

ÍNDICE GENERAL

ÍNDEX GENERAL

CAPÍTOL I. INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS	3
CHAPTER II. P-STEREOGENIC LIGANDS.....	9
PART I: METHODS OF PREPARATION OF OPTICALLY PURE P-STEREOGENIC COMPOUNDS.....	9
1. <i>Introduction</i>	9
2. <i>Phosphines bearing stereogenic backbones</i>	11
3. <i>Preparation of phosphines bearing stereogenic phosphorus atoms</i>	13
3.1. Introduction	13
3.2. Preparation by resolution of racemates.....	16
3.2.1. Introduction	16
3.2.2. Use of chiral cyclopalladated complexes	16
3.3. Preparation by stereoselective synthesis.....	18
3.3.1. Introduction	18
3.3.2. Use of menthol as a chiral auxiliary.....	18
3.3.3. Use of heterobifunctional chiral auxiliaries	22
3.3.4. Use of ephedrine as a chiral auxiliary	25
3.3.4.1. Introduction.....	25
3.3.4.2. Stereoselective cyclization of ephedrine	25
3.3.4.3. Selective ring opening of oxazaphospholidine-boranes.....	26
3.3.4.4. Stereoselective methanolysis of aminophosphine-boranes	29
3.3.4.5. Stereoselective nucleophilic attack on phosphinite-boranes	31
3.3.4.6. Deboronation of phosphine-boranes	33
3.3.4.7. <i>P</i> -chirogenic chlorophosphine-boranes.....	34
3.3.5. Stereoselective deprotonation of enantiotopic methyl groups	37
3.3.5.1. Introduction.....	37
3.3.5.2. Use of sparteine as a chiral auxiliary	39
3.3.5.3. Synthesis of symmetric BisP* diphosphines	40
3.3.5.4. Synthesis of MiniPhos diphosphines	41
3.3.5.5. Synthesis of unsymmetric BisP* diphosphines	42
3.3.6. Dynamic resolution of <i>P</i> -chirogenic phosphides.....	43
3.4. Preparation by asymmetric catalysis	44
3.4.1. Introduction	44
3.4.2. Synthesis of <i>P</i> -stereogenic phosphines	45
3.4.3. Synthesis of <i>P</i> -stereogenic phosphine-boranes	49
4. <i>Conclusion</i>	51

PART II: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF <i>P</i> -STEREOGENIC COMPOUNDS.....	52
5. <i>Introduction</i>	52
6. <i>P-chirogenic oxazaphospholidine-boranes. Preparation and characterization</i>	54
6.1. <i>Introduction</i>	54
6.2. <i>Synthesis of bis(diethylamino)phosphines</i>	54
6.3. <i>Obtention of oxazaphospholidine-boranes</i>	59
6.3.1. <i>Preparation of (R_p)-L1</i>	59
6.3.2. <i>Preparation of (R_p)-L2</i>	61
6.3.3. <i>Characterization of (R_p)-L1 and (R_p)-L2</i>	63
6.3.4. <i>Preparation of L3</i>	65
6.3.5. <i>Attempted obtention of a bis(oxazaphospholidine)-diborane</i>	67
6.3.6. <i>Preparation and characterization of (S_p)-L4</i>	69
7. <i>P-chirogenic aminophosphine-boranes. Preparation and characterization</i>	75
7.1. <i>Introduction</i>	75
7.2. <i>Preparation of organolithium reagents</i>	77
7.2.1. <i>Preparation of P16</i>	77
7.2.2. <i>Preparation of P17 and P20</i>	78
7.2.3. <i>Preparation of P11-P15 and P18-P19</i>	79
7.2.4. <i>Preparation of P21</i>	81
7.3. <i>Preparation and characterization of aminophosphine-boranes</i>	83
7.4. <i>Unsuccessful essays</i>	87
8. <i>P-chirogenic phosphinite-boranes. Preparation and characterization</i>	88
8.1. <i>Introduction</i>	88
8.2. <i>Phosphinite-boranes: synthesis and characterization</i>	89
8.3. <i>X-ray crystalline structure of (R)-L22</i>	93
9. <i>P-chirogenic monophosphine-boranes. Preparation and characterization</i>	94
9.1. <i>Introduction</i>	94
9.2. <i>Phosphine-boranes bearing a 1-naphthyl group</i>	96
9.2.1. <i>Synthesis of (S)-L25 and (S)-L26</i>	96
9.2.2. <i>Unsuccessful attempts to introduce a ^tBu group</i>	98
9.2.3. <i>Introduction of α,α,α-trisubstituted groups</i>	101
9.2.3.1. <i>Introduction of the neopentyl group</i>	101
9.2.3.2. <i>α-silylation of (S)-L25</i>	103
9.3. <i>Phosphine-boranes bearing a 9-phenanthryl group</i>	104
9.3.1. <i>Synthesis of (S)-L29</i>	104
9.3.2. <i>α-silylation of (S)-L29</i>	106
9.3.3. <i>Unsuccessful preparation of (S)-119. Unexpected obtention of rac-L31</i>	106
9.3.3.1. <i>Introduction</i>	106
9.3.3.2. <i>Characterization of rac-L31</i>	107
9.3.3.3. <i>Crystalline structure of rac-L31</i>	116
9.4. <i>Phosphine-boranes bearing a 1-pyrenyl group</i>	118
9.5. <i>Phosphine-boranes bearing a 2-biphenyl group</i>	120
9.5.1. <i>Synthesis of (S)-L27 and (S)-L28</i>	120
9.5.2. <i>α-silylation of (S)-L27</i>	121
9.6. <i>Phosphine-boranes bearing other groups</i>	122

