

CAPÍTOL VII:

PART EXPERIMENTAL

Capítol VII. Part experimental

1. Generalitats

1.1. *Condicions d'atmosfera inerta*

Totes les manipulacions de fosfines lliures i precursors, reactius de Grignard, organolítics i altres substàncies sensibles a l'aire han estat dutes a terme sota atmosfera inerta d'argó o nitrogen i usant les tècniques de buit i d'*schlenk* habituals. En alguns casos s'han realitzat certes manipulacions (especialment en preparar les catàlisis) en una cambra seca sota atmosfera de nitrogen purificat.

1.2. *Reactius i dissolvents*

Els reactius comercials emprats per dur a terme la part experimental d'aquesta TESI han estat els que s'exposen tot seguit, desglossats segons l'empresa a la qual han estat adquirits. Tret que s'indiqui el contrari, s'han usat sense purificació prèvia.

- **Acros:** (1*R*,2*S*)-(+)-*cis*-1-amino-2-indanol, 9-bromofenatrè, 1-bromopirè, *n*-butil-liti, *tert*-butil-liti, *sec*-butil-liti, clorur de coure(II), diclorofenilfosfina, dietilamina, *N,N*-dimetilformamida, 1,2-dimetoxietà, metil-liti, pentà, pirè, tetrafluoroborat de plata.
- **Aldrich:** η,η -dicloro-*o*-xilè, acetat de cinamil, àcid (*E*)-4-fenil-2-butenòic, borà-sulfur de dimetil, bromopentafluorobenzè, 2-cloropropà, clorotrimetilestany, clorotrimetilsilà, clorur de cinamil, clorur de liti, clorur de ruteni(III), decà, 1,2-diazoacetat d'etil, dibromoetà, diclorodimetilsilà, dicloroisopropilfosfina, (1*R*,2*S*)-(-)-efedrina, estirè, hexafluorofosfat d'amoni, isopropil-liti, trifenilfosfina.
- **Avocado:** 2-bromobifenil, 1-bromo-3,5-dimetilbenzè, 1-bromonaftalè, 1,4-diiodobutà.
- **Carlo Erba:** bromur de potassi, piridina, triclorur de fòsfor.

- **Fluka:** η -fel·landrè, $\eta\eta$ metilestirè, acetat de cinamil, acetat d'etil, acetat de potassi, anhídrid acètic, alumina, borà-THF, 4-bromobifenil, *tert*-butòxid de potassi, carbonat de potassi, clorotrifenilsilà, clorur de η -metilal·lil, 1,4-diazabíciclo[2.2.2]octà, 1,3-difenil-2-propen-1-ol, dodecà, hexaclorobenzè, liti, magnesi, malonat de dimetil, morfolina, òxid d'alumini, triclorur de fòsfor, trimetilborat, *N,O-bis*-(trimetilsilil)acetamida.
- **Incometal:** clorur de pal·ladi.
- **Lancaster:** 1-bromo-2-iodobenzè, 2-fenilciclopropan-1-carboxilat d'etil.
- **Panreac:** àcid acètic, *N*-bromosuccinimida, carbonat de sodi, clorur d'amoni, clorur de sodi, hidròxid de sodi, sulfat de sodi anhidre.
- **Riedel de Haën:** àcid sulfúric, piridina.
- **Strem:** 1,2-*bis*(diclorofosfino)età, [Pd₂(dba)₃].

Els dissolvents (qualitat *puríss.* o *p.a.*) han estat assecats i desoxigenats destil·lant-los sota atmosfera d'argó o nitrogen, seguint mètodes descrits a la bibliografia¹. Concretament s'han usat els següents agents dessecants:

- **Diclorometà:** mescla d'òxid de calci i carbonat de calci o bé hidrur de calci.
- **Etanol:** hidrur de calci.
- **Tetrahidrofurà, toluè, dietilèter:** sodi amb benzofenona com a indicador.
- **Pentà, hexà:** aliatge sodi-potassi o bé sodi amb benzofenona com a indicador.

Els dissolvents deuterats per a RMN (CDCl₃, CD₂Cl₂, C₆D₆, D₂O, CD₃OD, CD₃COCD₃, Et₂O-*d*₁₀, DMSO-*d*₆) han estat adquirits a Acros, Aldrich o SDS i tenen un percentatge de deuteració igual o superior al 99%.

2. Instrumentació

Per a la caracterització s'han usat, per una banda, les tècniques espectroscòpiques habituals com són la ressonància magnètica nuclear (RMN) i l'espectroscòpia d'infraroig (IR) i per l'altra, tècniques no espectroscòpiques com la cromatografia de líquids d'alta resolució (HPLC), la cromatografia de gasos (CG), l'anàlisi elemental (AE), la polarimetria i l'espectrometria de masses (EM). També s'ha usat la difracció de raigs X (DRX) per determinar les estructures cristal·lines d'alguns compostos.

2.1. Anàlisi elemental (AE)

Les anàlisis elementals (AE) de C, H i N s'han realitzat en el Servei d'Anàlisi Elemental de la Universitat de Barcelona, en el Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Rovira i Virgili (Tarragona) o bé en el *Laboratorium für Mikroelementaranalysen* de l'ETH a Zuric. L'aparell ha estat, en tots els casos, un Eager model 1108. En les mostres que contenen fosfines o derivats s'ha usat MgO/WO₃ com a catalitzador en la combustió.

2.2. Espectrometria de masses (EM)

Els espectres de masses (FAB positiu, IE i MALDI) han estat duts a terme en el servei d'espectrometria de masses del Departament de Química Orgànica de la Universitat de Barcelona, i en el *MS-Service* del *Laboratorium für Organische Chemie*, de l'ETH a Zuric. S'ha utilitzat un aparell Fisons V6-Quattro equipat amb un canó de cesi de 10 kV i un aparell ZAP VSEQ amb un canó de xenó de 8 keV. En els FAB i els IE la matriu utilitzada ha estat l'alcohol *m*-nitrobenzílic (NBA), mentre que en el cas dels MALDI s'ha usat *trans*-2-[3-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-2-propiliden]nitrilmalonat (DCTB).

2.3. Espectroscòpia d'infraroig (IR)

Els espectres d'infraroig dels compostos obtinguts s'han efectuat en pastilles de KBr (Carlo Erba) en els espectrofotòmetres següents: FTIR Nicolet 520, FTIR Nicolet Impact 400, Avatar 330 i Nicolet 5700. En tots els casos, s'ha usat una finestra espectral entre 4000 cm⁻¹ i 400 cm⁻¹. A la descripció dels espectres, només estan assignades les bandes de tensió C-H, B-H i P-F, per tal com són fàcilment identificables i característiques. La resta de bandes no estan assignades i només hi figuren les més intenses, indicades per llur nombre d'ona, en cm⁻¹.

2.4. *Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN)*

Els espectres d'RMN de ^1H (200.0, 250.1, 300.1, 500.1 i 600.1 MHz), RMN de ^{13}C (50.0, 62.9, 75.5 i 100.0 MHz), RMN de ^{31}P (101.1 i 121.5 MHz) i RMN de ^{11}B (80.2 MHz) han estat realitzats en els aparells següents: Varian Gemini 200, Bruker DRX 250, Bruker Avance 250, Varian Unity 300, Varian Mercury 400, Varian Inova 500, Bruker DMX 500 i Bruker Avance 600.

Els espectres s'han enregistrat a la temperatura i el dissolvent deuterat que s'indiquen entre parèntesis en cada cas.

Desplaçaments químics positius als espectres d'RMN de ^1H , ^{31}P , ^{13}C i ^{11}B indiquen que les ressonàncies tenen lloc a camps més baixos que el tetrametilsilà (RMN de ^1H i ^{13}C), l' H_3PO_4 (RMN de ^{31}P) i el $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (RMN de ^{11}B). Per tal de referenciar correctament els espectres d'RMN de ^1H i ^{13}C , s'ha usat el tetrametilsilà com a referència interna (0.0 ppm). En el cas dels espectres d'RMN de ^{31}P s'ha utilitzat una solució de trimetilfosfit a l'1% dissolt en acetona deuterada, com a referència externa (140.1 ppm). Per als espectres d'RMN de ^{11}B s'ha fet el mateix usant $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ dissolt en dietilèter deuterat (0.0 ppm).

Els espectres d'RMN de ^{13}C , ^{31}P , i ^{11}B s'han dut a terme, excepte quan s'especifiqui el contrari, desacoblant de ^1H .

Les constants d'acoblament, J , s'expressen en Hertz (Hz) i s'han utilitzat les següents abreviacions per a les multiplicitats: *s*, singlet; *d*, doblet; *t*, triplet; *q*, quadruplet; *m*, multiplet; *dd*, doblet de dobles; *ddd*, doblet de dobles de dobles; *dt*, doblet de triplets; *sa*, senyal ampla; *p*, *pseudo*.

En el cas de les fosfines o llurs precursors que tenen un grup BH_3 en el fòsfor, el moment quadrupolar del bor fa que el senyal de l'espectre d'RMN de ^{31}P sigui ample i aparegui com un doblet o un quadruplet mal resolt. Per tal de calcular aproximadament J_{BP} s'han pres els desplaçaments químics dels dos senyals centrals, que habitualment estan més ben resolts.

2.5. Cromatografia de gasos (CG)

A continuació s'explica amb cert detall l'anàlisi per cromatografia de gasos dels reactius i productes de les diferents reaccions catalítiques estudiades al llarg d'aquest TREBALL.

2.5.1. Ciclopropanació

Les anàlisis s'han dut a terme en un dels cromatògrafs següents: Fisons Instruments GC 8000, Fisons Instruments GC 8000 top o Carlo Erba Vega 6000 Series. Els detectors usats, en tots els casos han estat de tipus FID. La columna i les condicions emprades per a cada cas s'indiquen en les pàgines següents.

Per a les anàlisis quantitatives, s'ha usat, com a patró intern, *n*-decà (per l'estirè) o *n*-dodecà (per l' η -metilestirè). Els factors de resposta, f_R de les diferents substàncies es van determinar injectant solucions de concentració coneguda de cada substància i de patró intern. El producte de ciclopropanació de l'estirè, el 2-fenilciclopropan-1-carboxilat d'etil és un producte comercial (Lancaster, proporció *E/Z*, 99:1), mentre que el producte de ciclopropanació de l' η -metilestirè, el 2-fenil-2-metilciclopropan-1-carboxilat d'etil, **S2**, es va preparar com es descriu a la part experimental.

Per calcular els f_R es va usar la següent expressió:

$$f_R = \frac{M_x A_S}{A_x M_S}$$

f_R : factor de resposta de la substància que es calibra

M_x : mols de la substància que es calibra

A_x : àrea del pic de la substància que es calibra

M_S : mols de patró intern

A_S : àrea del pic del patró intern

Després de fer 10 mesures per a cada producte, es van obtenir els següents valors dels factors de resposta:

<i>Substància</i>	f_R
Estirè	1.26
η -metilestirè	1.28
2-fenilciclopropan-1-carboxilat d'etil (366)	1.09
2-fenil-2-metilciclopropan-1-carboxilat d'etil (S2)	1.11

2.5.1.1. Ciclopropanació de l'estirè

Aquiral

<i>Columna capil·lar</i>	Macherey-Nagel SE54
<i>Pressió al cap de la columna</i>	92 kPa (He)
<i>Mides</i>	30 m x 0.25 mm
<i>Programa</i>	50 °C, 5 min → 200 °C (5 °C/min), 10 min
t_R , estirè	8.5 min
t_R , n-decà	12.8 min
t_R , fumarat de dietil (371)	17.9 min
t_R , maleat de dietil (370)	18.1 min
t_R , cis-366	26.6 min
t_R , trans-366	27.9 min

Quiral

<i>Columna capil·lar</i>	Supelco Beta-Dex 120
<i>Mides</i>	30 m x 0.25 mm
<i>Programa</i>	110 °C, 10 min → 150 °C (5 °C/min), 20 min
t_R , cis-(1R, 2S)-366	23.8 min
t_R , cis-(1S, 2R)-366	24.0 min
t_R , trans-(1R, 2R)-366	25.2 min
t_R , trans-(1S, 2S)-366	25.3 min

2.5.1.2. Ciclopropanació de l' η -metilestirè

Aquiral

Columna capil·lar	Macherey-Nagel SE54
Pressió al cap de la columna	92 kPa (He)
Mides	30 m x 0.25 mm
Programa	50 °C, 5 min → 200 °C (5 °C/min), 10 min
t_R, η-metilestirè	12.1 min
t_R, n-dodecà	19.7 min
t_R, cis-S2 (I)	26.4 min
t_R, trans-S2 (II)	27.6 min

Quiral

Columna capil·lar	Supelco Beta-Dex 120
Mides	30 m x 0.25 mm
Programa	150 °C, isotherm, 30 min
t_R, cis-S2 (I)	15.8 min
t_R, cis-S2 (II)	16.2 min
t_R, trans-S2 (I)	19.1 min
t_R, trans-S2 (II)	19.4 min

2.5.2. Hidrovinilació

Per a la hidrovinilació de l'estirè (i dels altres substrats) s'han emprat cromatògrafs Hewlett-Packard model 5890 Series II amb detector de FID. A continuació se'n donen els detalls.

Aquiral

Columna capil·lar	Agilent Ultra 2
Pressió al cap de la columna	180 kPa (He)
Mides	50 m x 0.2 mm
Programa	40 °C, 2 min → 250 °C (10 °C/min), 20 min
t_R, estirè	14.2 min
t_R, 3-fenil-1-butè	16.8 min
t_R, (Z)-2-fenil-2-butè	16.9 min
t_R, (E)-2-fenil-2-butè	18.6 min
t_R, 1,3-difenil-1-butè	30.0 min
t_R, 2-metoxiestirè	19.0 min
t_R, 3-(2-metoxifenil)-1-butè	20.5 min
t_R, 2-(2-metoxifenil)-2-butè	21.2 min

Quiral

Columna capil·lar	ChiralDEX DM
Pressió al cap de la columna	100 psi (He)
Mides	30 m x 0.25 mm
Programa	60 °C, 30 min → 120 °C (10 °C/min), 20 min
t_R, (R)-3-fenil-1-butè	18.9 min
t_R, (S)-3-fenil-1-butè	19.4 min
t_R, 3-(2-metoxifenil)-1-butè (isòmer I)	44.0 min
t_R, 3-(2-metoxifenil)-1-butè (isòmer II)	44.1 min

2.5.3. Transferència d'hidrogen

Per a la transferència d'hidrogen s'ha emprat un cromatògraf Hewlett-Packard model 5890 amb detector FID. A continuació se'n donen els detalls:

Quiral i aquiral

Columna capil·lar	FS cyclodex η
Pressió al cap de la columna	100 kPa (He)
Mides	30 m x 0.25 mm
Programa	120 °C, isotherm, 30 min
t_R, acetofenona (377)	7.0 min
t_R, 1-feniletanol I (378)	11.1 min
t_R, 1-feniletanol II (378)	11.8 min

2.5.4. Alquilació al·lílica de l'acetat de cinamil

Per a l'alquilació al·lílica de l'acetat de cinamil s'ha emprat un cromatògraf Agilent 6890N amb detector de FID. A continuació se'n donen els detalls.

Aquiral

Columna capil·lar	Agilent HP 5
Pressió al cap de la columna	100 kPa (He)
Mides	30 m x 0.32 mm
Programa	80 °C, 2 min \rightarrow 280 °C (20 °C/min), 40 min
t_R, acetat de cinami (220)	7.4 min
t_R, producte ramificat (297)	8.7 min
t_R, producte lineal (296)	9.9 min

2.6. Cromatografia de líquids d'alta resolució (HPLC)

Les anàlisis per HPLC han estat dutes a terme en un aparell Waters 717 plus autosampler, equipat amb una columna quiral Chiracel OD-H (25 cm x 0.46 cm), amb un detector de díodes Waters 996. En tots els casos la fase mòbil ha estat una mescla hexà/PrOH, (Fluka Merck o ACROS), 95:5 respectivament en volum, a un flux de 0.5 ml/min i prenent els valors a $\eta = 260$ nm. Les anàlisis per HPLC s'han dut a terme per avaluar la puresa òptica de diversos fosfina-borans i llurs precursors i també en la reacció d'alquilació al·lílica de l' (*E*)-3-acetoxi-1,3-difenil-2-propè (**P22**). En tots els casos s'han dissolt uns 6 mg del producte a analitzar en 10 ml de la mescla hexà/PrOH 95:5 i posteriorment s'ha filtrat abans d'introduir la mostra a l'HPLC. En les preparatives dels productes hi figura el temps de retenció en aquells casos en què s'ha determinat, mentre la taula que es mostra a continuació mostra els temps de retenció dels productes relacionats amb l'esmentada reacció d'alquilació al·lílica.

t_R , alcohol (isòmer I)	10.3 min
t_R , alcohol (isòmer II)	10.7 min
t_R , (S)-P22	11.4 min
t_R , (R)-P22	12.2 min
t_R , (R)-237	13.4 min
t_R , (S)-237	14.2 min

2.7. Polarimetria

Les rotacions òptiques s'han mesurat en polarímetres Perkin Elmer models 341 o 241MC. En tots dos casos la cel·la que s'ha utilitzat té un camí òptic d'1 dm i volum d'1 cm³. El dissolvent i la concentració (expressada en g/100 ml) vénen indicats en cada cas entre parèntesis. Les mesures s'han fet en dos cicles de quatre, canviant l'orientació de la cubeta i descartant el valor mínim i màxim per a cada cicle. S'ha mesurat la rotació òptica usant una làmpada de sodi, a la longitud d'ona de la línia D del Na, a 589.592 nm, i a temperatura ambient (uns 23 °C). Al final del segon cicle s'ha notat un augment d'aproximadament 1 °C dins el receptacle on s'emplaça la cubeta.

2.8. Difracció de raigs X

La resolució d'estructures cristal·lines ha estat duta a terme al Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona, als *Servicios Xerais de Apoio á Investigacion, Universidade da Coruña* i a l'ETH de Zuric. Els detalls de la resolució de les estructures es donen en l'apèndix del final de la MEMÒRIA.

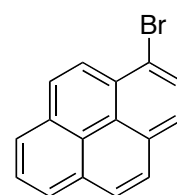
3. Procediments de síntesi dels lligands

3.1. Precursors

3.1.1. Bromurs d'aril i altres

1-bromopirè², P1

Es suspenen pirè (20.2 g, 100 mmol) i *N*-bromosuccinimida (17.8 g, 100 mmol) en 50 ml de DMF seca (cal anar amb compte a causa de la forta reacció exotèrmica que té lloc) i la solució marronosa que queda es deixa agitant durant 48 hores, passades les quals s'hi afegeix aigua i s'extreu amb diclorometà (3x100 ml). Les fases orgàniques combinades s'assequen amb sulfat de sodi anhidre i es filtren. L'evaporació del dissolvent forneix un sòlid marró clar que és, essencialment, el producte. Rendiment: 24.0 g (86%).



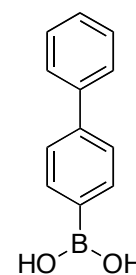
IR $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 3050 $\eta(\text{C-H})$, 1585, 1477, 1435, 1016, 835, 752, 705.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), $\eta(\text{ppm})$: 7.95-8.43 (*m*, 9H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), $\eta(\text{ppm})$: 119.9-131.2 (*m*, C, CH, Ar).

Àcid *p*-bifenilborònic³, P2

Es prepara una solució de 4-bromobifenil (4.66 g, 20 mmol) en 50 ml de THF i es refreda a -78 °C. S'hi afegeix, mitjançant una xeringa, *n*-butil-liti (13.75 ml d'una solució 1.6 M en hexans, 22 mmol). La suspensió blanca i cremosa resultant es deixa agitant durant dues hores i seguidament s'hi afegeix, gota a gota, trimetilborat (4.16 g, 4.49 ml, 40 mmol) dissolt en 30 ml de THF. S'obté una solució incolora que es deixa agitant 14 h, mentre es va escalfant fins a temperatura ambient. Per tal d'hidrolitzar l'èster borònic obtingut s'hi afegeix, gota a gota, àcid clorhídric (30 ml d'una solució al 10%) durant una hora i es deixa una altra hora agitant. La mescla final s'extreu amb èter dietílic (3x30 ml) i les fases orgàniques combinades es renten primer amb una solució saturada de carbonat de sodi i després amb aigua. Finalment la fase orgànica resultant s'asseca amb sulfat de sodi anhidre, es filtra i se n'elimina el dissolvent per donar un sòlid blanc que és el producte. Rendiment: 2.89 g (73%).



IR $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 3180 $\eta(\text{C-H})$, 3173 $\eta(\text{C-H})$, 3134 $\eta(\text{C-H})$, 3057 $\eta(\text{C-H})$, 1608, 1398, 1335, 1207, 1122, 1106, 1091, 993, 838, 773, 739, 690, 647, 631.

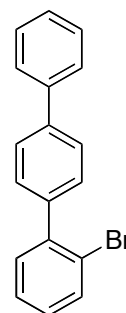
RMN-¹H (400.1 MHz, CD₃COCD₃, 298 K), η (ppm): 7.21 (*s*, 2H), 7.36 (*t*, 1H, *J* = 7.2 Hz), 7.47 (*t*, 2H, *J* = 7.2 Hz), 7.65 (*d*, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.68 (*dd*, 2H, *J* = 8.0 Hz, 1.2 Hz), 7.97 (*d*, 2H, *J* = 2.0 Hz).

RMN-¹³C{¹H} (100.0 MHz, CD₃COCD₃, 298 K), η (ppm): 126.2, 127.1, 127.7, 129.1, 134.9, 141.2, 142.9.

RMN-¹¹B{¹H} (80.2 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +29.2 (*s*).

2-bromo-*p*-terfenil³, P3

En un *schlenk* purgat s'hi introdueixen [Pd₂(dba)₃] (0.664 g, 0.725 mmol), trifenilfosfina (0.656 g, 2.9 mmol) i 1-bromo-2-iodobenzè (4.1 g, 2.2 ml, 14.5 mmol) i es dissolen en 80 ml d'1,2-dimetoxietà. La mescla verdosa s'agita durant 15 minuts i llavors s'hi afegeix l'àcid P2 (2.97 g, 15 mmol) suspès en 80 ml d'una solució 2M de carbonat de sodi. La mescla es reflueix (95 °C) durant 14 hores. Un cop freda, la mescla final s'extreu amb diclorometà (2x100 ml), les fases orgàniques es renten amb aigua (100 ml) i la fase orgànica final s'asseca amb sulfat de sodi anhidre. Es filtra i se n'evapora el dissolvent per fornir un sòlid pastós groguenc, el qual es recristal·litza en una mescla d'acetat d'etil/etanol per acabar donant el producte com a sòlid blanc. Rendiment: 2.3 g (51%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3046 η (C-H), 3029 η (C-H), 2917 η (C-H), 1486, 1463, 1448, 1437, 1434, 1027, 1008, 1004, 841, 768, 761, 732, 699, 656, 576, 517, 511, 419, 412.

RMN-¹H (200.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 7.16-7.71 (*m*, H, Ar).

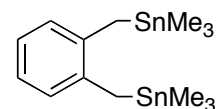
RMN-¹³C{¹H} (100.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 126.8-140.9 (*m*, C, CH, Ar).

AE: Calculat per BrC₁₈H₁₃: C 69.92%, H 4.24%. Trobat: C 69.77%, H 4.31%.

EM(IE) *m/e*: 228([M]-Br), 308 ([M]⁺-1), 310 ([M]⁺+1).

η,η' -bis(trimetilestannil)-*o*-xilè⁴, P4

Es suspèn llimalla de magnesi (3.16 g, 130 mmol) en 20 ml de THF i s'hi afegeixen unes gotes d'1,2-dibromoetà. Es posa a reflux (80 °C) i al cap d'uns 20 minuts es va afegint lentament una solució formada per η,η' -dicloro-*o*-xilè (4.34 g, 24.6 mmol) i clorotrimetilestany (50 ml d'una solució 1M en THF, 50 mmol) en 20 ml més de THF. S'obté una suspensió molt fosca que es deixa refluint 6 hores més. Un cop freda s'aboca la suspensió resultant sobre 150 ml d'una solució saturada de clorur amònic i s'extreu amb èter dietílic (2x75 ml). Es renten les fases orgàniques conjuntes amb aigua (2x100 ml), s'assequen amb sulfat de sodi anhidre i es filtra. S'evaporen al buit els dissolvents i el residu groguenc resultant es sotmet a destil·lació a pressió reduïda (100 °C, 0.01



mmHg) per donar el producte en forma d'oli incolor. Rendiment: 4.86 g (46%).

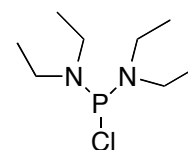
RMN-¹H (250.1 MHz, C₆D₆, 298 K), η (ppm): 0.27 (*s*, 18 H), 2.40 (*s*, 4H), 7.07-7.38 (*m*, 4H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -9.3 (*s*, CH₃), 19.2 (*s*, CH₂), 124.1-149.9 (*m*, C, CH, Ar).

3.1.2. Compostos fosforats

Clorobis(*N,N*-dietilamino)fosfina⁵, P5

Es dissol triclorur de fòsfor (6.87 g, 4.34 ml, 50 mmol) en 100 ml d'hexà i es refreda a 0 °C. Lentament i agitant vigorosament s'hi va afegint una dissolució de dietilamina (13.21 g, 18.75 ml, 181.5 mmol, 3.6 equivalents front el PCl₃) en 100 ml d'hexà i es deixa agitant 14 hores. Es filtren les sals d'amoni i el filtrat es concentra al buit per donar el producte, que és un líquid lleugerament groguenc. Rendiment: 6.73 g (64%).



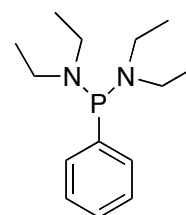
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 1.11 (*t*, 12 H, *J* = 7.1 Hz), 3.10-3.18 (*m*, 8H).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 13.8 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 4.6 Hz), 42.1 (*d*, CH₂, *J*_{CP} = 17.8 Hz).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +147.6 (*s*).

