

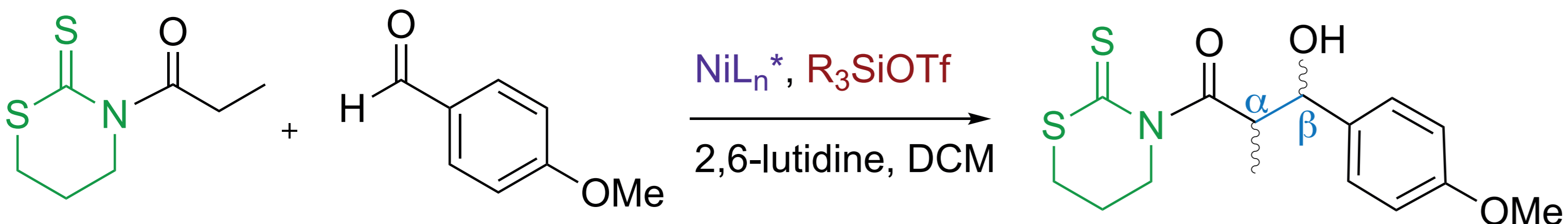
# FORMACIÓ ENANTIOSELECTIVA D'ENLLAÇOS CARBONI-CARBONI CATALITZADA PER COMPLEXOS DE NÍQUEL (II) QUIRALS

Marina M. Bellido, Stuart C. D. Kennington, Pedro Romea i Fèlix Urpí

Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Orgànica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona

## OBJECTIUS

- Explorar la construcció simultània de dos estereocentres en reaccions aldoliques directes i catalítiques.
- Obtenir els quatre possibles productes enantiopurs.



## RESULTATS

Encoratjats pels darrers resultats, es va proposar controlar l'enantioselectivitat de dos centres quirals mitjançant l'anàlisi d'un ventall de variables.



### ELECTRÒFILS

Diferents electròfils han estat explorats amb la finalitat d'obtenir la major diastereoselectivitat. Afortunadament, els aldehids van mostrar un *diastereomeric ratio* (d.r.) significativament superior i els diastereòmers es van poder separar per cromatografia en columna.



### GRUPS PROTECTORS

La influència de diversos èters de silil com a grups protectors ha estat estudiada per veure si la diastereoselectivitat augmentava amb la voluminositat del grup.

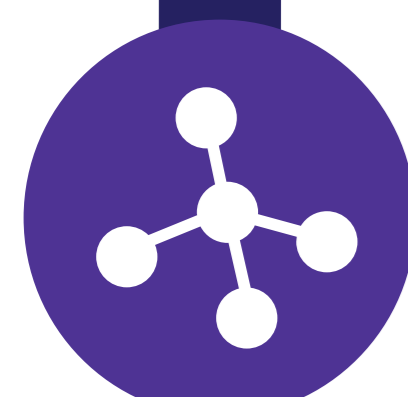
Com que no es va observar un augment significatiu en el d.r., els tres grups protectors es poden utilitzar indistintament.



### SCAFFOLDS

Els *scaffolds* afavoreixen la formació dels enolats de níquel gràcies a la seva estructura: heteroatoms exo- i endocíclics. En aquest context, s'han comparat diferents *scaffolds* acilats:

Dels resultats obtinguts s'extreu que el *1,3-thiazinane-2-thione* proporciona la major diastereoselectivitat.



### LLIGANDS QUIRALS

Els lligands quirals s'encarreguen d'induir la quiralitat a substrats proquirals. Així doncs, una sèrie de lligand ha estat examinada.



### TEMPS

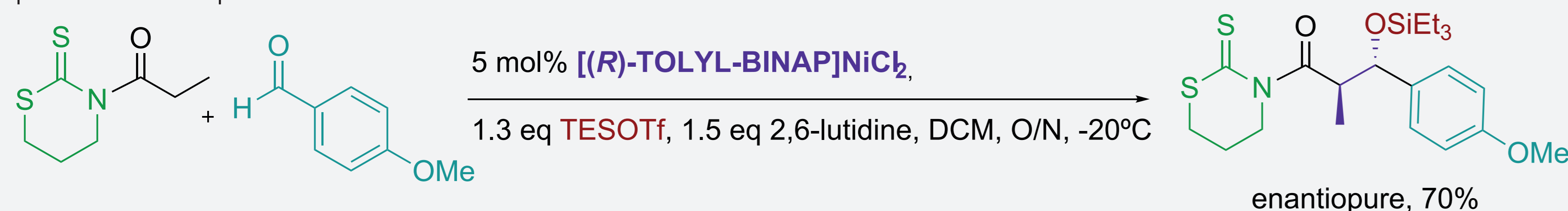


### TEMPERATURA

MAJOR e.e.