9.7.	Characterization of phosphine-boranes	123
9.7.1.	Introduction	123
9.7.2.	Spectroscopic characterization of phosphine-boranes	123
9.7.2.1.	Phosphine-boranes bearing a methyl group.....	123
9.7.2.2.	Phosphine-boranes bearing an isopropyl group	125
9.7.2.3.	Phosphine-boranes bearing an α -silyl group	127
9.7.3.	Determination of the optical purity of phosphine-boranes	130
9.7.4.	Crystalline structures of phosphine-boranes	133
9.7.4.1.	Phosphine-boranes bearing a 1-naphthyl group.....	134
9.7.4.2.	Phosphine-boranes bearing a 9-phenanthryl group	136
9.7.4.3.	Phosphine-boranes bearing a 2-biphenyl group.....	138
9.7.4.4.	Evaluation of the relative steric hindrance of phosphine-boranes	140
10.	<i>P-chirogenic diphosphine-boranes. Preparation and characterization</i>	141
10.1.	Introduction	141
10.2.	Use of dilithium reagents to prepare diphosphine-boranes	142
10.3.	Use of α -deprotonated methylphosphine-boranes.....	145
10.3.1.	Introduction.....	145
10.3.2.	Preparation of diphosphine-boranes by nucleophilic attack of carbanions 65	147
10.3.3.	Preparation of diphosphine-boranes by oxidative coupling of carbanions 65	150
10.4.	Characterization of diphosphine-boranes	151
10.4.1.	Spectroscopic characterization.....	151
10.4.2.	Verification of the optical purity of diphosphine-boranes	152
10.4.2.1.	Verification of the optical purity of (<i>S,S</i>)- 156	153
10.4.2.2.	Verification of the optical purity of (<i>S,S</i>)- 158	153
11.	<i>Deboronation of phosphine-boranes</i>	155
11.1.	Introduction	155
11.2.	Characterization of free <i>P</i> -stereogenic compounds	158
11.2.1.	Free phosphinites.....	158
11.2.2.	Free phosphines containing a methyl group.....	160
11.2.3.	Free phosphines containing an isopropyl group	162
11.2.4.	Free phosphines containing an α -silyl group	165
11.2.5.	Free diphosphines.....	166
12.	<i>Conclusion</i>	169
13.	<i>Literature</i>	171

CAPÍTOL III. COMPLEXOS NEUTRES DE PAL·LADI(II) AMB LLIGANDS FOSFORATS *P*-ESTEREOGÈNICS I LLUR APLICACIÓ EN LA HIDROVINILACIÓ ASIMÈTRICA DE L'ESTIRÈ.....