Bis(*N,N*-dietilamino)fenilfosfina⁶, P6

Sobre una dissolució de diclorofenilfosfina (17.9 g, 13.57 ml, 100 mmol) en 100 ml de THF s'hi afegeix lentament (usant un embut d'addició de pressió compensada) una altra dissolució de dietilamina (31.2 g, 45 ml, 428 mmol) en 30 ml de THF. La suspensió resultant s'agita durant una hora, passada la qual es posa a reflux (80 °C) durant 14 hores. Es filtren les sals d'amoni i el líquid groc resultant es concentra al buit tot donant un oli groguenc que és purificat mitjançant una destil·lació a pressió reduïda (150 °C, 0.5 mmHg) per donar, finalment, el producte com a líquid viscos i incolor. Rendiment: 17.50 g (74%).



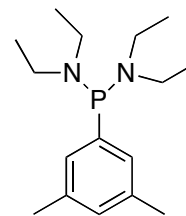
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 1.11 (*t*, 12H, *J* = 7.1 Hz), 3.05-3.15 (*m*, 8H), 7.32-7.44 (*m*, 5H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 14.7 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 3.2 Hz), 42.8 (*d*, CH₂, *J*_{CP} = 16.4 Hz), 127.0-131.0 (*m*, CH, Ar), 141.6 (*d*, C, Ar, *J*_{CP} = 3.2 Hz).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +98.7 (s).

Bis(*N,N*-dietilamino)-3,5-dimetilfenilfosfina⁷, P7

S'agita llimalla de magnesi (0.44 g, 18.2 mmol) al buit durant 30 minuts i tot seguit es cobreix amb 20 ml de THF. A mesura que s'escalfa la suspensió fins a 80 °C s'hi va afegint, gota a gota, 1-bromo-3,5-dimetilbenzè (5-bromo-*m*-xilè, 2.89 g, 2.12 ml, 15.6 mmol) dissolt en 20 ml de THF. Un cop acabada l'addició es reflueix durant una hora. La suspensió del reactiu de Grignard que s'ha obtingut es refreda a -20 °C i s'hi afegeix **P 5** (2.74 g, 13 mmol) dissolt en 20 ml de THF i es deixa agitant dues hores, passades les quals es deixa escalfar fins a temperatura ambient. Es filtren les sals de magnesi i del filtrat se n'evaporen tots els volàtils, per donar un sòlid pastós que es renta amb hexà (3x30 ml). Aquest sòlid, després d'evaporar-ne el dissolvent, produeix un oli ataronjat i viscos, que es purifica per destil·lació a pressió reduïda (150 °C, 0.1 mmHg). S'obté, finalment, un oli incolor molt viscos que és el producte pur. Rendiment: 3.75 g (86%).



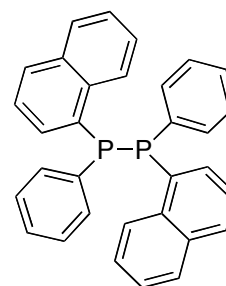
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 1.15 (*t*, 12H, *J* = 3.2 Hz), 2.35 (*s*, 6H), 3.07-3.19 (*m*, 8H), 6.85 (*s*, 1H), 7.10 (*d*, 2H, *J* = 5.7 Hz).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 13.6 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 3.2 Hz), 20.4 (*s*, CH₃), 41.8 (*d*, CH₂, *J*_{CP} = 16.4 Hz), 127.5-140.6 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +97.9 (s).

***P,P'*-difenil-*P,P'*-bis(1-naftil)difosfina⁸, P8**

Sobre llimalla de magnesi (3.5 g, 144 mmol) en 30 ml de THF, s'hi afegeix, gota a gota, una solució d'1-bromonaftalè (10.9 g, 7.3 ml, 52.5 mmol) dissolt en 30 ml de THF. Un cop iniciada la reacció de formació del magnesià, s'escalfa a reflux i es deixa agitant fins una hora després d'acabada l'addició. Passat aquest temps, es deixa refredar a temperatura ambient i sobre la suspensió resultant s'hi afegeix diclorofenilfosfina (4.3 g, 3.26 ml, 24 mmol) dissolta en 30 ml més de THF. Es deixa agitant una hora més a temperatura ambient. Per tal d'hidrolitzar la suspensió s'hi afegeix una solució de clorur d'amoni al 15% i se separa la fase orgànica superior, que es renta dues vegades amb 100 ml d'aigua i s'asseca amb sulfat de sodi anhidre. Finalment, s'hi afegeixen 50 ml d'etanol i la mescla es sotmet a evaporació lenta al buit fins que la solució s'enterboleix. Unes hores al congelador provoquen la precipitació del producte com a sòlid blanc que es filtra, es renta amb etanol sec i es guarda sota nitrogen.



Rendiment: 3.15 g (28%).

IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3050 η (C-H), 2926 η (C-H), 2855 η (C-H), 1501, 1432, 1383, 1024, 797, 774, 749, 695, 440.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298K), η (ppm): 6.94-7.00 (*m*, 2H, Ar), 7.25-7.60 (*m*, 16H, Ar), 7.82-7.89 (*m*, 4H, Ar), 8.44-8.49 (*m*, 2H, Ar).

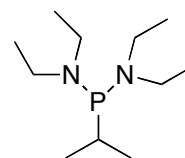
RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298K), η (ppm): 125.6-134.8 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298K), η (ppm): -23.2 (*s*).

AE: Calculat per C₃₂H₂₄P₂: C 81.69%, H 5.14%. Trobat: C 81.36%, H 5.46%.

Bis(*N,N*-dietilamino)isopropilfosfina, P9

Es dissol dicloroisopropilfosfina (1.17 g, 1 ml, 8.1 mmol) en 15 ml de toluè. Lentament, s'hi afegeix dietilamina (2.52 g, 3.71 ml, 34.5 mmol) dissolta en 20 ml de toluè. Es forma un sòlid blanc i es deixa agitant 24 hores. Un cop filtrat aquest sòlid, que és la sal d'amoní, s'evapora el dissolvent fins que queda un líquid incolor, que s'usa directament sense purificar en la reacció posterior amb l'efedrina (per preparar (*X*_P,*S*_{C4},*R*_{C5})-L3).



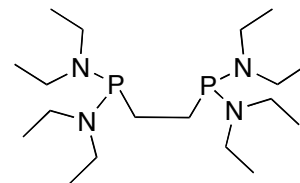
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.85-1.30 (*m*, 18H), 1.95-2.12 (*m*, 1H), 2.87-3.10 (*m*, 8H).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 14.5 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 3.2$ Hz), 18.6 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 23.7$ Hz), 23.2 (*d*, CH, $J_{CP} = 1.8$ Hz), 42.5 (*d*, CH₂, $J_{CP} = 14.1$ Hz).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +101.5 (*s*).

1,2-bis[bis(*N,N*-dietilamino)fosfino]età, P10

Es dissol 1,2-bis(diclorofosfino)età (3.20 g, 2.08 ml, 13.8 mmol) en 15 ml de toluè i lentament s'hi va afegint la dietilamina (14.3 ml, 10.11 g, 138 mmol) dissolta en 20 ml de toluè. A mesura que l'addició avança es va formant un sòlid i es produeix un escalfament de la suspensió. Un cop acabada l'addició, s'hi afegeixen 30 ml més de toluè per tal de permetre una bona agitació i es deixa agitant 14 hores. La posterior filtració i evaporació del dissolvent forneix un líquid lleugerament groguenc que és el producte. Rendiment: 4.30 g (82%).



RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.97 (*t*, 24H, $J = 7.0$ Hz), 1.58 (*t*, 4H, $J = 5.3$ Hz), 2.94 (*m*, 16H).

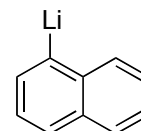
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: 13.9 (*s*, CH_3), 21.7 (*t*, CH_2 , $J_{\text{CP}} = 26.7$ Hz), 41.5 (*t*, CH_2 , $J_{\text{CP}} = 16.0$ Hz).

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101.1 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: +90.3 (*s*).

3.1.3. Organolítics

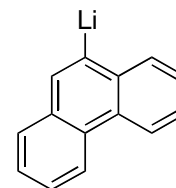
1-naftil-liti⁹, P11

Es dissol 1-bromonaftalè (7.17 g, 4.82 ml, 34.5 mmol) en 70 ml d'èter dietílic i es refreda a -78 °C. S'hi afegeix, mitjançant una xeringa i sota un corrent de nitrogen, *n*-butil-liti (22.5 ml d'una solució 1.6 M en hexans, 36.0 mmol) i es deixa agitant dues hores, de manera que s'obté una suspensió blanquinosa. Per tal d'assegurar una completa litiació de l'halur d'aril, la mescla s'escalfa a -20 °C i s'hi deixa 30 minuts, passats els quals es refreda altre cop a -78 °C amb la qual cosa la suspensió de **P11** està a punt per ser usada.



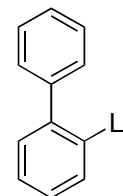
9-fenantril-liti⁹, P12

La preparació és anàloga a **P11**, però usant 9-bromofenantrè (8.87 g, 34.5 mmol) com a halur d'aril.



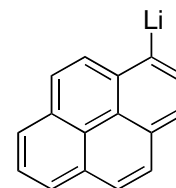
2-bifenil-liti⁹, P13

La preparació és anàloga a **P11**, però usant 2-bromobifenil (8.04 g, 5.95 ml, 34.5 mmol) com a halur d'aril.



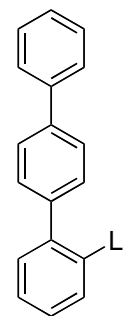
1-pirenil-liti^{10,11}, P14

La preparació és similar a **P11**, però usant **P1** (9.72 g, 34.5 mmol) i duent a terme la preparació del reactiu organolític en THF (50 ml), a causa de la baixa solubilitat de l'1-bromopirè en èter dietílic.

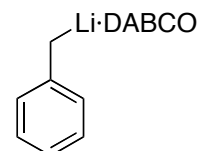


2-lítio-*p*-terfenil, P15

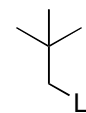
La preparació és similar a **P11**, però usant **P3** (4.64 g, 15 mmol) i duent a terme la preparació del reactiu organolític en THF (15 ml), a causa de la baixa solubilitat del **P3** en èter dietílic.

**Benzil-liti¹², P16**

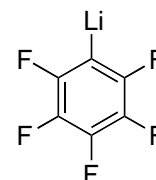
Es dissol DABCO (1.12 g, 10 mmol) en 30 ml de toluè i s'hi afegeix *n*-butil-liti (6.25 ml d'una solució 1.6 M en hexans, 10 mmol). S'escalfa a 80 °C durant una hora i al cap de 30 minuts precipita un sòlid groc brillant, que és l'adducte entre el benzil-liti i el DABCO. Aquest sòlid es filtra i s'asseca sota nitrogen. S'acaba obtenint el producte pur en forma de sòlid groc extremadament sensible a l'aire i la humitat, que emblanqueix immediatament en entrar en contacte amb l'aire. Rendiment: 1.79 g (85%).

**Neopentil-liti (2,2-dimetil-1-litiopropà)¹³, P17**

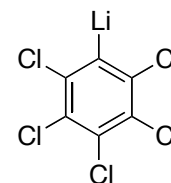
Es dissol iodur de neopentil (1-iodo-2,2-dimetilpropà, 0.248 g, 0.165 ml, 1.25 mmol) en 5 ml d'èter dietílic i es refreda a -78 °C. Se li afegeix *tert*-butil-liti (1.75 ml d'una solució 1.5 M en pentà, 2.625 mmol) i es deixa 30 minuts agitant a -78 °C. Es deixa llavors escalfar fins a temperatura ambient i la solució d'organolític està llesta per ser usada.

**Pentafluorofenil-liti, P18**

Es dissol bromopentafluorobenzè (2.96 g, 1.50 ml, 12 mmol) en 50 ml d'èter dietílic i es refreda a -78 °C. S'hi afegeix *n*-butil-liti (7.8 ml d'una solució 1.6 M en hexans, 12.5 mmol) i es deixa 30 minuts agitant, passats els quals el reactiu està llest¹⁴.

**Pentaclorofenil-liti¹², P19**

Es dissol hexaclorobenzè (1.71 g, 6 mmol) en 35 ml d'èter dietílic i es refreda a -78 °C. Se li afegeix *n*-butil-liti (4.1 ml d'una solució 1.6 M en hexans, 6.5 mmol) i es deixa agitant durant dues hores, formant-se una solució de color groc pàl·lid, que conté el producte desitjat.

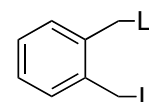


1,4-dilitiobutà¹³, P20

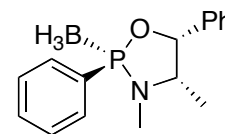
Es segueix el mateix procediment que en preparar **P17**. S'usa $\text{Li}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Li}$ 1,4-diiodobutà (1.55 g, 0.65 ml, 5 mmol) en 10 ml d'èter dietílic i *tert*-butil-liti (14 ml d'una solució 1.5 M en pentà, 21.0 mmol).

 η,η' -dilitio-*o*-xilè⁴, P21

A temperatura ambient es dissol **P4** (0.80 g, 1.85 mmol) en 5 ml d'èter dietílic i s'hi afegeix *n*-butil-liti (2.4 ml d'una solució 1.6 M en hexans, 3.84 mmol) i es deixa 1 dia agitant a temperatura ambient. Apareix el producte en forma de sòlid groc molt brillant i sensible a l'aire.

**3.2. Oxazafosfolidina-borans****(2*R*,4*S*,5*R*)-2,5-difenil-3,4-dimetil-1,3,2-oxazafosfolidina-2-borà¹⁵, (*R*_P,*S*_{C4},*R*_{C5})-L1**

En 350 ml de toluè s'hi dissolen **P6** (25.2 g, 100 mmol) i (1*R*,2*S*)-(-)-2-metilamino-1-fenilpropan-1-ol ((-)-efedrina, 18.15 g, 110 mmol) i la mescla s'escalfa a 105 °C sota un corrent de nitrogen sec i desoxigenat, per tal d'arrossegar la dietilamina que es forma.



Després d'aproximadament 8 hores es para el corrent de nitrogen i la reacció es deixa a la mateixa temperatura durant 24 hores. El progrés de la reacció es pot veure enregistrant l'espectre d'RMN de ³¹P, en el qual es veu desaparèixer el pic de la diaminofosfina inicial (99 ppm) i, al mateix temps, l'aparició de dos nous pics corresponents als dos possibles diastereoisòmers del producte, a 141.5 ppm (majoritari, 96%, *R*_P), i a 154.5 ppm (minoritari, 4%, *S*_P).

Un cop comprovada la total conversió del reactiu **P6**, es deixa refredar i s'hi afegeix l'adducte de Lewis entre el borà i el sulfur de dimetil, en forma de dissolució toluènica 2 M (55 ml, 110 mmol) i la mescla s'agita durant 12 hores més. L'evaporació de tots els volàtils produeix un sòlid pastós, del qual, per addició de 150 ml de metanol s'obté un sòlid blanc, cristal·lí i diastereomèricament pur, que es filtra i es renta amb metanol molt fred. Rendiment: 19.95 g (70%).

IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3066 η (C-H), 2966 η (C-H), 2956 η (C-H), 2849 η (C-H), 2806 η (C-H), 2420 η (B-H), 2362 η (B-H), 2337 η (B-H), 1436, 1179, 1110, 961, 736, 693, 625, 613, 478.

RMN-¹H (500.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.20-1.70 (*q*, *sa*, 3H, *J*_{BH} ≈ 97 Hz), 0.81 (*d*, 3H, *J* = 6.5 Hz), 2.66 (*d*, 3H, *J* = 11.0 Hz), 3.66 (*m*, 1H), 5.58 (*dd*, 1H, *J* = 6.0 Hz, 3.0 Hz), 7.26-

7.84 (*m*, 10H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 13.6 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 3.5$ Hz), 29.5 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 8.1$ Hz), 59.1 (*d*, CH, $J_{CP} = 1.7$ Hz), 84.2 (*d*, CH, $J_{CP} = 7.8$ Hz), 127.0-136.6 (*m*, C, CH, Ar).

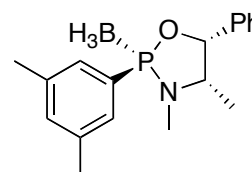
RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +134.5 (*q*, *sa*, $J_{BP} \approx 71$ Hz).

RMN-¹¹B{¹H} (80.2 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -41.1 (*d*, $J_{BP} = 78.0$ Hz).

$[\eta]_D$ (*c* = 0.820, CHCl₃) (bibliografia¹⁵) = +5.6° (+4.5°).

(2*R*,4*S*,5*R*)-2-(3,5-dimetilfenil)-5-fenil-3,4-dimetil-1,3,2-oxazafosfolidina-2-borà, (R_P,S_{C4},R_{C5})-L2

La preparació és anàloga a (R_P,S_{C4},R_{C5})-L1. Partint de P7 (4.34 g, 15.47 mmol), i (-)-efedrina (2.82 g, 17.1 mmol) s'acaba obtenint un sòlid blanc i cristal·lí. De la mateixa manera que en la preparació de (R_P,S_{C4},R_{C5})-L1, la reacció de ciclació de l'efedrina sobre el fòsfor es pot seguir per RMN de ³¹P. Aquest mostra la desaparició del pic de l'aminofosfina (98 ppm) i l'aparició dels pics de producte corresponents als dos diastereòmers de diferent configuració absoluta en l'àtom de fòsfor: el majoritari (98%) a 142.3 ppm i el minoritari (2%) a 156.3 ppm. Rendiment: 1.65 g (34%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3066 η (C-H), 3027 η (C-H), 2976 η (C-H), 2952 η (C-H), 2862 η (C-H), 2808 η (C-H), 2408 η (B-H), 2381 η (B-H), 2339 η (B-H), 1453, 1448, 1183, 1131, 973, 949, 846, 749, 699, 689, 632, 617, 481, 403.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.20-1.70 (*q*, *sa*, 3H), 0.82 (*d*, 3H, $J = 6.5$ Hz), 2.38 (*s*, 6H), 2.68 (*d*, 3H, $J = 10.9$ Hz), 3.67 (*m*, 1H), 5.59 (*dd*, 1H, $J = 6.0$ Hz, 3.0 Hz), 7.18-7.43 (*m*, 8H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 13.5 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 3.4$ Hz), 21.4 (*s*, CH₃), 29.5 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 8.1$ Hz), 59.1 (*d*, CH, $J_{CP} = 1.6$ Hz), 84.1 (*d*, CH, $J_{CP} = 7.5$ Hz), 126.6-138.4 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +135.1 (*q*, *sa*, $J_{BP} \approx 71$ Hz).

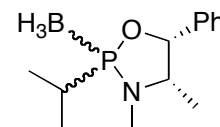
RMN-¹¹B{¹H} (MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -40.8 (*d*, $J_{BP} = 78.4$ Hz).

AE: Calculat per BC₁₈H₂₅NOP: C 69.03%, H 8.05%, N 4.47%. Trobat: C 68.45%, H 8.43%, N 4.36%.

$[\eta]_D$ (*c* = 0.845, CHCl₃) = +3.1°.

(2*X*,4*S*,5*R*)-2-isopropil-5-fenil-3,4-dimetil-1,3,2-oxazafosfolidina-2-borà,
(*X*_P,*S*_{C4},*R*_{C5})-L3

En 50 ml de toluè es dissol tota la quantitat de **P9** obtinguda i 1.65 g (10 mmol) de (-)-efedrina. S'escalfa a 105 °C durant 8 hores, fent passar un suau corrent de nitrogen sec per arrossegar la dietilamina formada. Llavors s'atura el flux de nitrogen i es deixa 12 hores a 105 °C. Es pot comprovar que hi ha hagut ciclació total amb l'RMN de ³¹P gràcies a la desaparició del senyal de **P9** (100 ppm) i a l'aparició dels senyals del diastereòmer majoritari (80%) 168.3 ppm, i del minoritari (20%) a 180.1 ppm.



Es deixa refredar la solució obtinguda i s'hi afegeixen 5 ml (10 mmol) de BH₃·SMe₂ 2 M en toluè i es deixa agitant 24 h. S'evapora el toluè fins a sequedat quedant una substància pastosa groguenca. S'afegeixen 30 ml d'aigua i s'extreu amb 30 ml d'hexà. La fase orgànica es renta amb 10 ml d'HCl a l'1% i s'asseca amb sulfat de sodi anhidre. Evaporant fins a sequedat s'obté una petita quantitat del producte en forma d'oli groc.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): isòmer majoritari: 0.67 (*d*, 3H, *J* = 6.6 Hz), 1.07-1.20 (*m*, 6H), 1.78-1.98 (*m*, 1H), 2.65 (*d*, 3H, *J* = 9.7 Hz), 3.63 (*m*, 1H), 5.44 (*dd*, 1H, *J* = 5.7 Hz, 1.5 Hz), 7.20-7.32 (*m*, 5H, Ar).

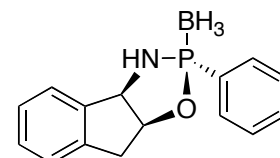
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): isòmer minoritari: 1.07-1.20 (*m*, 6H), 1.78-1.98 (*m*, 1H), 2.77 (*d*, 3H, *J* = 9.3 Hz), 3.43 (*m*, 1H), 7.20-7.32 (*m*, 5H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): 11.8 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 9.6 Hz), 15.0 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 20.5 Hz), 29.3 (*s*, CH₃), 58.8 (*s*, CH), 83.0 (*s*, CH), 124.6-128.7 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): majoritari: +157.4 (*q*, *sa*, *J*_{BP} ≈ 77 Hz), minoritari: +161.4 (*q*, *sa*, *J*_{BP} ≈ 73 Hz).

(*S*_P,*S*_{C4},*R*_{C5})-L4

La preparació és anàloga a (**R_P,R_{C4},S_{C5}**)-L1. Partint de **P6** (0.51 g, 2.0 mmol), i (1*R*,2*S*)-(+)-*cis*-1-amino-2-indanol (0.33 g, 2.2 mmol), s'acaba obtenint un sòlid blanc i cristal·lí. De la mateixa manera que en la preparació de (**R_P,S_{C4},R_{C5}**)-L1,



la reacció de ciclació de l'aminoalcohol sobre el fòsfor es pot seguir per RMN de ³¹P. Aquest mostra la desaparició del pic de l'aminofosfina (99 ppm) i l'aparició dels pics de producte corresponents als dos diastereoisòmers de diferent configuració absoluta en el fòsfor: el majoritari (92%) a 138.5 ppm i el minoritari (8%) a 143.1 ppm. Rendiment: 0.27 g (50%).

IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3371 η (N-H), 3053 η (C-H), 3008 η (C-H), 2950 η (C-H), 2915 η (C-H), 2404 η (B-H), 2362 η (B-H), 2335 η (B-H), 1429, 1105, 994, 918, 752, 563, 476.

RMN-¹H (500.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 1.20-2.00 (*q, sa*, 3H, $J_{BH} \approx 50$ Hz), 4.06 (*d, sa*, 1H, $J = 8.0$ Hz), 4.18-4.30 (*m*, 2H), 5.75-5.82 (*m*, 1H), 6.01-6.04 (*m*, 1H), 8.10-8.70 (*m*, 9H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 38.7 (*d*, CH₂, $J_{CP} = 4.3$ Hz), 64.8 (*d*, CH, $J_{CP} = 2.8$ Hz), 84.8 (*d*, CH, $J_{CP} = 8.4$ Hz), 124.5-140.1 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +140.1 (*q, sa*, $J_{BP} \approx 70$ Hz).

RMN-¹¹B{¹H} (MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -40.0 (*d*, $J_{BP} = 68.3$ Hz).

AE: Calculat per BC₁₅H₁₇NOP: C 66.95%, H 6.37%, N 5.20%. Trobat: C 66.30%, H 6.62%, N 5.16%.

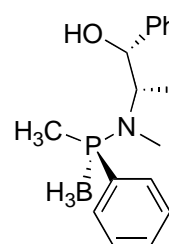
EM(FAB) *m/e*: 292 [M+Na]⁺.

[η]_D (c = 1.0, CHCl₃) = +54.4°.

3.3. Aminofosfina-borans

(1*R*,2*S*)-2-{[(*R*)-fenilmetilfosfanil]metilamino}-1-fenilpropan-1-ol-*P*-borà¹⁵⁻¹⁷ (1/1), (*R_P*,*R_{C1}*,*S_{C2}*)-L5

Una solució de (*R_P*,*S_{C4}*,*R_{C5}*)-L1 (2.85 g, 10 mmol) en 10 ml de THF es refreda a -78 °C i se li afegeix metil-liti (7.5 ml d'una solució 1.6 M en èter dietílic, 12 mmol) i es deixa escalfar lentament fins a temperatura ambient. Per tal d'hidrolitzar la mescla, s'hi afegeixen amb cura 10 ml d'aigua i s'elimina el THF al buit. El residu obtingut s'extreu amb 3x30 ml de CH₂Cl₂, es renta amb 100 ml d'aigua i la fase orgànica final s'asseca amb sulfat de sodi anhidre. Es filtra i s'evapora el dissolvent fins que queda un sòlid blanc. Rendiment: 2.77 g (92%).



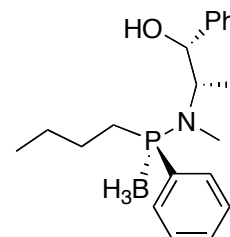
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.00-1.40 (*q, sa*, 3H), 1.26 (*d*, 3H, $J = 6.7$ Hz), 1.54 (*d*, 3H, $J = 9.0$ Hz), 2.50 (*d*, 3H, $J = 8.6$ Hz), 4.05 (*m*, 1H), 4.76 (*d*, 1H, $J = 7.1$ Hz), 7.00-7.60 (*m*, 10H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 11.3 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 41.4$ Hz), 14.1 (*s*, CH₃), 29.0 (*s*, CH₃), 58.0 (*d*, CH, $J_{CP} = 8.2$ Hz), 77.8 (*d*, CH, $J_{CP} = 6.3$ Hz), 126.7-130.5 (*m*, C, CH, Ar), 142.5 (*s*, C, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +65.8 (*d, sa*, $J_{BP} \approx 79$ Hz).

