



# Síntesi estereoselectiva de fosfines amb quiralitat al fòsfor. Aplicacions en catàlisis

Thierry León Serrano

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

# Síntesi estereoselectiva de fosfines amb quiralitat al fòsfor. Aplicacions en catàlisis



**Thierry León Serrano**  
Tesi Doctoral, Barcelona 2011



# **Síntesi estereoselectiva de fosfines amb quiralitat al fòsfor. Aplicacions en catàlisis**

**Thierry León Serrano**

Departament de Química Orgànica – Facultat de Química

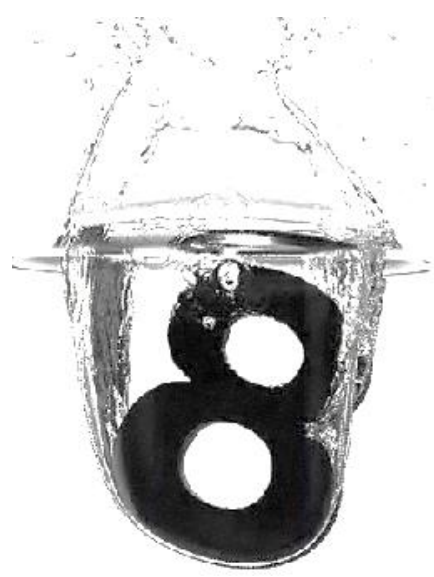
Universitat de Barcelona

Programa de doctorat de l'EEES: Química Orgànica

Director de tesi: Xavier Verdaguer i Espauella



# **Index detallat**











# Index detallat

Currículum Vitae

Abreviatures i acrònims

Index lligands citats

Index General

<b>1. Introducció i Objectius</b> .....	1
<b>2. Antecedents</b> .....	11
2.1 Obtenció de P-estereogènic mitjançant resolució de barreges racèmiques o diastereomèriques.....	20
2.1.1. Resolució clàssica de barreges racèmiques.....	20
2.1.1.1. Resolució directe amb auxiliars no-metàl·lics.....	20
2.1.1.2. Resolució directe per mètodes cromatogràfics.....	21
2.1.2. Resolució de barreges diastereomèriques.....	22
2.2. Síntesis de P-estereogènic com a component heterocíclic.....	29
2.2.1. Síntesi de P-estereogènic mitjançant anells de 5 baules.....	30
2.2.1.1. Síntesi d'1,3,2-diazafosfolidines amb P-estereogènic.....	30
2.2.1.2. Síntesi d'1,3,2-oxazafosfolidines amb P-estereogènic.....	34
2.2.1.3. Derivatització de les 1,3,2-oxazafosfolidines amb P-estereogènic: Mètode Jugé-Stephan.....	39
2.2.1.4. Síntesi d'1,3,2-oxatiafosfolidines i 1,3,2-dioxafosfolidines amb P-estereogènic.....	47
2.2.2. Síntesi de P-estereogènic mitjançant anells de 6 baules.....	48
2.3. Obtenció de P-estereogènic mitjançant desprotonació enantioselectiva.....	52
2.3.1. Desprotonació enantioselectiva de dimetilfosfines protegides amb borà.....	53
2.3.1.1. Monofosfines.....	54
2.3.1.2. Difosfines.....	57
2.3.2. Desprotecció enantioselectiva de tiòxids de dimetilfosfines.....	59

<b>3. Síntesi de fòsfor estereogènic</b> .....	61
3.1. Formació d'oxazafosfolidines .....	65
3.1.1. Derivats del ( <i>S</i> )-1,1,2-trifeniletan-1,2-diol i del ( <i>S</i> )-2-amino-1,1,2-trifeniletanol.....	65
3.1.2. Derivats del ( <i>cis</i> )-1-amino-2-indanol .....	69
3.1.3. Racionalització de l'estereoselectivitat en el procés de condensació .....	75
3.2. Obertura d'anell de les oxazafosfolidines derivades del ( <i>cis</i> )-1-amino-2-indanol .....	77
3.2.1. Obertura d'anell de la 2-fenil-oxazafosfolidina .....	77
3.2.2. Obertura d'anell de la 2- <i>tert</i> -butiloxazafosfolidina .....	81
3.2.3. Obertura reductiva de l'anell de la 2- <i>tert</i> -butiloxazafosfolidina .....	86
3.3. Alliberament dels sintons amb fòsfor estereogènic .....	93
3.3.1. Hidròlisi àcida dels compostos d'obertura.....	93
3.3.2. Trencament reductiu dels compostos d'obertura.....	97
3.3.3. Eliminació-hidròlisi dels compostos d'obertura amb aril .....	99
3.4. Conclusions.....	107
<b>4. Aplicacions</b> .....	109
4.1. Derivatització de la <i>tert</i> -butilaminofosfina .....	113
4.1.1. Formació de fosfinoamides .....	114
4.1.2. Formació de bisfosfino-urees i fosfinocarbamats .....	116
4.1.3. Formació de fosfinosulfonamides .....	119
4.1.4. Formació de fosfines terciàries .....	124
4.2. Reaccions de cicloaddició [2+2+2] intramoleculares mitjançant catàlisi amb complexos de rodi(I) .....	127
4.2.1. Introducció .....	127
4.2.2. Lligands PNSO.....	133
4.2.3. Lligands fosfinosulfonamides .....	139
4.3. Reaccions de Pauson-Khand intermoleculares catalítiques.....	153
4.3.1. Introducció .....	153
4.3.2. Síntesi de lligands bisfosfinoamina derivats de la 2- <i>tert</i> -butiloxazafosfolidina .....	160

4.3.3. Aplicació dels nous lligands PnP* a la reacció de Pauson-Khand intermolecular asimètrica.....	164
4.3.3.1. Intercanvi de lligand amb complexos de dicobalt d'alquins terminals.....	164
4.3.3.2. Reaccions de Pauson-Khand dels complexos de dicobalt(PnP*).....	171
4.4. Conclusions.....	183
<b>5. Experimental</b> .....	<b>185</b>
5.1. Consideracions generals.....	189
5.1.1. Instrumentació .....	189
5.1.1.1. Polarimetria .....	189
5.1.1.2. Punts de fusió .....	189
5.1.1.3. Espectroscòpia d'infraroig.....	189
5.1.1.4. Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear.....	189
5.1.1.5. Espectrometria de masses de baix i alta resolució.....	190
5.1.1.6. Anàlisi elemental.....	191
5.1.1.7. Cromatografia.....	191
5.1.2. Materials i tècniques.....	191
5.1.2.1. Dissolvents.....	191
5.1.2.2. Reactius comercials .....	192
5.1.2.3. Banys per refredar .....	192
5.1.2.4. Condicions de reacció .....	192
5.1.2.5. Preparació de reactius seguint metodologies descrites.....	193
5.1.2.6. Preparació de reactius auxiliars .....	193
5.2. Síntesis d'oxazafosfolidines i reaccions derivades.....	195
5.2.1. ( <i>R</i> )-2-(metilamino)-1,1,2-trifeniletanol, <b>73</b> .....	195
5.2.2. (2 <i>S</i> ,4 <i>R</i> )-3-metil-2,4,5,5-tetrafenil-1,3,2-oxazafosfolidina (complex amb borà), <b>80</b> .....	196
5.2.3. (2 <i>R</i> ,3 <i>aS</i> ,8 <i>aR</i> )-2-fenil-3,3 <i>a</i> ,8,8 <i>a</i> -tetrahidro-2 <i>H</i> -indeno[1,2- <i>d</i> ][1,3,2]oxazafosfolidina (complex amb borà), <b>82</b> .....	197
5.2.4. (2 <i>R</i> ,3 <i>aS</i> ,8 <i>aR</i> )-2- <i>tert</i> -butil-3,3 <i>a</i> ,8,8 <i>a</i> -tetrahidro-2 <i>H</i> -indeno[1,2- <i>d</i> ][1,3,2]oxazafosfolidina (complex amb borà), <b>83</b> .....	199