181

PART I. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS NEUTRES DE PAL·LADI(II)	181
1. <i>Introducció</i>	181
2. <i>Síntesi</i>	183
3. <i>Caracterització</i>	187
3.1. Estereoisomeria i processos fluxionals.....	187
3.2. Complexos neutres de tipus I	193
3.2.1. Caracterització per anàlisi elemental i IR.....	193
3.2.2. Caracterització per RMN	195

3.2.3.	Estructures cristal·lines de C5 i C6	202
3.3.	Complexos neutres de tipus II	205
3.3.1.	Caracterització per anàlisi elemental i IR	205
3.3.2.	Caracterització per RMN	206
3.4.	Complexos neutres de tipus III	214
3.4.1.	Caracterització per anàlisi elemental i IR	214
3.4.2.	Caracterització per RMN	215
3.4.3.	Estructura cristal·lina de C13	220
4.	<i>Conclusions</i>	222
PART II. HIDROVINILACIÓ ASIMÈTRICA DE L'ESTIRÈ I DERIVATS		223
5.	<i>Introducció</i>	223
6.	<i>Antecedents bibliogràfics</i>	230
6.1.	Introducció.....	230
6.2.	Primers antecedents	230
6.3.	Hidrovinilació no estereoselectiva	233
6.3.1.	Sistemes basats en complexos de níquel	233
6.3.2.	Sistemes basats en complexos de pal·ladi.....	237
6.4.	Hidrovinilació estereoselectiva.....	238
6.4.1.	Sistemes basats en complexos de níquel	238
6.4.1.1.	Ús de lligands del tipus (RR)-172	238
6.4.1.2.	Ús de lligands hemilàbils.....	239
6.4.1.3.	Ús de lligands de tipus fosforamidit	243
6.4.2.	Sistemes basats en complexos de pal·ladi.....	244
6.5.	Aspectes mecànics	248
6.6.	Conclusions	253
7.	<i>Hidrovinilació de l'estirè i derivats amb complexos neutres de Pd de tipus I</i>	254
7.1.	Introducció.....	254
7.2.	Hidrovinilació de l'estirè	254
7.3.	Hidrovinilació de derivats de l'estirè	258
7.4.	Hidrovinilació de l'estirè perdeuterat.....	259
8.	<i>Bibliografia</i>	264

CAPÍTOL IV. COMPLEXOS CATIÒNICS DE PAL·LADI(II) AMB LLIGANDS FOSFORATS

P-ESTEREOGÈNICS I LLUR APLICACIÓ EN L'ALQUILACIÓ AL·LÍLICA ASIMÈTRICA .. 271

PART I. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS CATIÒNICS DE PAL·LADI(II)		271
1.	<i>Introducció</i>	271
2.	<i>Síntesi</i>	272
3.	<i>Caracterització</i>	276
3.1.	Introducció.....	276
3.2.	Complexos catiònics de tipus I.....	276
3.2.1.	Caracterització per anàlisi elemental i IR	276
3.2.2.	Caracterització per RMN	278
3.3.	Complexos catiònics de tipus II.....	284
3.3.1.	Caracterització per anàlisi elemental i IR	284
3.3.2.	Caracterització per RMN	286
3.3.3.	Estructura cristal·lina de C21	290

3.4.	Complexos catiónics de tipus III.....	292
3.4.1.	Caracterització per anàlisi elemental i IR.....	292
3.4.2.	Caracterització per RMN.....	293
4.	<i>Conclusions</i>	297
PART II. ALQUILACIÓ AL·LÍLICA ASIMÈTRICA		298
5.	<i>Introducció</i>	298
6.	<i>Aspectes mecànics</i>	300
7.	<i>Antecedents bibliogràfics</i>	307
7.1.	Introducció.....	307
7.2.	Primers antecedents	307
7.3.	Lligands bidentats homodonadors.....	309
7.4.	Lligands bidentats heterodonadors.....	312
7.5.	Lligands amb més de dos àtoms potencialment coordinants	314
7.6.	Lligands monodentats.....	316
8.	<i>Alquilació al·lítica catalitzada per complexos catiónics de Pd</i>	318
8.1.	Introducció.....	318
8.2.	Alquilació al·lítica de l'acetat d'1,3-difenilal·lil.....	318
8.3.	Alquilació al·lítica de l'acetat de cinamil	324
9.	<i>Bibliografia</i>	328

**CAPÍTOL V. COMPLEXOS NEUTRES DE RUTENI(II) AMB LLIGANDS FOSFORATS
P-ESTEREOGÈNICS I LLUR APLICACIÓ EN LA CICLOPROPANACIÓ I LA
TRANSFERÈNCIA D'HIDROGEN ASIMÈTRIQUES**