**(1R,2S)-2-[(R)-butilfenilfosfanil]metilamino}-1-fenilpropan-1-ol-P-borà^{15,17} (1/1),
(R_P,R_{C1},S_{C2})-L6**

Es procedeix com en la preparació de (R_P,R_{C1},S_{C2})-L5. Partint de (R_P,S_{C4},R_{C5})-L1 (0.855 g, 3 mmol) i usant *n*-butil-liti (2.0 ml d'una solució 1.6 M en hexans, 3.2 mmol), s'acaba obtenint un oli incolor. Rendiment: 0.77 g (75%).

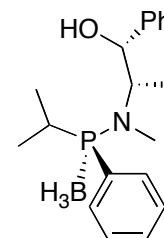


RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): 0.40-1.05 (*q, sa*, 3H), 0.94 (*d*, 3H, *J* = 6.9 Hz), 1.18 (*d*, 3H, *J* = 6.8 Hz), 1.39-2.00 (*m*, 6H), 2.56 (*d*, 3H, *J* = 7.8 Hz), 3.96-4.11 (*m*, 1H), 4.85 (*sa*, 1H, *J* = 7.1 Hz), 7.00-7.60 (*m*, 10H, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): +65.6 (*d, sa, J_{BP}* ≈ 84 Hz).

**(1R,2S)-2-[(R)-fenilisopropilfosfanil]metilamino}-1-fenilpropan-1-ol-P-borà (1/1),
(R_P,R_{C1},S_{C2})-L7**

Es procedeix com en la preparació de L5. Partint de (R_P,S_{C4},R_{C5})-L1 (2.85 g, 10 mmol) i usant isopropil-liti (17.1 ml d'una solució 0.7 M en pentà, 12 mmol), s'acaba obtenint el producte en forma de sòlid blanc. Rendiment: 2.92 g (59%).



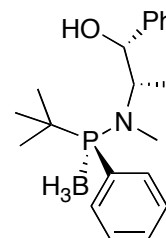
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): 0.20-1.70 (*q, sa*, 3H), 0.95-1.25 (*m*, 9H), 2.49-2.72 (*m*, 4H), 4.15 (*m*, 1H), 4.79 (*d*, 1H, *J* = 4.8 Hz), 7.10-7.70 (*m*, 10H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): 12.5 (*d*, CH₃, *J_{CP}* = 3.9 Hz), 16.6 (*s*, CH₃), 17.2 (*d*, CH₃, *J_{CP}* = 5.1 Hz), 22.5 (*d*, CH, *J_{CP}* = 4.2 Hz), 29.6 (*d*, CH₃, *J_{CP}* = 3.1 Hz), 58.8 (*d*, CH, *J_{CP}* = 8.1 Hz), 78.9 (*d*, CH, *J_{CP}* = 2.2 Hz), 126.1-132.0 (*m*, C, CH, Ar), 142.9 (*s*, C, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): +76.5 (*d, sa, J_{BP}* ≈ 85 Hz).

**(1R,2S)-2-[(R)-(tert-butil)fenilfosfanil]metilamino}-1-fenilpropan-1-ol-P-borà¹⁸
(1/1), (R_P,R_{C1},S_{C2})-L8**

Es procedeix com en la preparació de L5. Partint de (R_P,S_{C4},R_{C5})-L1 (2.85 g, 10 mmol) i usant *tert*-butil-liti (6.5 ml d'una solució 1.7 M en pentà, 11 mmol), s'aïlla el producte com a sòlid blanc. Rendiment: 2.63 g (77%).



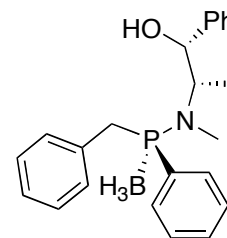
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): 0.20-1.70 (*q, sa*, 3H), 1.32 (*d*, 9H, *J* = 13.8 Hz), 2.88 (*d*, 3H, *J* = 6.4 Hz), 4.15 (*m*, 1H), 5.20 (*d*, 1H, *J* = 3.4 Hz), 7.20-7.70 (*m*, 10H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 10.6 (*d*, CH₃, J_{CP} = 4.1 Hz), 27.9 (*d*, CH₃, J_{CP} = 2.8 Hz), 33.7 (*d*, CH₃, J_{CP} = 4.6 Hz), 34.6 (*d*, C, J_{CP} = 34.6 Hz), 58.4 (*d*, CH, J_{CP} = 9.1 Hz), 79.8 (*s*, CH), 125.0-132.0 (*m*, C, CH, Ar), 142.8 (*s*, C, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +86.4 (*d*, *sa*, J_{BP} \approx 85 Hz).

**(1*R*,2*S*)-2-[(*R*)-benzilfenilfosfanil]metilamino}-1-fenilpropan-1-ol-*P*-borà (1/1),
(*R*_P,*R*_{C1},*S*_{C2})-L9**

Una solució de (*R*_P,*S*_{C4},*R*_{C5})-L1 (2.85 g, 10 mmol) en 10 ml de THF es refreda a -78 °C, se li afegeix **P16** (3.57 g, 17 mmol) i es deixa escalfar lentament fins a temperatura ambient. S'obté una solució marró molt fosca que s'hidrolitza lentament amb 30 ml d'aigua. S'elimina el THF al buit i el residu obtingut s'extreu amb 3x30 ml de CH₂Cl₂, es renta amb 100 ml d'aigua i la fase orgànica final s'asseca amb sulfat de sodi anhidre. Es filtra i s'elimina el dissolvent fins que queda una espuma. Rendiment: 5.7 g (50%).

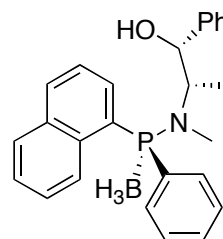


RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.20-1.70 (*sa*, 3H), 0.63 (*d*, 3H, J = 6.8 Hz), 1.03 (*d*, 1H, J = 6.9 Hz), 2.59 (*d*, 3H, J = 7.3 Hz), 3.30-3.60 (*m*, 2H), 3.80-4.10 (*m*, 1H), 4.80 (*d*, 1H, J = 5.6 Hz), 7.23-7.87 (*m*, 10H, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +72.8 (*d*, *sa*, J_{BP} \approx 86 Hz).

**(1*R*,2*S*)-2-[(*S*)-fenil(1-naftil)fosfanil]metilamino}-1-fenilpropan-1-ol-*P*-borà
(1/1)^{9,19}, (*S*_P,*R*_{C1},*S*_{C2})-L10**

Sobre una suspensió recentment preparada de **P11** (34.5 mmol) s'hi afegeix lentament *via* cànula una solució preredada a -78 °C de (*R*_P,*S*_{C4},*R*_{C5})-L1 (8.55 g, 30 mmol) en 30 ml de THF. La suspensió groga resultant es deixa escalfar lentament a temperatura ambient, durant 12 hores. La solució ataronjada intensa que resulta s'hidrolitza amb 25 ml d'aigua i els solvents orgànics s'evaporen al buit. La suspensió que s'obté s'extreu amb diclorometà (3x30 ml) i les fases orgàniques combinades es renten amb aigua (100 ml). La fase orgànica final s'asseca amb sulfat de sodi anhidre, es filtra i se n'evapora tot el dissolvent al buit, cosa que deixa el producte pur en foma d'espuma blanca. Rendiment: 10.1 g (82%).



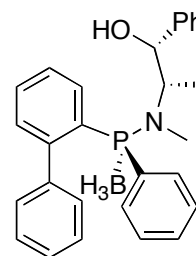
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.20-2.10 (*m*, *sa*, 3H), 1.32 (*d*, 3H, J = 6.9 Hz), 1.92 (*d*, 1H, J = 3.3 Hz), 2.65 (*d*, 3H, J = 7.4 Hz), 4.52 (*m*, 1H), 5.02 (*t*, 1H, J = 3.4 Hz), 7.20-8.30 (*m*, 17H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 11.6 (*d*, CH₃, J_{CP} = 4.0 Hz), 31.5 (*d*, CH₃, J_{CP} = 3.1 Hz), 58.1 (*d*, CH, J_{CP} = 10.0 Hz), 79.2 (*d*, CH, J_{CP} = 3.0 Hz), 124.0-143.1 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +72.7 (*q*, *sa*, J_{BP} \approx 59 Hz).

**(1*R*,2*S*)-2-[(*S*)-(2-bifenil)fenilfosfanil]metilamino)-1-fenilpropan-1-ol-*P*-borà
(1/1)⁹, (*S_P*,*R_{C1}*,*S_{C2}*)-L11**

La preparació és anàloga a (*S_P*,*R_{C1}*,*S_{C2}*)-L10, però usant una suspensió de **P13** (34.5 mmol). S'obté també una espuma blanca. Rendiment: 9.2 g (70%).



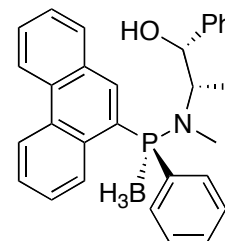
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.50-2.10 (*m*, *sa*, 3H), 0.69 (*d*, 3H, J = 6.9 Hz), 2.56 (*d*, 3H, J = 7.2 Hz), 3.92-3.97 (*m*, 1H), 4.86 (*d*, 1H, J = 1.7 Hz), 7.16-7.75 (*m*, 19H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 9.9 (*d*, CH₃, J_{CP} = 6.4 Hz), 31.7 (*s*, CH₃), 58.5 (*d*, CH, J_{CP} = 10.0 Hz), 78.8 (*s*, CH), 125.6-134.1 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +71.9 (*q*, *sa*, J_{BP} \approx 69 Hz).

**(1*R*,2*S*)-2-[(*S*)-(9-fenantril)fenilfosfanil]metilamino)-1-fenilpropan-1-ol-*P*-borà
(1/1)⁹, (*S_P*,*R_{C1}*,*S_{C2}*)-L12**

La preparació és anàloga a (*S_P*,*R_{C1}*,*S_{C2}*)-L10, però usant una suspensió de **P12** (34.5 mmol). En aquest cas s'aïlla una espuma groguenca. Rendiment: 11.5 g (83%).



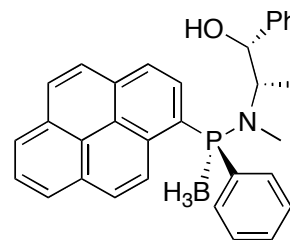
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.80-2.20 (*m*, *sa*, 3H), 1.39 (*d*, 3H, J = 6.8 Hz), 2.74 (*d*, 3H, J = 7.5 Hz), 4.50-4.65 (*m*, 1H), 5.09 (*d*, 1H, J = 3.7 Hz), 7.23-8.80 (*m*, 19H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 11.6 (*d*, CH₃, J_{CP} = 4.3 Hz), 31.6 (*d*, CH₃, J_{CP} = 3.5 Hz), 58.2 (*d*, CH, J_{CP} = 10.4 Hz), 79.2 (*d*, CH, J_{CP} = 2.5 Hz), 122.7-142.7 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +71.8 (*d*, *sa*, J_{BP} \approx 64 Hz).

(1*R*,2*S*)-2-[(*S*)-(1-pirenil)fenilfosfanil]metilamino}-1-fenilpropan-1-ol-*P*-borà (1/1), (*S_P*,*R_{C1}*,*S_{C2}*)-L13

La preparació és similar a (*S_P*,*R_{C1}*,*S_{C2}*)-L10, però usant una suspensió de **P14** (34.5 mmol). Finalment s'obté una espuma marronosa. Rendiment: 12.3 g (85%).



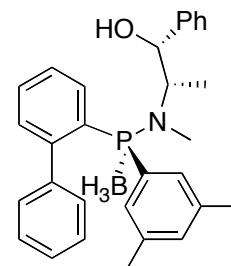
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): 0.80-2.10 (*m, sa*, 3H), 1.41 (*d*, 3H, *J* = 6.8 Hz), 2.70 (*d*, 3H, *J* = 7.5 Hz), 4.60-4.66 (*m*, 1H), 5.10 (*d*, 1H, *J* = 3.3 Hz), 7.29-8.56 (*m*, 19H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): 11.8 (*d*, CH₃, *J_{CP}* = 4.2 Hz), 31.6 (*d*, CH₃, *J_{CP}* = 3.5 Hz), 58.3 (*d*, CH, *J_{CP}* = 10.4 Hz), 79.2 (*d*, CH, *J_{CP}* = 2.6 Hz), 123.1-142.6 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): +71.5 (*s, sa*).

(1*R*,2*S*)-2-[(*S*)-(2-bifenil)(3,5-dimetilfenil)fosfanil]metilamino}-1-fenilpropan-1-ol-*P*-borà (1/1), (*S_P*,*R_{C1}*,*S_{C2}*)-L14

El procediment és el mateix que l'utilitzat en preparar (*S_P*,*R_{C1}*,*S_{C2}*)-L10. Partint de (*R_P*,*S_{C4}*,*R_{C5}*)-L2 (3.13 g, 10 mmol) i la suspensió de **P13** s'acaba obtenint una espuma blanca. Rendiment: 4.25 g (91%).



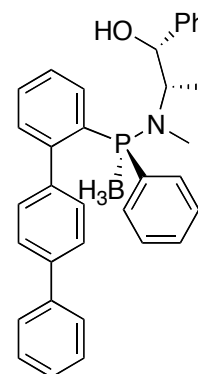
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): 0.40-2.10 (*m, sa*, 3H), 0.75 (*d*, 3H, *J* = 6.9 Hz), 2.28 (*s*, 6H), 2.57 (*d*, 3H, *J* = 7.2 Hz), 3.94-4.01 (*m*, 1H), 4.87 (*sa*, 1H), 6.99-7.62 (*m*, 17H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): 10.5 (*d*, CH₃, *J_{CP}* = 6.4 Hz), 21.9 (*s*, CH₃), 32.2 (*d*, CH₃, *J_{CP}* = 3.9 Hz), 58.4 (*d*, CH, *J_{CP}* = 10.1 Hz), 79.2 (*s*, CH), 125.9-147.8 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): +71.7 (*q, sa*, *J_{BP}* ≈ 67 Hz).

(1*R*,2*S*)-2-[[(*S*)-fenil(2-*p*-terfenil)fosfanil]metilamino]-1-fenilpropan-1-ol-*P*-borà (1/1), (*S_p*,*R_{C1}*,*S_{C2}*)-L15

La preparació és similar a (*S_p*,*R_{C1}*,*S_{C2}*)-L10, però usant una suspensió de **P15** (15 mmol) i (*R_p*,*S_{C4}*,*R_{C5}*)-L1 (2.85 g, 10 mmol) en 15 ml de THF. El sòlid pastós final obtingut es renta amb metanol per donar, després d'evaporar el dissolvent, una espuma marronosa. Rendiment: 4.21 g (82%).



RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.50-2.00 (*m, sa*, 3H), 0.69 (*d*, 3H, *J* = 6.8 Hz), 2.59 (*d*, 3H, *J* = 10.0 Hz), 4.02 (*sa*, 1H), 4.84 (*sa*, 1H), 7.17-7.75 (*m*, 23H, Ar).

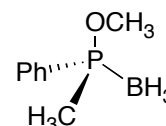
RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 10.4 (*d*, CH₃, *J_{CP}* = 6.5 Hz), 32.1 (*d*, CH₃, *J_{CP}* = 4.2 Hz), 58.6 (*d*, CH, *J_{CP}* = 10.3 Hz), 79.1 (*s*, CH), 126.1-147.3 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +71.4 (*s, sa*).

3.4. Fosfinit-borans

(*S*)-fenilmetilmetoxifosfina-*P*-borà (1/1)^{15,20}, (*S*)-L16

Es dissol (*R_p*,*R_{C1}*,*S_{C2}*)-L5 (3.01 g, 10 mmol) en 100 ml de metanol i es refreda a 0 °C. S'hi afegeix, gota a gota, àcid sulfúric (0.58 ml, 1.06 g, 10 mmol). Acabada l'addició, es deixa agitant a temperatura ambient durant 12 hores. S'elimina el metanol a pressió reduïda i el residu pastós que s'obté es suspèn en 50 ml d'acetat d'etil, en el qual precipita l'hidrogensulfat d'efedrina, que es filtra i es recicla. El líquid obtingut s'evapora fins a sequedat, quedant un oli molt viscos que es torna a redissoldre en 50 ml més d'acetat d'etil, precipitant més hidrogensulfat d'efedrina. En total s'obtenen 1.85 g (7.0 mmol) d'hidrogensulfat de (-)-efedrina. Un cop filtrat aquest, s'elimina l'acetat d'etil al buit i queda el producte com a líquid incolor. Rendiment: 1.53 g (92%).



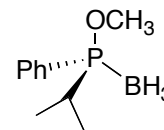
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.10-1.40 (*q, sa*, 3H, *J_{BH}* \approx 100 Hz), 1.69 (*d*, 3H, *J* = 9.3 Hz), 3.56 (*d*, 3H, *J* = 12.0 Hz), 7.26-7.54 (*m*, 3H, Ar), 7.74-7.81 (*m*, 2H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 16.0 (*d*, CH₃, *J_{CP}* = 47.0 Hz), 53.6 (*d*, CH₃, *J_{CP}* = 29.9 Hz), 124.0-136.0 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +112.6 (*q, sa*, *J_{BP}* \approx 69 Hz).

(S)-fenilmetoxi(isopropil)fosfina-*P*-borà (1/1), (S)-L17

Es segueix el mètode descrit per preparar (S)-L16. Es parteix de (R_P,R_{C1},S_{C2})-L7 (3.30 g, 10 mmol). En aquest cas, però, calen 7 dies per assolir una conversió completa. S'obté el producte en forma d'un oli lleugerament groguenc, gairebé incolor. Rendiment: 1.96 g (56%)

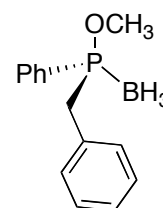


RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): 0.30-1.65 (*sa*, 3H), 0.98-1.17 (*m*, 6H), 2.00-2.20 (*m*, 1H), 3.62 (*d*, 3H, *J* = 11.5 Hz), 7.24-7.75 (*m*, 5H, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): +109.6 (*d, sa, J_{BP} ≈ 79 Hz*).

(S)-benzilfenilmetoxifosfina-*P*-borà (1/1), (S)-L18

Es procedeix com en la preparació de (S)-L16, partint de (R_P,R_{C1},S_{C2})-L9 (3.77 g, 10 mmol). En aquest cas, es deixa la mescla agitant 48 hores. S'obté el producte en forma d'un oli lleugerament groguenc, gairebé incolor. Rendiment: 5.41 g (74%).



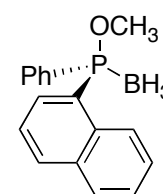
RMN-¹H (200.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): 0.00-1.80 (*q, sa, 3H*), 3.29 (*d, 2H, J* = 10.2 Hz), 3.57 (*d, 3H, J* = 11.6 Hz), 6.95-7.70 (*m, 10H, Ar*).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): 39.4 (*d, CH₂, J_{CP} = 40 Hz*), 54.7 (*d, CH₃, J_{CP} = 3.0 Hz*), 127.3-136.0 (*m, C, CH, Ar*).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): +112.4 (*d, sa, J_{BP} ≈ 79 Hz*).

(R)-fenilmetoxi(1-naftil)fosfina-*P*-borà (1/1)^{9,19}, (R)-L19

La fosfamida (S_P,R_{C1},S_{C2})-L10 (12.3g, 30 mmol) es dissol en 200 ml de metanol i es refreda a 0 °C amb la qual cosa s'obté una solució lleugerament tèrbola. Sobre aquesta solució s'hi afegeix gota a gota àcid sulfúric concentrat (3.09 g, 1.68 ml, 31.5 mmol) que provoca l'aclariment de la solució. Es deixa 12 hores agitant. La solució metanòlica es concentra al buit fins que s'obté un sòlid blanc i pastós que es suspèn en 50 ml d'acetat d'etil, sota forta agitació. La fracció insoluble, constituïda majoritàriament per hidrogensulfat de (-)-efedrina, es filtra i la fracció líquida es concentra al buit. S'hi afegeixen llavors 50 ml més d'acetat d'etil, que provoca la precipitació de més quantitat d'hidrogensulfat i el filtrat es torna a concentrar fins a sequedat. El residu gomós que queda es renta tres vegades amb 30 ml d'èter dietílic del qual, un cop evaporat el dissolvent, s'obté un sòlid groguenc (a les parets del recipient queda una resina, constituïda majoritàriament per 1-butilnaftalè que s'arrossega des de la preparació de (S_P,R_{C1},S_{C2})-L10). Aquest sòlid es recristal·litza en diclorometà/etanol, es filtra i finalment es



renta amb pentà per fornir el producte com a sòlid blanc i microcristal·lí. Rendiment: 5.14 g (60%).

IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3050 η (C-H), 2948 η (C-H), 2840 η (C-H), 2396 η (B-H), 2350 η (B-H), 1508, 1435, 1033, 778, 610, 456.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.30-1.90 (*q, sa*, 3H, $J_{BH} \approx 80$ Hz), 3.78 (*d*, 3H, $J = 12.2$ Hz), 7.30-8.50 (*m*, 12H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 54.1 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 12.5$ Hz), 124.0-136.0 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +112.4 (*d, sa*, $J_{BP} \approx 79$ Hz).

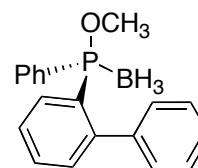
RMN-¹¹B{¹H} (80.2 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -39.3 (*d*, $J_{BP} = 78.0$ Hz).

$[\eta]_D$ (c = 1.2, CH₂Cl₂) (bibliografia⁹) = -15.8° (-14.9°).

HPLC (t_R): 11.0 min.

(R)-(2-bifenil)fenilmetoxifosfina-P-borà (1/1)⁹, (R)-L20

La preparació es duu a terme exactament igual que la de **(R)-L19**. Partint de **(S_P,R_{C1},S_{C2})-L11** (13.1 g, 30 mmol), s'acaba obtenint un sòlid blanc. Rendiment: 7.56 g (82%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3054 η (C-H), 2941 η (C-H), 2843 η (C-H), 2389 η (B-H), 2353 η (B-H), 1561, 1437, 1029, 765, 700, 611, 477.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.00-1.90 (*q, sa*, 3H), 3.57 (*d*, 3H, $J = 12.0$ Hz), 6.80-8.10 (*m*, 14H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 54.0 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 2.2$ Hz), 127.3-134.1 (*m*, C, CH, Ar), 140.7 (*d*, C, Ar, $J_{CP} = 1.4$ Hz), 147.1 (*d*, C, Ar, $J_{CP} = 7.3$ Hz).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +109.1 (*d, sa*, $J_{BP} \approx 75$ Hz).

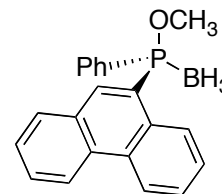
RMN-¹¹B{¹H} (80.2 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -39.4 (*d*, $J_{BP} = 66.0$ Hz).

$[\eta]_D$ (c = 0.92, CH₂Cl₂) (bibliografia⁹) = -19.4° (-17.4°).

HPLC (t_R): 9.6 min.

(R)-(9-fenantril)fenilmetoxifosfina-P-borà (1/1)⁹, (R)-L21

La preparació es duu a terme igual que la de **(R)-L19**. Partint de **(S_P,R_{C1},S_{C2})-L12** (13.9 g, 30 mmol), s'obté un sòlid blanc. Rendiment: 4.2 g (42%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3006 η (C-H), 2972 η (C-H), 2935 η (C-H), 2833 η (C-H), 2385 η (B-H), 2345 η (B-H), 1435, 1065, 1027, 964, 798, 752, 640.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.35-2.10 (*q, sa*, 3H), 3.85 (*d*, 3H, *J* = 12.0 Hz), 7.40-8.78 (*m*, 14H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.3 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 54.1 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 2.4 Hz), 122.7-139.2 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +111.5 (*d, sa*, *J*_{BP} ≈ 75 Hz).

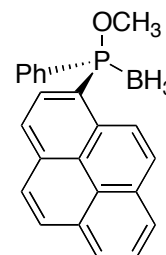
RMN-¹¹B{¹H} (80.2 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -38.6 (*d*, *J*_{BP} = 60.9 Hz).

$[\eta]_D$ (c = 1.0, CH₂Cl₂) (bibliografia⁹) = +70.1° (+78.1°).

HPLC (t_R): 14.2 min.

(R)-fenilmetoxi(1-pirenil)fosfina-P-borà (1/1), (R)-L22

La preparació es duu a terme exactament igual que la de **(R)-L19**. Partint de **(S_P,R_{C1},S_{C2})-L13** (14.5 g, 30 mmol), s'obté un sòlid groc. Rendiment: 4.5 g (42%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3046 η (C-H), 2947 η (C-H), 2843 η (C-H), 2378 η (B-H), 2340 η (B-H), 1473, 1062, 1029, 843, 794, 756, 648, 600, 446.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.55-2.00 (*q, sa*, 3H), 3.87 (*d*, 3H, *J* = 12.3 Hz), 7.41-8.79 (*m*, 14H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (75.5 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 54.1 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 2.6 Hz), 122.4-134.7 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.3 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +111.6 (*d, sa*, *J*_{BP} ≈ 72 Hz).

RMN-¹¹B{¹H} (80.3 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -38.3 (*d*, *J*_{BP} = 62.0 Hz).

AE: Calculat per BC₂₃H₂₀OP: C 77.99%, H 5.69%. Trobat: C 74.98%, H 5.60%.

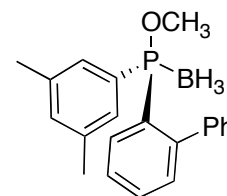
$[\eta]_D$ (c = 1.0, CH₂Cl₂) = -69.4°.

HPLC (t_R): 14.9 min.

DRX: Es van obtenir cristalls groguencs, aptes per a la difracció de raigs X, per difusió lenta d'hexà sobre una solució del producte en diclorometà, a 4 °C.