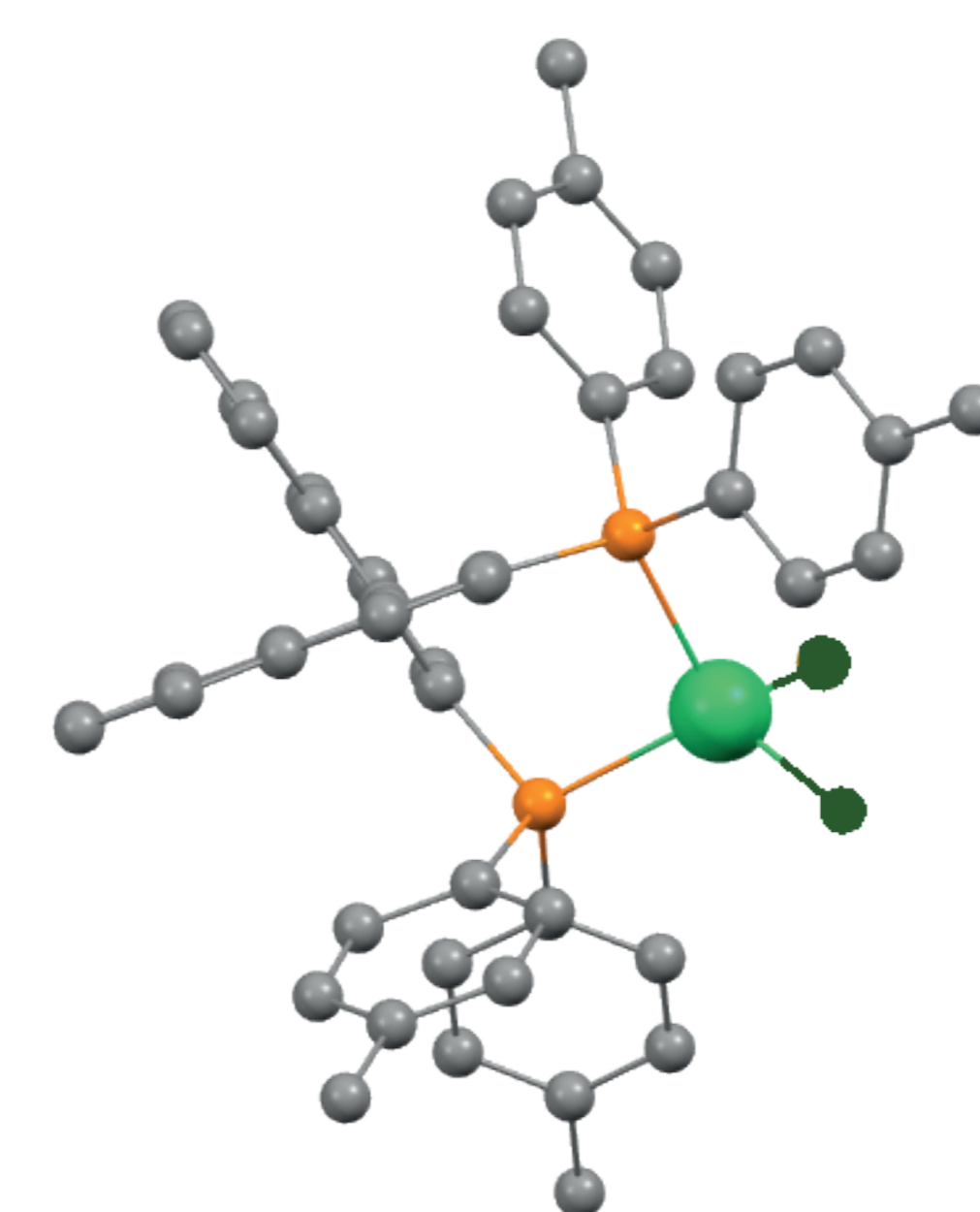
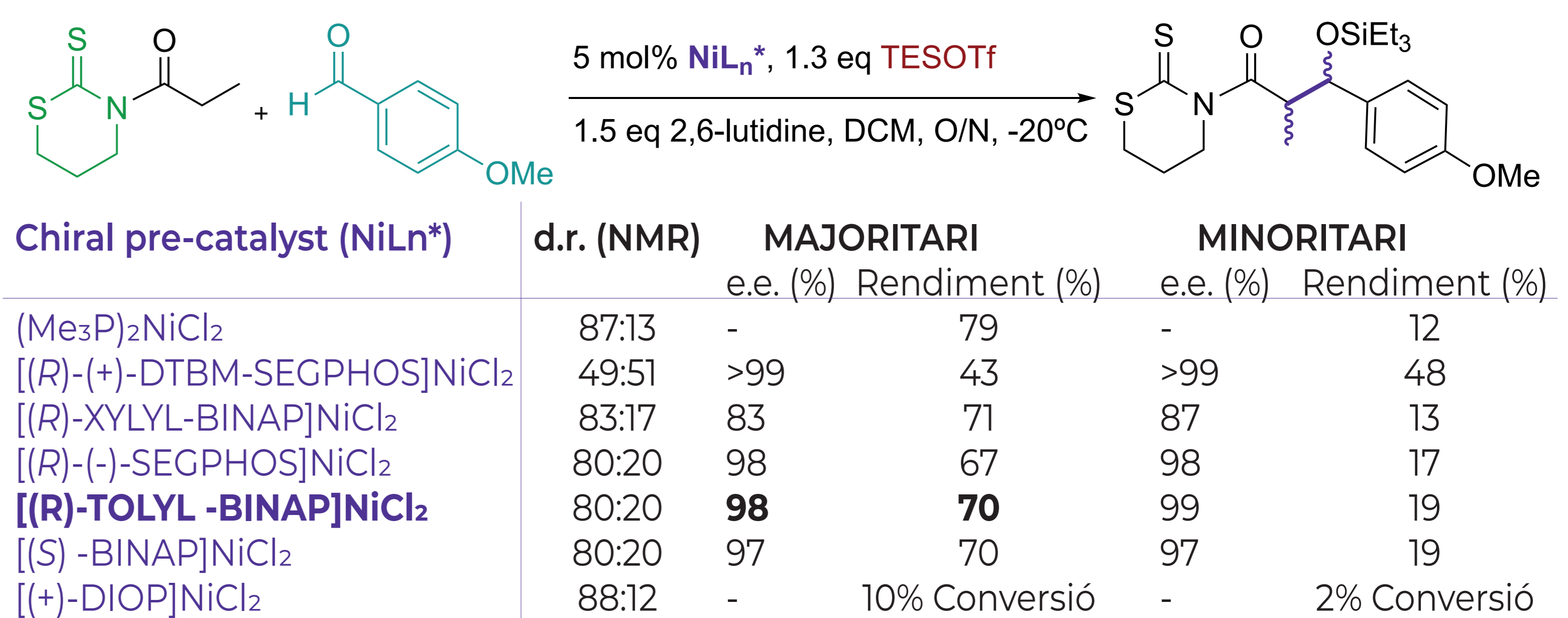
