilà i efectuaven l'ancoratge segons el mètode sol-gel en les condicions indicades anteriorment. Tenint en compte aquest precedent es va decidir emprar fluorur com a catalitzador de l'ancoratge i es van usar les següents condicions: en THF a 40 °C i en presència d'aigua i de FTBA com a catalitzador (esquema 32). La relació molar de SBA-15 i complex 5aai inicial va ser 50/1. La mescla es va deixar sota agitació magnètica durant un dia. A continuació es va filtrar i el sòlid es va rentar successivament amb abundant THF i èter, per assegurar-se de que no quedava cap molècula orgànica no ancorada en el sòlid S6.

El material S6 té una relació molar Si/N de 7.9 (0.24 mmol macrocicle/g) i conté un 1.57% de Pd (0.15 mmol Pd/g), determinat per ICP, valor que és una mica inferior al teòric (2.53% Pd), cosa que indica que una part del pal·ladi es deu haver descomplexat.

Es van determinar les característiques físiques del sòlid S6 a partir de la corba d'adsorció-desorció de nitrogen (figura 18): superfície específica: 326 m²/g; volum de porus 0.71 cm³/g; diàmetre de porus: 95-74 Å (calculat a partir de la corba d'adsorció i desorció respectivament).

⁷⁵ Abramson, S.; Laspéras, M.; Galarneau, A.; Desplandier-Giscard, D.; Brunel, D. *Chem. Commun.* **2000**, 1773.

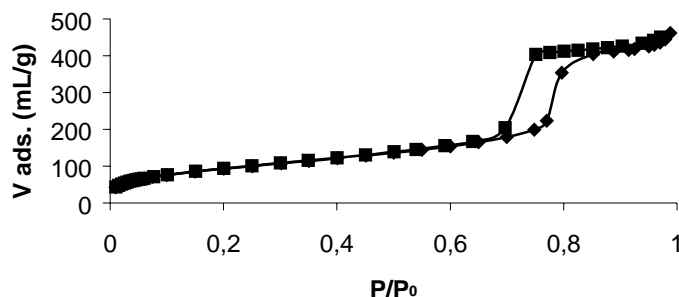
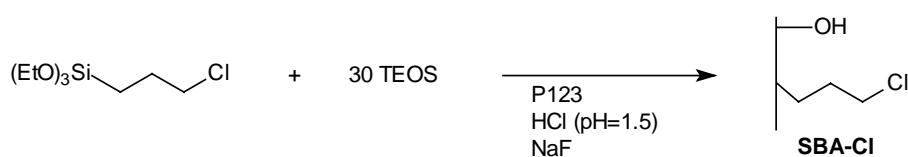


Figura 18. Corba d'adsorció-desorció de nitrogen pel sòlid S6.

3.3.5. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S7Pd per ancoratge del macrocicle 4aah a un gel de sílice mesoporós tipus SBA-15 modificat i posterior complexació del Pd.

3.3.5.1. Preparació per síntesi directa d'un gel de sílice mesoestructurat que conté -Cl, SBA-Cl.

Es va preparar per síntesi directa un altre material híbrid orgànic-inorgànic mesoporós que conté grups 3-cloropropil. El procediment que es va seguir va ser el mateix que en el cas de la SBA-15 (veure apartat 3.3.3.1), però en la mescla de reacció, a més d'afegir-hi TEOS i el tensioactiu P123, es va afegir 3-cloro-1-trietoxisililpropà 21 (esquema 34). La relació molar TEOS/21 introduïda en el medi de reacció va ser 30/1. En aquest cas la relació molar pot ser més baixa que en el cas dels macrocicles ja que el volum de la molècula orgànica que es vol introduir és més petit que en el cas dels macrocicles.



Esquema 34. Síntesi directa d'un gel de sílice mesoporós tipus SBA-15 que conté grups 3-cloropropil, SBA-Cl.

El material SBA-Cl obtingut després del procés sol-gel té una relació Si/Cl de 37/1 (1.20% Cl, 0.34 mmol Cl/g), cosa que indica que quasi tot el producte 21 introduït en la mescla de reacció està formant part del material híbrid orgànic-inorgànic SBA-Cl.

Els paràmetres de superfície determinats per adsorció-desorció de nitrogen són molt semblants als del gel de sílice SBA-15 (figura 19).

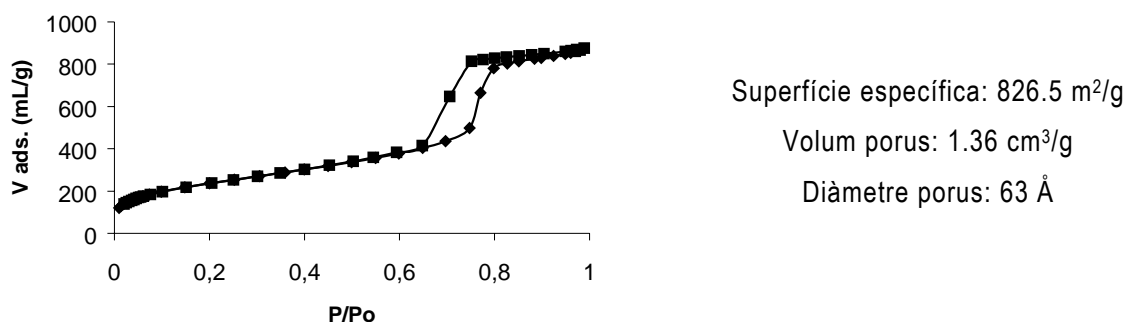
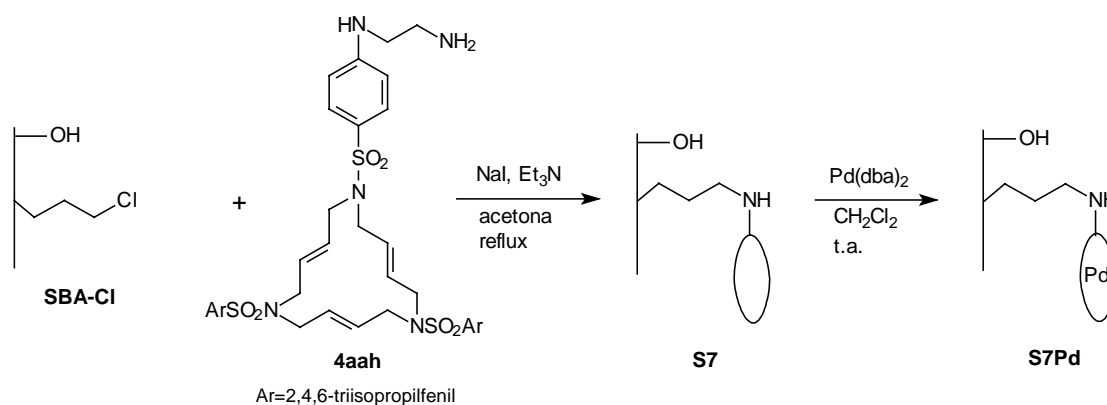


Figura 19. Corba d'adsorció-desorció de nitrogen corresponent al gel de sílice SBA-CI.

3.3.5.2. Ancoratge del macrocicle 4aah al gel de sílice SBA-CI, formació del material híbrid orgànic-inorgànic mesoporós S7.

En aquest cas el gel de sílice mesoporós SBA-CI ja estava convenientment funcionalitzat amb grups cloropropil, per poder fer directament una substitució nucleòfila amb el grup amino del macrocicle 4aah. Els primers assaigs realitzats (a) acetonitril, reflux, Et₃N, 24 h; i b) acetonitril, reflux, Et₃N, NaI, 24 h) no van donar resultats positius. Finalment la reacció es va dur a terme en el si d'acetona a reflux, amb trietilamina com a base i NaI durant 24 hores (esquema 35). El sòlid es va rentar successivament amb acetona, aigua, etanol i èter i es va assecar al buit. Per l'anàlisi elemental es va veure que hi havia macrocicle (0.53% N, 0.08 mmol 4aah/g), però encara hi havia Cl que no s'havia substituït (0.91% Cl, 0.26 mmol Cl/g). Aquest primer sòlid l'anomenem S7a. Es van preparar de forma anàloga més lots d'aquest material S7 i es van fer els respectius anàlisis elementals: S7b, 0.04 mmol 4aah/g; i S7c, 0.05 mmol 4aah/g.



Esquema 35. Síntesi del material híbrid orgànic-inorgànic mesoporós S7Pd.

3.3.5.3. Complexació de Pd(0) pels macrocicles triolefínics integrants de S7 per formar el catalitzador S7Pd.

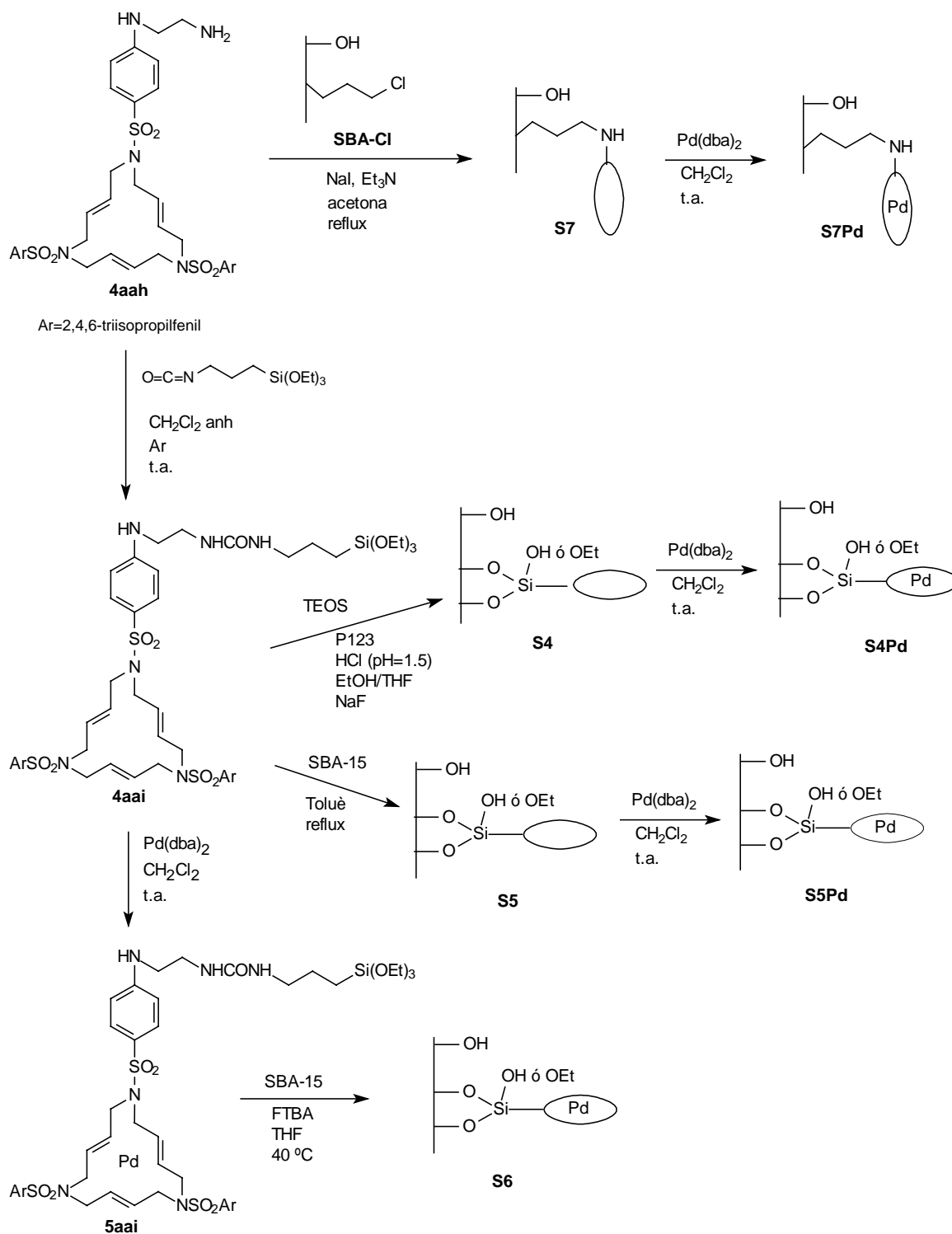
A partir de S7a,b,c es van preparar els catalitzadors S7Pd emprant les condicions suaus anteriorment descrites ($\text{Pd}(\text{dba})_2$, clorur de metilè, temperatura ambient, 6 hores). El sòlid es va filtrar i es va rentar amb clorur de metilè, THF i èter dietílic. Així es van obtenir tres materials catalítics amb diferent contingut de Pd.

El catalitzador S7Pda conté 0.65% de Pd (0.06 mmol Pd/g). En aquest cas la quantitat de pal·ladi és inferior a la quantitat teòrica que hauria de contenir (0.81% de Pd). Les característiques superficials d'aquest sòlid es van determinar mitjançant la corba d'adsorció-desorció de nitrogen, i són les següents: 565 m^2/g de superfície específica; 0.98 cm^3/g de volum de porus i 85-65 Å de diàmetre de porus (calculat a partir de la corba d'adsorció i desorció respectivament).

El material S7Pdb conté 0.62% de Pd (0.06 mmol Pd/g). En aquest cas la quantitat de Pd és superior a la teòrica (0.43% Pd), això indica que part del pal·ladi està adsorbit a la superfície. Aquest material no s'assajarà com a catalitzador.

I, per últim, el catalitzador S7Pdc conté 0.44% de Pd (0.04 mmol Pd/g). En aquest cas la quantitat de pal·ladi és inferior a la quantitat teòrica que hauria de contenir (0.53% de Pd).

A l'esquema 36 es resumeix la preparació dels catalitzadors obtinguts a l'apartat 3.3.



Esquema 36. Resum dels sòlids obtinguts en aquest apartat 3.3.

3.4. Síntesi d'un material híbrid orgànic-inorgànic a partir del macrocicle (*E,E,E*)-1,6-bis[4-(2-(*N'*-(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aii.

Un altre tipus de material híbrid orgànic-inorgànic que es pot sintetitzar és el que parteix de molècules orgàniques que contenen dos o més grups alcoxisilil. El material que s'obté incorpora les unitats orgàniques en el si de la matriu sililada i pot tenir diferent comportament com a catalitzador.

3.4.1. Síntesi del macrocicle (*E,E,E*)-1,6-bis[4-(2-(*N'*-(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aii.

Per poder preparar el material híbrid calia disposar del precursor orgànic amb les dues o més funcions alcoxisilil, cosa que no havia de comportar cap problema en el nostre cas ja que s'havia aconseguit sintetitzar un macrocicle amb una única funcionalitat trietoxisilil 4aai d'una forma òptima, i es va pensar d'obtenir el macrocicle amb dues funcionalitats trietoxisilil 4aii de forma anàloga, és a dir, per S_NAr sobre el macrocicle 4agg que conté dos grups 4-fluorofenilsulfonil amb etilendiamina i posterior reacció del producte resultant amb l'isocianat sililat 19 (veure esquemes 37, 38 i 39).

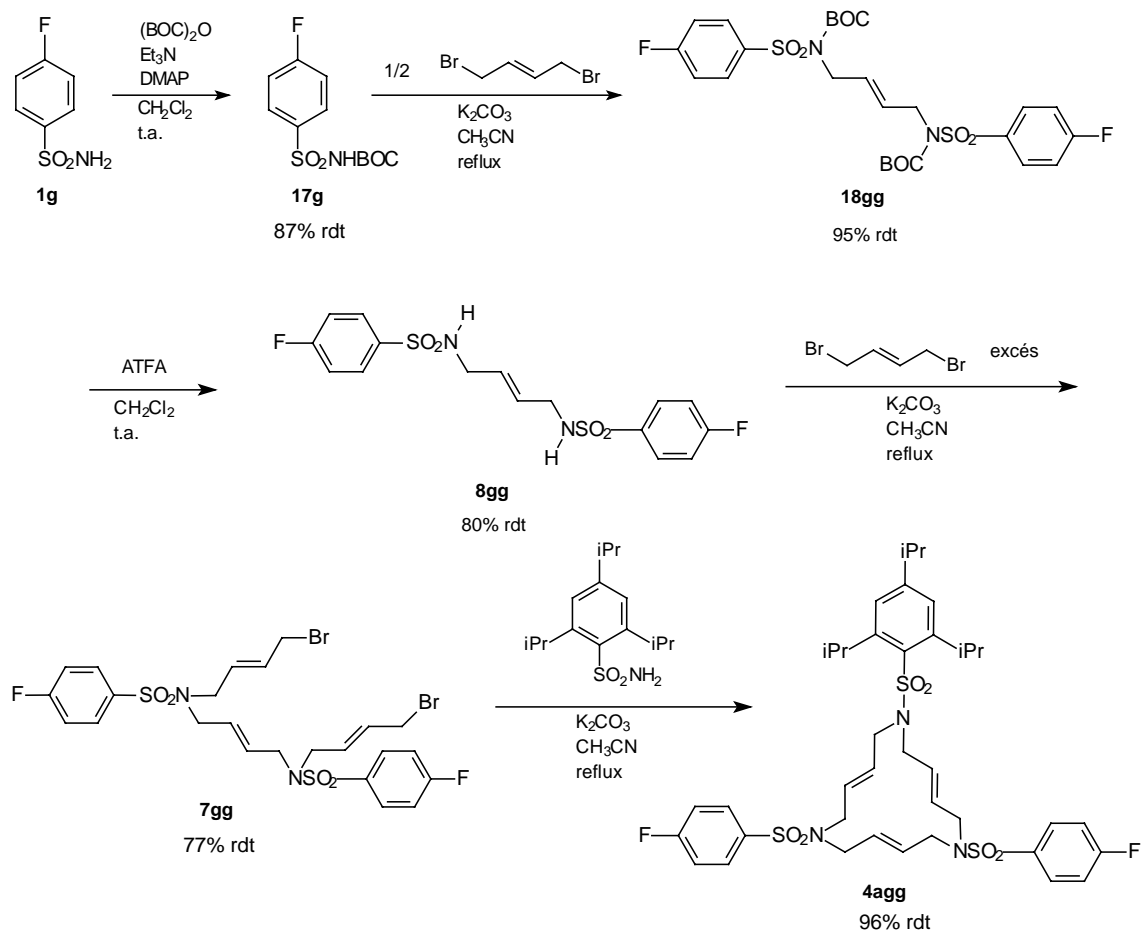
3.4.1.1. Síntesi del macrocicle (*E,E,E*)-1,6-bis[(4-fluorofenil)sulfonil]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4agg.

Aquest macrocicle es va sintetitzar per la via A (esquema 2), de forma anàloga a com s'havia fet amb els anteriors macrocicles (esquema 37).

L'etapa més problemàtica va ser la síntesi de l'intermedi 7gg. Es van realitzar diversos assaigs:

- a) acetonitril a reflux, carbonat potàssic; sublimació del cru i posterior recristalització; 24% rdt.
- b) DMF a 90 °C, hidrur sòdic; addició d'aigua, posterior destil·lació de l'azeòtrop aigua/DMF i rentat del sòlid amb aigua; 35% rdt.
- c) acetonitril a reflux, carbonat potàssic; cromatografia; 77% rdt.

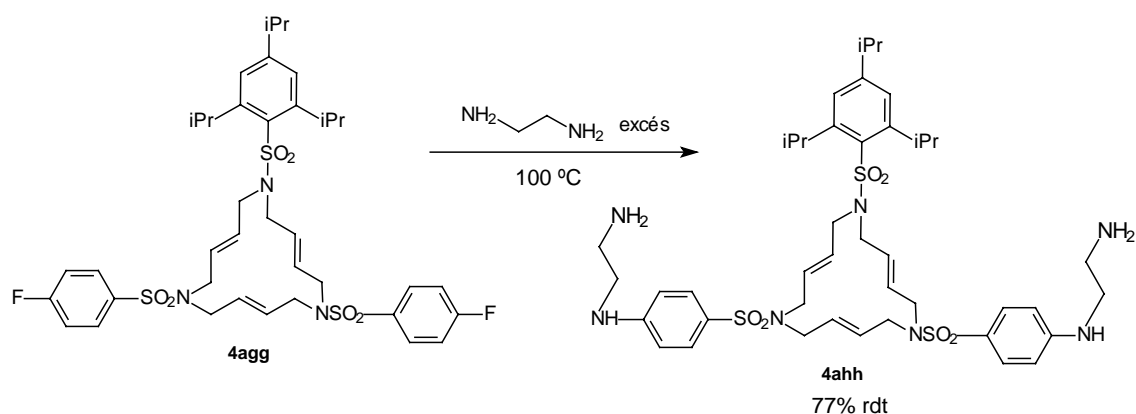
Les etapes d'obtenció dels productes 18gg i 8gg les va realitzar l'estudiant Erasmus Marina Brissart sota la meua supervisió (esquema 37).



Esquema 37. Síntesi del macrocicle 4agg.

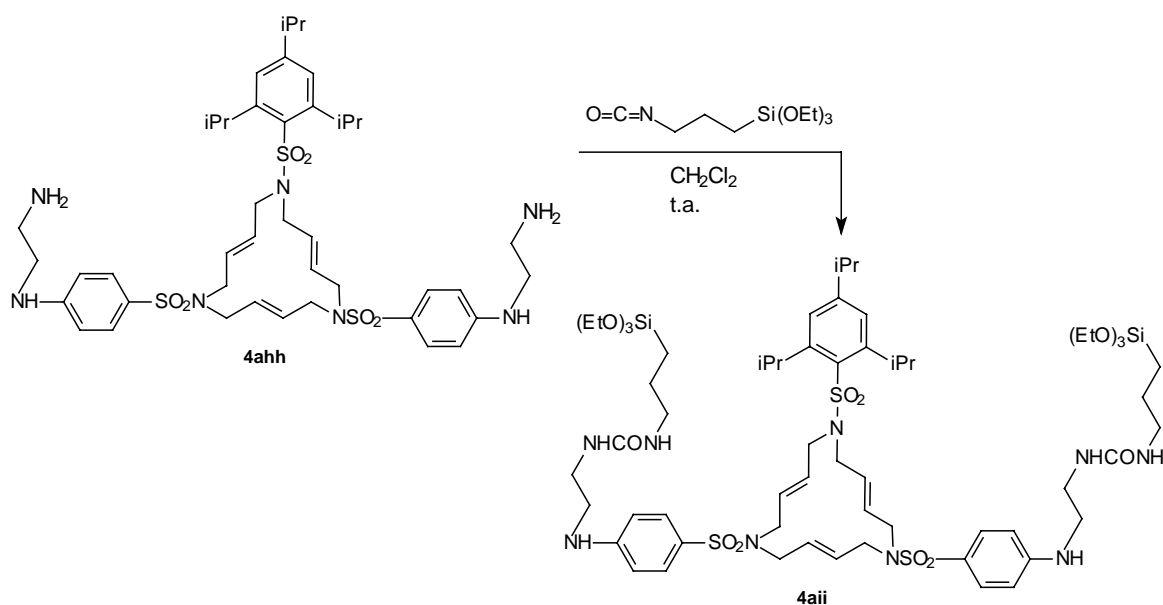
3.4.1.2. Substitució nucleòfila aromàtica sobre al macrocicle 4agg amb 1,2-etilendiamina.

Aquesta reacció és equivalent a la que ja s'havia fet prèviament per obtenir el macrocicle 4aah, i el resultat havia estat molt bo (veure apartat 3.3.1.2). Així doncs, es va fer la reacció en les mateixes condicions: en excés de diamina 20, sense dissolvent i escalfant a 100 °C durant una nit (esquema 38). Es va obtenir el macrocicle 4aah amb un 77% de rendiment.

Esquema 38. S_NAr sobre el macrocicle 4agg i obtenció de 4ahh.

3.4.1.3. Síntesi del macrocicle (E,E,E)-1,6-bis[4-(2-(N'-(3-triethoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aii, per reacció de 4ahh amb l'isocianat 19.

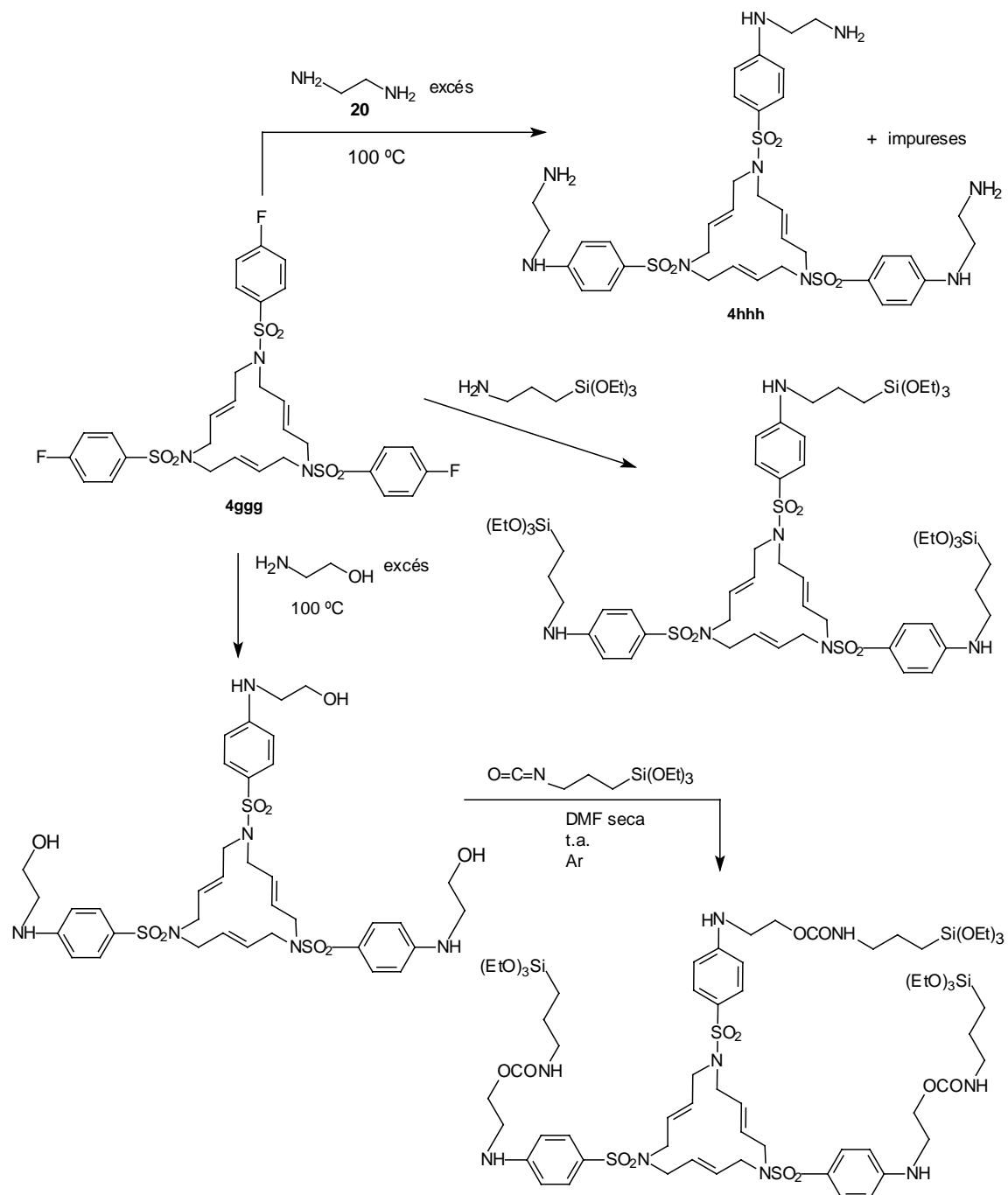
Aquesta reacció es va fer igual que en el cas del macrocicle 4aai (esquema 39). Per espectroscòpia IR no apareixia banda d'isocianat, i per 1H -RMN es veia el total desplaçament d'un dels metilens de la cadena d'aminoetilamino del macrocicle 4ahh.



Esquema 39. Síntesi del macrocicle 4aii.

3.4.1.4. Intents de síntesi d'un macrocicle contenint tres grups trietoxisilil, **4iii**.

Com en els casos dels macrocicles amb un o dos grups trietoxisilil es va partir del macrocicle amb grups tres Ar=4-fluorofenil.⁷¹



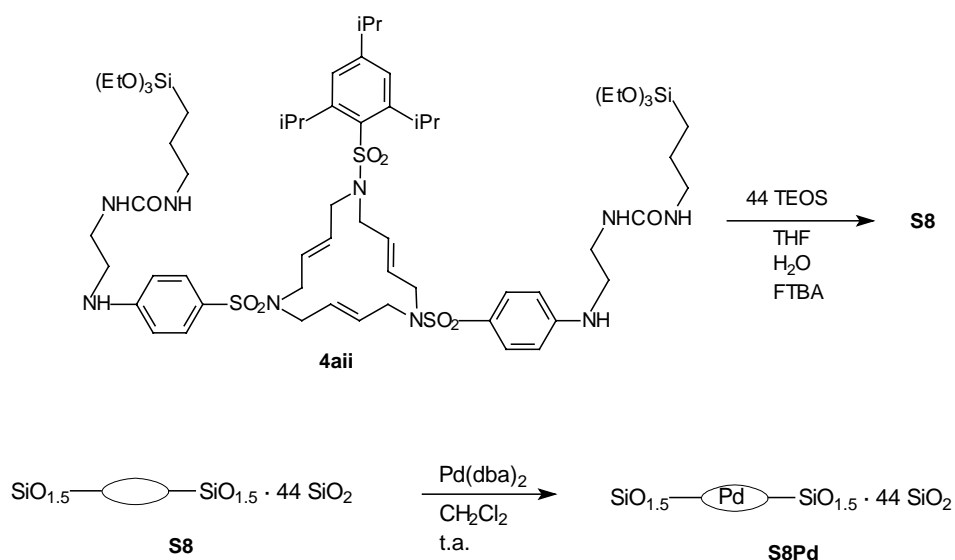
Esquema 40. Intents de síntesi d'un macrocicle amb tres grups trietoxisilil.

Quan es va fer la reacció de S_NAr sobre el macrocicle **4ggg** amb un excés de diamina **20** a 100 °C, es va obtenir el macrocicle **4hhh**, però no es va aconseguir purificar. Aquest macrocicle era molt insoluble i es va rentar primer amb aigua per eliminar la diamina **20** adherida, i després amb altres dissolvents com etanol, THF, acetona, pentà, ... Però no s'aconseguia separar les impureses del producte. Per tant, es va deixar aquest intent per aconseguir el macrocicle **4hhh** (esquema 40).

Altres proves amb monoetanolamina i amb 3-trietoxisililpropilamina donaren productes de difícil purificació, per la qual cosa aquests intents s'abandonaren (esquema 40).

3.4.2. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic **S8** per cogelificació del macrocicle **4aii** amb TEOS.

La síntesi d'aquest material es va fer per cogelificació del macrocicle **4aii** amb TEOS pel mètode clàssic per obtenir sol-gels (esquema 41) i fou realitzada per Ahmad Mehdi a Montpeller. Es va utilitzar una relació molar TEOS/**4aii** de 44, **4aii** (0.60 g, 0.44 mmol) i TEOS (4.00 g, 19.2 mmol). Aquests alcoxisilans es van introduir en una mescla de THF (15 ml), aigua (0.72 ml) i FTBA (0.2 ml d'una dissolució 1M). Després de deixar evolucionar el gel durant 4 dies a temperatura ambient, filtrar-lo i assecar-lo, s'obté el material híbrid orgànic-inorgànic **S8**.



Esquema 41. Obtenció del material híbrid **S8** i del catalitzador **S8Pd**.

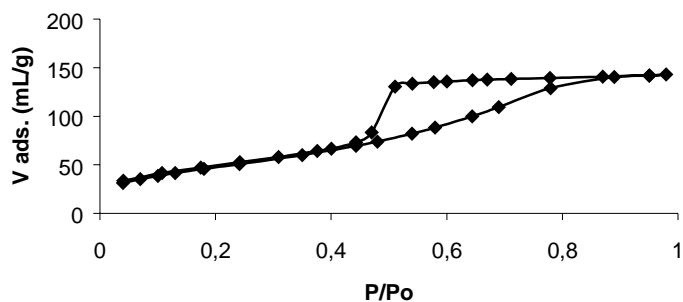


Figura 20. Corba d'adsorció-desorció de nitrogen corresponent al gel de sílice S8.

El material híbrid obtingut no és ordenat, ja que no s'ha utilitzat tensioactiu en la seva síntesi. Amb la corba d'adsorció-desorció de nitrogen es determinen els paràmetres de superfície (figura 20): superfície específica: 175 m²/g; volum dels porus: 0.22 cm³/g; diàmetre de porus: 37 Å (calculat a partir de la corba de desorció). La superfície específica d'aquest material és força petita i segons la mida dels porus és mesoporós. Aquests fets no es poden preveure quan es sintetitzen els materials d'aquesta forma.

3.4.3. Complexació de Pd(0) pels macrocicles triolefínics integrants de S8 per formar el catalitzador S8Pd.

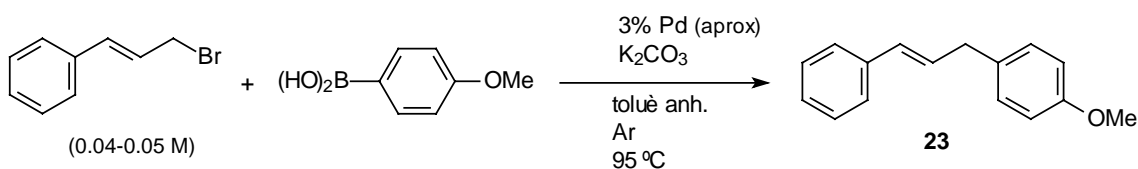
Es va preparar el catalitzador S8Pd emprant les condicions suaus anteriorment descrites (esquema 41) (Pd(dba)₂, clorur de metilè, temperatura ambient, 6 hores). El sòlid es va filtrar i es va rentar amb clorur de metilè, THF i èter dietílic obtenint S8Pd (0.42% de Pd, 0.04 mmol Pd/g). En aquest cas la quantitat de pal·ladi és bastant inferior a la quantitat teòrica que hauria de contenir (3.25% de Pd).

A continuació es presenta una taula resum dels materials híbrids preparats, així com dels catalitzadors de Pd obtinguts a partir d'ells, amb les característiques físiques i el contingut de pal·ladi:

			Característiques físiques (mètode BET)		
	Contingut de Pd (ICP)		Sup. Específica m ² /g	Volum porus cm ³ /g	Diàmetre porus (Å) (adsorció-desorció)
	% Pd	mmol Pd/g			
S1			436	macroporós	macroporós
S1Pd	2,25	0,21			
S1Pdbis	0,74	0,07			
S2			410	0,8	85-65
S2Pda	4,22	0,40			
S2Pdb	2,10	0,20			
S2Pdbis	2,33	0,22			
S3	1,55	0,15	430	0,85	95-75
S4			610	1,12	90-70
S4Pd	0,43	0,04			
S5			343	0,75	96-72
S5Pd	1,65	0,16			
S6	1,57	0,15	326	0,71	95-74
S7Pda	0,65	0,06	565	0,98	85-65
S7Pdc	0,44	0,04			
S8			175	0,22	Ample-37
S8Pd	0,42	0,04			

3.5. Activitat catalítica dels materials híbrids orgànic-inorgànics preparats en acoblaments creuats de Suzuki Csp³-Csp².

Inicialment es van assajar els catalitzadors preparats en acoblaments de Suzuki Csp³-Csp² entre el bromur de cinnamil i l'àcid 4-metoxifenilborònic. Les condicions que es van emprar van ser les mateixes que s'havien usat anteriorment en el grup de recerca: s'introduïa aproximadament un 3% molar de Pd, la relació molar entre bromur de cinnamil i àcid 4-metoxifenilborònic era de 1/1.2, s'emprava carbonat potàssic com a base (8 equivalents) i la reacció es duia a terme en toluè a 95 °C (esquema 42).



Esquema 42. Acoblament de Suzuki Csp³-Csp² assajat.

Aquestes reaccions es seguien cada 30 minuts per CG per comprovar la seva evolució (desaparició del bromur de cinnamil), es deixava refredar la mescla de reacció, es filtrava i es rentava amb toluè. El filtrat es rentava amb aigua tres vegades, es separava la fase orgànica de l'aquosa, s'assecava amb sulfat sòdic anhidre la fase orgànica i es destil·lava el dissolvent a pressió reduïda. El sòlid es rentava successivament amb aigua, etanol i èter dietílic abundantment i de forma successiva, s'assecava al buit i es reutilitzava en el següent cicle.

3.5.1. Activitat catalítica dels materials híbrids sintetitzats a partir del macrocicle 4aad.

A continuació es presenta una taula resum de les catàlisis realitzades pels materials híbrids derivats del macrocicle 4aad i del complex 5aac (esquema 26):

		1r cicle	2n cicle	3r cicle	4rt cicle	5è cicle
S1Pd 0,21 mmol Pd/g	t (h)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	rdt (%) ^a	95	75	95	83	98
	% <i>leaching</i> (ppm)	0,19 (23.7)				
S1Pdbis 0,07 mmol Pd/g	t (h)	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0
	rdt (%) ^a	76	78	89 ^b	95	93
	% <i>leaching</i> (ppm)	3,54 (624)				
S2Pda 0,40 mmol Pd/g	t (h)	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5
	rdt (%) ^a	82	98	97	73	69
	% <i>leaching</i> (ppm)	0,08 (8.3)				
S2Pdbis 0,22 mmol Pd/g	t (h)	0,5	1,0	2,0	1,0	1,0
	rdt (%) ^a	95	95 ^b	98 ^b	94	98 ^b
	% <i>leaching</i> (ppm)	0,43 (61)				
S3 0,15 mmol Pd/g	t (h)	1,5	1,5	1,5	2,5	2,5
	rdt (%) ^a	86	78	78	61	97
	% <i>leaching</i> (ppm)	0,73 (119)				

^ardt aïllat (conversió 100%)

^bconversió calculada per ¹H-RMN

Es pot observar que no hi ha gaire diferència entre els dos materials macroporosos S1Pd i S1Pdbis pel que fa a l'activitat. Es va determinar la quantitat de Pd present en la mostra orgànica del primer cicle per ICP. A partir d'aquesta dada es pot calcular el percentatge de *leaching* respecte el Pd inicialment introduït. Així, aquests materials presenten una pèrdua de metall d'un 0.19 % per S1Pd i d'un 3.54% per S1Pdbis. Es veu que la pèrdua ha estat bastant superior en el cas de S1Pdbis. Això podria ser la causa de que en aquest cas el temps de reacció per una conversió del 100% augmenti en els últims cicles. En canvi, en el cas de S1Pd el *leaching* és molt petit i el temps de reacció per obtenir una conversió del 100% no ha variat en tota la sèrie de catàlisis. El fet de que en el cas de S1Pdbis el *leaching* sigui més gran que per S1Pd no és gaire comprensible, ja que, *a priori*, en S1Pdbis el pal·ladi està coordinat pels macrocicles integrants d'aquest material i no n'hi hauria d'haver de fisorbit a la superfície. En canvi, en S1Pd sospitem que hi ha pal·ladi de les dues maneres (coordinat als macrocicles i fisorbit a la superfície) i creiem que el Pd fisorbit s'hauria de perdre més fàcilment.

En el cas dels materials mesoporosos S2Pda i S2Pdbis, l'activitat també és bastant similar. Pel que fa al *leaching*, el material S2Pda ha perdut un 0.08% de Pd en el primer cicle (8.3 ppm Pd en el cru), i el material S2Pdbis ha perdut un 0.43% de Pd (61 ppm Pd en el primer cru). En aquests casos el *leaching* és més baix que el dels materials macroporosos, però el que continua essent sorprenent és que el del material S2Pdbis sigui superior al del S2Pda (tenint en compte les diferents condicions d'introducció de pal·ladi que s'han emprat, com ja s'ha explicat pels materials S1Pd i S1Pdbis).

En el cas del material mesoporós S3, tenint en compte el temps de reacció requerit per una conversió del 100%, es pot veure que l'activitat catalítica ha anat disminuint una mica al llarg

del successius cicles. La pèrdua de Pd en el primer cicle ha estat de 0.73% (119 ppm Pd en el primer cru).

Les catàlisi són una mica més ràpides pels materials macroporosos (S1Pd, S1Pdbis) que pel mesoporós S3. El fet de tenir una mida de porus més gran faria que els problemes de difusió dels reactius fins als llocs actius fossin menors en els catalitzadors derivats de S1. Pel cas dels materials mesoporosos S2Pda i S2Pdbis, però, no hi ha una disminució significativa de la velocitat de reacció respecte a l'obtinguda pels materials macroporosos S1Pd i S1Pdbis.

Comparant el fet d'introduir el pal·ladi abans o després de l'ancoratge (S3 i S2 respectivament), es pot dir que quan el pal·ladi ja es porta incorporat al macrocicle en l'ancoratge aquesta reacció de Suzuki va una mica més lenta i, a més, el *leaching* és una mica més alt.

3.5.2. Activitat catalítica dels materials híbrids sintetitzats a partir del macrocicle 4aai.

Els resultats pels catalitzadors preparats a partir dels materials S4, S5, S6 i S7 (veure esquema 36) es presenten en la següent taula:

		1r cicle	2n cicle	3r cicle	4rt cicle	5è cicle
S4Pd 0,04 mmol Pd/g	t (h)	2,0	2,0	2,0	4,0	5,0
	rdt (%) ^a	70	44	97 ^b	93 ^b	89
	% <i>leaching</i> (ppm)	2,4 (393)				
S5Pd 0,16 mmol Pd/g	t (h)	3,0	0,5	7,0	7,0	7,0
	rdt (%) ^c	64	82	86	77	88
	% <i>leaching</i> (ppm)	8,0 (1129)				
S6 0,15 mmol Pd/g	t (h)	3,0	0,5	7,0	7,0	7,0
	rdt (%) ^c	74	59	71	99	71
	% <i>leaching</i> (ppm)	7,4 (1237)				
S7Pdc 0,04 mmol Pd/g	t (h)	2,0	2,0	2,0	2,5	4,0
	rdt (%) ^a	98 ^b	80	85	70	60
	% <i>leaching</i> (ppm)	0,07 (10.4)				

^ardt aïllat (conversió 100%)

^bconversió calculada per ¹H-RMN

^crdt calculat per ¹H-RMN

En aquesta taula la nota ^a indica que la conversió ha estat del 100% i el rendiment que es dona és l'aïllat. Quan apareix una ^b, es vol indicar que, tot i que per CG ja no s'observava producte de partida, quan es tractava la reacció i es realitzava una espectroscòpia ¹H-RMN encara es veia una mica de producte de partida al cru de reacció, per tant el número que apareix correspon a la conversió de la reacció calculada per ¹H-RMN. La nota ^c indica que el rendiment s'ha calculat per ¹H-RMN, ja que s'ha introduït un excés de bromur de cinnamil en la mescla de reacció, i això fa que sempre en quedi en el cru de reacció.

El catalitzador que millor ha funcionat ha estat el preparat per ancoratge del macrocicle 4aah a SBA-Cl, S7Pdc, (vegeu esquema 36) tot i que el temps de reacció ha augmentat en el 4rt i 5è cicle. El *leaching* d'aquest material és el més baix (0.07%), cosa que també explicaria perquè no ha perdut massa activitat al ser reutilitzat.

El catalitzador S4Pd, que s'ha preparat per síntesi directa amb 4aai i TEOS en presència del tensioactiu P123 (vegeu esquema 36), també ha funcionat força bé, encara que s'ha produït un augment dels temps de reacció en els últims dos cicles. El *leaching* en el primer cicle ha estat força important (2.4%), fet que explicaria la pèrdua d'activitat que manifesta al llarg dels cicles.

Menys bons han estat els catalitzadors preparats per ancoratge del macrocicle 4aai i del complex 5aai a SBA-15, S5Pd i S6 respectivament. Ja en el primer cicle la reacció va tardar més temps a acabar-se i a partir del tercer cicle les reaccions fóren més lentes. Els *leachings* d'aquests dos catalitzadors són més elevats que en els casos anteriors, i aquest fet pot explicar la seva pèrdua d'activitat. Malgrat tot, els rendiments obtinguts en els 5 cicles són bons. Per comprovar que en les condicions de reacció aquests dos sòlids mantenen la seva estructura bidimensional ordenada es va tornar a fer un raigs X en pols del catalitzador recuperat després dels 5 cicles (figura 21). En el difractograma encara s'observen els pics que indiquen l'ordenament hexagonal, per tant, les condicions de reacció no afecten a l'estructura d'aquests materials, i aquesta no és la raó de la seva pèrdua d'activitat.

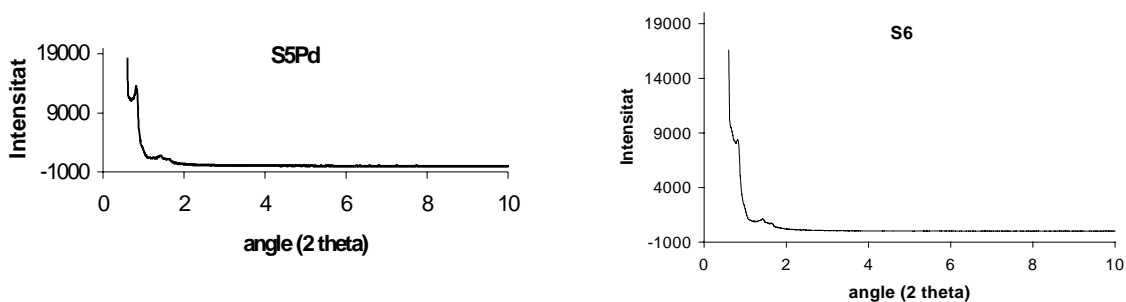


Figura 21. Raigs X en pols (powder-XRD) de S5Pd i S6 després de 5 cicles catalítics.

3.5.3. Activitat catalítica del material híbrid sintetitzat a partir del macrocicle disililat 4aai, S8Pd.

En aquesta taula es presenten els resultats pel material híbrid S8Pd (vegeu esquema 41):

		1r cicle	2n cicle	3r cicle	4rt cicle	5è cicle
S8Pd 0,04 mmol Pd/g	t (h)	0,5	0,5	1,5	1,5	1,5
	rdt (%) ^a	89	73	99	90	86
	% leaching (ppm)	0,1 (13.8)				

^ardt aïllat (conversió 100%)

El material **S8Pd** és un bon catalitzador en la reacció de Suzuki assajada i presenta una pèrdua petita de Pd en el primer cicle. Ha perdut una mica d'activitat al llarg dels successius cicles requerint temps de reacció més llargs. No obstant, és millor per la reacció indicada que els esmentats a l'anterior paràgraf 3.5.2., donant reaccions més ràpides.

A continuació es presenta una taula resum de tots els assajos realitzats amb els catalitzadors sintetitzats en la reacció d'acoblament entre el bromur de cinnamil i l'àcid 4-metoxifenilborònic.

		1r cicle	2n cicle	3r cicle	4rt cicle	5è cicle
S1Pd 0,21 mmol Pd/g	t (h)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	rdt (%) ^a	95	75	95	83	98
	leaching (%)	0,19				
S1Pdbis 0,07 mmol Pd/g	t (h)	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0
	rdt (%) ^a	76	78	89 ^b	95	93
	leaching (%)	3,54				
S2Pda 0,40 mmol Pd/g	t (h)	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5
	rdt (%) ^a	82	98	97	73	69
	leaching (%)	0,08				
S2Pdbis 0,22 mmol Pd/g	t (h)	0,5	1,0	2,0	1,0	1,0
	rdt (%) ^a	95	95 ^b	98 ^b	94	98 ^b
	leaching (%)	0,43				
S3 0,15 mmol Pd/g	t (h)	1,5	1,5	1,5	2,5	2,5
	rdt (%) ^a	86	78	78	61	97
	leaching (%)	0,73				
S4Pd 0,04 mmol Pd/g	t (h)	2,0	2,0	2,0	4,0	5,0
	rdt (%) ^a	70	44	97 ^b	93 ^b	89
	leaching (%)	2,4				
S5Pd 0,16 mmol Pd/g	t (h)	3,0	0,5	7,0	7,0	7,0
	rdt (%) ^c	64	82	86	77	88
	leaching (%)	8,0				
S6 0,15 mmol Pd/g	t (h)	3,0	0,5	7,0	7,0	7,0
	rdt (%) ^c	74	59	71	99	71
	leaching (%)	7,4				
S7Pdc 0,04 mmol Pd/g	t (h)	2,0	2,0	2,0	2,5	4,0
	rdt (%) ^a	98 ^b	80	85	70	60
	leaching (%)	0,07				
S8Pd 0,04 mmol Pd/g	t (h)	0,5	0,5	1,5	1,5	1,5
	rdt (%) ^a	89	73	99	90	86
	leaching (%)	0,1				

^ardt aïllat (conversió 100%)

^bconversió calculada per ¹H-RMN

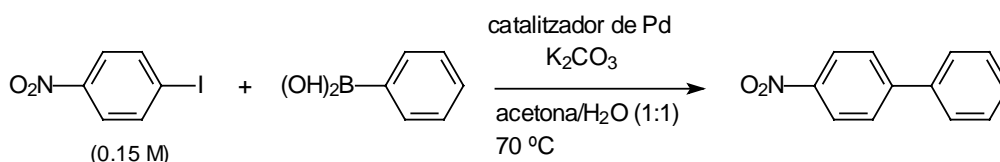
^crdt calculat per ¹H-RMN

Comparant l'activitat dels diversos sòlids es pot veure que tots ells són bons catalitzadors recuperables per aquests acoblaments de Suzuki, encara que s'observen algunes diferències pel que fa a la velocitat de reacció i a la pèrdua d'activitat en els cicles successius. Així l'ordenació d'activitat decreixent seria la següent (no es té en compte S1Pd ni S2Pd, ja que hi deu haver Pd fisisorbit): S2Pdbis i S1Pdbis > S8Pd > S3 > S7Pdc > S4Pd > S5Pd i S6 (amb un *leaching* considerable aquests dos últims).