PART I. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS NEUTRES DE RUTENI(II)		337
1.	<i>Introducció</i>	337
2.	<i>Síntesi</i>	340
3.	<i>Caracterització</i>	345
3.1.	Caracterització per anàlisi elemental i IR.....	345
3.2.	Caracterització per RMN	347
3.3.	Estructura cristal·lina de C26	351
PART II. CICLOPROPANACIÓ ASIMÈTRICA		355
4.	<i>Introducció</i>	355
5.	<i>Antecedents bibliogràfics</i>	361
5.1.	Introducció.....	361
5.2.	Primers antecedents	365
5.3.	Complexos de Cu, Rh i altres metalls de transició	366
5.3.1.	Complexos de Cu.....	366
5.3.2.	Complexos de Rh.....	368
5.3.3.	Altres metalls de transició.....	369
5.4.	Complexos de Ru(II)	370
6.	<i>Ciclopropanació de l'estirè</i>	377
6.1.	Introducció.....	377
6.2.	Resultats obtinguts	379
7.	<i>Ciclopropanació de l'α-metilestirè</i>	383

PART III. TRANSFERÈNCIA D'HIDROGEN ASIMÈTRICA.....	387
8. <i>Introducció</i>	387
9. <i>Antecedents bibliogràfics</i>	391
9.1. Lligands nitrogenats	392
9.2. Lligands fosforats.....	395
9.3. Aspectes mecànics	397
10. <i>Transferència d'hidrogen a l'acetofenona</i>	400
11. <i>Bibliografia</i>	405
CAPÍTOL VI. RESUM I CONCLUSIONS	419
CAPÍTOL VII. PART EXPERIMENTAL	427
1. <i>Generalitats</i>	427
1.1. Condicions d'atmosfera inerta	427
1.2. Reactius i dissolvents.....	427
2. <i>Instrumentació</i>	429
2.1. Anàlisi elemental (AE).....	429
2.2. Espectrometria de masses (EM).....	429
2.3. Espectroscòpia d'infraroig (IR).....	429
2.4. Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN)	430
2.5. Cromatografia de gasos (CG)	431
2.5.1. Ciclopropanació	431
2.5.1.1. Ciclopropanació de l'estirè	432
2.5.1.2. Ciclopropanació de l' α -metilestirè	433
2.5.2. Hidrovinilació	434
2.5.3. Transferència d'hidrogen	435
2.5.4. Alquilació al·lílica de l'acetat de cinamil	435
2.6. Cromatografia de líquids d'alta resolució (HPLC)	436
2.7. Polarimetria.....	436
2.8. Difracció de raigs X.....	437
3. <i>Procediments de síntesi dels lligands</i>	438
3.1. Precursors	438
3.1.1. Bromurs d'aril i altres.....	438
3.1.2. Compostos fosforats	440
3.1.3. Organolítics	443
3.2. Oxazafosfolidina-borans	445
3.3. Aminofosfina-borans	448
3.4. Fosfinit-borans	453
3.5. Fosfina-borans.....	458
3.6. Fosfina-borans sililats	463
3.7. Difosfina-borans	466
3.8. Fosfinit lliures.....	468
3.9. Fosfines lliures	469
3.10. Fosfines sililades lliures	471
3.11. Difosfines lliures	472

4.	<i>Procediments de síntesi dels complexos</i>	474
4.1.	Precursors	474
4.2.	Complexos de pal·ladi(II).....	477
4.2.1.	Complexos neutres	477
4.2.2.	Complexos catiónics bis(fosfina).....	483
4.2.3.	Complexos catiónics difosfina.....	487
4.3.	Complexos neutres de ruteni(II).....	489
5.	<i>Procediments de síntesi dels substrats catalítics</i>	494
6.	<i>Procediments de les catàlisis</i>	496
6.1.	Hidrovinilació	496
6.2.	Ciclopropanació	497
6.3.	Alquilació al·fílica	498
6.4.	Transferència d'hidrogen	499
7.	<i>Bibliografia</i>	500
APÈNDIXS		505
APÈNDIX I: DADES CRISTAL·LOGRÀFIQUES.....		505
APÈNDIX II: ABREVIACIONS		517