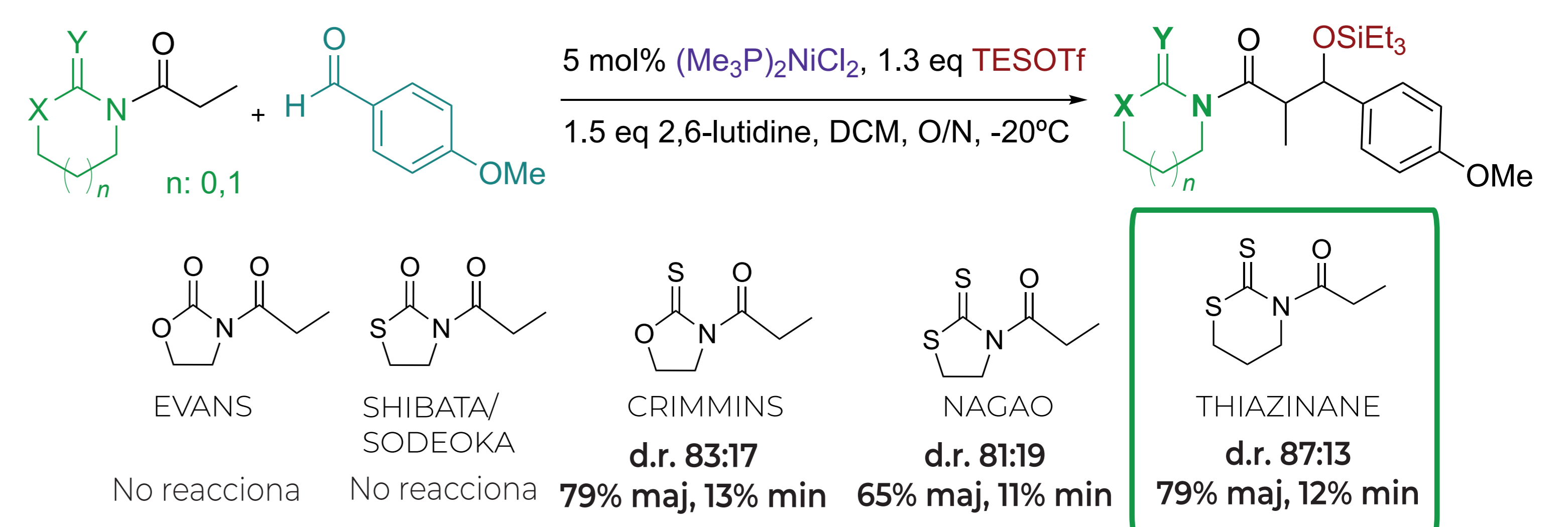