5.2.5. <b>MG1:</b> Mètode general per a la introducció de substitució (E) en l'amina de les oxazafosfolidines .....	202
5.2.6. (2 <i>R</i> ,3 <i>aS</i> ,8 <i>aR</i> )-3-metil-2- <i>tert</i> -butil-3,3 <i>a</i> ,8,8 <i>a</i> -tetrahidro-2 <i>H</i> - indeno[1,2- <i>d</i> ][1,3,2]oxazafosfolidina (complex amb borà), <b>108</b> .....	203
5.2.7. (2 <i>R</i> ,3 <i>aS</i> ,8 <i>aR</i> )-3-metil-2-fenil-3,3 <i>a</i> ,8,8 <i>a</i> -tetrahidro-2 <i>H</i> -indeno [1,2- <i>d</i> ][1,3,2]oxazafosfolidina (complex amb borà), <b>90</b> .....	204
5.2.8. (3 <i>aS</i> ,8 <i>aR</i> )-2- <i>tert</i> -butil-3-(difenilfosfinil)-3,3 <i>a</i> ,8,8 <i>a</i> -tetrahidro- 2 <i>H</i> -indeno[1,2- <i>d</i> ][1,3,2]oxazafosfolidina (complex amb borà), <b>243</b> , Ph-ThaxPHOS .....	206
5.2.9. (3 <i>aS</i> ,8 <i>aR</i> )-2- <i>tert</i> -butil-3-(dipirrolilfosfinil)-3,3 <i>a</i> ,8,8 <i>a</i> -tetrahidro- 2 <i>H</i> -indeno[1,2- <i>d</i> ][1,3,2]oxazafosfolidina (complex amb borà), <b>244</b> , C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N-ThaxPHOS .....	208
5.2.10. (3 <i>aS</i> ,8 <i>aR</i> )-2- <i>tert</i> -butil-3-( <i>bis</i> ( <i>orto</i> -tolil)fosfinil)-3,3 <i>a</i> ,8,8 <i>a</i> - tetrahidro-2 <i>H</i> -indeno[1,2- <i>d</i> ][1,3,2]oxazafosfolidina (complex amb borà), <b>245</b> , <i>o</i> -Tol-ThaxPHOS .....	209
5.2.11. (3 <i>aS</i> ,8 <i>aR</i> )-2- <i>tert</i> -butil-3-( <i>bis</i> ( <i>para</i> -trifluorometilfenil)fosfinil)- 3,3 <i>a</i> ,8,8 <i>a</i> -tetrahidro-2 <i>H</i> -indeno[1,2- <i>d</i> ][1,3,2]oxazafosfolidina (complex amb borà), <b>246</b> , <i>p</i> -CF <sub>3</sub> Ph-ThaxPHOS .....	210
5.2.12. (3 <i>aS</i> ,8 <i>aR</i> )-2- <i>tert</i> -butil-3-( <i>bis</i> ( <i>para</i> -metoxifenil)fosfinil)-3,3 <i>a</i> ,8,8 <i>a</i> - tetrahidro-2 <i>H</i> -indeno[1,2- <i>d</i> ][1,3,2]oxazafosfolidina (complex amb diborà), <b>247</b> , <i>p</i> -An-ThaxPHOS .....	211
5.2.13. (3 <i>aS</i> ,8 <i>aR</i> )-2- <i>tert</i> -butil-3-( <i>di-iso</i> -propilfosfinil)-3,3 <i>a</i> ,8,8 <i>a</i> -tetrahidro- 2 <i>H</i> -indeno[1,2- <i>d</i> ][1,3,2]oxazafosfolidina (complex amb borà), <b>249</b> , <i>i</i> -Pr-ThaxPHOS .....	212
5.2.14. (3 <i>aS</i> ,8 <i>aR</i> )-2- <i>tert</i> -butil-3-(diciclohexilfosfinil)-3,3 <i>a</i> ,8,8 <i>a</i> -tetrahidro- 2 <i>H</i> -indeno[1,2- <i>d</i> ][1,3,2]oxazafosfolidina (complex amb borà), <b>250</b> , Cy-ThaxPHOS .....	213
5.3. Obertures d'oxazafosfolidines i reaccions derivades .....	214
5.3.1. <b>MG2:</b> Mètode general per a l'obertura d'oxazafosfolidines a baixa temperatura (R <sub>1</sub> = H, R <sub>2</sub> = Ph) .....	214
5.3.2. <b>MG3:</b> Mètode general per a l'obertura d'oxazafosfolidines a elevada temperatura (R <sub>1</sub> = H, R <sub>2</sub> = <i>t</i> -Bu) .....	214

5.3.3. <b>MG4</b> : Mètode general per a l'obertura d'oxazafosfolidines a baixa temperatura ( $R_1 = \text{Me}$ , $R_2 = \text{Ph}$ ) .....	215
5.3.4. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-((( <i>S</i> )-metil(fenil)fosfino)amino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-ol (complex amb borà), <b>88</b> .....	215
5.3.5. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-((( <i>S</i> )-(orto-anisil)(fenil)fosfino)amino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-ol (complex amb borà), <b>89</b> .....	216
5.3.6. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-((( <i>S</i> )-(etil)( <i>tert</i> -butil)fosfino)amino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-ol (complex amb borà), <b>95</b> .....	217
5.3.7. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-((( <i>S</i> )-(metil)( <i>tert</i> -butil)fosfino)amino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-ol (complex amb borà), <b>94</b> .....	218
5.3.8. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-((( <i>S</i> )-(butil)( <i>tert</i> -butil)fosfino)amino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-ol (complex amb borà), <b>96</b> .....	220
5.3.9. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-((( <i>S</i> )-(iso-propil)( <i>tert</i> -butil)fosfino)amino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-ol (complex amb borà), <b>97</b> .....	221
5.3.10. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-((( <i>S</i> )-(alil)( <i>tert</i> -butil)fosfino)amino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-ol (complex amb borà), <b>98</b> .....	222
5.3.11. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-((( <i>S</i> )-(tert-butil)(etinil)fosfino)amino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-ol (complex amb borà), <b>99</b> .....	223
5.3.12. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-((( <i>S</i> )-(prop-1-inil)( <i>tert</i> -butil)fosfino)amino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-ol (complex amb borà), <b>100</b> .....	224
5.3.13. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-((( <i>S</i> )-(feniletinil)( <i>tert</i> -butil)fosfino)amino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-ol (complex amb borà), <b>101</b> .....	225
5.3.14. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-((( <i>S</i> )-(fenil)( <i>tert</i> -butil)fosfino)amino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-ol (complex amb borà), <b>102</b> .....	226
5.3.15. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-((( <i>S</i> )-(orto-anisil)( <i>tert</i> -butil)fosfino)amino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-ol (complex amb borà), <b>103</b> .....	227
5.3.16. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-(metil( <i>R</i> )-metil(fenil)fosfino)amino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-ol (complex amb borà), <b>91</b> .....	228
5.3.17. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-(metil( <i>R</i> )-(orto-anisil)(fenil)fosfino)amino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-ol (complex amb borà), <b>92</b> .....	229
5.3.18. ( <i>S</i> )- <i>N</i> -((1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-2-metoxi-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-1-il)- <i>N</i> ,1-dimetil-1-fenilfosfinamina (complex amb borà), <b>93a</b> .....	230