3.6. Activitat catalítica dels materials híbrids orgànic-inorgànics preparats en acoblaments creuats de Suzuki Csp²-Csp².

3.6.1. Optimització de les condicions emprant el catalitzador soluble 5aaa.

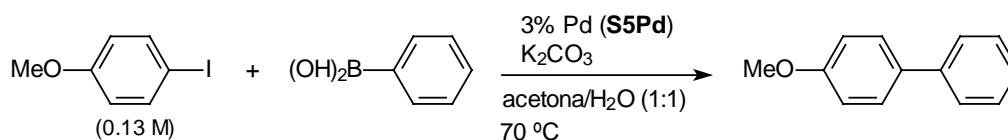
En el grup de recerca s'havien assajat els complexos tipus 5 ancorats a poliestirè en reaccions d'acoblament de Suzuki Csp²-Csp² entre el 4-nitroiodobenzè i l'àcid benzenborònic (esquema 43). Aquesta reacció es duia a terme amb un 3% de Pd, en una mescla acetona/aigua (1:1) entre 70-80 °C i s'emprava carbonat potàssic com a base.^{66,67}



Esquema 43. Acoblament de Suzuki Csp²-Csp² assajat en el grup de recerca emprant el catalitzador macrocíclic de Pd ancorat a poliestirè.

En aquest cas es va decidir canviar de substrat. El 4-nitroiodobenzè, pel fet de tenir un substituent electroattractiu, és més actiu en aquest tipus de reaccions. Es volia utilitzar un substrat que no estigués activat en acoblaments de Suzuki, és a dir, un iodobenzè substituït en *para* per un grup electrodonador. Per triar les condicions de reacció es van fer proves amb el complex soluble 5aaa.

Per altra banda, els gels de sílice tipus SBA-15 no són massa estables quan s'escalfen de forma prolongada en presència d'aigua, ja que es perd l'ordenament bidimensional que presenten. L'estabilitat d'un dels materials preparats es va posar a prova en aquestes condicions, concretament es va utilitzar S5Pd en l'acoblament entre el 4-iodoanisole i l'àcid benzenborònic (esquema 44).



Esquema 44. Assaig del catalitzador S5Pd en aigua/acetona 1:1 escalfant a 70 °C.

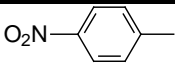
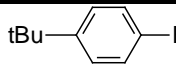
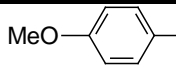
El primer cicle es va deixar evolucionar durant 18 hores. Per $^1\text{H-RMN}$ es va calcular la conversió, que era del 40 %. El *leaching* va ser molt elevat, del 87%. El catalitzador recuperat es va utilitzar en un segon cicle en aquestes mateixes condicions. En aquest cas la reacció es va deixar evolucionar durant 24 hores. La conversió després d'aquest temps va ser del 4%. Es va fer l'anàlisi de raigs X de pols del catalitzador recuperat d'aquest segon cicle i es va comprovar que s'havia perdut l'estructura ordenada inicial.



Figura 22. Raigs X en pols corresponent al catalitzador S5Pd recuperat.

Així doncs, s'havien de trobar unes altres condicions de reacció que no impliquessin utilitzar aigua. Es va decidir fer proves emprant com a substrats el 4-iodoanisole i el 4-*tert*-butil-1-bromobenzè. Aleshores es va cercar a la bibliografia diferents condicions en medi no aquós emprades per fer reaccions d'acoblament de Suzuki^{76a,b,c} amb aquests substrats. Per obtenir el 4-metoxibifenil es poden emprar diverses bases com el CsF, K_3PO_4 , NaOtBu, NaHMDS, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KF, Cs_2CO_3 , o Et_3N (però emprant aquesta base orgànica el rendiment és bastant baix), i diverses condicions de reacció (THF a temperatura ambient o a reflux, dioxà a 80 °C o a 100 °C, toluè a 80 °C, DMF a temperatura ambient o a 130 °C).^{76d-j} Per obtenir el 4-*tert*-butilbifenil mitjançant acoblament de Suzuki s'empen diverses bases (K_3PO_4 , CsF, tBuONa, Cs_2CO_3 , K_2CO_3) i diverses condicions de reacció (toluè a 80 °C o a 100 °C, THF a 65 °C, DMF a 80 °C).⁷⁷ Es va decidir provar l'ús de Cs_2CO_3 , K_2CO_3 i K_3PO_4 com a base en el si de toluè a 90 °C i dioxà a 100 °C, ja que aquestes eren les condicions que en la bibliografia donaven uns resultats millors.

⁷⁶ Per articles de revisió veure: a) Suzuki, A.; Miyaura, N. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457. b) Suzuki, A. *J. Organometallic Chem.* **1999**, *576*, 147. c) Kotha, S.; Lahiri, K.; Kaschinath, D. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633. Per articles sobre l'obtenció de 4-metoxibifenil veure: d) Old, D.W.; Wolfe, J.P.; Buchwald, S.L. *J. A. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722. e) Fenger, I.; Le Drian, C. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4287. f) Gómez, M.; Zapf, A.; Beller, M. *Chem. Commun.* **2000**, 2475. g) Grasa, G.A.; Hillier, A.C.; Nolan, S.P. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1077. h) Mazet, C.; Gade, L.H. *Organometallics* **2001**, *20*, 4144. i) Kataoka, N.; Shelby, Q.; Stambuli, J.P.; Hartwig, J.F. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5553. j) Grasa, G.A.; Viviu, M.S.; Huang, J.; Zhang, C.; Trudell, M.; Nolan, S.P. *Organometallics* **2002**, *21*, 2866.

base	condicions				
K ₂ CO ₃	toluè anh, 90 °C	temps (h)	6	5	6
		conv (%)	100	72	86
		rdt (%)	75	10 ^a	41 ^a
	dioxà desg, 100 °C	temps (h)		6	11
		conv (%)		100	100
		rdt (%)		10	73
K ₃ PO ₄	toluè anh, 90 °C	temps (h)			7
		conv (%)			73 ^b
		rdt (%)			57 ^a
	dioxà desg, 100 °C	temps (h)			3
		conv (%)			98 ^b
		rdt (%)			67 ^a
Cs ₂ CO ₃	toluè anh, 90 °C	temps (h)			15
		conv (%)			48 ^b
		rdt (%)			70 ^a
	dioxà desg, 100 °C	temps (h)			3
		conv (%)			100
		rdt (%)			79

^arendiment respecte el producte de partida consumit

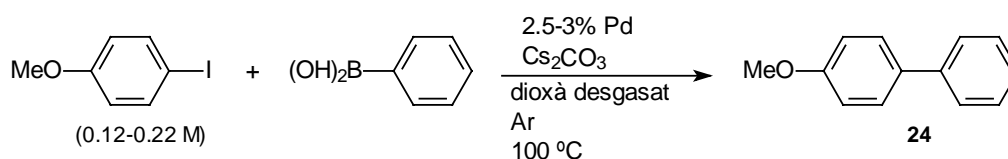
^bconversió calculada per ¹H-RMN

En aquesta taula es presenten els resultats obtinguts per la reacció de l'àcid fenilborònic amb *p*-nitroiodobenzè, *p*-*t*-butilbromobenzè i *p*-iodoanisole (relació molar 1.5:1) en les diverses condicions emprades i afegint un 3% molar de 5aaa com a catalitzador. En la primera entrada (toluè, 90 °C, K₂CO₃) es pot observar que el substrat que millor reacciona és el 4-nitroiodobenzè, com ja s'ha explicat anteriorment. Comparant el 4-iodoanisole i el 4-*t*-butil-1-bromobenzè (entrades 1 i 2: K₂CO₃ en toluè a 90 °C i en dioxà a 100 °C), es veu que aquest últim dóna uns rendiments molt baixos; això és degut a que es formen altres productes secundaris que no s'han pogut determinar, semblarien derivats de l'àcid benzenborònic. Així doncs, tot i que el 4-iodoanisole reacciona més lentament, com que no dóna tants problemes amb productes secundaris serà el substrat utilitzat en els assajos de catàlisi amb el materials híbrids sintetitzats. Tal com es veu a la taula (entrades 3, 4, 5 i 6) es va assajar per aquest substrat diverses bases inorgàniques i dissolvents i la combinació de base i dissolvent que dóna uns millors resultats és Cs₂CO₃ en dioxà desgasat a 100 °C, per tant, seran aquestes les condicions en les que s'assajaran les catàlisis (esquema 45).

També es va voler assajar una base orgànica soluble en el medi de reacció, la trietilamina. Aquesta tindria l'avantatge sobre les inorgàniques de que en fer la reacció amb el catalitzador heterogeni no hi hauria dos sòlids (la base i el catalitzador) insolubles en el medi de

⁷⁷ a) Wolfe, J.P.; Singer, R.A.; Yang, B.H.; Buchwald, S.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550. b) Varma, R.S.; Naicker, K.P. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 439. c) Parrish, C.A.; Buchwald, S.L. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3820.

reacció. Però amb trietilamina en el si de dioxà a 100 °C només es va observar un 11% de conversió al cap de 8 hores, formant-se, a més, altres productes a part del 4-metoxibifenil.



Esquema 45. Acoblament de Suzuki Csp²-Csp² que s'assajarà amb els diferents catalitzadors sintetitzats.

3.6.2. Activitat catalítica dels materials híbrids sintetitzats a partir del macrocicle 4aad.

A continuació es presenta una taula resum de les catàlisis realitzades pels materials híbrids derivats del macrocicle 4aad (esquema 26):

		1r cicle	2n cicle	3r cicle	4rt cicle	5è cicle
S1Pd 0,21 mmol Pd/g	t (h)	24	24	24	24	--
	conv (%) ^a	84	97	98	80	
	% <i>leaching</i> (ppm)	0,93 (274)				
S1Pdbis 0,07 mmol Pd/g	t (h)	18	24	24	24	24
	conv (%) ^a	86	84	87	--	68
	% <i>leaching</i> (ppm)	2,01 (1041)				
S2Pdb 0,20 mmol Pd/g	t (h)	8	8	8	8	8
	conv (%) ^a	89	91	70	73	88
	% <i>leaching</i> (ppm)	3,25 (663)				
S2Pdbis 0,22 mmol Pd/g	t (h)	8	8	8	8	8
	conv (%) ^a	98	97	54	52	58
	% <i>leaching</i> (ppm)	3,74 (711)				
S3 0,15 mmol Pd/g	t (h)	5	5	5	5	5
	conv (%) ^a	95	74	93	40	48
	% <i>leaching</i> (ppm)	7,9 (1800)				

^aconversió calculada per ¹H-RMN

En aquestes reaccions s'ha calculat la conversió per ¹H-RMN, ja que en el primer cicle per CG semblava que la reacció ja havia acabat en el temps indicat, però per ¹H-RMN es veia encara producte de partida un cop s'havia tractat la reacció, aleshores es va decidir deixar el mateix temps els altres cicles i comparar les conversions determinades per ¹H-RMN.

Comparant el parell de materials macroporosos, S1Pd és una mica més actiu que S1Pdbis en els cicles successius. Això pot ser degut a un *leaching* de Pd més elevat per S1Pdbis (2.01% en el primer cicle) que per S1Pd (0.93% en el primer cicle). Aquest fet ens va

sorprendre, ja que suposem que a S1Pdbis el Pd està coordinat als dobles enllaços C=C dels macrocicles, mentre que a S1Pd, almenys part del Pd, deu estar fisisorbit a la superfície i, per tant, esperaríem una pèrdua de metall més gran.

Pel que fa als catalitzadors derivats del material mesoporós S2, en els dos primers cicles tots dos catalitzadors presenten una bona activitat. La conversió pel mateix temps de reacció disminueix en S2Pdbis fins al voltant del 50% a partir del tercer cicle. La pèrdua de metall dels dos catalitzadors en el primer cicle és bastant elevada (> 3%). Això no sembla afectar gaire l'activitat de S2Pdb, que continua mantenint bones conversions fins al 5è cicle. Curiosament, S2Pdb manté millor l'activitat fins al cinquè cicle que el material S2Pdbis, tot i que només es diferencien en les condicions d'introducció del Pd.

En el cas de S3 el *leaching* del primer cicle és elevat (7.9%). Això podria ser la causa de la disminució d'activitat en els cicles successius, atès que la conversió pel mateix temps de reacció disminueix a valors de 40-50% a partir del quart cicle.

Comparant tots aquests catalitzadors, i si es té en compte el primer cicle, es pot observar que els catalitzadors que tenen una activitat més gran, donant major conversió en menors temps, són el S2Pdbis i el S3, que són mesoporosos i ordenats, ja que en 8 i 5 hores respectivament poden arribar a una conversió per sobre del 95%. Aquests dos materials, però, són també els que tenen un *leaching* més important en el primer cicle, fet que podria ocasionar la pèrdua d'activitat en les successives reutilitzacions. Això no passa amb el catalitzador S1Pd, en el que no s'observa un *leaching* tan alt en el primer cicle. Per tant, els materials macroporosos S1Pd i S1Pdbis presenten temps de reacció més llargs però mantenen millor l'activitat en el reciclatge.

Si es comparen S2Pdbis i S3, que es diferencien per la introducció del metall després o abans de l'ancoratge, respectivament, es pot dir que són força semblants, malgrat que el *leaching* és superior en S3, la reacció sembla una mica més ràpida i es manté bona activitat fins al quart cicle, mentre que en S2Pdbis ja disminueix en el tercer cicle.

3.6.3. Activitat catalítica dels materials híbrids sintetitzats a partir del macrocicle 4aai.

Les catàlisis pel material catalític S4Pd (veure esquema 36), que es va sintetitzar per síntesi directa per cogelificació de 4aai amb TEOS en presència de tensioactiu, es presenten a continuació:

		1r cicle (100 °C)	2n cicle (100 °C)	3r cicle (reflux)
S4Pd 0,04 mmol Pd/g	t (h)	48	48	48
	conv (%) ^a	56	11	16
	% <i>leaching</i> (ppm)	3,33 (418 ppm)		

^aconversió calculada per ¹H-RMN

En aquest cas, al veure que la reacció, després de 48 hores, només havia avançat fins a la meitat, es va tractar i es va calcular la conversió per ¹H-RMN. El segon cicle es va deixar evolucionar igualment 48 hores, i es va veure que la conversió havia disminuït fins a 11%. Per això el tercer cicle es va dur a terme a reflux de dioxà, tot i així la conversió no va millorar gaire i es va decidir acabar l'assaig amb aquest catalitzador, ja que la seva activitat i reutilització no era prou bona.

Klaus Köhler *et al.* han estudiat la correlació d'activitat, propietats del catalitzador i *leaching* de pal·ladi en reaccions de Heck catalitzades per Pd/C.⁷⁸ Van determinar la quantitat de pal·ladi en dissolució en funció del temps de reacció, així es veu que quan la conversió encara és baixa hi ha moltes espècies de Pd a la dissolució, en canvi, quan la conversió arriba al seu màxim la quantitat de Pd en dissolució és molt baixa. Aleshores es va pensar que potser en el nostre cas passaria una cosa semblant i que la pèrdua de pal·ladi que afectava al material S4Pd podia ser degut a que la reacció encara estava lluny del seu màxim de conversió, i per això quedés molta quantitat de pal·ladi en dissolució. Per comprovar si es podia millorar l'activitat d'aquest catalitzador i minimitzar el *leaching* en el primer cicle, es va començar una altra sèrie amb S4Pd nou, i intentant que la reacció arribés a conversió total. Però la reacció es va deixar a reflux durant 6 dies i semblava que ja no avançava més, per això es va tractar i es va veure que la conversió era només del 66%. Es va reutilitzar el catalitzador en un segon cicle, però al cap de 2 dies, la conversió només era del 9%. Per tant, no es va millorar la conversió obtinguda pel segon cicle en la primera sèrie catalítica. A més, el *leaching* en el primer cicle va ser encara superior al de la primera sèrie catalítica (6.27%). Temps molt llargs semblen afavorir la pèrdua del metall i anar en detriment de la reciclabilitat del material.

		1r cicle (reflux)	2n cicle (reflux)
S4Pd 0,04 mmol Pd/g	t (h)	144	48
	conv (%) ^a	66	8,5
	% <i>leaching</i> (ppm)	6,27 (959)	

^aconversió calculada per ¹H-RMN

Els catalitzadors S5Pd i S6 (veure esquema 36) no van funcionar millor que S4Pd:

		1r cicle	2n cicle	3r cicle K ₂ CO ₃ toluè, 95 °C	4rt cicle I-Ph-NO ₂ K ₂ CO ₃ toluè, 95 °C	5è cicle I-Ph-NO ₂ Cs ₂ CO ₃ dioxà, 100 °C
S5Pd 0,16 mmol Pd/g	t (h)	17	32	24	24	24
	conv (%) ^a	18	9	16	15	5
	% <i>leaching</i> (ppm)	45,2 (9629)				
S6 0,15 mmol Pd/g	t (h)	24	72	24	24	24
	conv (%) ^a	12	15	9	33	0
	% <i>leaching</i> (ppm)	14,5 (3271)				

^aconversió calculada per ¹H-RMN

El primer cicle amb aquests dos catalitzadors ja va tenir una conversió molt baixa, pel temps que es va deixar evolucionar, que és bastant elevat. A més, els *leaching* d'aquests dos catalitzadors en el primer cicle són molt grans, cosa que ja passava en l'anterior acoblament de Suzuki Csp³-Csp² encara que no de forma tan acusada. En el següent cicle la conversió no va millorar malgrat augmentar els temps de reacció. Al veure aquests resultats es va pensar que potser les condicions òptimes trobades pel complex soluble 5aaa no havien de ser forçosament les mateixes que pels catalitzadors híbrids orgànic-inorgànics sintetitzats, per això es van provar les condicions en les que s'havien fet les reaccions d'acoblament de Suzuki Csp³-Csp² (K₂CO₃, toluè a 95 °C). Pel catalitzador S5Pd, aquestes condicions van anar una mica millor, però no era una millora molt significativa. El catalitzador S6 no va presentar una activitat millor en aquestes condicions. Aleshores es va decidir canviar el substrat de reacció pel 4-nitroiodobenzè, que hauria de ser més reactiu, en les condicions del cicle anterior (K₂CO₃, toluè a 95 °C). L'activitat de S5Pd es va mantenir, però S6 sí que va ser una mica més actiu en aquest cas. La última prova que es va fer va ser assajar la reacció amb 4-nitroiodobenzè emprant carbonat de cesi en dioxà a 100 °C. En aquest cas l'activitat de S5Pd va baixar molt, i el catalitzador S6 es va mostrar completament inactiu. En resum, aquests catalitzadors no tenien una activitat bona en aquest tipus d'acoblements de Suzuki.

El catalitzador S7Pda (veure esquema 36) sí que va donar uns resultats bons en aquesta reacció:

		1r cicle	2n cicle	3r cicle	4rt cicle	5è cicle
S7Pda 0,06 mmol Pd/g	t (h)	72	24	24	24	24
	conv (%) ^a	81	71	100 (69% rdt)	42	95
	% <i>leaching</i> (ppm)	0,69 (84)				

^aconversió calculada per ¹H-RMN

⁷⁸ Köhler, K.; Heidenreich, R.G.; Krauter, J.G.E.; Pietsch, J. *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 622.

Aquest catalitzador presenta una activitat no regular, així les conversions han baixat i pujat en les successives reutilitzacions, comportament que ja s'havia observat puntualment amb altres materials híbrids. El *leaching* del primer cicle és baix.

3.6.4. Activitat catalítica del material híbrid sintetitzat a partir del macrocicle 4a_{ii}, S8Pd.

En aquesta taula es presenten els resultats de S8Pd (veure esquema 41) preparat a partir del monòmer disililat 4a_{ii}:

		1r cicle (100 °C)	2n cicle (100 °C)	3r cicle (reflux)
S8Pd 0,04 mmol Pd/g	t (h)	48	48	48
	conv (%) ^a	78	10	12
	% <i>leaching</i> (ppm)	0,22 (53)		

^aconversió calculada per ¹H-RMN

En aquest cas els resultats tampoc són massa bons. L'activitat ha disminuït molt en el segon cicle, i no ha millorat al fer la reacció a reflux, en el tercer cicle. La disminució d'activitat no es pot entendre en termes de pèrdua de metall en el primer cicle, ja que el *leaching* en aquest cicle ha estat molt baix (0.22%).

A la pàgina següent es presenta una taula resum de tots els assajos realitzats amb els catalitzadors sintetitzats en la reacció d'acoblament entre el 4-iodoanisole i l'àcid benzenborònic.

Els catalitzadors que no tenen una bona activitat i no es poden reutilitzar en aquesta reacció d'acoblament de Suzuki Csp²-Csp² són S4Pd, S5Pd, S6 i S8Pd. Els catalitzadors S5Pd i S6 s'han obtingut per ancoratge del macrocicle 4a_{ai} i del complex 5a_{ai} respectivament a SBA-15 (veure esquema 36). Tots dos materials són mesoporosos i tenen una superfície específica al voltant de 320-340 m²/g i un diàmetre de porus al voltant de 80 Å. A més, la pèrdua de metall en el primer cicle ha estat molt elevada. Per altra banda el gel de sílice S4Pd s'ha preparat per síntesi directa amb el macrocicle 4a_{ai}, TEOS i tensioactiu i ha resultat ser un material mesoporós amb una superfície específica de 610 m²/g i un diàmetre de porus de 80 Å, abans de la incorporació del Pd, i el seu *leaching* en el primer cicle és de 3.33%. En canvi, el material S8Pd s'ha sintetitzat per cogelificació del macrocicle 4a_{ii} i TEOS, sense tensioactiu, i n'ha resultat un material no ordenat S8 amb una superfície específica de 175 m²/g i un diàmetre de porus de 37 Å, i el *leaching* que ha presentat S8Pd en el primer cicle és molt baix (0.22%). Com es pot veure, no hi ha una relació clara entre les característiques físiques i estructurals d'aquests catalitzadors i la seva activitat. S'han sintetitzat diferent i tenen característiques diferents. L'únic que tenen en

comú és que en la seva síntesi es parteix de macrocicles que contenen el grup 4-(2-(*N'*-(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonyl i potser aquest grup no és prou robust per aquest tipus de reaccions. De tota manera els materials S1Pd, S1Pdbis, S2Pd i S2Pdbis (veure esquema 26), que han donat millors resultats, també tenien una funció urea a la seva estructura, encara que la cadena entre el macrocicle i el silici era més curta i amb una menor flexibilitat conformacional. Podria ser aquesta la causa de la marcada diferència de comportament entre les dues famílies de materials, la que prové del macrocicle 4aad (esquema 26) i la que deriva del macrocicle 4aai (esquema 36).

		1r cicle	2n cicle	3r cicle	4rt cicle	5è cicle
S1Pd 0,21 mmol Pd/g	t (h)	24	24	24	24	--
	conv (%) ^a	84	97	98	80	
	leaching (%)	0,93				
S1Pdbis 0,07 mmol Pd/g	t (h)	18	24	24	24	24
	conv (%) ^a	86	84	87	--	68
	leaching (%)	2,01				
S2Pdb 0,20 mmol Pd/g	t (h)	8	8	8	8	8
	conv (%) ^a	89	91	70	73	88
	leaching (%)	3,25				
S2Pdbis 0,22 mmol Pd/g	t (h)	8	8	8	8	8
	conv (%) ^a	98	97	54	52	58
	leaching (%)	3,74				
S3 0,15 mmol Pd/g	t (h)	5	5	5	5	5
	conv (%) ^a	95	74	93	40	48
	leaching (%)	7,9				
S4Pd 0,04 mmol Pd/g	t (h)	48	48	48	--	--
	conv (%) ^a	56	11	16 ^b		
	leaching (%)	3,33				
S5Pd 0,16 mmol Pd/g	t (h)	17	32	--	--	--
	conv (%) ^a	18	9			
	leaching (%)	45,2				
S6 0,15 mmol Pd/g	t (h)	24	72	--	--	--
	conv (%) ^a	12	15			
	leaching (%)	14,5				
S7Pda 0,06 mmol Pd/g	t (h)	72	24	24	24	24
	conv (%) ^a	81	71	100 (69% rdt)	42	95
	leaching (%)	0,69				
S8Pd 0,04 mmol Pd/g	t (h)	48	48	48	--	--
	conv (%) ^a	78	10	12 ^b		
	leaching (%)	0,22				

^aconversió calculada per ¹H-RMN

^ba reflux de dioxà

Els catalitzadors que han funcionat millor són S2Pdb, S3 i S2Pdbis, tot i que hi ha una certa pèrdua d'activitat al llarg de les seves successives reutilitzacions, en els dos últims casos. Estructuralment aquests catalitzadors són mesoporosos i presenten unes superfícies

específiques de 430 i 410 m²/g per S3 i S2 respectivament, i un diàmetre de porus de 95 i 85 Å. La pèrdua de metall en el primer cicle és bastant gran (3.25, 7.9 i 3.7%, respectivament).

Uns altres catalitzadors que també presenten una bona activitat en la reacció assajada són S1Pd, SiPdbis i S7Pda, encara que les reaccions són més lentes que amb els materials derivats de S2 i S3. Aquests dos últims materials han presentat una activitat molt irregular, amb baixades i pujades al llarg de les seves reutilitzacions. Pel que fa a l'estructura aquests materials són molt diferents, ja que S1 és macroporós i S7a és mesoporós.

En aquests assajos és difícil sistematitzar ja que uns materials han funcionat bé i altres malament. L'únic que es pot dir és que els materials que han estat preparats a partir del macrocicle monosililat 4aai, del complex corresponent 5aai, i del macrocicle disililat 4aii no presenten una bona activitat ni es poden reutilitzar eficientment en aquesta reacció d'acoblament de Suzuki Csp²-Csp².

Pel que fa al fet d'ancorar el complex o bé ancorar el macrocicle i després fer el complex, es pot observar que no hi ha diferències molt apreciables. Tot i així, si es compara per una banda S2Pdbis i S3, s'observa que S3 dona reaccions més ràpides i, malgrat presentar un *leaching* més gran, l'activitat no disminueix significativament fins el quart cicle, mentre que S2Pdbis ho fa en el tercer cicle. Si es compara, per altra banda, els materials S5Pd i S6, s'observa que tots dos han funcionat malament en aquest tipus de reaccions.

L'ordre decreixent d'activitat dels catalitzadors assajats en aquest acoblament de Suzuki entre l'àcid benzenborònic i un iodur no activat, el 4-iodoanisole, és el següent (si no es té en compte S1Pd ni S2Pd ja que tenen Pd fisorbit): S3, S2Pdbis > S1Pdbis, S7Pda >> S4Pd, S5Pd, S6, S8Pd.

Es va fer una estimació aproximada de la distància entre els àtoms més allunyats dels dos grups aril (2,4,6-triisopropilfenil) dels macrocicles 4aai i 4aad mitjançant el programa Gaussview, essent aquesta d'uns 15 Å. Per tant, la mida dels macrocicles és menor que la mida dels porus dels materials híbrids emprats.

Clark *et al.*⁷⁹ i Macquarrie *et al.*⁸⁰ han assajat l'activitat de complexos de Pd(II) ancorats a gels de sílice mesoestructurats mitjançant lligands bipiridil modificats en acoblaments de Suzuki Csp²-Csp². Quan assajaven l'acoblament entre l'àcid fenilborònic i bromobenzè emprant carbonat potàssic com a base en el si de xilè a 95 °C, utilitzant 1.2% molar de Pd i deixant la reacció evolucionar una hora, observaven que l'activitat era molt alta en els primers 5 cicles (>90% rdt), i que després anava disminuint, fins a obtenir un 17% de rendiment en el desè cicle. Han assajat

⁷⁹ Mubofu, E.B.; Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. *Green Chemistry* 2001, 3, 23.

⁸⁰ Gotov, B.; Macquarrie, D.J.; Toma, S. *Platinum Metals Rev.* 2001, 45, 102.

també els seus catalitzadors híbrids mesoporosos en un acoblament de Suzuki entre un halur d'aril inactivat, com és el 4-bromoanisole i l'àcid fenilborònic. En aquest cas van utilitzar només un 0.6% molar de Pd, i deixant evolucionar la reacció en 6 hores en xilè a 95 °C obtenien un 79% de rendiment. En aquest cas no van assajar el reciclatge. En el nostre cas, amb S3 i S2Pdbis, que són els catalitzadors híbrids que han funcionat millor en el nostre acoblament de Suzuki, hem obtingut un 86 i 95% de conversió en 5 i 8 hores respectivament

Kosslick *et al.*^{81a} han preparat diversos catalitzadors híbrids mesoporosos derivats de MCM, de SBA i de LCM. Aquests catalitzadors contenen complexos de Pd(II) amb àcid propilsulfònic. Han assajat aquests catalitzadors en una reacció d'acoblament de Suzuki entre el 4-iodoanisole i l'àcid fenilborònic, emprant carbonat potàssic com a base, en el si de toluè/etanol 1:1 a 78 °C, i afegint una dissolució d'un surfactant en aigua. En aquest cas no indiquen la quantitat de pal·ladi que han utilitzat. Amb els catalitzadors derivats de MCM, al cap de 4 hores ja obtenien un 100% de conversió en el primer cicle, i en el segon cicle la reacció era, fins i tot, més ràpida. No parlen, però, de posteriors reciclatges. Quan empraven els catalitzadors derivats de SBA i de LCM, les conversions aconseguides eren més baixes (no passaven del 50% en 8 hores), probablement a causa de la major dilució del complex en el si del material híbrid. Així, doncs els catalitzadors derivats de SBA que s'han preparat en aquesta Tesi, S3 i S2Pdbis, presenten una activitat millor que els emprats per Kosslick *et al.* en aquest tipus de reaccions.

Corma *et al.*^{81b} han assajat més recentment catalitzadors formats per carbapal·ladacicles ancorats a una matriu de gel de sílice en reaccions d'acoblament de Suzuki Csp^2 - Csp^2 entre 4-haloacetofenones i àcid fenilborònic en aigua, amb carbonat potàssic com a base, a 100 °C i amb 6% molar de Pd. Han estudiat l'efecte de l'addició de BTBA i de dioxà en aquesta reacció. Quan usen 4-bromoacetofenona les millors condicions són en aigua, sense afegir cap additiu, i obtenen un 99% de conversió en 5 minuts. En canvi, quan usen com a substrat la 4-cloroacetofenona, obtenen el millor resultat emprant una mescla de dioxà/aigua 3:2 com a dissolvent, així obtenen un 55% de conversió en 15 minuts. Emprant aquesta última acetofenona, han assajat la recuperació i reutilització del catalitzador híbrid. En aigua com a dissolvent han obtingut, després de 2 hores de reacció, més d'un 99% de conversió en tots els casos. Així, aquests resultats són millors que els obtinguts en aquesta Tesi. S'ha de recordar, però, que aquests acoblaments de Suzuki amb bromurs i clorurs activats, es realitzen majoritàriament en aigua, però que en el nostre cas s'han hagut de trobar unes noves condicions no aquoses, ja que els catalitzadors híbrids mesoestructurats no són hidrotèrmicament estables. En el seu cas els catalitzadors no deuen ser mesoestructurats, atès que no fan cap comentari al respecte.

⁸¹ a) Kosslick, H.; Mönnich, I.; Paetzold, E.; Fuhrmann, H.; Fricke, R.; Müller, D.; Oehme, G. *Microporous and Mesoporous Materials* 2001, 44-45, 537. b) Baleizao, C.; Corma, A.; García, H.; Leyva, A. *Chem. Commun.* 2003, 606.

3.7. Activitat catalítica de síliques mesoporoses tipus SBA-15 amb Pd adsorbit.

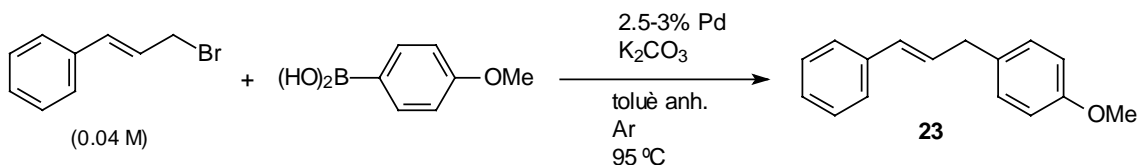
Per comprovar si les condicions d'introducció de pal·ladi en els materials híbrids orgànic-inorgànics eren les idònies, es va fer la prova de sotmetre el gel de sílice mesoporós i ordenat SBA-15 a aquestes mateixes condicions: en presència de Pd(dba)₂, en dioxà a reflux durant 16 hores (veure apartat 3.2.3.3.). Es va comprovar que aquest sòlid adsorbia el pal·ladi que s'havia introduït a la mescla i contenia un 2.49% de Pd (0.23 mmol Pd/g). Es va decidir aleshores provar aquest material carregat de Pd, B1, en les reaccions assajades pels altres materials híbrids que contenen macrocicles.

En un primer moment es va pensar que la presència de Si-OH residuals a la superfície d'aquests materials podia influir en aquesta adsorció de Pd. Per això es van sililar aquests grups Si-OH residuals amb *N,N*-bis(trimetilsilil)amina (veure apartat 3.3.4.2.). Aquest gel de sílice sililat es va tractar en les mateixes condicions i es va comprovar que el Pd quedava igualment adsorbit a la seva superfície i contenia un 2.31% de Pd (0.22 mmol Pd/g). Aquest gel de sílice, B2, també es va assajar en les reaccions provades pels altres catalitzadors preparats.

Així doncs, s'havien preparat dos materials B1 i B2 sense macrocicle incorporat, però que contenen Pd adsorbit i es va voler assajar la seva activitat i la seva reutilització en diversos cicles.

3.7.1. Activitat catalítica en acoblaments creuats de Suzuki Csp³-Csp².

Es va assajar l'activitat de B1 i B2 en un acoblament de Suzuki entre el bromur de cinnamil i l'àcid 4-metoxifenilborònic (esquema 46).



Esquema 46. Acoblament de Suzuki Csp³-Csp² assajat.

Els resultats que es van obtenir es donen a la taula següent, on es compara l'activitat dels blancs B1 i B2 amb la dels materials híbrids orgànic-inorgànics que han funcionat millor (S1Pdbis, S2Pdbis i S8Pd):

		1r cicle	2n cicle	3r cicle	4rt cicle	5è cicle
B1 0.23 mmol Pd/g	t (h)	0,5	1,5	0,5	0,5	0,5
	rdt (%) ^a	95	93	81	81	87
	<i>leaching</i> (%)	5,9				
B2 0.22 mmol Pd/g	t (h)	1,0	0,5	1,0	5,0	0,5
	rdt (%) ^a	94	84	83	92	89
	<i>leaching</i> (%)	4,8				
S1Pdbis 0.07 mmol Pd/g	t (h)	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0
	rdt (%) ^b	76	78	89 ^c	95	93
	<i>leaching</i> (%)	3,5				
S2Pdbis 0.22 mmol Pd/g	t (h)	0,5	1,0	2,0	1,0	1,0
	rdt (%) ^b	95	95 ^c	98 ^c	94	98 ^c
	<i>leaching</i> (%)	0,43				
S8Pd 0.04 mmol Pd/g	t (h)	0,5	0,5	1,5	1,5	1,5
	rdt (%) ^b	89	73	99	90	86
	<i>leaching</i> (%)	0,1				

^arendiment calculat per ¹H-RMN

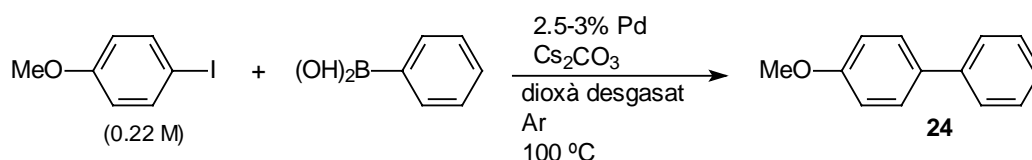
^brendiment aïllat

^cconversió calculada per ¹H-RMN

En aquesta taula es pot observar que els blancs preparats, B1 i B2, han mostrat una tan o més bona activitat que els materials híbrids sintetitzats. Tot i tenir un *leaching* bastant gran en el primer cicle, l'activitat en els successius cicles no disminueix massa. El paper que hauria de jugar el macrocicle incorporat als gels de sílice és de lligand del Pd, per tant, s'esperaria que els materials híbrids no presentessin tant *leaching* com B1 i B2 perquè el pal·ladi quedaria complexat amb el macrocicle. Tant S1Pdbis, S2Pdbis com S8Pd es van carregar en unes condicions molt més suaus (CH₂Cl₂ a t.a.) per evitar l'adsorció de Pd a la superfície. Això es tradueix, evidentment, en una menor càrrega. Queda clar aquí que el fet de que es produeixi *leaching* (a no ser que sigui molt gran) no és una causa determinant de la pèrdua d'activitat i que aquesta pèrdua de Pd no està associada exclusivament al Pd adsorbit a la sílica, sinó que el procés de complexació-descomplexació als dobles enllaços C-C del macrocicle en el curs de la reacció catalítica també pot ocasionar aquesta pèrdua. El fet d'haver-hi menys càrrega de Pd i de que aquest es troba dispers en el sòlid, complexat al macrocicle, pot fer més lenta la reacció per problemes de difusió.

3.7.2. Activitat catalítica en acoblaments creuats de Suzuki Csp²-Csp².

Es va assajar l'activitat de B1 i B2 en un acoblament de Suzuki entre el 4-iodoanisole i l'àcid benzenborònic (esquema 47).

Esquema 47. Acoblament de Suzuki Csp²-Csp² assajat.

Els resultats que es van obtenir amb B1 i B2 es mostren a la taula següent junt amb els resultats dels materials híbrids orgànic-inorgànics que han funcionat millor (S3, S2Pdbis, S1Pdbis i S7Pd):

		1r cicle	2n cicle	3r cicle	4rt cicle	5è cicle
S2Pdbis 0,22 mmol Pd/g	t (h)	8	8	8	8	8
	conv (%) ^a	99	97	54	52	58
	leaching (%)	3,74				
S3 0,15 mmol Pd/g	t (h)	5	5	5	5	5
	conv (%) ^a	95	74	93	40	48
	leaching (%)	7,9				
B1 0,23 mmol Pd/g	t (h)	72	24	24	24	24
	conv (%) ^a	95	85	47	93	55
	leaching (%)	0,06				
B2 0,22 mmol Pd/g	t (h)	24	24	24	24	24
	conv (%) ^a	86	97	97	87	92
	leaching (%)	0,17				
S1Pdbis 0,07 mmol Pd/g	t (h)	18	24	24	24	24
	conv (%) ^a	86	84	87		68
	leaching (%)	2,01				
S7Pda 0,06 mmol Pd/g	t (h)	72	24	24	24	24
	conv (%) ^a	81	71	100 (69% rdt)	42	95
	leaching (%)	0,69				

^aconversió calculada per ¹H-RMN

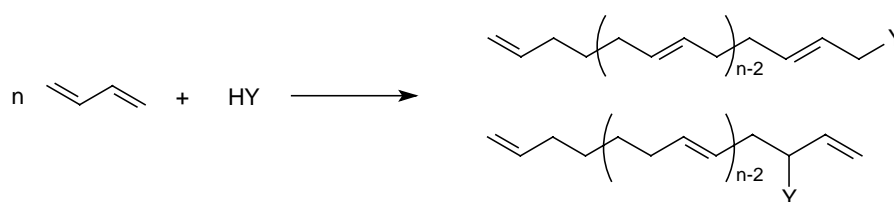
En el cas de B1, les conversions obtingudes fluctuen al llarg dels cinc cicles i el *leaching* determinat pel primer cicle és molt baix (0.06%). Per B2, les conversions es mantenen altes durant els cinc cicles, i el *leaching* també és molt baix (0.17%).

L'activitat en el primer cicle ha estat millor amb els materials híbrids mesoporosos S2Pdbis i S3 que en els blancs B1 i B2, ja que s'ha arribat al mateix ordre de conversió amb uns temps molt més baixos. Però la pèrdua de metall en el primer cicle ha estat més gran en el cas de S2Pdbis i S3, cosa contrària a l'esperada, ja que el fet de contenir macrocicle hauria de minimitzar la pèrdua de metall. L'activitat en les successives reutilitzacions ha anat baixant per S2Pdbis i S3, cosa que no ha passat per B2, i per B1 l'activitat ha estat fluctuant. Si es compara B1 i B2 amb els materials híbrids S1Pdbis i S7Pda, les activitats són semblants, ja que en el

primer cicle no ha estat molt elevada, però al llarg de les successives reutilitzacions l'activitat no s'ha perdut significativament.

3.8. Activitat catalítica dels materials híbrids orgànic-inorgànics i de les síliques B1 i B2 en reaccions de telomerització.

La reacció de telomerització és l'oligomerització d'1,3-diens amb la incorporació d'un nucleòfil (esquema 48). Els productes d'aquesta reacció, anomenats telòmers, són compostos insaturats i la seva natura depèn del nucleòfil HY. Quan s'empra aigua com a nucleòfil s'obtenen alcohols, quan s'usen alcohols o àcids carboxílics s'obtenen èters o esters i, finalment, quan s'utilitzen amines s'obtenen amines més funcionalitzades.



Esquema 48. Reacció de telomerització.

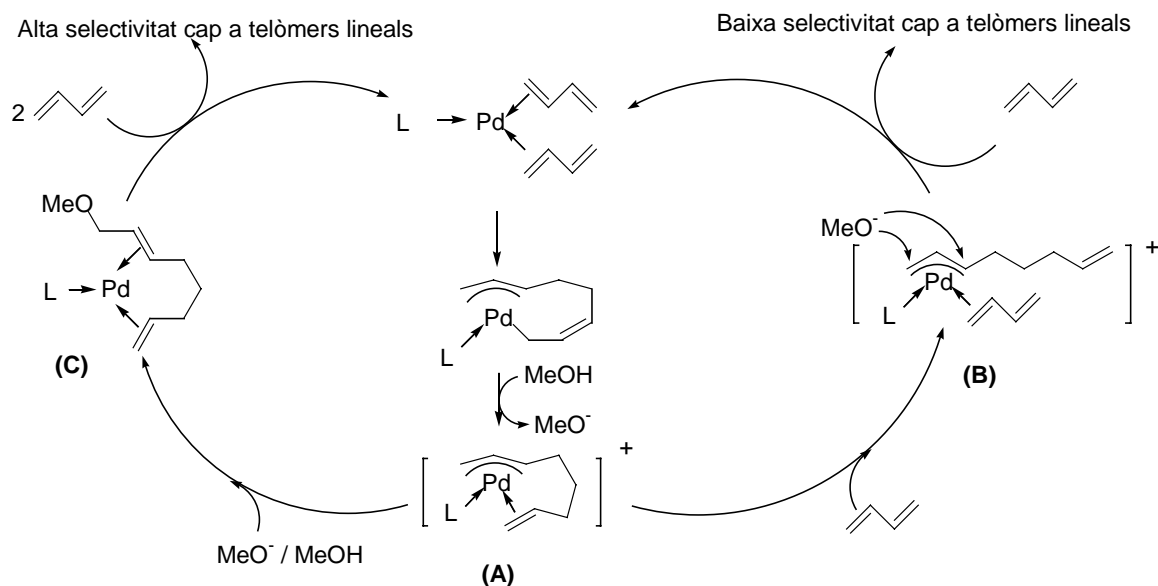
Els sistemes catalítics més emprats per aquestes reaccions estan basats en pal·ladi. Les espècies de Pd(0) són les actives catalíticament. Aquestes espècies es poden obtenir a partir d'un complex de Pd(0) amb fosfines o d'una sal de Pd(II), un reductor, que redueix el Pd(II) a Pd(0) i lligands fosfina, que estableixen l'espècie de Pd(0) que s'ha format. És possible no utilitzar reductor, aleshores és la fosfina qui actua de reductor i estabilitzant a la vegada.

La selectivitat d'aquesta reacció depèn de diferents paràmetres com la natura del catalitzador i els lligands, de la relació molar butadiè/nucleòfil, del temps de reacció, ...⁸² El mecanisme d'aquesta reacció va ser establert per Jolly et al.^{82d} i, més recentment per Beller⁸³, emprant metanol com a nucleòfil (esquema 49). Un augment de la concentració de butadiè implica una menor regioselectivitat de monòmer lineal. Els autors expliquen que aquest fenomen és degut a la pèrdua de coordinació de l'olefina terminal en el complex A, ja que més butadiè coordina el Pd per obtenir una espècie intermitja del tipus B (esquema 49), i en aquesta espècie la regioselectivitat obtinguda és menor. Es discuteix també la influència de la relació molar

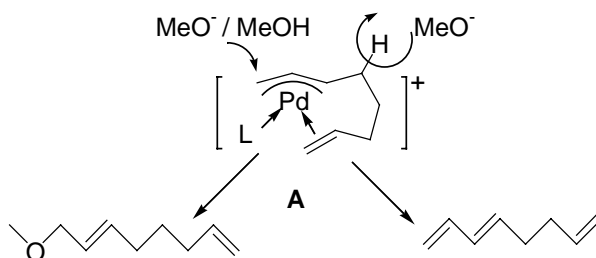
⁸² a) Takahashi, S.; Shibao, T.; Hagihara, N. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1968**, *41*, 254. b) Heimbach, P.; Jolly, P.W.; Wilke, G. *Advances In Organometallic Chemistry* Acad. Press. New-York, **1970**, *8*, 29. c) Benn, R.; Jolly, P.W.; Mynott, R.; Raspel, B.; Schenker, G.; Schick, K.P.; Schroth, G. *Organometallics* **1985**, *4*, 1945. d) Jolly, P.W.; Mynott, R.; Raspel, B.; Schick, K.P. *Organometallics* **1986**, *5*, 473. e) Behr, A.; Ilsemann, G.V.; Keim, W.; Kruger, C.; Tsay, Y.H. *Organometallics* **1986**, *5*, 514. f) Benvenuti, F.; Carlini, C.; Marchionna, M.; Patrini, R.; Raspolli Galetti, A.M.; Sbrana, G. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **1999**, *140*, 139.

⁸³ Vollmüller, F.; Krause, J.; Klein, S.; Mägerlein, W.; Beller, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1825.

butadiè/metanol sobre la quimioselectivitat. Quan la relació molar butadiè/metanol és 1 hi ha una baixa selectivitat. Això és degut a la possible formació d'ions metòxid, que poden reaccionar com a nucleòfil o com a base per donar 1,3,7-octatriè (esquema 50). Així doncs, la formació de 1,3,7-octatriè esdevé més possible a baixes concentracions de metanol.



Esquema 49. Mecanisme de telomerització segons Beller.⁸³

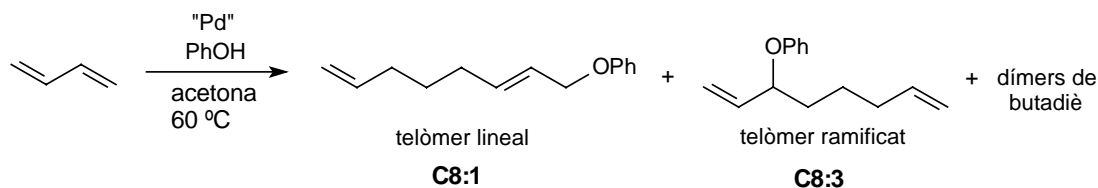


Esquema 50. Influència de la concentració de metanol.

El macrocicle triolefínic 5aaa va ser assajat en reaccions de telomerització⁸⁴ (veure apartat 1.1.). Aquest complex no és actiu quan no s'afegeix fosfina al medi de reacció, però quan s'afegeixen tres equivalents de fosfina s'obté una bona conversió. Aquest catalitzador es va poder reutilitzar sense pèrdua d'activitat afegint de nou lligand fosfina en cada cicle. A més a més, quan es va afegir macrocicle 4aaa al sistema catalític format per Pd(dba)₂ i fosfina, la

conversió i la selectivitat van ser més altes que amb el mateix sistema catalític sense macrocicle 4aaa afegit. La reutilització en aquest cas també va ser eficient.

Durant una estada d'un mes a la Universitat de Reims en el grup dels Profs. Hénin i Muzart es va assajar diversos materials en aquest tipus de reaccions. Més concretament, es volia estudiar l'activitat, la selectivitat i la reutilització d'alguns materials sintetitzats en reaccions de telomerització d'1,3-butadiè emprant fenol com a nucleòfil (esquema 51).



Esquema 51. Reacció de telomerització assajada.

Aquestes reaccions es duen a terme en un reactor autoclau i s'escalfaven a 60 °C. S'utilitzava acetona com a dissolvent i s'afegia *n*-nonà com a patró intern per quantificar les conversions i selectivitats per cromatografia de gasos (CG).

A la pàgina següent es presenta una taula resum amb els experiments realitzats.

Primer es va assajar la reacció de telomerització amb els catalitzadors S2Pdbis i S3 sense afegir trifenilfosfina. Però la reacció no va evolucionar gens, com era d'esperar, ja que en els estudis que s'havien realitzat en telomerització emprant macrocicles tipus 5 com a catalitzador s'havia vist que era necessari afegir trifenilfosfina per tal de que la reacció es donés.⁸⁴

A continuació es va assajar el catalitzador S3 afegint 2 equivalents de trifenilfosfina en el si de la reacció. Però la reacció tampoc va evolucionar gens. Es va pensar que la raó podia ser que els grups Si-OH residuals d'aquests sòlids actuessin també de nucleòfil en aquesta reacció i això podia fer que no s'obtinguessin els telòmers desitjats. Per altra banda, en el grup de recerca de Reims s'havia observat que quan en el medi de reacció hi havia algun anió halur aquestes reaccions no funcionaven, i aquest era el nostre cas, ja que en el catalitzador S3 hi ha un iodur d'amoni.

