

“Lligands hemilàbils en la reacció de Pauson-Khand  
intermolecular i asimètrica”

**Jordi Solà i Oller**

Departament de Química Orgànica

Programa de doctorat: Química Orgànica–Bienni 2002-2004

Director de tesi: Xavier Verdaguer i Espauella

# Capítol 7

---

## Conclusions



- La reacció d'intercanvi de lligand dels complexos d'alquins terminals amb acceptors de pont d'hidrogen amb els lligands bidentats PuPHOS i CamPHOS transcorre amb elevada selectivitat gràcies a l'establiment d'una interacció estabilitzant per pont d'hidrogen 'no clàssica' entre el lligand i el grup acceptor. A causa de la quiralitat intrínseca del lligand, aquesta interacció només es pot donar en un dels dos diastereòmers possibles, donant lloc a un reconeixement eficaç amb el lligand. En aquest sentit s'obté millor selectivitat com millor acceptor és el substituent de l'alquí (amida > sulfona). La reacció de Pauson-Khand dels nous complexos obtinguts amb norbornadiè transcorre amb elevada selectivitat.

- La reacció de Pauson-Khand intermolecular catalítica de propinamides terminals amb norbornadiè emprant lligands bidentats P,S ha conduït a excessos enantiomèrics de fins al 28%. En aquests casos la formació d'un pont d'hidrogen intramolecular dirigeix de nou la reacció, de manera que s'obté un cert grau de selectivitat. Aquests resultats demostren la utilitat de les interaccions febles 'no clàssiques' en sistemes catalítics.

- S'ha sintetitzat una nova família de lligands *N*-fosfino-*tert*-butilsulfinamida quirals en el sofre. Aquests nous lligands són capaços de coordinar-se en forma de pont sobre un complex de dicobalt hexacarbonil terminal amb elevades diastereoselectivitats i constitueixen el primer exemple de lligands del tipus sulfinamida coordinats a un àtom de cobalt mitjançant el sofre. En la majoria de casos, es pot aïllar el diastereòmer majoritari per cristal·lització. Aquests complexos reaccionen amb elevada selectivitat amb el norbornadiè, donant lloc a adductes de Pauson-Khand amb elevats excessos enantiomèrics.

- Tot i que, d'acord amb la literatura, en la reacció de Pauson-Khand intermolecular s'espera obtenir de forma gairebé exclusiva adductes amb estereoquímica *exo*, la reacció de Pauson-Khand dels complexos de dicobalt hexacarbonil d'alquins terminals deficients en electrons amb norbornadiè no transcorre amb absoluta estereoselectivitat. En aquests casos, s'obtenen adductes amb estereoquímica *endo* en diferent proporció, depenent del substrat emprat en cada cas.