## 8 Index detallat

5.3.19. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -((1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-2-metoxi-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-1-il)- <i>N</i> ,1-dimetil-1-fenilfosfinamina (complex amb borà), <b>93b</b> .....	231
5.3.20. ( <i>S</i> )-1- <i>tert</i> -butil- <i>N</i> -((1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-2-metoxi-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-1-il)- <i>N</i> ,1-dimetilfosfinoamina (complex amb borà), <b>129</b> .....	232
5.3.21. ( <i>S</i> )-1- <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -((1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-2-metoxi-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-1-il)-1-metilfosfinoamina (complex amb borà), <b>128</b> .....	234
5.3.22. <b>MG5</b> : Mètode general per a la mesilació del grup hidroxil dels compostos d'obertura.....	235
5.3.23. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-(( <i>S</i> )- <i>tert</i> -butil(fenil)fosfinoamino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-il metanesulfonat (complex amb borà), <b>131</b> .....	235
5.3.24. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-(( <i>S</i> )- <i>tert</i> -butil( <i>orto</i> -anisil)fosfinoamino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-il metanesulfonat (complex amb borà), <b>132</b> .....	236
5.3.25. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-(( <i>S</i> )- <i>tert</i> -butil(prop-1-inil)fosfinoamino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-il metanesulfonat (complex amb borà), <b>136</b> .....	238
5.3.26. <b>MG6</b> : Mètode general per a l'eliminació del mesilat dels compostos d'obertura.....	239
5.3.27. ( <i>S</i> , <i>E</i> )-1- <i>tert</i> -butil- <i>N</i> -(2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-1-iliden)-1-fenilfosfinoamina (complex amb borà), <b>133</b> .....	239
5.3.28. ( <i>S</i> , <i>E</i> )-1- <i>tert</i> -butil- <i>N</i> -(2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-1-iliden)-1-( <i>orto</i> -anisil)fosfinoamina (complex amb borà), <b>134</b> .....	240
5.3.29. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-(( <i>R</i> )- <i>tert</i> -butilfosfinoamino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-ol (complex amb borà), <b>109</b> .....	242
5.3.30. <b>MG7</b> : Mètode general per a la derivatització del grup P-H del compost d'obertura <b>109</b> .....	244
5.3.31. 3-(( <i>S</i> )- <i>tert</i> -butil((1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-2-hidroxi-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-1-ilamino)fosfino)propanoat d'etil (complex amb borà), <b>112</b> .....	245
5.3.32. (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-1-(( <i>S</i> )- <i>tert</i> -butil(hidroximetil)fosfinoamino)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-2-ol (complex amb borà), <b>110</b> .....	246
5.3.33. 3-(( <i>S</i> )- <i>tert</i> -butil((1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )-2-hidroxi-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -inden-1-ilamino)fosfino)propanoat de <i>tert</i> -butil (complex amb borà), <b>113</b> .....	248
5.4. Alliberament dels sintons amb fòsfor estereogènic .....	250
5.4.1. Obtenció de <b>(+)-114</b> , <b>(-)-114</b> , <b>(+)-115</b> i <b>(-)-115</b> mitjançant hidròlisi àcida.....	250

5.4.2. Obtenció de <b>117</b> i <b>118</b> mitjançant hidròlisi àcida .....	251
5.4.3. ( <i>R</i> )- <i>tert</i> -butil(hidroxi)(metil)fosfina (complex amb borà), <b>116</b> .....	252
5.4.4. <b>MG8</b> : Mètode general per al trencament reductiu dels compostos d'obertura .....	253
5.4.5. ( <i>S</i> )- <i>P</i> - <i>tert</i> -butil- <i>P</i> -metilfosfinamina (complex amb borà), <b>120</b> .....	254
5.4.6. ( <i>S</i> )- <i>P</i> - <i>tert</i> -butil- <i>P</i> -etilfosfinamina (complex amb borà), <b>121</b> .....	256
5.4.7. ( <i>S</i> )- <i>P</i> - <i>tert</i> -butil- <i>P</i> -butilfosfinamina (complex amb borà), <b>122</b> .....	257
5.4.8. ( <i>S</i> )- <i>P</i> - <i>tert</i> -butil- <i>P</i> -( <i>iso</i> -propil)butilfosfinamina (complex amb borà), <b>123</b> .....	258
5.4.9. ( <i>S</i> )- <i>P</i> - <i>tert</i> -butil- <i>P</i> -propilfosfinamina (complex amb borà), <b>124</b> .....	259
5.4.10. ( <i>R</i> )- <i>P</i> - <i>tert</i> -butilfosfinamina (complex amb borà), <b>125</b> .....	260
5.4.11. ( <i>S</i> )- <i>P</i> - <i>tert</i> -butil- <i>P</i> -(hidroximetil)fosfinamina (complex amb borà), <b>126</b> .....	260
5.4.12. ( <i>S</i> )- <i>P</i> - <i>tert</i> -butil- <i>N,P</i> -dimetilfosfinamina (complex amb borà), <b>130</b> .....	261
5.4.13. ( <i>S</i> )- <i>P</i> - <i>tert</i> -butil- <i>P</i> -( <i>orto</i> -anisil)fosfinamina (complex amb borà), <b>135</b> .....	262
5.4.14. ( <i>S</i> )- <i>P</i> - <i>tert</i> -butil- <i>P</i> -fenilfosfinamina (complex amb borà), <b>127</b> .....	264
5.5. Derivatització de la ( <i>S</i> )- <i>P</i> - <i>tert</i> -butil- <i>P</i> -metilfosfinamina (complex amb borà) <b>120</b> .....	265
5.5.1. <b>MG9</b> : Mètode general per a la reacció entre l'anió de <b>120</b> i un electròfil (E) .....	265
5.5.2. ( <i>S</i> )- <i>N</i> -( <i>tert</i> -butil(metil)fosfino)benzamida (complex amb borà), <b>139</b> .....	266
5.5.3. ( <i>S</i> )- <i>N</i> -( <i>tert</i> -butil(metil)fosfino)acetamida (complex amb borà), <b>144</b> .....	267
5.5.4. ( <i>S</i> )- <i>N</i> -( <i>tert</i> -butil(metil)fosfino)-2,4,6-trimetilbenzamida (complex amb borà), <b>140</b> .....	268
5.5.5. ( <i>S</i> )- <i>N</i> -( <i>tert</i> -butil(metil)fosfino)-2,4,6-tris( <i>iso</i> -propil)benzamida (complex amb borà), <b>141</b> .....	270
5.5.6. ( <i>S</i> )- <i>tert</i> -butil(metil)fosfinocarbamat d'etil (complex amb borà), <b>147</b> .....	271