(R)-(2-bifenil)(3,5-dimetilfenil)metoxifosfina-P-borà (1/1), (R)-L23

La preparació és similar que la de **(R)-L19**. Partint de **(S_P,R_{C1},S_{C2})-L14** (4.25 g, 9.1 mmol), s'acaba obtenint una espuma blanca, que es renta diverses vegades amb pentà. Malgrat els intents d'obtenir un sòlid pur, no ha estat possible. Rendiment: 2.3 g (76%).



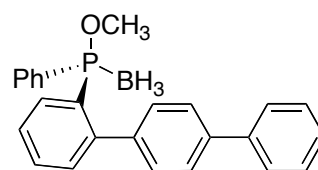
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298K), η (ppm): 0.20-1.90 (*sa*, 3H), 2.20 (*s*, 6H), 3.56 (*d*, 3H, $J = 12.0$ Hz), 6.80-8.10 (*m*, 12H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298K), η (ppm): 21.7 (*s*, CH₃), 53.9 (*s*, CH₃), 125.9-138.1 (*m*, C, CH, Ar), 140.7 (*s*, C, Ar), 147.1 (*d*, C, Ar, $J_{CP} = 7.1$ Hz).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298K), η (ppm): +109.1 (*d sa*, $J_{BP} \approx 75$ Hz).

(R)-fenilmetoxi(2-p-terfenil)fosfina-P-borà (1/1), (R)-L24

La preparació és similar a la de **(R)-L19**. Partint de **(S_P,R_{C1},S_{C2})-L15** (4.21 g, 8.18 mmol), s'acaba obtenint una substància marronosa, de la qual no es va poder fer precipitar un sòlid. Es renta amb pentà diverses vegades. Rendiment: 1.74 g (58%).



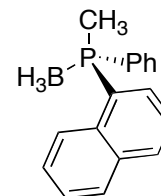
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298K), η (ppm): 0.10-2.20 (*sa*, 3H), 3.61 (*d*, 3H, $J = 12.0$ Hz), 6.99-8.35 (*m*, 19H, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298K), η (ppm): +110.6 (*d sa*, $J_{BP} \approx 78$ Hz).

3.5. Fosfina-borans

(S)-fenilmetil(1-naftil)fosfina-P-borà (1/1)¹⁹, (S)-L25

Es dissol, en 50 ml de dietilèter, el fosfinit-borà (**R**)-L19 (2.8 g, 10 mmol) i es refreda la solució a -20 °C. S'hi afegeix llavors metil-liti (10 ml d'una solució 1.6 M en èter dietílic, 16 mmol) i s'agita durant 30 minuts, passats els quals es deixa escalfar lentament fins a temperatura ambient. Amb compte s'hi afegeixen 30 ml d'aigua i la suspensió resultant s'extreu amb dietilèter (3x30 ml). Les fraccions orgàniques ajuntades es renten amb 100 ml d'aigua i s'assequen amb sulfat de sodi anhidre. De la solució resultant se n'evapora el dissolvent, tot i donant un sòlid blanc, que es recristal·litza dissolent-lo en diclorometà (20 ml), afegint etanol (20 ml) i concentrant lentament la mescla fins que precipita el producte. Es filtra i es renta amb pentà. Rendiment: 1.66 g (63%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3054 η (C-H), 2404 η (B-H), 2367 η (B-H), 2339 η (B-H), 1506, 1438, 1070, 890, 804, 778, 752, 697, 427.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.40-2.01 (*q*, *sa*, 3H, $J_{\text{BH}} \approx 99.0$ Hz), 2.01 (*d*, 3H, $J = 9.8$ Hz), 7.15-8.10 (*m*, 12H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 13.0 (*d*, CH₃, $J_{\text{CP}} = 40.5$ Hz), 125.0-135.0 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +11.5 (*q*, *sa*, $J_{\text{BP}} \approx 63$ Hz).

RMN-¹¹B{¹H} (80.2 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -36.3 (*d*, $J_{\text{BP}} = 52.5$ Hz).

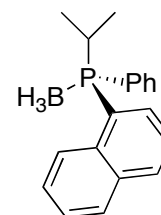
AE: Calculat per BC₁₇H₁₈P: C 77.31%, H 6.87%. Trobat: C 77.70%, H 6.98%.

$[\eta]_{\text{D}}$ (*c* = 0.925, CHCl₃) (bibliografia¹⁹) = +46.4° (+43.6°).

HPLC (*t_R*): 18.2 min.

(S)-fenilisopropil(1-naftil)fosfina-P-borà (1/1), (S)-L26

El procediment és anàleg a la síntesi de (**S**)-L25, però usant isopropil-liti. Començant amb (**R**)-L19 (2.8 g, 10 mmol) i isopropil-liti (20 ml d'una solució 0.7 M en hexans, 14 mmol), s'acaba aïllant el producte en forma de sòlid blanc. Rendiment: 1.61 g (61%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3050 η (C-H), 2974 η (C-H), 2930 η (C-H), 2870 η (C-H), 2384 η (B-H), 2345 η (B-H), 1433, 1069, 801, 775, 700, 685, 464.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.40-1.80 (*q, sa*, 3H), 1.22 (*dd, J* = 16.4 Hz, 7.0 Hz), 1.26 (*dd, J* = 16.4 Hz, 7.0 Hz), 2.98 (*m*, 1H, *J* = 13.8 Hz, 6.9 Hz), 7.30-8.20 (*m*, 12H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 17.6 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 3.5 Hz), 17.7 (*s*, CH₃), 23.8 (*d*, CH, *J*_{CP} = 57.4 Hz), 124.7-134.1 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +25.6 (*d, sa, J*_{BP} ≈ 66 Hz).

RMN-¹¹B{¹H} (80.2 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -39.7 (*d, J*_{BP} = 53.4 Hz).

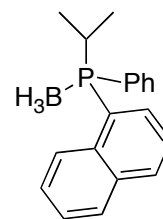
AE: Calculat per BC₁₉H₂₂P: C 78.11%, H 7.59%. Trobat: C 77.65%, H 7.50%.

$[\eta]_D$ (c = 0.900, CHCl₃) = +35.9°.

HPLC (t_R): 12.9 min.

***rac*-fenilisopropil(1-naftil)fosfina-*P*-borà (1/1), *rac*-L26**

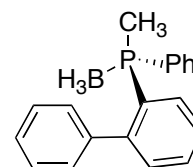
Es prepara una suspensió amb **P8** (2.77 g, 5.9 mmol) en 30 ml de THF i agitant s'hi afegeix liti metàl·lic (0.164 g, 23.6 mmol) tallat a bocins molt petits. En poc temps la solució s'enfosqueix, passant a verda, marró i finalment quedant d'un color violeta molt fosc. Es deixa així, agitant a temperatura ambient, durant una hora. Per tal de comprovar que hi ha hagut l'escissió total de l'enllaç P-P i la formació del fosfur es pot fer l'espectre d'RMN de ³¹P, el qual mostra un sol senyal ample a -37.5 ppm. Aquesta solució de fosfur es refreda a 0 °C, s'hi afegeix 2-cloropropà (clorur d'isopropil, 2.31 g, 2.7 ml, 29.5 mmol) i es deixa 30 minuts agitant. Llavors s'escalfa a temperatura ambient i s'hi afegeix BH₃·THF (20 ml d'una solució 1M en THF, 20 mmol). Es deixa agitant una hora, passada la qual s'hidrolitza amb una solució de NH₄Cl al 15%. Se separa la fase orgànica superior i es renta amb 100 ml d'aigua, s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i es filtra. Una alíquota d'aquesta solució s'evapora a sequedat i el residu es renta amb EtOH. S'obté una petita quantitat de ***rac*-L26**, les propietats espectroscòpiques del qual són idèntiques a les de (*S*)-L26.



HPLC (t_R): 12.4 min ((*R*)-L26, 50%), 12.9 min ((*S*)-L26, 50%).

(*S*)-(2-bifenil)fenilmetilfosfina-*P*-borà (1/1)²¹, (*S*)-L27

El procediment és el mateix que s'ha usat en la síntesi de (*S*)-L25. A partir de (*R*)-L20 (3.1 g, 10 mmol), s'obté un sòlid blanc. Rendiment: 1.59 g (55%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3155 η (C-H), 3119 η (C-H), 2974 η (C-H), 2390 η (B-H), 2370 η (B-H), 2344 η (B-H), 1437, 1432, 1062, 1033, 896, 889, 768, 737, 706, 687, 466.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.00-1.50 (*q, sa*, 3H), 1.43 (*d*, 3H, *J* = 10.1 Hz),

6.89-8.03 (*m*, 14H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 11.9 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 41.0$ Hz), 125.0-135.0 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +13.1 (*d*, *sa*, $J_{BP} \approx 70$ Hz).

RMN-¹¹B{¹H} (80.2 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -35.8 (*d*, $J_{BP} = 56.7$ Hz).

AE: Calculat per BC₁₉H₂₀P: C 78.65%, H 6.95%. Trobat: C 78.60%, H 7.29%.

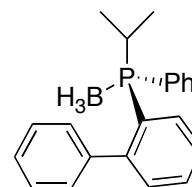
$[\eta]_D$ (*c* = 0.920, CHCl₃) (bibliografia²¹) = +56.6° (+54.8°).

HPLC (*t_R*): 12.5 min.

DRX: Es van obtenir cristalls incoloros, aptes per a la difracció de raigs X, per difusió lenta d'hexà sobre una solució del fosfina-borà en diclorometà, a temperatura ambient.

(*S*)-(2-bifenil)fenilisopropilfosfina-*P*-borà (1/1), (*S*)-L28

El procediment és el mateix que l'emprat en la preparació de (*S*)-L26. A partir de (*R*)-L20 (3.1 g, 10 mmol), s'obté un sòlid blanc. Rendiment: 0.98 g (31%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3055 η (C-H), 2986 η (C-H), 2973 η (C-H), 2367 η (B-H), 2343 η (B-H), 1560, 1435, 1033, 1025, 773, 765, 701, 684, 480.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.20-1.60 (*q*, *sa*, 3H), 1.05 (*dd*, $J = 14.2$ Hz, 6.9 Hz), 1.12 (*dd*, $J = 14.2$ Hz, 6.9 Hz), 2.42 (*m*, 1H, $J = 13.8$ Hz, 7.0 Hz), 6.70-8.20 (*m*, 14H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 17.2 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 2.7$ Hz), 17.8 (*s*, CH₃), 22.3 (*d*, CH, $J_{CP} = 35.5$ Hz), 127.0-140.7 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +26.4 (*d*, *sa*, $J_{BP} \approx 72$ Hz).

RMN-¹¹B{¹H} (80.2 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -40.2 (*d*, $J_{BP} = 56.2$ Hz).

AE: Calculat per BC₂₁H₂₄P: C 79.27%, H 7.60%. Trobat: C 79.27%, H 7.94%.

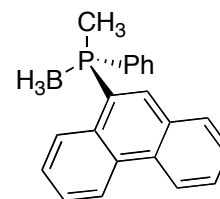
$[\eta]_D$ (*c* = 0.945, CHCl₃) = -23.0°.

HPLC (*t_R*): 9.8 min.

DRX: Es van obtenir cristalls incoloros, aptes per a la difracció de raigs X, per difusió lenta d'hexà sobre una solució del fosfina-borà en diclorometà, a temperatura ambient.

(S)-(9-fenantril)fenilmetilfosfina-P-borà (1/1), (S)-L29

El procediment és el mateix que l'utilitzat en la preparació de (S)-L25. Es comença amb (R)-L21 (3.3 g, 10 mmol) per donar un sòlid blanc. Rendiment: 1.38 g (44%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3058 η (C-H), 2914 η (C-H), 2848 η (C-H), 2402 η (B-H), 2358 η (B-H), 2333 η (B-H), 1438, 1057, 894, 746, 694, 624, 481.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.40-2.01 (*q, sa*, 3H, $J_{\text{BH}} \approx 99.0$ Hz), 2.12 (*d*, 3H, $J = 9.8$ Hz), 7.42-8.78 (*m*, 14H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 12.9 (*d*, CH₃, $J_{\text{CP}} = 40.9$ Hz), 122.6-136.7 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +10.8 (*d, sa*, $J_{\text{BP}} \approx 63$ Hz).

RMN-¹¹B{¹H} (80.2 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -35.6 (*d, sa*, $J_{\text{BP}} \approx 40$ Hz).

AE: Calculat per BC₂₁H₂₀P: C 80.28%, H 6.40%. Trobat: C 79.30%, H 6.66%.

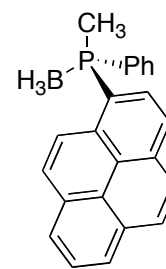
$[\eta]_{\text{D}}$ (c = 1.0, CHCl₃) = +50.2°.

HPLC (t_{R}): 43.3 min.

DRX: Es van obtenir cristalls incoloros, aptes per a la difracció de raigs X, per difusió lenta d'hexà sobre una solució del fosfina-borà en diclorometà, a 4 °C.

(S)-fenilmetil(9-pirenil)fosfina-P-borà (1/1), (S)-L30

El procediment és similar al que es fa servir per preparar (S)-L25, però usant com a dissolvent el THF (30 ml). Partint de (R)-L22 (3.5 g, 10 mmol), s'obté un sòlid groc brillant. Rendiment: 1.25 g (37%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3040 η (C-H), 2915 η (C-H), 2857 η (C-H), 2367 η (B-H), 2340 η (B-H), 1593, 1435, 1067, 891, 848, 752, 713, 601, 482.

RMN-¹H (300.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.40-2.01 (*q, sa*, 3H, $J_{\text{BH}} \approx 99.0$ Hz), 2.17 (*d*, 3H, $J = 9.9$ Hz), 7.39-8.53 (*m*, 14H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (75.5 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 13.6 (*d*, CH₃, $J_{\text{CP}} = 40.9$ Hz), 121.7-134.1 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (121.5 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +10.6 (*d, sa*, $J_{\text{BP}} \approx 65$ Hz).

RMN-¹¹B{¹H} (80.2 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -35.6 (*d, sa*, $J_{\text{BP}} \approx 40$ Hz).

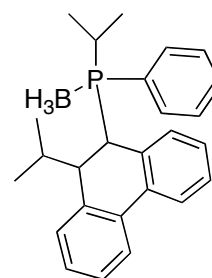
AE: Calculat per $\text{BC}_{23}\text{H}_{20}\text{P}$: C 81.68%, H 5.96%. Trobat: C 80.22%, H 5.91%.

$[\eta]_{\text{D}}$ ($c = 1.0$, CHCl_3) = -2.7° .

HPLC (t_{R}): 28.1 min.

***rac*-fenilisopropil(9-(9,10-dihidro-10-isopropilfenantril))fosfina-*P*-borà (1/1), *rac*-L31**

Es dissol el fosfinit-borà (**R**)-L21 (0.330 g, 1.0 mmol) en 15 ml d'èter dietílic i es refreda a -20°C . S'hi afegeix isopropil-liti (8.0 ml d'una solució 0.7 M en pentà, 5.6 mmol, 5.6 equivalents front el fosfinit-borà) i es deixa escalfar lentament fins a temperatura ambient. Es fa un tractament idèntic al del producte (**S**)-L25 i s'acaba obtenint el producte com a sòlid blanc. Rendiment: 0.130 g (34%).



IR $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 3061 $\eta(\text{C-H})$, 2961 $\eta(\text{C-H})$, 2924 $\eta(\text{C-H})$, 2869 $\eta(\text{C-H})$,

2471 $\eta(\text{B-H})$, 2376 $\eta(\text{B-H})$, 2351 $\eta(\text{B-H})$, 1483, 1437, 1384, 1062, 1037, 771, 733, 692, 418.

RMN- ^1H (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: 0.10-1.80 (*q*, *sa*, 3H), 0.71 (*dd*, 3H, $J = 15.6$ Hz, 7.2 Hz), 1.09 (*d*, 3H, $J = 6.4$ Hz), 1.32 (*d*, 3H, $J = 6.4$ Hz), 1.55 (*dd*, 3H, $J = 15.2$ Hz, 6.8 Hz), 2.35-2.40 (*m*, 1H), 2.78 (*ddd*, 1H, $J = 41.6$ Hz, 10.8 Hz, 3.2 Hz), 3.12-3.18 (*m*, 1H), 3.75 (*t*, 1H, $J = 4.0$ Hz), 6.54-7.45 (*m*, 13H, Ar).

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.0 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: 16.4 (*s*, CH_3), 17.3 (*d*, CH_3 , $J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz), 21.6 (*d*, CH, $J_{\text{CP}} = 36.6$ Hz), 22.2 (*s*, CH_3), 23.5 (*s*, CH_3), 25.8 (*s*, CH), 37.8 (*d*, CH, $J_{\text{CP}} = 19.8$ Hz), 50.1 (*d*, CH_3 , $J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz), 123.7-137.6 (C, CH, Ar).

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101.1 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: +26.6 (*d*, *sa*, $J_{\text{BP}} \approx 44$ Hz).

RMN- $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (80.2 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: -42.8 (*d*, *sa*, $J_{\text{BP}} = 38$ Hz).

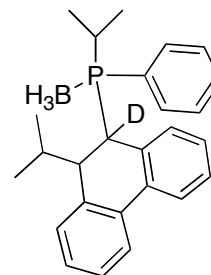
AE: Calculat per $\text{BC}_{26}\text{H}_{32}\text{P}$: C 80.84%, H 8.35%. Trobat: C 79.02%, H 9.09%.

HPLC (t_{R}): 8.5 min (50%), 9.2 min (50%).

DRX: Es van obtenir cristalls incoloros, aptes per a la difracció de raigs X, per difusió lenta d'hexà sobre una solució del fosfina-borà en diclorometà, a 4°C .

***rac*-fenilisopropil(9-(9,10-dihidro-9-deutero-10-isopropilfenantril))fosfina-*P*-borà (1/1), *rac*-d-L31**

Es segueix el mateix procediment que en el cas de *rac*-L31, però fent la hidròlisi amb aigua deuterada.



RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.10-1.80 (*q, sa*, 3H), 0.71 (*dd*, 3H, *J* = 15.3 Hz, 6.9 Hz), 1.09 (*d*, 3H, *J* = 6.0 Hz), 1.33 (*d*, 3H, *J* = 6.1 Hz), 1.55 (*dd*, 3H, *J* = 15.1 Hz, 6.8 Hz), 2.34-2.45 (*m*, 1H), 2.78 (*dd*, 1H, *J* = 34.4 Hz, 10.5 Hz), 3.11-3.18 (*m*, 1H), 6.50-7.45 (*m*, 13H, Ar).

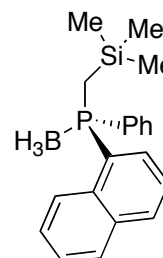
RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 16.2 (*s*, CH₃), 17.1 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 2.7 Hz), 21.3 (*d*, CH, *J*_{CP} = 36.8 Hz), 22.0 (*s*, CH₃), 23.3 (*s*, CH₃), 25.6 (*s*, CH), 49.7 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 3.2 Hz), 123.4-137.6 (C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +26.4 (*d, sa*, *J*_{BP} ≈ 48 Hz).

3.6. Fosfina-borans sililats

(*S*)-(2,2-dimetil-2-silapropil)fenil(1-naftil)fosfina-*P*-borà (1/1), (*S*)-L32

El fosfina-borà (*S*)-L25 (0.264 g, 1 mmol) es dissol en 5 ml de THF i es refreda a -78 °C. Se li afegeix *sec*-butil-liti (0.85 ml d'una solució 1.3 M en ciclohexà/hexà, 1.1 mmol), cosa que provoca l'enfosquiment de la solució, la qual es deixa agitant durant dues hores. Encara a -78 °C, s'hi afegeix ràpidament clorotrimetilsilà (0.109 g, 0.127 ml, 1 mmol) i la solució es deixa escalfar lentament fins a temperatura ambient durant 14 hores. Per tal d'hidrolitzar la solució s'afegeix àcid clorhídric 1 M i s'evapora al buit el THF. La fase aquosa resultant s'extreu amb diclorometà (3x10 ml), les fases orgàniques ajuntades es renten amb una solució saturada de NaCl i la fase orgànica final s'asseca amb sulfat de sodi anhidre, es filtra i s'evapora fins a sequedat. El cru resultant es recristal·litza en diclorometà/etanol per donar el producte en forma d'agulles incolores. Rendiment: 0.150 g (45%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 2954 η (C-H), 2388 η (B-H), 2373 η (B-H), 2338 η (B-H), 1508, 1437, 1248, 1112, 1106, 1053, 867, 858, 847, 809, 801, 778, 744, 698, 443.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -0.16 (*s*, 9H), 0.30-1.85 (*q, sa*, 3H), 1.72 (*pt*, 1H, *J* = 13.7 Hz), 1.95 (*pt*, 1H, *J* = 13.7 Hz), 7.29-8.24 (*m*, 12H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.3 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 2.7 Hz), 12.4 (*d*, CH₂, *J*_{CP}

= 25.1 Hz), 124.4-134.8 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): +15.4 (*q*, *sa*, $J_{BP} \approx 63$ Hz).

RMN-¹¹B{¹H} (80.2 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): -35.5 (*d*, $J_{BP} = 57.1$ Hz).

AE: Calculat per BC₂₀H₂₆PSi: C 71.43%, H 7.79%. Trobat: C 71.31%, H 8.16%.

[η]_D (c = 0.515, CHCl₃) = -32.2°.

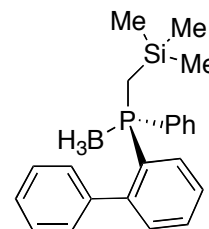
HPLC (t_R): 10.2 min.

DRX: Es van obtenir cristalls incolor, aptes per a la difracció de raigs X, per difusió lenta d'hexà sobre una solució del fosfina-borà en diclorometà, a 4 °C.

(*S*)-(2-bifenil)(2,2-dimetil-2-silapropil)fenilfosfina-*P*-borà (1/1), (*S*)-L33

El procediment és el mateix que l'usat per preparar (*S*)-L32. A partir de (*S*)-L27 (0.290 g, 1 mmol), s'obté el producte com a sòlid blanc i microcristal·lí. Rendiment: 0.227 g (63%).

IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 2955 η(C-H), 2388 η(B-H), 2345 η(B-H), 1467, 1434, 1247, 1112, 1106, 1072, 1064, 1053, 841, 760, 705, 697, 669.



RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): -0.11 (*s*, 9H), 0.30-1.60 (*q*, *sa*, 3H), 0.90-1.18 (*m*, 2H), 6.68-8.24 (*m*, 14H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): 0.4 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 2.7$ Hz), 10.0 (*d*, CH₂, $J_{CP} = 24.6$ Hz), 127.8-135.2 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): +18.5 (*q*, *sa*, $J_{BP} \approx 68$ Hz).

RMN-¹¹B{¹H} (80.2 MHz, CDCl₃, 298 K), η(ppm): -35.3 (*d*, $J_{BP} = 54.3$ Hz).

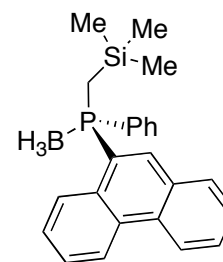
AE: Calculat per BC₂₂H₂₈PSi: C 72.93%, H 7.79%. Trobat: C 72.26%, H 7.61%.

[η]_D (c = 0.945, CHCl₃) = -2.7°.

HPLC (t_R): 8.5 min.

(S)-(2,2-dimetil-2-silapropil)(9-fenantril)fenilfosfina-P-borà (1/1), (S)-L34

El procediment és el mateix que el que es fa servir en la síntesi de (S)-L32. Usant (S)-L29 (0.314 g, 1 mmol), s'aïlla el producte com a sòlid blanc. Rendiment: 0.193 g (50%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3070 η (C-H), 3054 η (C-H), 2966 η (C-H), 2404 η (B-H), 2369 η (B-H), 2341 η (B-H), 1431, 1241, 1106, 1053, 840, 751, 697.

RMN-¹H (300.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -0.11 (*s*, 9H), 0.30-2.10 (*sa*, *q*, 3H), 1.80 (*pt*, 1H, *J* = 13.5 Hz), 2.03 (*pt*, 1H, *J* = 16.2 Hz), 7.35-8.77 (*m*, 14H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.4 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 2.8 Hz), 12.8 (*d*, CH₂, *J*_{CP} = 25.0 Hz), 122.6-138.2 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +15.5 (*s*, *sa*).

RMN-¹¹B{¹H} (80.2 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -35.0 (*s*, *sa*).

AE: Calculat per BC₂₄H₂₈PSi: C 74.61%, H 7.30%. Trobat: C 74.53%, H 7.51%.

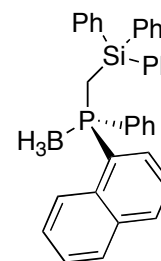
$[\eta]_D$ (*c* = 1.010, CHCl₃) = -47.7°.

HPLC (*t_R*): 21.3 min.

DRX: Es van obtenir cristalls incoloros, aptes per a la difracció de raigs X, per difusió lenta d'hexà sobre una solució del fosfina-borà en diclorometà, a 4 °C.

(S)-fenil(1-naftil)(2,2,2-trifenil-2-silaetil)fosfina-P-borà (1/1), (S)-L35

El procediment és similar a l'emprat en la síntesi de (S)-L32. Partint de (S)-L25 (0.792 g, 3 mmol) i clorotrifenilsilà (1.03 g, 3.3 mmol) s'obté el producte com a sòlid blanc i pulverulent. Rendiment: 0.300 g (19%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3067 η (C-H), 3047 η (C-H), 3011 η (C-H), 2925 η (C-H), 2392 η (B-H), 2345 η (B-H), 2329 η (B-H), 1427, 1113, 802, 743, 709, 506, 479.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.20-2.00 (*q*, *sa*, 3H), 2.68 (*pt*, 1H, *J* = 13.8 Hz), 2.87 (*pt*, 1H, *J* = 15.8 Hz), 7.18-7.96 (*m*, 27H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 9.7 (*d*, CH₂, *J*_{CP} = 25.1 Hz), 124.9-135.8 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +15.2 (*s*, *sa*).