⁸⁴ Blanco, B.; Bouquillon, S.; Estrine, B.; Hénin, F.; Moreno-Mañas, M.; Muzart, J.; Pena, C.; Pleixats, R. *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 7055.

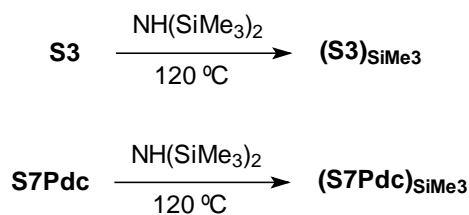
Catalitzador	Pd/PhOH/C ₄ H ₆ ^a	Additiu	Temps de reacció	Resultats (%) ^b			
				Conv	Dímers	C8:1	C8:3
S3	1/186/967		3 h	0			
S2Pdbis	1/520/6890		5 h	0			
S3	1/183/967	2 eq PPh ₃	2 h	0			
B2	1/36/882	3 eq PPh ₃	5 h	100,0	13,1 ^c	53,7	30,1
B2 reciclat	1/38/1580	3 eq PPh ₃	3 h	21,7	75,0 ^c	12,1	8,2
B2 reciclat	1/35/1782	3 eq PPh ₃	3 h	0			
B1	1/876/2324	3 eq PPh ₃	4 h	0			
(S3)SiMe ₃	1/58/5121	2 eq PPh ₃	3 h	0			
(S7Pdc)SiMe ₃	1/187/40278	2 eq PPh ₃	3 h	0			
B2	1/518/3877	3 eq PPh ₃	3 h	0			
B2 reciclat	1/38/6938		3 h	0			
S3	1/56/790	3 eq PPh ₃ 150 eq Et ₃ N	3 h	1,6	97,4 ^c	1,3	0,8
S8Pd	1/58/13942	3 eq PPh ₃ 150 eq Et ₃ N	3 h	100,0	77,8	15,0	7,2
S8Pd reciclat	1/65/19863	3 eq PPh ₃ 150 eq Et ₃ N	3 h	100,0	92,5	7,2	2,0
S8Pd reciclat	1/170/31522	3 eq PPh ₃ 150 eq Et ₃ N	3 h	14,4	96,9 ^c	1,5	0,8
S8Pd	1/129/24167	3 eq PPh ₃	3 h	67,7	95,0	3,9	1,1

^a la quantitat de butadiè introduïda era sempre d'1 ml (la mínima possible), per això la relació PhOH/C₄H₆ varia tant d'un experiment a un altre.

^b percentatges determinats per CG.

^c s'han detectat també petites quantitats de 1-fenoxi-2-butè i 3-fenoxi-1-butè.

Per tal de comprovar la possible competència dels Si-OH amb el fenol com a nucleòfil es va assajar i comparar l'activitat en aquesta reacció de telomerització dels catalitzadors B1 i B2. Amb el catalitzador B2 (Si-O-SiMe₃) es va arribar a un 100% de conversió al cap de 5 hores, i emprant una relació Pd/PhOH de 1/36 (molta quantitat de Pd en relació al fenol). Es va assajar la reutilització d'aquest catalitzador amb la mateixa relació Pd/PhOH, i al cap de 3 hores de reacció la conversió va ser del 21.7%. Es va reutilitzar el catalitzador una tercera vegada amb la mateixa relació Pd/PhOH, i al cap de 3 hores es va veure que no hi havia hagut reacció. S'ha de recordar que aquest material no conté macrocicle, sinó que el Pd està adsorbit a la superfície, per tant el *leaching* pot ser molt elevat, i això explicaria la pèrdua d'activitat al llarg de les reutilitzacions. Aleshores es va assajar el sòlid B1 (Si-OH) amb una relació Pd/PhOH 1/876, però al cap de 4 hores la reacció no havia evolucionat gens. Per tant, això feia pensar que efectivament els Si-OH presents en els sòlids actuaven de nucleòfils i evitaven que es formessin els telòmers desitjats. Per això es va decidir silitar la superfície dels catalitzadors S3 i S7Pdc (esquema 52). Així es van obtenir els catalitzadors (S3)_{SiMe₃} i (S7Pdc)_{SiMe₃}. Es va comprovar per espectroscòpia IR que s'havia silitat els grups Si-OH, però no es va determinar la quantitat de Pd present en el sòlid i es va considerar que la quantitat de Pd no havia disminuït.



Esquema 52. Sililació dels grups Si-OH residuals en els catalitzadors S3 i S7Pdc.

El catalitzador $(\mathbf{S3})_{\text{SiMe}_3}$ es va assajar en aquesta reacció, afegint 2 equivalents de trifenilfosfina, i emprant una relació Pd/PhOH 1/58. Al cap de tres hores a 60 °C no hi havia hagut reacció. Es va assajar, també el catalitzador $(\mathbf{S7Pdc})_{\text{SiMe}_3}$ afegint 2 equivalents de trifenilfosfina i emprant una relació Pd/PhOH 1/187. Però al cap de tres hores a 60 °C la conversió també era del 0%. Per tant, ara semblava que els Si-OH de la superfície no fóssin els responsables de la no conversió de fenol en aquestes reaccions.

La relació Pd/PhOH afegida en el cas de B1 i B2 va ser diferent, per això es va voler comprovar si era realment aquesta la causa de la diferent activitat. Així, es va assajar el catalitzador B2 afegint 3 equivalents de fosfina, i emprant una relació Pd/PhOH 1/518. La conversió després de 3 hores a 60 °C va ser del 0%. Així doncs, es va comprovar que un dels factors que afecten l'activitat d'aquests catalitzador en aquestes reaccions era la relació Pd/PhOH, que sembla que ha de ser bastant alta. Es va tornar a utilitzar aquest catalitzador en una nova reacció de telomerització emprant una relació Pd/PhOH 1/38, però sense afegir trifenilfosfina, per veure si realment la fosfina és necessària. Al cap de 3 hores de reacció no hi havia hagut reacció, per tant, sembla que cal introduir trifenilfosfina en el medi per tal de que la reacció tingui lloc.

Per tal de millorar els resultats obtinguts es va assajar el catalitzador S3 en aquest tipus de reaccions, en presència de 3 equivalents de fosfina (respecte a Pd), emprant una relació Pd/PhOH de 1/56, i afegint, també, 150 equivalents de trietilamina. En el grup de recerca de Reims havien comprovat que si el medi de reacció era àcid la telomerització no es produïa, i calia introduir una base en el medi de reacció. Els catalitzadors utilitzats podien tenir un caràcter àcid en les condicions de reacció a causa dels grups Si-OH residuals, per això es va decidir assajar la introducció d'una amina en el medi de reacció. Al cap de 3 hores de reacció a 60 °C la conversió va ser del 1.6%.

Es va assajar, també, el catalitzador S8Pd en les mateixes condicions, i es va veure que al cap de tres hores la conversió de fenol era completa. Amb aquests resultats semblava que la introducció de trietilamina tenia algun efecte en la reacció. Comparant els resultats per S3 i

S8Pd, es veu que realment la presència d'anions halur en el medi de reacció pot fer disminuir la conversió en aquest tipus de reaccions. Es va reutilitzar el catalitzador S8Pd en un segon cicle de reacció en condicions semblants, i la conversió al cap de tres hores va ser del 100%. Per comprovar l'efecte de la relació Pd/PhOH es va reutilitzar una tercera vegada aquest catalitzador emprant una relació Pd/PhOH de 1/170. Al cap de tres hores la conversió va ser del 14.4%.

Es va assajar el catalitzador S8Pd en aquesta reacció afegint 3 equivalents de fosfina, emprant una relació Pd/PhOH 1/129, però sense addicionar trietilamina. Al cap de tres hores de reacció la conversió era del 67.7%. Per tant la reacció té lloc, però més lentament. Aquesta disminució de la velocitat de la reacció no se sap ben bé si és a causa de la disminució en la relació Pd/PhOH, o a causa de l'absència de trietilamina.

Com a resum dels assajos realitzats amb aquests catalitzadors es pot dir que el fet d'haver-hi Si-OH en el sòlid no impedeix la reacció de telomerització amb fenol. El que afecta aquesta reacció és la presència d'anions halur en el sòlid (S3), que fan que la reacció no evolucioni tan ràpidament; i la relació Pd/PhOH, que ha de ser gran si es vol arribar a unes bones conversions en temps baixos. Faltaria per acabar d'aclarir el paper de la trietilamina en aquesta reacció emprant aquests catalitzadors, així es preveu fer més estudis al voltant d'aquest tema. També es pot dir que en els catalitzadors en que no hi ha macrocicle ancorat l'activitat va disminuint a mesura que el catalitzador es va reciclant (B2), cosa que no sembla tan evident quan s'usa un catalitzador híbrid orgànic-inorgànic (S8Pd).

Cal dir que només s'ha tingut en compte en aquesta discussió la conversió a la que s'arriba amb cada catalitzador, ja que el primer objectiu en aquest cas era trobar unes condicions i un catalitzador que funcionés. Així i tot, en aquests estudis també cal considerar la selectivitat de la reacció en cada cas, ja que l'interessant és obtenir una gran quantitat de telòmer lineal C8:1 i minimitzar la quantitat de telòmer ramificat, de dímers i de butens substituïts. Així doncs, quan es trobin unes bones condicions i un bon catalitzador s'estudiarà la selectivitat de la reacció i la manera d'aconseguir que el telòmer C8:1 sigui el producte majoritari.

3.9. Preparació de complexos macrocíclics ancorats a una matriu orgànica de poliestirè entrecreuat i ús com a catalitzador.

Com ja s'ha comentat en la introducció, macrocicles del tipus 4 s'havien ancorat a un polímer orgànic de poliestirè entrecreuat, s'havien carregat de pal·ladi i s'havien utilitzat en acoblaments de Suzuki entre el bromur de cinnamil i diversos àcids benzenborònics i entre el 4-nitroiodobenzè i l'àcid benzenborònic.^{85a}

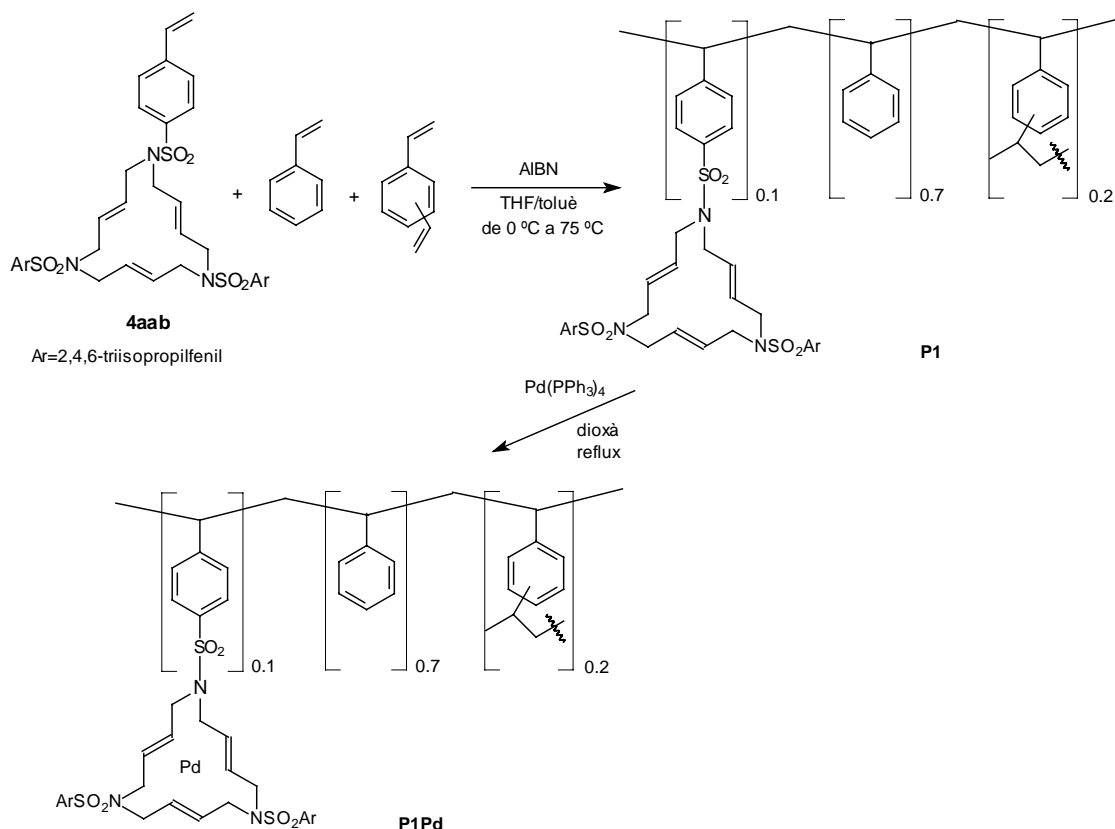
Es va tornar a sintetitzar un polímer de poliestirè entrecreuat que contingués complexos tipus 5, per poder-lo assajar en diverses reaccions catalitzades per pal·ladi.

3.9.1. Síntesi del polímer de poliestirè entrecreuat P1 contenint macrocicle triolefínic i del corresponent catalitzador P1Pd.

Aquesta síntesi es va dur a terme com s'havia fet en el grup de recerca^{85a} (esquema 53).

Aquest polímer s'ha caracteritzat per anàlisi elemental, espectroscòpia IR i punt de fusió. No s'ha pogut determinar el pes molecular mig degut a la seva insolubilitat. No se sap si el pes molecular i la morfologia del sòlid obtingut en aquest cas és la mateixa que la del sòlid obtingut anteriorment en el grup de recerca. Per l'anàlisi elemental es determina que el polímer P1 conté 0.70 mmol de macrocicle per gram de polímer. La quantitat de Pd en P1Pd és de 5.69 % (0.53 mmol Pd/g), determinat per ICP, aquest valor ens indica que no tots els macrocicles contenen pal·ladi. La superfície específica d'aquest sòlid determinada pel mètode BET és d'aproximadament 0 m²/g. En l'anterior preparació en el grup de recerca no s'havia mesurat aquesta superfície. Aquest valor tan baix deu ser degut a l'elevada proporció de comonòmer macrocíclic emprada a l'hora de fer la copolimerització. Segurament es podria augmentar la superfície específica i obtenir materials macroporosos disminuint considerablement aquesta proporció i ajustant les condicions de reacció. Sherrington^{85b} discuteix sobre les diferents proporcions de comonòmers i condicions de reacció (quantitat de porògen, tipus d'agitació, ...) que influeixen en la formació de poliestirens entrecreuats en forma de gel o en forma de resina macroporosa.

⁸⁵ a) Cortès, J.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Eur. J. Org. Chem.* 2000, 239. b) Sherrington, D.C.; Lanver, A.; Schmalz, H.-G.; Wilson, B.; Ni, X.-W.; Yuan, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 3656.



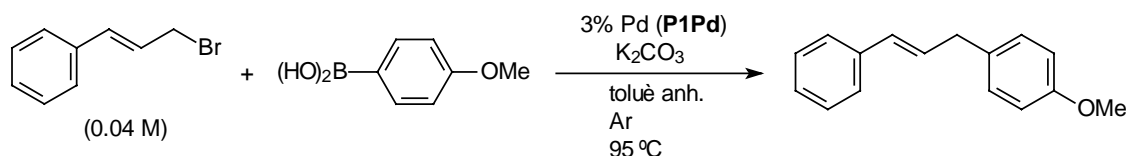
Esquema 53. Obtenció del catalitzador polimèric P1Pd.

3.9.2. Assaig del catalitzador P1Pd en reaccions d'acoblament de Suzuki.

Es va voler comparar l'activitat i la possibilitat de reutilització d'aquest catalitzador ancorat a una matriu polimèrica orgànica amb els ancorats a matriu inorgànica. Per això es va assajar aquest polímer P1Pd com a catalitzador en les mateixes reaccions i condicions que els altres catalitzadors híbrids orgànic-inorgànics.

3.9.2.1. Assaig del catalitzador P1Pd en acoblaments de Suzuki Csp³-Csp².

En Jordi Cortès durant la seva Tesi Doctoral va assajar el catalitzador polimèric P1Pd preparat per ell mateix en l'acoblament entre bromur de cinnamil i diversos àcids benzenborònics.^{85a} A continuació es presenten els resultats per l'acoblament entre el bromur de cinnamil i l'àcid 4-metoxifenilborònic que es van obtenir en les mateixes condicions que les emprades amb els materials híbrids orgànic-inorgànics: 3% molar de Pd, carbonat potàssic com a base en toluè anhidre a 95 °C (esquema 54).

Esquema 54. Acoblament creuat de Suzuki Csp³-Csp² assajat per Jordi Cortès.

		1r cicle	2n cicle	3r cicle	4rt cicle	5è cicle
P1Pd 0.46 mmol Pd/g	t (h)	2,5	2,5	3,0	3,5	2,5
	rdt (%) ^a	82	89	87	97	89

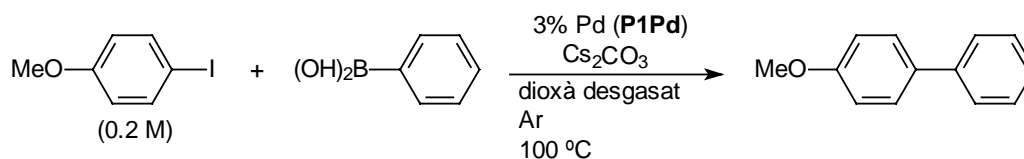
^ardt aïllat

Amb aquests resultats es pot dir que el rendiment obtingut és bo i en les successives reutilitzacions l'activitat s'ha mantingut.

Comparant aquests resultats amb els obtinguts pel materials híbrids orgànic-inorgànics, es pot dir que S1Pd, S1Pdbis, S2Pd, S2Pdbis, S3 i S8Pd han presentat una activitat millor com a catalitzadors en aquesta reacció, en el sentit de requerir temps de reacció inferiors per conversions completes.

3.9.2.2. Assaig del catalitzador **P1Pd** en acoblaments de Suzuki Csp²-Csp².

Es va assajar el catalitzador **P1Pd** en la mateixa reacció que havia estat assajada amb els materials híbrids orgànic-inorgànics i en les mateixes condicions (esquema 55).

Esquema 55. Acoblament creuat de Suzuki Csp²-Csp² assajat.

Els resultats obtinguts es mostren a la taula següent, on s'inclouen també els catalitzadors híbrids S2Pdbis i S3, que havien funcionat millor:

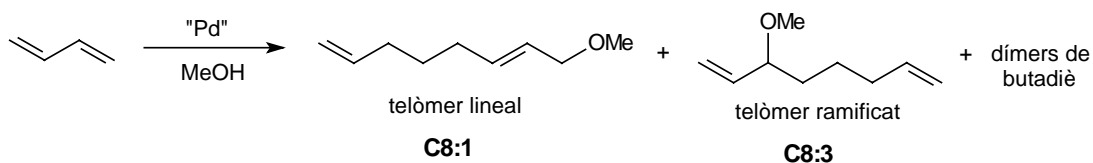
		1r cicle	2n cicle	3r cicle	4rt cicle	5è cicle
P1Pd 0,53 mmol Pd/g	t (h)	8	8	8	8	8
	conv (%) ^a	99	87	95	24	7
	% leaching (ppm)	0.16 (37.5)				
S2Pdbis 0,22 mmol Pd/g	t (h)	8	8	8	8	8
	conv (%) ^a	99	97	54	52	58
	leaching (%)	3,74				
S3 0,15 mmol Pd/g	t (h)	5	5	5	5	5
	conv (%) ^a	95	74	93	40	48
	leaching (%)	7,9				

^aconversió calculada per ¹H-RMN

La conversió obtinguda amb aquest catalitzador en el primer cicle és comparable a la obtinguda amb S2Pdbis i S3. El catalitzador ancorat a polímer orgànic, però, ha perdut molt la seva activitat al llarg de les reutilitzacions fins a arribar a un 7% de conversió en l'últim cicle, cosa que no passava amb els catalitzadors ancorats a polímer inorgànic S2Pdbis i S3, que arribaven al 58% i 48% de conversió respectivament en l'últim cicle. Tot i la pèrdua d'activitat, el *leaching* determinat per la primera mostra és més baix per P1Pd que pels materials S2Pdbis i S3, 0.16% en front 3.74% i 7.9% respectivament.

3.9.3. Assaig del catalitzador P1Pd en reaccions de telomerització de butadiè.

Durant una estada d'un mes a la Universitat de Reims en el grup dels Profs. Hémin i Muzart es va assajar el polímer de poliestirè entrecreuat P1Pd en aquest tipus de reaccions. Més concretament, es volia estudiar l'activitat, la selectivitat i la reutilització del catalitzador P1Pd en reaccions de telomerització d'1,3-butadiè emprant metanol com a nucleòfil (esquema 56).



Esquema 56. Reacció de telomerització assajada.

A la pàgina següent es presenta una taula resum dels assajos emprant els diversos polímers poliestirènics en les reaccions de telomerització de butadiè.

Reacció		Condicions ^a	Resultats (%) ^b			
			Conv.	Dímers	C8:3	C8:1
Ref. 84	primer cicle	5aaa , 3 eq PPh ₃	68,0	12,0	16,0	72,0
	segon cicle	5aaa recuperat 3 eq PPh ₃	87,0	6,0	14,0	80,0
	tercer cicle	5aaa recuperat 3 eq PPh ₃	70,0	7,0	14,0	79,0
	quart cicle	5aaa recuperat 3 eq PPh ₃	75,0	5,0	14,0	81,0
3.9.3.1	primer cicle	P1Pd , 3 eq PPh ₃	67,5	1,3	12,0	86,7
	segon cicle	P1Pd recuperat 3 eq PPh ₃	No reacció			
	tercer cicle	P1Pd recuperat sense PPh ₃	No reacció			
	usant dissolució 1a	dissolució 1er cicle sense PPh ₃	No reacció			
	usant dissolució 1a	dissolució 1er cicle 1 eq PPh ₃	34,4			
3.9.3.2	primer cicle	P1Pd , 3 eq PPh ₃	50,0	1,6	12,3	86,1
	segon cicle	P1Pd recuperat 3 eq PPh ₃	3,6	26,4	28,6	45,0
	usant dissolució 1a	dissolució 1er cicle 1 eq PPh ₃	11,9			
3.9.3.3	primer cicle	P1Pd , 3 eq PPh ₃ , tota la nit	100,0	3,1	12,6	84,3
	segon cicle	P1 recuperat 3 eq PPh ₃	9,3			
	usant dissolució 1a	dissolució 1er cicle 1 eq PPh ₃	No reacció			
3.9.3.4	primer cicle	P2Pd , 3 eq PPh ₃	79,1	6,3	10,6	83,1
	segon cicle	P2Pd recuperat 3 eq PPh ₃	14,1			
3.9.3.5	primer cicle	P1Pd , 3 eq carbè, 60 °C, tota la nit	16,4	1,0	4,0	95,0
	segon cicle	P1Pd recuperat 3 eq carbè, 90 °C, tota la nit	45,9	7,9	12,0	84,3
	tercer cicle	P1Pd recuperat 3 eq carbè, 90 °C, tota la nit	15,3	32,4	2,1	65,6
	usant dissolució 1a	dissolució 1er cicle 1 eq PPh ₃	7,0	48,5	1,7	49,7

^a 60 °C, 1 hora (sinó les condicions estan especificades)

^b percentatges determinats per CG

3.9.3.1. Primer assaig del catalitzador **P1Pd**.

Les condicions emprades van ser les que van funcionar millor amb els experiments que s'havien fet anteriorment amb **5aaa**.⁸⁴ Són les següents: 0.025 mmol Pd; Pd/MeOH/C₄H₆=1/6000/4000; Pd/PPh₃=1/3; 60 °C, 1 hora.

La primera reacció es va fer en les condicions mencionades anteriorment. Després de refredar la mescla de reacció, aquesta va ser transferida a un Schlenk, va ser filtrada amb cànula i es va rentar el sòlid amb metanol. El sòlid es va assecar al buit i el filtrat es va guardar en atmosfera d'argó. Es va recuperar el 105 % del pes de P1Pd, això pot ser degut a trifenilfosfina o òxid de trifenilfosfina que pot quedar adsorbida a la superfície del polímer.

Per cromatografia de gasos, utilitzant *n*-nonà com a patró intern, es pot determinar la conversió i la selectivitat de la reacció. Els resultats van ser els següents: 67.5 % de conversió, 1.3 % de dímers del butadiè, 12.0 % del telòmer ramificat i 86.7 % del telòmer lineal. Aquesta conversió és comparable a la que s'havia obtingut amb el catalitzador macrocíclic 5aaa, però la selectivitat vers el telòmer lineal és major en aquest cas.

El sòlid recuperat en el primer cicle es va reutilitzar en un segon cicle, en les mateixes condicions. Per CG no es va observar producte final. El sòlid es va recuperar per filtració i es va assecar al buit. Aquesta vegada el pes de sòlid recuperat va ser superior a l'anterior (120 %).

Vist el resultat del segon cicle es va comprovar si en el primer cicle hi havia hagut *leaching*. Això es va provar reutilitzant la dissolució obtinguda en el primer cicle, amb i sense fosfina afegida. Es va calcular la quantitat de metanol que hi havia en la primera mescla de reacció i es va mantenir la relació 3/2 de metanol/butadiè. Primer es va provar aquesta mescla sense afegir-hi ni fosfina ni Pd(0). Després d'una hora de reacció a 60 °C es va analitzar la mescla de reacció per CG i no es va observar més producte del que hi havia inicialment. Aleshores es va assajar la primera dissolució afegint-hi fosfina, ja que en els estudis previs amb 5aaa s'havia vist que es necessitava afegir fosfina de nou en cada cicle. En aquest cas, la relació metanol/fosfina va ser 6000/1, i no 6000/3, com havíem fet en el primer cicle. La mescla es va analitzar per CG i es va veure que la conversió havia estat de 34.4%. Això indica que una part del pal·ladi que hem introduït en el primer cicle s'ha quedat en dissolució després de la catàlisi. Per això en el proper assaig s'ha de provar alguna forma de fer tornar el pal·ladi al sòlid poliestirènic.

Encara es va intentar fer un tercer cicle amb el sòlid recuperat en el segon cicle. En els estudis previs s'havia vist que un excés de fosfina inhibia l'activitat catalítica d'aquest tipus de catalitzadors en les reaccions de telomerització. Per tant, es va provar de fer un altre cicle sense afegir fosfina, per saber si l'augment de pes del sòlid recuperat era degut a lligand fosfina que s'hi quedava adherit. En aquest cas, però, després d'una hora de reacció no es va observar producte final.

3.9.3.2. Segon assaig del catalitzador P1Pd.

Es va assajar el catalitzador P1Pd en les mateixes condicions utilitzades anteriorment. En aquest cas els resultats van ser els següents: 50.0% de conversió, 1.6% de dímers de butadiè, 12.3% de telòmers ramificats, 86.1% de telòmers lineals. Després de refredar la mescla de reacció, aquesta es va transferir a un Schlenk i es va refluir durant 1 hora per intentar que el pal·ladi de la dissolució tornés al polímer. Passat aquest temps es va filtrar el sòlid amb cànula, es va rentar amb metanol i es va assecar al buit. La dissolució es va guardar en atmosfera inert. El sòlid recuperat pesava més del compte (145%).

El sòlid recuperat en el primer cicle es va reutilitzar en un segon cicle. Les condicions van ser les mateixes i també es va afegir 3 equivalents de fosfina. Després d'una hora de reacció es van obtenir aquests resultats: 3.6% de conversió, 26.4% de dímers de butadiè, 28.6% de producte ramificat i 45.0% de telòmer lineal. En aquest cas la reacció havia tingut lloc però l'activitat i la selectivitat van disminuir molt. Per això, la recuperació del catalitzador encara s'havia de millorar.

Com que la conversió en el segon cicle no havia estat massa bona es va assajar la primera dissolució per comprovar si hi havia hagut *leaching*. Es va calcular la quantitat de metanol de la primera dissolució i es va afegir fosfina de manera que la relació molar metanol/fosfina fós 6000/1. Es va analitzar la mescla per CG després d'una hora de reacció a 60 °C i es va veure que la conversió era del 11.6%. Així doncs, encara quedava pal·ladi a la dissolució després de l'intent de recuperació, per això s'ha de provar unes condicions més dràstiques de recuperació del pal·ladi en el proper intent.

3.9.3.3. Tercer assaig del catalitzador P1Pd.

Amb el propòsit de saber si era possible aconseguir una conversió completa de la reacció de telomerització emprant el catalitzador P1Pd es va deixar evolucionar tota una nit a 60 °C, en comptes de només deixar-la una hora, amb la mateixa relació molar de reactius. Els resultats que es van obtenir van ser els següents: 100% de conversió, 3.1% de dímers de butadiè, 12.0% de telòmers ramificats, 86.7% de telòmers lineals.

En aquesta ocasió es va assajar una altra forma de recuperació. La mescla es va filtrar amb cànula i el sòlid es va rentar amb metanol i assecar al buit. La dissolució es va escalfar durant tota una nit a reflux en presència de P1 (el polímer de poliestirè entrecreuat contenint macrocicle però sense pal·ladi) per poder recuperar el pal·ladi present a la dissolució. Passat

aquest temps la dissolució es va filtrar amb cànula. El sòlid es va rentar amb metanol i es va assecat al buit. Per altra banda, el filtrat es va destil·lar a pressió reduïda.

Es va considerar que aquest polímer P1 estava completament carregat de Pd, i aquest es va introduir com a font de pal·ladi en una reacció de telomerització. Les condicions van ser les mateixes que en els anteriors casos. Després d'una hora de reacció a 60 °C es va analitzar la mescla de reacció per CG i es va veure que la conversió havia estat del 9.3%. Amb aquesta conversió no es pot considerar que tot el pal·ladi present a la dissolució del primer cicle s'ha recuperat.

Per saber si encara quedava pal·ladi a la dissolució obtinguda en el primer cicle, després de fer el tractament a reflux en presència de P1, es va utilitzar el cru del primer cicle en una nova reacció de telomerització. Es van introduir de nou totes les espècies, excepte el pal·ladi. Després d'una hora de reacció no es van observar productes finals addicionals, per tant, es pot dir que aquesta dissolució ja no té pal·ladi actiu. Amb aquest fet es pot concloure que, o bé tot el pal·ladi present a la dissolució va ser recapturat per P1, o bé que durant la destil·lació del dissolvent del filtrat del primer cicle, les espècies actives de pal·ladi s'han degradat.

3.9.3.4. Assaig del catalitzador P2Pd.

En el grup de recerca s'havia preparat un altre tipus de polímer estirènic no entrecruat (absència de DVB en la síntesi) que conté macrocicles triolefínics tipus 4, P2Pd (figura 22).⁸⁶ Aquest polímer és soluble en alguns dissolvents com acetona o THF, però insoluble en metanol. Per tant, en aquest cas, com que la reacció té lloc en el si de metanol, el polímer P2Pd no es solubilitzarà i es podrà recuperar per simple filtració.

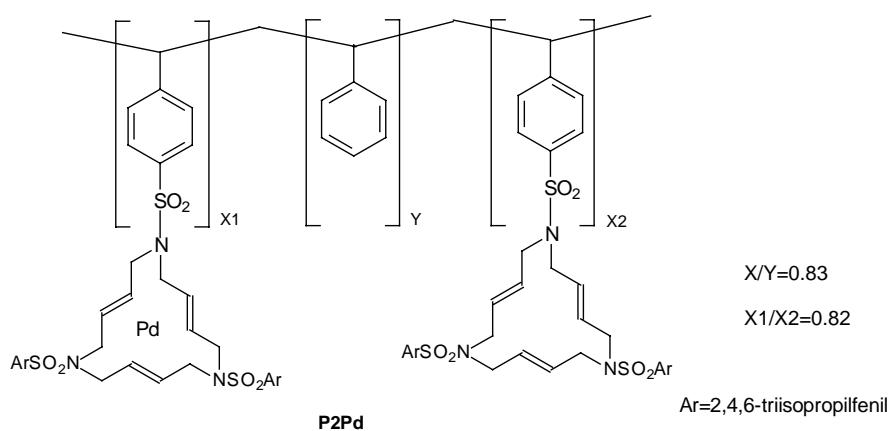


Figura 22. Polímer de poliestirè lineal que conté complexos macrocíclics triolefínics de Pd(0).

⁸⁶ Jordi Cortès, *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona, Cerdanyola del Vallès, 2000.

Es va fer la reacció de telomerització en les mateixes condicions que les anteriors. Després d'una hora de reacció a 60 °C es van obtenir els següents resultats: 79.1% de conversió, 6.3% de dímers de butadiè, 10.6% de telòmers ramificats i 83.1% de telòmers lineals.

La mescla de reacció es va deixar tota la nit a reflux per tal de recuperar les espècies catalítiques de pal·ladi en el polímer P2Pd. Quan es va refredar la dissolució es va afegir més metanol per acabar de precipitar tot el polímer de la dissolució, però van aparèixer dos tipus de sòlids, un era blanc i estava en suspensió, i l'altre era negre i estava al fons de l'Schlenk. Quan es va filtrar la dissolució el sòlid blanc en suspensió va passar també a través del filtre, per tant, en el següent cicle només s'utilitzarà el sòlid negre del fons de l'Schlenk.

Es va reutilitzar en un segon cicle el sòlid negre recuperat de la filtració precedent. Es va considerar que tot el pal·ladi que s'havia introduït al principi s'havia recuperat en aquest sòlid negre, per això les quantitats de reactius van ser les mateixes. Després d'una hora de reacció s'havia arribat a un 14.1% de conversió. Utilitzant aquest tipus de polímer lineal P2Pd es veu que la conversió en el segon cicle és més elevada que en el cas d'emprar P1Pd, però encara no es pot estar segur d'haver arribat a la màxima conversió en el segon cicle ja que hi ha una altra part de sòlid que no s'ha utilitzat en aquest segon cicle.

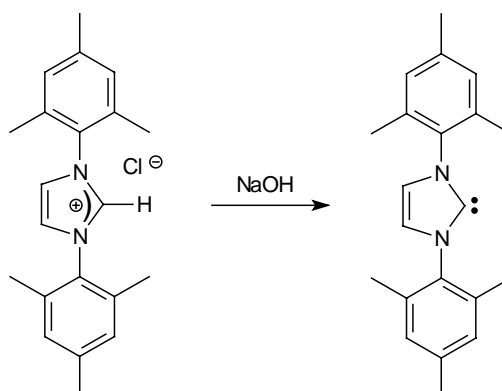
3.9.3.5. Assaig del catalitzador P1Pd emprant carbens com a lligands.

Recentment ha aparegut a la literatura un nou tipus de catalitzador per a reaccions de telomerització basat en complexos de Pd(0) amb carbens generats *in situ*.⁸⁷ Com que no era possible recuperar l'activitat catalítica del polímer P1Pd després del primer cicle, es va pensar que el problema podia ser degut a l'ús de fosfines com a lligands, per això es va assajar un altre lligand: el carbè generat *in situ* per reacció entre una sal d'imidazoli i NaOH (esquema 57).

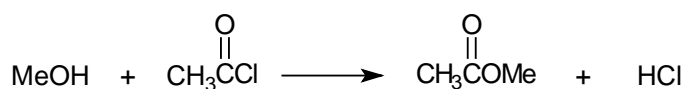
La relació molar utilitzada va ser la mateixa que en els altres casos: 0.025 mmol de Pd, Pd/MeOH/C₄H₆ = 1/6000/4000, Pd/carbè = 1/3. En un principi la reacció es va dur a terme a 60 °C durant una hora, com els altres experiments, però es va observar una conversió molt baixa, del 0.4%. Com que Beller⁸⁷ utilitzava temperatures més elevades i temps de reacció més llargs es va deixar evolucionar aquesta mateixa mescla de reacció durant tota una nit a 60 °C. Els resultats que es van obtenir en aquestes condicions van ser els següents: 16.4% de conversió, 1.0% de dímers de butadiè, 4.0% de telòmer ramificat i 95.0% de telòmer lineal. Per destruir el carbè i recuperar la sal d'imidazoli es van afegir 2 equivalents de HCl (generats *in situ* com s'indica en l'esquema 58) a la mescla de reacció i es va deixar agitant durant 30 minuts. El sòlid té ara una

⁸⁷ Jackstell, R.; Frisch, A.; Beller, M.; Röttger, D.; Malaun, M.; Bildstein, B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *185*, 105.

textura de xiclet, molt diferent a la inicial que era en forma de pols. Es va filtrar la mescla, el sòlid es va assecar al buit i el filtrat es va guardar sota atmosfera d'argó.



Esquema 57. Generació del lligand carbènic.



Esquema 58. Formació d'HCl *in situ*.

El sòlid recuperat del primer cicle es va reutilitzar en un segon cicle, utilitzant de nou carbè com a lligand. Es va considerar que tot el pal·ladi introduït inicialment s'havia recuperat sobre el polímer P1Pd, per tant les quantitats de reactiu van ser les mateixes. Aquesta vegada, però, la reacció es va deixar evolucionar durant una nit a 90 °C (aquestes són les condicions de Beller). Els resultats per aquest cicle van ser els següents: 45.9% de conversió, 7.9% de dímers de butadiè, 2.3% de telòmers ramificats i 89.8% de telòmers lineals. Es va afegir HCl generat *in situ* a la mescla de reacció i es va deixar en agitació durant dues hores. El sòlid continuava tenint textura de xiclet. Es va filtrar la mescla de reacció i el sòlid es va rentar amb metanol, es va assecar al buit, i el filtrat es va guardar en atmosfera d'argó.

El sòlid recuperat del segon cicle es va tornar a utilitzar en un tercer cicle amb carbè com a lligand. Després d'una nit a 90 °C els resultats van ser els següents: 15.3% de conversió, 32.4% de dímers de butadiè, 2.1% de telòmers ramificats i 65.6% de telòmers lineals. Aquí es pot veure com l'activitat i la selectivitat del catalitzador P1Pd han disminuït al llarg de les successives reutilitzacions.

Per comprovar si hi ha hagut *leaching* en el primer cicle, la dissolució obtinguda en aquest primer cicle es va utilitzar de nou emprant fosfina com a lligand (relació molar metanol/fosfina = 6000/1) i afegint la quantitat de butadiè necessària per mantenir les relacions molars (metanol/butadiè = 3/2). Després d'una hora de reacció a 60 °C es va arribar a un 7% de conversió. Això indica que encara queda pal·ladi en la dissolució després del tractament amb HCl.

En els primers cicles els catalitzadors polimèrics P1Pd i P2Pd assajats mostren una activitat i selectivitat igual o superior a les del catalitzador 5aaa soluble que s'havia utilitzat anteriorment,⁸⁴ però no s'ha aconseguit un bon mètode de recuperació del catalitzador i en els cicles successius les conversions i selectivitats van disminuint.

3.10. Síntesi de macrocicles nitrogenats tetra- i pentaolefínics de 20 i 25 membres.
--

Els macrocicles nitrogenats de 20 i 25 membres són relativament freqüents.⁸⁸ Ara bé, a la literatura existeixen pocs exemples de macrocicles que continguin nitrogen i dobles enllaços C-C interns a la seva estructura. Macrocicles de 20 membres que continguin en la seva estructura quatre unitats N-C-C-C-C- en qualsevol grau d'insaturació són encara més rars. Així, compostos tipus $-(N-C-C\equiv C-C-)_n$ ($n=4$) s'han obtingut com a subproductes en la preparació d'anells de 10 membres ($n=2$).⁸⁹ Una bona preparació de compostos $-(NR-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-)_4$ ha estat descrita.⁹⁰ Compostos enantiopurs del tipus $(-NH-CH_2-CH(OEt)-CH(OEt)-CH_2)_4$ s'han preparat a partir de l'àcid tartàric, tot i que en l'etapa de ciclació s'obtenien també altres macrocicles.⁹¹ En el nostre grup d'investigació s'han preparat compostos tipus $(-N(SO_2Ar)-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$ ($n=2,3,4$) mitjançant una al·lilació de Tsuji-Trost no selectiva d'arilsulfonamides amb el bis-carbonat de (*Z*)-2-buten-1,4-diol catalitzada per Pd(0).^{92a,b} Per altra banda, macrocicles de 25 membres que continguin 5 unitats tipus N-C-C-C-C- en la seva estructura són també molt rars. S'havien detectat macrocicles pentaolefínics de 25 membres en les mesclures complexes obtingudes en l'al·lilació de Tsuji-Trost anteriorment esmentada.^{89a,b} Per altra banda, cinc d'aquestes unitats saturades de (1,6,11,16,21)-pentaazaciclopentacosà es troben en ciclopeptids sintètics i derivats.^{92c} Així doncs, aprofitant els intermedis que ja s'havien preparat per a l'obtenció de macrocicles de 15 baules, es va voler sintetitzar macrocicles de 20 i 25 membres.

3.10.1. Obtenció de (*E,E,E,E*)-1,6,11,16-tetraquis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,6,11,16-tetraazacicloicosa-3,8,13,18-tetraè, 6aaaa.

Els intermedis 7aa i 8aa que s'havien preparat prèviament (veure esquema 19) permetien sintetitzar macrocicles tetraolefínics de 20 membres. Aprofitant aquests dos compostos es va preparar el macrocicle 6aaaa amb un 50% de rendiment en l'etapa de ciclació (esquema 59).

⁸⁸ a) Per una monografia general sobre compostos macrocíclics veure: Dietrich, B.; Viout, P.; Lehn, J.M. *Aspects de la chimie des composés macrocycliques*; Inter Editions/ Editions de CNRS, Paris, 1991.

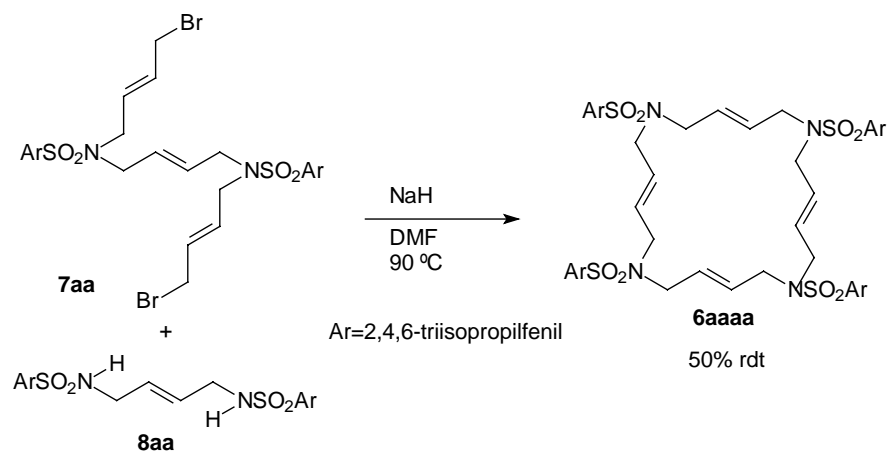
b) Per un article de revisió sobre macrocicles nitrogenats veure: Takemura, H.; Shinmyozu, T.; Unazu, T. *Coord. Chem. Rev.* 1996, 156, 183-200.

⁸⁹ a) Gleiter, R.; Ritter, J.; Irngartinger, H.; Lichtenhäler, J. *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 2887. b) Ritter, J.; Gleiter, R. *Liebigs Ann./Recueil* 1997, 2113.

⁹⁰ Suet, E.; Handel, H. *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 645.

⁹¹ Naemura, K.; Kanda, Y.; Yamanaka, M.; Chikamatsu, H. *Chem Lett.* 1989, 283.

⁹² a) Cerezo, S.; Cortès, J.; López-Romero, J.M.; Moreno-Mañas, M.; Parella, T.; Pleixats, R.; Roglans, A. *Tetrahedron* 1998, 54, 14885. b) Cerezo, S.; Cortès, J.; Galvan, D.; López-Romero, J.M.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Avilés, F.X.; Canals, F.; Roglans, A. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1999, 13, 2359. c) Munekata, E.; Ishiyama, H.; Osakada, F.; Izumi, K. *Peptide Chem.* 1980, 18, 181.



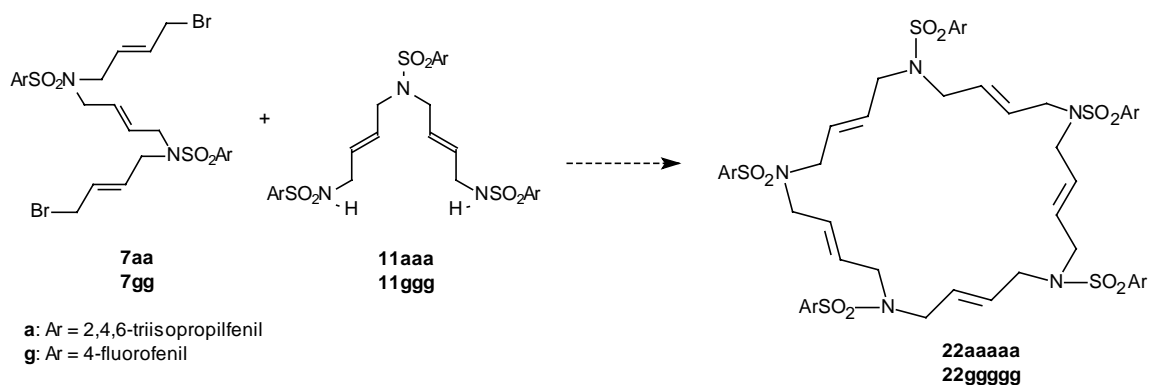
Esquema 59. Etapa de ciclació entre els intermedis 7aa i 8aa per donar el macrocicle tetraolefínic 6aaaa.

Les condicions experimentals mostrades a l'esquema 59 donen un millor rendiment que l'ús de carbonat potàssic en acetonitril. Aquest resultat, juntament amb els d'altres membres del grup de recerca, va donar lloc a una publicació.⁹³

3.10.2. Obtenció de (*E,E,E,E*)-1,6,11,16,21-pentaquis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11,16,21-pentaazaciclopentacosa-3,8,13,18,23-pentaè, 22aaaaa i de (*E,E,E,E*)-1,6,11,16,21-pentaquis[(4-fluorofenil)sulfonil]-1,6,11,16,21-pentaazaciclopentacosa-3,8,13,18,23-pentaè, 22ggggg.

Per sintetitzar aquests macrocicles de 25 membres calia fer reaccionar els intermedis dielectrofílics tipus 7 (7aa i 7gg) amb els intermedis dinucleofílics tipus 11 (11aaa i 11ggg) (esquema 60).

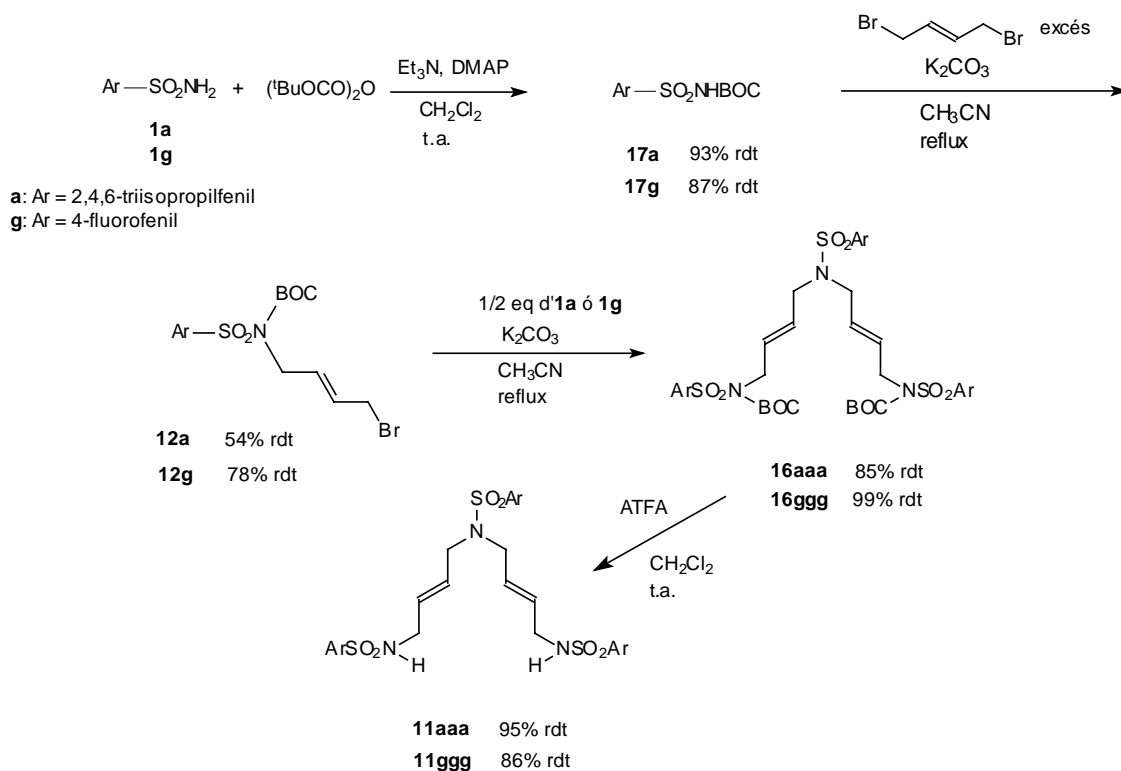
⁹³ Blanco, B.; Cerezo, S.; Moreno-Mañías, M.; Pleixats, R.; Spengler, J. *Tetrahedron Letters* 2001, 42, 9001.