## 8 Index detallat

5.5.7. ( <i>S</i> )- <i>N</i> -( <i>tert</i> -butil(metil)fosfino)-4-metilbenzensulfonamida (complex amb borà), <b>148</b> .....	272
5.5.8. ( <i>S</i> )- <i>N</i> -( <i>tert</i> -butil(metil)fosfino)-2,4,6-trimetilbenzensulfonamida (complex amb borà), <b>149</b> .....	273
5.5.9. ( <i>S</i> )- <i>N</i> -( <i>tert</i> -butil(metil)fosfino)-2,4,6-tri( <i>iso</i> -propil) benzensulfonamida (complex amb borà), <b>150</b> .....	274
5.5.10. ( <i>S</i> )- <i>N</i> -( <i>tert</i> -butil(metil)fosfino)metansulfonamida (complex amb borà), <b>151</b> .....	276
5.5.11. ( <i>S</i> )- <i>N</i> -( <i>tert</i> -butil(metil)fosfino)-1,1,1-trifluorometansulfonamida (complex amb borà), <b>152</b> .....	277
5.5.12. ( <i>S</i> )- <i>N</i> -( <i>tert</i> -butil(metil)fosfino)- <i>N</i> ,2,4,6-tetrametilbenzamida (complex amb borà), <b>143</b> .....	278
5.5.13. 1,3-bis(( <i>S</i> )- <i>tert</i> -butil(metil)fosfino)urea (complex amb diborà), <b>145</b> .....	279
1,2,3-tris(( <i>S</i> )- <i>tert</i> -butil(metil)fosfino)guanidina (complex amb triborà), <b>146</b> .....	279
5.5.14. ( <i>S</i> )- <i>tert</i> -butil(etil)(metil)fosfina (complex amb borà), <b>160</b> .....	280
5.5.15. <b>MG10</b> : Mètode general de desprotecció de les fosfinosulfonamides protegides amb borà.....	281
5.5.16. ( <i>S</i> )- <i>N</i> -( <i>tert</i> -butil(metil)fosforaniliden)-4-metilbenzen sulfonamida, <b>155</b> .....	282
5.5.17. ( <i>S</i> )- <i>N</i> -( <i>tert</i> -butil(metil)fosforaniliden)-2,4,6 trimetilbenzensulfonamida, <b>156</b> .....	283
5.5.18. ( <i>S</i> )- <i>N</i> -( <i>tert</i> -butil(metil)fosforaniliden)-2,4,6-tris( <i>iso</i> propil)benzensulfonamida, <b>157</b> .....	284
5.5.19. ( <i>S</i> )- <i>N</i> -( <i>tert</i> -butil(metil)fosforaniliden)metansulfonamida, <b>158</b> .....	286
5.5.20. ( <i>S</i> )- <i>N</i> -( <i>tert</i> -butil(metil)fosforaniliden)-trifluorometan sulfonamida, <b>159</b> .....	286
5.6. Síntesis de lligands PNSO .....	287
5.6.1. <b>MG11</b> : Mètode general per a la síntesis de sulfinamides .....	287
5.6.2. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -(naftalen-2-ilmetil)-2-metil-2-propansulfinamida, <b>180</b> .....	288
5.6.3. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -(2,4,6-trimetilbenzil)-2-metil-2-propansulfinamida, <b>181</b> .....	289
5.6.4. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -(4-fluorobenzil)-2-metil-2-propansulfinamida, <b>182</b> .....	290

5.6.5. <b>MG12:</b> Mètode general per a la síntesis dels lligands PNSO protegits amb borà.....	291
5.6.6. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -benzil- <i>N</i> -( <i>bis</i> ( <i>orto</i> -anisil)fosfino)-2-metil-2- propansulfinamida (complex amb borà), <b>184</b> .....	292
5.6.7. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -benzil- <i>N</i> -( <i>bis</i> (3,5-dimetilfenil)fosfino)-2-metil-2- propansulfinamida (complex amb borà), <b>185</b> .....	293
5.6.8. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -(difenilfosfino)- <i>N</i> -(naftalen-2-ilmetil)-2-metil-2 propansulfinamida (complex amb borà), <b>190</b> .....	294
5.6.9. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -(difenilfosfino)- <i>N</i> -(2,4,6-trimetilbenzil)-2-metil-2- propansulfinamida (complex amb borà), <b>191</b> .....	295
5.6.10. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -(difenilfosfino)- <i>N</i> -(4-fluorobenzil)-2-metil-2 propansulfinamida (complex amb borà), <b>192</b> .....	296
5.6.11. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -benzil- <i>N</i> -((11 <i>bS</i> )-dinafto[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i> ][1,3,2]dioxafosfepin- 4-il)-2-metilpropan-2-sulfinamida (complex amb borà), <b>187</b> .....	297
5.6.12. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -benzil- <i>N</i> -((11 <i>bR</i> )-dinafto[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i> ][1,3,2]dioxafosfepin- 4-il)-2-metilpropan-2-sulfinamida (complex amb borà), <b>188</b> .....	298
5.6.13. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -benzil- <i>N</i> -di( <i>orto</i> -tolil)fosfino-2-metil-2-propansulfinamida (complex amb borà), <b>194</b> .....	299
5.6.14. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -benzil- <i>N</i> -( <i>bis</i> (4-(trifluorometil)fenil)fosfino)-2- metil-2-propansulfinamida (complex amb borà), <b>196</b> .....	300
5.6.15. <b>MG13:</b> Mètode general per a la desprotecció dels lligands PNSO protegits amb borà.....	301
5.6.16. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -benzil- <i>N</i> -( <i>bis</i> ( <i>orto</i> -anisil)fosfino)-2-metil-2- propansulfinamida, <b>195</b> .....	301
5.6.17. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -benzil- <i>N</i> -( <i>bis</i> (3,5-dimetilfenil)fosfino)-2-metil-2- propansulfinamida, <b>197</b> .....	302
5.6.18. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -(difenilfosfino)- <i>N</i> -(naftalen-2-ilmetil)-2-metil-2 propansulfinamida, <b>202</b> .....	303
5.6.19. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -(difenilfosfino)- <i>N</i> -(2,4,6-trimetilbenzil)-2-metil-2 propansulfinamida, <b>203</b> .....	304