RMN-¹¹B{¹H} (80.2 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -34.6 (*s*, *sa*).

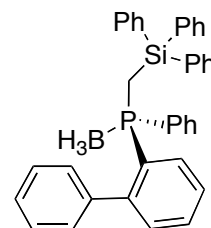
AE: Calculat per BC₃₅H₃₂PSi: C 80.46%, H 6.17%. Trobat: C 79.00%, H 6.30%.

$[\eta]_D$ (c = 1.0, CHCl₃) = -20.4°.

HPLC (t_R): 14.6 min.

(S)-(2-bifenil)fenil(2,2,2-trifenil-2-silaetil)fosfina-P-borà (1/1), (S)-L36

El procediment és idèntic al que s'usa per obtenir (S)-L33. A partir de (S)-L27 (0.58 g, 2 mmol) i triclorofenilsilà (0.71 g, 2.4 mmol), s'aïlla el producte com a sòlid blanc. Rendiment: 0.601 g (55%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3069 η (C-H), 3048 η (C-H), 2407 η (B-H), 2387 η (B-H), 2341 η (B-H), 1427, 1109, 802, 771, 699, 513, 490.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.20-1.80 (*q, sa*, 3H), 1.95-2.15 (*m*, 2H), 6.64-7.83 (*m*, 29H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 7.8 (*d*, CH₂, J_{CP} = 25.4 Hz), 127.1-146.3 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +18.0 (*s, sa*).

RMN-¹¹B{¹H} (80.2 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -34.6 (*s, sa*).

AE: Calculat per BC₃₇H₃₄PSi: C 81.02%, H 6.25%. Trobat: C 81.22%, H 6.44%.

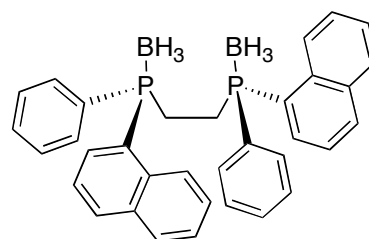
$[\eta]_D$ (c = 1.0, CHCl₃) = -21.6°.

HPLC (t_R): 10.4 min.

3.7. Difosfina-borans

(S,S)-1,2-bis[fenil(1-naftil)fosfino]età-P-borà (1/2)^{15,22}, (S,S)-L37

Es dissol el fosfina-borà (S)-L25 (0.816 g, 3.1 mmol) en 30 ml de THF i es refreda a -78 °C. S'hi afegeix *sec*-butil-liti (2.9 ml d'una solució 1.3 M en hexà/ciclohexà, 3.7 mmol) i es deixa agitant dues hores. S'hi afegeix llavors CuCl₂ (1.25 g, 9.2 mmol), suspès en 50 ml de THF prerafredat a -78 °C, i es deixa que s'escalfi fins a temperatura ambient durant 14 hores. Per tal d'hidrolitzar, s'afegeixen 10 ml d'àcid clorhídric 1M i s'extreu amb acetat d'etil. Es netegen les fases orgàniques combinades amb NaOH al 10% (3x10 ml) i finalment amb amoníac concentrat per eliminar les restes de sals de coure. Per últim, es neteja amb una solució saturada de NaCl i la fase orgànica final s'asseca amb



sulfat de sodi anhidre i es filtra per donar, un cop evaporats tots els volàtils, una espuma blanca consistent en el producte impurificat amb (*S*)-**L25** (11%). Rendiment combinat: 0.800 g (99%).

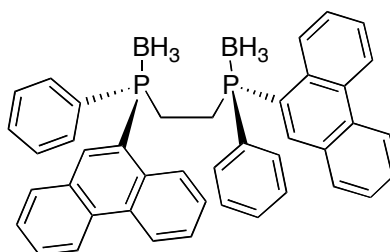
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.20-2.10 (*s, sa*, 6H), 2.60 (*s, sa*, 4H), 7.37-7.98 (*m*, 24H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 20.2 (*d*, CH₂, $J_{CP} = 37.5$ Hz), 125.2-134.8 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +18.6 (*s, sa*).

(*S,S*)-1,2-bis[(9-fenantril)fenilfosfino]età-*P*-borà (1/2), (*S,S*)-**L38**

Es procedeix com en (*S,S*)-**L37**. A partir de (*S*)-**L29** (0.942 g, 3 mmol), s'acaba aïllant una espuma blanca formada pel producte impurificat amb (*S*)-**L29** (22%). Rendiment combinat: 0.795 g (79%).

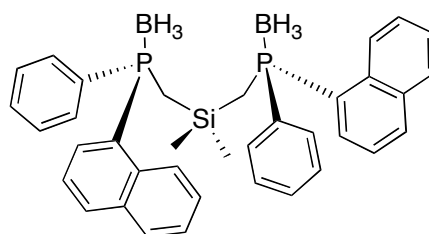


RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.60-2.10 (*s, sa*, 6H), 2.65 (*s, sa*, 4H), 7.00-8.88 (*m*, 28H, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +21.0 (*s, sa*).

(*S,S*)-2,2-dimetil-1,3-bis[fenil(1-naftil)fosfino]-2-silapropà-*P*-borà (1/2)¹⁹, (*S,S*)-**L39**

Es dissol el fosfina-borà (*S*)-**L25** (0.528 g, 2.0 mmol) en 5 ml de THF i es refreda a -78 °C. S'afegeix *sec*-butil-liti (1.70 ml d'una solució 1.3 M en hexà/ciclohexà, 2.2 mmol) i es deixa agitant dues hores a aquesta temperatura, passades les quals s'hi afegeix de cop diclorodimetilsilà (0.129 g, 1 mmol) i es deixa escalfar lentament fins a temperatura ambient. Per tal d'hidrolitzar la solució, s'hi afegeix àcid clorhídric 1M i s'evapora al buit el THF. La fase aquosa resultant s'extreu amb diclorometà (3x10 ml), les fases orgàniques ajuntades es renten amb una solució saturada de NaCl i la fase orgànica final s'asseca amb sulfat de sodi anhidre, es filtra i s'evapora fins a sequedat. S'obté el producte impurificat amb la monofosfina (*S*)-**L25** (19%). Rendiment combinat: 0.454 g (78%)

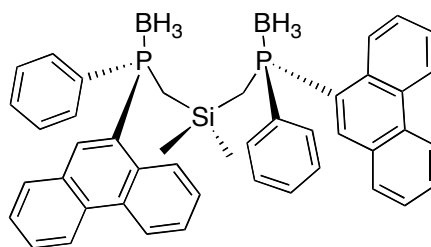


RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -0.31 (*s*, 6H), 0.20-1.80 (*s, sa*, 6H), 1.60-2.15 (*s, sa*, 4H), 7.28-8.40 (*m*, 24H, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +13.3 (*s, sa*).

(*S,S*)-2,2-dimetil-1,3-bis[(9-fenantril)fenilfosfino]-2-silapropà-*P*-borà (1/2), (*S,S*)-L40

El procediment és el mateix que el que s'ha usat en preparar (*S,S*)-L39. Partint del fosfina-borà (*S*)-L29 (0.628 g, 2.0 mmol), s'obté el producte en forma d'espuma blanca. La difosfina està impurificada amb la monofosfina (*S*)-L29 (12%). Rendiment combinat: 0.650 g (95%).



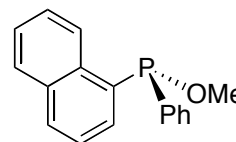
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -0.31 (*s*, 6H), 0.20-1.80 (*s, sa*, 6H), 1.60-2.15 (*s, sa*, 4H), 7.29-8.75 (*m*, 28H, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +14.3 (*s, sa*).

3.8. Fosfinites lliures

(*R*)-fenilmetoxi(1-naftil)fosfina, (*R*)-L41

El fosfinit-borà (*R*)-L19 (0.70 g, 2.5 mmol) es dissol en morfolina (30 g, 30 ml) i s'agita durant 14 hores a temperatura ambient. La morfolina s'evacua al buit i el cru resultant es purifica mitjançant una columna d'alúmina amb toluè com a eluent. Després de l'evaporació del toluè, el producte s'obté com un oli incolor. Rendiment: 0.60 g (90%).



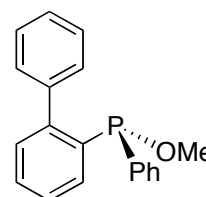
RMN-¹H (300.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 3.78 (*d*, 3H, $J = 14.1$ Hz), 7.35-8.32 (*m*, 12H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 57.3 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 20.7$ Hz), 125.1-141.0 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +113.4 (*s*).

(*R*)-(2-bifenil)fenilmetoxifosfina, (*R*)-L42

El procediment és el mateix que l'usat en la preparació de (*R*)-L41. A partir de (*R*)-L20 (0.612 g, 2.0 mmol), s'acaba obtenint el producte com a sòlid pastós. Rendiment: 0.348 g (60%).



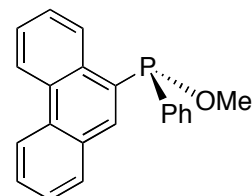
RMN-¹H (300.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 3.57 (*d*, 3H, $J = 14.1$ Hz), 7.21-7.77 (*m*, 14H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (75.5 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 56.7 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 21.9$ Hz), 127.3-146.2 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (121.5 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +109.4 (*s*).

(R)-(9-fenantril)fenilmetoxifosfina, **(R)**-L43

Es segueix el mateix procediment que s'ha usat per preparar **(R)**-L41. Es parteix de **(R)**-L21 (0.66 g, 2.0 mmol) i s'obté el producte en forma d'oli incolor. Rendiment: 0.231 g (37%).



RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 3.79 (*d*, 3H, $J = 14.2$ Hz), 7.29-8.69 (*m*, 14H, Ar).

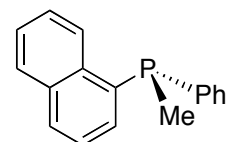
RMN-¹³C{¹H} (100.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 57.6 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 21.4$ Hz), 122.8-140.7 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +114.4 (*s*).

3.9. Fosfines lliures

(S)-fenilmetil(1-naftil)fosfina¹⁵, **(S)**-L44

En 15 ml de dietilamina es dissol **(S)**-L25 (2.64 g, 10 mmol) i s'escalfa a 50 °C durant 8 hores, passades les quals s'evapora la dietilamina al buit. El residu pastós resultant es recristal·litza en una mescla de diclorometà/etanol, d'on s'obté un sòlid blanc. Rendiment: 1.63 g (65%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3056 η (C-H), 3048 η (C-H), 1500, 1434, 1417, 1384, 1023, 890, 800, 776, 750, 697, 489.

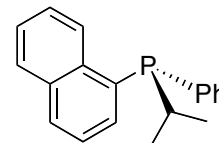
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 1.71 (*d*, 1H, $J = 4.0$ Hz), 7.28-8.47 (*m*, 12H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 13.9 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 13.7$ Hz), 127.1-133.9 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -35.7 (*s*).

(S)-fenil(isopropil)(1-naftil)fosfina, (S)-L45

El procediment és el mateix que el seguit per preparar **(R)-L41**. A partir de **(S)-L26** (0.58 g, 2 mmol), el producte s'obté en forma de sòlid blanc. Rendiment: 0.29 g (52%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3050 η (C-H), 2952 η (C-H), 2922 η (C-H), 2861 η (C-H), 1432, 1382, 1023, 799, 779, 748, 698, 660, 487.

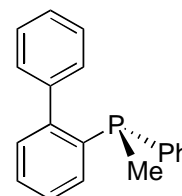
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 1.11 (*dd*, 6H, *J* = 15.9 Hz, 6.9 Hz), 2.56 (*m*, 1H, *J* = 13.8 Hz, 6.9 Hz), 7.24-7.70 (*m*, 12H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 19.8 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 9.6 Hz), 20.2 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 9.1 Hz), 25.1 (*d*, CH, *J*_{CP} = 7.3 Hz), 125.2-133.6 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -12.3 (*s*).

(S)-(2-bifenil)fenilmetilfosfina, (S)-L46

El procediment és el mateix seguit en preparar **(R)-L41**. Utilitzant **(S)-L27** (0.58 g, 2 mmol), la fosfina lliure s'obté en forma d'oli. Rendiment: 0.38 g (69%).



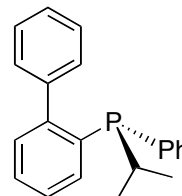
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 1.50 (*d*, 3H, *J* = 4.8 Hz), 7.29-7.40 (*m*, 14H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 13.3 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 15.0 Hz), 127.6-147.9 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -36.4 (*s*).

(S)-(2-bifenil)fenil(isopropil)fosfina, (S)-L47

Se segueix un procediment similar al de la preparació de **(R)-L41**. A partir de **(S)-L28** (0.29 g, 0.92 mmol), el producte s'aïlla en forma de sòlid blanc, després de fer-lo precipitar en diclorometà/etanol en comptes de purificar-lo mitjançant una columna. Rendiment: 0.20 g (71%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3046 η (C-H), 2956 η (C-H), 2925 η (C-H), 2889 η (C-H), 1432, 1384, 1007, 757, 707, 700, 668, 647, 460.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.92 (*dd*, 3H, *J* = 15.9 Hz, 6.9 Hz), 1.04 (*dd*, 3H, *J* = 15.7 Hz, 6.8 Hz), 2.50 (*m*, 1H, *J* = 13.7 Hz, 6.8 Hz), 7.10-7.70 (*m*, 14H, Ar).

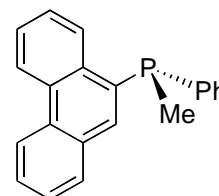
RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 19.2-20.2 (*m*, CH₃), 25.5 (*d*, CH, $J_{CP} = 9.6$ Hz), 126.9-133.4 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -10.5 (*s*).

$[\eta]_D$ (*c* = 0.55, CHCl₃) = -167.4°.

(*S*)-(9-fenantril)fenilmetilfosfina, (*S*)-L48

S'usa el mateix procediment que en preparar (*S*)-L47. Partint de (*S*)-L29 (0.26 g, 0.82 mmol), s'obté el producte en forma de sòlid blanc. Rendiment: 0.23 g (95%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3063 η (C-H), 3055 η (C-H), 3042 η (C-H), 3009 η (C-H), 2953 η (C-H), 2897 η (C-H), 1434, 1432, 1144, 1116, 1091, 888, 753, 741, 723, 697, 692, 482.

RMN-¹H (300.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 1.79 (*d*, 3H, $J = 3.9$ Hz), 7.30-8.76 (*m*, 14H, Ar).

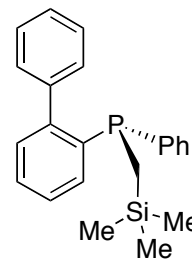
RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 12.5 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 13.8$ Hz), 122.5-132.6 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (121.5 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -35.4 (*s*).

3.10. Fosfines sililades lliures

(*S*)-(2-bifenil)(2,2-dimetil-2-silapropil)fenilfosfina, (*S*)-L49

El procediment és el mateix que l'utilitzat per preparar (*R*)-L41. A partir de (*S*)-L33 (0.181 g, 0.5 mmol), s'aïlla el producte en forma d'oli viscos. Rendiment: 0.069 g (43%).



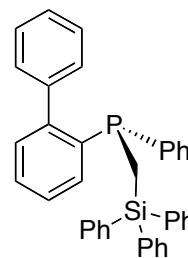
RMN-¹H (200.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -0.14 (*s*, 9H), 1.23 (*d*, 1H, $J = 17.0$ Hz), 1.33 (*d*, 1H, $J = 17.0$ Hz), 7.27-7.56 (*m*, 14H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.1 (*s*, CH₃), 15.1 (*d*, CH₂, $J_{CP} = 28.4$ Hz), 127.4-148.1 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -29.1 (*s*).

(S)-(2-bifenil)fenil(2,2,2-trifenil-2-silaetil)fosfina, (S)-L50

Se segueix un procediment anàleg a la preparació de **(R)-L41**. A partir de **(S)-L36** (0.274 g, 0.5 mmol), s'obté el producte en forma d'oli molt viscos. Rendiment: 0.219 g (82%).



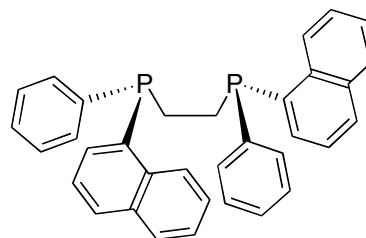
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 2.03 (*d*, 1H, $J = 11.3$ Hz), 2.13 (*d*, 1H, $J = 11.3$ Hz), 7.06-7.53 (*m*, 29H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 12.1 (*d*, CH₂, $J_{CP} = 33.5$ Hz), 125.3-148.0 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -31.8 (*s*).

3.11. Difosfines lliures**(S,S)-1,2-bis[(fenil(1-naftil)fosfino)]età²², (S,S)-L51**

Es procedeix igual que en la preparació de **(R)-L41**. Partint de **(S,S)-L37** (impurificat amb **(S)-L25**, 0.263 g, 0.5 mmol) s'obté el producte com a sòlid blanc i pastós. Rendiment: 0.120 g (48%).

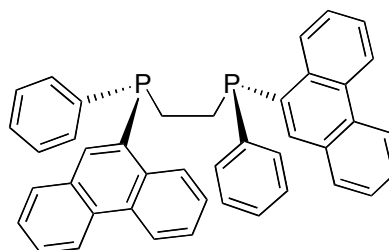


RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 2.06-2.36 (*sa, s*, 4H), 7.16-8.48 (*m*, 24H, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm) -23.4 (*s*).

(S,S)-1,2-bis[(fenil(9-fenantril)fosfino)]età, (S,S)-L52

Es procedeix igual que en la preparació de **(R)-L41**. Partint de **(S,S)-L38** (impurificat amb **(S)-L29**, 0.795 g, 1.27 mmol), s'obté el producte com a sòlid blanc i pastós (impurificat amb **(S)-L48**, 15%). Rendiment combinat: 0.356 g (47%).

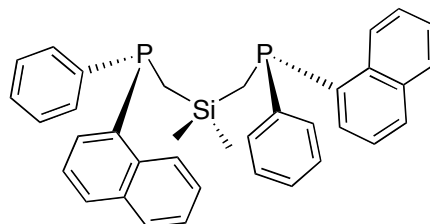


RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 2.10-2.78 (*sa, s*, 4H), 7.16-8.48 (*m*, 24H, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (121.5 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -26.9 (*s*).

(*S,S*)-2,2-dimetil-1,3-bis[(fenil(1-naftil))fosfino]-2-silapropà¹⁹, (*S,S*)-L53

Es procedeix igual que en la preparació de (*R*)-L41. A partir de (*S,S*)-L39 (impurificat amb (*S*)-L25, 1.044 g, 1.79 mmol), s'obté el producte com a oli viscos, impurificat amb la monofosfina (*S*)-L44 (21%). Rendiment combinat: 0.590 g (59%).

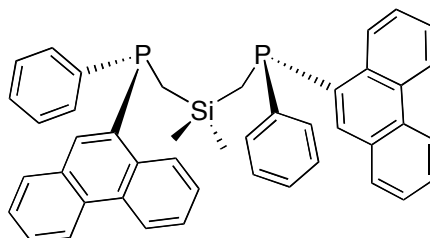


RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -0.19 (s, 6H), 0.85-0.95 (m, 4H), 7.21-8.59 (m, 24H, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -35.2 (s).

(*S,S*)-2,2-dimetil-1,3-bis[(9-fenantril)fenil]fosfino]-2-silapropà, (*S,S*)-L54

Es procedeix igual que en la preparació de (*R*)-L41. A partir de (*S,S*)-L40 (impurificat amb (*S*)-L29, 0.650 g, 0.95 mmol) s'obté el producte com a oli viscos, impurificat amb la monofosfina (*S*)-L48 (19%). Rendiment combinat: 0.234 g (38%).



RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -0.05 (s, 6H), 0.90-0.95 (m, 4H), 7.20-8.69 (m, 28H, Ar).

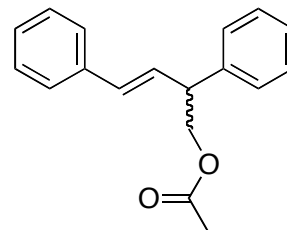
RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -32.9 (s).

4. Procediments de síntesi dels complexos

4.1. Precursors

rac-(*E*)-3-acetoxi-1,3-difenil-2-propè²³, *rac*-P22

Es dissol 1,3-difenil-2-propen-1-ol (12.5 g, 60 mmol) en 25 ml de piridina i s'hi afegeix anhídrid acètic (6.7 g, 6.2 ml, 66 mmol). Es deixa agitant a temperatura ambient durant 3 dies. De la solució ataronjada resultant se n'eliminen els dissolvents i l'oli romanent es suspèn en 30 ml d'aigua i s'extreu amb 3x30 ml de Et₂O. La fase etèria es renta amb 30 ml d'aigua i



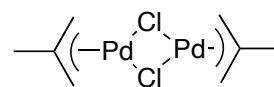
30 ml de solució saturada de NaCl, s'asseca amb sulfat de sodi anhidre i es filtra. Es concentra el líquid resultant fent un oli marró i dens, format pel producte i piridina. Per purificar-lo, es sotmet l'oli a destil·lació a pressió reduïda (175 °C, 0.5 mmHg), per donar un oli groc molt dens. Rendiment: 8.28 g (53%).

RMN-¹H (200.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 2.15 (*s*, 3H), 6.28-6.67 (*m*, 3H), 7.17-7.43 (*m*, 10H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 21.4 (CH₃), 76.2 (CH), 126.6 (CH), 127.0 (CH), 127.4 (CH), 128.0 (CH), 128.4 (C), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 132.5 (CH), 136.1 (C), 139.2 (C), 170.0 (C).

Di- μ -clorobis[(η^3 -2-metilal·lil)pal·ladi(II)]²⁴, P23

Per tal d'obtenir una solució de tetracloropal·ladat de sodi es fa una suspensió amb clorur de pal·ladi(II) (4.44 g, 25 mmol) i clorur de



sodi (2.95 g, 50 mmol) en 10 ml d'aigua i es deixa 30 minuts agitant vigorosament. Sobre la solució marró fosc que en resulta s'hi afegeix el 3-cloro-2-metil-1-propè (clorur de η -metilal·lil) (7.6 ml, 7.06 g, 78 mmol) dissolt en 60 ml de metanol. Aleshores es fa bombollejar CO lentament a través de la solució, que gradualment va empal·lidint fins que al cap d'unes 3 hores vira de cop a un color groc brillant i es fa evident la presència d'un precipitat. En aquest moment, s'atura el bombolleig de CO i la suspensió s'afegeix sobre 300 ml d'aigua. S'extreu amb cloroform (3x100 ml) i les fases orgàniques combinades es renten amb aigua (2x150 ml) i s'assequen amb sulfat de sodi anhidre. Finalment es filtra i de la solució groga resultant se n'evacua el dissolvent al buit. Queda un sòlid groc que es recristal·litza en CH₂Cl₂/hexà per donar, després d'unes hores al congelador, cristalls grocs del producte. Rendiment: 4.0 g (81%).

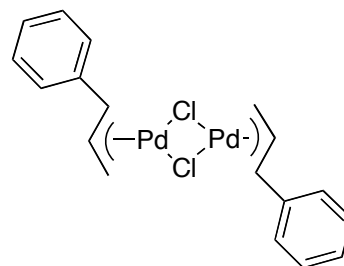
IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3058 η (C-H), 2979 η (C-H), 2955 η (C-H), 2913 η (C-H), 1430, 1381, 1040, 935, 835.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 2.14 (*s*, 6H), 2.89 (*s*, 4H), 3.86 (*s*, 4H).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 23.2 (CH₃), 61.9 (CH₂), 127.4 (C).

Di- μ -clorobis[(η^3 -1-fenilal·lil)pal·ladi(II)]²³, P24

Es prepara una solució de Li₂[PdCl₄] mesclant en 2.5 ml d'aigua calenta, PdCl₂ (1.77 g, 10 mmol) i LiCl (1.77 g, 41.8 mmol). Sobre aquesta solució s'hi afegeix (3-cloropropenil)benzè –clorur de cinamil– (5.7 ml, 6.2 g, 40.6 mmol) dissolt en 20 ml d'etanol. A través d'aquesta solució s'hi fa bombollear CO lentament, fins que la solució es converteix en una suspensió groga. Llavors s'atura el corrent de CO i es deixa sota atmosfera de CO durant 24 hores, passades les quals la suspensió es filtra i el sòlid groc obtingut es renta amb metanol i èter dietílic freds. Finalment, el sòlid es recristal·litza en CH₂Cl₂/Et₂O. Rendiment: 2.32 g (90%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3046 η (C-H), 3013 η (C-H), 2960 η (C-H), 1511, 1488, 1459, 1428, 1072, 881, 757, 690, 530.

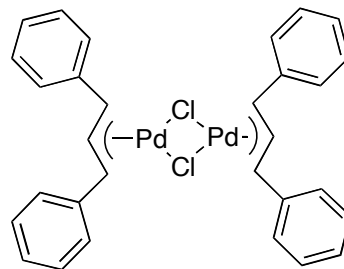
RMN-¹H (200.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 3.04 (*d*, 2H, *J* = 12 Hz), 3.97 (*d*, 2H, *J* = 6.8 Hz), 4.62 (*d*, 2H, *J* = 11.4 Hz), 5.80 (*ddd*, *J* = 12 Hz, 11.4 Hz, 6.8 Hz), 7.20-7.40 (*m*, 6H Ar), 7.46-7.54 (*m*, 4H, Ar).

RMN-¹H (200.0 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K), η (ppm): 3.86 (*sa*, *s*, 2H), 5.14 (*d*, 1H, *J* = 12 Hz), 6.42 (*q*, 1H, *J* = 10 Hz), 7.24-7.42 (*m*, 3H, Ar), 7.52-7.62 (*m*, 2H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 59.5 (CH₂), 81.8 (CH), 105.9 (CH), 128.0 (CH, Ar), 128.5 (CH, Ar), 129.1 (CH, Ar), 137.0 (C, Ar).