Esquema 60. Etapa de ciclació per donar els macrocicles pentaolefínics 22aaaaa i 22ggggg.

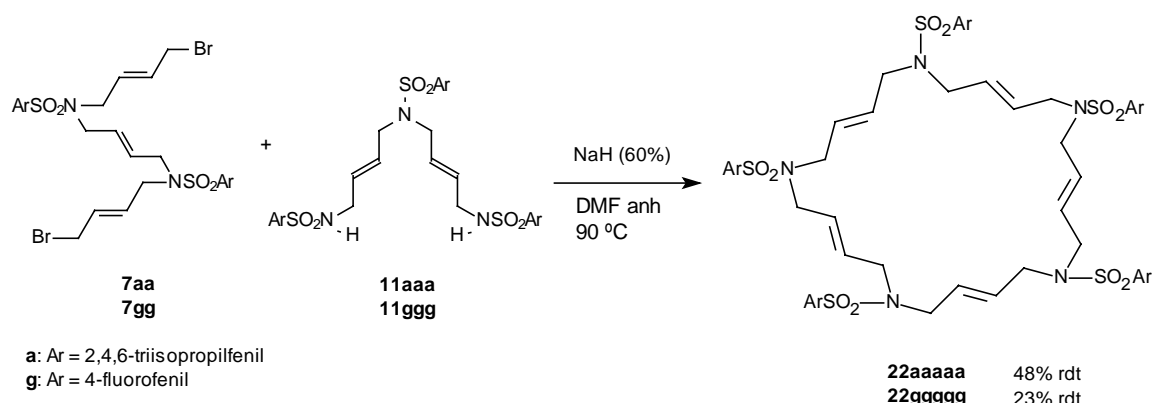
Els intermedis 7aa i 7gg ja s'havien sintetitzat prèviament (veure apartats 3.2.1.2. i 3.4.1.1. respectivament). Els compostos dinucleofílics 11aaa i 11ggg es van preparar per la via C de l'esquema 2 (esquema 61), de manera anàloga a com s'havia dut a terme la síntesi de 11aae (veure apartat 3.2.1.1.).

El producte 16aaa que apareix a l'esquema 61 va ser obtingut per l'estudiant de Mestratge Ignasi Maurel sota la meva supervisió.



Esquema 61. Síntesi dels intermedis 11aaa i 11ggg.

La reacció de ciclació per obtenir el macrocicle pentaolefínic **22aaaaa** es va provar emprant carbonat potàssic com a base en acetonitril a reflux. El producte **22aaaaa** es va obtenir després d'una cromatografia en columna emprant hexà/acetat d'etil 8/2 com a eluent amb un rendiment del 5%. Aquesta mateixa reacció es va assajar emprant hidrur sòdic com a base en DMF anhidre a 90 °C (esquema 62). Després d'una cromatografia en columna usant gel de sílice SDS i com eluent una mescla 8/2 d'hexà i acetat d'etil es va obtenir el macrocicle **22aaaaa** amb un 48% de rendiment.



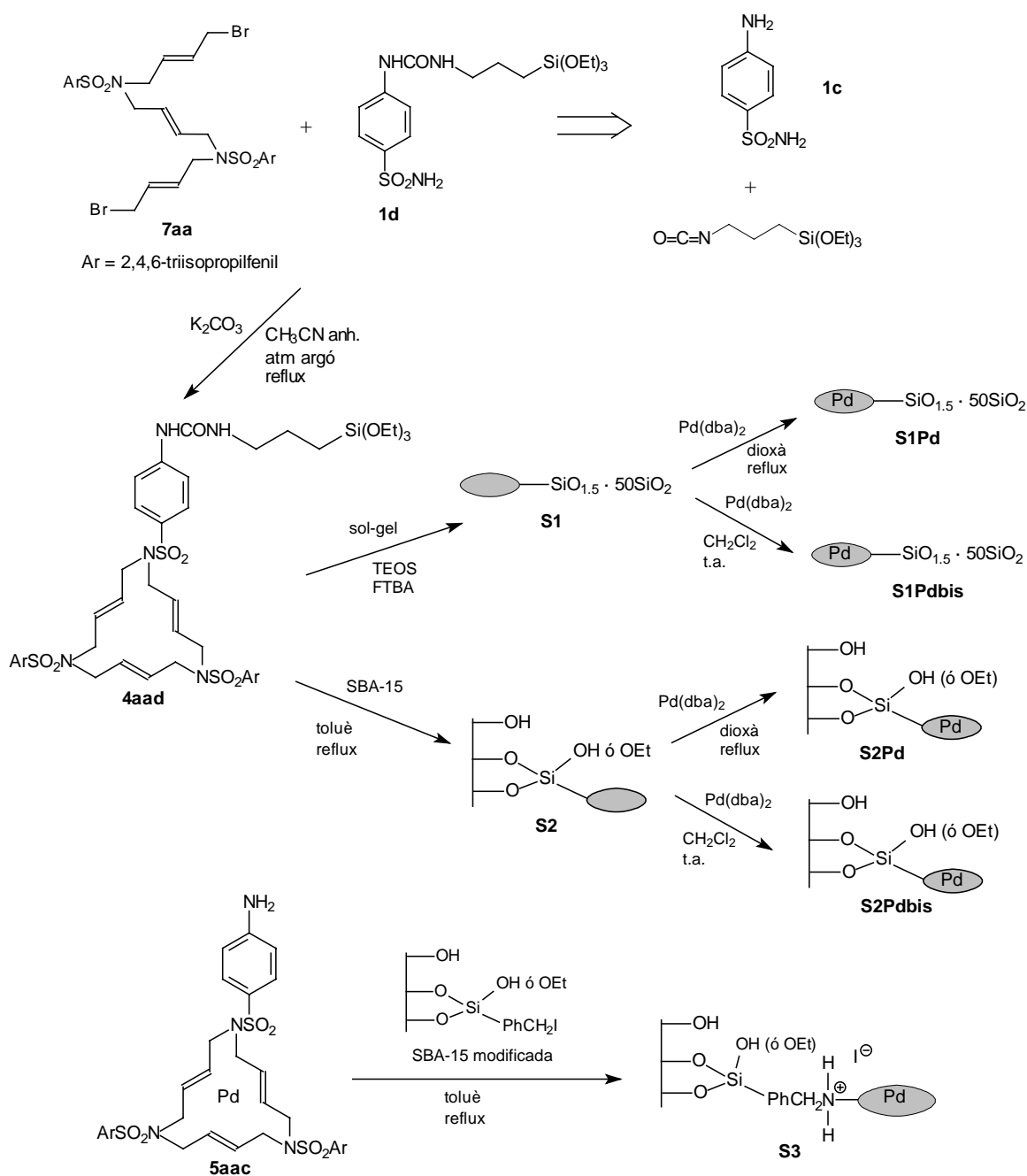
Esquema 62. Etapa de ciclació per obtenir els macrocicles de 25 baules **22aaaaa** i **22ggggg**.

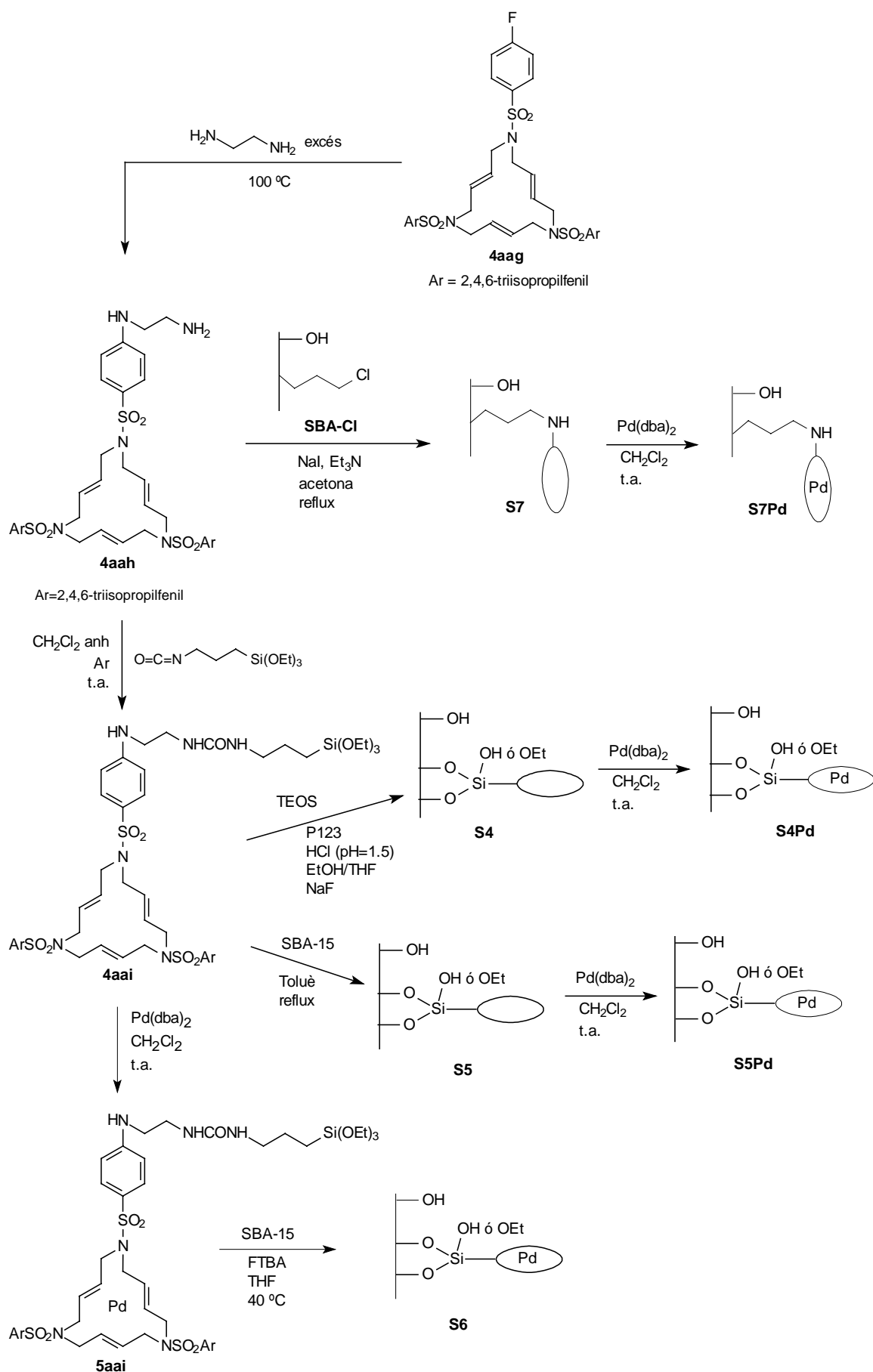
La reacció entre **7gg** i **11ggg** amb carbonat potàssic com a base en el si d'acetonitril a reflux va donar dos productes amb una polaritat molt semblant, cosa que feia complicada la seva separació per recristal·lització o cromatografia en columna. Finalment es va poder separar per cromatografia en columna utilitzant gel de sílice en fase reversa C₁₈ de la casa Baker i una mescla metanol/acetonitril 25/5 com eluent. Així es va obtenir **22ggggg** amb un 12% de rendiment. Quan la ciclació es va fer emprant NaH com a base en el si de DMF anhidre a 90 °C, es va obtenir **22ggggg** amb un 23% de rendiment després de cromatografia en columna en fase reversa (esquema 62).

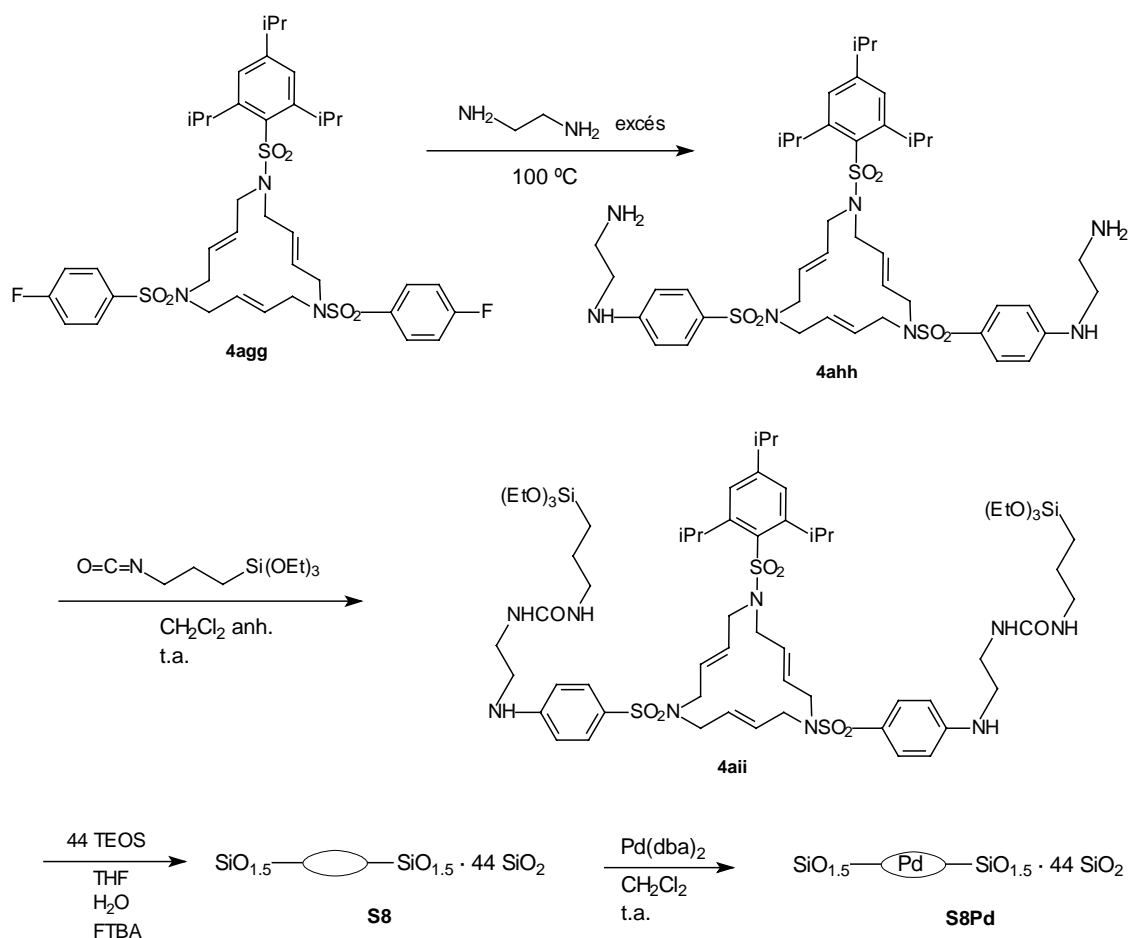
4. RESUM I CONCLUSIONS.

4. RESUM I CONCLUSIONS.

◆ L'objectiu del treball era la preparació de complexos macrocíclics triolefínics de Pd(0) ancorats a una fase sòlida inorgànica i el seu assaig com a catalitzadors recuperables en reaccions de Suzuki i telomeritzacions. Els materials híbrids orgànic-inorgànics es van preparar pel mètode sol-gel o per ancoratge a gels de sílice mesoporosos. Per a preparar aquests materials es requeria disposar de monòmers que continguessin el grup trialcoxisilil. Així els esquemes següents resumeixen la síntesi dels diversos catalitzadors obtinguts:

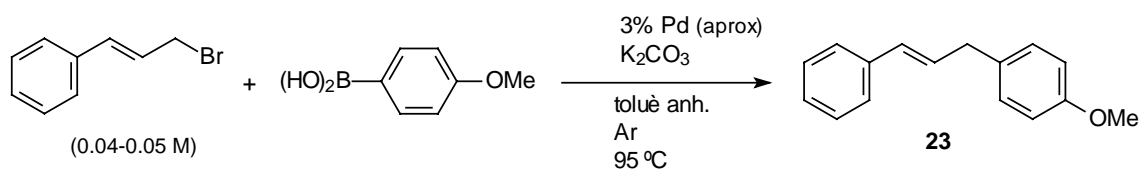






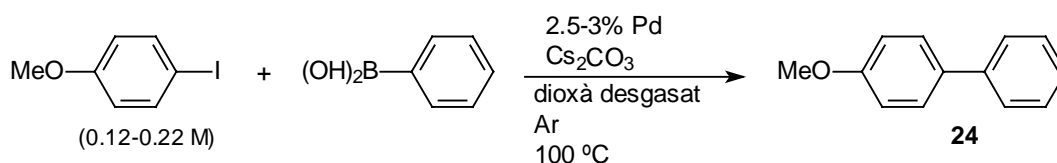
Per la síntesi i caracterització dels materials híbrids s'ha comptat amb la col·laboració de A. Mehdi i C. Reyé del grup del Prof. R.J.P. Corriu a la Universitat de Montpellier.

- ◆ Els sòlids preparats s'han assajat en un acoblament de Suzuki $\text{Csp}^3\text{-Csp}^2$:



Tots ells són bons catalitzadors recuperables per aquest acoblament de Suzuki, encara que s'observen algunes diferències pel que fa a la velocitat de reacció i a la pèrdua d'activitat en els cicles successius. Així l'ordenació d'activitat decreixent seria la següent (si no es té en compte **S1Pd** ni **S2Pd**, on hi ha Pd físic sorbit): **S2Pdbis** i **S1Pdbis** > **S8Pd** > **S3** > **S7Pdc** > **S4Pd** > **S5Pd** i **S6**, presentant aquests dos últims sòlids un *leaching* considerable.

- ◆ Aquests sòlids també s'han assajat en un acoblament de Suzuki Csp^2-Csp^2 entre un iodur no activat i àcid benzenborònic:



L'ordre decreixent d'activitat dels catalitzadors assajats en aquest acoblament de Suzuki és el següent (si no es té en compte **S1Pd** ni **S2Pd**, ja que tenen Pd fisorbit): **S2Pdbis**, **S3** > **S1Pdbis** i **S7Pda** >> **S4Pd**, **S5Pd**, **S6**, **S8Pd**. Aquests últims materials **S4Pd**, **S5Pd**, **S6** i **S8Pd** no són bons catalitzadors per aquest acoblament, a més, **S5Pd** i **S6** presenten un *leaching* molt elevat.

S'ha observat que els materials preparats a partir del macrocicle monosililat **4aai**, del complex corresponent **5aai** o del macrocicle disililat **4aii**, no presenten una bona activitat ni es poden reutilitzar eficientment en aquesta reacció d'acoblament de Suzuki.

- ◆ S'han preparat dos catalitzadors mesoestructurats de Pd(0) que no contenen macrocicles, **B1** i **B2**, i on el pal·ladi es troba simplement fisorbit sobre la superfície d'una sílica mesoporosa i estructurada SBA-15 (amb els Si-OH sense sililar i sililats respectivament). Així es va comprovar que les condicions utilitzades inicialment per carregar els materials híbrids no eren adequades, ja que part del pal·ladi que s'introduïa podia quedar adsorbit a la superfície i no pas complexat pels macrocicles presents en els materials.

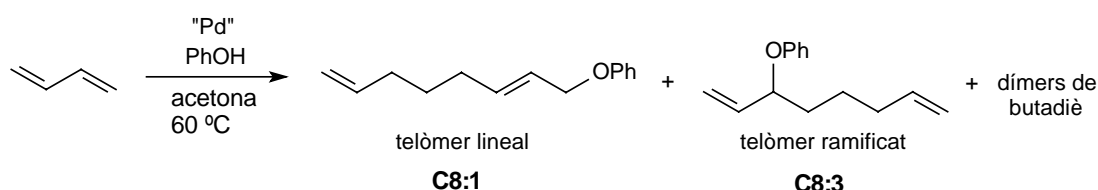
B1 i **B2** s'han assajat com a catalitzadors en l'acoblament de Suzuki Csp^3-Csp^2 entre el bromur de cinnamil i l'àcid 4-metoxifenilborònic assajat també en el cas dels catalitzadors híbrids. L'activitat mostrada per aquests dos catalitzadors va ser igual de bona que pels catalitzadors híbrids, tot i que el *leaching* en el primer cicle va ser major que el dels materials híbrids.

Quan s'han assajat aquests catalitzadors **B1** i **B2** en l'acoblament de Suzuki Csp^2-Csp^2 entre el 4-iodoanisole i l'àcid benzenborònic s'ha observat que els catalitzadors híbrids **S2Pdbis** i **S3** presenten una millor activitat que els **B1** i **B2**, però aquests tenen una activitat semblant a la dels materials **S1Pd** i **S7Pda**. En aquest cas els *leaching* en el primer cicle han estat més baixos que els dels catalitzadors híbrids.

Sembla que el fet de que es produeixi *leaching* (a no ser que sigui molt gran) no és una causa determinant per la pèrdua d'activitat i que aquesta pèrdua de Pd no està associada exclusivament al Pd adsorbit a la superfície, sinó que el procés de complexació-descomplexació als dobles enllaços C-C del macrocicle en el curs de la reacció catalítica també pot ocasionar

aquesta pèrdua. El fet d'haver-hi menys càrrega de Pd i de que aquest es troba dispers en el sòlid, complexat al macrocicle, pot fer més lenta la reacció per problemes de difusió en alguns materials híbrids.

◆ Finalment, alguns d'aquests catalitzadors s'han assajat en reaccions de telomerització d'1,3-butadiè en presència de fenol, concretament els catalitzadors **S3**, **(S3)_{SiMe3}**, **S2Pdbis**, **(S7Pdc)_{SiMe3}**, **S8Pd**, **B1** i **B2** (treball realitzat a la Universitat de Reims).



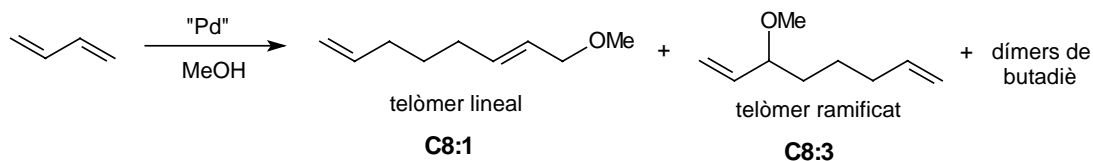
Es va veure que s'havia d'afegir PPh_3 en el medi de reacció per tal de que la reacció funcionés. A més, la presència de trietilamina afavoria aquesta reacció. Quan es va utilitzar el catalitzador **B2** es va obtenir una bona conversió en el primer cicle però en el segon ja va disminuir considerablement. Amb el catalitzador **S8Pd** es van obtenir bones conversions en presència de PPh_3 i de trietilamina i el catalitzador es va poder reciclar. Amb aquest catalitzador **S8Pd** queda pendent fer altres assajos per millorar la selectivitat de la telomerització, i la conversió en els cicles successius.

◆ S'ha preparat un catalitzador de Pd macrocíclic ancorat a una matriu orgànica de poliestirè entrecruat, **P1Pd**, com ja s'havia fet anteriorment en el grup de recerca, i que presenta una superfície específica propera a $0\text{ m}^2/\text{g}$, molt inferior a la dels materials híbrids orgànic-inorgànics (que la tenien de l'ordre de $400\text{ m}^2/\text{g}$)

L'assaig com a catalitzador en l'acoblament de Suzuki $\text{Csp}^3\text{-Csp}^2$ entre el bromur de cinnamil i l'àcid 4-metoxifenilborònic ja l'havia realitzat el Dr. Jordi Cortès durant la seva Tesi Doctoral. Els materials híbrids **S1Pd**, **S1Pdbis**, **S2Pd**, **S2Pdbis**, **S3** i **S8Pd** han presentat una millor activitat com a catalitzadors en aquesta reacció que el catalitzador orgànic **P1Pd**, en el sentit de requerir temps de reacció inferiors per a conversions completes.

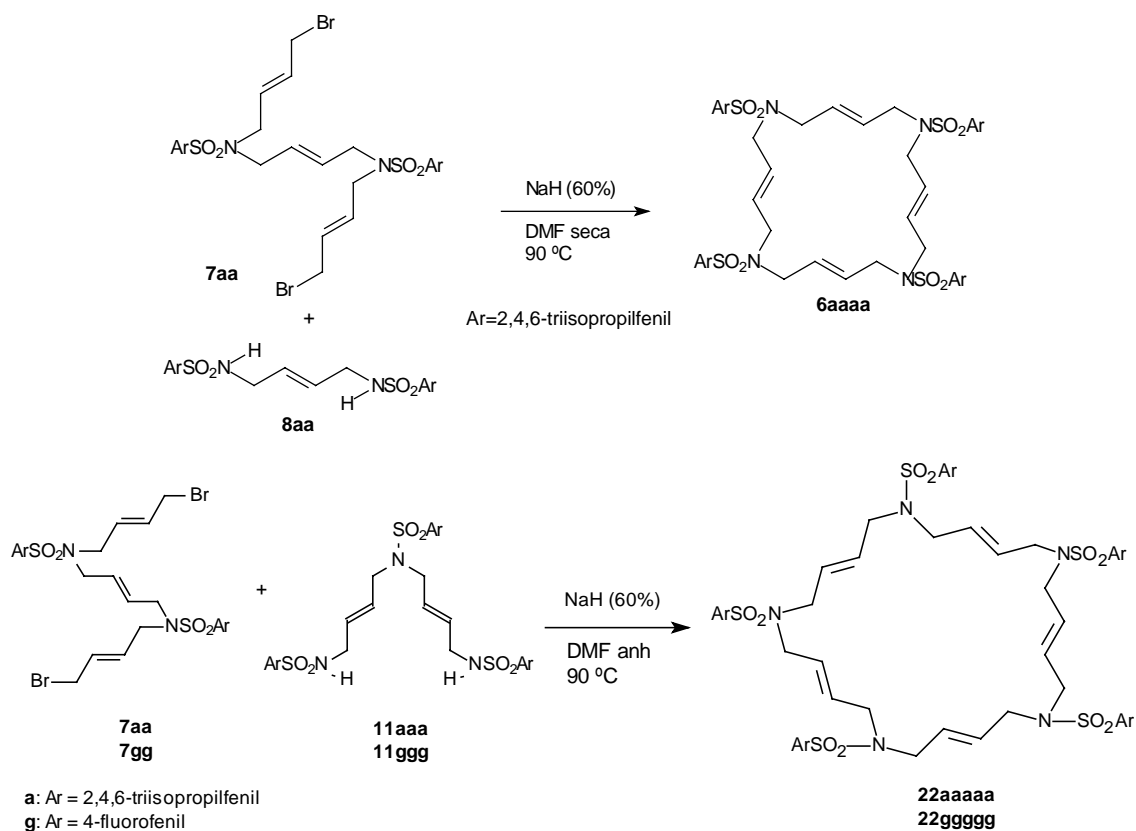
L'activitat del catalitzador ancorat a polímer orgànic **P1Pd** en l'acoblament de Suzuki $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$ entre el 4-iodoanisol i l'àcid benzenborònic ha estat comparable a la dels catalitzadors híbrids **S2Pdbis** i **S3** en el primer cicle. El sòlid orgànic **P1Pd**, però, perd molt la seva activitat al llarg de les reutilitzacions fins arribar a un 7% de conversió en el cinquè cicle.

També s'ha assajat **P1Pd** en reaccions de telomerització d'1,3-butadiè en presència de metanol (treball realitzat a la Universitat de Reims):



Per tal de que **P1Pd** pogués actuar de catalitzador calia introduir en el medi de reacció altres lligands de pal·ladi com són PPh_3 o carbens *N*-heterocíclics. Així s'obtenien bones conversions i selectivitats en el primer cicle, però no s'ha aconseguit reciclar el catalitzador.

◆ S'ha sintetitzat un macrocicle nitrogenat tetraolefínic de 20 membres i dos macrocicles nitrogenats pentaolefínic de 25 membres a partir d'intermedis tipus **7** i **8**, pel macrocicle de 20 membres, i **7** i **11**, pels macrocicles pentaolefínic. Aquests intermedis són molt versàtils i ja es van utilitzar per sintetitzar diferents macrocicles triolefínic de 15 membres.



5. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL.

5. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL.

Utilitatge de laboratori i aparells utilitzats

A la Universitat Autònoma de Barcelona:

- Els espectres de ressonància magnètica nuclear (RMN) de protó i carboni-13 han estat enregistrats a 250 i 62.5 MHz respectivament, en un aparell Bruker AC-250.
- Els espectres d'infraroig (IR) en film i en pastilla de KBr han estat enregistrats en un espectrofotòmetre model Nicolet 510ZDX amb transformada de Fourier, en un del model Perkin Elmer 1720X amb transformada de Fourier. Els espectres d'infraroig (neat) han estat enregistrats en un espectrofotòmetre del model i d'una sola reflectància Bruker Tensor 27 amb ATR Golden Gate i finestra de diamant.
- Els espectres de masses de ionització per desorció amb làser assistit per matriu (MALDI-TOF-MS) han estat enregistrats a l'Institut de Biotecnologia i Biomedicina de la Universitat Autònoma de Barcelona en un espectròmetre de masses Bruker model Biflex amb Modus Reflecton. La ionització ha estat realitzada amb font làser a 337 nm amb un voltatge de 19 Kvolts, s'ha emprat una matriu d'àcid- α -ciano-4-hidroxicinàmic en totes les mostres i s'ha treballat en un mode de ionització positiu. En els espectres de productes que contenen metall s'observa sempre la distribució isotòpica d'aquest, indicant-se a la descripció el pic del clúster de més intensitat.
- Els espectres de masses per ionització per *electrospray* (ESI-MS) s'han realitzat a la Universitat de Girona, en un espectròmetre de masses de baixa resolució amb un analitzador quadropolar Navigator (FinniganAQA) equipat amb font de ionització d'*electrospray*. S'ha treballat en mode de ionització positiu (ESI+) amb un voltatge de la font de 3 Kvolts i s'ha emprat àcid fòrmic per protonar les mostres.
- Els espectres de masses exactes (HRMS) han estat realitzats a la Unidad de Espectrometría de Masa de la Universidad de Santiago de Compostela. L'espectre de MALDI-TOF-HRMS s'ha realitzat en espectròmetre Bruker Autoflex, i en una matriu d'àcid- α -ciano-4-hidroxicinàmic. Els espectres ESI-HRMS s'han realitzat en un espectròmetre Bruker Biotof II. En tots dos casos s'ha treballat en mode d'ionització positiu.

- Per les anàlisis realitzades per cromatografia de gasos (CG) s'ha utilitzat un cromatògraf Hewlett Packard model 5890 Sèrie II Plus acoblat a un integrador Hewlett Packard 3396 Sèrie II, amb una columna HP-5 entrecreuada 5% Ph-Me silicona de 30 m x 0.32 mm x 0.25 mm. El programa emprat és el següent: temp.injector 210 °C; temp.detector 240 °C; temp. inicial del forn 100 °C; temps inicial 1 minut; gradient de 15 °C/min; i temperatura final del forn 240 °C.
- Les cromatografies en columna a pressió s'han realitzat emprant dos tipus de gels de sílice. El gel de sílice SDS amb una mida de gra de 35-70 µm, i el gel de sílice Baker amb una grandària de gra de 30-60 µm.
- Les cromatografies en capa fina s'han efectuat sobre cromatofolis Alugram Sil G/UV₂₅₄ de 0.25 mm de gruix.
- Les cromatografies en columna en fase reversa s'han efectuat emprant un gel de sílice Bakerbond Octadecyl C₁₈ amb una mida de gra de 40 µm de la casa J.T.Baker. Les cromatografies en capa fina en fase reversa s'han efectuat sobre cromatofolis RP-18 F₂₅₄₅ de la casa Merck.
- Els punts de fusió s'han determinat en un bloc Kofler de la marca Reichert i no han estat corregits.
- Les evaporacions dels dissolvents ha estat fetes a pressió reduïda en rotavapors de la casa Büchi i de la casa Heidolph.
- Les sublimacions s'han fet emprant un sublimador de 25 g de capacitat de la marca Rettberg.
- Les anàlisis elementals (AE) han estat realitzades pel Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona i pel Servei de Microanàlisi del CSIC de Barcelona.
- Les anàlisis de pal·ladi s'han efectuat a la Universitat de Barcelona per la tècnica de plasma d'inducció acoblat (ICP) en un aparell multicanal Perkin Elmer model Optima 3200RL, en condicions estàndar.
- En la preparació de Pd(PPh₃)₄ totes les manipulacions dels reactius es duen a terme sota atmosfera inert d'argó o nitrogen. Els dissolvents emprats són anhidritzats i desgasats

immediatament abans de la seva utilització. Es treballa amb balons de reacció tipus Schlenk i el transvassament de qualsevol dissolució es fa mitjançant cànules o xeringues.

- Les reaccions dutes a terme quan es manipula qualsevol producte amb el grup trietoxisilil es fan sota atmosfera inert d'argó i emprant dissolvents anhidritzats, en balons de reacció tipus Schlenk o de dues boques.
- Les reaccions de catàlisi es duen a terme sota atmosfera inert de nitrogen o argó en balons de reacció tipus Schlenk i el toluè s'anhidritza, mentre que el dioxà simplement es desgasa.

A la Universitat de Montpellier II:

- El copolímer tribloc P123 emprat com a tensioactiu en la síntesi dels materials mesoporosos i ordenats va ser adquirit a la casa Aldrich.
- Els espectres de ressonància magnètica nuclear de protó i carboni-13 van ser enregistrats a 200 i 100 MHz respectivament en un aparell Bruker DPX-200. Els espectres de RMN de silici-29 van ser enregistrats a 40 MHz en un aparell Bruker AC-200.
- Els espectres d'infraroig van ser enregistrats en un espectrofotòmetre model Perkin Elmer 1600 amb transformada de Fourier.
- Els espectres de masses *Fast Atom Bombardment* (FAB-MS) van ser enregistrats en un espectròmetre Jeol JMS-D3000 i es va emprar alcohol *m*-nitrobenzàlic com a matriu.
- Les corbes d'adsorció-desorció de nitrogen van ser mesurades a temperatura de nitrogen líquid amb un analitzador d'adsorció ASAP 2010. Per determinar els paràmetres de superfície (superfície específica, volum de porus i diàmetre de porus) a partir de les corbes d'adsorció-desorció de nitrogen es va utilitzar el mètode BET.
- Les fotografies de microscòpia electrònica d'escombrat (SEM) de la superfície dels sòlids van ser realitzades amb la tècnica EDX (*energy dispersive X-ray spectroscopy*) amb una sonda An100 amb un *electroscan* SEM Cambridge 360.

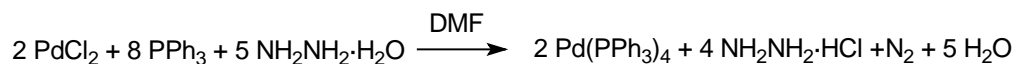
- Les gràfiques de difracció de raigs-X en pols (powder-XRD) es van realitzar en un difractòmetre Bruker D5000 emprant la radiació de Cu-L_{3,2} ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).
- Les anàlisis termogravimètriques (ATG) es van dur a terme en un analitzador Netzsch 414/1 sota atmosfera d'aire i emprant un gresol d'alúmina.

A la Universitat de Reims:

- Totes les reaccions de telomerització es van realitzar en un reactor Autoclau d'acer inoxidable de 35 ml de capacitat. Aquest reactor estava proveït de manòmetre (0-40 mbar), d'un orifici per gasos, un altre per la introducció de reactius i una presa de temperatura.
- En totes les reaccions es va emprar *n*-nonà com a patró intern per la CG. La relació emprada per determinar la relació molar a partir de la relació d'àrees va ser 1.21 (prèviament determinada).
- Les cromatografies de gasos (CG) es van realitzar en un cromatògraf HP6890 provist d'un detector d'ionització de flama i un integrador HP3395. La columna capil·lar és de DB1: de 25 m de llargada i 0.32 mm de diàmetre. Durant les injeccions la temperatura de l'injector i del detector era de 250 °C.

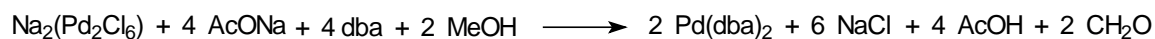
5.1. Preparació de catalitzadors de pal·ladi.

5.1.1. Preparació de tetraquis(trifenilfosfina)pal·ladi(0).



Una mescla de clorur de pal·ladi(II) (2.3 g, 13.0 mmol), trifenilfosfina (13.6 g, 52 mmol) i DMF (150 ml) s'escalfa sota agitació i atmosfera inert a 130 °C fins que tot el sòlid es dissol, en aquest moment es deixa d'escalfar i s'agita a temperatura ambient durant 15 minuts. Seguidament s'afegeix hidrat d'hidrazina (1.6 g, 32 mmol) i es refreda el baló mitjançant un bany d'aigua freda. Es filtra el sòlid groc i es renta amb etanol desgasat i èter dietílic sec i desgasat. S'obté així la tetraquis(trifenilfosfina)pal·ladi(0) (12.7 g, 85% rdt). **Mm calculada per C₇₂H₆₀P₄Pd**: 1155.56 g/mol. **P.f.**: 98-101 °C. **P.f.(lit)**: 116 °C⁹⁴. **IR (KBr) ν (cm⁻¹)**: 3065, 1476, 1430, 1081, 1025, 999, 682, 542.

5.1.2. Obtenció de bis(dibenzilidenacetona)pal·ladi(0).

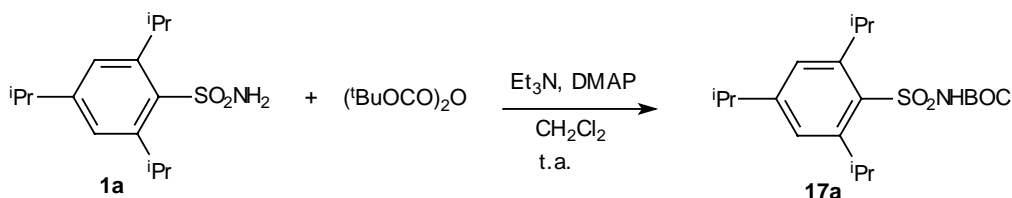


Una mescla de clorur de pal·ladi(II) (5.22 g, 29.4 mmol), clorur sòdic (1.72 g, 29.4 mmol) i metanol (150 ml) es deixa agitant a temperatura ambient durant 24 h i, posteriorment, es filtra a través de llana de vidre. Les aigües del filtrat es dilueixen fins a un volum de 850 ml i s'escalfen a 60 °C. Sobre aquesta dissolució de Na₂[Pd₂Cl₆] s'afegeix dibenzilidenacetona (19.50 g, 83.4 mmol) i es deixa en agitació a 60 °C uns 15 minuts. Seguidament s'afegeix acetat sòdic (44.08 g, 537.4 mmol) i la barreja de reacció es deixa en agitació una hora mentre s'assoleix la temperatura ambient. Passat aquest temps es filtra el sòlid format i es renta el precipitat successivament amb 15 ml de metanol, 25 ml d'aigua i 15 ml d'acetona. Finalment s'asseca el sòlid sobre pentòxid de fòsfor, obtenint així un sòlid granat (16.42 g, 97% rdt). **Mm calculada per C₃₄H₂₈O₂Pd**: 575.01 g/mol. **P.f.**: 151-153 °C. **P.f.(lit)**: 151-153 °C⁹⁵. **IR (KBr) ν (cm⁻¹)**: 3055, 3023, 1645, 1616, 1575, 1543, 1487, 1444, 1335, 1306, 1285, 1272, 1246, 1185, 1072, 1027, 979, 760, 698.

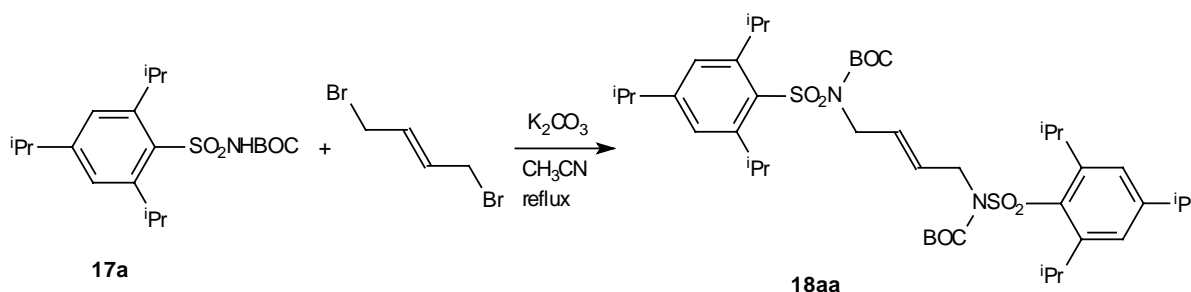
⁹⁴ Coulson, P.R. *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 121.

⁹⁵ Ukai, T.; Kwazura, H.; Ishii, Y. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 253.

5.2. Síntesi d'(*E,E,E*)-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-11-[(4-vinilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aab, per la via A.

5.2.1. Síntesi de l'*N*-*tert*-butoxicarbonil-2,4,6-triisopropilbenzensulfonamida, 17a.

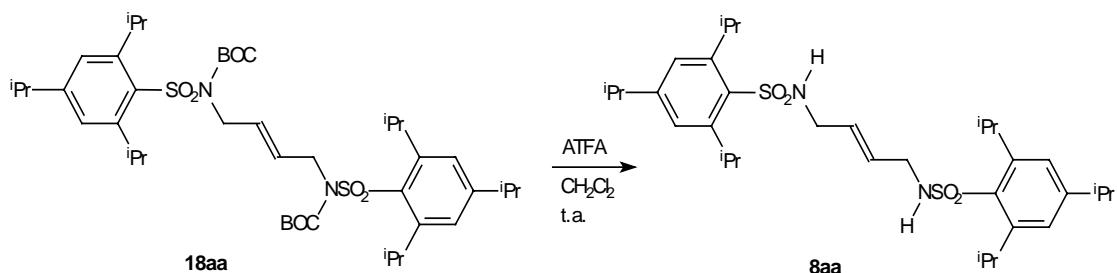
Sobre una solució de 2,4,6-triisopropilbenzensulfonamida (6.00 g, 21.0 mmol), trietilamina (2.93 ml, 2.14 g, 22 mmol) i 4-dimetilaminopiridina (0.26 g, 2.1 mmol) en clorur de metilè (35 ml). S'afegeix di-*tert*-butildicarbonat (5.24 g, 23.1 mmol). Es deixa la mescla sota agitació a temperatura ambient durant 24 h. A continuació es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. El cru es dissol en acetat d'etil i es renta amb porcions d'àcid clorhídric 1 M (2 x 20 ml) i aigua (2 x 20 ml). S'asseca la fase orgànica amb sulfat sòdic anhidre i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. Així s'obté **17a** (7.50 g, 93% rdt). Mm calculada per $C_{20}H_{33}NO_4S$: 383.54 g/mol. P.f.: 140-142 °C. P.f.(lit): 139-141 °C⁹⁶. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3243, 2963, 1749, 1601, 1425, 1369, 1332, 1237, 1174, 1131, 1038, 913, 825. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.22 (d, $J=6.6$ Hz, 6H), 1.25 (d, $J=6.6$ Hz, 12H), 1.29 (s, 9H), 2.86 (sept, $J=6.6$ Hz, 1H), 4.11 (sept, $J=6.6$ Hz, 2H), 7.15 (s, 2H), 7.34 (s, 1H). ¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 23.5, 24.7, 27.9, 29.7, 34.2, 83.5, 123.7, 132.0, 149.4, 151.0, 153.6.

5.2.2. Síntesi d'(*E*)-*N,N'*-bis(*tert*-butoxicarbonil)-*N,N'*-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-2-buten-1,4-diamina, 18aa.

⁹⁶ Cerezo, S.; Cortès, J.; Galvan, D.; Lago, E.; Marchi, C.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Torrejón, J.; Vallribera, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 329.

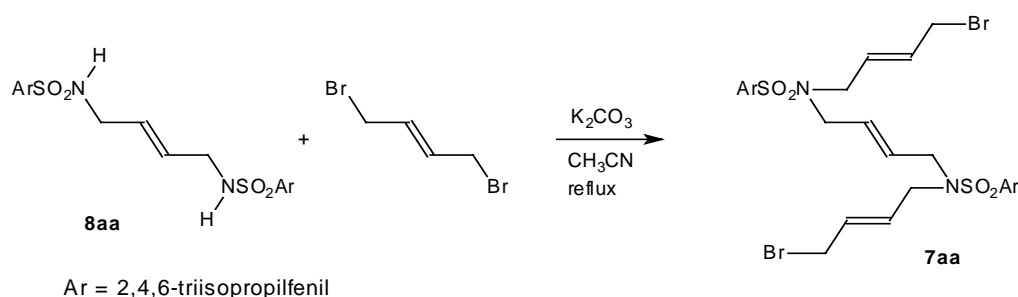
Una mescla d'*N*-(BOC)-2,4,6-triisopropilbenzensulfonamida (7.86 g, 20.5 mmol), (*E*)-1,4-dibromo-2-butè (2.20 g, 10.3 mmol), carbonat potàssic anhidre (4.25 g, 30.8 mmol) i acetonitril (30 ml) s'escalfa a reflux durant 20 h. Es deixa refredar i es filtra la mescla de reacció. Es destil·la el dissolvent a pressió reduïda i es renta el residu amb pentà. El sòlid correspon a **18aa** (8.11 g, 97% rdt). Mm calculada per $C_{44}H_{70}N_2O_8S_2$: 819.16 g/mol. P.f.: 145-146 °C. P.f.(lit): 148-150 °C⁹⁶. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 1727, 1369, 1337, 1289, 1255, 1167, 1150. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.21 (m, 12H+24H+18H), 2.88 (sept, $J=6.9$ Hz, 2H), 3.93 (sept, $J=6.7$ Hz, 4H), 4.40 (m, 4H), 5.98 (m, 2H), 7.11 (s, 4H). ¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 23.6, 24.5, 27.8, 29.3, 34.2, 46.4, 83.5, 123.4, 129.0, 134.1, 150.3, 150.9, 153.0.

5.2.3. Síntesi d'(*E*)-*N,N'*-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-2-buten-1,4-diamina, **8aa**.

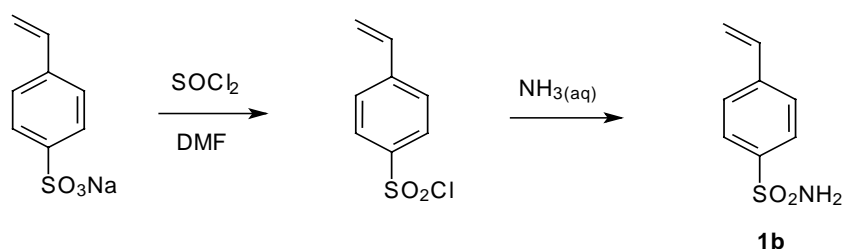


Una solució d'(*E*)-*N,N'*-bis(*tert*-butoxicarbonil)-*N,N'*-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-2-buten-1,4-diamina **18aa** (8.11 g, 9.9 mmol) en àcid trifluoroacètic/clorur de metilè 1/1 en volum (14 ml) s'agita a temperatura ambient durant 15 hores. S'elimina l'excés d'àcid amb rentats successius amb aigua destil·lada fins a pH neutre, s'asseca la fase orgànica amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obté així el producte **8aa** (4.39 g, 84% rdt). Mm calculada per $C_{34}H_{54}N_2O_4S_2$: 618.93 g/mol. P.f.: 183 °C. P.f.(lit): 183 °C⁹⁷. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3302, 2961, 1603, 1424, 1324, 1155, 1102, 1037, 827, 657. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.23 (d, $J=6.6$ Hz, 24H+12H), 2.88 (sept, $J=6.6$ Hz, 2H), 3.49 (m, 4H), 4.07 (sept, $J=6.6$ Hz, 4H), 4.28 (t, $J=5.9$ Hz, 2H), 5.56 (m, 2H), 7.14 (s, 4H). ¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 23.6, 24.7, 29.6, 34.1, 44.2, 123.8, 128.9, 132.0, 150.3, 153.0.

⁹⁷ Cortès, J.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 239.

5.2.4. Síntesi d' (*E,E,E*)-*N,N'*-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,14-dibromo-5,10-diazatetradeca-2,7,12-triè, **7aa**.

