

**UNIVERSITAT DE BARCELONA**  
**FACULTAT DE FARMÀCIA**  
**DEPARTAMENT DE FARMACOLOGIA I QUÍMICA TERAPÈUTICA**

**SISTEMES MOLECULARS CATIÒNICS I DICATIÒNICS:  
ESTRUCTURES BASADES EN SALS D'IMIDAZOLI**

**SANDRA RODRÍGUEZ GÓMEZ**

2007

## 7. CONCLUSIONS

- 1- Mitjançant reaccions d'acoblament entre halogenurs d'aril i imidazole catalitzades per coure, s'han sintetitzat blocs fonamentals i mòduls moleculars amb impediment estèric, precursors de sistemes catiónics i policatiònics i s'ha optimitzat el protocol sintètic del 1,3-bis(1-imidazolil)benzè **5a**, i els *N*-arilimidazoles **6a,c,d**. Es descriu per primera vegada la reacció d'acoblament entre sals d'ariltrifluoroborat potàssic i azoles.
- 2- Lligands tetradentats: s'ha obtingut la sal de bis(fosfino-imidazoli) **8-2Br** amb rendiment moderat, si bé presenta problemes d'estabilitat per la fàcil oxidació dels grups alquildifenilfosfina. Altrament, s'ha preparat amb rendiments excel·lents la sal de bis(piridil-imidazoli) **9-2Br**.  
Lligands bidentats C,C: s'ha dut a terme la síntesi de les sals de bis(metiliden-imidazoli) **10a,b-2X**, de bis(etiliden-imidazoli) **11a,b-2X** i de bis(propiliden-imidazoli) **12a,b-2X** seguint seqüències d'una, quatre i cinc etapes respectivament, assolint bons rendiments.
- 3- Lligands bidentats C,N: s'han preparat de forma eficient els nous precursors de lligands bidentats amb subunitats d'imidazoli **13a-c-Br** i **(S)-14a,b-Br** utilitzant una seqüència sintètica de cinc etapes. El protocol sintètic aplicat a la síntesi d'aquestes pinces bidentades *C,N* pot ésser adaptat a altres oxazolinil-*NHC* quirals d'aplicació en reaccions asimètriques.
- 4- La reacció de Suzuki-Miyaura s'ha utilitzat per avaluar l'activitat dels sistemes catalítics de Pd (II) generats *in situ* a partir dels cations oxazolinil-imidazoli **13a-c-Br**, **(S)-14b-Br** o bis(oxazolina) **15** i Pd(OAc)<sub>2</sub>. D'aquests, els cations de *N*-arilimidazoli impedits estèricament, **13b-Br** i **13c-Br**, han demostrat la seva eficàcia tant amb bromurs d'aril com amb clorurs d'aril.

- 5- S'ha estudiat l'actuació com a precursors de lligands tetradentats de les sals de bis(fosfino-imidazoli) **8-2Br** i bis(piridil-imidazoli) **9-2Br**, en la reacció de Suzuki-Miyaura. De forma paral·lela, s'ha intentat la preparació dels complexos organometàl·lics *NHC-Ag* i *NHC-Pd* a partir d'ambdues sals.
- 6- L'estudi estructural de les sals de bis(imidazoli) s'ha realitzat tant en estat gas, per espectrometria de masses emprant la tècnica de electrosprai (ESI-MS), com en dissolució, per RMN-<sup>1</sup>H. S'ha estudiat la velocitat d'intercanvi H/D del(s) H del C-2 del(s) anell(s) d'imidazoli en CD<sub>3</sub>OD de les sals de bis(imidazoli) preparades i s'han calculat les constants d'intercanvi (*k'*) sempre que el compost ho ha permès. En general, els substituents aromàtics afavoreixen l'intercanvi H/D, mentre que l'intercanvi és lent amb quan el substituent és un grup adamantil. L'efecte de l'anió no presenta una relació lineal en els dications estudiats.