Di- μ -clorobis[(η^3 -1,3-difenil·lil)pal·ladi(II)]²⁵, P25

Es prepara la solució de $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ mesclant LiCl (2.25 g, 53 mmol) i PdCl_2 (2.25 g, 12.5 mmol) en 15 ml d'aigua i deixant agitar vigorosament durant 30 minuts. Aleshores s'hi afegeixen 25 ml d'etanol i **rac-P22** (5.35 g, 25.5 mmol) dissolt en 75 ml de THF. Es refreda la mescla a 0 °C, s'hi afegeixen 10 ml d'HCl concentrat i es fa bombollejar CO fins que al cap d'una hora aproximadament la solució s'ha tornat completament



grog. Llavors es deixa agitant durant 4 h sota atmosfera de CO. Passat aquest temps, s'extreu amb CH_2Cl_2 (3x100 ml) i la suspensió es renta amb aigua (100 ml). S'asseca amb Na_2SO_4 anhidre, s'hi afegeixen 200 ml més de diclorometà i llavors hexà fins a terbolesa. Es deixa al congelador unes hores, passada la qual es filtra el sòlid groc obtingut. Rendiment: 3.75 g (90%).

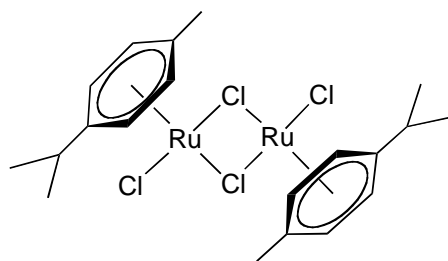
IR $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 3070 $\eta(\text{C-H})$, 3026 $\eta(\text{C-H})$, 2960 $\eta(\text{C-H})$, 1488, 764, 694, 528, 503.

RMN-¹H (250.1 MHz, DMSO-d_6 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: 5.23 (*d*, 2H, $J = 11.8$ Hz), 6.94 (*t*, 1H, $J = 11.8$ Hz), 7.31-7.43 (*m*, 6H, Ar), 7.74 (*d*, $J = 6.2$ Hz, 4H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: 84.1 (CH), 108.0 (CH), 128.8 (CH, Ar), 129.1 (CH, Ar), 129.4 (CH, Ar), 137.2 (C, Ar).

Di- μ -clorobis[(*p*-cimè)clororuteni(II)]²⁶, P26

Es dissol clorur de ruteni (III) (4.0 g, 15.3 mmol) en 250 ml d'etanol absolut. Tot seguit s'hi afegeix el 5-isopropil-2-metil-1,3-ciclohexadiè (*p*-menta-1,5-diè, η -fel·landrè, 25.5 ml, 21.3 g). La mescla es fa refluir durant cinc hores, passades les quals es deixa refredar lentament i es posa a la nevera 24 hores. Els cristalls porpres que s'han obtingut es filtren, es renten amb etanol fred i s'assequen al buit. Rendiment: 3.59 g (77%).



IR $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 3053 $\eta(\text{C-H})$, 3031 $\eta(\text{C-H})$, 2960 $\eta(\text{C-H})$, 2924 $\eta(\text{C-H})$, 2870 $\eta(\text{C-H})$, 1496, 1457, 1388, 1056, 878.

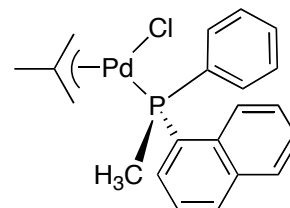
RMN-¹H (200.0 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: 1.28 (*d*, 6H, $J = 6.8$ Hz), 2.16 (*s*, 3H), 2.92 (*heptuplet*, 1H, $J = 7$ Hz), 5.34 (*d*, 2H, $J = 5.8$ Hz), 5.48 (*d*, 2H, $J = 6.0$ Hz).

4.2. Complexos de pal·ladi(II)

4.2.1. Complexos neutres

Cloro(η^3 -2-metilal·lil)[(R)-fenilmetil(1-naftil)fosfina]pal·ladi(II), C1

Es dissol (*S*)-**L44** (0.501 g, 2.0 mmol) en 20 ml de diclorometà i s'hi afegeix el dímer **P23** (0.394 g, 1.0 mmol). Es deixa agitant una hora, durant la qual hi ha un empal·lidiment de la solució. Llavors s'afegeixen 10 ml d'etanol i s'evapora el diclorometà lentament al buit. Quan s'observa terbolesa es deixa al congelador 24 hores, amb la qual cosa precipita un sòlid cristal·lí marró que es filtra i es renta amb etanol fred. Rendiment: 0.800 g (90%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3055 η (C-H), 2977 η (C-H), 2958 η (C-H), 2914 η (C-H), 1386, 1099, 900, 883, 801, 779, 725, 693, 456.

RMN-¹H: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

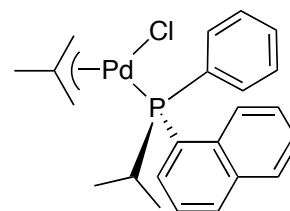
RMN-¹³C{¹H}: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

RMN-³¹P{¹H}: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

AE: Calculat per C₂₁ClH₂₂PPd: C 56.40%, H 4.96%. Trobat: C 56.20%, H 5.24%.

Cloro(η^3 -2-metilal·lil)[(R)-fenil(1-naftil)isopropilfosfina]pal·ladi(II), C2

Es segueix el mateix procediment que en la síntesi de **C1**. A partir de (*S*)-**L45** (100 mg, 0.36 mmol) i del dímer **P23** (0.070 g, 0.18 mmol), s'obté un sòlid cristal·lí i marró. Rendiment: 0.100 g (60%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3052 η (C-H), 2955 η (C-H), 2926 η (C-H), 2908 η (C-H), 2854 η (C-H), 1504, 1435, 1381, 1031, 798, 776, 754, 703, 697, 634, 520, 479.

RMN-¹H: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

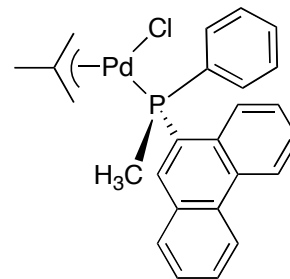
RMN-¹³C{¹H}: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

RMN-³¹P{¹H}: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

AE: Calculat per C₂₃ClH₂₆PPd: C 58.12%, H 5.51%. Trobat: C 58.09%, H 5.71%.

Cloro(η^3 -2-metilal·lil)[(R)-(9-fenantril)fenilmetilfosfina]pal·ladi(II), C3

Es dissol la fosfina (S)-L48 (0.400 g, 1.33 mmol) en 10 ml de diclorometà i s'hi afegeix el dímer P23 (0.210 g, 0.53 mmol). Es deixa una hora agitant. S'evapora completament el dissolvent i s'afegeix èter dietílic, cosa que fa precipitar immediatament el producte com a sòlid groc pàl·lid. Rendiment: 0.305 g (58%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3065 η (C-H), 3046 η (C-H), 3023 η (C-H), 1489, 1436, 1427, 1108, 793, 748, 726, 711, 700, 642.

RMN-¹H: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

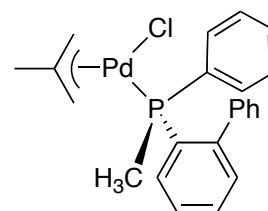
RMN-¹³C{¹H}: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

RMN-³¹P{¹H}: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

AE: Calculat per C₂₅ClH₂₄PPd: C 60.38%, H 4.86%. Trobat: C 59.58%, H 5.41%.

Cloro(η^3 -2-metilal·lil)[(R)-fenil(2-bifenil)metilfosfina]pal·ladi(II), C4

Es segueix el mateix procediment que en la síntesi de C3. A partir de la fosfina (S)-L46 (0.379 g, 1.37 mmol) i del dímer P23 (0.237 g, 0.60 mmol), s'obté un sòlid groc pàl·lid. Rendiment: 0.270 g (48%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3061 η (C-H), 3042 η (C-H), 2987 η (C-H), 2959 η (C-H), 1438, 891, 884, 751, 734, 699, 508.

RMN-¹H: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

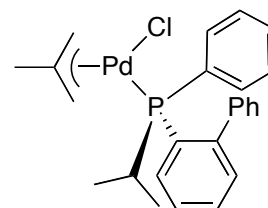
RMN-¹³C{¹H}: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

RMN-³¹P{¹H}: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

AE: Calculat per C₂₃ClH₂₄PPd: C 58.37%, H 5.11%. Trobat: C 58.27%, H 5.46%.

Cloro(η^3 -2-metilal·lil)[(R)-fenil(2-bifenil)isopropilfosfina]pal·ladi(II), C5

Es segueix el mateix procediment que l'emprat en preparar C3. A partir de la fosfina (S)-L47 (0.304 g, 1.0 mmol) i del dímer P23 (0.197 g, 0.5 mmol), s'obté el producte com a sòlid de color groc molt pàl·lid. Rendiment: 0.350 g (70%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3049 η (C-H), 2970 η (C-H), 2925 η (C-H), 2864 η (C-H), 1463, 1436, 1380, 1097, 1043, 786, 765, 753, 701, 676, 631, 524, 462.

RMN-¹H: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

RMN-¹³C{¹H}: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

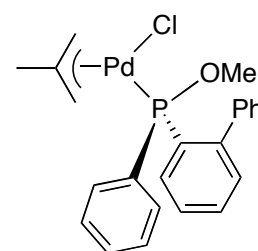
RMN-³¹P{¹H}: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

AE: Calculat per C₂₅ClH₂₈PPd: C 59.90%, H 5.63%. Trobat: C 59.17%, H 6.11%.

DRX: S'han obtingut cristalls grocs, aptes per resoldre'n l'estructura cristal·lina, per difusió lenta d'hexà sobre una solució del complex en diclorometà, a 4 °C.

Cloro(η^3 -2-metilal·lil)[(S)-(2-bifenil)fenilmetoxifosfina]pal·ladi(II), C6

La preparació és anàloga a la de **C3**. Partint del fosfinit (**R**)-**L42** (0.333 g, 1.14 mmol) i el dímer **P23** (0.195 g, 0.495 mmol), s'obté el producte com a sòlid groc molt pàl·lid. Rendiment: 0.323 g (67%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3052 η (C-H), 2971 η (C-H), 2926 η (C-H), 2835 η (C-H), 1433, 1099, 1034, 776, 737, 704.

RMN-¹H: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

RMN-¹³C{¹H}: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

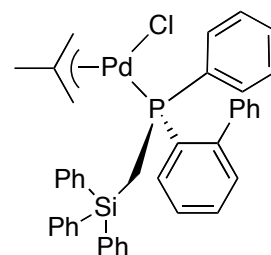
RMN-³¹P{¹H}: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

AE: Calculat per C₂₃ClH₂₄OPPd: C 56.56%, H 4.94%. Trobat: C 56.49%, H 5.45%.

DRX: S'han obtingut cristalls grocs, aptes per resoldre'n l'estructura cristal·lina, per difusió lenta d'hexà sobre una solució del complex en diclorometà, a 4 °C.

Cloro(η^3 -2-metilal·lil)[(R)-(2-bifenil)fenil(2,2,2-trifenil-2-silaetil)fosfina]pal·ladi(II), C7

Es dissol (**S**)-**L50** (0.107 g, 0.2 mmol) en 10 ml de diclorometà i s'hi afegeix el dímer **P23** (0.039 g, 0.1 mmol). Es deixa agitant una hora, durant la qual hi ha un empal·lidiment de la solució. S'evapora a sequedat el diclorometà i el residu es renta repetidament amb pentà, fins que queda un polsim groc intens que es filtra i s'asseca al buit. Rendiment: 0.110 g (75%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3046 η (C-H), 3018 η (C-H), 2957 η (C-H), 2922 η (C-H), 1427, 1108, 726, 711, 698, 515.

RMN-¹H: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

RMN-¹³C{¹H}: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: *vid.* capítol III (§ 3.2.2).

AE: Calculat per $\text{C}_{41}\text{ClH}_{38}\text{PPdSi}$: C 67.13%, H 5.23%. Trobat: C 67.72%, H 6.34%.

Cloro(η^3 -1-fenil·lil)[(*R*)-fenilmetil(1-naftil)fosfina]pal·ladi(II), C8

Es segueix el mateix procediment que l'usat en preparar C7. A partir de (*S*)-L44 (0.525 g, 2.1 mmol) i P24 (0.518 g, 1.0 mmol), s'obté un sòlid groc intens. Rendiment: 0.605 g (60%).

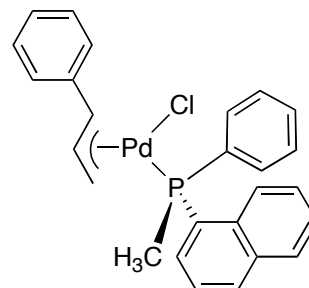
IR $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 3050 $\eta(\text{C-H})$, 2969 $\eta(\text{C-H})$, 2917 $\eta(\text{C-H})$, 2852 $\eta(\text{C-H})$, 1505, 1488, 1435 1385, 1101, 892, 800, 775, 751, 691, 522, 453.

RMN- ^1H : *vid.* capítol III (§ 3.3.2).

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: *vid.* capítol III (§ 3.3.2).

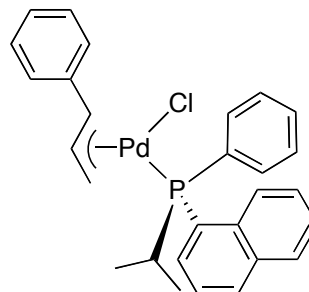
RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: *vid.* capítol III (§ 3.3.2).

AE: Calculat per $\text{C}_{26}\text{ClH}_{24}\text{PPd}$: C 61.32%, H 4.75%. Trobat: C 61.63%, H 5.20%.



Cloro(η^3 -1-fenil·lil)[(*R*)-fenil(1-naftil)isopropilfosfina]pal·ladi(II), C9

Es dissol (*S*)-L45 (165 mg, 0.59 mmol) en 10 ml de diclorometà i s'hi afegeix el dímer P24 (154 mg, 0.29 mmol). Es deixa agitant una hora, durant la qual hi ha un empal·lidiment de la solució. S'evapora fins a sequedat i es redissol el residu en 10 ml de Et_2O . S'hi afegeixen 5 ml d'hexà i s'evapora amb compte l'èter dietílic fins a terbolesa. En deixar-ho 24 hores al congelador precipita un sòlid polsós de color groc brillant. Rendiment: 0.239 g (75%).



IR $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 3050 $\eta(\text{C-H})$, 2959 $\eta(\text{C-H})$, 2926 $\eta(\text{C-H})$, 2866 $\eta(\text{C-H})$, 1504, 1435, 1386, 1097, 1029, 800, 776, 751, 699, 522, 480.

RMN- ^1H : *vid.* capítol III (§ 3.3.2).

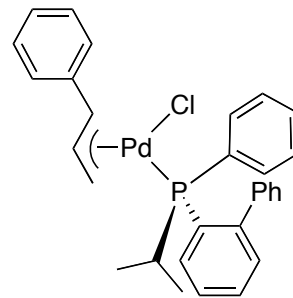
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: *vid.* capítol III (§ 3.3.2).

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: *vid.* capítol III (§ 3.3.2).

AE: Calculat per $\text{C}_{28}\text{ClH}_{28}\text{PPd}$: C 62.59%, H 5.25%. Trobat: C 61.49%, H 5.31%.

Cloro(η^3 -1-fenilal·lil)[(R)-fenil(2-bifenil)isopropilfosfina]pal·ladi(II), C10

Es segueix el mateix procediment que en preparar **C7**. A partir de la fosfina (**S**)-**L47** (0.205 g, 0.674 mmol) i el dímer **P24** (0.163 g, 0.315 mmol), s'obté el producte com a sòlid groc intens. Rendiment: 0.320 g (51%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3051 η (C-H), 2964 η (C-H), 2960 η (C-H), 2928 η (C-H), 2924 η (C-H), 2908 η (C-H), 1434, 761, 695, 522, 513, 495.

RMN-¹H: *vid.* capítol III (§ 3.3.2).

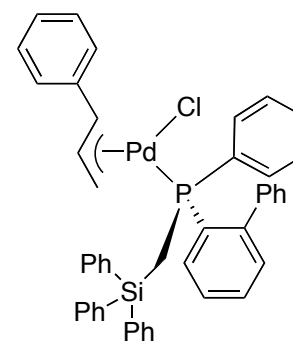
RMN-¹³C{¹H: *vid.* capítol III (§ 3.3.2).

RMN-³¹P{¹H: *vid.* capítol III (§ 3.3.2).

AE: Calculat per C₃₀ClH₃₀PPd: C 63.96%, H 5.37%. Trobat: C 63.72%, H 5.83%.

Cloro(η^3 -1-fenilal·lil)[(R)-(2-bifenil)fenil(2,2,2-trifenil-2-silaetil)fosfina]pal·ladi(II), C11

El procediment és el mateix que en la síntesi de **C7**. A partir de la fosfina (**S**)-**L50** (0.200 g, 0.374 mmol) i el dímer **P24** (0.088 g, 0.170 mmol), s'obté el producte com a sòlid groc brillant. Rendiment: 0.151 g (56%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3065 η (C-H), 3046 η (C-H), 3023 η (C-H), 1489, 1461, 1427, 1107, 793, 748, 727, 700, 492.

RMN-¹H: *vid.* capítol III (§ 3.3.2).

RMN-¹³C{¹H: *vid.* capítol III (§ 3.3.2).

RMN-³¹P{¹H: *vid.* capítol III (§ 3.3.2).

AE: Calculat per C₄₆ClH₄₀PPdSi: C 69.61%, H 5.08%. Trobat: C 69.90%, H 5.72%.

Cloro(η^3 -1,3-difenilal·lil)[(*R*)-fenilmetil(1-naftil)fosfina]pal·ladi(II), C12

Es segueix el mateix procediment que en preparar **C7**. A partir de (*S*)-**L44** (0.140 g, 0.56 mmol) i el dímer **P25** (0.181 g, 0.27 mmol), s'obté el producte com a sòlid groc. Rendiment: 0.150 g (46%).

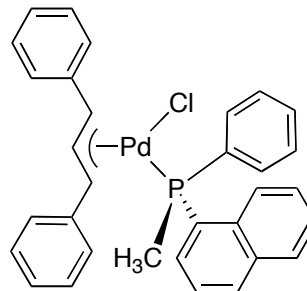
IR (cm^{-1}): 3052 $\eta(\text{C-H})$, 3005 $\eta(\text{C-H})$, 2954 $\eta(\text{C-H})$, 2921 $\eta(\text{C-H})$, 1504, 1489, 1434, 1385, 1101, 892, 798, 774, 753, 691, 521.

RMN-¹H: *vid.* capítol III (§ 3.4.2).

RMN-¹³C{¹H}: *vid.* capítol III (§ 3.4.2).

RMN-³¹P{¹H}: *vid.* capítol III (§ 3.4.2).

AE: Calculat per $\text{C}_{32}\text{ClH}_{28}\text{PPd}$: C 65.66%, H 4.82%. Trobat: C 65.90%, H 5.30%.



Cloro(η^3 -1,3-difenilal·lil)[(*R*)-(2-bifenil)fenilisopropilfosfina]pal·ladi(II), C13

Es segueix el procediment usat en la preparació de **C7**. A partir de la fosfina (*S*)-**L47** (0.215 g, 0.706 mmol) i el dímer **P25** (0.235 g, 0.350 mmol), s'obté un sòlid de color ataronjat. Rendiment: 0.320 g (71%).

IR (cm^{-1}): 3056 $\eta(\text{C-H})$, 3030 $\eta(\text{C-H})$, 2984 $\eta(\text{C-H})$, 2964 $\eta(\text{C-H})$, 2928 $\eta(\text{C-H})$, 1548, 1490, 1463, 1434, 1385, 1183, 1091, 761, 752, 738, 709, 697, 690, 649, 508.

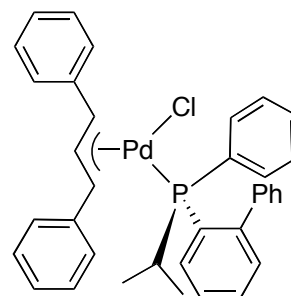
RMN-¹H: *vid.* capítol III (§ 3.4.2).

RMN-¹³C{¹H}: *vid.* capítol III (§ 3.4.2).

RMN-³¹P{¹H}: *vid.* capítol III (§ 3.4.2).

AE: Calculat per $\text{C}_{36}\text{ClH}_{34}\text{PPd}$: C 67.62%, H 5.36%. Trobat: C 67.05%, H 5.90%.

DRX: S'han obtingut cristalls vermells, aptes per resoldre'n l'estructura cristal·lina, per difusió lenta d'hexà sobre una solució del complex en diclorometà, a 4 °C.

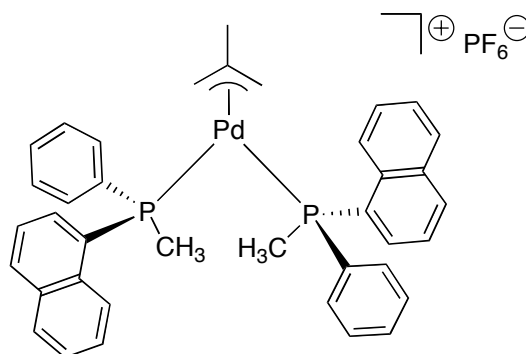


4.2.2. Complexos catiónics bis(fosfina)

Hexafluorofosfat de (η^3 -2-metilal·lil)bis[(*R*)-fenilmetil(1-naftil)fosfina]pal·ladi(II),

C14

Es dissolen, en 20 ml de diclorometà, la fosfina (**S**)-**L44** (0.299 g, 1.19 mmol), hexafluorofosfat d'amoni (0.278 g, 1.71 mmol) i el dímer **P23** (0.112 g, 0.28 mmol). Es deixa agitant durant una hora. S'observa que es va dissolent la sal d'amoni i al mateix temps va apareixent un precipitat. Sobre la suspensió resultant, s'hi afegeix aigua (20 ml), s'extreu amb diclorometà (3x10 ml) i finalment es renten



les fases orgàniques combinades amb aigua. La fase orgànica final s'evapora fins a sequedat, per donar una espuma groguenca. Aquesta espuma es suspèn en pentà i es deixa al congelador durant 24 hores. S'obté el producte com a sòlid groc pàl·lid, que es renta amb pentà i s'asseca. Rendiment: 0.310 g (66%).

IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3055 η (C-H), 2921 η (C-H), 1506, 1436, 1102, 891, 843 η (P-F), 774, 745, 694, 557.

RMN-¹H (400.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 1.65 (*s*, 3H), 1.74 (*d*, 3H, *J* = 8.0 Hz), 1.97 (*d*, 3H, *J* = 8.0 Hz), 3.34 (*d*, 1H, *J* = 9.6 Hz), 3.53 (*s*, 1H), 3.65 (*d*, 1H, *J* = 10.0 Hz), 3.74 (*s*, 1H), 6.96-8.10 (*m*, 24H, Ar).

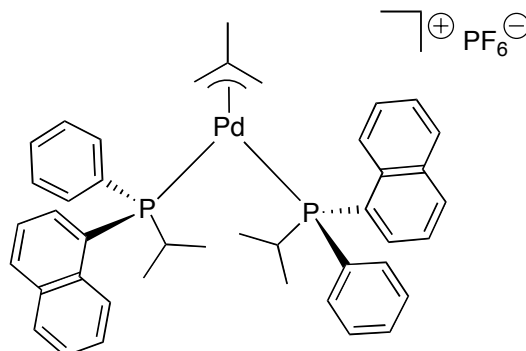
RMN-¹³C{¹H} (100.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 13.6 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 28.2 Hz), 15.0 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 28.2 Hz), 23.5 (*s*, CH₃), 74.3 (*d*, CH₂, *J*_{CP} = 28.2 Hz), 76.1 (*d*, CH₂, *J*_{CP} = 29.7 Hz), 125.2-138.3 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -0.4 (*d*, 1P, *J* = 38.4 Hz), +2.2 (*d*, 1P, *J* = 38.4 Hz).

AE: Calculat per C₃₈F₆H₃₇P₃Pd: C 56.56%, H 4.62%. Trobat: C 57.16%, H 5.44%.

Hexafluorofosfat de (η^3 -2-metilal·lil)bis[(*R*)-isopropilfenil(1-naftil)fosfina] pal·ladi(II), C15

Es segueix el mateix procediment que en preparar **C14**. Es parteix de la fosfina (*S*)-**L45** (0.200 g, 0.72 mmol), d'hexafluorofosfat d'amoni (0.168 g, 1.03 mmol) i del dímer **P23** (0.068 g, 0.17 mmol) per obtenir el producte final en forma de sòlid vermell. Rendiment: 0.125 g (42%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3056 η (C-H), 2968 η (C-H), 2930 η (C-H), 2871 η (C-H), 1505, 1436, 1387, 1098, 1034, 837 η (P-F), 775, 748, 697, 557.

RMN-¹H (400.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.24 (*d, sa*, 3H, *J* = 14.8 Hz), 0.47 (*d, sa*, 3H, *J* = 14.8 Hz), 0.59 (*dd*, 3H, *J* = 14.0 Hz, 6.8 Hz), 0.67 (*dd*, 3H, *J* = 14.4 Hz, 6.4 Hz), 1.20-1.72 (*m*, 2H), 1.89 (*s*, 3H), 3.48 (*d*, 1H, *J* = 9.2 Hz), 3.60 (*d*, 1H, *J* = 9.6 Hz), 3.96 (*s*, 1H), 4.43 (*s*, 1H), 7.02-8.12 (*m*, 24H, Ar).