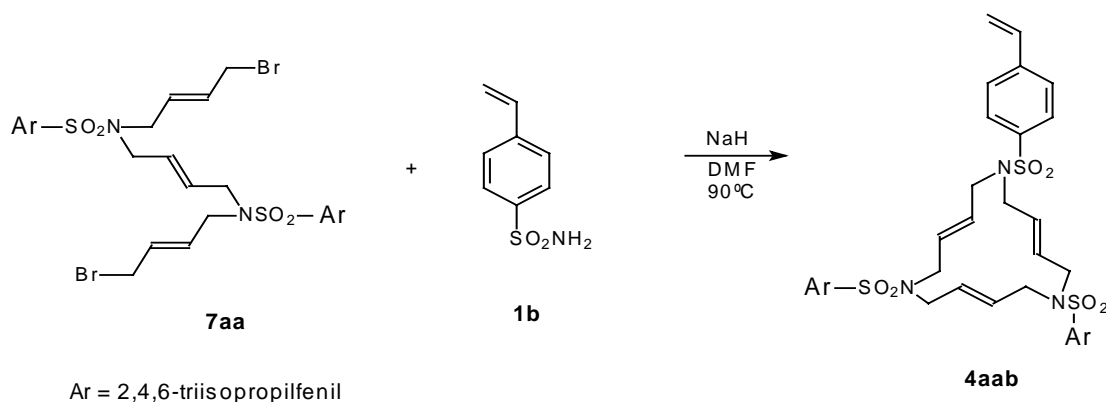
Una mescla d'(*E*)-*N,N'*-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-2-buten-1,4-diamina **8aa** (4.53 g, 7.3 mmol), (*E*)-1,4-dibromo-2-butè (12.50 g, 59.0 mmol), carbonat potàssic anhidre (4.73 g, 36 mmol) i acetonitril (46 ml) es reflueix durant 24 hores. Es destil·la el dissolvent a pressió reduïda i es sublima el cru a 50 °C i 0.3-0.5 mbar ($3 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ atm), d'aquesta forma s'aconsegueix recuperar l'excés d'(*E*)-1,4-dibromo-2-butè. El residu de sublimació es renta amb pentà, el sòlid insoluble és el producte **7aa** (4.32 g, 67% rdt). Mm calculada per $C_{42}H_{64}N_2O_4S_2Br_2$: 884.90 g/mol. P.f.: 123-125 °C. P.f.(lit): 123-125 °C⁹⁷. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2958, 1602, 1457, 1429, 1364, 1315, 1261, 1153, 1125, 1068, 967, 740. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.22 (d, $J=6.6$ Hz, 24H), 1.23 (d, $J=6.6$ Hz, 12H), 2.87 (sept, $J=6.6$ Hz, 2H), 3.75 (abs complexa, 8H), 3.87 (d, $J=7.3$ Hz, 4H), 4.07 (sept, $J=6.6$ Hz, 4H), 5.58-5.68 (abs complexa, 4H), 5.82 (dt, $J=15.4$ i 7.3 Hz, 2H), 7.13 (s, 4H). ¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 23.5, 24.8, 29.3, 31.3, 34.2, 46.6, 46.37, 124.0, 129.4, 129.8, 130.8, 131.3, 151.5, 153.3.

5.2.5. Obtenció de la 4-vinilbenzensulfonamida, **1b**.

En un baló de reacció proveït d'agitació magnètica, atmosfera inert de nitrogen i un bany refrigerant d'aigua i gel s'introdueix clorur de tionil (30 ml, 48.9 g, 411 mmol). S'hi addiciona 4-vinilbenzensulfonat sòdic (10.10 g, 49.0 mmol) evitant que la temperatura sobrepassi els 10 °C. A continuació s'afegeix lentament DMF seca (30 ml) i s'agita a temperatura ambient durant 6 h. Seguidament es vessa lentament sobre una mescla aigua-gel (100 ml). S'extreu amb èter dietílic

(2 x 30 ml) i clorur de metilè (2 x 30 ml). S'ajunten les fases orgàniques, es renten amb aigua fins la neutralitat i s'assequen amb sulfat sòdic anhidre. Es redueix el volum de fase orgànica a una tercera part per destil·lació a pressió reduïda. La dissolució es vessa sobre amoníac aquós del 30% (25 ml) i s'agita durant 1 h a temperatura ambient. Es neutralitza la dissolució amb àcid clorhídric 1.2 M i s'extreu amb clorur de metilè (3 x 40 ml). S'ajunten les fases orgàniques, s'assequen amb sulfat sòdic anhidre i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obté així la 4-vinilbenzensulfonamida (3.15 g, 35% rdt). **Mm calculada per C₈H₉NO₂S**: 183.20 g/mol. **P.f.**: 134-136 °C. **P.f.(lit)**: 138-139 °C⁹⁸. **IR (KBr) ν (cm⁻¹)**: 3346, 3261, 1542, 1305, 1152, 1100, 934, 910, 842, 728, 663, 529. **¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 4.84 (s, 2H), 5.41 (d, *J*=11.0 Hz, 1H), 5.85 (d, *J*=17.5 Hz, 1H), 6.73 (dd, *J*=17.5 i 11.0 Hz, 1H), 7.51 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 7.85 (d, *J*=8.1 Hz, 2H). **¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 116.8, 126.3, 126.4, 135.2, 141.3, 141.5.

5.2.6. Síntesi d'(*E,E,E*)-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-11-[(4-vinilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aab.



En un baló dotat d'agitació magnètica, embut d'addició de pressió compensada i refrigerant de reflux s'introdueix: **7aa** (1.71 g, 1.9 mmol) i DMF seca (200 ml). S'hi addiciona una mescla de 4-vinilbenzensulfonamida (0.36 g, 1.9 mmol), NaH (dispersió al 60% en oli mineral) (0.40 g dispersió, 0.24 g NaH, 10 mmol) i DMF seca (85 ml). S'escalfa a 90 °C durant 20 h. S'addiciona aigua (200 ml) i es destil·la a pressió reduïda l'azeòtrop aigua/DMF. El residu es cromatografia a pressió en columna de gel de sílice emprant una mescla 7/3 d'hexà i acetat d'etil com a eluent. S'obté el macrocicle **4aab** (0.87 g, 50% rdt). **Mm calculada per C₅₀H₇₁N₃O₆S₃**: 906.31 g/mol. **P.f.**: 155-157 °C. **P.f.(lit)**: 152-154 °C⁹⁷. **IR (KBr) ν (cm⁻¹)**: 2960, 2927, 2868, 1600, 1462, 1362, 1317, 1157, 1099, 974, 910, 886, 715. **¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 1.22 (m, 36H), 2.87 (sept, *J*=7.3 Hz, 2H), 3.49 (m, 2H), 3.65-3.79 (abs complexa, 10H), 4.09 (sept, *J*=7.3 Hz, 4H), 5.40 (d, *J*=11.0 Hz, 1H), 5.45-5.80 (abs complexa, 6H), 5.85 (d, *J*=17.5 Hz, 1H), 6.73

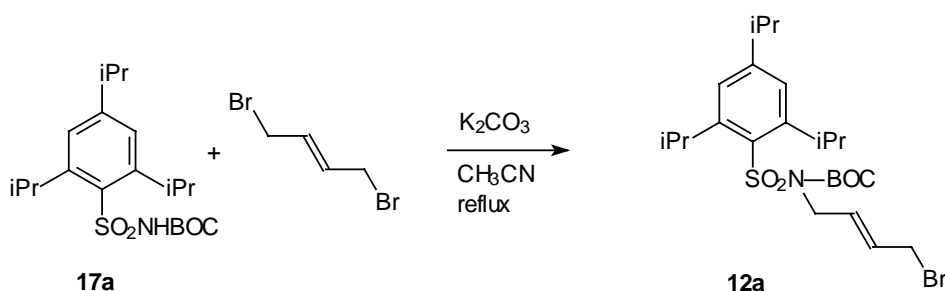
⁹⁸ Wiley, R.H.; Schmitt, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2169.

(dd, $J=17.5$ i 11.0 Hz, 1H), 7.13 (s, 4H), 7.50 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J=8.8$ Hz, 2H). ^{13}C -RMN (62.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 23.5, 24.8, 29.2, 29.7, 34.1, 48.9, 51.2, 117.4, 123.9, 126.8, 127.4, 129.7, 130.0, 130.3, 130.8, 135.5, 138.2, 141.8, 151.5, 153.2.

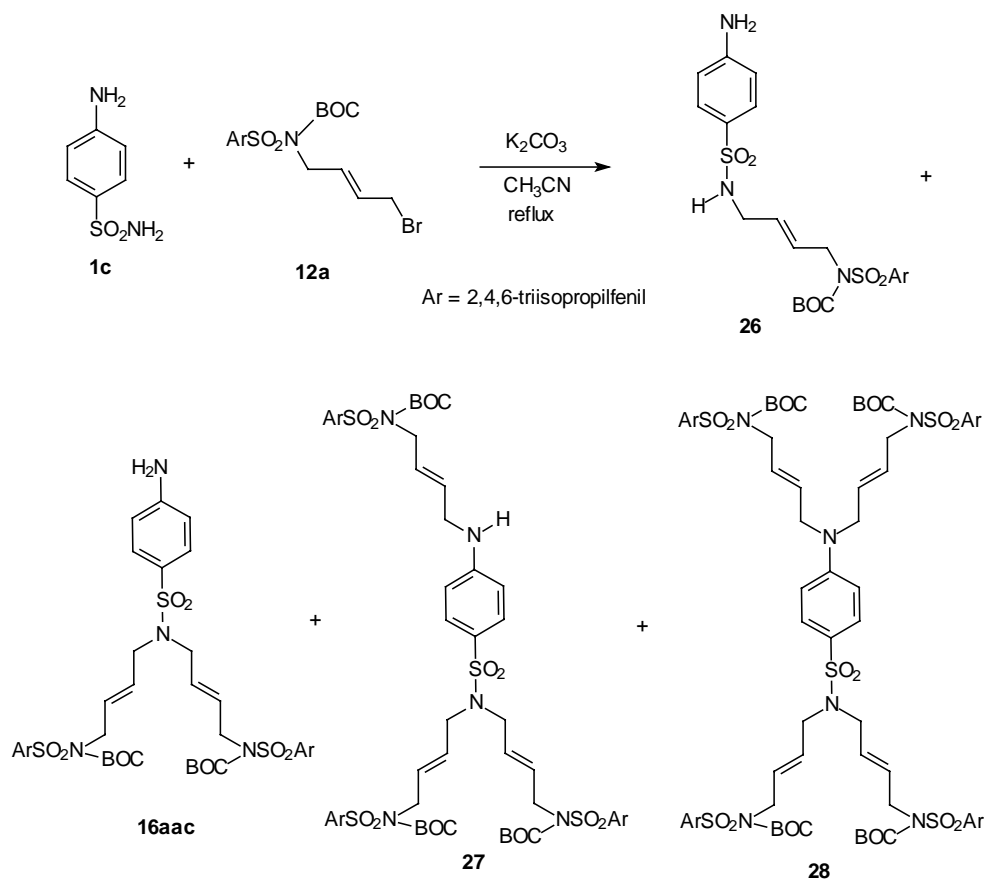
5.3. Síntesi del macrocicle (*E,E,E*)-11-[4-(*N*-(3-trietoxisililpropil)ureido)fenilsulfonyl]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aad.

5.3.1. Síntesi d' (*E,E,E*)-11-[(4-aminofenil)sulfonyl]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aac, per la via C.

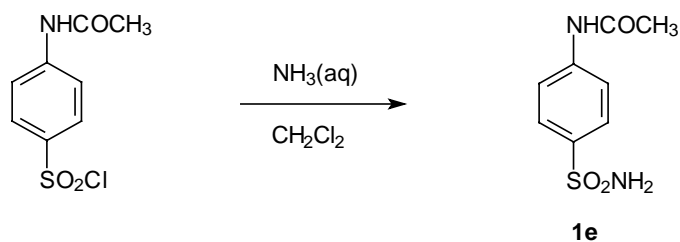
5.3.1.1. Síntesi d' *N*-[(*E*)-4-bromo-2-butenil]-*N*-(*tert*-butoxicarbonil)-(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonamida, 12a.



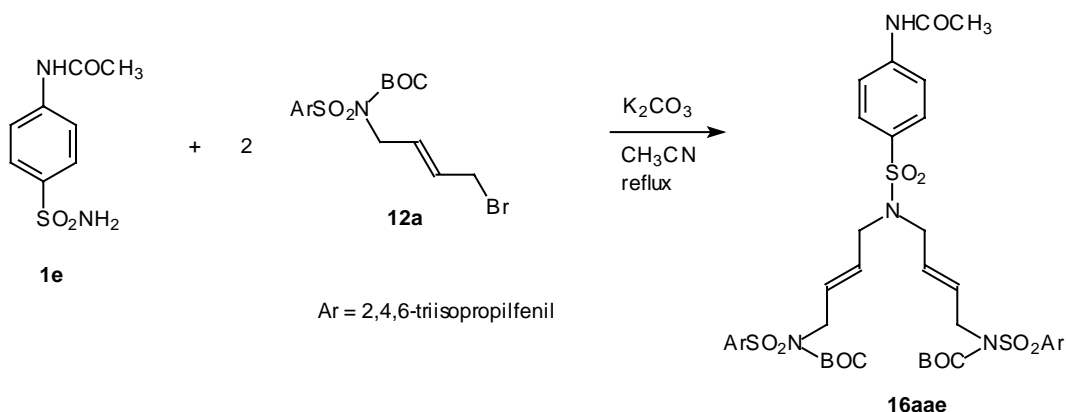
Una mescla de 17a (7.85 g, 20.5 mmol), (*E*)-1,4-dibromo-2-butè (17.61 g, 82.3 mmol), carbonat potàssic (6.00 g, 43.2 mmol) i acetonitril (140 ml) es deixa sota agitació i a reflux durant 18 h. A continuació es refreda a temperatura ambient, es filtren les sals i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. El residu es cromatografia a pressió en gel de sílice, emprant com a eluent una mescla 10/1 d'hexà i acetat d'etil. S'obté el producte 12a (5.68 g, 54% rdt). **Mm calculada per C₂₄H₃₈NO₄SBr:** 516.54 g/mol. **P.f.:** 86-88 °C. **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2959, 2934, 2868, 1719, 1598, 1463, 1428, 1413, 1367, 1375, 1337, 1285, 1261, 1208, 1165, 1143, 1076, 976, 926, 885, 884, 688, 655, 597, 553. **¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.21(abs complexa, 27H), 2.89 (sept, *J*=6.9 Hz, 1H), 3.87 (sept, *J*=6.9 Hz, 2H), 3.95 (d, *J*=7.2 Hz, 2H), 4.40 (d, *J*=5.2 Hz, 2H), 5.85-6.06 (abs complexa, 2H), 7.12 (s, 2H). **¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 24.0, 24.9, 28.1, 29.7, 32.1, 34.6, 46.4, 84.3, 123.9, 130.2, 134.1, 150.6, 151.2, 153.6. **AE calculat:** 55.81 %C, 7.41 %H, 2.71 %N, 6.21 %S. **AE trobat:** 56.06 %C, 7.56 %H, 2.82 %N, 6.00 %S.

5.3.1.2. Reacció entre la 4-aminobenzensulfonamida **1c** i **12a**.

Una mescla de 4-aminobenzensulfonamida (0.99 g, 5.5 mmol), **12a** (5.68 g, 11.0 mmol), carbonat potàssic (3.34 g, 25.3 mmol) i acetonitril (40 ml) es refluxa 24 hores. A continuació es refreda i es filtren les sals. El cru de reacció es cromatografia a pressió en columna de gel de sílice amb una mescla d'hexà-acetat d'etil 5/2 com a eluent. Així s'obtenen els següents productes amb diferent grau d'alquilació per ordre d'elució. **Producte 28**: 0.62 g, 12% rdt. Mm calculada per $C_{102}H_{156}N_6O_{18}S_5$: 1912.21 g/mol. 1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.23 (abs complexa, 108H), 2.88 (sept, $J=6.9$ Hz, 4H), 3.78 (d, $J=5.6$, 8H), 3.88 (sept, $J=6.9$ Hz, 8H), 4.33 (d, $J=5.6$, 8H), 5.60-5.80 (abs complexa, 8H), 6.67 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.10 (s, 8H), 7.58 (d, $J=8.6$ Hz, 2H). **Producte 27 i 16aac**: 1.94 g de mescla. **Producte 16aac**: 0.60 g, 10% rdt. Mm calculada per $C_{54}H_{82}N_4O_{10}S_3$: 1042.12 g/mol. 1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.23 (abs complexa, 54H), 2.88 (sept, $J=6.9$ Hz, 2H), 3.78 (d, $J=5.6$, 4H), 3.88 (sept, $J=6.9$ Hz, 4H), 4.33 (d, $J=5.6$, 4H), 5.60-5.80 (abs complexa, 4H), 6.67 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.10 (s, 4H), 7.58 (d, $J=8.6$ Hz, 2H). **Producte 26**: 0.93 g, 14% rdt. Mm calculada per $C_{30}H_{45}N_3O_6S_2$: 607.16 g/mol. 1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.23 (abs complexa, 27H), 2.88 (sept, $J=6.9$ Hz, 1H), 3.78 (d, $J=5.6$, 2H), 3.88 (sept, $J=6.9$ Hz, 2H), 4.33 (d, $J=5.6$, 2H), 4.39 (t, $J=5.9$ Hz, 1H), 5.60-5.80 (abs complexa, 2H), 6.67 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.10 (s, 2H), 7.58 (d, $J=8.6$ Hz, 2H).

5.3.1.3. Obtenció de 4-acetamidobenzensulfonamida, 1e.

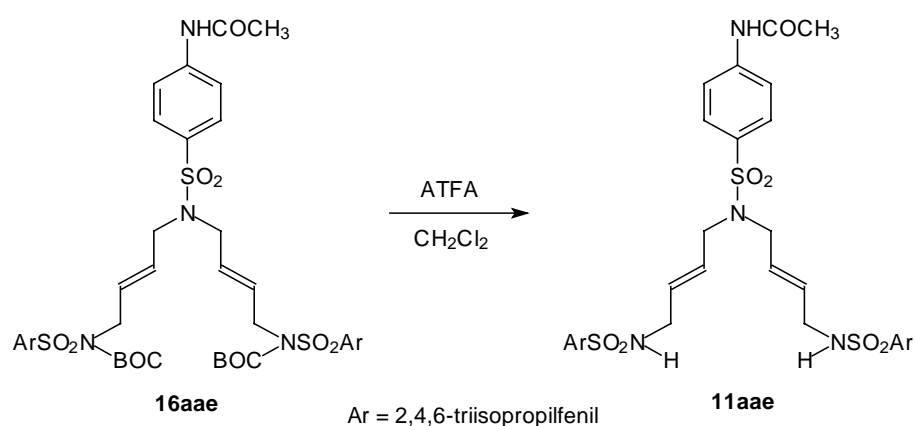
Una dissolució de clorur de 4-acetamidobenzensulfonil (5.01 g, 21.5 mmol) en CH_2Cl_2 (42 ml) es vessa lentament sobre amoníac aquós 30% (11 ml) i es deixa la mescla sota agitació a temperatura ambient durant una hora. Seguidament s'hi afegeix HCl 1.2M fins a pH lleugerament àcid. Es decanta la fase orgànica i s'extreu la fase aquosa amb CH_2Cl_2 (3x10 ml). S'ajunten les fases orgàniques, s'assequen amb sulfat sòdic anhidre i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obté la sulfonamida **1e** (4.47 g, 99% rdt). Mm calculada per $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: 214.24 g/mol. P.f.: 210-211 °C. P.f.(lit): 219-220 °C⁹⁹. IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3371, 3293, 3214, 1659, 1595, 1533, 1524, 1401, 1332, 1320, 1260, 1159, 1097, 905, 854, 827, 729, 620, 544. ^1H -RMN (250 MHz, d_6 -DMSO) δ (ppm): 2.12 (s, 3H), 7.27 (s, 2H), 7.77 (s, 4H), 10.31 (s, 1H). ^{13}C -RMN (62.5 MHz, d_6 -DMSO) δ (ppm): 25.10, 119.45, 127.67, 139.04, 143.20, 169.95.

5.3.1.4. Síntesi d' (E,E)-1,11-bis(t-butoxicarbonil)-1,11-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-6-[(4-acetamidofenil)sulfonil]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, 16aae.

Una mescla de **12a** (1.01 g, 2.0 mmol), 4-acetamidobenzensulfonamida (0.23 g, 1.1 mmol), carbonat potàssic (0.60 g, 4.4 mmol) i acetonitril (7 ml) es deixa a reflux durant 24 h. A continuació es filtren les sals i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. Així s'obté el producte **16aae** (0.85 g, 80% rdt). Mm calculada per $\text{C}_{56}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{S}_3$: 1085.48 g/mol. P.f.: 73-74 °C. IR

(KBr) ν (cm^{-1}): 3365, 2963, 2954, 2932, 1728, 1596, 1530, 1426, 1336, 1156, 972, 923, 844, 771, 714, 673, 553. $^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.21 (abs complexa, 36+18H), 2.17 (s, 3H), 2.89 (sept, $J=6.9$ Hz, 2H), 3.81-3.92 (abs complexa, 4+4H), 4.31 (d, $J=4.9$ Hz, 4H), 5.56-5.77 (abs complexa, 4H), 7.11 (s, 4H), 7.43 (s ample, 1H), 7.65 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J=5.6$ Hz, 2H).

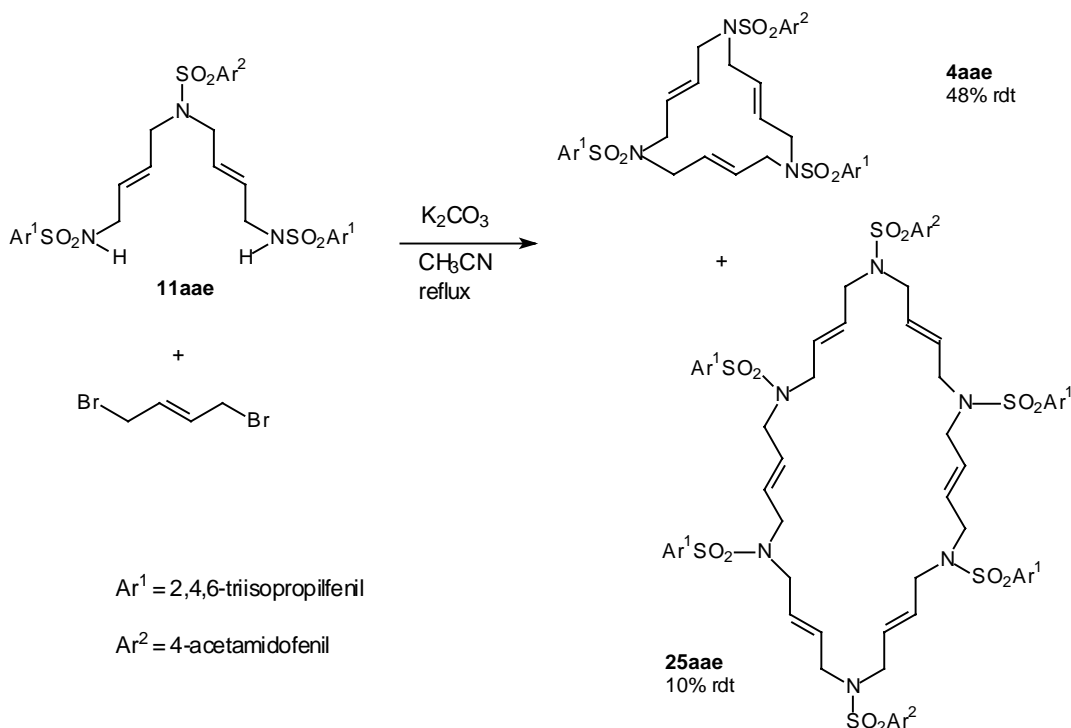
5.3.1.5. Síntesi d' (E,E)-6-[(4-acetamidofenil)sulfonyl]-1,11-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, **11aae**.



Una mescla de **16aae** (0.68 g, 0.6 mmol), àcid trifluoroacètic (0.5 ml, 0.77 g, 6.7 mmol) i clorur de metilè (0.5 ml) es deixa en agitació a temperatura ambient durant 24 h. A continuació es renta la fase orgànica amb aigua fins a pH neutre, s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. Així s'obté l'intermedi **11aae** en forma d'oli (0.39 g, 71% rdt). **Mm** calculada per $\text{C}_{46}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_7\text{S}_3$: 885.25 g/mol. IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3332, 2960, 2869, 1686, 1594, 1531, 1402, 1317, 1257, 1152, 1092, 1041, 973, 883, 847, 742, 660, 615, 559. $^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.22 (abs complexa, 36H), 2.19 (s, 3H), 2.87 (sept, $J=6.6$ Hz, 2H), 3.43 (t, $J=5.7$ Hz, 4H), 3.69 (d, $J=5.7$ Hz, 4H), 4.06 (sept, $J=6.6$, 4H), 4.49 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 5.32-5.57 (abs complexa, 4H), 7.13 (s, 4H), 7.69 (s, 4H), 7.80 (s, 1H).

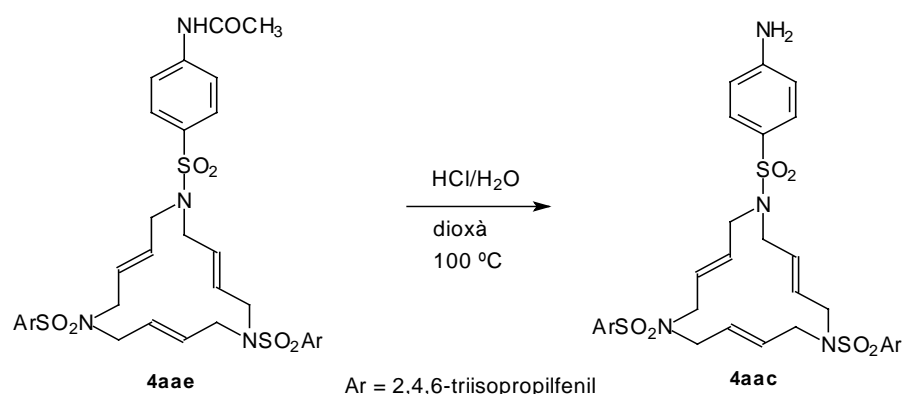
⁹⁹ Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc. 1974, ed 56.

5.3.1.6. Síntesi d'(*E,E,E*)-11-[(4-acetamidofenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4aae**.



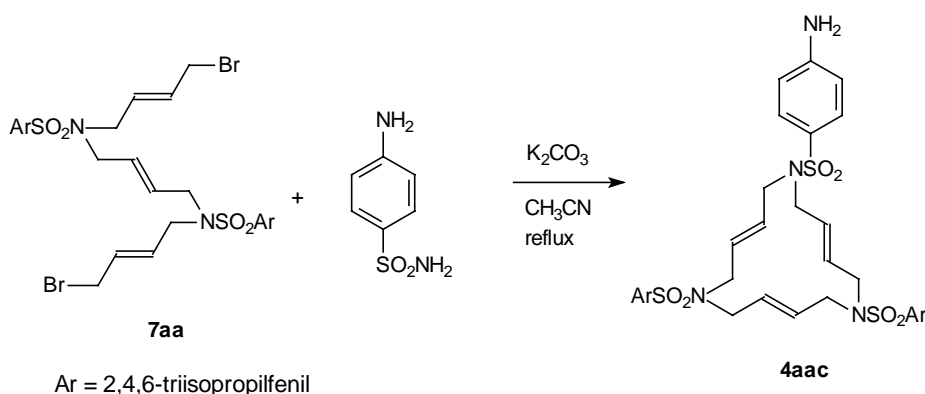
Una mescla de **11aae** (0.38 g, 0.4 mmol), carbonat potàssic (0.25 g, 1.8 mmol) i acetonitril (40 ml) s'escalfa a 60 °C durant una hora. A continuació, s'afegeix lentament una dissolució d'(*E*)-1,4-dibromo-2-butè (0.14 g, 0.6 mmol) en acetonitril (8 ml). Es deixa la mescla a reflux durant 24 h. Es filtren les sals, i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. El residu es cromatografia a pressió en gel de sílice emprant com a eluent una mescla 5/4 d'hexà i acetat d'etil. Així s'obté l'anell de 15 baules en forma de sòlid **4aae** (0.20 g, 48% rdt) i també una petita quantitat del macrocicle de 30 baules **25aae** en forma d'oli (0.04 g, 10% rdt). **Compost 4aae:** Mm calculada per C₅₀H₇₂N₄O₇S₃: 937.33 g/mol. P.f.: 104-106 °C. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3348, 2960, 1701, 1595, 1529, 1313, 1152, 883, 614. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.22 (abs complexa, 36H), 2.19 (s, 3H), 2.87 (sept, *J*=6.45 Hz, 2H), 3.76 (abs complexa, 12H), 4.06 (sept, *J*=6.5 Hz, 4H), 5.72 (abs complexa, 6H), 7.13 (s, 4H), 7.53 (s ample, 1H), 7.65 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.72 (d, *J*=8.9 Hz, 2H). MALDI-TOF-MS (*m/z*): 936.4 ([M]⁺), 960.4 ([M+Na]⁺), 976.4 ([M+K]⁺). **Compost 25aae:** Mm calculada per C₁₀₀H₁₄₄N₈O₁₄S₆: 1874.66 g/mol. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3348, 2960, 1701, 1595, 1529, 1313, 1152, 883, 614. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.22 (abs complexa, 72H), 2.16 (s, 6H), 2.87 (sept, *J*=6.5 Hz, 4H), 3.66 (abs complexa, 24H), 4.02 (sept, *J*=6.5 Hz, 8H), 5.56 (abs complexa, 12H), 7.12 (s, 8H), 7.65 (d, *J*=8.8 Hz, 4H), 7.72 (d, *J*=8.9 Hz, 4H), 8.02 (s ample, 2H). MALDI-TOF-MS (*m/z*): 1897.8 ([M+Na]⁺), 1913.8 ([M+K]⁺).

5.3.1.7. Obtenció d' (E,E,E)-11-[(4-aminofenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4aac**, a partir de **4aae**.



Una solució formada per **4aae** (0.052 g, 0.06 mmol), una barreja 1.3/4.0 en volum d' HCl 35% i H₂O (300 μl) i dioxà (300 μl) s'esclafa a 100 °C durant 5 h. S'afegeix una dissolució aquosa de bicarbonat sòdic 0.5 M fins que no s'observa bombolleig. Es filtra el sòlid aparegut. Aquest es dissol en acetat d'etil i es renta la fase orgànica amb una dissolució aquosa de carbonat sòdic fins a pH lleugerament bàsic. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. Finalment es digereix el residu amb pentà i el sòlid insoluble és el macrocicle **4aac** (0.012 g, 25% rdt).

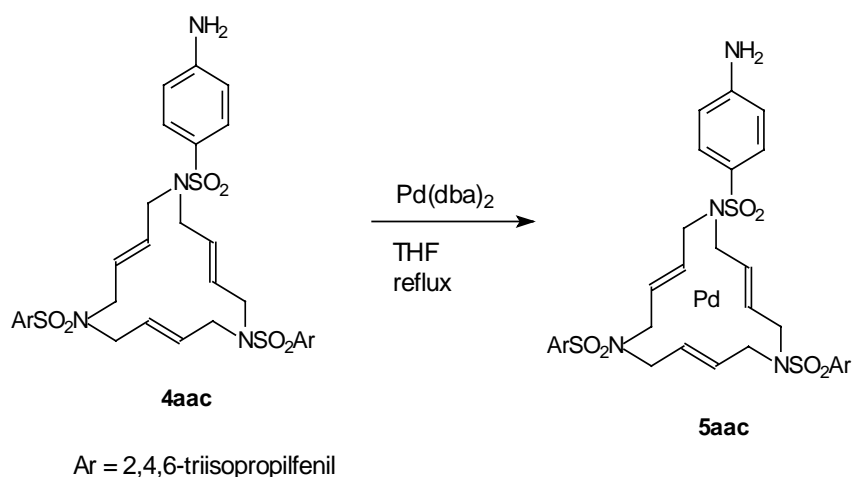
5.3.2. Síntesi d' (E,E,E)-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-11-[(4-aminofenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4aac**, per la via A.



Una mescla de **7aa** (0.72 g, 0.8 mmol), 4-aminobenzensulfonamida (0.14 g, 0.8 mmol), carbonat potàssic anhidre (0.94 g, 7.1 mmol) i acetonitril (130 ml) es reflueix durant 24 h. A continuació es filtren les sals i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. El residu es cromatografia en columna a pressió de gel de sílice Baker usant com a eluent una mescla 6/3

d'hexà i acetat d'etil. S'obté així el macrocicle **4aac** (0.47 g, 64% rdt). Mm calculada per $C_{48}H_{70}N_4O_6S_3$: 895.28 g/mol. P.f.: 202-204 °C. P.f.(lit): 200-203°C¹⁰⁰. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3458, 3371, 2927, 1601, 1565, 1505, 1461, 1363, 1314, 1147. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.19-1.25 (abs complexa, 36H), 2.87 (sept, $J=7.0$ Hz, 2H), 3.65-3.82 (abs complexa, 12H), 4.07 (sept, $J=6.8$ Hz, 4H), 5.72 (abs complexa, 6H), 6.65 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.13 (s, 4H), 7.54 (d, $J=8.8$ Hz, 2H). ¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 23.5, 24.8, 29.2, 34.1, 48.8, 51.2, 114.1, 123.9, 127.5, 129.2, 129.3, 129.9, 130.8, 130.9, 150.5, 151.5, 153.2.

5.3.3. Síntesi d' (*E,E,E*)-11-[(4-aminofenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-trièpal·ladi(0), **5aac**.



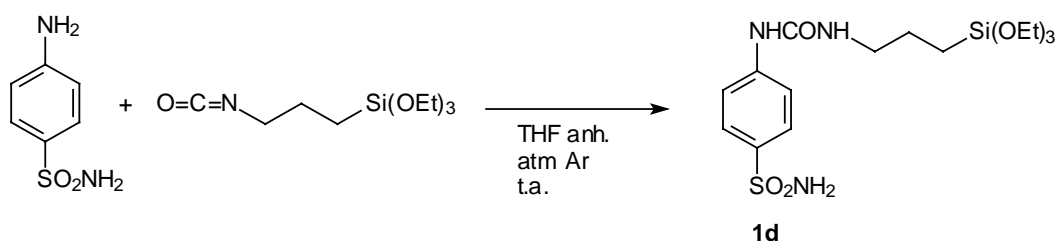
Una mescla d'(*E,E,E*)-11-[(4-aminofenil)sulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè (0.30 g, 0.3 mmol), Pd(dba)₂ (0.2 g, 0.3 mmol) i THF (20 ml) es refluxa durant 6 h. Es deixa refredar fins a temperatura ambient, es filtra i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. El residu es cromatografia a pressió en columna de gel de sílice Baker emprant com a eluent una mescla 5/2 d'hexà i acetat d'etil. S'obté el complex **5aac** (0.17 g, 50% rdt). Mm calculada per $C_{48}H_{70}N_4O_6S_3Pd$: 1001.69 g/mol. P.f.: 156-162 °C. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3460, 3380, 2959, 2928, 2869, 1627, 1598, 1562, 1504, 1462, 1425, 1383, 1364, 1315, 1266, 1151, 1094, 939, 907, 829, 766, 750, 675, 586, 556. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.23 (abs complexa, 36H), 1.70 (dd, $J=6.1$ i 10.7 Hz, 2H), 2.08 (m, 2H), 2.89 (sept, $J=7.1$ Hz, 2H), 3.17 (m, 4H), 3.82 (m, 2H), 4.07-4.12 (abs complexa, 6H), 4.15-4.75 (abs complexa, 6H), 6.62 (d, $J=8.8$ Hz, 1.33H), 6.63 (d, $J=8.8$ Hz, 0.67H), 7.15 (s, 4H), 7.51 (d, $J=8.8$ Hz, 1.33H), 7.57 (d, $J=8.8$ Hz, 0.67H). ¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 23.9, 25.2, 29.6, 34.5, 44.2, 45.7, 47.0,

¹⁰⁰ Jordi Cortès, Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, Cerdanyola del Vallès, 2000.

48.3, 48.9, 50.2, 79.1, 79.4, 83.7, 83.8, 84.0, 114.5, 124.3, 126.7, 129.7, 131.7, 150.9, 151.7, 153.6. AE calculat: 57.56 %C, 7.04 %H, 5.59 %N, 9.60 %S. AE trobat: 57.53 %C, 7.23 %H, 5.49 %N, 9.31 %S. ESI-MS (m/z): 1000.2 ([M]⁺), 894.5 ([M-Pd+H]⁺).

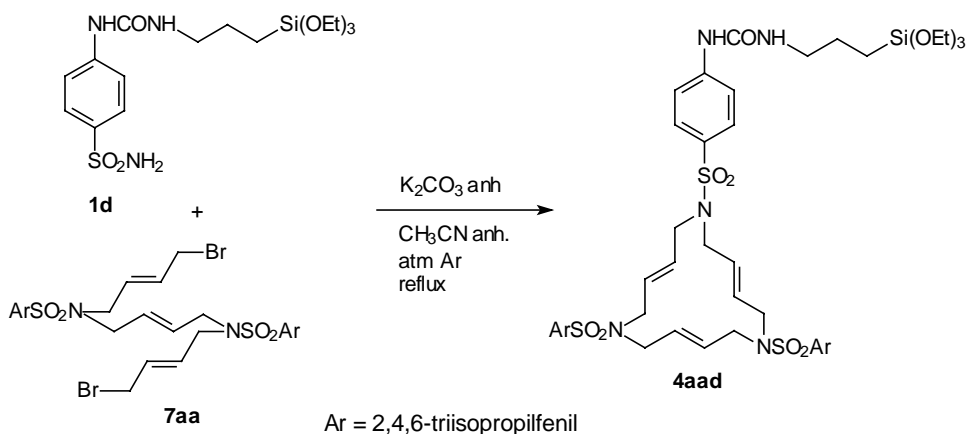
5.3.4. Síntesi directa del macrocicle 4aad per la via A.

5.3.4.1. Síntesi de 4-(N'-(3-trietoxisililpropil)ureido)benzensulfonamida, 1d.

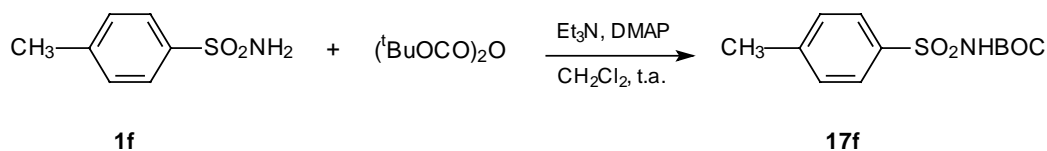


Una mescla de 4-aminobenzensulfonamida (2.80 g, 15.9 mmol), 3-trietoxisililpropilisocianat (5.0 ml, 4.7 g, 19.0 mmol) i THF anhidre (11 ml) es deixa en agitació sota atmosfera d'argó a temperatura ambient durant 18 h. Es filtra el sòlid format i s'asseca al buit. S'obté el producte **1d** (6.61 g, 99% rdt). Mm calculada per C₁₆H₂₉N₃O₆SSi: 419.57 g/mol. P.f.: 152-154 °C. IR(KBr) ν (cm⁻¹): 3393, 3329, 3193, 2975, 2928, 2887, 1684, 1665, 1596, 1552, 1401, 1338, 1314, 1161, 1158, 1104, 1079, 959, 829, 817, 794, 761, 632, 613, 542, 514. ¹H-RMN (250 MHz, d₆-DMSO) δ (ppm): 0.64 (m, 2H), 1.18 (t, *J*=7.0 Hz, 9H), 1.70 (m, 2H), 3.10 (td, *J*=12.9 i 6.2 Hz, 2H), 3.78 (q, *J*=7.0 Hz, 6H), 6.35 (t, *J*=6.0 Hz, 1H), 7.17 (s, 2H), 7.55 (d, *J*=9.0 Hz, 2H), 7.69 (d, *J*=9.0 Hz, 2H), 8.83 (s, 1H). ¹³C-RMN (62.5 MHz, d₆-DMSO) δ (ppm): 8.1, 19.1, 24.1, 42.6, 58.6, 117.6, 127.6, 136.8, 144.6, 155.7.

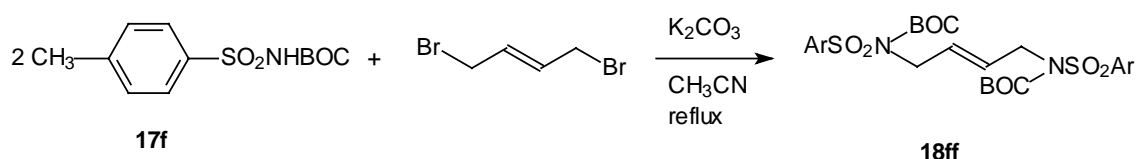
5.3.4.2. Síntesi d' (E,E,E)-11-[4-(N'-(3-trietoxisililpropil)ureïdo)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4aad**.



Una mescla de sulfonamida **1d** (0.51 g, 1.2 mmol), **7aa** (1.18 g, 1.8 mmol) i carbonat potàssic anhidre (1.34 g, 10.1 mmol) es desgasifica i a continuació s'afegeix acetonitril anhidre (170 ml). Es deixa la mescla sota atmosfera d'argó a reflux 24 hores. Es deixa refredar, es filtren les sals i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. El residu obtingut es digereix amb pentà. El sòlid insoluble (1.12 g) conté el reactiu **7aa** en excés i el macrocicle desitjat **4aad** (4.3 mol **4aad**/mol **7aa**, 0.99 g de **4aad**, 72% rdt). **Producte 4aad:** Mm calculada per $C_{58}H_{91}N_5O_{10}Si_3$: 1142.61 g/mol. 1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0.64 (m, 2H), 1.21 (abs complexa, 36+9H), 1.66 (m, 2H), 2.87 (sept, $J=6.8$ Hz, 2H), 3.20 (td, $J=12.9$ i 6.2 Hz, 2H), 3.65-3.85 (abs complexa, 12+6H), 4.06 (sept, $J=6.7$ Hz, 4H), 5.30 (s ample, 1H), 5.72 (abs complexa, 6H), 7.13 (s, 4H), 7.49 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J=8.8$ Hz, 2H).

5.4. Síntesi d'(*E,E,E*)-11-[(4-aminofenil)sulfonyl]-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4ffc, per la via A.
5.4.1. Síntesi de l'*N*-*tert*-butoxicarbonil-4-metilfenilsulfonamida, 17f.

Sobre una mescla de 4-metilbensulfonamida (4.00 g, 23.4 mmol), trietilamina (3.2 ml, 2.4 g, 23.7 mmol), 4-dimetilaminopiridina (0.28 g, 2.4 mmol) i clorur de metilè (60 ml) sota agitació magnètica s'afegeix di-*tert*-butildicarbonat (3.50 g, 16 mmol). Es continua l'agitació a temperatura ambient durant 24 hores. Es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. Es dissol el cru amb acetat d'etil i es renta amb porcions d'àcid clorhídric 1M (2 x 20 ml) i aigua destil·lada (2 x 20 ml). S'asseca la fase orgànica amb sulfat sòdic anhidre i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obté **17f** (5.96 g, 94% rdt). Mm calculada per $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NSO}_4$: 271.335 g/mol. P.f.: 117-119 °C. P.f.(lit): 117-119 °C¹⁰¹. IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3233, 2991, 2930, 1750, 1595, 1495, 1395, 1239, 1143, 1095, 1052, 912, 835, 738, 657, 576, 485. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.39 (s, 9H), 2.45 (s, 3H), 7.34 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.42 (s ample, 1H), 7.90 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H). ¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 21.5, 27.7, 83.7, 128.1, 129.4, 135.9, 144.4, 149.3.

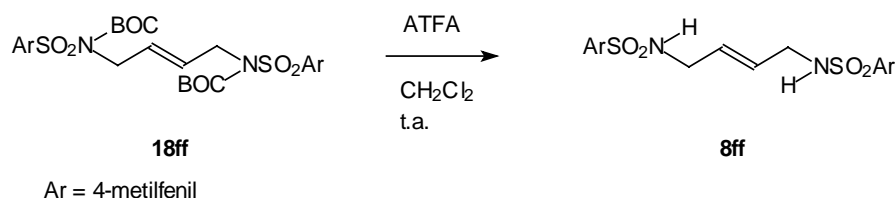
5.4.2. Síntesi de l'(*E*)-*N,N'*-bis(*tert*-butoxicarbonil)-*N,N'*-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-2-buten-1,4-diamina, 18ff.

Una mescla d'*N*-(BOC)-4-metilbensulfonamida (4.37 g, 16.1 mmol), (*E*)-1,4-dibromo-2-butè (1.84 g, 8.6 mmol), carbonat potàssic anhidre (3.56 g, 25.8 mmol) i acetonitril (35 ml) es deixa 24 hores a reflux. Es refreda a temperatura ambient i es filtra el cru de reacció. Es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obté **18ff** (4.07 g, 85% rdt). Mm calculada per $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$: 594.7 g/mol. P.f.: 130-132 °C. P.f.(lit): 130-132 °C⁹⁶. IR (KBr) ν (cm^{-1}): 2986, 1724, 1460, 1427, 1350, 1289, 1255, 1157, 1085, 1025, 902, 840, 808, 672, 585, 546. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl_3) δ

¹⁰¹ Neustadt, B.R. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 379.

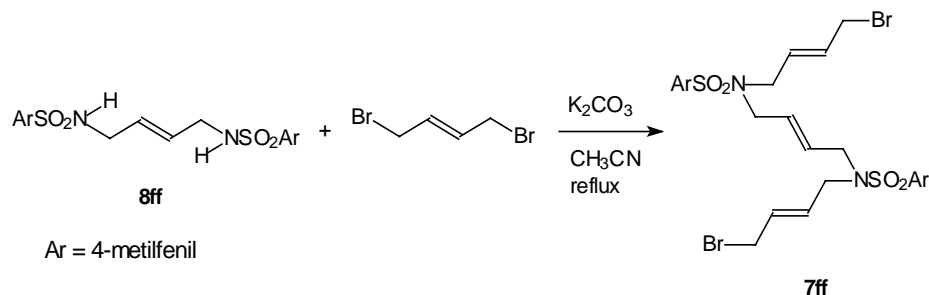
(ppm): 1.32 (s, 18H), 2.40 (s, 6H), 4.47 (d, $J = 4.4$ Hz, 4H), 5.91 (m, 2H), 7.28 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 7.80 (d, $J=8.8$ Hz, 4H). ^{13}C -RMN (62.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 21.5, 27.8, 47.4, 84.2, 128.1, 129.1, 129.3, 137.1, 144.0, 150.7.

5.4.3. Síntesi de l' (*E*)-*N,N'*-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-2-buten-1,4-diamina, 8ff.



Una solució de **18ff** (4.07g, 6.8 mmol) en 10 ml d'una barreja d'àcid trifluoroacètic i clorur de metilè 1/1 en volum s'agita a temperatura ambient durant 24 hores. Es renta la mescla de reacció amb porcions d'aigua destil·lada fins a pH neutre. S'asseca la fase orgànica amb sulfat sòdic anhidre i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obté **8ff** (2.56 g, 81% rdt). Mm calculada per $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$: 394.512 g/mol. P.f.: 148-149 °C. P.f.(lit): 148-149 °C⁹⁶. IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3276, 1430, 1326, 1157, 1090, 1039, 982, 871, 815, 706, 660, 576, 546. ^1H -RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.46 (s, 6H), 3.46 (d distorsionat, $J=3$ Hz, 4H), 4.84 (s ample, 2H), 7.30 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.71 (d, $J=8.0$ Hz, 4H). ^{13}C -RMN (62.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 21.0, 43.8, 126.6, 128.0, 129.3, 136.4, 143.2.

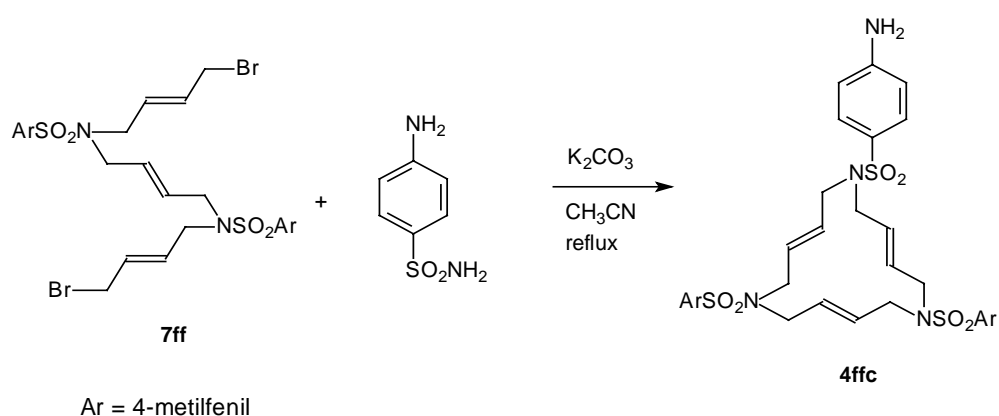
5.4.4. Síntesi de l'(*E,E,E*)-*N,N'*-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-1,14-dibromo-5,10-diazatetradeca-2,7,12-triè, 7ff.



Una mescla de **8ff** (1.00 g, 2.5 mmol), (*E*)-1,4-dibromo-2-butè (4.53 g, 21.2 mmol), carbonat potàssic anhidre (1.55 g, 11.2 mmol) i acetonitril (10 ml) es refluxa durant 24 hores. Es filtren les sals i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. El cru es cromatografia a pressió en

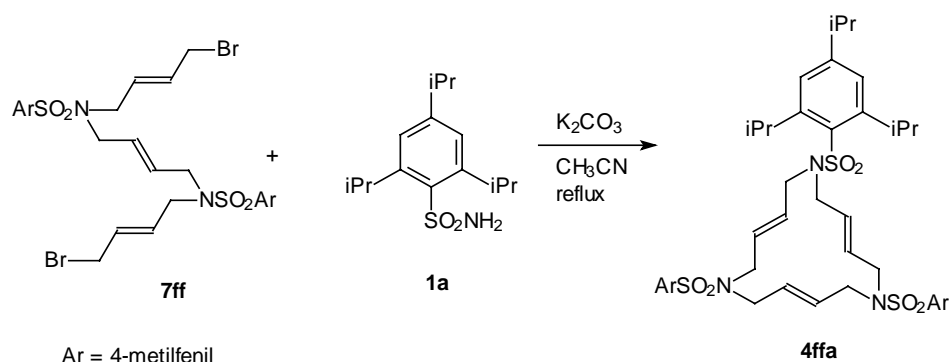
gel de sílice amb una mescla d'hexà i acetat d'etil 5/3 com a eluent. Així es separa **7ff** (0.52 g, 31% rdt). Mm calculada per $C_{26}H_{32}Br_2N_2O_4S_2$: 660.48 g/mol. P.f.: 112-113°C. P.f.(lit): 112 °C⁹⁶. IR (KBr) ν (cm^{-1}): 2899, 1436, 1341, 1308, 1160, 1092, 971, 902, 810, 741, 655, 591, 543. ¹H-RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2.45 (s, 6H), 3.72 (d, $J=6$ Hz, 4H), 3.75 (d, $J=6.5$ Hz, 4H), 3.88 (d, $J=6.8$ Hz, 4H), 5.45-5.49 (m, 2H), 5.54 (dt, $J=15.0$ Hz i 6.4 Hz, 2H), 5.78 (dt, $J=15.0$ Hz i 7.5 Hz, 2H), 7.32 (d, $J=7.9$ Hz, 4H), 7.68 (d, $J=8.3$ Hz, 4H). ¹³C-RMN (62.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 22.0, 31.9, 48.6, 48.9, 127.6, 129.6, 130.0, 130.3, 130.9, 137.2, 144.0.