## 8 Index detallat

5.6.20. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -(difenilfosfino)- <i>N</i> -(4-fluorobenzil)-2-metil-2 propansulfinamida, <b>204</b> .....	305
5.6.21. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -benzil- <i>N</i> -(dibenzo[ <i>d,f</i> ][1,3,2]dioxafosfepin-6-il)-2-metil propan-2-sulfinamida, <b>198</b> .....	306
5.6.22. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -benzil- <i>N</i> -((11 <i>bR</i> )-dinafto[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i> ][1,3,2]dioxafosfepin- 4-il)-2-metilpropan-2-sulfinamida, <b>200</b> .....	307
5.6.23. ( <i>R</i> )- <i>N</i> -benzil- <i>N</i> -((11 <i>bS</i> )-dinafto[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i> ][1,3,2]dioxafosfepin- 4-il)-2-metilpropan-2-sulfinamida, <b>199</b> .....	308
5.7. Síntesis de complexos de rodi .....	310
5.7.1. [Rh(cod)( <b>157</b> )]BF <sub>4</sub> , <b>207</b> .....	310
5.7.2. [Rh(cod)( <b>156</b> )]BF <sub>4</sub> , <b>206</b> .....	312
5.7.3. [Rh(cod)( <b>156</b> )], <b>208</b> .....	313
5.7.4. [Rh(cod)( <b>157</b> )], <b>209</b> .....	314
5.8. Síntesis d'endiins .....	316
5.8.1. <b>MG14</b> : Mètode general per a la síntesis dels endiins .....	316
5.8.2. ( <i>E</i> )- <i>N,N'</i> -(but-2-en-1,4-diil) <i>bis</i> (4-metil- <i>N</i> -(prop-2-in-1- il)benzensulfonamida), <b>218</b> .....	317
5.8.3. ( <i>E</i> )- <i>N,N'</i> -(but-2-ene-1,4-diil) <i>bis</i> ( <i>N</i> -(prop-2-in-1-il)metan sulfonamida), <b>221</b> .....	318
5.8.4. ( <i>E</i> )- <i>N</i> <sup>1</sup> , <i>N</i> <sup>4</sup> - <i>bis</i> (2-nitrofenil)- <i>N</i> <sup>1</sup> , <i>N</i> <sup>4</sup> -di(prop-2-in-1-il)but-2-en-1,4 diamina, <b>222</b> .....	319
5.8.5. ( <i>E</i> )- <i>N,N'</i> -(but-2-en-1,4-diil) <i>bis</i> (2,4,6-trimetil- <i>N</i> -(prop-2-in-1- il)benzensulfonamida), <b>220</b> .....	320
5.8.6. ( <i>E</i> )- <i>N,N'</i> -(but-2-en-1,4-diil) <i>bis</i> ( <i>N</i> -(but-3-in-1-il)-4 metilbenzensulfonamida), <b>219</b> .....	322
5.8.7. ( <i>E</i> )- <i>N,N'</i> -(but-2-en-1,4-diil) <i>bis</i> ( <i>N</i> -(but-2-in-1-il)-4 metilbenzensulfonamida), <b>242</b> .....	323
5.8.8. ( <i>E</i> )-4,4,9,9- <i>tetrakis</i> (metoximetil)dodeca-6-en-1,11-dií, <b>233</b> .....	324
5.8.9. ( <i>E</i> )-1,4- <i>bis</i> (2,2-dimetil-5-(prop-2-in-1-il)- 1,3-dioxan-5-il)-2-butè, <b>234</b> .....	325
5.9. Cicloaddició [2+2+2] intramolecular .....	326

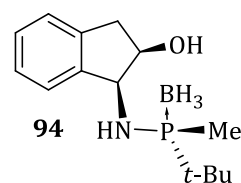
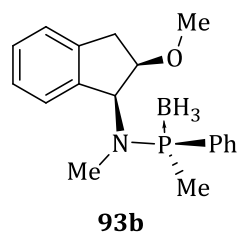
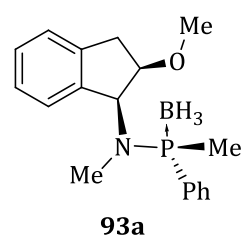
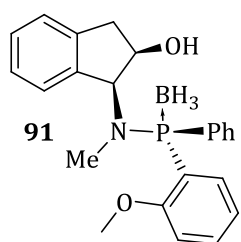
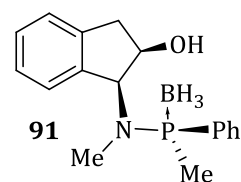
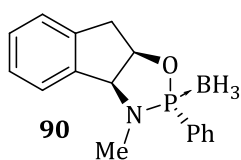
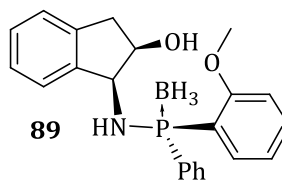
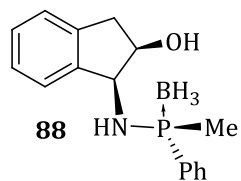
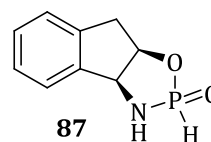
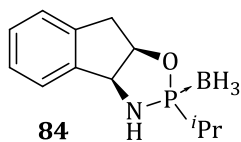
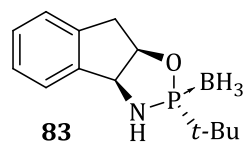
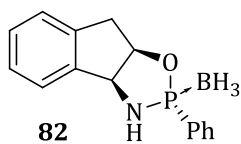
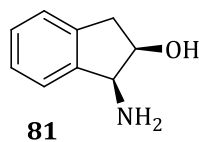
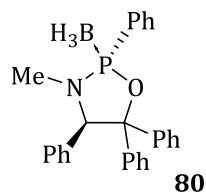
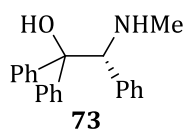
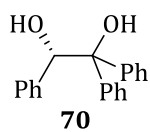
5.9.1. <b>MG15:</b> Mètode general per a la cicloadició [2+2+2] intermolecular catalitzada per rodi. Formació <i>in situ</i> de l'espècie catalítica.....	326
5.9.2. <b>MG16:</b> Mètode general per a la cicloadició [2+2+2] intermolecular catalitzada per rodi. Ús del catalitzador preformat.....	326
5.9.3. <b>MG17:</b> Mètode general per a la cicloadició [2+2+2] intermolecular catalitzada per rodi. Ús del catalitzador preformat i amb àcid com a additiu.....	327
5.9.4. (8 <i>a</i> ,8 <i>b</i> )-1,3,6,8,8 <i>a</i> ,8 <i>b</i> -hexahidrobenzo[1,2- <i>c</i> :3,4- <i>c'</i> ]difurà, <b>173</b> .....	327
5.9.5. 2,7-ditosil-1,2,3,6,7,8,8 <i>a</i> ,8 <i>b</i> -octahidropirrol[3,4- <i>e</i> ] isoindole, <b>226</b> .....	328
5.9.6. 2,7- <i>bis</i> (metilsulfonyl)-1,2,3,6,7,8,8 <i>a</i> ,8 <i>b</i> -octahidropirrol[3,4- <i>e</i> ] isoindole, <b>228</b> .....	329
5.9.7. 2,7- <i>bis</i> (2-nitrofenil)-1,2,3,6,7,8,8 <i>a</i> ,8 <i>b</i> -octahidropirrol[3,4- <i>e</i> ] isoindole, <b>229</b> .....	329
5.9.8. 2,7- <i>bis</i> (mesitilsulfonyl)-1,2,3,6,7,8,8 <i>a</i> ,8 <i>b</i> -octahidropirrol[3,4- <i>e</i> ] isoindole, <b>227</b> .....	330
5.10. Reacció de Pauson-Khand intermolecular .....	332
5.10.1. <b>MG18:</b> Mètode general per a l'obtenció dels complexos de dicobalt hexacarbonílics d'acetilens.....	332
5.10.2. Complex de dicobalt hexacarbonil del (4-metil- <i>N</i> -(prop-2 inil)benzensulfonamida), <b>257</b> .....	333
5.10.3. Complex de dicobalt hexacarbonil del (2-(prop-2-inil) isoindolin-1,3-diona), <b>259</b> .....	334
5.10.4. <b>MG19:</b> Mètode general per a la complexació dels lligands Ar-ThaxPHOS amb els complexos de dicobalt hexacarbonílics d'acetilens.....	334
5.10.5. Complex de dicobalt tetracarbonil del 1-hexí i el Ph-ThaxPHOS, <b>263</b> .....	335
5.10.6. Complex de dicobalt tetracarbonil del trimetilsililacetilè i el Ph-ThaxPHOS, <b>261</b> .....	336