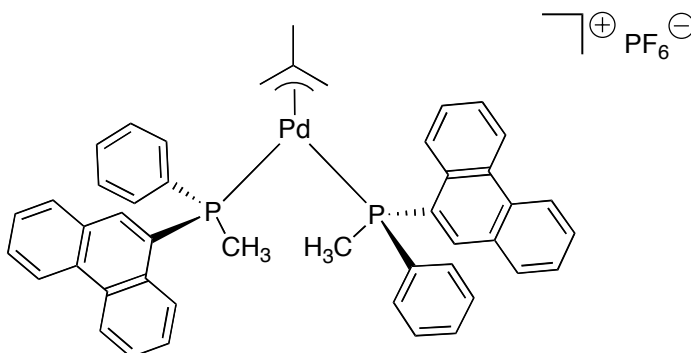
RMN-¹³C{¹H} (100.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 18.4 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 3.8 Hz), 18.5 (*s*, CH₃), 19.2 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 6.9 Hz), 19.6 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 8.4 Hz), 23.1 (*s*, CH₃), 25.2-25.8 (*sa*, CH), 75.4 (*d*, CH₂, *J*_{CP} = 26.6 Hz), 125.4-137.6 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +21.3 (*d*, 1P, *J* = 32.4 Hz), +24.2 (*d*, 1P, *J* = 32.9 Hz).

AE: Calculat per C₄₂F₆H₄₅P₃Pd: C 58.45%, H 5.26%. Trobat: C 58.55%, H 5.82%.

Hexafluorofosfat de (η^3 -2-metilal·lil)bis[(*R*)-fenilmetil(9-fenantril)fosfina] pal·ladi(II), C16

Es segueix el mateix procediment que en preparar **C14**. Es parteix de la fosfina (**S**)-**L48** (0.442 g, 1.47 mmol), hexafluorofosfat d'amoni (0.343 g, 2.10 mmol) i el dímer **P23** (0.138 g, 0.35 mmol) i s'obté el producte final en forma de sòlid vermell. Rendiment: 0.330 g (52%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3058 η (C-H), 2920 η (C-H), 1490, 1436, 1248, 1100, 951, 837 η (P-F), 749, 723, 695, 557.

RMN-¹H (400.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 1.80 (*d*, 3H, *J* = 8.0 Hz), 1.81 (*s*, 3H), 2.09 (*d*, 3H, *J* = 7.6 Hz), 3.47 (*d*, 1H, *J* = 9.6 Hz), 3.76 (*s*, 1H), 3.78 (*d*, 1H, *J* = 10.0 Hz), 3.92 (*s*, 1H), 7.01-8.53 (*m*, 28H, Ar).

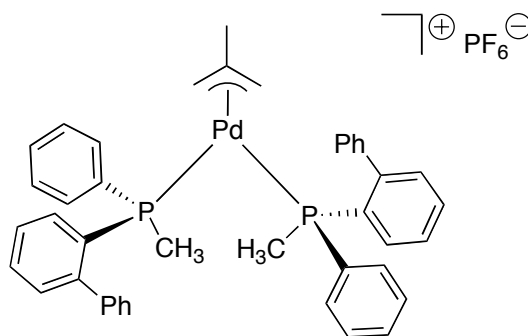
RMN-¹³C{¹H} (100.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 14.3 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 27.4 Hz), 16.1 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 28.2 Hz), 23.7 (*s*, CH₃), 74.2 (*d*, CH₂, *J*_{CP} = 28.9 Hz), 76.4 (*d*, CH₂, *J*_{CP} = 29.0 Hz), 122.6-138.3 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +0.5 (*d*, 1P, *J* = 37.9 Hz), +3.7 (*d*, 1P, *J* = 37.7 Hz).

AE: Calculat per C₄₆F₆H₄₁P₃Pd: C 60.90%, H 4.56%. Trobat: C 60.13%, H 5.33%.

Hexafluorofosfat de (η^3 -2-metilal·lil)bis[(*R*)-fenilmetil(2-bifenil)fosfina] pal·ladi(II), C17

Es segueix el mateix procediment que en preparar **C14**. A partir de la fosfina (**S**)-**L46** (0.539 g, 1.95 mmol), hexafluorofosfat d'amoni (0.454 g, 2.79 mmol) i el dímer **P23** (0.183 g, 0.46 mmol), el producte final s'aïlla en forma de sòlid vermell. Rendiment: 0.485 g (62%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3054 η (C-H), 2921 η (C-H), 1464, 1436, 1294, 1100, 1034, 891, 837 η (P-F), 752, 700, 558.

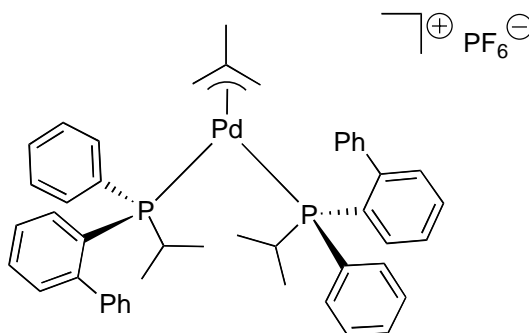
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.98 (*d*, 3H, *J* = 7.8 Hz), 1.33 (*d*, 3H, *J* = 7.7 Hz), 1.95 (*s*, 3H), 3.00 (*d*, 1H, *J* = 9.1 Hz), 3.14 (*d*, 1H, *J* = 9.2 Hz), 3.54 (*s*, 1H), 3.75 (*s*, 1H), 6.86-8.17 (*m*, 28H, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CD₃COCD₃, 298 K), η (ppm): +10.5 (*d*, 1P, *J* = 39.5 Hz), +12.4 (*d*, 1P, *J* = 39.5 Hz).

AE: Calculat per C₄₂F₆H₄₁P₃Pd: C 58.72%, H 4.81%. Trobat: C 59.27%, 4.98 H%.

Hexafluorofosfat de (η^3 -2-metilal·lil)*bis*[(*R*)-(2-bifenil)isopropilfenil]fosfina] pal·ladi(II), C18

Es segueix el mateix procediment que en preparar **C14**. A partir de la fosfina (**S**)-**L47** (0.14 g, 0.46 mmol), hexafluorofosfat d'amoni (0.094 g, 0.57 mmol) i el dímer **P23** (0.044 g, 0.11 mmol), s'aïlla el producte final en forma de sòlid groc. Rendiment: 0.100 g (50%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3053 η (C-H), 2968 η (C-H), 2930

η (C-H), 2871 η (C-H), 1464, 1436, 1387, 1243, 1095, 1037, 842 η (P-F), 759, 698, 558, 515.

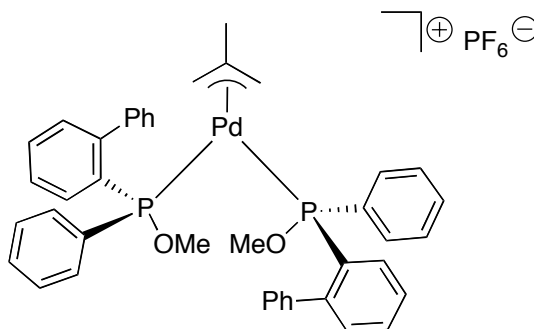
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.61-0.91 (*m*, 12H), 1.26-1.68 (*m*, 2H), 2.20 (*s*, 3H), 3.36 (*d*, 1H, *J* = 8.8 Hz), 3.60 (*d*, 1H, *J* = 9.5 Hz), 4.13 (*s*, 1H), 4.42 (*s*, 1H), 6.79-7.48 (*m*, 28H, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CD₃COCD₃, 298 K), η (ppm): +39.4 (*d*, 1P, *J* = 31.0 Hz), +40.0 (*d*, 1P, *J* = 31.0 Hz).

AE: Calculat per C₄₆F₆H₄₉P₃Pd: C 60.37%, H 5.40%. Trobat: C 60.77%, H 5.94%.

Hexafluorofosfat de (η^3 -2-metilal·lil)*bis*[(*S*)-fenilmetoxil(2-bifenil)fosfina] pal·ladi(II), C19

Es segueix el mateix procediment que en preparar **C14**. Es parteix del fosfinit (**R**)-**L42** (0.265 g, 0.99 mmol), hexafluorofosfat d'amoni (0.231 g, 1.42 mmol) i el dímer **P23** (0.093 g, 0.24 mmol), per aïllar el producte final en forma de sòlid vermell. Rendiment: 0.233 g (58%).



IR $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 3055 $\eta(\text{C-H})$, 2940 $\eta(\text{C-H})$, 2838 $\eta(\text{C-H})$, 1464, 1437, 1102, 1029, 840 $\eta(\text{P-F})$, 751, 701, 558.

RMN- ^1H (500.1 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: 1.61 (*s*, 3H), 1.96 (*d*, 1H, $J = 8.8$ Hz), 2.38 (*d*, 1H, $J = 8.8$ Hz), 3.11 (*d*, 3H, $J = 10.4$ Hz), 3.21 (*d*, 3H, $J = 10.0$ Hz), 3.71 (*s*, 1H), 3.84-3.86 (*m*, 1H), 6.81-7.62 (*m*, 28H, Ar).

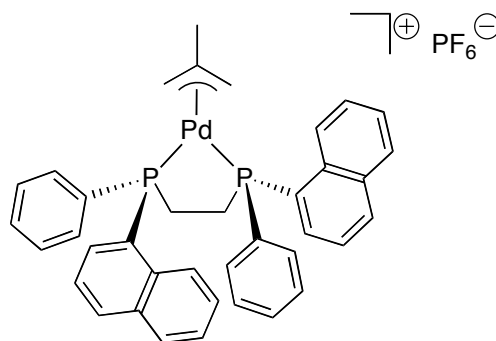
RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101.1 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: +120.7 (*d*, 1P, $J = 53.9$ Hz), +124.7 (*d*, 1P, $J = 53.9$ Hz).

AE: Calculat per $\text{C}_{38}\text{F}_6\text{H}_{37}\text{O}_2\text{P}_3\text{Pd}$: C 54.40%, H 4.44%. Trobat: C 57.00%, H 5.19%.

4.2.3. Complexos catiónics difosfina

Hexafluorofosfat de (η^3 -2-metilal·lil)[(*R,R*)-1,2-bis(fenil(1-naftil)fosfino)età] pal·ladi(II), C20

Es dissol en 10 ml de diclorometà la difosfina (*S,S*)-**L51** (0.110 g, 0.22 mmol) i a continuació s'afegeix l'hexafluorofosfat d'amoni (0.059 g, 0.36 mmol) i el dímer **P23** (0.047 g, 0.12 mmol). Es deixa agitant una hora a temperatura ambient. S'observa l'aparició d'un sòlid blanquinós. A la suspensió resultant se li afegeix aigua (10 ml); la fase aquosa, un cop separada, s'extreu amb diclorometà (3x10 ml) i les



fases orgàniques finals combinades es renten amb aigua, s'assequen amb sulfat de sodi anhidre i se n'evapora el dissolvent. S'obté una espuma groguenca. Una darrera etapa de recristal·lització en diclorometà/toluè forneix el producte en forma de sòlid blanc. Rendiment: 0.110 g (57%).

IR $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 3054 $\eta(\text{C-H})$, 2921 $\eta(\text{C-H})$, 1504, 1436, 1385, 1331, 1100, 842 $\eta(\text{P-F})$, 774, 741, 695, 556.

RMN- ^1H (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: 1.71 (*s*, 3H), 2.38-2.59 (*m*, 2H), 2.95 (*d*, 1H, $J = 10.0$ Hz), 3.14-3.30 (*m*, 2H), 3.27 (*d*, 1H, $J = 10.4$ Hz), 4.11 (*s*, 1H), 4.54 (*s*, 1H), 6.98-8.00 (*m*, 26H, Ar).

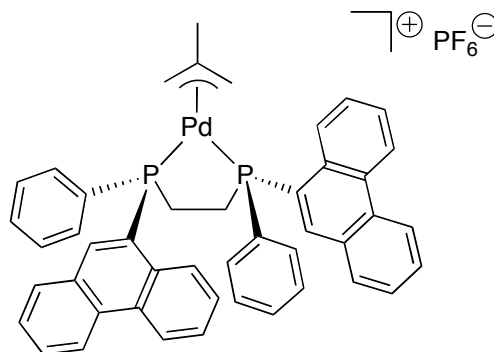
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.0 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: 24.1 (*s*, CH_3), 26.6 (*d*, CH_2 , $J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz), 27.0 (*d*, CH_2 , $J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz), 69.8 (*dd*, CH_2 , $J_{\text{CP}} = 29.8$ Hz, 3.8 Hz), 70.6 (*dd*, CH_2 , $J_{\text{CP}} = 29.0$ Hz, 3.8 Hz), 124.1-138.2 (*m*, C, CH, Ar).

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101.1 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: +44.2 (*d*, 1P, $J = 29.7$ Hz), +45.6 (*d*, 1P, $J = 29.6$ Hz).

AE: Calculat per $C_{37}F_6H_{35}P_3Pd$: C 56.04%, H 4.45%. Trobat: C 58.28%, H 5.08%.

Hexafluorofosfat de $(\eta^3\text{-2-metilal·lil})[(R,R)\text{-1,2-bis}((9\text{-fenantril})\text{fenilfosfino})\text{età}]$ pal·ladi(II), C21

Es segueix el mètode descrit en la preparació de **C20**. A partir de la difosfina **(S,S)-L52** (0.271 g, 0.45 mmol), hexafluorofosfat d'amoni (0.147 g, 0.90 mmol) i el dímer **P23** (0.087 g, 0.23 mmol), s'obté el producte en forma de sòlid groc molt pàl·lid. Rendiment: 0.222 g (55%).



IR $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 3054 $\eta(\text{C-H})$, 3025 $\eta(\text{C-H})$, 2916 $\eta(\text{C-H})$, 1525, 1437, 1246, 1102, 837 $\eta(\text{P-F})$, 746, 696, 557, 516.

RMN- ^1H (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: 1.69 (*s*, 3H), 2.40-2.70 (*m*, 2H), 3.03 (*d*, 1H, $J = 10.0$ Hz), 3.18-3.33 (*m*, 2H), 3.31 (*d*, 1H, $J = 9.6$ Hz), 4.11 (*s*, 1H), 4.52 (*s*, 1H), 7.06-8.71 (*m*, 28H, Ar).

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.0 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: 24.2 (*s*, CH_3), 26.6 (*d*, CH_2 , $J_{\text{CP}} = 13.7$ Hz), 27.0 (*d*, CH_2 , $J_{\text{CP}} = 13.7$ Hz), 70.2 (*d*, CH_2 , $J_{\text{CP}} = 28.9$ Hz), 71.0 (*d*, CH_2 , $J_{\text{CP}} = 29.8$ Hz), 122.7-138.3 (*m*, C, CH, Ar).

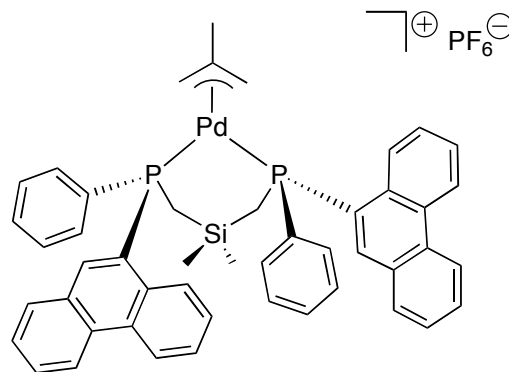
RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: +44.7 (*d*, 1P, $J = 29.8$ Hz), +45.4 (*d*, 1P, $J = 29.8$ Hz).

AE: Calculat per $C_{45}F_6H_{39}P_3Pd$: C 60.52%, H 4.40%. Trobat: C 64.96%, H 4.51%.

DRX: S'han obtingut cristalls incolor, aptes per resoldre'n l'estructura cristal·lina, per difusió lenta de toluè sobre una solució del complex en diclorometà, a 4 °C.

Hexafluorofosfat de $(\eta^3\text{-2-metilal·lil})[(R,R)\text{-2,2-dimetil-1,3-bis}((9\text{-fenantril})\text{fenil})\text{-2-silapropà}]$ pal·ladi(II), C22

Es segueix el mètode descrit en la preparació de **C20**. A partir de la difosfina **(S,S)-L54** (0.200 g, 0.30 mmol), hexafluorofosfat d'amoni (0.196 g, 1.20 mmol) i el dímer **P23** (0.059 g, 0.15 mmol), s'aïlla finalment el producte com a sòlid blanc. Rendiment: 0.104 g (36%).



IR $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 3064 $\eta(\text{C-H})$, 2951 $\eta(\text{C-H})$, 1527, 1436, 1255, 1100, 839 $\eta(\text{P-F})$, 788, 755, 557.

RMN-¹H (400.1 MHz, CD₃COCD₃, 298 K), η (ppm): -0.56 (*s*, 3H), -0.48 (*s*, 3H), 1.78 (*s*, 3H), 2.36-2.55 (*m*, 4H), 3.23 (*d*, 1H, *J* = 10.0 Hz), 3.46 (*d*, 1H, *J* = 10.4 Hz), 3.63 (*t*, 1H, *J* = 4.0 Hz), 3.79 (*t*, 1H, *J* = 4.0 Hz), 7.13-9.05 (*m*, 28H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (100.0 MHz, CD₃COCD₃, 298 K), η (ppm): -0.3 (*s*, CH₃), -0.2 (*s*, CH₃), 11.0-11.3 (*m*, 2CH₂), 23.5 (*s*, CH₃), 74.0 (*d*, CH₂, *J*_{CP} = 32.7 Hz), 76.6 (*d*, CH₂, *J*_{CP} = 31.2 Hz), 123.6-139.9 (*m*, C, CH, Ar).

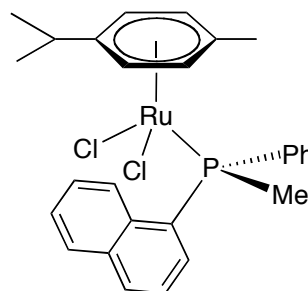
RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CD₃COCD₃, 298 K), η (ppm): +12.2 (*d*, 1P, *J* = 47.9 Hz), +13.4 (*d*, 1P, *J* = 47.6 Hz).

AE: Calculat per C₄₈F₆H₄₅P₃PdSi: C 59.85%, H 4.71%. Trobat: C 60.05%, H 4.35%.

4.3. Complexos neutres de ruteni(II)

Dicloro(η^6 -*p*-cimè)[(*R*)-fenilmetil(1-naftil)fosfina]ruteni(II), C23

El dímer **P26** (0.490 g, 0.8 mmol) i la fosfina (**S**)-**L44** (0.400 g, 1.6 mmol) es dissolen en 10 ml de diclorometà i s'agiten durant una hora. Després d'evaporar-ne el dissolvent, l'espuma marronosa que en resulta es suspèn en èter dietílic del qual s'obté el producte per filtració i rentat amb èter dietílic i pentà. Rendiment: 0.490 g (60%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3061 η (C-H), 3044 η (C-H), 2964 η (C-H), 2952 η (C-H), 2940 η (C-H), 2924 η (C-H), 2871 η (C-H), 1503, 1489, 1470, 1435, 1387, 1280, 893, 804, 799, 780, 750, 689, 453.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.71 (*d*, 3H, *J* = 6.9 Hz), 0.89 (*d*, 3H, *J* = 7.0 Hz), 1.91 (*s*, 3H), 2.12 (*d*, 3H, *J* = 10.7 Hz), 2.52-2.61 (*m*, 1H), 4.97-5.05 (*m*, 2H), 5.18 (*d*, 1H, *J* = 6.3 Hz), 5.36 (*d*, 1H, *J* = 6.2 Hz), 7.29-8.21 (*m*, 12H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (50.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 14.8 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 35.5 Hz), 17.6 (*s*, CH₃), 20.4 (*s*, CH₃), 22.4 (*s*, CH₃), 30.0 (*s*, CH), 82.8 (*d*, CH, *J*_{CP} = 4.6 Hz), 87.7 (*d*, CH, *J*_{CP} = 2.7 Hz), 88.6 (*d*, CH, *J*_{CP} = 7.3 Hz), 91.8 (*d*, CH, *J*_{CP} = 5.9 Hz), 95.0 (*s*, C), 107.5 (*s*, C), 124.6-135.4 (*m*, C, CH, Ar).

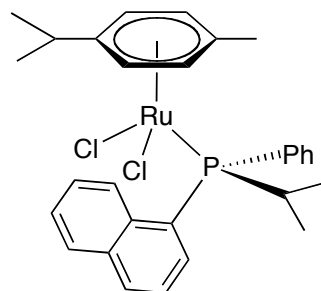
RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +14.5 (*s*).

AE: Calculat per C₂₇Cl₂H₂₉PRu: C 58.28%, H 5.25%. Trobat: C 58.15%, H 5.69%.

EM(MALDI) *m/e*: 485 (100) [M-Cl-HCl]⁺.

Dicloro(η^6 -*p*-cimè)[(*R*)-fenil(isopropil)(1-naftil)fosfina]ruteni(II), C24

El procediment és idèntic a l'usat per obtenir **C23**. A partir del dímer **P26** (0.300 g, 0.49 mmol) i la fosfina (*S*)-**L45** (0.289 g, 1.04 mmol), s'obté el producte com a sòlid marronós. Rendiment: 0.236 g (41%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3047 η (C-H), 2962 η (C-H), 2927 η (C-H), 2870 η (C-H), 1507, 1469, 1435, 1387, 1094, 809, 780, 702, 513, 479.

RMN-¹H (300.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 1.03-1.10 (*m*, 12H), 1.69 (*s*, 3H), 2.55-2.64 (*m*, 1H), 3.65 (*s*, *sa*, 1H), 4.74 (*d*, 2H, *J* = 5.7 Hz), 4.92 (*s*, *sa*, 1H), 5.10 (*s*, *sa*, 1H), 7.42-8.50 (*m*, 12H, Ar).

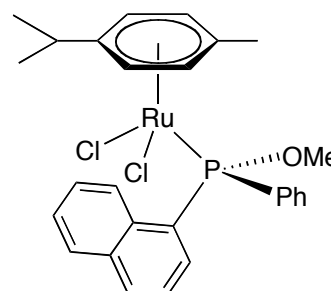
RMN-³¹P{¹H} (121.5 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +30.3 (*s*, *sa*).

AE: Calculat per C₂₉Cl₂H₃₃PRu: C 59.59%, H 5.69%. Trobat: C 59.78%, H 5.34%.

EM(MALDI) *m/e*: 313 (26) [M-Ru(*p*-cimè)Cl]⁺.

Dicloro(η^6 -*p*-cimè)[(*S*)-fenilmetoxi(1-naftil)fosfina]ruteni(II), C25

S'utilitza el mateix procediment que en la preparació de **C23**. A partir del dímer **P26** (0.345 g, 0.56 mmol) i el fosfinit (*R*)-**L41** (0.332 g, 1.24 mmol), s'obté el producte com a sòlid vermellós clar. Rendiment: 0.597 g (92%).



IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3056 η (C-H), 3045 η (C-H), 2960 η (C-H), 2938 η (C-H), 2871 η (C-H), 1507, 1470, 1437, 1387, 1098, 1030, 821, 807, 776, 743, 695, 538, 509, 481.

RMN-¹H (300.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 1.03 (*d*, 3H, *J* = 6.6 Hz), 1.12 (*d*, 3H, *J* = 6.6 Hz), 1.75 (*s*, 3H), 2.73 (*m*, *sa*, 1H), 3.56 (*d*, 3H, *J* = 11.4 Hz), 4.43 (*s*, *sa*, 1H), 5.19 (*s*, *sa*, 2H), 5.31 (*s*, *sa*, 1H), 7.29-8.32 (*m*, 12H, Ar).

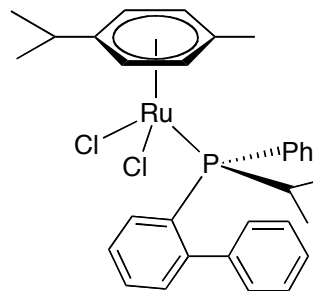
RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 17.6 (*s*, CH₃), 20.9 (*s*, CH₃), 22.4 (*s*, CH₃), 29.9 (*s*, CH), 55.9 (*d*, CH₃, *J*_{CP} = 7.5 Hz), 85.4 (*d*, CH, *J*_{CP} = 4.9 Hz), 90.4 (*d*, CH, *J*_{CP} = 3.1 Hz), 90.9 (*d*, CH, *J*_{CP} = 6.8 Hz), 92.6 (*d*, CH, *J*_{CP} = 6.7 Hz), 97.5 (*s*, C), 108.9 (*s*, C), 124.2-133.9 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (121.5 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +116.6 (*s*).

AE: Calculat per C₂₇Cl₂H₃₀OPRu: C 56.55%, H 5.27%. Trobat: C 56.01%, H 5.52%.

Dicloro(η^6 -*p*-cimè)[(*R*)-(2-bifenil)fenil(isopropil)fosfina]ruteni(II), C26

Se segueix el mateix procediment que en preparar **C23**. A partir del dímer de ruteni **P26** (0.171 g, 0.279 mmol) i la fosfina (**S**)-**L47** (0.170 g, 0.558 mmol), s'aïlla el producte com a sòlid marró. Rendiment: 0.227 g (63%).



IR $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 3048 η (C-H), 2962 η (C-H), 2925 η (C-H), 2868 η (C-H), 1467, 1458, 1444, 1435, 1088, 761, 755, 703, 668, 524, 465.

RMN- ^1H (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K), η (ppm): 0.66-0.70 (*m*, 6H), 1.11 (*d*, 3H, $J = 7.2$ Hz), 1.19 (*d*, 3H, $J = 7.2$ Hz), 2.02 (*s*, 3H), 2.50-2.60 (*m*, 1H), 2.85-2.93 (*m*, 1H), 4.74 (*d*, 1H, $J = 6.0$ Hz), 5.13 (*d*, 1H, $J = 6.0$ Hz), 5.43-5.47 (*m*, 2H), 7.11-7.92 (*m*, 14H, Ar).

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.0 MHz, CDCl_3 , 298 K), η (ppm): 18.1 (*s*, CH_3), 19.2 (*d*, CH_3 , $J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz), 20.0 (*s*, CH_3 , $J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz), 22.1 (*s*, CH_3), 22.6 (*s*, CH_3), 25.4 (*d*, CH, $J_{\text{CP}} = 22.1$ Hz), 29.8 (*s*, CH), 84.9 (*d*, CH, $J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz), 88.6 (*d*, CH, $J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz), 89.8 (*d*, CH, $J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz), 89.9 (*d*, CH, $J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz), 97.5 (*s*, C), 106.9 (*s*, C), 126.3-146.1 (*m*, C, CH, Ar).

