

“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

Memòria presentada per Jordi Solà i Oller per optar al grau de doctor en
química orgànica per la Universitat de Barcelona.

Jordi Solà i Oller

Revisada per:

Dr. Xavier Verdaguer i Espauella

Barcelona, octubre de 2006

Aquest treball s'ha realitzat amb el suport del Departament d' Universitats, Recerca i Societat de la Informació i de la Universitat de Barcelona (beca de formació de personal investigador-distincions). La tasca s'ha realitzat dins els projectes de recerca BQU2002-02459 i CTQ2005-00623 del Ministerio de Educación y Ciencia.

El treball experimental s'ha dut a terme en el laboratori de la Unitat de Recerca en Síntesi Asimètrica (URSA-PCB) de l'Institut de Recerca Biomèdica (IRB) de Barcelona, ubicat al Parc Científic de Barcelona.

Voldria agrair als doctors Miquel Pericàs, Antoni Riera, Xavier Verdaguer i Albert Moyano l'oportunitat d'integrar-me al seu grup de recerca. Especialment vull donar les gràcies al Xevi, pel seu suport i entusiasme, que sovint he considerat desmesurat, amb el qual ha dirigit aquesta tesi. També vull agrair a en Toni l'interès mostrat al llarg d'aquests anys.

Vull agrair el suport i la col·laboració que sempre he trobat per part del personal dels serveis tècnics del Parc Científic de Barcelona i del Departament de Química Orgànica en la realització d'aquest treball. Especialment vull agrair la col·laboració dels doctors Miguel Feliz, Maria Antònia Molins, Vicky Muñoz-Torero i, molt especialment, d'en Francisco Cárdenas a la Unitat de Ressonància Magnètica Nuclear. També vull agrair als Dr. Jordi Benet-Buchholtz, de l'Institut Català d'Investigacions Químiques (ICIQ), i Miguel A. Maestro, de la Universidad de Coruña, la resolució de les estructures per difracció de Raigs X.

Al llarg d'aquests anys, molta gent ha tingut la sort o la desgràcia d'haver de compartir amb mi algunes estones (molt sovint massa llargues) al laboratori. Espero no deixar-me ningú, en rigorós desordre: vull agrair al club de l'AoE les estones imperdonables passades davant l'ordinador, sovint acabades en locals de mala mort (Xavi, Rubén, Ciril, Agustí, Xacobe, Dani, i Xisco). Especialment a en Xavi (pcdm), a qui també he d'agrair moltes partides de butinet, tot i les desavinences i que no en tingui ni idea, a en Rubén pel seu suport transfronterer (tot i els dissolvents) i a n'Agustí, un apreciat company d'equip que és massa calmat i just (maca la ciutat però ens cal un monjo!) per una amistat que espero que sigui duradora. També agrair als aficionats a la rossa i escumosa, la Noe, el Xacobe i l'Anna, les estones al bar, a en Carles i a na Mònica la paciència d'aguantar-me al costat, especialment al Carles per la meva presumpta invasió d'espai. A na Cate, i na Carme gràcies pel seu somriure (tot i els atracaments als calaixos) i els consells més enllà del laboratori, molt especialment a la Carme també l'ajuda en anglaterrès. Agrair, també, malgrat els tequiles (us perdono, i a tu també Carlitus), a na Laura (també gràcies pels sopars i trobades en general) i a en Rafel, el seu bon humor perenne. A la resta de gent amb qui he compartit el laboratori també gràcies per l'ajuda: a na Lúdia, na Charo (home casat...), na Belén i na Gabi (Xavi, eres un...); a en David (a saber on para) i a en Francesc molta sort en la seves carreres. Als companys del laboratori de dalt, especialment amb els que he compartit més temps, Anna, Rosa i Agustí, us tinc una mica menys vistos tot i que hem coincidit en sopars, seminaris i calçotades, ha estat un plaer, però, de compartir aquests events amb vosaltres. A en Marc, la PK no et farà lliure però segurament et farà millor persona, no pateixis pel malefici i... molta sort sagal, no saps pas prou on et fiques! A en Thierry vull agrair la seva ajuda, el seu bon humor francès i el seu pastís, per culpa del qual he de demanar perdó a n'Emma pels meus desastrosos passos de ball, gràcies per intentar-ho de totes maneres. A la resta de nouvinguts molta sort i que no us passi res!