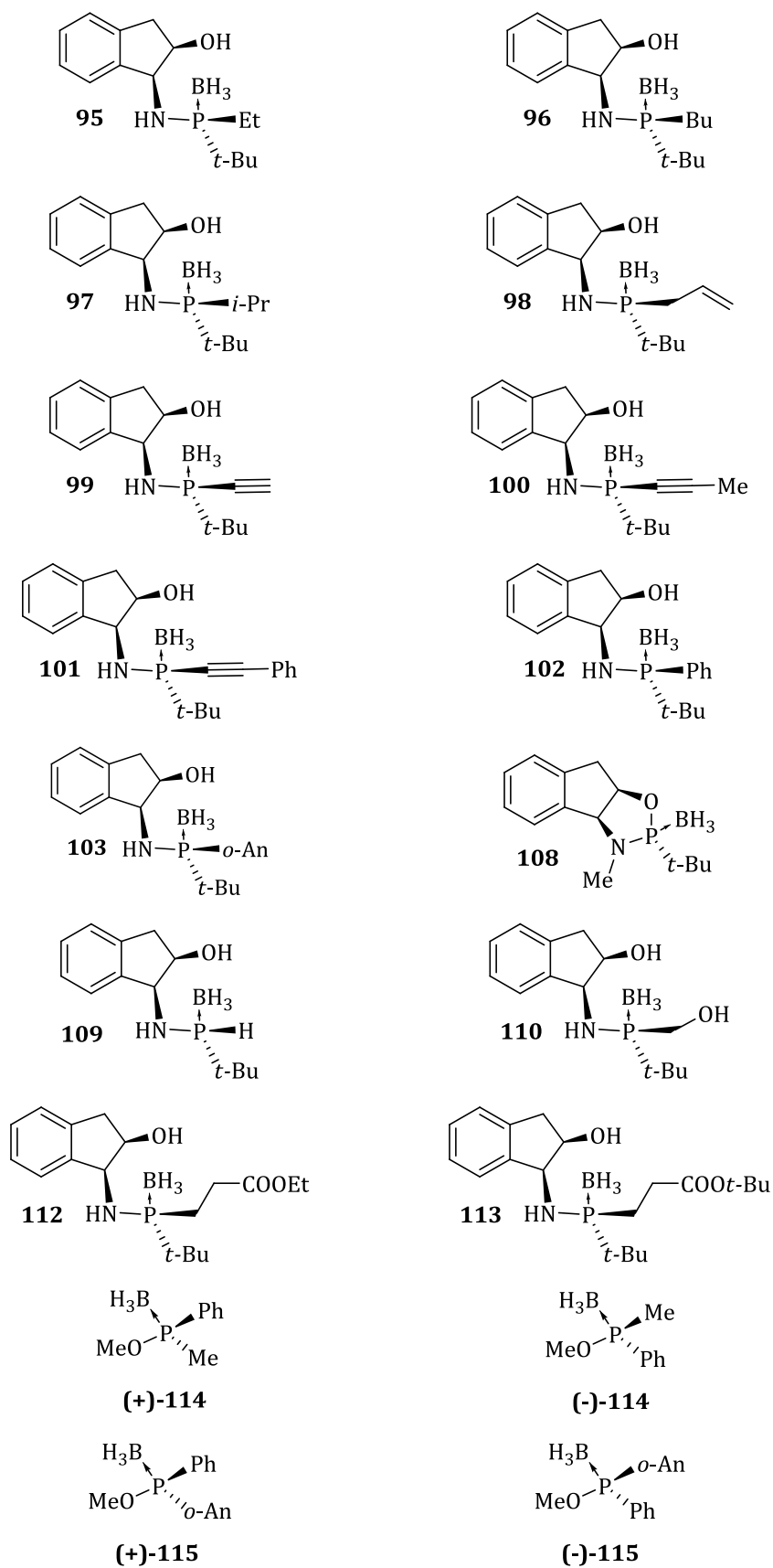
## 8 Index detallat

5.10.7. Complex de dicobalt tetracarbonil del trimetilsililacetilè i el C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N-ThaxPHOS, <b>264</b> .....	338
5.10.8. Complex de dicobalt tetracarbonil del fenilacetilè i el <i>p</i> -An-ThaxPHOS, <b>265</b> .....	339
5.10.9. Complex de dicobalt tetracarbonil del trimetilsililacetilè i el <i>o</i> -Tol-ThaxPHOS, <b>270</b> .....	340
5.10.10. Complex de dicobalt tetracarbonil del trimetilsililacetilè i el <i>p</i> -CF <sub>3</sub> Ph-ThaxPHOS, <b>271</b> .....	341
5.10.11. <b>MG20</b> : Mètode general per a la desprotecció del trimetilsililacetilè per a l'obtenció dels complexos de dicobalt tetracarbonil amb acetilè .....	341
5.10.12. Complex de dicobalt tetracarbonil de l'acetilè i el Ph-ThaxPHOS, <b>272</b> .....	342
5.10.13. Complex de dicobalt tetracarbonil de l'acetilè i el C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N-ThaxPHOS, <b>273</b> .....	344
5.10.14. Complex de dicobalt tetracarbonil de l'acetilè i el <i>o</i> -Tol-ThaxPHOS, <b>274</b> .....	345
5.10.15. Complex de dicobalt tetracarbonil de l'acetilè i el <i>p</i> -CF <sub>3</sub> Ph-ThaxPHOS, <b>275</b> .....	346
5.10.16. <b>MG21</b> : Mètode general per a la reacció de Pauson-Khand intermolecular estequiomètrica amb complexos de dicobalt tetracarbonil .....	347
5.10.17. (+)-4-feniltriciclo[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]deca-4,8-dien-3-ona, <b>266</b> .....	347
5.10.18. <b>MG22</b> : Mètode general per a la reacció de Pauson-Khand intermolecular estequiomètrica amb complexos de dicobalt tetracarbonil de l'acetilè i posterior derivatització a l'epòxid .....	348
5.10.19. (1 <i>S</i> *, 2 <i>S</i> *, 4 <i>S</i> *, 5 <i>S</i> *, 6 <i>R</i> *, 7 <i>R</i> *)-4,5-epoxi-triciclo[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]-8- decen-3-ona, <b>269</b> .....	348
5.10.20. <b>MG23</b> : Mètode general per a la reacció de Pauson-Khand intermolecular catalítica amb complexos de dicobalt tetracarbonil .....	349
5.10.21. (-)-(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i> , 6 <i>S</i> , 7 <i>S</i> )-4-(trimetilsilil)-triciclo[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]deca- 4,8-dien-3-ona, <b>276</b> .....	349

<b>6. Dades de difracció de raigs-X .....</b>	<b>351</b>
<b>7. Publicacions i congressos.....</b>	<b>371</b>
<b>8. Index detallat.....</b>	<b>381</b>
Index detallat	
Index d'estructures	