5.4.5. Síntesi de l'(*E,E,E*)-11-[(4-aminofenil)sulfonyl]-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4ffc**.



Una mescla de 4-aminobenzensulfonamida (0.15 g, 0.8 mmol), carbonat potàssic anhidre (0.75 g, 5.7 mmol) i acetonitril (25 ml) s'escalfa mitja hora a 70 °C, a continuació s'afegeix **7ff** (0.42 g, 0.6 mmol) dissolt en acetonitril (100 ml). Es reflueix 20 hores i es deixa refredar la mescla de reacció fins a temperatura ambient. Es filtren les sals i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. El residu sòlid es cromatografia a pressió a través de gel de sílice Baker, eluint amb una mescla 2/8 d'hexà i acetat d'etil. Es recristal·litza el sòlid obtingut en clorur de metilè i pentà. Obtenim l'anell de 15 baules **4ffc** (0.22 g, 50% rdt). Mm calculada per $C_{32}H_{38}N_4O_6S_3$: 670.86 g/mol. P.f.: 195-197 °C. IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3464, 3377, 2952, 2926, 2855, 1631, 1597, 1504, 1444, 1337, 1157, 1092, 972, 817, 657, 550. ¹H-RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2.41 (s, 6H), 3.64 (s ample, 12H), 4.11 (s ample, 2H), 5.54 (s ample, 6H), 6.67 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.52 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J=8.1$ Hz, 4H). ¹³C-RMN (62.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 21.8, 51.0, 114.5, 127.2, 127.5, 129.5, 129.8, 130.2, 136.5, 143.9, 151.2. AE calculat: 57.29 %C, 5.71 %H, 8.35 %N, 14.34 %S. AE trobat: 57.15 %C, 5.63 %H, 8.35 %N, 13.91 %S. ESI-MS (m/z): 670.7 ([M+H]⁺), 687.5 ([M+NH₄]⁺).

5.5. Síntesi d' (*E,E,E*)-1,6-bis[(4-metilfenil)sulfonyl]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclo-pentadeca-3,8,13-triè, **4ffa**, per la via **A**.



Una mescla de **7ff** (0.94 g, 1.4 mmol), 2,4,6-triisopropilbenzensulfonamida (0.41 g, 1.5 mmol), carbonat potàssic anhidre (0.50 g, 3.6 mmol) i acetonitril (200 ml) es refluxa durant 20 h. Es deixa refredar a temperatura ambient, es filtren les sals i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. El residu sòlid es recristal·litza amb èter i s'obté el macrocicle **4ffa** (0.62 g, 56% rdt). **Mm calculada per $C_{41}H_{55}N_3O_6S_3$** : 782.09 g/mol. **P.f.**: 80-82 °C. **IR (KBr) ν (cm^{-1})**: 2960, 2927, 1600, 1445, 1339, 1161, 1092, 973, 915, 816, 717, 657, 564, 550. **1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm)**: 1.22 (abs complexa, 18H), 2.41 (s, 6H), 2.88 (sept, $J=6.9$ Hz, 1H), 3.70 (abs complexa, 12 H), 4.06 (sept, $J=6.9$ Hz, 2H), 5.60-5.65 (abs complexa, 6H), 7.13 (s, 2H), 7.29 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.64 (d, $J=8.1$ Hz, 4H). **^{13}C -RMN (62.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm)**: 21.8, 23.9, 25.2, 29.6, 34.5, 48.7, 51.1, 51.5, 124.3, 127.5, 129.5, 130.1, 130.2, 130.6, 131.0, 136.7, 143.9, 151.9, 153.6. **AE calculat**: 62.97 %C, 7.09 %H, 5.37 %N, 12.30 %S. **AE trobat**: 60.15 %C, 7.04 %H, 5.15 %N, 11.61 %S. **ESI-MS (m/z)**: 804.7 ($[M+Na]^+$), 820.7 ($[M+K]^+$).

5.6. Obtenció dels catalitzadors híbrids orgànic-inorgànics a partir del macrocicle (*E,E,E*)-11-[4-(*N'*-(3-trietoxisililpropil)ureïdo)fenilsulfonyl]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aad.

5.6.1. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S1Pd.

Una mescla de **S1** (0.202 g, 0.2 mmol macrocicle/g total, 0.04 mmol macrocicle), Pd(dba)₂ (0.038 g, 0.06 mmol) i dioxà (1.4 ml) es reflueix durant 16 hores. Es deixa refredar, es filtra i el sòlid es renta successivament amb THF i èter. S'obté 0.198 g de **S1Pd**. IR(KBr) ν (cm⁻¹): 3426, 1636, 1601, 1547, 1079, 964, 803, 564, 461. Anàlisi de Pd per ICP: 2.25% (0.21 mmol Pd/g).

5.6.2. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S1Pdbis.

Una mescla de **S1** (0.180 g, 0.2 mmol macrocicle/g total, 0.04 mmol macrocicle), Pd(dba)₂ (0.023 g, 0.04 mmol) i CH₂Cl₂ (3 ml) s'agita durant 6 hores a temperatura ambient. Es filtra i el sòlid es renta successivament amb CH₂Cl₂, acetona i èter abundant. S'obté 0.160 g de **S1Pdbis**. IR(KBr) ν (cm⁻¹): 3426, 1636, 1601, 1547, 1079, 964, 803, 564, 461. Anàlisi de Pd per ICP: 0.74% (0.07 mmol Pd/g).

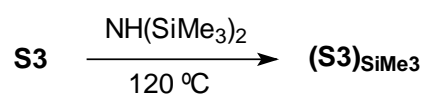
5.6.3. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S2Pd.

Una mescla de **S2** (0.40 g, 0.28 mmol macrocicle/g total, 0.11 mmol macrocicle), Pd(dba)₂ (0.099 g, 0.17 mmol) i dioxà (4 ml) es reflueix durant 24 hores. Es deixa refredar, es filtra i el sòlid es renta successivament amb THF i èter. S'obté **S2Pd** (0.39 g). IR(KBr) ν (cm⁻¹): 3426, 1655, 1083, 961, 804, 564, 462. Anàlisi de Pd per ICP: 4.22% (0.40 mmol Pd/g).

5.6.4. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S2Pdbis.

Una mescla de **S2** (0.200 g, 0.28 mmol macrocicle/g total, 0.06 mmol macrocicle), Pd(dba)₂ (0.035 g, 0.06 mmol) i CH₂Cl₂ (3 ml) s'agita durant 6 hores a temperatura ambient. Es filtra i el sòlid es renta successivament amb CH₂Cl₂, acetona i èter abundant. S'obté 0.186 g de **S2Pdbis**. IR(KBr) ν (cm⁻¹): 3426, 1654, 1083, 964, 803, 564, 461. Anàlisi de Pd per ICP: 2.33% (0.22 mmol Pd/g).

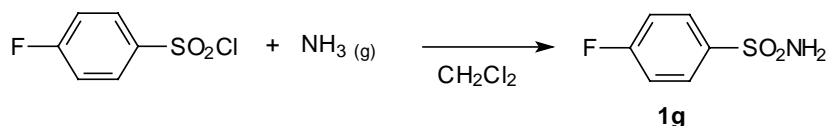
5.6.5. Sililació dels Si-OH de la superfície de S3.



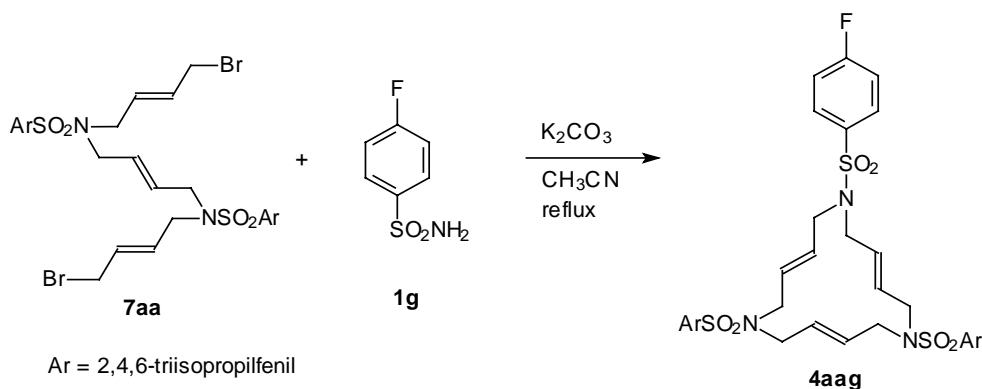
Una mescla de S3 (0.050 g) i *N,N*-bis(trimetilsilil)amina (1.0 ml, 0.77 g, 4.8 mmol) s'agita durant 24 hores a 125 °C. Es refreda a temperatura ambient, es filtra i el sòlid es renta successivament amb etanol, acetona i èter dietílic. S'asseca el sòlid sota buit i s'obté 0.040 g de (S3)_{SiMe₃}. Material S3: IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3424, 2960, 1631, 1090, 960, 806. Material (S3)_{SiMe₃}: IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3424 (banda residual), 2964, 1601, 1090, 847.

5.7. Síntesi del macrocicle (*E,E,E*)-11-[4-(2-(*N'*-(3-trietoxisililpropil)ureido)etilamino)fenilsulfonyl]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aai, i del complex de pal·ladi corresponent, 5aai.

5.7.1. Síntesi de la 4-fluorobenzensulfonamida, 1g.

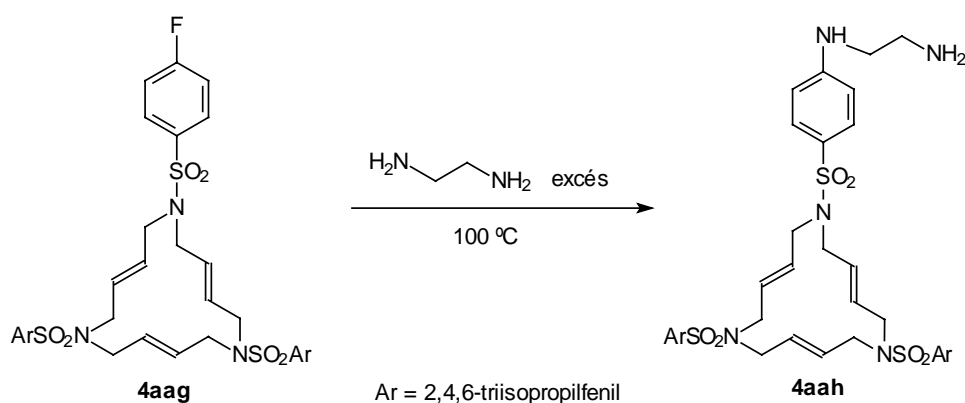


En un baló de reacció de tres boques dotat d'agitació magnètica s'introdueixen: clorur de 4-fluorobenzensulfonyl (24.38 g, 125.3 mmol) i CH_2Cl_2 (150 ml). En una de les boques s'hi acobla un sèptum amb una agulla d'entrada d'amoniac gas, i en una altra s'hi acobla un trap àcid, per les pèrdues d'amoniac. Mantinent una forta agitació es va introduint amoniac fins que no s'observa absorció de gas. Durant aquest procés ha anat apareixent una gran quantitat de sòlid. Un cop es dona per acabada la reacció es filtra el sòlid format. El filtrat es destil·la a pressió reduïda i s'obté una primera fracció de sòlid corresponent a **1g** (1.78 g). Per altra banda el sòlid filtrat s'extreu entre CH_2Cl_2 i H_2O , la fase orgànica es renta amb aigua, s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. Així s'obté una segona fracció de sòlid **1g** (16.89 g). Es comprova que els dos sòlids obtinguts corresponen a la 4-fluorobenzensulfonamida (18.67 g, 85% rdt). **Mm calculada per $\text{C}_6\text{H}_6\text{FNO}_2\text{S}$:** 175.18 g/mol. **P.f.:** 122-124 °C. **P.f.(lit):** 126 °C⁹⁹. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 3361, 3262, 3111, 1587, 1494, 1409, 1332, 1293, 1238, 1178, 1151, 1093, 1014, 950, 915, 841, 815, 670, 558, 539, 490, 408. **$^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm):** 4.97 (s, 2H), 7.26 (dd, $J = 8.7$ i 8.3 Hz, 2H), 7.99 (dd, $J = 8.7$ i 4.9 Hz, 2H).

5.7.2. Síntesi d' (*E,E,E*)-11-[(4-fluorofenil)sulfonyl]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aag.

Una mescla de 4-fluorobenzensulfonamida (0.12 g, 0.7 mmol), carbonat potàssic anhidre (0.62 g, 4.5 mmol) i acetonitril (75 ml) s'escalfa durant mitja hora a 70 °C. A continuació s'afegeix **7aa** (0.51 g, 0.6 mmol) i acetonitril (40 ml). Es deixa la mescla a reflux durant 24 hores. Es deixa refredar, es filtren les sals i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. El cru resultant es cromatografia a pressió en columna de gel de sílice emprant com a eluent una mescla d'hexà i acetat d'etil (8/2). S'obté el producte **4aag** en forma de sòlid blanc (0.26 g, 49 %rdt). **Mm calculada per C₄₈H₆₈FN₃O₆S₃**: 898.27 g/mol. **P.f.:** 166-167 °C. **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 2958, 2929, 2869, 1599, 1494, 1459, 1363, 1313, 1256, 1150, 1094, 974, 914, 884, 842, 723, 656, 549. **¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.22 (abs complexa, 36H), 2.88 (sept, $J=7.0$ Hz, 2H), 3.75 (abs complexa, 12H), 4.06 (sept, $J=6.8$ Hz, 4H), 5.73, (abs complexa, 6H), 7.18 (abs complexa, 2H+4H), 7.80 (dd, $J=7.8$ i 5.2 Hz, 2H). **¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 23.9, 25.2, 29.6, 34.5, 42.3, 49.4, 51.4, 61.6, 117.1 (d, $J=22.4$ Hz), 124.3, 130.4 (d, $J=9.1$ Hz), 130.5, 130.6, 130.6, 131.4, 136.1 (d, $J=3.8$ Hz), 151.9, 153.6, 164.8 (d, $J=253.7$ Hz). **AE calculat:** 64.18 %C, 7.63 %H, 4.68 %N, 10.71 %S. **AE trobat:** 63.58 %C, 7.98 %H, 4.69 %N, 10.62 %S. **MALDI-TOF-MS (m/z):** 920.5 ([M+Na]⁺), 936.5 ([M+K]⁺).

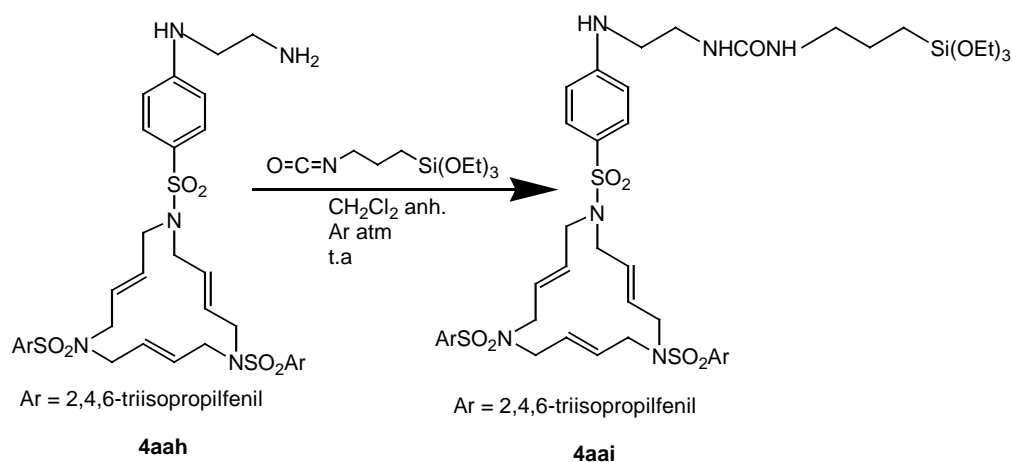
5.7.3. Síntesi de **4aah** per reacció de **4aag** amb 1,2-etilendiamina.



Una mescla de **4aag** (0.511 g, 0.6 mmol) i 1,2-etilendiamina (6 ml, 5.4 g, 90.0 mmol) s'escalfa a 100 °C i al cap de 12 hores es deixa refredar a temperatura ambient. S'afegeix aigua fins que ja no s'observa l'aparició de més precipitat. Es filtra i es renta el sòlid amb aigua i pentà successivament. S'obté el macrocicle **4aah** (0.49 g, 91% rdt). **Mm calculada per C₅₀H₇₅N₅O₆S₃**: 938.36 g/mol. **P.f.:** 88-90 °C. **IR(KBr) ν (cm⁻¹):** 3390, 2958, 2928, 2869, 1600, 1562, 1464, 1363, 1319, 1151, 1094, 973, 884, 825, 716, 662, 581. **¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.22 (abs complexa, 36H), 1.47 (s ample, 2H), 2.87 (sept, $J=6.7$ Hz, 2H), 2.97 (td, $J=6.4$ i 1.6 Hz, 2H), 3.20 (td, $J=6.5$ i 5.8 Hz, 2H), 3.70-3.77 (abs complexa, 12H), 4.06 (sept, $J=6.7$ Hz, 4H), 4.67 (t, $J=5.6$

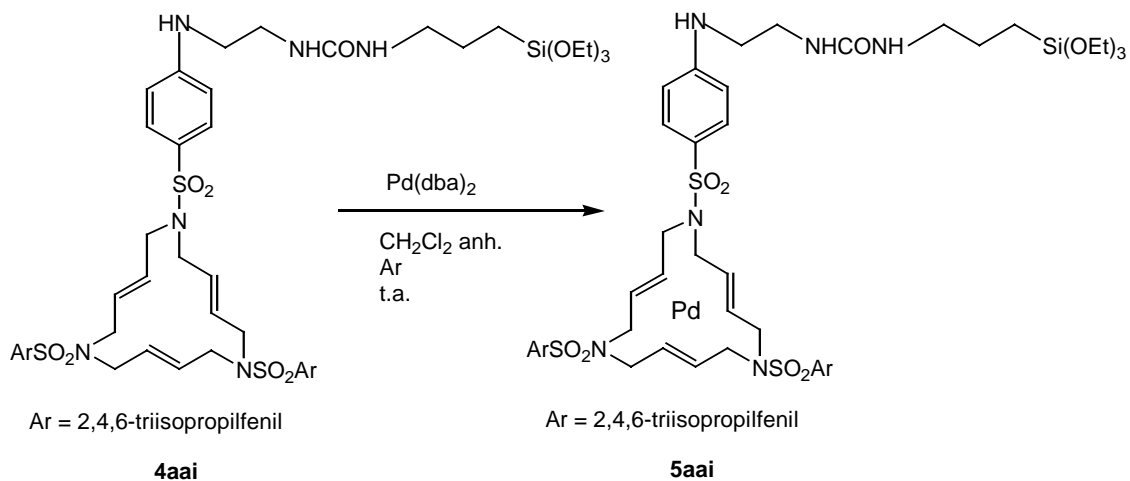
Hz, 1H), 5.7 (abs complexa, 6H), 6.59 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.13 (s, 4H), 7.54 (d, $J=8.9$ Hz, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$ (62.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 23.3, 24.5, 29.0, 33.9, 40.5, 45.2, 48.5, 50.9, 111.7, 123.7, 125.5, 128.8, 129.0, 129.7, 130.7, 151.3, 151.5, 152.9, 158.6. **AE calculat** ($\text{C}_{50}\text{H}_{75}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$): 62.79 %C, 8.11 %H, 7.32 %N, 10.06 %S. **AE trobat**: 62.83 %C, 8.16 %H, 6.85 %N, 9.47 %S. **MALDI-TOF-MS** (m/z): 938.3 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), 960.2 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$), 976.2 ($[\text{M}+\text{K}]^+$).

5.7.4. Preparació d'(*E,E,E*)-11-[4-(2-(*N'*-(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,16,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aai.



El macrocicle **4aah** (0.204 g, 0.22 mmol) es desgasifica en un tub Schlenk. A continuació s'afegeix CH_2Cl_2 anhidre (1 ml) i 3-trietoxisililpropilisocianat (65 μl , 0.06 g, 0.25 mmol). La mescla s'agita durant 3 hores a temperatura ambient. El dissolvent s'evapora i el sòlid resultant es renta amb pentà anhidre sota atmosfera inerta. S'obté el macrocicle **4aai** (0.21 g, 80 % rdt). **Mm calculada per** $\text{C}_{60}\text{H}_{96}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{S}_3\text{Si}$: 1185.73 g/mol. **P.f.:** 85-88 °C. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 3388, 2967, 2923, 1642, 1560, 1564, 1462, 1316, 1151, 1078, 912, 732. $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.65 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 1.25 (abs complexa, 45H), 1.64 (m, 2H), 2.87 (sept, $J=6.8$ Hz, 2H), 3.16-3.31 (abs complexa, 4H), 3.51 (m, 2H), 3.92 (abs complexa, 18H), 4.06 (sept, $J=6.7$ Hz, 4H), 4.73 (t ample, 1H), 4.89 (t ample, 1H), 5.38 (t ample, 1H), 5.72 (abs complexa, 6H), 6.60 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.18 (s, 4H), 7.58 (d, $J=8.7$ Hz, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.0, 18.7, 24.0, 25.2, 29.6, 34.5, 39.7, 43.4, 45.5, 49.1, 49.2, 51.6, 58.9, 111.9, 124.4, 125.3, 129.3, 129.6, 130.6, 131.1, 131.4, 151.9, 152.4, 153.6, 159.6, 159.7. $^{29}\text{Si-RMN}$ (40 MHz, CDCl_3) δ (ppm): -45.05. **FAB-MS** (m/z): 1139 ($[\text{M}-\text{OEt}]^+$); 917 ($[\text{M}-(2,4,6\text{-triisopropilfenilsulfonil})]^+$).

5.7.5. Preparació d' (*E,E,E*)-11-[4-(2-(*N'*-(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-1,6-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-trièpal·ladi(0), **5aai**.



Una mescla de macrocicle **4aai** (0.160 g, 0.13 mmol) i $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.085 g, 0.15 mmol) es desgasca. A continuació s'afegeix diclorometà anhidre (10 ml) sota atmosfera d'argó. Després de deixar la dissolució sota agitació en atmosfera d'argó a temperatura ambient durant 15 hores s'evapora el dissolvent sota atmosfera inert i el sòlid que s'obté es renta amb pentà anhidre. El cru que conté el complex **5aai** s'utilitza en la següent reacció directament, sense més purificació. L'espectre ^1H -RMN mostra que el cru no conté macrocicle, ja que les senyals degudes als protons olefínics estan completament desplaçades a camps més alts, com en els altres complexos triolefínics de Pd d'aquest tipus.

5.8. Preparació de gels de sílice mesoporosos i ordenats.

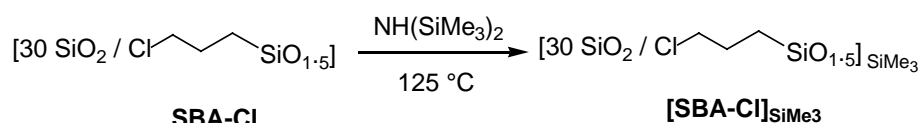
5.8.1. Preparació del gel de sílice SBA-15.

El polímer tribloc P123 (8.20 g, 1.4 mmol) es dissol en 300 ml d'una solució aquosa de HCl (pH=1.5). La dissolució clara resultant s'addiciona a TEOS (20.0 ml, 18.6 g, 98.9 mmol). La mescla s'agita vigorosament 3 hores fins a obtenir una solució transparent. Després d'escalfar la solució a 60 °C s'afegeix NaF (0.151 g, 3.6 mmol) i es deixa la mescla en agitació 3 dies a 60 °C. La pols que apareix es filtra i el tensioactiu s'extreu en un soxhlet amb etanol durant 24 hores. Després d'assecar el sòlid a 120 °C sota buit durant 24 hores s'obté 5.60 g de **SBA-15**. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3450, 1634, 1085, 965, 800, 464. ATG (pèrdua d'orgànic per sobre 200 °C)(%): 5.6. BET: superfície específica: 835 m²/g; volum de porus: 1.32 cm³/g; diàmetre de porus: 108 Å.

5.8.2. Preparació per síntesi directa d'un material híbrid mesoestructurat orgànic-inorgànic contenint grups 3-cloropropil, SBA-Cl.

El polímer tribloc P123 (8.90 g, 1.5 mmol) es dissol en 300 ml d'una solució aquosa de HCl (pH=1.5). La dissolució clara resultant s'addiciona a una mescla de TEOS (19.5 ml, 18.1 g, 97.0 mmol) i 3-cloro-1-trietoxisililpropà (0.58 g, 2.9 mmol). La mescla s'agita vigorosament 3 hores fins a obtenir una solució transparent. Després d'escalfar la solució a 60 °C s'afegeix NaF (0.153 g, 3.6 mmol) i es deixa la mescla en agitació 3 dies a 60 °C. La pols que apareix es filtra i el tensioactiu s'extreu en un soxhlet amb etanol durant 24 hores. Després d'assecar el sòlid a 120 °C sota buit durant 24 hores s'obté 5.62 g de **SBA-Cl**. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3453, 1633, 1093, 959, 800, 464. ATG (pèrdua d'orgànic per sobre 200 °C)(%): 4.5. BET: superfície específica: 826.5 m²/g; volum de porus: 1.36 cm³/g; diàmetre de porus: 63 Å. AE trobat: 35.4 % Si; 1.20 % Cl (0.34 mmol Cl/g).

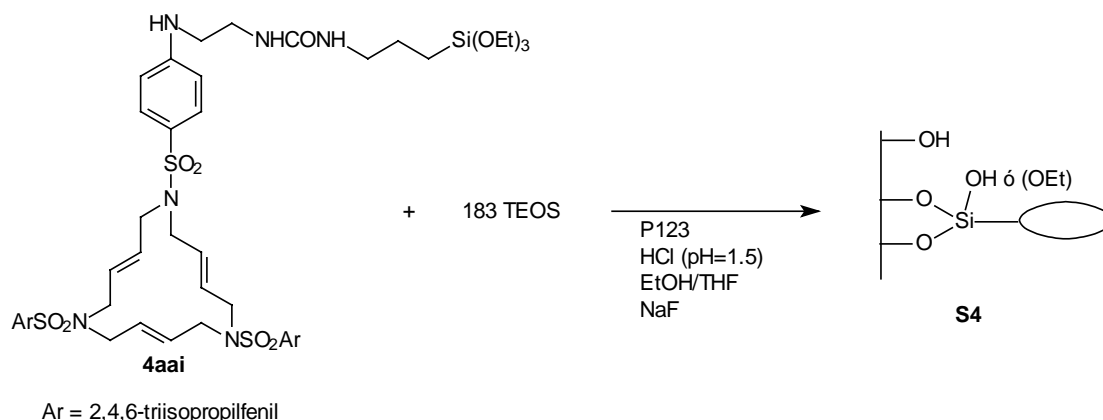
5.8.3 Sililació dels Si-OH del material híbrid mesoestructurat orgànic-inorgànic SBA-Cl.



Una mescla de **SBA-Cl** (0.60 g, 0.3 mmol) i *N,N*-bis(trimetilsilil)amina (5.0 ml, 3.83 g, 23.8 mmol) s'agita durant 24 hores a 125 °C. La mescla es refreda a temperatura ambient, es filtra i el sòlid es renta successivament amb etanol, acetona i èter dietílic. S'asseca el sòlid sota buit i s'obté 0.611 g de SBA-Cl sense Si-OH. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3472 (absorció residual), 2964, 1637, 1257, 1086, 965, 847. ATG (pèrdua d'orgànic per sobre 200 °C)(%): 8.1. BET: superfície específica: 497.1 m²/g; volum de porus: 0.89 cm³/g; diàmetre de porus: 48 Å.

5.9. Síntesi dels catalitzadors híbrids orgànic-inorgànics preparats a partir dels macrocicles 4aai, 4aah i del complex 5aai.

5.9.1. Síntesi directa d'un gel de sílice mesoporós amb el macrocicle 4aai, S4.

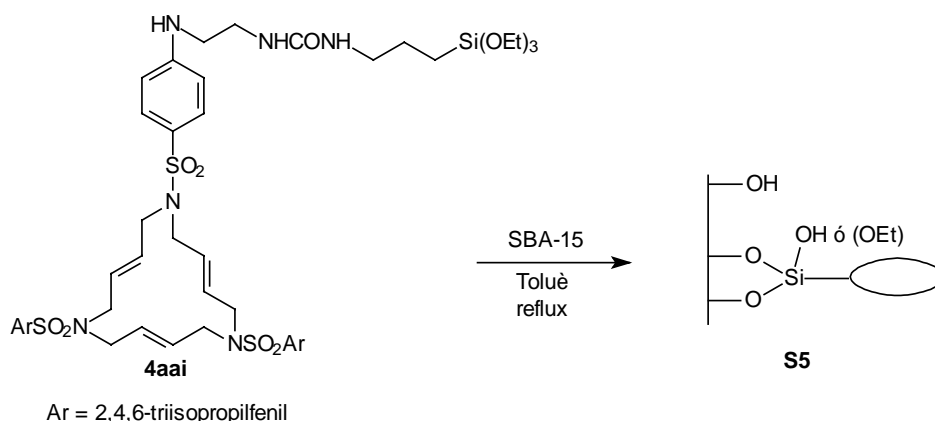


El polímer tribloc P123 (4.22 g, 0.7 mmol) es dissol en 150 ml d'una solució aquosa de HCl (pH = 1.5). Després de tres hores agitant, aquesta dissolució s'afegeix sobre una mescla formada per TEOS (9.11 g, 44.0 mmol) i 4aai (0.29 g, 0.24 mmol). Es deixa la mescla a temperatura ambient amb una forta agitació. Passades 3 hores s'afegeix 8 mol d'etanol absolut i després 8 ml de THF per facilitar la dissolució del macrocicle. S'escalfa la mescla a 60 °C i s'afegeix NaF (0.075 g, 1.8 mmol). Aquesta mescla es deixa amb forta agitació a 60 °C durant 3 dies. El sòlid resultant es filtra i es renta successivament amb abundant aigua, etanol i acetona. El tensioactiu s'extreu en un soxhlet amb etanol durant 24 hores. Després d'assecar s'obté 3.30 g de S4. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3423, 2981, 1635, 1574, 1451, 1093, 962, 800, 556. ATG (pèrdua de fracció orgànica per sobre 200 °C)(%): 4.4. BET: superfície específica: 610 m²/g; volum de porus: 1.12 cm³/g; diàmetre de porus: 80 Å. AE trobat: 38.49 % Si, 0.52 % N (0.06 mmol macrocicle/g sòlid).

5.9.2. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S4Pd.

Una mescla de S4 (0.498 g, 0.06 mmol macrocicle/g total, 0.03 mmol macrocicle), Pd(dba)₂ (0.020 g, 0.03 mmol) i CH₂Cl₂ (5 ml) s'agita durant 6 hores a temperatura ambient. Es filtra i el sòlid es renta successivament amb CH₂Cl₂, acetona i èter abundant. S'asseca el sòlid al buit i s'obté 0.438 g de S4Pd. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3445, 2989, 1602, 1539, 1082, 965, 802, 559. Anàlisi de Pd per ICP: 0.43% (0.04 mmol Pd/g).

5.9.3. Obtenció de S5 per ancoratge del macrocicle 4aai a SBA-15.

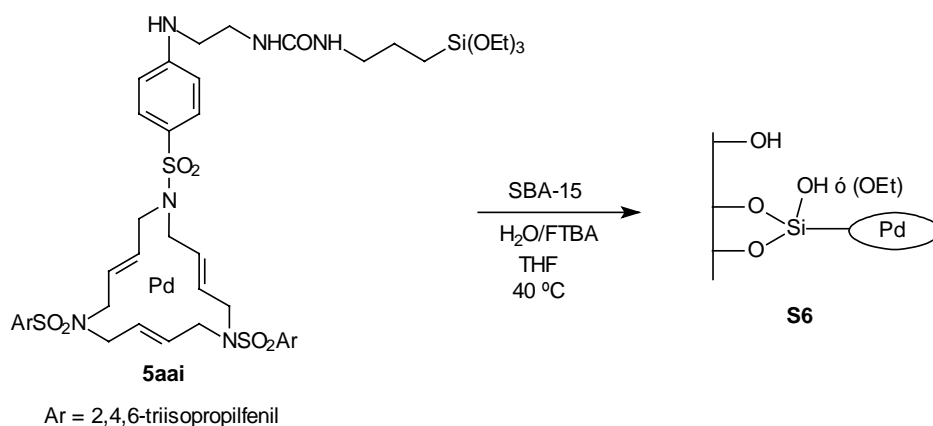


Una mescla de macrocicle **4aai** (0.239 g, 0.20 mmol), SBA-15 (0.600 g) i toluè (8 ml) s'agita a reflux durant 24 hores. Es refreda a temperatura ambient, es filtra el sòlid i es renta successivament amb toluè, acetona i èter dietílic. Després d'assecar al buit s'obté **S5** (0.707 g). IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3418, 2963, 2856, 1601, 1567, 1464, 1100, 966, 801, 564, 468. ATG (pèrdua d'orgànic per sobre 200 °C)(%): 22.3. BET: superfície específica: 342.5 m²/g; volum de porus: 0.75 cm³/g; diàmetre de porus: 83 Å. AE trobat: 31.14 % Si; 2.37 % N (0.282 mmol macrocicle/g sòlid).

5.9.4. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S5Pd.

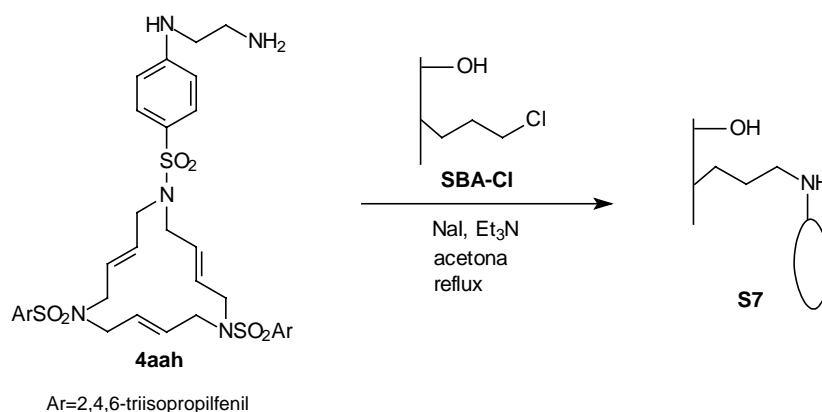
Una mescla de **S5** (0.41 g, 0.12 mmol macrocicle), Pd(dba)₂ (0.049 g, 0.09 mmol) i 8 ml de diclorometà s'agita durant 6 hores a temperatura ambient. Es filtra la mescla i es renta el sòlid successivament amb diclorometà, acetona i èter dietílic. S'obté **S5Pd** després d'assecar-lo al buit (0.38 g). IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3424, 2963, 2873, 1631, 1600, 1570, 1523, 1463, 1086, 963, 906, 800, 463. ATG (pèrdua d'orgànic per sobre 200 °C)(%): 20.9. AE trobat: 30.90 % Si; 2.32 % N (0.28 mmol macrocicle/g sòlid), 1.65 % Pd (0.16 mmol Pd/g sòlid).

5.9.5. Obtenció de S6 per ancoratge del complex 5aai a SBA-15.



Una mescla de **SBA-15** (0.400 g), complex **5aai** (0.158 g, 0.12 mmol), H₂O (0.01 g, 0.56 mmol), una dissolució 1M en THF de FTBA (0.010 ml, 0.007 mmol) i THF (8.0 ml) s'agita a 40 °C durant 24 hores. A continuació la mescla es filtra i el sòlid es renta successivament amb THF i amb èter dietílic i s'asseca al buit. S'obté el sòlid **5aai** (0.463 g). IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3416, 2964, 1634, 1600, 1464, 1086, 961, 800. ATG (pèrdua d'orgànic per sobre 200 °C)(%): 16.8. BET: superfície específica: 326.4 m²/g; volum de porus: 0.71 cm³/g; diàmetre de porus: 85 Å. AE trobat: 31.85 % Si; 2.00 % N (0.24 mmol macrocicle/g sòlid), 1.57 % Pd (0.15 mmol Pd/g sòlid).

5.9.6. Obtenció de S7a per ancoratge de 4aah a SBA-Cl.



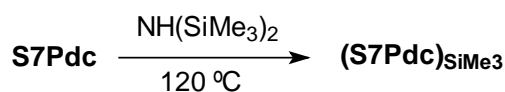
Una mescla de **4aah** (0.175 g, 0.19 mmol), NaI (0.029 g, 0.19 mmol), **SBA-Cl** (0.349 g, 0.12 mmol -Cl), trietilamina (50 μ l, 0.036 g, 0.36 mmol) i 15 ml d'acetona s'agita a reflux durant 24 hores. La mescla es filtra i el sòlid es renta amb acetona per tal de recuperar el macrocicle **4aah** no ancorat. A continuació el sòlid es renta amb aigua, per tal de dissoldre les sals

inorgàniques, i després amb etanol i acetona. El sòlid s'asseca sota buit i s'obté 0.299 g de **S7a**. IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3454, 2926, 2856, 1462, 1084, 959, 799, 461. ATG (pèrdua d'orgànic per sobre 200 °C)(%): 9.5. AE trobat: 36.75 % Si; 0.53 % N, 0.91 % Cl (0.076 mmol macrocicle/g sòlid).

5.9.7. Obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic S7Pda.

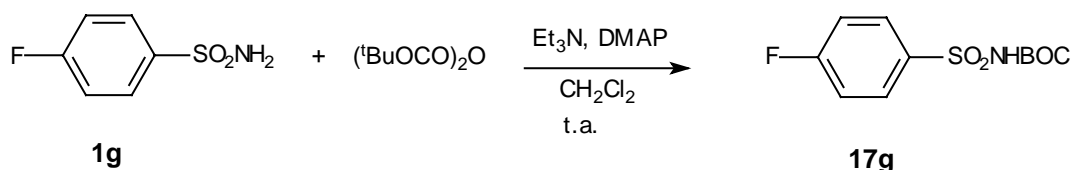
Una mescla de **S7a** (0.153 g, 0.076 mmol macrocicle/g total, 0.012 mmol macrocicle), Pd(dba)₂ (0.007 g, 0.012 mmol) i CH₂Cl₂ (1.5 ml) s'agita durant 6 hores a temperatura ambient. Es filtra i el sòlid es renta successivament amb CH₂Cl₂, acetona i èter abundant. S'obté 0.150 g de **S7Pda**. IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3446, 1653, 1083, 964, 798, 467. BET: superfície específica: 565 m²/g; volum de porus: 0.98 cm³/g; diàmetre de porus: 63 Å. Anàlisi de Pd per ICP: 0.65% (0.06 mmol Pd/g).

5.9.8. Sililació dels Si-OH de la superfície de S7Pdc.

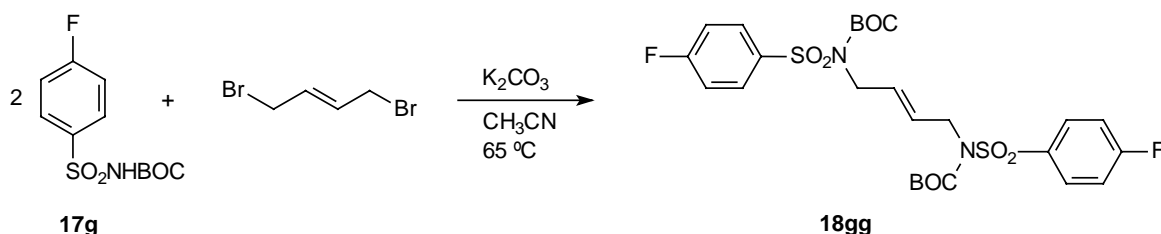


Una mescla de **S7Pdc** (0.020 g) i *N,N*-bis(trimetilsilil)amina (0.5 ml, 0.38 g, 2.4 mmol) s'agita durant 24 hores a 125 °C. La mescla es refreda a temperatura ambient, es filtra i el sòlid es renta successivament amb etanol, acetona i èter dietílic. S'asseca el sòlid sota buit i s'obté 0.017 g de (S7Pdc)_{SiMe₃}. **Material S7Pdc:** IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3423, 2960, 1632, 1086, 962, 803. **Material (S7Pdc)_{SiMe₃}:** IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3423 (absorció residual), 2965, 1628, 1089, 848.

5.10. Síntesi del macrocicle (*E,E,E*)-1,6-bis[4-(2-(*N'*-(3-trietoxisililpropil)ureïdo)etilamino)fenilsulfonil]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4ai i del catalitzador híbrid derivat d'aquest macrocicle, S8Pd.

5.10.1. Síntesi de l'*N-tert*-butoxicarbonil-4-fluorobenzensulfonamida, 17g.

Sobre una solució de 4-fluorobenzensulfonamida (10.00 g, 57.1 mmol), 4-dimetilaminopiridina (0.71 g, 5.8 mmol), di-*tert*-butildicarbonat (13.74 g, 63.0 mmol) en clorur de metilè (95 ml), que es manté en agitació a temperatura ambient, s'hi afegeix lentament trietilamina (8.3 ml, 6.03 g, 59.6 mmol). Es deixa la mescla de reacció sota agitació 6 hores a temperatura ambient. Es renta la mescla amb porcions d'àcid clorhídric 1M (2 x 50 ml) i després amb aigua fins a pH neutre. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i el dissolvent es destil·la a pressió reduïda. S'obté **17g** (13.64 g, 87 % rdt). Mm calculada per $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{FNO}_4\text{S}$: 275.30 g/mol. P.f.: 108-112 °C. P.f.(lit): 112-114 °C¹⁰². IR (neat) ν (cm^{-1}): 3239, 2982, 1742, 1592, 1646, 1143. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.42 (s, 9H), 7.24 (dd, $J=8.9$ i 8.2 Hz, 2H), 7.72 (s, 1H), 8.07 (dd, $J=9.1$ i 5 Hz, 2H).

5.10.2. Síntesi de l'(*E*)-*N,N'*-bis(*tert*-butoxicarbonil)-*N,N'*-bis[4-fluorofenil)sulfonil]-2-buten-1,4-diamina, 18gg.

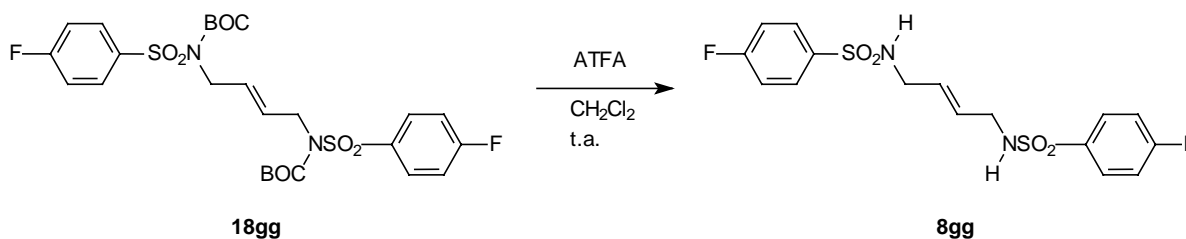
Una mescla de **17g** (4.60 g, 16.7 mmol) i K_2CO_3 (9.50 g, 68.8 mmol) en acetonitril (90 ml) s'agita 30 minuts a 65 °C. A continuació s'hi addiciona una dissolució d'(*E*)-1,4-dibromo-2-butè

¹⁰² Moreno-Mañas, M.; Spengler, J. *Tetrahedron* 2002, 58, 7769.

(1.78 g, 8.3 mmol) en acetonitril (13 ml). Es deixa tota la mescla en agitació durant la nit a 65 °C. Un cop la mescla està freda es filtra i el dissolvent es destil·la a pressió reduïda. S'obté el producte **18gg** (4.78 g, 95% rdt). Mm calculada per $C_{26}H_{32}F_2N_2O_8S_2$: 602.68 g/mol. P.f.: 130-131 °C. P.f.(lit): 138-140 °C¹⁰². IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2986, 1732, 1591, 1494, 1350, 1290, 1150, 1086, 837, 677, 585. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.33 (s, 18H), 4.48 (m, 4H), 5.92 (m, 2H), 7.15 (dd, $J_1=J_2= 7.0$ Hz, 4H), 7.92 (dd, $J=7.0$ i 4.9 Hz, 4H).

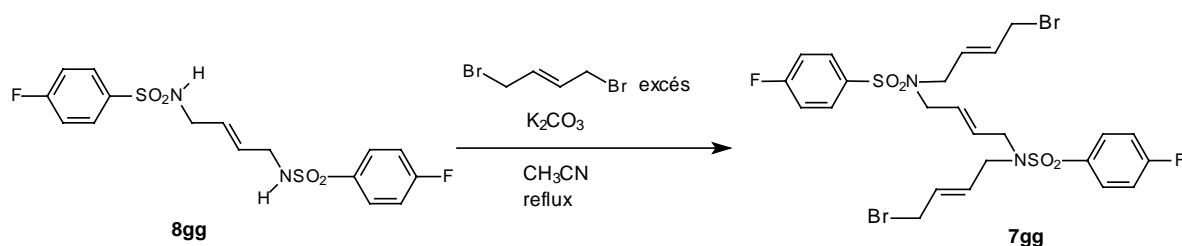
Aquesta reacció ha estat realitzada per l'estudiant Erasmus Marina Brissart sota la meua supervisió.

5.10.3. Síntesi de l' (*E*)-*N,N'*-bis[(4-fluorofenil)sulfonyl]-2-buten-1,4-diamina, **8gg**.

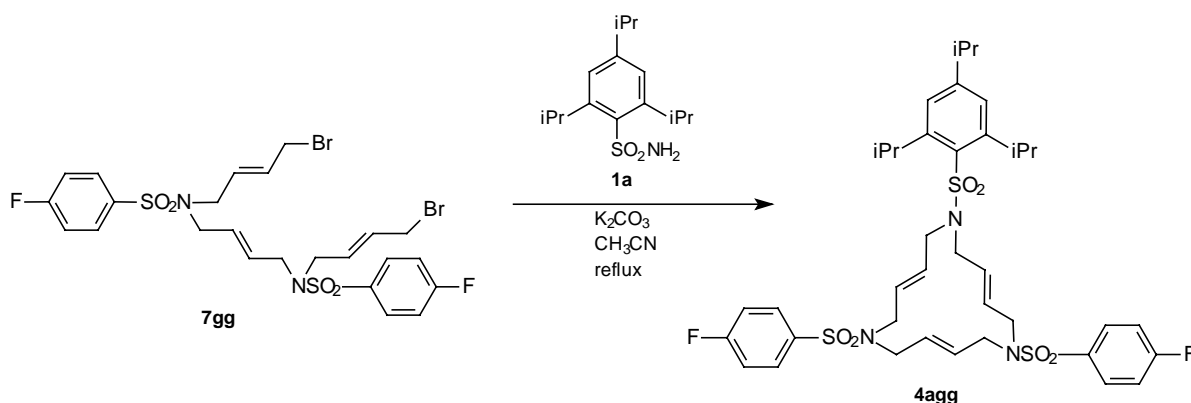


Una dissolució de **18gg** (5.20 g, 8.6 mmol) en una barreja d'ATFA i CH₂Cl₂ 1/1 (30 ml) s'agita a temperatura ambient durant 4 hores. Es renta la mescla amb aigua fins a obtenir un pH neutre. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. El residu es recristal·litza en etanol. S'obté el producte **8gg** (2.74 g, 80% rdt). Mm calculada per $C_{16}H_{16}F_2N_2O_4S_2$: 402.44 g/mol. P.f.: 171-172 °C. P.f.(lit): 174-177 °C¹⁰². IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3278, 1595, 1495, 1430, 1328, 1156, 1091, 841, 547. ¹H-RMN (250 MHz, d₆-DMSO) δ (ppm): 3.31 (m, 4H), 5.53 (m, 2H), 7.46 (dd, $J_1=J_2= 8.9$ Hz, 4H), 7.87 (dd, $J=8.9$ i 3.7 Hz, 4H).

Aquesta reacció ha estat realitzada per l'estudiant Erasmus Marina Brissart sota la meua supervisió.

5.10.4. Síntesi de l'(*E,E,E*)-*N,N'*-bis[(4-fluorofenil)sulfonyl]-1,14-dibromo-5,10-diazatetradeca-2,7,12-triè, **7gg**.