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (101.1 MHz, CDCl_3 , 298 K), η (ppm): +29.2 (*s*).

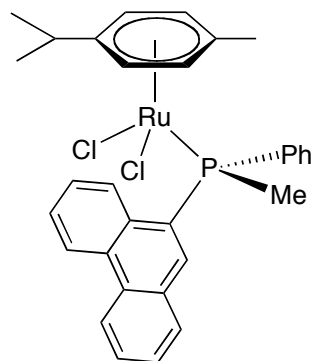
AE: Calculat per $\text{C}_{31}\text{Cl}_2\text{H}_{35}\text{PRu}$: C 60.98%, H 5.78%. Trobat: C 60.46%, H 6.44%.

EM(MALDI) *m/e*: 303 (66) $[\text{M}-\text{Ru}(p\text{-cimè})\text{Cl}-\text{HCl}]^+$, 339 (28) $[\text{M}-\text{Ru}(p\text{-cimè})\text{Cl}]^+$, 441 (34) $[\text{M}-(p\text{-cimè})\text{Cl}]^+$, 575 (68) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 580 (62) $[\text{M}-\text{Cl}-\text{HCl}]^+$.

DRX: S'han obtingut cristalls porpres, aptes per resoldre'n l'estructura cristal·lina, per difusió lenta d'hexà sobre una solució del complex en diclorometà, a 4 °C.

Dicloro(η^6 -*p*-cimè)[(*R*)-(9-fenantril)fenilmetilfosfina]ruteni(II), C27

El procediment és el mateix que en preparar **C23**. Partint del dímer de ruteni **P26** (0.172 g, 0.281 mmol) i la fosfina (**S**)-**L48** (0.186 g, 0.619 mmol), el producte s'obté com a sòlid vermell. Rendiment: 0.279 g (87%).



IR $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 3053 η (C-H), 2960 η (C-H), 2938 η (C-H), 2868 η (C-H), 2839 η (C-H), 1435, 1096, 1029, 752, 725, 694, 564, 489, 431.

RMN- ^1H (300.1 MHz, CDCl_3 , 298 K), η (ppm): 0.89 (*d*, 3H, $J = 6.9$ Hz), 0.94 (*d*, 3H, $J = 6.9$ Hz), 1.92 (*s*, 3H), 2.25 (*d*, 3H, $J = 10.5$ Hz), 2.61-2.66 (*m*, 1H), 4.95 (*d*, 1H, $J = 5.4$ Hz), 5.12-5.18 (*m*, 2H), 5.33 (*d*, 1H, $J = 6.0$ Hz), 7.17-8.81 (*m*, 14H, Ar).

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , 298 K), η (ppm): 15.8 (*d*, CH_3 , $J_{\text{CP}} = 13.3$ Hz), 17.7 (*s*, CH_3), 20.9 (*s*, CH_3), 22.4 (*s*, CH_3), 30.1 (*s*, CH), 83.5 (*d*, CH, $J_{\text{CP}} = 4.9$ Hz), 88.2 (*d*, CH, $J_{\text{CP}} = 6.4$ Hz),

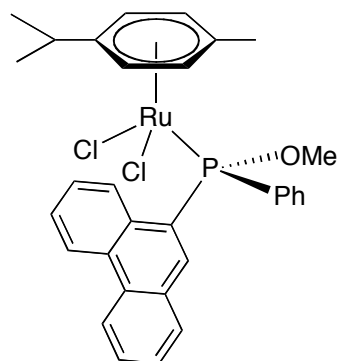
88.4 (*d*, CH, $J_{CP} = 3.4$ Hz), 91.3 (*d*, CH, $J_{CP} = 5.5$ Hz), 95.3 (*s*, C), 107.9 (*s*, C), 122.7-136.0 (*m*, C, CH, Ar).

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: +16.5 (*s*).

AE: Calculat per $\text{C}_{31}\text{Cl}_2\text{H}_{31}\text{PRu}$: C 61.39%, H 5.15%. Trobat: C 61.76%, H 5.79%.

Dicloro(η^6 -*p*-cimè)[(*S*)-(9-fenantril)fenilmetoxifosfina]ruteni(II), **C28**

El procediment és el mateix que en preparar **C23**. Partint del dímer de ruteni **P26** (0.203 g, 0.330 mmol) i el fosfinit (*R*)-**L43** (0.231 g, 0.720 mmol), el producte s'obté com a sòlid vermell intens. Rendiment: 0.149 g (36%).



IR $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 3056 $\eta(\text{C-H})$, 2961 $\eta(\text{C-H})$, 2923 $\eta(\text{C-H})$, 2869 $\eta(\text{C-H})$, 1436, 893, 751, 726, 696, 691, 461, 432.

RMN- ^1H (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: 1.03 (*d*, 3H, $J = 6.8$ Hz), 1.14 (*d*, 3H, $J = 6.4$ Hz), 1.74 (*s*, 3H), 2.75-2.82 (*m*, 1H), 3.59 (*d*, 3H, $J = 11.6$ Hz), 4.45 (*s*, *sa*, 1H), 5.17 (*d*, 1H, $J = 6.0$ Hz), 5.23 (*d*, 1H, $J = 5.2$ Hz), 5.34 (*d*, 1H, $J = 6.4$ Hz), 7.26-8.76 (*m*, 14H, Ar).

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.0 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: 17.9 (*s*, CH_3), 21.0 (*s*, CH_3), 22.7 (*s*, CH_3), 30.1 (*s*, CH), 56.3 (*d*, CH_3 , $J_{CP} = 7.7$ Hz), 85.4 (*s*, CH), 90.7 (*s*, CH), 91.5 (*s*, C), 93.2 (*s*, CH), 97.5 (*s*, CH), 109.0 (*s*, C), 122.9-134.2 (*m*, C, CH, Ar).

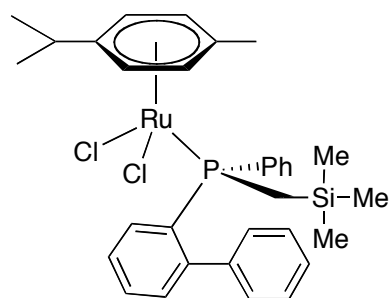
RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 298 K), $\eta(\text{ppm})$: +114.9 (*s*).

AE: Calculat per $\text{C}_{31}\text{Cl}_2\text{H}_{31}\text{OPRu}$: C 59.81%, H 5.02%. Trobat: C 59.58%, H 5.23%.

EM(MALDI) *m/e*: 443 (34) $[\text{M}-\text{fenantril}-2\text{H}]^+$, 551 (100) $[\text{M}-\text{Cl}-\text{HCl}]^+$, 579 (30) $[\text{M}-\text{Pr}]^+$.

Dicloro(η^6 -*p*-cimè)[(*R*)-(2-bifenil)(2,2-dimetil-2-silapropil)fenilfosfina]ruteni(II), **C29**

El procediment és anàleg al seguit en la síntesi de **C23**. A partir del dímer de ruteni **P26** (0.061 g, 0.099 mmol) i la fosfina (*S*)-**L49** (0.069 g, 0.198 mmol), el producte s'obté com a sòlid vermell. Rendiment: 0.060 g (47%).



IR $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 3054 $\eta(\text{C-H})$, 2962 $\eta(\text{C-H})$, 2925 $\eta(\text{C-H})$, 2896 $\eta(\text{C-H})$, 2885 $\eta(\text{C-H})$, 2872 $\eta(\text{C-H})$, 1434, 1120, 850, 842, 783, 757, 706, 695, 510.

RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): -0.18 (*s*, 9H), 0.65 (*d*, 3H, $J = 6.8$ Hz), 1.06 (*d*, 3H, $J = 6.8$ Hz), 2.03 (*s*, 3H), 2.48-2.59 (*m*, 1H), 4.60 (*d*, 1H, $J = 5.5$ Hz), 5.32-5.37 (*m*, 3H), 6.89-8.71 (*m*, 14H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 1.7 (*d*, CH₃, $J_{CP} = 2.5$ Hz), 12.1 (*d*, CH₂, $J_{CP} = 18.4$ Hz), 17.2 (*s*, CH₃), 20.0 (*s*, CH₃), 22.9 (*s*, CH₃), 29.7 (*s*, CH), 85.4 (*d*, CH, $J_{CP} = 4.2$ Hz), 86.8 (*d*, CH, $J_{CP} = 3.4$ Hz), 87.2 (*d*, CH, $J_{CP} = 7.5$ Hz), 93.4 (*d*, CH, $J_{CP} = 6.0$ Hz), 101.3 (*s*, C), 107.7 (*s*, C), 126.3-146.1 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +24.2 (*s*).

AE: Calculat per C₃₂Cl₂H₃₉PRuSi: C 58.70%, H 6.00%. Trobat: C 58.35%, H 6.32%.

EM(MALDI) *m/e*: 347 (24) [M-Ru(*p*-cimè)Cl₂]⁺, 577 (14) [M-Ph]⁺.

Dicloro(η^6 -*p*-cimè)[(*R*)-(2-bifenil)fenil(2,2,2-trifenil-2-silaetil)fosfina]ruteni(II), C30

Se segueix el procediment usat en preparar **C23**. Partint del dímer de ruteni **P26** (0.085 g, 0.139 mmol) i la fosfina (**S**)-**L50** (0.164 g, 0.307 mmol), s'obté el producte com a sòlid vermell. Rendiment: 0.169 g (66%).

IR $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3047 η (C-H), 2959 η (C-H), 2924 η (C-H), 2869 η (C-H), 1466, 1427, 1107, 799, 755, 741, 717, 699, 667, 518, 499, 488.

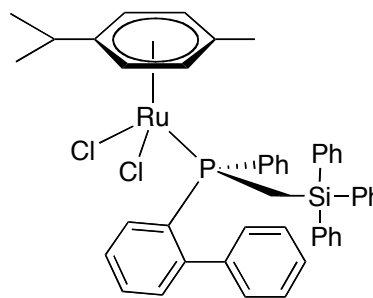
RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.95 (*d*, 3H, $J = 6.5$ Hz), 1.02 (*d*, 3H, $J = 6.5$ Hz), 1.88 (*s*, 3H), 2.51-2.63 (*m*, 1H), 5.19 (*s*, *sa*, 1H), 5.31 (*s*, *sa*, 3H), 6.75-8.24 (*m*, 29H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (62.9 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 12.2 (*d*, CH₂, $J_{CP} = 24.0$ Hz), 17.2 (*s*, CH₃), 21.5 (*s*, CH₃), 22.0 (*s*, CH₃), 29.9 (*s*, CH), 85.5 (*d*, CH, $J_{CP} = 6.7$ Hz), 85.9 (*d*, CH, $J_{CP} = 4.8$ Hz), 89.1 (*d*, CH, $J_{CP} = 5.0$ Hz), 90.1 (*d*, CH, $J_{CP} = 4.2$ Hz), 94.5 (*s*, C), 107.5 (*s*, C), 126.6-148.0 (*m*, C, CH, Ar).

RMN-³¹P{¹H} (101.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): +27.4 (*s*).

AE: Calculat per C₄₇Cl₂H₄₅PRuSi: C 67.13%, H 5.39%. Trobat: C 69.46%, H 5.80%.

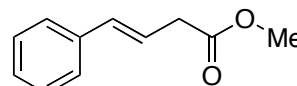
EM(MALDI) *m/e*: 533 (58) [M-Ru(*p*-cimè)Cl-HCl]⁺, 569 (90) [M-CH₂SiPh₃]⁺, 843 (8) [M+2H]⁺.



5. Procediments de síntesi dels substrats catalítics

(*E*)-4-fenil-3-butenoiat de metil, S1

Es dissol l'àcid (*E*)-4-fenil-2-butenoiic (àcid *trans*-estirilacètic, 0.487 g, 3 mmol) en 10 ml de metanol i se li afegeix àcid clorhídric (3 ml d'una solució 2 M en èter dietílic, 6 mmol) i es deixa agitant una hora. S'evapora llavors el metanol i el residu s'extreu amb diclorometà i aigua. La fase orgànica final s'asseca amb sulfat de sodi anhidre i es filtra. Se n'evapora el dissolvent per donar el producte com a oli groguenc. Rendiment: 0.330 g (62%).

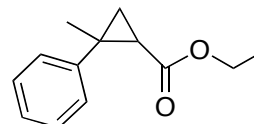


RMN-¹H (250.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 3.22 (*d*, 2H, *J* = 6.89 Hz), 3.68 (*s*, 3H), 6.28 (*dt*, 1H, *J* = 15.86 Hz, 6.96 Hz), 6.46 (*d*, 1H, *J* = 15.94 Hz), 7.20-7.37 (*m*, 5H, Ar).

RMN-¹³C{¹H} (100.0 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 38.3 (CH₂), 52.0 (CH₃), 122.8 (CH), 126.4 (CH), 127.7 (CH), 128.7 (CH), 133.6 (CH), 137.0 (CH), 172.12 (C).

2-fenil-2-metilciclopropan-1-carboxilat d'etil, S2

Es fa una mescla amb η -metilestirè (isopropenilbenzè, 2-fenilpropè, 9.0 g, 9.9 ml, 75 mmol) i diazoacetat d'etil (12.5 g, 11.5 ml, 110 mmol). La mescla s'escalfa *gradualment*²⁷ durant 4 hores fins a 130 °C i es deixa a aquesta temperatura durant 14 hores més. Posteriorment es deixa refredar i es destil·la sota pressió reduïda (recollint diverses fraccions) per donar un oli groc que és una mescla dels quatre isòmers possibles del producte desitjat. Analitzant cada fracció per RMN de ¹H i CG es troba que la fracció més pura és la segona. Aquesta fracció està formada per una mescla d'un 29% de l'isòmer *u* (*cis*) i el 71% és l'isòmer *l* (*trans*).



Isòmer *cis*:

RMN-¹H (300.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 0.99 (*t*, 1H, $J = 7.2$ Hz), 1.18 (*dd*, 1H, $J = 7.5$ Hz, 4.5 Hz), 1.51 (*s*, 3H), 1.83 (*t*, 1H, $J = 4.8$ Hz), 1.95 (*m*, 1H), 3.84-3.92 (*m*, 2H), 7.20-7.40 (*m*, 5H, Ar).

Isòmer *trans*:

RMN-¹H (300.1 MHz, CDCl₃, 298 K), η (ppm): 1.34 (*t*, 1H, $J = 7.2$ Hz), 1.40-1.49 (*m*, 2H), 1.59 (*s*, 3H), 2.02-2.04 (*m*, 1H), 4.17-4.65 (*m*, 2H), 7.20-7.40 (*m*, 5H, Ar).

6. Procediments de les catàlisis

6.1. Hidrovinilació

Les reaccions d'hidrovinilació s'han dut a terme en un reactor encamisat d'acer inoxidable connectat a un bany criostàtic (amb una precisió de mig grau centígrad) d'isobutanol a fi i efecte d'assegurar la termostatació durant la reacció. La temperatura i la pressió es controlen mitjançant un transductor i un termoparell, respectivament. A més un aparell Linseis L-200 registra la variació de la pressió en funció del temps.

El procediment estàndard que s'usa en la reacció d'hidrovinilació és el següent:

- 1) El reactor, ben net, es manté durant 30 minuts sota un corrent d'aire calent.
- 2) El reactor es tanca, es termostatitza a la temperatura desitjada i es purga al buit durant 30 minuts.
- 3) Un cop purgat el reactor, es deixa sota nitrogen.
- 4) Es pesa la quantitat requerida de precursor catalític (habitualment 0.045 mmol).
- 5) En 10 ml de diclorometà recent destil·lat es dissolen, en aquest ordre, el precursor catalític, el substrat (habitualment estirè, 45 mmol) i l'agent extractor de clorur (habitualment tetrafluoroborat d'argent, 0.045 mmol). Es deixa 5 minuts (com a mínim, segons l'aspecte del precipitat de AgCl que es forma) agitant a la foscor.
- 6) Es filtra la solució amb paper de filtre Whatman del n° 2.
- 7) La solució clara resultant s'introdueix al reactor, mitjançant xeringa i a contra corrent de nitrogen.
- 8) Es purga el reactor amb etilè (qualitat N35).
- 9) Es carrega el reactor d'etilè, normalment fins a 15 bar, s'esperen uns cinc minuts fins que la solució es satura d'etilè i la pressió s'estabilitzi.
- 10) Es comprova l'estanquitat del reactor amb un detector de gasos Sieger, model SCO3.
- 11) S'engega l'agitador i es comença a comptar el temps. S'enregistra la pressió en funció del temps.
- 12) Un cop transcorregut el temps previst, es pren, si és necessari, una mostra dels gasos presents en l'interior del reactor a mesura que es despressuritza, per analitzar-los per CG.

- 13) Immediatament s'hidrolitza tot el líquid de l'interior del reactor amb 10 ml d'una solució d'àcid clorhídric al 10% o clorur d'amoni al 10%. Es deixa agitant durant 15 minuts.
- 14) Es separen les fases i la fase orgànica s'asseca amb sulfat de sodi anhidre i es filtra.
- 15) S'injecta directament aquesta fase (2 μ l) en el cromatògraf de gasos equipat amb una columna no quirals per determinar-ne la composició quantitativa.
- 16) Es dilueix aquesta fase vint vegades amb diclorometà i s'injecta (2 μ l) al cromatògraf de gasos equipat amb una columna quirals per analitzar l'excés enantiomèric dels productes.

6.2. Ciclopropanació

Les reaccions de ciclopropanació asimètrica han estat dutes a terme a l'ETH de Zuric. A continuació se'n detalla el procediment experimental.

- 1) Dins la cambra seca es pesa, en un vial, la quantitat adient de precursor de ruteni, normalment 0.024 mmol. En un altre vial es pesa l'extractor de clorur (en molts casos, però no sempre, Et_3OPF_6). Es dissol el complex de ruteni en 0.5 ml de diclorometà i es transfereix al primer vial. Es fan servir 0.5 ml més de diclorometà per arrossegar les restes de complex de ruteni.
- 2) Es deixa agitant, dins la cambra seca, el vial que conté el precursor catalític i l'abstractor durant 14 hores.
- 3) Encara dins la cambra seca, usant una xeringa es filtra el contingut del vial (si s'observa terbolesa) amb un filtre d'HPLC, de manera que el filtrat va a parar a un *schlenk* allargat de 10 ml provist d'un sèptum i un agitador magnètic. En un altre *schlenk* idèntic s'hi posa 1 ml de diclorometà.
- 4) Es treuen els dos *schlenks* de la cambra seca per dur a terme la reacció de ciclopropanació.
- 5) Mitjançant una xeringa de 100 μ l s'introdueixen, en l'*schlenk* que conté el catalitzador, 0.48 mmol (aproximadament) de l'olefina (55.2 μ l d'estirè o 62.4 μ l d' η -metilestirè). Seguidament, s'hi introdueix també la quantitat adequada i exactament pesada de patró intern (entre 50 mg i 70 mg; *n*-decà per l'estirè o *n*-dodecà per l' η -metilestirè).

- 6) En l'altre *schlenk*, que conté 1 ml de diclorometà s'hi introdueixen 50.5 μ l (54.8 mg, 0.48 mmol) de diazoacetat d'etil. Amb una xeringa dotada d'una agulla llarga es recull la solució de diazoacetat d'etil.
- 7) Es munta l'agulla que conté el diazoacetat d'etil en una xeringa automàtica per tal d'afegir-lo lentament a la solució del catalitzador. Es corba l'agulla de la xeringa en angle recte de manera que la xeringa automàtica quedi horitzontal i es fa passar la punta de l'agulla pel sèptum de l'altre *schlenk*, de forma que quedi centrada.
- 8) Es protegeix tot el sistema de la llum amb paper d'alumini. Es treuen 0.1 ml de la solució del complex per analitzar-la per CG (passant-la abans per una pipeta *pasteur* plena d'alúmina, eluint amb hexà/acetat d'etil 9:1).
- 9) Es comença l'addició del diazoacetat sobre la solució del precursor catalític. La xeringa automàtica es regula de forma que tardi 6 hores en afegir tota la solució de diazoacetat.
- 10) Al cap de tres hores es treu una altra alíquota que s'analitza per CG.
- 11) Al cap de 20 hores s'acaba la reacció i la solució final s'analitza per CG.

6.3. Alquilació al·lílica

Les reaccions d'alquilació al·lílica s'han dut a terme en *schlenks* allargats a temperatura ambient. El procediment emprat en un assaig típic és el que segueix.

- 1) Es purga l'*schlenk* amb buit i nitrogen durant 30 minuts.
- 2) Es pesen 0.02 mmol del precursor catalític corresponent i es dissol en 1 ml de diclorometà recent destil·lat.
- 3) S'hi afegeixen, en aquest ordre i rentant el vial amb 1 ml (2x0.5 ml) de diclorometà destil·lat els següents productes:
 - i. 1 mmol del substrat (176 mg d'acetat de cinamil o bé 252 mg de *rac*-(*E*)-3-acetoxi-1,3-difenil-1-propè)
 - ii. 3 mmol de malonat de dimetil (396 mg)
 - iii. 3 mmol de BSA (610 mg)
 - iv. Una punta d'espàtula d'acetat potàssic
- 4) Es tanca l'*schlenk* i es deixa agitant, protegit de la llum, durant el temps previst.
- 5) S'afegeixen 10 ml d'èter dietílic, per tal de desactivar el catalitzador.

- 6) S'extreu amb una solució de clorur d'amoni al 10% (3x10 ml) i amb aigua (3x10 ml).
- 7) La fase orgànica final s'asseca amb sulfat de sodi anhidre, es filtra i se n'elimina el dissolvent per evaporació a pressió reduïda.
- 8) L'oli final s'analitza per RMN de ^1H (200.0 MHz, CDCl_3 , 298 K), i per CG (quan s'alquila l'acetat de cinamil) i HPLC (quan s'alquila el *rac*-(*E*)-3-acetoxi-1,3-difenilpropè).

6.4. Transferència d'hidrogen

Les reaccions de transferència d'hidrogen asimètriques s'han dut a terme en *schlenks* allargats en un bany de silicona escalfat a 80 °C. El procediment que s'ha seguit és el següent:

- 1) Es purga un *schlenk* acoblat a un refrigerant durant 30 minuts.
- 2) Es dissol el precursor de ruteni ($6 \cdot 10^{-3}$ mmol) en 3 ml d'una solució de KO^tBu 0.02 M (0.06 mmol). Es deixa agitant 30 minuts.
- 3) S'hi afegeixen d'un sol cop 10 ml d'una solució 0.06 M d'acetofenona en 2-propanol (0.6 mmol).
- 4) Es submergeix l'*schlenk* al bany a 80 °C i es comença a comptar el temps.
- 5) Se'n treuen alíquotes (≈ 0.1 ml) que es passen per una pipeta *pasteur* amb sílica, eluint amb acetat d'etil, per eliminar el precursor metàl·lic i s'analitzen per CG.

7. Bibliografia

- (1) Perrin, D. D.; Armarego, W. *Purification of Laboratory Chemicals*; Fourth ed.; Butterworth Heinemann: Oxford, 2002.
- (2) Mitchell, R. H.; Lai, Y.; Williams, R. V. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4733-4735.
- (3) Dingemans, T. J.; Murthy, N. S.; Samulski, E. T. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8845-8860.
- (4) Eisch, J. J.; Kotowicz, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 761-769.
- (5) Burg, A. B.; Slota, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1107-1109.
- (6) Hayakawa, Y.; Hirose, M.; Hayakawa, M.; Noyori, R. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 925-930.
- (7) van der Knaap, T. A.; Klebach, T. C.; Visser, F.; Bickelhaupt, F.; Ros, P.; Baerends, E. J.; Stam, C. H.; Konijn, M. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 765-776.
- (8) Albert, J.; Bosque, R.; Magali Cadena, J.; Delgado, S.; Granell, J. R.; Muller, G.; Ordinas, J. I.; Font Bardia, M.; Solans, X. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2279-2278.
- (9) Nettekoven, U.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Widhalm, M.; Spek, A. L.; Lutz, M. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3996-4004.
- (10) Berg, A. *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 655-659.
- (11) Lapoyade, R.; Pereyre, J.; Garrigues, P. *Compt. Rend. Acad. Sci. Par.* **1986**, *303*, 903-906.
- (12) Wakefield, B. J. *Organolithium Methods*; Academic Press: London, 1990.
- (13) Negishi, E.; Swanson, D. R.; Rousset, C. J. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5406-5409.
- (14) Cal evitar canvis bruscs de temperatura, hi ha descrites explosions en preparar aquest reactiu.
- (15) Jugé, S.; Stephan, M.; Laffitte, J. A.; Genet, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6357-6360.
- (16) Kaloun, E. B.; Merdès, R.; Genêt, J. P.; Uziel, J.; Jugé, S. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 455-463.
- (17) Colby, E. A.; Jamison, T. F. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 156-166.
- (18) Rippert, A. J.; Linden, A.; Hansen, H. *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 311-321.
- (19) Stoop, R. M.; Mezzetti, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 668-675.
- (20) Maienza, F.; Spindler, F.; Thommen, M.; Pugin, B.; Malan, C.; Mezzetti, A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5239-5249.
- (21) Tsuruta, H.; Imamoto, T. *Synlett* **2001**, 999-1002.
- (22) Stoop, R. M.; Bauer, C.; Setz, P.; Würle, M.; Wong, T. Y. H.; Mezzetti, A. *Organometallics* **1999**, *18*, 5691-5700.
- (23) Auburn, P. R.; Mackenzie, P. B.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2033-2046.
- (24) Dent, W. T.; Long, R.; Wilkinson, A. J. *J. Chem. Soc.* **1964**, 1585-1588.
- (25) Matt, P. M.; Lloyd-Jones, G. C.; Minidis, B. E.; Pfaltz, A.; Macko, L.; Neuburger, M.; Zehnder, M.; Rügger, H.; Pregosin, P. S. *Helv. Chim. Acta* **1995**, 265.

- (26) Bennet, M. A.; Huang, T.; Matheson, T. W.; Smith, A. K. *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74.
- (27) Cal evitar canvis bruscs de temperatura ja que els diazoacetats son potencialment explosius.