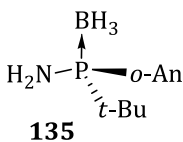
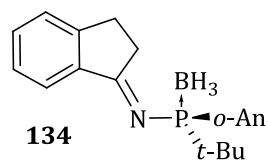
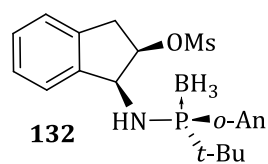
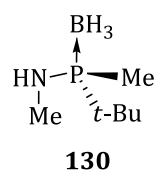
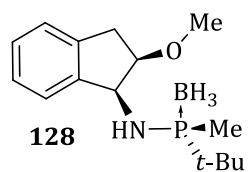
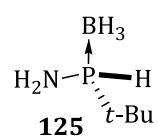
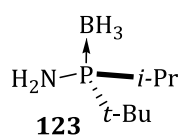
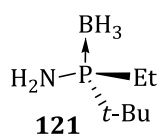
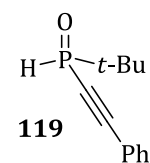
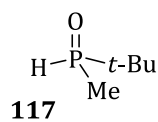
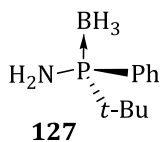
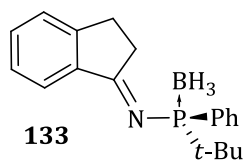
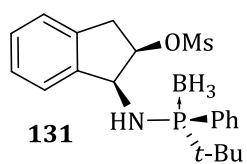
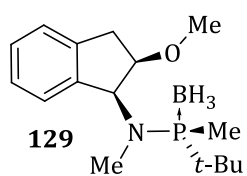
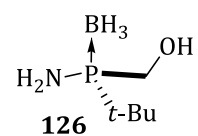
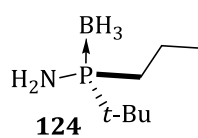
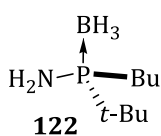
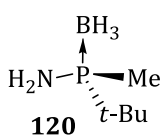
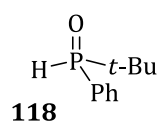
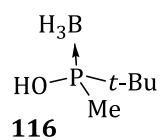
## Index d'estructures

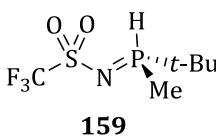
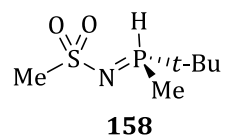
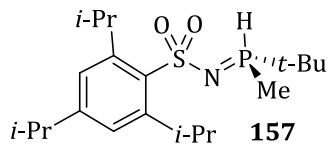
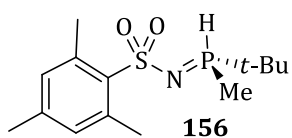
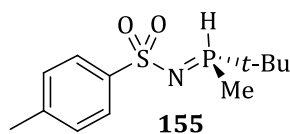
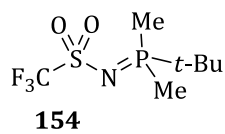
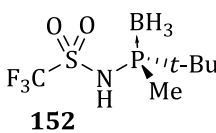
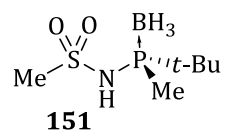
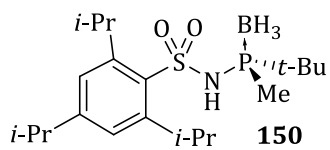
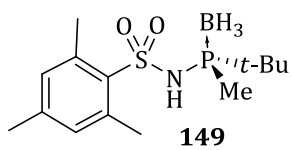
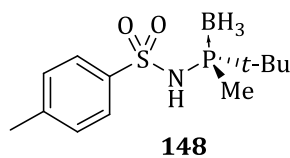
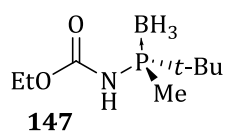
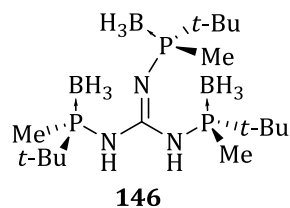
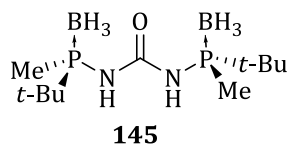
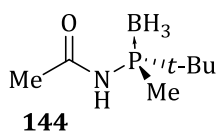
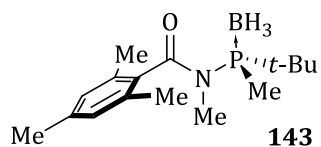
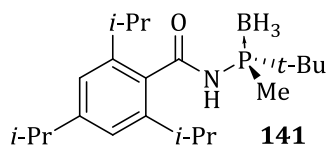
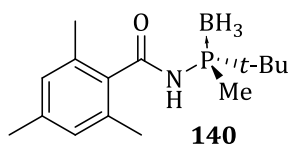
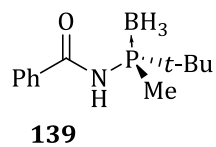
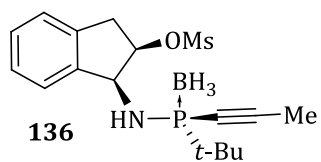




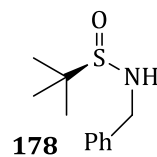
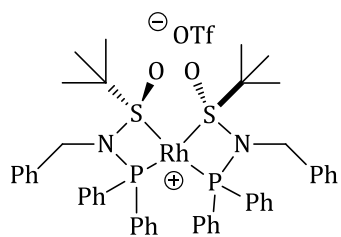
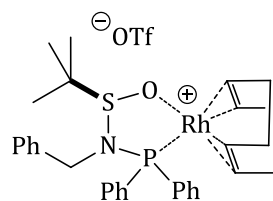
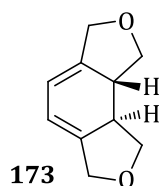
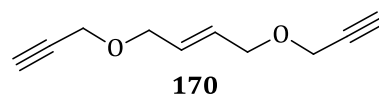
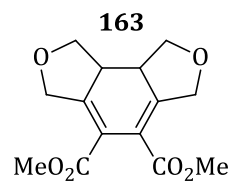
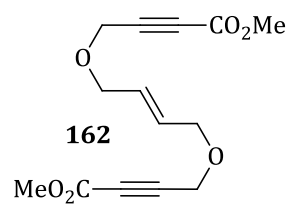
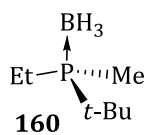


8 Index detallat

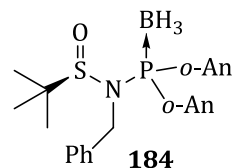
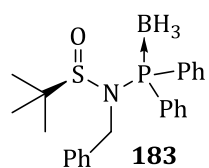
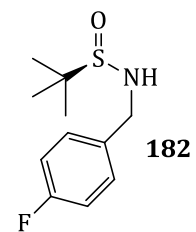
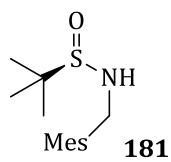
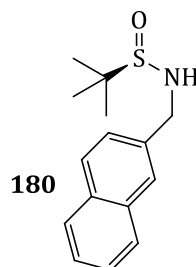
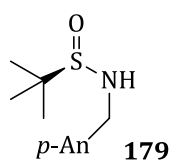