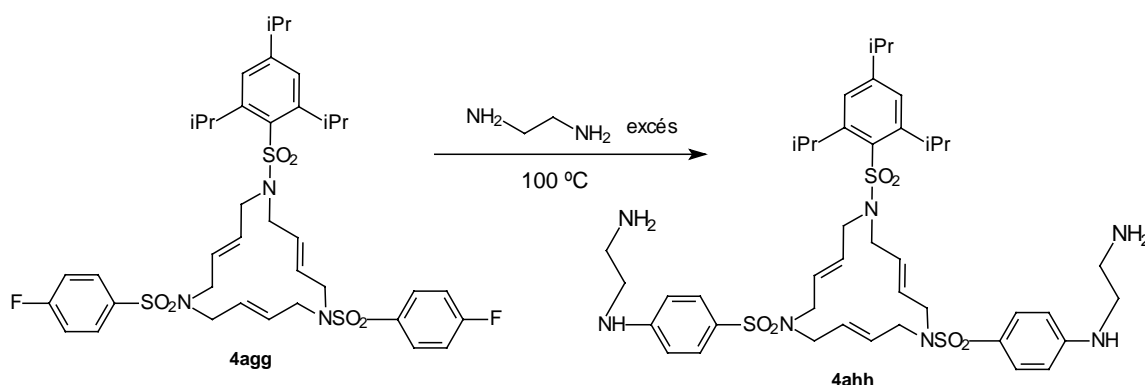
Una mescla d'(*E*)-*N,N'*-bis[(4-fluorofenil)sulfonyl]-2-buten-1,4-diamina (0.50 g, 1.2 mmol), (*E*)-1,4-dibromo-2-butè (1.77 g, 8.3 mmol), carbonat potàssic (0.86 g, 6.5 mmol) i 6 ml d'acetonitril es refluxa durant 20 hores. Es deixa refredar i es filtren les sals. El filtrat s'evapora a pressió reduïda. El cru es cromatografia a través de gel de sílice a pressió utilitzant una mescla d'hexà-acetat d'etil 8/2 com eluent. S'obté el producte **7gg** en forma de sòlid (0.61 g, 77% rdt). **Mm** calculada per $C_{24}H_{26}Br_2F_2N_2O_4S_2$: 668.41 g/mol. P.f.: 97-99 °C. P.f.(lit): 93-95 °C¹⁰². IR (neat) ν (cm⁻¹): 2972, 1591, 1492, 1340, 1153. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.73 (abs complexa, 8H), 3.86 (d, $J=7.5$ Hz, 4H), 5.48-5.83 (abs complexa, 6H), 7.19 (dd, $J=8.9$ i 8.3 Hz, 4H), 7.79 (dd, $J=8.9$ i 5.0 Hz, 4H).

5.10.5. Síntesi del macrocicle (*E,E,E*)-1,6-bis[(4-fluorofenil)sulfonyl]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4agg**.

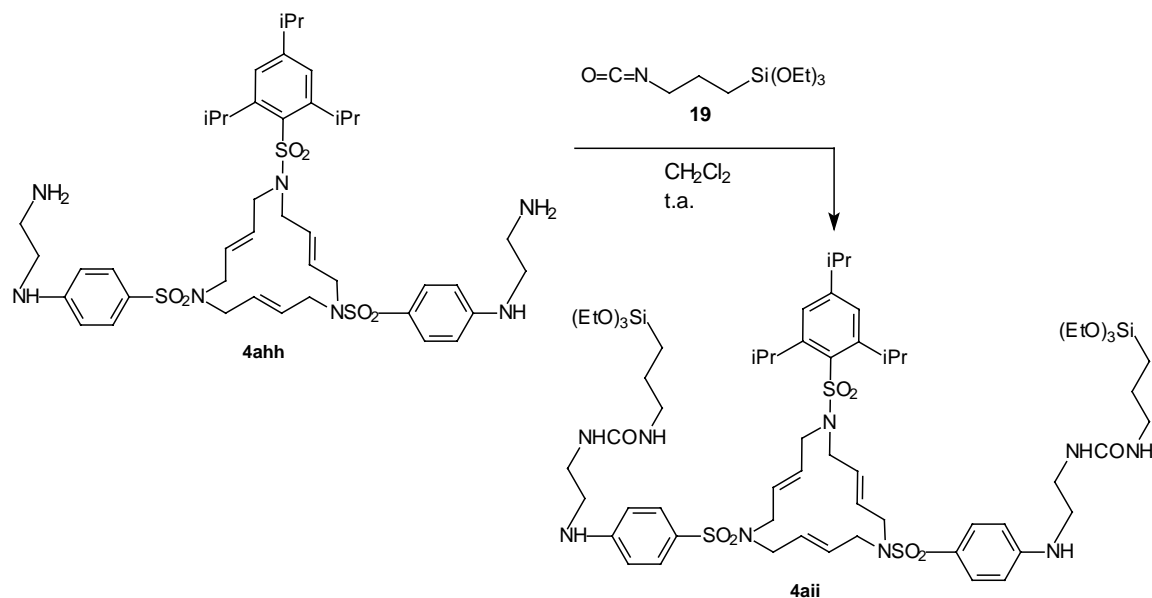
Una mescla de 2,4,6-triisopropilbenzensulfonamida (0.25 g, 0.9 mmol), **7gg** (0.60 g, 0.9 mmol), K₂CO₃ (0.30 g, 2.3 mmol) i acetonitril (180 ml) es refluxa durant 24 hores. Quan la mescla de reacció està freda es filtra i el dissolvent es destil·la a pressió reduïda. El cru resultant es cromatografia a través de gel de sílice SDS emprant com eluent una mescla 7/3 d'hexà i acetat

d'etil. Es recupera el macrocicle **4agg** (0.68 g, 96% rdt). **Mm calculada per $C_{39}H_{49}F_2N_3O_6S_3$** : 790.01 g/mol. **P.f.:** 72-73 °C. **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** 2958, 1592, 1493, 1445, 1339, 1238, 1153, 972, 908, 838, 719, 659, 547. **1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):** 1.24 (abs complexa, 18H), 2.90 (sept, $J=6.5$ Hz, 1H), 3.74 (abs complexa, 12H), 4.07 (sept, $J=6.5$ Hz, 2H), 5.65 (abs complexa, 6H), 7.18 (s, 2H), 7.22 (dd, $J_1=J_2=8.2$ Hz, 4H), 7.80 (dd, $J=9.05$ i 5.2 Hz, 4H). **^{13}C -RMN (62.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):** 23.9, 25.2, 29.6, 34.5, 49.0, 51.1, 51.4, 116.9 (d, $J=22.4$ Hz), 124.4, 130.15 (d, $J=9.1$ Hz), 130.23, 131.0, 135.9 (d, $J=2.9$ Hz), 151.9, 153.7, 165.5 (d, $J=253.6$ Hz). **ESI-MS (m/z):** 789.8 ($[M]^+$), 811.5 ($[M+Na]^+$), 827.5 ($[M+K]^+$). **ESI-MS d'alta resolució (m/z):** massa exacta calculada per $C_{39}H_{49}F_2N_3O_6S_3 + H$: 790.282431 g/mol; massa exacta trobada: 790.282316 g/mol.

5.10.6. Síntesi del macrocicle (*E,E,E*)-1,6-bis[(4-(2-aminoetilamino)fluorofenil)sulfonyl]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4ahh**.



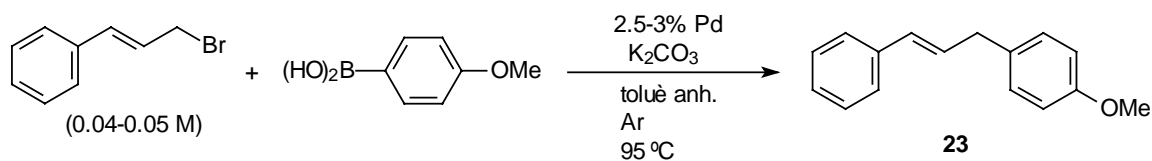
Una mescla de macrocicle **4agg** (0.50 g, 0.6 mmol) i 1,2-etilendiamina (6 ml, 5.4 g, 90.0 mmol) s'agita a 100 °C durant 10 hores. Es refreda i s'hi afegeix aigua lentament. El precipitat que es forma es filtra i es renta successivament i de forma abundant amb aigua, etanol i èter. Després d'assecar el sòlid al buit s'obté el macrocicle **4ahh** (0.43 g, 82% rdt). **Mm calculada per $C_{43}H_{63}N_7O_6S_3$** : 870.19 g/mol. **P.f.:** 92-95 °C. **IR (neat) ν (cm^{-1}):** 3378, 2958, 2927, 2868, 1597, 1519, 1462, 1318, 1146, 1092, 907, 727. **1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):** 1.21 (abs complexa, 18H), 2.86 (sept, $J=6.5$ Hz, 1H), 2.96 (m, 4H), 3.19 (m, 4H), 3.66 (abs complexa, 12H), 4.06 (sept, $J=6.5$ Hz, 2H), 4.72 (t, $J=5.2$ Hz, 2H), 5.4-5.6 (abs complexa, 6H), 6.59 (d, $J=8.9$ Hz, 4H), 7.13 (s, 2H), 7.53 (d, $J=8.9$ Hz, 4H). **^{13}C -RMN (62.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):** 24.0, 25.2, 29.6, 34.5, 41.1, 45.9, 48.7, 51.2, 51.4, 112.3, 124.3, 126.0, 129.0, 129.6, 130.1, 131.1, 137.8, 151.9, 152.3, 153.7. **ESI-MS (m/z):** 870.2 ($[M]^+$). **ESI-MS d'alta resolució (m/z):** massa exacta calculada per $C_{43}H_{63}N_7O_6S_3 + H$: 870.407471 g/mol; massa exacta trobada: 870.407968 g/mol.

5.10.7. Síntesi d'(*E,E,E*)-1,6-bis[4-(2-(*N'*-(3-trietoxisililpropil)ureído)etilamino)fenilsulfonil]-11-[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, **4aii**.

Un Schlenk on hi ha el macrocicle **4ahh** (0.603 g, 0.07 mmol) es desgasca. A continuació s'hi introdueix isocianat **19** (0.4 ml, 0.38 g, 1.5 mmol) i CH₂Cl₂ anhidre (10 ml). La mescla es deixa en agitació a temperatura ambient i sota atmosfera inert durant una nit. A continuació es destil·la el dissolvent a pressió reduïda en atmosfera inert en el mateix Schlenk. La pasta resultant es renta amb pentà anhidre i el sòlid que en resulta es filtra en atmosfera inert i s'asseca al buit. S'han realitzat les anàlisis per comprovar que s'obtenia el producte desitjat **4aii** i aquest s'utilitza directament en la reacció de formació del material híbrid orgànic-inorgànic. **Mm** calculada per C₆₃H₁₀₅N₉O₁₄S₃Si₂: 1364.92 g/mol. IR (neat) ν (cm⁻¹): 3372, 2970, 2926, 2883, 1637, 1598, 1561, 1520, 1320, 1257, 1146, 1073, 957, 732. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.60 (t aparent, *J*=7.8 Hz, 4H), 1.19 (abs complexa, 18+18H), 1.57 (m, 4H), 2.86 (sept, *J*=6.5 Hz, 1H), 3.1-3.2 (abs complexa, 4+4H), 3.43 (m, 4H), 3.66 (abs complexa, 12H), 3.78 (q, *J*=7.0 Hz, 12H), 4.04 (sept, *J*=6.5Hz, 2H), 4.87 (t ample, ca. 2H), 5.11 (t ample, ca. 2H), 5.31 (t ample, 2H), 5.5-5.6 (abs complexa, 8H), 6.55 (d, *J*=8.8 Hz, 4H), 7.13 (s, 2H), 7.48 (d, *J*=8.8 Hz, 4H). ¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.3, 8.0, 18.7, 23.9, 25.2, 29.6, 34.5, 39.7, 43.3, 45.3, 49.0, 51.1, 58.8, 77.6, 112.0, 125.7, 129.2, 129.6, 129.9, 130.9, 130.9, 151.9, 152.3, 153.7, 159.5.

5.10.8. Obtenció d'un material híbrid orgànic-inorgànic, S8Pd.

Una mescla de **S8** (0.400 g, 0.31 mmol macrocicle/g total, 0.12 mmol macrocicle), Pd(dba)₂ (0.077 g, 0.13 mmol) i CH₂Cl₂ (4 ml) s'agita durant 6 hores a temperatura ambient. Es filtra i el sòlid es renta successivament amb CH₂Cl₂, acetona i èter abundant. S'obté 0.335 g de **S8Pd**. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3442, 2983, 1653, 1088, 971, 798, 467. Anàlisi de Pd per ICP: 0.42% (0.04 mmol Pd/g).

5.11. Acoblaments creuats de Suzuki Csp³-Csp².

5.11.1. Assaig de S1Pd com a catalitzador (0.21 mmol Pd/g).

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix: àcid 4-metoxifenilborònic (0.027 g, 0.18 mmol), bromur de cinnamil (0.030 g, 0.15 mmol), K₂CO₃ (0.16 g, 1.2 mmol) i catalitzador (0.021 g, 0.0042 mmol Pd). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles de buit-nitrogen i s'hi introdueix toluè anhidre (4 ml). La mescla s'escalfa a 95 °C i al cap d'1 hora es refreda a temperatura ambient. Es filtra la mescla, es renta el sòlid amb toluè i el filtrat es renta amb aigua tres vegades, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que correspon al producte **23** pur (0.032 g, 95% rdt). Hi ha hagut un 0.19% de *leaching* (23.7 ppm de Pd en la mescla final). El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitza en els següents cicles. **Mm calculada per C₁₆H₁₆O: 224.30 g/mol.** ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.54 (d, J=5.9 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 6.43 (abs complexa, 1+1H), 6.90 (d, J=8.7 Hz, 2H), 7.19-7.39 (abs complexa, 5+2H). Aquestes dades espectroscòpiques han estat contrastades amb les existents a la literatura¹⁰³.

5.11.2. Assaig de S1Pdbis com a catalitzador (0.07 mmol Pd/g).

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix: àcid 4-metoxifenilborònic (0.022 g, 0.14 mmol), bromur de cinnamil (0.026 g, 0.13 mmol), K₂CO₃ (0.15 g, 1.2 mmol) i catalitzador (0.052 g, 0.0036 mmol Pd). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles de buit-nitrogen i s'hi introdueix toluè anhidre (3 ml). La mescla s'escalfa a 95 °C i al cap de 0.5 hora es refreda la a temperatura ambient. Es filtra la mescla, es renta el sòlid amb toluè i el filtrat es renta amb aigua tres vegades, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que correspon al producte **23** pur (0.022 g, 76% rdt). Hi ha hagut un 3.5% de *leaching* (624 ppm de Pd en la mescla final). El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitza com a catalitzador en els següents cicles.

¹⁰³ Moreno-Mañas, M.; Pajuelo, F.; Pleixats, R. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2396.

5.11.3. Assaig de S2Pda com a catalitzador (0.40 mmol Pd/g).

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix: àcid 4-metoxifenilborònic (0.029 g, 0.19 mmol), bromur de cinnamil (0.034 g, 0.17 mmol), K_2CO_3 (0.17 g, 1.3 mmol) i catalitzador (0.012 g, 0.005 mmol Pd). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles de buit-nitrogen i s'hi introdueix toluè anhidre (3 ml). La mescla s'escalfa a 95 °C i al cap d'1 hora es refreda a temperatura ambient. Es filtra la mescla, es renta el sòlid amb toluè i el filtrat es renta amb aigua tres vegades, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que correspon al producte **23** pur (0.031 g, 82% rdt). Hi ha hagut un 0.08% de *leaching* (8.3 ppm de Pd en la mescla final). El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitza com a catalitzador en els següents cicles.

5.11.4. Assaig de S2Pdbis com a catalitzador (0.22 mmol Pd/g).

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix: àcid 4-metoxifenilborònic (0.069 g, 0.45 mmol), bromur de cinnamil (0.078 g, 0.39 mmol), K_2CO_3 (0.41 g, 3.0 mmol) i catalitzador (0.051 g, 0.011 mmol Pd). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles de buit-nitrogen i s'hi introdueix toluè anhidre (9 ml). La mescla s'escalfa a 95 °C i al cap de 0.5 hora es refreda a temperatura ambient. Es filtra la mescla, es renta el sòlid amb toluè i el filtrat es renta amb aigua tres vegades, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que correspon al producte **23** pur (0.083 g, 95% rdt). Hi ha hagut un 0.43% de *leaching* (61 ppm de Pd en la mescla final). El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitza com a catalitzador en els següents cicles.

5.11.5. Assaig de S3 com a catalitzador (0.15 mmol Pd/g).

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix: àcid 4-metoxifenilborònic (0.028 g, 0.18 mmol), bromur de cinnamil (0.031 g, 0.15 mmol), K_2CO_3 (0.16 g, 1.2 mmol) i catalitzador (0.034 g, 0.005 mmol Pd). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles de buit-nitrogen i s'hi introdueix toluè anhidre (3 ml). La mescla s'escalfa a 95 °C i al cap de 1.5 hores es refreda a temperatura ambient. Es filtra la mescla, es renta el sòlid amb toluè i el filtrat es renta amb aigua tres vegades, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que correspon al producte **23** pur (0.030 g, 86% rdt). Hi ha hagut un 0.73% de *leaching* (119 ppm de Pd en la mescla final). El sòlid es renta successivament amb

aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitza com a catalitzador en els següents cicles.

5.11.6. Assaig de S4Pd com a catalitzador (0.04 mmol Pd/g).

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix: àcid 4-metoxifenilborònic (0.031 g, 0.20 mmol), bromur de cinnamil (0.035 g, 0.17 mmol), K_2CO_3 (0.15 g, 1.2 mmol) i catalitzador (0.101 g, 0.004 mmol Pd). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles de buit-nitrogen i s'hi introdueix toluè anhidre (3.5 ml). La mescla s'escalfa a 95 °C i al cap de 2 hores es refreda a temperatura ambient. Es filtra la mescla, es renta el sòlid amb toluè i el filtrat es renta amb aigua tres vegades, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que correspon al producte final **23** (0.027 g, 70% rdt). Hi ha hagut un 2.4% de *leaching* (393 ppm Pd en la mescla final). El sòlid filtrat es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitza com a catalitzador en els següents cicles.

5.11.7. Assaig de S5Pd com a catalitzador (0.16 mmol Pd/g).

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix: àcid 4-metoxifenilborònic (0.059 g, 0.39 mmol), bromur de cinnamil (0.092 g, 0.45 mmol), K_2CO_3 (0.50 g, 3.8 mmol) i catalitzador (0.086 g, 0.013 mmol Pd). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles de buit-nitrogen i s'hi introdueix toluè anhidre (12 ml). La mescla s'escalfa a 95 °C i al cap de 3 hores es refreda a temperatura ambient. Es filtra la mescla, es renta el sòlid amb toluè i el filtrat es renta amb aigua tres vegades, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que correspon a una mescla de producte final i bromur de cinnamil, i es calcula el rendiment de la reacció per 1H -RMN (0.101 g, 1.11 mol **23**/mol bromur de cinnamil, 64 % rdt). Hi ha hagut un 8.0 % de *leaching* (1129 ppm de pal·ladi en la mescla final). El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitza com a catalitzador en els següents cicles.

5.11.8. Assaig de S6 com a catalitzador (0.15 mmol Pd/g).

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix: àcid 4-metoxifenilborònic (0.057 g, 0.37 mmol), bromur de cinnamil (0.092 g, 0.45 mmol), K_2CO_3 (0.50 g, 3.8 mmol) i catalitzador (0.090 g, 0.013 mmol Pd). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles de buit-nitrogen i s'hi introdueix toluè anhidre (12 ml). La mescla s'escalfa a 95 °C i al cap de 3 hores es refreda a temperatura ambient. Es filtra la mescla, es renta el sòlid amb toluè i el filtrat es renta amb aigua

tres vegades, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que correspon a una mescla de producte final i bromur de cinnamil i es calcula el rendiment per $^1\text{H-RMN}$ (0.084 g, 2.5 mol **23**/mol bromur de cinnamil, 74 % rdt). Hi ha hagut un 7.4 % de *leaching* (1237 ppm de Pd en la mescla final). El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitza com a catalitzador en els següents cicles.

5.11.9. Assaig de S7Pd com a catalitzador (0.04 mmol Pd/g).

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix: àcid 4-metoxifenilborònic (0.027 g, 0.17 mmol), bromur de cinnamil (0.027 g, 0.14 mmol), K_2CO_3 (0.16 g, 1.2 mmol) i catalitzador (0.091 g, 0.004 mmol Pd). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles de buit-nitrogen i s'hi introdueix toluè anhidre (3.5 ml). La mescla s'escalfa a 95 °C i al cap de 2 hores es refreda a temperatura ambient. Es filtra la mescla, es renta el sòlid amb toluè i el filtrat es renta amb aigua tres vegades, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que correspon a una mescla de producte final i bromur de cinnamil i la conversió es determina per $^1\text{H-RMN}$ (0.025 g, 53 mol **23**/mol bromur de cinamil, 98.0% conversió). Hi ha hagut un 0.07% de *leaching* (10.4 ppm Pd en la mescla final). El sòlid filtrat es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitza com a catalitzador en els següents cicles.

5.11.10. Assaig de S8Pd com a catalitzador (0.04 mmol Pd/g).

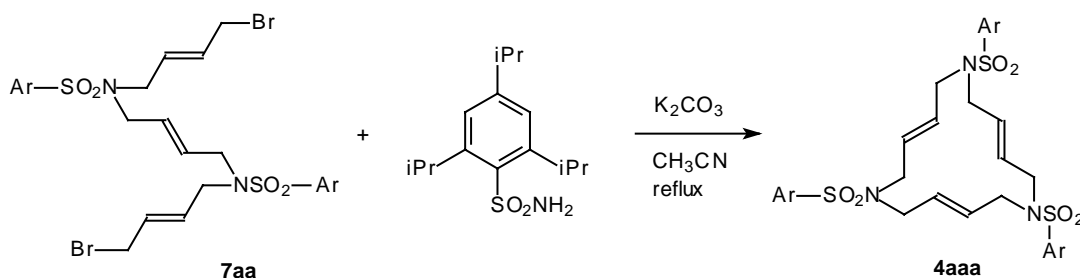
En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix: àcid 4-metoxifenilborònic (0.030 g, 0.20 mmol), bromur de cinnamil (0.033 g, 0.16 mmol), K_2CO_3 (0.20 g, 1.5 mmol) i catalitzador (0.100 g, 0.004 mmol Pd). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles de buit-nitrogen i s'hi introdueix toluè anhidre (3.5 ml). La mescla s'escalfa a 95 °C i al cap de 0.5 hores es refreda a temperatura ambient. Es filtra la mescla, es renta el sòlid amb toluè i el filtrat es renta amb aigua tres vegades, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que correspon al producte final **23** (0.032 g, 89% rdt). Hi ha hagut un 0.1% de *leaching* (13.8 ppm Pd en la mescla final). El sòlid filtrat es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitza com a catalitzador en els següents cicles.

5.12. Acoblaments creuats de Suzuki Csp²-Csp².

5.12.1. Optimització de les condicions usant 5aaa com a catalitzador.

Per trobar les condicions òptimes per fer aquest acoblament de Suzuki es va emprar el catalitzador de Pd(0) soluble 5aaa. Aquí només es descriu l'experiment que ha donat millors resultats amb aquest catalitzador soluble.

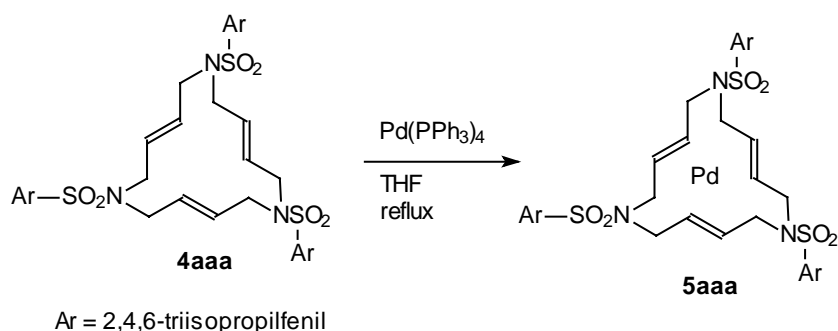
5.12.1.1. Síntesi d' (E,E,E)-1,6,11-tris[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè, 4aaa.



Una mescla d' (E,E,E)-*N,N'*-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,14-dibromo-5,10-diazatetradeca-2,7,12-triè (0.53 g, 0.6 mmol), 2,4,6-triisopropilbenzensulfonamida (0.17 g, 0.6 mmol), carbonat potàssic anhidre (0.33 g, 2.4 mmol) i acetonitril (100 ml) s'agita a reflux durant 15 h. Es refreda a temperatura ambient i es filtren les sals. El dissolvent es destil·la a pressió reduïda fins a sequedat i a continuació es renta el residu amb pentà. El sòlid insoluble és el macrocicle desitjat 4aaa (0.53 g, 88% rdt). Mm calculada per C₅₇H₈₇N₃O₆S₃: 1006.51 g/mol. P.f.: >290 °C. P.f.(lit): >290 °C¹⁰⁴. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2960, 1601, 1462, 1354, 1316, 1150, 1045, 915, 884, 730. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.17-1.25 (abs complexa, 54H), 2.86 (sept, *J*=6.6 Hz, 3H), 3.77 (s ample, 12H), 4.07 (sept, *J*=6.6 Hz, 6H), 5.79 (s ample, 6H), 7.13 (s, 6H). ¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 23.6, 24.8, 29.2, 31.2, 49.2, 123.9, 130.2, 131.0, 151.5, 153.2.

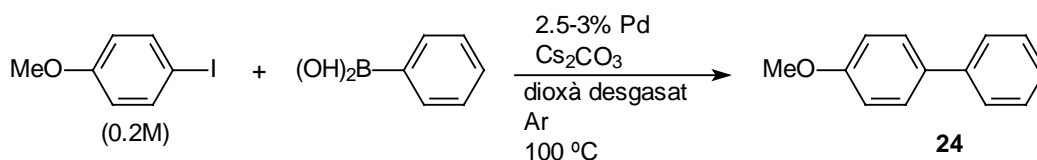
¹⁰⁴ Cerezo, S.; Cortès, J.; López-Romero, J.M.; Moreno-Mañas, M.; Parella, T.; Pleixats, R.; Roglans, A. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14885.

5.12.1.2. Síntesi d' (*E,E,E*)-1,6,11-tris[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-trièpal-ladi(0), **5aaa**.



Una mescla d'(*E,E,E*)-1,6,11-tris[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-triè (0.050 g, 0.05 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.065 g, 0.06 mmol) i THF (2 ml) s'agita a reflux i al cap de 30 minuts ja no s'observa producte de partida per cromatografia en capa fina. Es destil·la el dissolvent a pressió reduïda i es realitza una filtració en columna a pressió de gel de sílice del residu amb una barreja 5/2 d'hexà i acetat d'etil. S'elueix el complex **5aaa** (0.052 g, 95% rdt). Mm calculada per C₅₇H₈₇N₃O₆S₃Pd: 1112.93 g/mol. P.f.: >280 °C. P.f.(lit): >280 °C¹⁰⁴. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2959, 1601, 1462, 1425, 1364, 1316, 1262, 1151, 1045, 934, 904, 895, 884, 818, 765, 747, 670. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.55 (abs complexa, 54H), 2.10 (dd, *J*=14.6 i 10.2 Hz, 4H), 2.88 (sept, *J*=6.6 Hz, 3H), 3.17 (m, 4H), 3.94 (m, 2H), 4.07-4.28 (abs complexa, 8H), 4.37-4.56 (abs complexa, 6H), 7.15 (s, 6H). ¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 23.6, 24.8, 29.2, 34.1, 43.8, 46.5, 47.9, 78.9, 79.1, 83.7, 123.9, 131.3, 151.2, 153.2.

5.12.1.3. Acoblament de Suzuki emprant **5aaa** com a catalitzador en les condicions òptimes.



En un Schlenk desgasat i que conté 4-iodoanisole (0.093 g, 0.40 mmol), àcid fenilborònic (0.063 g, 0.50 mmol), carbonat de cesi (0.54 g, 1.6 mmol) i (*E,E,E*)-1,6,11-tris[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaciclopentadeca-3,8,13-trièpal-ladi(0) **5aaa** (0.013 g, 0.01 mmol) s'hi afegeix 1,4-dioxà prèviament desgasat (2 ml). S'escalfa la mescla a 100 °C. Al cap de 3 hores s'observa que el producte de partida ha desaparegut completament (per cromatografia de gasos). Un cop la mescla de reacció està a temperatura ambient es filtra i el filtrat s'evapora a

pressió reduïda. Es dissol el cru en diclorometà i aquesta dissolució es renta amb aigua tres vegades. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre, es filtra i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. S'obté una mescla de producte **24** i de complex catalític **5aaa**, que es cromatografia en columna a través de gel de sílice SDS usant una mescla 9/1 d'hexà i acetat d'etil. S'obté el producte **24** (0.058 g, 79% rdt) i es recupera el catalitzador inalterat (0.011 g, 85 % recuperació). **Mm calculada per C₁₃H₁₂O** : 184.24 g/mol. **P.f.:** 86-87 °C. **P.f.(lit):** 83-84 °C⁹⁹. **IR (neat) ν (cm⁻¹):** 3003, 2961, 1604, 1521, 1484, 1248, 1033, 833, 747, 686. **¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 3.83 (s, 3H), 7.01 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.32-7.37 (m, 1H), 7.45 (t, *J*=7.0 Hz, 2H), 7.53-7.61 (m, 4H).

5.12.2. Assaig de S1Pd com a catalitzador (0.21 mmol Pd/g).

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix catalitzador (0.0105 g sòlid, 0.0022 mmol Pd), 4-iodoanisol (0.017 g, 0.07 mmol), àcid fenilborònic (0.013 g, 0.11 mmol) i carbonat de cesi (0.094 g, 0.29 mmol). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles buit-nitrogen i s'hi introdueix dioxà desgasat (0.5 ml). La mescla s'escalfa a 100 °C. Al cap de 24 hores la mescla de reacció es refreda i es filtra. El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter i s'asseca (aquest sòlid es reutilitzarà com a catalitzador). El filtrat es renta 3 vegades amb aigua, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre, es filtra i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que es barreja de producte final **24** i producte de partida. Es calcula la conversió per ¹H-RMN (0.008 g, 5.06 mol **24**/mol 4-iodoanisol, 84% conversió). Hi ha hagut un 0.93% de *leaching* (274 ppm Pd en la mescla final).

5.12.3. Assaig de S1Pdbis com a catalitzador (0.07 mmol Pd/g).

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix catalitzador (0.0628 g sòlid, 0.0044 mmol Pd), 4-iodoanisol (0.035 g, 0.15 mmol), àcid fenilborònic (0.030 g, 0.24 mmol) i carbonat de cesi (0.20 g, 0.6 mmol). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles buit-nitrogen i s'hi introdueix dioxà desgasat (1 ml). La mescla s'escalfa a 100 °C. Al cap de 18 hores la mescla de reacció es refreda i es filtra. El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter i s'asseca (aquest sòlid es reutilitzarà com a catalitzador). El filtrat es renta 3 vegades amb aigua, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre, es filtra i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que es barreja de producte final **24** i producte de partida 4-iodoanisol. Es calcula la conversió per ¹H-RMN (0.009 g, 6.2 mol **24**/mol 4-iodoanisol, 86% conversió). Hi ha hagut un 2.01% de *leaching* (1041 ppm Pd en la mescla final).

5.12.4. Assaig de S2Pdb com a catalitzador (0.20 mmol Pd/g).

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix catalitzador (0.0679 g sòlid, 0.013 mmol Pd), 4-iodoanisole (0.104 g, 0.44 mmol), àcid fenilborònic (0.086 g, 0.71 mmol) i carbonat de cesi (0.59 g, 1.8 mmol). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles buit-nitrogen i s'hi introdueix dioxà desgasat (2 ml). La mescla s'escalfa a 100 °C. Al cap de 8 hores la mescla de reacció es refreda i es filtra. El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter i s'asseca (aquest sòlid es reutilitzarà com a catalitzador). El filtrat es renta 3 vegades amb aigua, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre, es filtra i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que es barreja de producte final **24** i producte de partida 4-iodoanisole. Es calcula la conversió per ¹H-RMN (0.070 g, 8.01 mol **24**/mol 4-iodoanisole, 89% conversió). Hi ha hagut un 3.25% de *leaching* (663 ppm Pd en la mescla final).

5.12.5. Assaig de S2Pdbis com a catalitzador (0.22 mmol Pd/g).

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix catalitzador (0.0611 g sòlid, 0.013 mmol Pd), 4-iodoanisole (0.108 g, 0.46 mmol), àcid fenilborònic (0.088 g, 0.72 mmol) i carbonat de cesi (0.59 g, 1.8 mmol). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles buit-nitrogen i s'hi introdueix dioxà desgasat (2 ml). La mescla s'escalfa a 100 °C. Al cap de 8 hores la mescla de reacció es refreda i es filtra. El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter i s'asseca (aquest sòlid es reutilitzarà com a catalitzador). El filtrat es renta 3 vegades amb aigua, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre, es filtra i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que es barreja de producte final **24** i producte de partida 4-iodoanisole. Es calcula la conversió per ¹H-RMN (0.075 g, 65.5 mol **24**/mol 4-iodoanisole, 98% conversió). Hi ha hagut un 3.74% de *leaching* (711 ppm Pd en la mescla final).

5.12.6. Assaig de S3 com a catalitzador (0.15 mmol Pd/g).

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix catalitzador (0.091 g sòlid, 0.013 mmol Pd), 4-iodoanisole (0.105 g, 0.45 mmol), àcid fenilborònic (0.088 g, 0.72 mmol) i carbonat de cesi (0.58 g, 1.8 mmol). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles buit-nitrogen i s'hi introdueix dioxà desgasat (3 ml). La mescla s'escalfa a 100 °C. Al cap de 5 hores la mescla de reacció es refreda i es filtra. El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter i s'asseca (aquest sòlid es reutilitzarà com a catalitzador). El filtrat es renta 3 vegades amb aigua, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre, es filtra i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que es barreja de producte final **24** i producte de partida 4-iodoanisole. Es calcula

la conversió per $^1\text{H-RMN}$ (0.062 g, 19.8 mol **24**/mol 4-iodoanisol, 95% conversió). Hi ha hagut un 7.9% de *leaching* (1800 ppm de Pd en la mescla final).

5.12.7. Assaig de S4Pd com a catalitzador (0.04 mmol Pd/g).

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix catalitzador (0.166 g sòlid, 0.0067 mmol Pd), 4-iodoanisol (0.061 g, 0.26 mmol), àcid fenilborònic (0.048 g, 0.39 mmol) i carbonat de cesi (0.29 g, 0.9 mmol). Es desgasca l'Schlenk amb varis cicles buit-nitrogen i s'hi introdueix dioxà desgasat (2 ml). La mescla s'escalfa a 100 °C. Al cap de 48 hores la mescla de reacció es refreda i es filtra. El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter i s'asseca (aquest sòlid es reutilitzarà com a catalitzador). El filtrat es renta 3 vegades amb aigua, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre, es filtra i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que es barreja de producte final **24** i producte de partida 4-iodoanisol. Es calcula la conversió per $^1\text{H-RMN}$ (0.057 g, 1.26 mol **24**/mol 4-iodoanisol, 56% conversió). Hi ha hagut un 3.33% de *leaching* (418 ppm de Pd en la mescla final).

5.12.8. Assaig de S5Pd com a catalitzador (0.16 mmol Pd/g).

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix catalitzador (0.085 g sòlid, 0.013 mmol Pd), 4-iodoanisol (0.106 g, 0.45 mmol), àcid fenilborònic (0.086 g, 0.71 mmol) i carbonat de cesi (0.57 g, 1.7 mmol). Es desgasca l'Schlenk amb varis cicles buit-nitrogen i s'hi introdueix dioxà desgasat (2 ml). La mescla s'escalfa a 100 °C. Al cap de 17 hores la mescla de reacció es refreda i es filtra. El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter i s'asseca (aquest sòlid es reutilitzarà com a catalitzador). El filtrat es renta 3 vegades amb aigua, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre, es filtra i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que es barreja de producte final **24** i producte de partida 4-iodoanisol. Es calcula la conversió per $^1\text{H-RMN}$ (0.066 g, 0.22 mol **24**/mol 4-iodoanisol, 18 % conversió). Hi ha hagut un 45.2% de *leaching* (9629 ppm de Pd en la mescla final).

5.12.9. Assaig de S6 com a catalitzador (0.15 mmol Pd/g).

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix catalitzador (0.088 g sòlid, 0.013 mmol Pd), 4-iodoanisol (0.101 g, 0.43 mmol), àcid fenilborònic (0.085 g, 0.69 mmol) i carbonat de cesi (0.59 g, 1.8 mmol). Es desgasca l'Schlenk amb varis cicles buit-nitrogen i s'hi introdueix dioxà desgasat (2.2 ml). La mescla s'escalfa a 100 °C. Al cap de 24 hores la mescla de reacció es refreda i es filtra. El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter i s'asseca (aquest sòlid es reutilitzarà com a catalitzador). El filtrat es renta 3 vegades amb aigua, la fase

orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre, es filtra i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que es barreja de producte final **24** i producte de partida 4-iodoanisole. Es calcula la conversió per ¹H-RMN (0.061 g, 0.14 mol **24**/mol 4-iodoanisole, 12% de conversió). Hi ha hagut un 14.5% de *leaching* (3271 ppm de Pd en la mescla final).

5.12.10. Assaig de S7Pd com a catalitzador (0.06 mmol Pd/g).

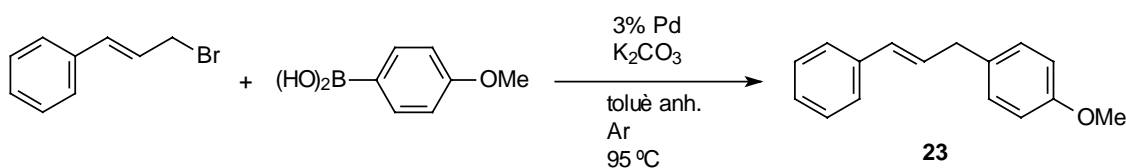
En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix catalitzador (0.096 g sòlid, 0.006 mmol Pd), 4-iodoanisole (0.053 g, 0.22 mmol), àcid fenilborònic (0.045 g, 0.37 mmol) i carbonat de cesi (0.30 g, 0.9 mmol). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles buit-nitrogen i s'hi introdueix dioxà desgasat (2 ml). La mescla s'escalfa a 100 °C. Al cap de 3 dies la mescla de reacció es refreda i es filtra. El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter i s'asseca (aquest sòlid es reutilitzarà com a catalitzador). El filtrat es renta 3 vegades amb aigua, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre, es filtra i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que es barreja de producte final **24** i producte de partida 4-iodoanisole. Es calcula la conversió per ¹H-RMN (0.051 g, 4.17 mol **24**/mol 4-iodoanisole, 81% conversió). Hi ha hagut un 0.69% de *leaching* (84 ppm de Pd en la mescla final).

5.12.11. Assaig de S8Pd com a catalitzador (0.04 mmol Pd/g).

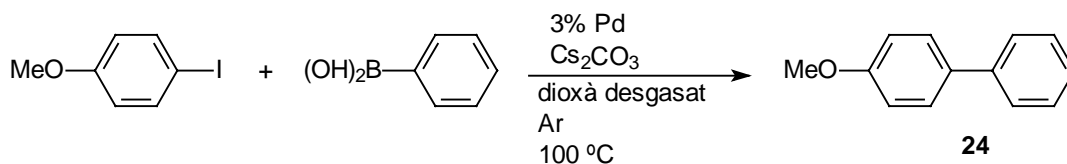
En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix catalitzador (0.164 g sòlid, 0.0065 mmol Pd), 4-iodoanisole (0.054 g, 0.23 mmol), àcid fenilborònic (0.043 g, 0.35 mmol) i carbonat de cesi (0.30 g, 0.9 mmol). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles buit-nitrogen i s'hi introdueix dioxà desgasat (2 ml). La mescla s'escalfa a 100 °C. Al cap de 48 hores la mescla de reacció es refreda i es filtra. El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter i s'asseca (aquest sòlid es reutilitzarà com a catalitzador). El filtrat es renta 3 vegades amb aigua, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre, es filtra i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que es barreja de producte final **24** i producte de partida 4-iodoanisole. Es calcula la conversió per ¹H-RMN (0.029 g, 3.5 mol **24**/mol 4-iodoanisole, 78% conversió). Hi ha hagut un 0.22% de *leaching* (53 ppm de Pd en la mescla final).

5.13. Preparació dels catalitzadors mesoporosos i que no contenen macrocicle, B1 i B2, i assajos en acoblaments de Suzuki.
5.13.1. Preparació del catalitzador mesoporós B1.

Una mescla de SBA-15 (0.202 g) i Pd(dba)₂ (0.038 g, 0.065 mmol) en dioxà (2 ml) es refluxa durant 6 hores. Quan la mescla de reacció està freda es filtra, i es renta el sòlid amb THF i èter dietílic abundantment. El sòlid s'asseca al buit i s'obté **B1** (0.195 g). IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3450, 1634, 1085, 965, 800, 464. Anàlisi de Pd per ICP: 2.49% (0.23 mmol Pd/g) .

5.13.2. Assaig de B1 com a catalitzador.
5.13.2.1. Acoblament de Suzuki Csp³-Csp².


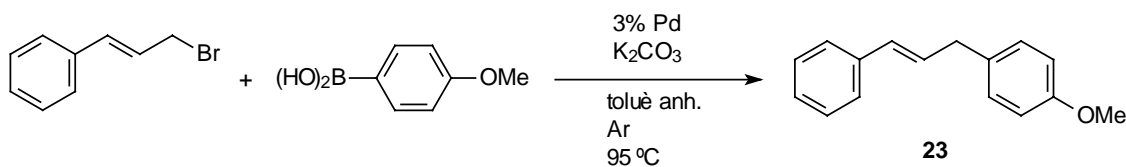
En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix: àcid 4-metoxifenilborònic (0.0575 g, 0.38 mmol), bromur de cinnamil (0.094 g, 0.47 mmol), K₂CO₃ (0.52 g, 3.8 mmol) i catalitzador **B1** (0.054 g, 0.012 mmol Pd). Es desgasa l'Schlenk amb varis cicles de buit-nitrogen i s'hi introdueix toluè anhidre (12 ml). La mescla s'escalfa a 95 °C i la reacció es segueix per cromatografia de gasos. Al cap de 30 minuts es refreda la mescla a temperatura ambient, es filtra i el filtrat es renta amb aigua tres vegades, decantant la fase aquosa, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. Així s'obté el producte **23** mesclat amb bromur de cinnamil no reaccionat i es calcula el rendiment per ¹H-RMN (0.099 g, 3.94 mol **23**/mol bromur cinnamil, 95% rdt). Hi ha hagut 5.9% de *leaching* (802 ppm Pd en la mescla final). El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitzarà com a catalitzador en els següents cicles.

5.13.2.2. Acoblament de Suzuki Csp^2 - Csp^2 .

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix catalitzador **B1** (0.052 g sòlid, 0.012 mmol Pd), 4-iodoanisole (0.105 g, 0.45 mmol), àcid fenilborònic (0.089 g, 0.73 mmol) i carbonat de cesi (0.67 g, 2.1 mmol). Es desgasca l'Schlenk amb varis cicles buit-nitrogen i s'hi introdueix dioxà desgasat (2 ml). La mescla s'escalfa a 100 °C. Al cap de 3 dies la mescla de reacció es refreda i es filtra. El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter i s'asseca (aquest sòlid es reutilitzarà com a catalitzador). El filtrat es renta 3 vegades amb aigua, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre, es filtra i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que es barreja de producte final **24** i producte de partida 4-iodoanisole. Es calcula la conversió per ¹H-RMN (0.066 g, 20.4 mol **24**/mol 4-iodoanisole, 95% conversió). Hi ha hagut un 0.06% de *leaching* (11.1 ppm Pd en la mescla final).

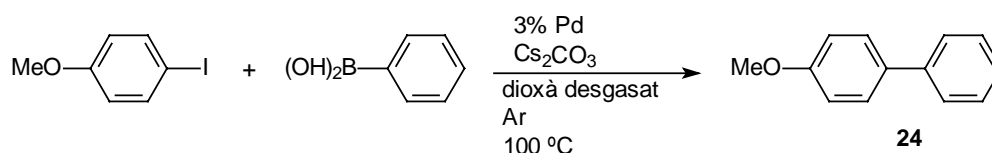
5.13.3. Preparació del catalitzador mesoporós B2.

Una mescla de [SBA-15]_{SiMe₃} (0.250 g) i Pd(dba)₂ (0.046 g, 0.080 mmol) en dioxà (3 ml) es refluxa durant 6 hores. Quan la mescla de reacció està freda es filtra, i es renta el sòlid amb THF i èter abundantment. El sòlid s'asseca al buit i s'obté **B2** (0.247 g). IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3472 (absorbància residual), 2964, 1637, 1257, 1086, 965, 847. Anàlisi de Pd per ICP: 2.31% (0.22 mmol Pd/g).

5.13.4. Assaig de B2 com a catalitzador.5.13.4.1. Acoblament de Suzuki Csp^3 - Csp^2 .

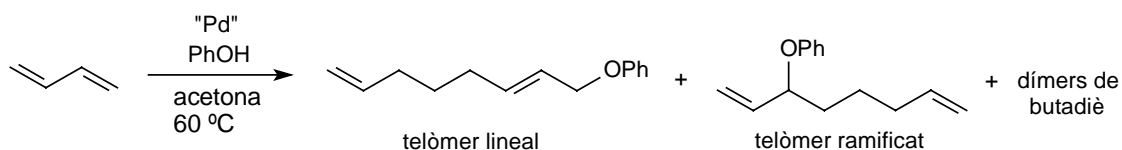
En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix: àcid 4-metoxifenilborònic (0.059 g, 0.39 mmol), bromur de cinamil (0.100 g, 0.50 mmol), K_2CO_3 (0.47 g, 3.6 mmol) i catalitzador **B2** (0.048 g, 0.010 mmol Pd). Es desgasca l'Schlenk amb varis cicles de buit-nitrogen i s'hi introdueix toluè anhidre (12 ml). La mescla s'escalfa a 95 °C i la reacció es segueix per cromatografia de gasos. Al cap de 1.5 hores es refreda la mescla a temperatura ambient, es filtra i el filtrat es renta amb aigua tres vegades, decantant la fase aquosa, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. Així s'obté el producte **23** mesclat amb bromur de cinnamil no reaccionat i es calcula el rendiment per 1H -RMN (0.104 g, 3.24 mol **23**/mol bromur cinamil, 94% rdt). Hi ha hagut un 4.8% de *leaching* (512 ppm Pd en la mescla final). El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic, s'asseca al buit i es reutilitza com a catalitzador en els següents cicles.

5.13.4.2. Acoblament de Suzuki Csp^2 - Csp^2 .



En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix catalitzador **B2** (0.047 g sòlid, 0.010 mmol Pd), 4-iodoanisol (0.107 g, 0.45 mmol), àcid fenilborònic (0.087 g, 0.71 mmol) i carbonat de cesi (0.60 g, 1.8 mmol). Es desgasca l'Schlenk amb varis cicles buit-nitrogen i s'hi introdueix dioxà desgasat (2 ml). La mescla s'escalfa a 100 °C. Al cap de 24 hores la mescla de reacció es refreda i es filtra. El sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter i s'asseca (aquest sòlid es reutilitzarà com a catalitzador). El filtrat es renta 3 vegades amb aigua, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre, es filtra i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. S'obté un sòlid que es barreja de producte final **24** i producte de partida 4-iodoanisol. Es calcula la conversió per 1H -RMN (0.070 g, 6.09 mol **24**/mol 4-iodoanisol, 86% conversió). Hi ha hagut un 0.17% de *leaching* (26 ppm Pd en la mescla final).

5.14. Telomeritzacions d'1,3-butadiè en presència de fenol com a nucleòfil.



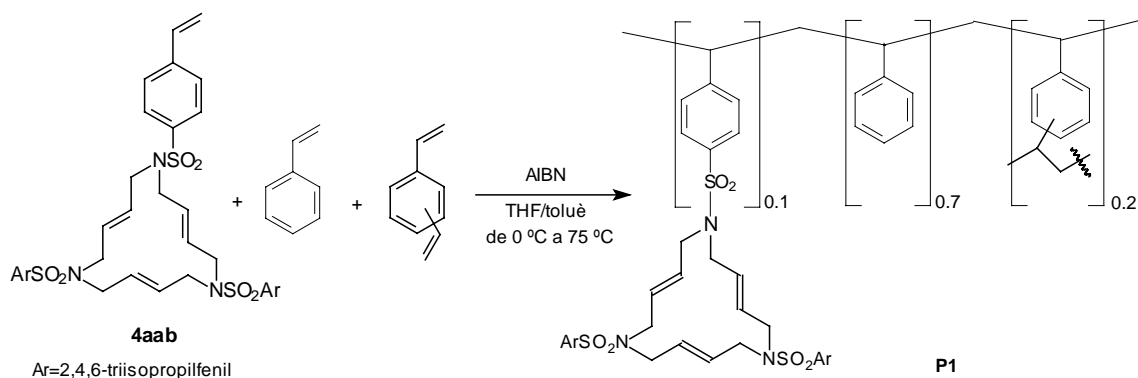
Tots aquests experiments es van fer de la mateixa manera i, per això, aquí només es descriurà un experiment utilitzant el catalitzador **S8Pd**, trifenilfosfina com a lligand i en presència de trietilamina.