També he de recordar tota aquella colla d'autèntics tronats que de tan en tant treuen el nas pel centre de l'Univers, és a dir, Moià. Especialment a en David, a en Xavi, a en Marc, a en Jordi Mas, a en Jordi Camps, a en Cata, a en Solà II, als 2 xamarrucs, a n'Enric, a en Claudi, a en Vilalta i als 36 kg, gràcies per les estones i rialles compartides! També a en Joan (impagable company de penes a Joies 16), a en Guerra i a en Chechu, gràcies per l'amistat. Mencionar, d'altra banda, els meus companys de pseudo-comuna hippy; na Neus, na Rut, (assessores d'imatge, companyes de penes i de begudes), n'Enric, en Dani i darrerament n'Anna.

A l'Ana, psicòloga de guàrdia, moltes gràcies per les cerveses, els ànims, les bronques i els carnets del Barça. A en Toni i a en Samu, gràcies per les converses fins a les tantes!

Als companys que vaig deixar al nord de la diagonal, especialment a en Juanma (pòtol!), na Núria (mama), n'Olga (germaneta, de nou, home casat...) i a en Nacho (records a Menorca!) gràcies per la seva amistat i les moltes rialles al Laboratori de Síntesi d'esquenomedejaistrabajar i rodalies.

A la meva família, gràcies pel suport durant aquest temps. Gràcies als meus pares, als meus germans (malgrat els concerts a les 11 de la matinada), als meus avis i especialment a la mamà, que ha tingut més cura de mi que no pas jo d'ella. A la resta d'oncles, tietes, taxistes i cosins moltes gràcies!

A na Judit, per compartir aquest viatge amb mi, malgrat les dificultats, moltes gràcies per ser-hi i fer-me costat.

Tot depèn, sapiguem-m'ho!
De la fe, de l'amor, de les obres.
Tot depèn de nosaltres.
Tot depèn, sobretot, de vosaltres: els joves.

Joan Oliver (Pere IV)

Quatre mil mots

Tot està per fer i tot és possible.

Miquel Martí i Pol

Ara mateix

Abreviatures i acrònims.

ACN	acetonitril	HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
AcOEt	acetat d'etil	HOMO	orbital molecular ocupat de més alta energia
AE	anàlisi elemental	HPLC	cromatografia de líquids d'alta eficàcia
AcOH	àcid acètic	IE	impacte electrònic
aq.	aquós	imid.	imidazole
Ar	aril	IQ	ionització química
Bu	butil	IR	infraroig (espectroscòpia)
<i>s</i> -Bu	<i>sec</i> -butil	IPA	2-propanol
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butil	<i>J</i>	constant d'acoblament
cat.	catalitzador	LDA	diisopropilamidur de liti
CCF	cromatografia en capa fina	lit.	literatura
C.G.	cromatografia de gasos	LUMO	orbital molecular desocupat de més baixa energia
Cy	Ciclohexil	Me	metil
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octà	Mes	mesitil (2,4,6-trimetilfenil)
DCE	dicloroetà	NDB	norbornadiè (bicyclo[2.1.1]-2,5-heptadiè)
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>	NMO	<i>N</i> -òxid de <i>N</i> -metilmorfolina
DME	1,2-dimetoxietà	NOESY	espectroscòpia d'efecte nuclear Overhauser
DMF	dimetilformamida	Pf	punt de fusió
DMSO	dimetilsulfòxid	Ph	fenil
dppm	bisdifenilfosfinometà	PK	Pauson-Khand (reacció de)
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>	<i>i</i> -Pr	isopropil
e.d.	excés diatereomèric	Pyr	piridina
ee	excés enantiomèric	r.d.	relació diastereomèrica
EM	espectrometria de masses	Rdt.	rendiment
EMAR	espectrometria de masses d'alta resolució	RMN	ressonància magnètica
Et	etil		
eq.	equivalent(s)		
FAB	<i>fast atom bombardment</i>		

	nuclear		TMS	trimetilsilil
T.amb.	temperatura ambient		TON	<i>turn-over number</i>
TBDPS	<i>tert</i> -butildifenilsilil		t _R	temps de retenció
temp.	temperatura		Ts	tosil (<i>para</i> -toluensulfonil)
THF	tetrahidrofurà		UV	ultraviolat, -da

CONTINGUTS

Capítol 1	
Introducció i Objectius	1
Capítol 2	
Antecedents	9
Capítol 3.	
Reconeixement lligand-substrat mitjançant pont d'hidrogen no clàssic	43
Capítol 4	
<i>N</i> -fosfinosulfinamides: Vers una nova família de lligands	109
Capítol 5	
Estereoselectivitat en la reacció de Pauson-Khand intermolecular d'alquins terminals deficients en electrons	157
Capítol 6	
Part experimental	169
Capítol 7	
Conclusions	275
Capítol 8	
Selecció d'espectres	279
Apèndix I	
Dades de difracció de raig X.	307
Apèndix II	
Publicacions.	343
Índex d'estructures	347
Índex detallat	357