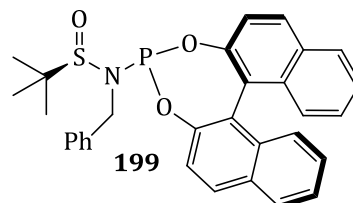
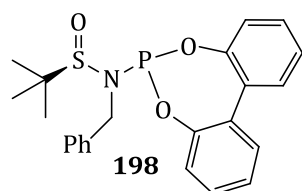
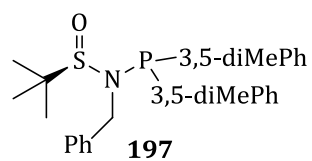
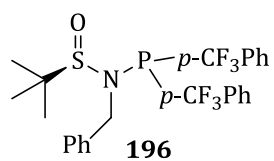
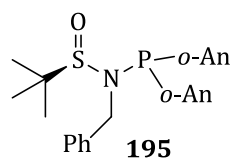
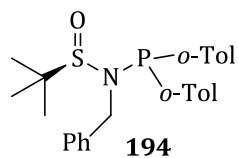
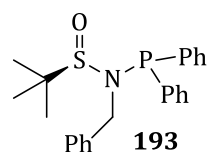
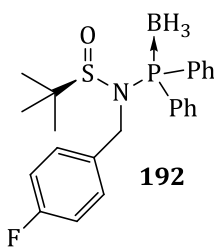
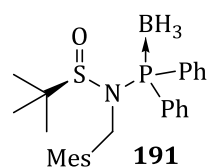
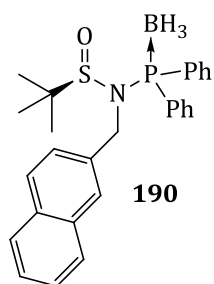
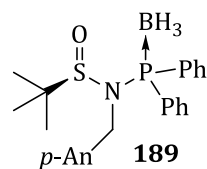
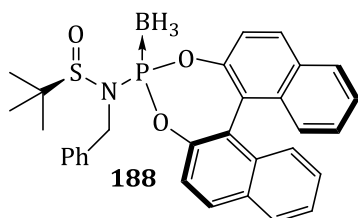
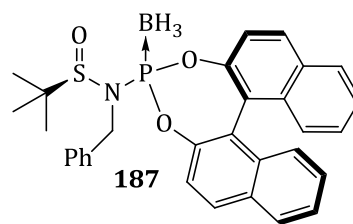
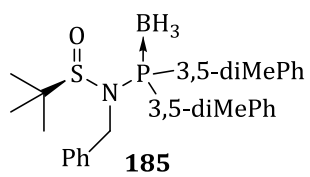


8 Index detallat

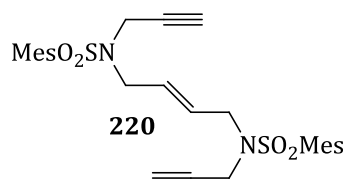
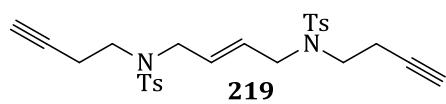
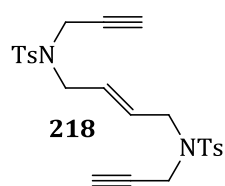
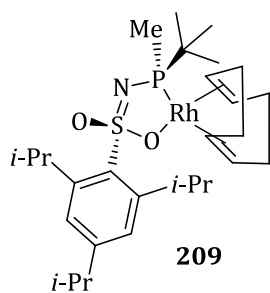
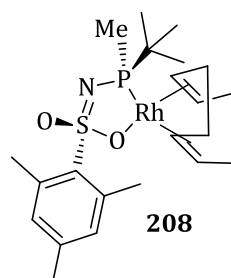
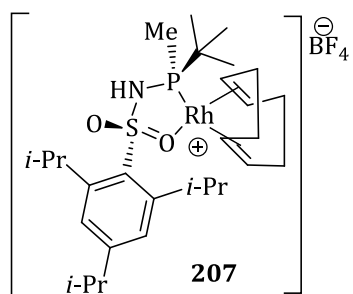
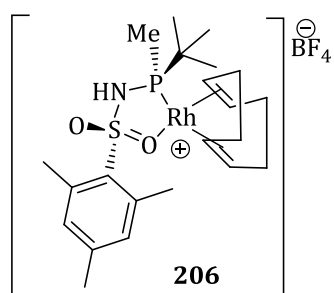
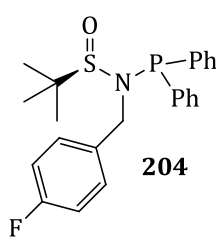
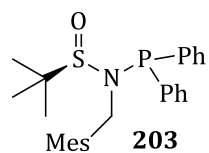
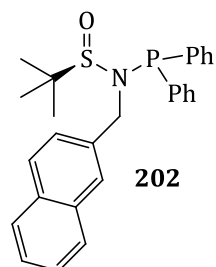
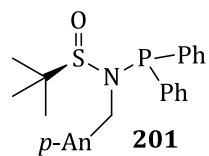
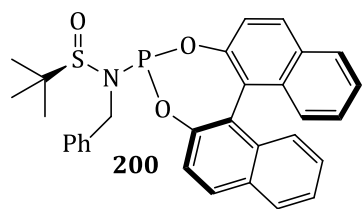


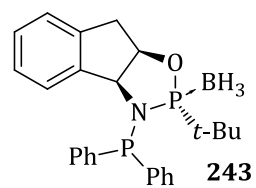
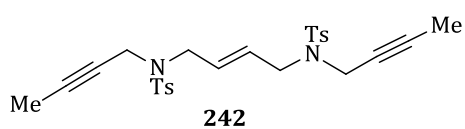
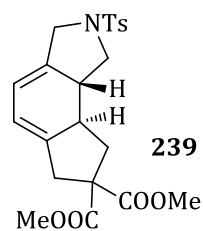
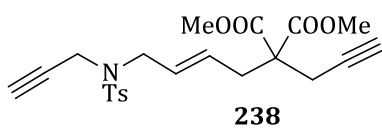
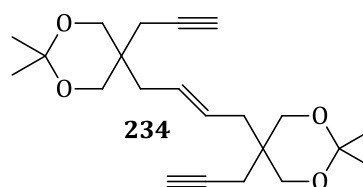
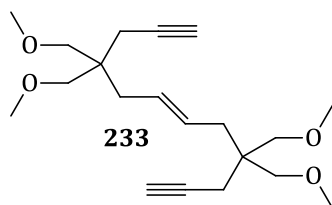
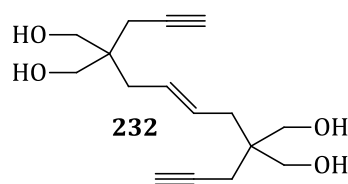
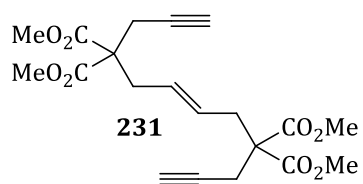
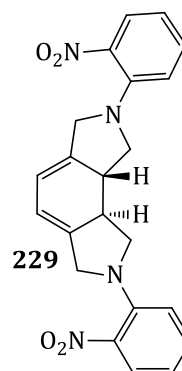
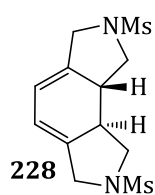
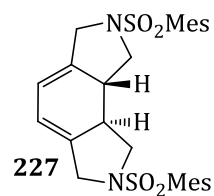
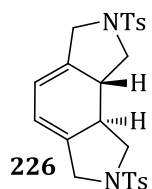
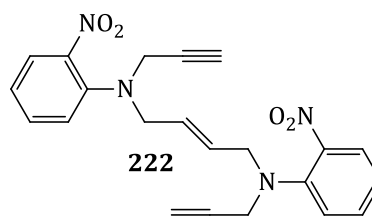
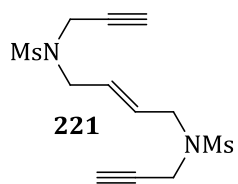
**175**, [Rh(**193**)<sub>2</sub>]OTf





8 Index detallat





8 Index detallat