En un Schlenk es desgasa una dissolució de fenol (0.0045 g, 0.048 mmol), *n*-nonà (0.0947 g, 0.74 mmol) i trietilamina (0.231 g, 2.28 mmol) en 1 ml d'acetona amb un fluxe d'argó durant 15 minuts. En un reactor autoclau s'introdueix el catalitzador **S8Pd** (0.0208 g, $8.3 \cdot 10^{-4}$ mmol Pd), trifenilfosfina (0.0019 g, 0.007 mmol) i un agitador magnètic. El reactor es desgasa amb varis cicles de buit/argó. La dissolució de fenol en acetona s'introdueix en l'autoclau sota atmosfera inert amb una cànula. A continuació el reactor es refreda a -20 °C i s'hi addiciona butadiè prèviament líquat (1.0 ml, 0.63 g, 11.6 mmol) sota atmosfera inert amb una cànula. Un cop tots els reactius ja estan dins el reactor autoclau, aquest s'escalfa a 60 °C i es deixa evolucionar la reacció 3 hores a aquesta temperatura. Quan el reactor ja està fred s'elimina el butadiè sobrant obrint l'orifici de sortida de gasos fins que el manòmetre indica pressió atmosfèrica. L'autoclau s'obre i es pren una mostra per injectar al cromatògraf de gasos. La mescla es transfereix a un Schlenk i es deixa en agitació durant la nit. A continuació es filtra i el sòlid es renta successivament amb aigua, etanol i èter dietílic i s'asseca al buit, així es recupera 0.0146 g de catalitzador **S8Pd**.

Les condicions d'injecció al cromatògraf de gasos són les següents: partint de 50 °C durant 2 minuts, s'arriba a 250 °C amb una rampa de 10 °C/min i es deixa a la temperatura final durant 10 minuts. En aquestes condicions els temps de retenció dels diferents productes són: dímers de butadiè: 3.5-5.5. min; *n*-nonà: 6.1 min; fenol: 7.1 min; 3-fenoxi-1-butè: 9.0 min; 1-fenoxi-2-butè: 10.7; telòmer ramificat: 13.9 min; telòmers lineals (*Z* i *E*): 15.4 min. Amb l'ajuda del patró intern es poden calcular la conversió i la quantitat de cada producte a partir de les àrees obtingudes per CG. En aquest cas els resultats van ser: 100.0% de conversió; 77.8% de dímers del butadiè; 7.2% de telòmer ramificat; i 15.0% de telòmers lineals.

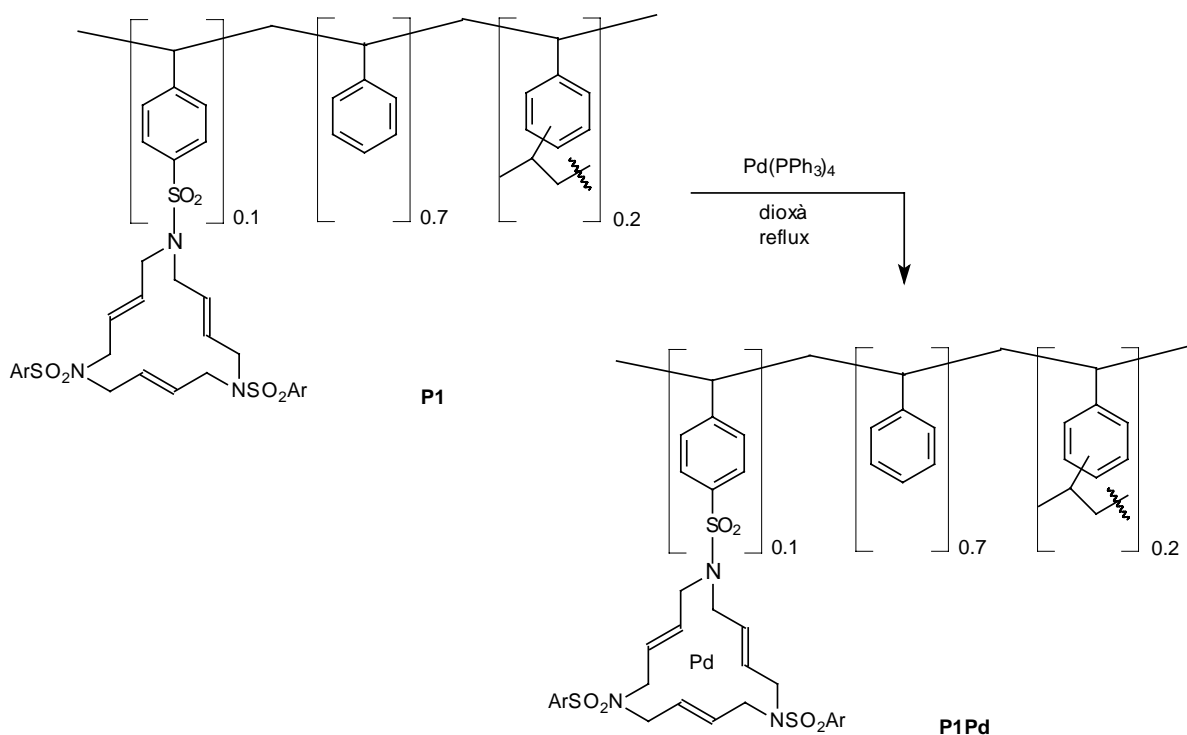
5.15. Preparació d'un complex macrocíclic ancorat a una matriu orgànica de poliestirè entrecreuat i ús com a catalitzador.

5.15.1. Síntesi de poliestirè entrecreuat contenint macrocicles tipus 4, P1.

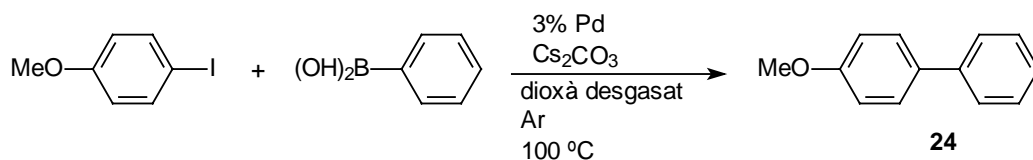


En un baló de tres boques proveït d'agitació mecànica, atmosfera inert de nitrogen i embut d'addició de pressió compensada s'introdueix alcohol polivinílic (0.03 g) en aigua (7 ml). Es refreda a 0 °C i s'agita vigorosament durant uns minuts. Seguidament s'hi addiciona una dissolució de macrocicle **4aab** (0.50 g, 0.55 mmol), estirè (0.44 ml, 0.40 g, 3.9 mmol), divinilbenzè (0.16 ml, 0.14 g, 1.1 mmol), AIBN (0.018 g, 0.11 mmol) en una mescla de toluè i THF (2 ml i 2 ml). Durant 1 hora s'agita fortament a 0 °C. Seguidament s'escalfa en un bany a 75 °C i s'agita durant 24 hores. A continuació es filtra el polímer i es renta successivament amb aigua, metanol, metanol/THF i èter dietílic i s'asseca al buit. S'obté el polímer **P1** (0.87 g). P.f.: >200 °C (descomposició). IR (neat) ν (cm⁻¹): 2924, 1599, 1451, 1362, 1316, 1259, 1155, 1104, 980, 899, 799, 757, 700, 555. AE trobat: 76.17%C, 7.63% H, 3.94% N, 4.46%S (0.70 mmol macrocicle/g, fent un promig dels valors calculats a partir del percentatge de N i de S).

5.15.2. Obtenció del catalitzador P1Pd.



Una mescla de poliestirè entrecruat **P1** (0.45 g, 0.3 mmol macrocicle), i Pd(dba)₂ (0.19 g, 0.3 mmol) en dioxà (10 ml) es refluxa durant dues hores. Es refreda la mescla i es filtra. El sòlid es renta amb abundant THF i èter dietílic i s'asseca al buit. S'obté el catalitzador **P1Pd** (0.45 g). P.f.: >360 °C (descomposició). IR (neat) ν (cm⁻¹): 2958, 2924, 1599, 1450, 1360, 1317, 1154, 1097, 902, 761, 699, 580. AE trobat: 72.97% C, 7.42% H, 1.94% N, 4.10% S. Anàlisi de Pd per ICP: 5.69 % (0.53 mmol Pd/g).

5.15.3. Assaig del catalitzador P1Pd en reaccions d'acoblament de Suzuki Csp²-Csp².

En un Schlenk proveït d'agitació magnètica s'hi introdueix catalitzador **P1Pd** (0.025 g sòlid, 0.013 mmol Pd), 4-iodoanisole (0.108 g, 0.46 mmol), àcid fenilborònic (0.090 g, 0.74 mmol) i carbonat de cesi (0.60 g, 1.8 mmol). Es desgasca l'Schlenk amb varis cicles buit-nitrogen i s'hi introdueix dioxà desgasat (2 ml). La mescla s'escalfa a 100 °C. Al cap de 8 hores la mescla de

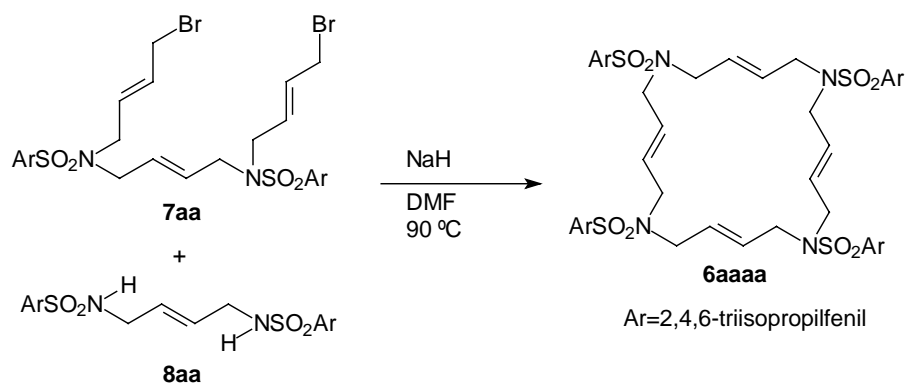
Les condicions d'injecció al cromatògraf de gasos són les següents: partint de 50 °C durant 2 minuts, s'arriba a 250 °C amb una rampa de 5 °C/min i es deixa a la temperatura final durant 5 minuts. En aquestes condicions els temps de retenció dels diferents productes són: *n*-nonà: 7.31 min; dímers de butadiè: 5-5.5. min; telòmer ramificat: 8.12 min; telòmer lineal *Z*: 10.52 min; telòmer lineal *E*: 10.96 min. Amb l'ajuda del patró intern es poden calcular la conversió i la quantitat de cada producte a partir de les àrees obtingudes per CG. En aquest cas els resultats van ser: 67.5% de conversió; 1.3% de dímers del butadiè; 12.0% de telòmers ramificats; i 86.7% de telòmers lineals.

5.15.4.2. Telomerització de butadiè amb metanol, emprant **P1Pd** com a catalitzador i un carbè heterocíclic com a lligand (primer cicle de l'apartat 3.9.3.5.).

En un Schlenk es desgasa una mescla de polímer **P1Pd** (0.047 g, 0.025 mmol), metanol (8 ml, 6.3 g, 197.6 mmol) i *n*-nonà (0.136 g, 1.1 mmol) amb un fluxe d'argó durant 15 minuts. En un altre Schlenk es desgasa una mescla de clorur d'*N,N*'-dimesitilimidazole (0.026 g, 0.076 mmol) i NaOH (0.015 g, 0.38 mmol) amb tres cicles de buit/argó. A continuació s'afegeix la primera dissolució de metanol en aquest Schlenk sota atmosfera inert amb una cànula. Tota aquesta mescla es canula sota atmosfera inert en un reactor autoclau desgasat i proveït d'un agitador magnètic. L'autoclau es refreda a -20 °C i s'hi introdueix butadiè prèviament líquid sota atmosfera inert amb una cànula (8.6 ml, 5.4 g, 99.9 mmol). El reactor s'escalfa a 60 °C i es deixa evolucionar la reacció durant una nit. Aleshores es refreda el reactor i s'elimina el butadiè sobrant obrint la clau de sortida de gasos. Quan ja no queda butadiè a l'interior de l'autoclau, aquest s'obre i es pren una mostra per injectar a CG. Per eliminar el carbè i el NaOH s'afegeix una solució de HCl en metanol acabada de preparar (2.4 ml, 32.3 mmol de clorur d'acetil i 21 ml de metanol). La mescla s'agita durant mitja hora i es filtra amb cànula. El sòlid es renta amb metanol i s'asseca al buit en el mateix autoclau i s'utilitzarà directament en la següent reacció de catàlisi. La dissolució es guarda en atmosfera d'argó.

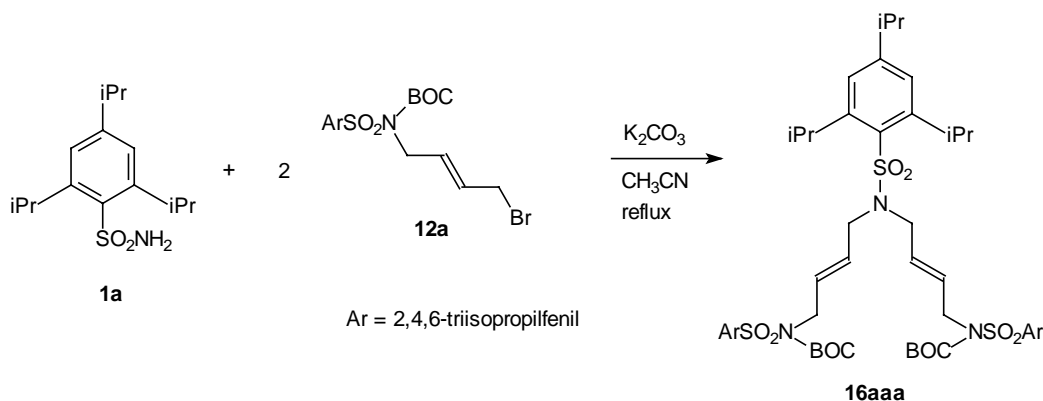
Es determina la conversió de la reacció i la quantitat de productes obtinguts a partir de les dades obtingudes en CG: 16.4% de conversió; 1.0% de dímers de butadiè; 4.0% de telòmers ramificats; i 95.0% de telòmers lineals.

5.16. Síntesi d'un macrocicle de 20 baules: (*E,E,E,E*)-1,6,11,16-tetraquis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,6,11,16-tetraazacicloeicosa-3,8,13,16-tetraè, **6aaaa**.



En un baló de 100 ml de capacitat, dotat d'agitació magnètica i refrigerant de reflux, s'addicionen (*E*)-*N,N'*-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-2-buten-1,4-diamina (0.42 g, 0.68 mmol), hidrur sòdic (60% dispersió en oli mineral) (0.085 g dispersió, 0.051 g NaH, 2.1 mmol) i DMF (34 ml). La dissolució s'escalfa a 90 °C durant 30 min, s'hi afegeix l'(*E,E,E,E*)-*N,N'*-bis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonyl]-1,14-dibromo-5,10-diazatetradeca-2,7,12-triè (0.60 g, 0.68 mmol) i es deixa a 90 °C durant 24 h. Es refreda la dissolució, s'afegeix aigua i es filtra el sòlid que s'ha format al refredar. El sòlid format s'extreu entre acetat d'etil i aigua, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. El sòlid obtingut es digereix successivament amb èter i amb pentà, obtenint així l'anell de 20 membres **6aaaa** (0.45 g, 50% rdt). **Mm calculada per C₇₆H₁₁₆N₄S₄O₈**: 1341.26 g/mol. **P.f.**: 250-252 °C (descomposició). **IR (KBr) ν (cm⁻¹)**: 2960, 2929, 2869, 1601, 1460, 1364, 1313, 1257, 1151, 1040, 886, 724, 658, 563. **¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 1.22 (abs complexa, 72H), 2.87 (sept, *J*=7.0 Hz, 4H), 3.74 (s ample, 16H), 4.05 (sept, *J*=6.5 Hz, 8H), 5.71 (s ample, 8H), 7.12 (s, 8H). **¹³C-RMN (62.9 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 23.5, 24.8, 29.2, 34.2, 47.5, 123.9, 130.1, 131.0, 151.5, 153.2. **MALDI-TOF (m/z)**: 1363.8 ([M+Na⁺]). **AE calculat**: 68.02% C, 8.71% H, 4.17%N, 9.56% S. **AE trobat**: 65.78% C, 8.70% H, 3.87% N, 8.82% S.

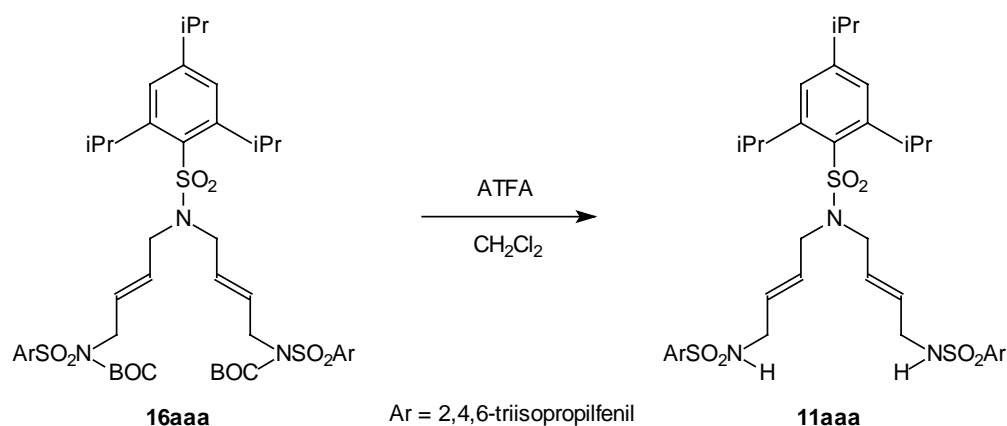
5.17. Síntesi de macrocicles de 25 baules.

5.17.1. Síntesi de (*E,E,E,E*)-1,6,11,16,21-pentaquis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11,16,21-pentaazaciclopentacosa-3,8,13,18,23-pentaè, 22aaaa.5.17.1.1. Síntesi d'(*E,E*)-1,11-bis(*t*-butoxicarbonil)-1,6,11-tris[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, 16aaa.

Una mescla de sulfonamida **1a** (0.92 g, 3.24 mmol), **12a** (3.33 g, 6.45 mmol), carbonat potàssic (2.62 g, 19.01 mmol) i acetonitril (25 ml) es refluxa durant 24 hores. Un cop la mescla està freda es filtren les sals i es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. Es recristal·litza el sòlid obtingut en metanol. S'obté el producte **16aaa** (3.16 g, 85% rdt). Mm calculada per $C_{63}H_{99}N_3O_{10}S_3$: 1154.67 g/mol. P.f.: 127-129 °C. IR (KBr) ν (cm^{-1}): 2958, 2870, 1732, 1601, 1460, 1425, 1368, 1339, 1259, 1149, 883, 704, 555. 1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.21 (abs complexa, 72H), 2.88 (sept, $J=6.9$ Hz, 3H), 3.80 (d, $J=5.3$ Hz, 4H), 3.86 (sept, $J=6.9$ Hz, 4H), 4.14 (sept, $J=6.9$ Hz, 2H), 4.37 (d, $J=4.7$ Hz, 4H), 5.77 (abs complexa, 4H), 7.10 (s, 4H), 7.14 (s, 2H). ^{13}C -RMN (62.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 23.9, 23.9, 24.8, 25.2, 28.1, 29.6, 34.5, 34.6, 46.7, 46.8, 83.9, 123.7, 124.2, 128.4, 130.7, 131.6, 134.6, 150.5, 151.2, 151.9, 153.3, 153.4. AE calculat: 65.53 %C, 8.64 %H, 3.64 %N, 8.33 %S. AE trobat: 65.37 %C, 8.81 %H, 3.62 %N, 8.01 %S.

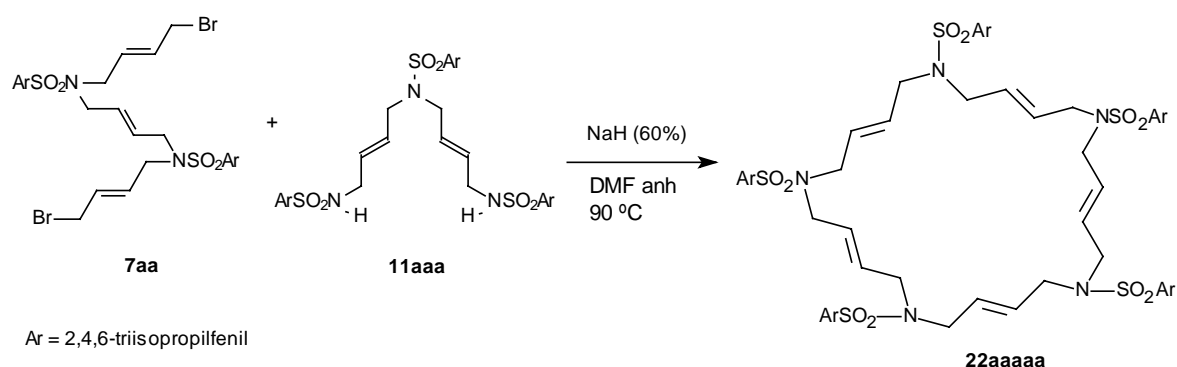
Aquesta síntesi ha estat realitzada per Ignasi Maurel sota la meua supervisió.

5.17.1.2. Síntesi d'(*E,E*)-1,6,11-tris[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, **11aaa**.

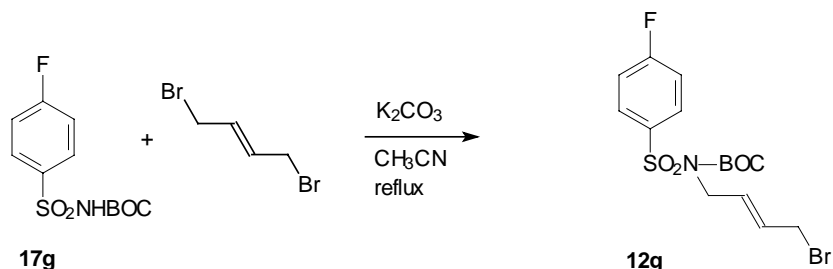


Una dissolució de **16aaa** (1.00 g, 0.9 mmol) en 14 ml d'una mescla d'ATFA i CH₂Cl₂ 1/1 es deixa en agitació a temperatura ambient durant una nit. A continuació s'afegeix una mica més de CH₂Cl₂ i es fan rentats amb una dissolució aquosa saturada de carbonat sòdic fins pH lleugerament bàsic. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i el dissolvent es destil·la a pressió reduïda. S'obté l'intermedi **11aaa** (0.78 g, 91% rdt). **Mm calculada per C₅₃H₈₃N₃S₃O₆** : 954.43 g/mol. **P.f.**: 145-147 °C (èter dietílic). **IR (KBr) ν (cm⁻¹)**: 3294, 2358, 1600, 1461, 1424, 1363, 1149, 909, 732, 660. **¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 1.22 (abs complexa, 54H), 2.87 (sept, *J*=6.8 Hz, 3H), 3.51 (t aparent, *J*=5.3 Hz, 4H), 3.80 (d, *J*=7.0 Hz, 4H), 4.10 (abs complexa, 6H), 4.55 (t, *J*= 6.2 Hz, 2H), 5.58 (abs complexa, 4H), 7.12 (s, 2H), 7.14 (s, 4H). **¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 23.9, 25.2, 29.6, 29.9, 34.5, 44.6, 46.9, 124.2, 128.2, 131.2, 131.3, 132.5, 150.7, 151.8, 153.2, 153.6. **AE calculat**: 66.70 %C, 8.76 %H, 4.40 %N, 10.08 %S. **AE trobat**: 66.13 %C, 8.73 %H, 4.41 %N, 9.56 %S.

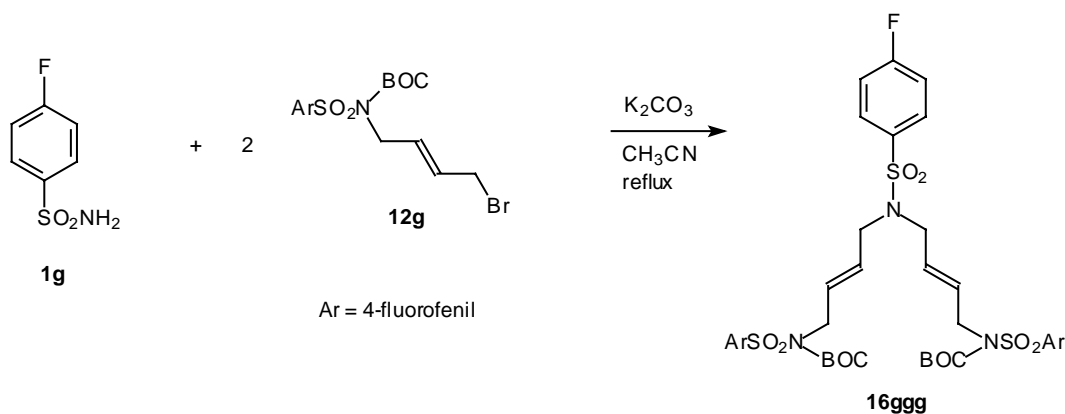
5.17.1.3. Síntesi d' (E,E,E,E)-1,6,11,16,21-pentaquis[(2,4,6-triisopropilfenil)sulfonil]-1,6,11,16,21-pentaazaciclopentacosa-3,8,13,18,23-pentaè, **22aaaaa**.



Una mescla de **11aaa** (0.199 g, 0.21 mmol), NaH (60% dispersió en oli mineral) (0.046 g dispersió, 0.028 g NaH, 1.15 mmol) en DMF anhidre (10 ml) s'escalfa a 70 °C durant mitja hora sota agitació magnètica. Seguidament s'hi afegeix l'intermedi **7aa** (0.187 g, 0.21 mmol) i s'escalfa tota la mescla a 90 °C sota agitació magnètica durant 24 hores. Quan la mescla de reacció està freda s'afegeix aigua lentament (20 ml) i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. El cru es dissol en cloroform i es renta amb aigua tres vegades. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. El cru es cromatografia a través de gel de sílice SDS emprant una mescla hexà i acetat d'etil 8/2. S'obté el macrocicle desitjat **22aaaaa** (0.169 g, 48% rdt). Mm calculada per $C_{95}H_{145}N_5O_{10} S_5$: 1677.52 g/mol. P.f.: > 360 °C. IR (neat) ν (cm^{-1}): 2958, 1600, 1461, 1363, 1310, 1148, 1039, 901, 884, 714. 1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.20 (abs complexa, 90H), 2.87 (sept, $J=7.1$ Hz, 5H), 3.74 (s ample, 20H), 4.05 (sept, $J=7.1$ Hz, 10H), 5.67 (s ample, 10H), 7.11 (s, 10H). ^{13}C -RMN (62.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 23.3, 24.6, 28.9, 33.9, 46.8, 123.6, 129.4, 130.8, 151.1, 152.9. MALDI-TOF (m/z): 1699.0 ($[M+Na]^+$), 1715.0 ($[M+K]^+$). MALDI-MS d'alta resolució (m/z): massa exacta calculada per $C_{95}H_{145}N_5O_{10} S_5 + Na$: 1698.948720 g/mol; massa exacta trobada: 1698.952659 g/mol.

5.17.2. Síntesi de (*E,E,E,E*)-1,6,11,16,21-pentaquis[(4-fluorofenil)sulfonyl]-1,6,11,16,21-pentaazaciclopentacosa-3,8,13,18,23-pentaè, **22ggggg**.5.17.2.1. Síntesi d' *N*-[(*E*)-4-bromo-2-butenil]-*N*-(*tert*-butoxicarbonil)-4-fluorobenzensulfonamida, **12g**.

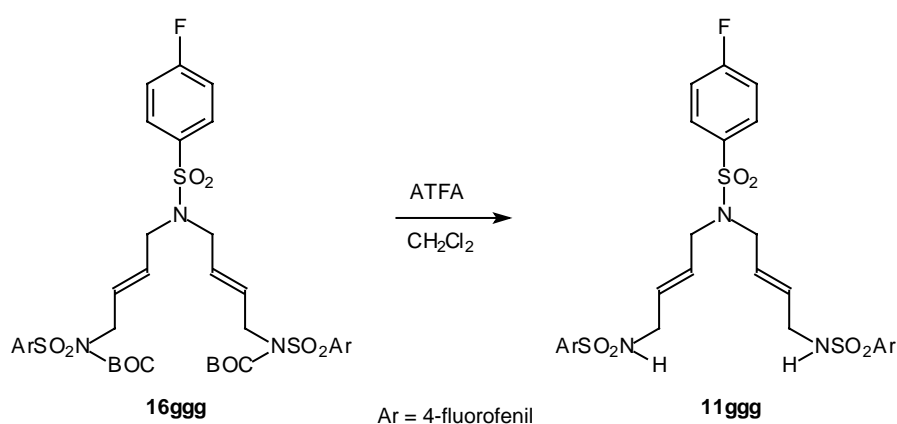
Una mescla d'*N*-(*tert*-butoxicarbonil)-4-fluorobenzensulfonamida (6.73 g, 24.5 mmol), (*E*)-1,4-dibromo-2-butè (25.57 g, 119.5 mmol), carbonat potàssic (7.01 g, 50.7 mmol) i acetonitril (170 ml) es refluxa durant 20 hores. Es deixa refredar a temperatura ambient i es filtra la mescla de reacció. Es destil·la el dissolvent a pressió reduïda. El cru de reacció es sublima a 50 °C i a 0.3-0.5 mbar per separar el (*E*)-1,4-dibromo-2-butè que s'ha afegit en excés. El residu que no sublima es cromatografia a pressió en columna de gel de sílice emprant una mescla hexà i acetat d'etil 9/1 com eluent. S'obtenen 7.74 g d'un oli que correspon a l'intermedi **12g**¹⁰⁵ (78% rdt). **Mm** calculada per C₁₅H₁₉BrFNO₄S: 408.28 g/mol. IR (neat) ν (cm⁻¹): 2979, 1729, 1591, 1494, 1361, 1152. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.39 (s, 9H), 3.99 (d, *J*=7.2 Hz, 2H), 4.46 (d, *J*=5.6 Hz, 2H), 5.87 (dt, *J*=15.2 i 5.7 Hz, 1H), 6.02 (dt, *J*=15.2 i 7.2 Hz, 1H), 7.20 (dd, *J*=9.1 i 8.2 Hz, 2H), 7.97 (dd, *J*=9.1 i 5 Hz, 2H).

5.17.2.2. Síntesi d'(*E,E*)-1,11-bis(*t*-butoxicarbonil)-1,6,11-tris(4-fluorofenilsulfonyl)-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, **16ggg**.

¹⁰⁵ Elena Badetti, Memòria del Màster en Experimentació Química, *Universitat Autònoma de Barcelona*, 2003.

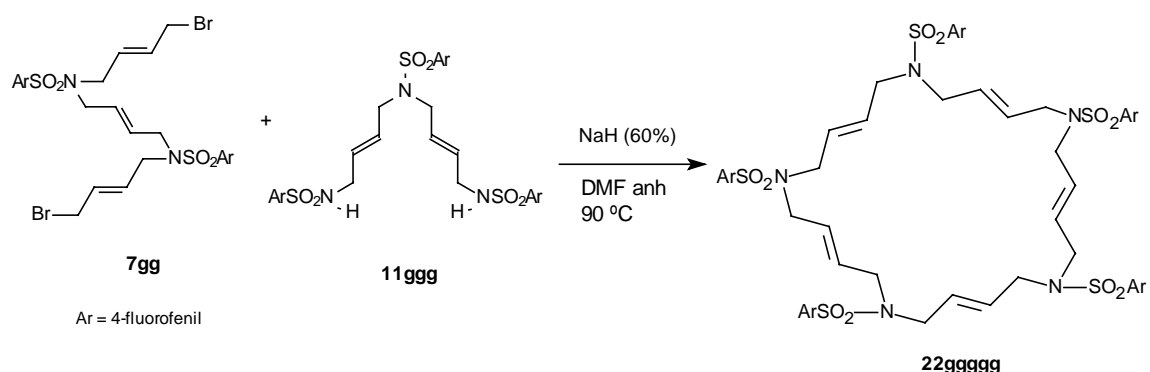
Una mescla de **12g** (7.74 g, 19.0 mmol), 4-fluorobenzensulfonamida (1.87 g, 10.7 mmol), carbonat potàssic (5.54 g, 40.1 mmol) i acetonitril (67 ml) es refluxa durant 22 hores. Es deixa refredar la mescla a temperatura ambient i es filtren les sals. S'evapora el dissolvent del filtrat a pressió reduïda i s'obté un oli grogós que correspon al producte **16ggg**¹⁰⁵ (7.79 g, 99,0 % rdt). **Mm calculada per** $C_{36}H_{42}F_3N_3O_{10}S_3$: 829.91 g/mol. **IR (neat) ν (cm^{-1}):** 2981, 1726, 1591, 1494, 1353, 1151. **1H -RMN (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):** 1.36 (s, 18H), 3.67 (d, $J=6.1$ Hz, 4H), 4.40 (d, $J=5.5$ Hz, 4H), 5.60 (dt, $J=15.5$ i 5.7 Hz, 2H), 5.78 (dt, $J=15.4$ i 6.0 Hz, 2H), 7.20 (dd, $J=9.1$ i 8.3 Hz, 6H), 7.87 (dd, $J=8.8$ i 5 Hz, 2H), 7.92 (dd, $J=8.8$ i 5 Hz, 4H).

5.17.2.3. Síntesi de l'(*E,E*)-1,6,11-tris(4-fluorofenilsulfonil)-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè, **11ggg**.



Una mescla d'(*E,E*)-1,11-bis(*t*-butoxicarbonil)-1,6,11-tris(4-fluorofenilsulfonil)-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè (7.79 g, 9.4 mmol), diclorometà (20 ml) i àcid trifluoroacètic (20 ml, 28.9 g, 253.6 mmol) es deixa en agitació a temperatura ambient durant una nit. Passat aquest temps s'afegeix més diclorometà i va precipitant un sòlid blanc. El precipitat es filtra i el sòlid obtingut correspon al producte **11ggg** (5.09 g, 86% rdt). **Mm calculada per** $C_{26}H_{26}F_3N_3O_6S_3$: 629.68 g/mol. **P.f.:** 174-176 °C. **P.f.(lit):** 174-176 °C.¹⁰² **IR (neat) ν (cm^{-1}):** 3276, 1591, 1430, 1327, 1154. **1H -RMN (250 MHz, d_6 -DMSO) δ (ppm):** 3.38 (m, 4H), 3.61 (d, $J=5.9$ Hz, 4H), 5.33 (dt, $J=15.5$ i 5.7 Hz, 2H), 5.45 (dt, $J=15.5$ i 5.2 Hz, 2H), 7.46 (dd, $J=12.5$ i 8.7 Hz, 6H), 7.86 (dd, $J=8.7$ i 5.2, 6H).

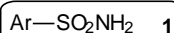
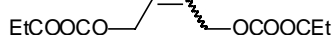
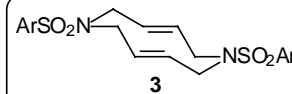
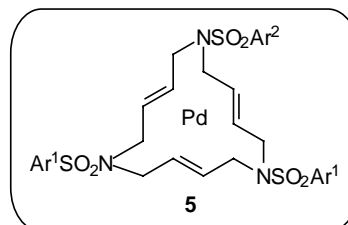
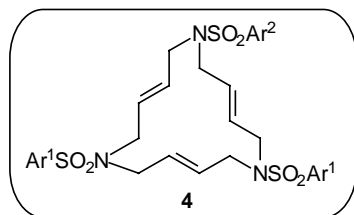
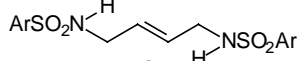
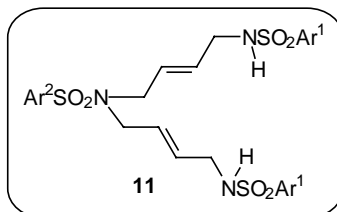
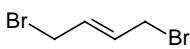
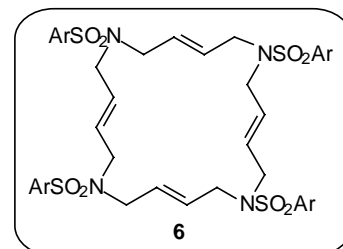
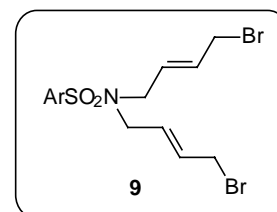
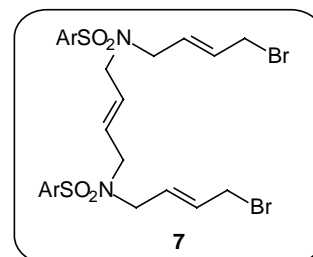
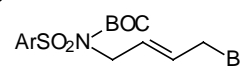
5.17.2.4. Síntesi de (E,E,E,E,E)-1,6,11,16,21-pentaquis[(4-fluorofenil)sulfonyl]-1,6,11,16,21-pentaazaciclopentacosa-3,8,13,18,23-pentaè, **22ggggg**.

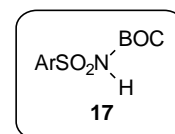
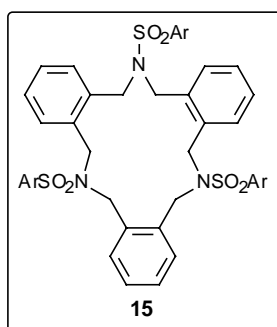
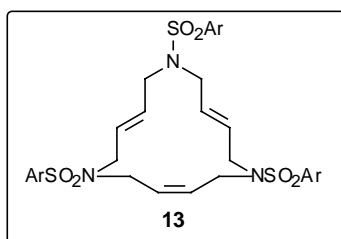


Una mescla de (E,E)-1,6,11-tris(4-fluorofenilsulfonyl)-1,6,11-triazaundeca-3,8-diè **11ggg** (0.050 g, 0.08 mmol), NaH (dispersió en oli mineral al 60 %) (0.012 g dispersió, 7.2 mg NaH, 0.29 mmol) en DMF anhidre (4 ml) s'agita durant mitja hora a 90 °C. A continuació s'afegeix (E,E,E)-N,N'-bis[4-fluorofenilsulfonyl]-1,14-dibromo-5,10-diazatetradeca-2,7,12-triè **7gg** (0.042 g, 0.06 mmol) i es deixa en agitació a 90 °C durant 20 hores. Un cop la mescla està freda s'afegeix aigua lentament (5 ml) i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. El cru es dissol en clorur de metilè i es renta amb aigua tres vegades. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. Aquest residu es cromatografia a pressió amb un gel de sílice de fase reversa usant com a eluent una mescla MeOH/CH₃CN 25/5. Així s'obté el producte **22ggggg** (0.017 g, 23% rdt). Mm calculada per C₅₀H₅₀F₅N₅O₁₀S₅: 1136.29 g/mol. P.f.: 168-171 °C. IR (neat) ν (cm⁻¹): 3105, 3071, 2919, 1591, 1492, 1335, 1152. ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.65 (m, 20H), 5.51 (m, 10H), 7.19 (dd, *J*=8.9 i 8.3 Hz, 10H), 7.79 (dd, *J*=8.9 i 5.0, 10H). ¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 49.7, 116.9 (d, *J*=21.93 Hz), 129.9, 130.3 (d, *J*=8.59 Hz), 135.7 (d, *J*=3.81 Hz), 165.5 (d, *J*=253.67 Hz). AE calculat: 52.85 %C, 4.44 %H, 6.16 %N, 14.11 %S. AE trobat: 52.27 %C, 4.61 %H, 5.97 %N, 13.70 %S. MALDI-TOF-MS (m/z): 1158.5 ([M+Na]⁺), 1174.4 ([M+K]⁺).

6. ÍNDEX DE FÓRMULAS.

6. ÍNDEX DE FÓRMULES.

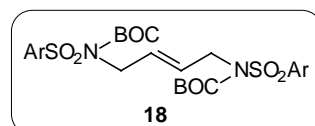
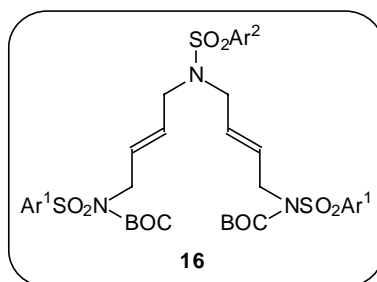
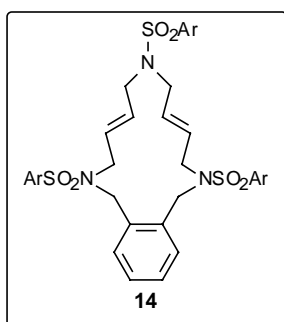
**1a** Ar=2,4,6-triisopropilfenil**1b** Ar=4-vinilfenil**1c** Ar=4-aminofenil**1d** Ar=4-(N'(3-trietoxisililpropil)ureído)fenil**1e** Ar=4-acetamidofenil**1f** Ar=4-metilfenil**1g** Ar=4-fluorofenil**2****3****5****5aaa** (Ar¹=Ar²=2,4,6-triisopropilfenil)**5aac** (Ar¹=2,4,6-triisopropilfenil Ar²=4-aminofenil)**5aai** (Ar¹=2,4,6-triisopropilfenil Ar²=4-(2-(N'(3-trietoxisililpropil)ureído)etilamino)fenil)**4****4aaa** (Ar¹=Ar²=2,4,6-triisopropilfenil)**4aab** (Ar¹=2,4,6-triisopropilfenil Ar²=4-vinilfenil)**4aac** (Ar¹=2,4,6-triisopropilfenil Ar²=4-aminofenil)**4aad** (Ar¹=2,4,6-triisopropilfenil Ar²=4-(N'(3-trietoxisililpropil)ureído)fenil)**4aae** (Ar¹=2,4,6-triisopropilfenil Ar²=4-acetamidofenil)**4aag** (Ar¹=2,4,6-triisopropilfenil Ar²=4-fluorofenil)**4aah** (Ar¹=2,4,6-triisopropilfenil Ar²=4-(2-aminoetilamino)fenil)**4aai** (Ar¹=2,4,6-triisopropilfenil Ar²=4-(2-(N'(3-trietoxisililpropil)ureído)etilamino)fenil)**4agg** (Ar¹=4-fluorofenil Ar²=2,4,6-triisopropilfenil)**4ahh** (Ar¹=4-(2-aminoetilamino)fenil Ar²=2,4,6-triisopropilfenil)**4aai** (Ar¹=4-(2-(N'(3-trietoxisililpropil)ureído)etilamino)fenil Ar²=2,4,6-triisopropilfenil)**4ffc** (Ar¹=4-metilfenil Ar²=4-aminofenil)**4ffa** (Ar¹=4-metilfenil Ar²=2,4,6-triisopropilfenil)**4ffd** (Ar¹=4-metilfenil Ar²=4-(N'(3-trietoxisililpropil)ureído)fenil)**8****8aa** (Ar=2,4,6-triisopropilfenil)**8ff** (Ar=4-metilfenil)**8gg** (Ar=4-fluorofenil)**11****11aaa** (Ar¹=Ar²=2,4,6-triisopropilfenil)**11ggg** (Ar¹=Ar²=4-fluorofenil)**11aae** (Ar¹=2,4,6-triisopropilfenil Ar²=4-acetamidofenil)**11aac** (Ar¹=2,4,6-triisopropilfenil Ar²=4-aminofenil)**10****6****6aaaa** (Ar¹=Ar²=2,4,6-triisopropilfenil)**9****7****7aa** (Ar=2,4,6-triisopropilfenil)**7ff** (Ar=4-metilfenil)**7gg** (Ar=4-fluorofenil)**12****12a** (Ar=2,4,6-triisopropilfenil)**12g** (Ar=4-fluorofenil)



17a (Ar=2,4,6-triisopropilfenil)

17g (Ar=4-fluorofenil)

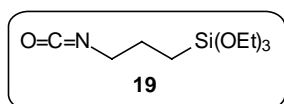
17f (Ar=4-metilfenil)



18aa (Ar=2,4,6-triisopropilfenil)

18gg (Ar=4-fluorofenil)

18ff (Ar=4-metilfenil)

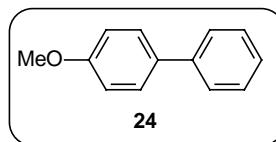
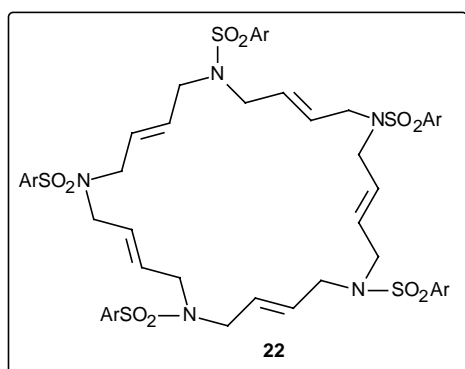
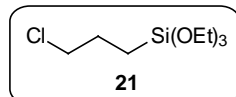
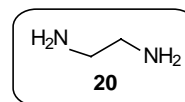


16aaa (Ar=2,4,6-triisopropilfenil)

16ggg (Ar=4-fluorofenil)

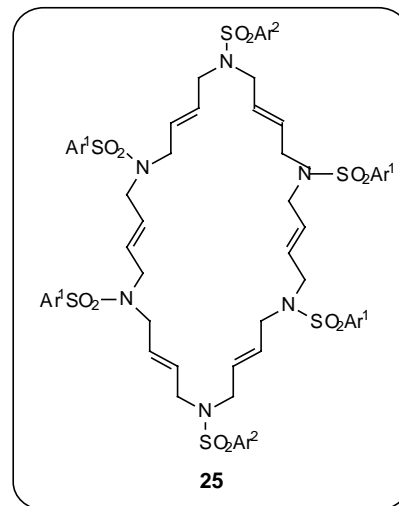
16aac (Ar¹=2,4,6-triisopropilfenil Ar²=4-aminofenil)

16aae (Ar¹=2,4,6-triisopropilfenil Ar²=4-acetamidofenil)



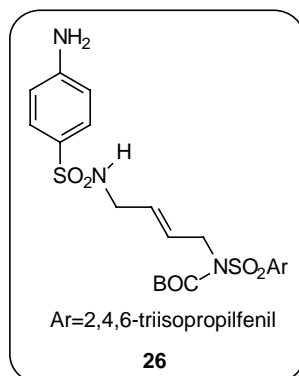
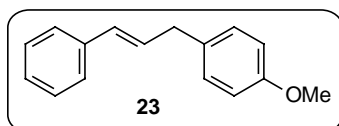
22aaaaa (Ar=2,4,6-triisopropilfenil)

22ggggg (Ar=4-fluorofenil)

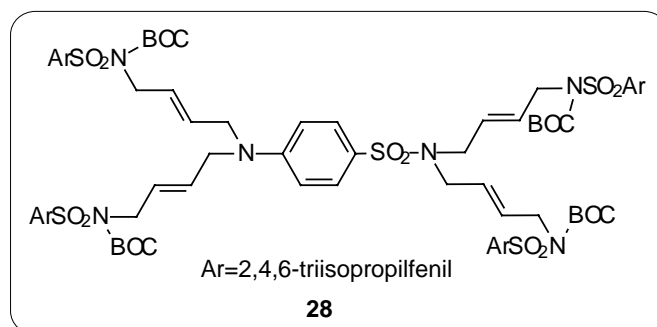
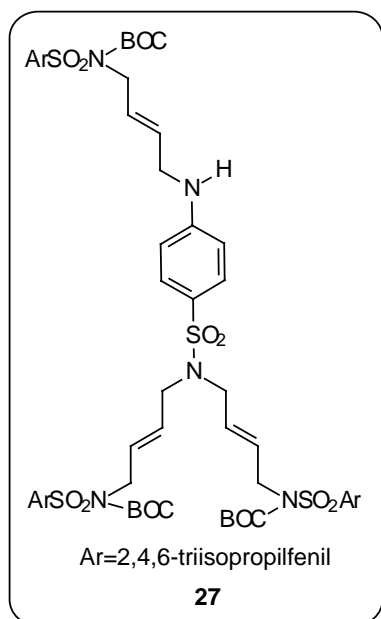


25aae (Ar¹=2,4,6-triisopropilfenil

Ar²=4-acetamidofenil)



Ar=2,4,6-triisopropilfenil



MATERIALS CATALÍTICS

S1Pd i S1Pdbis: Sol-gel sense tensioactiu de TEOS i **4aad** i posterior complexació de Pd(0)

S2Pd i S2Pdbis: Ancoratge de **4aad** a SBA-15 i posterior complexació de Pd(0)

S3: Ancoratge de **5aac** a un gel de sílice SBA-15 modificat

S4Pd: Síntesi directa amb tensioactiu amb TEOS i **4aai** i posterior complexació de Pd(0)

S5Pd: Ancoratge de **4aai** a SBA-15 i posterior complexació de Pd(0)

S6: Ancoratge de **5aai** a SBA-15

S7Pd: Ancoratge de **4aah** a un gel de sílice modificat (SBA-Cl) i posterior complexació de Pd(0)

S8Pd: Sol-gel directe sense tensioactiu amb TEOS i **4aii** i posterior complexació de Pd(0)

B1: Pd(0) dispers sobre SBA-15

B2: Pd(0) dispers sobre [SBA-15]_{SiMe3}

P1Pd: Síntesi de poliestirè entrecreuat amb **4aab** i posterior complexació de Pd(0)