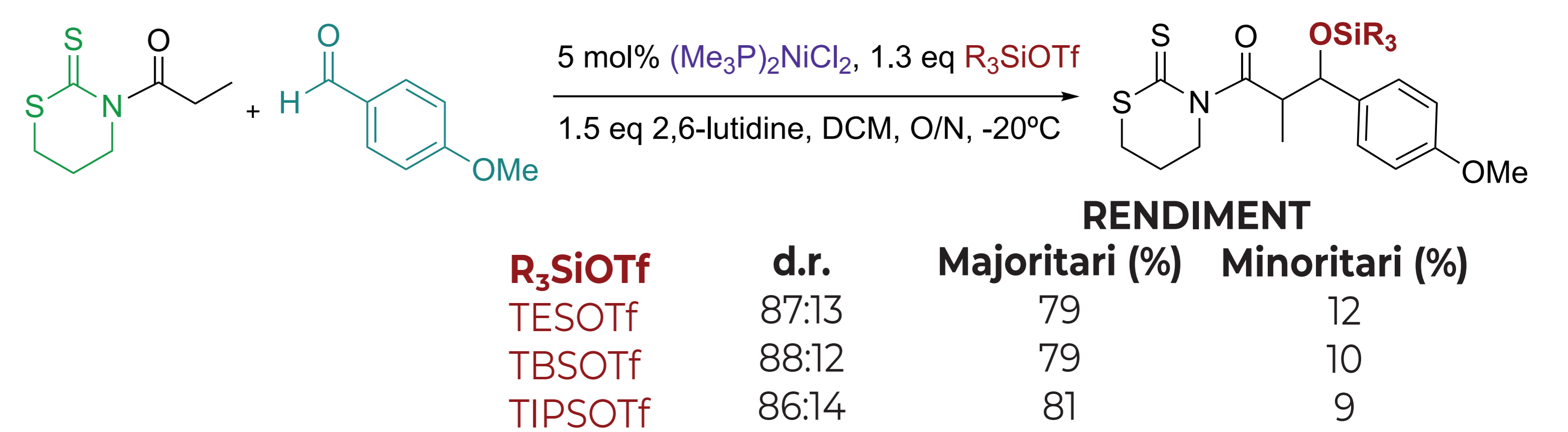
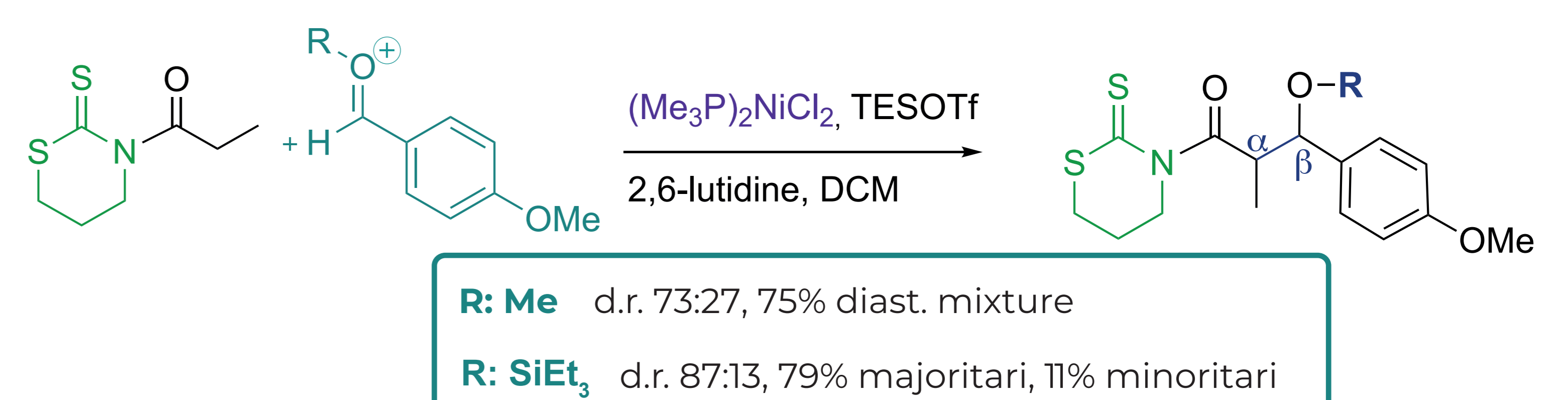
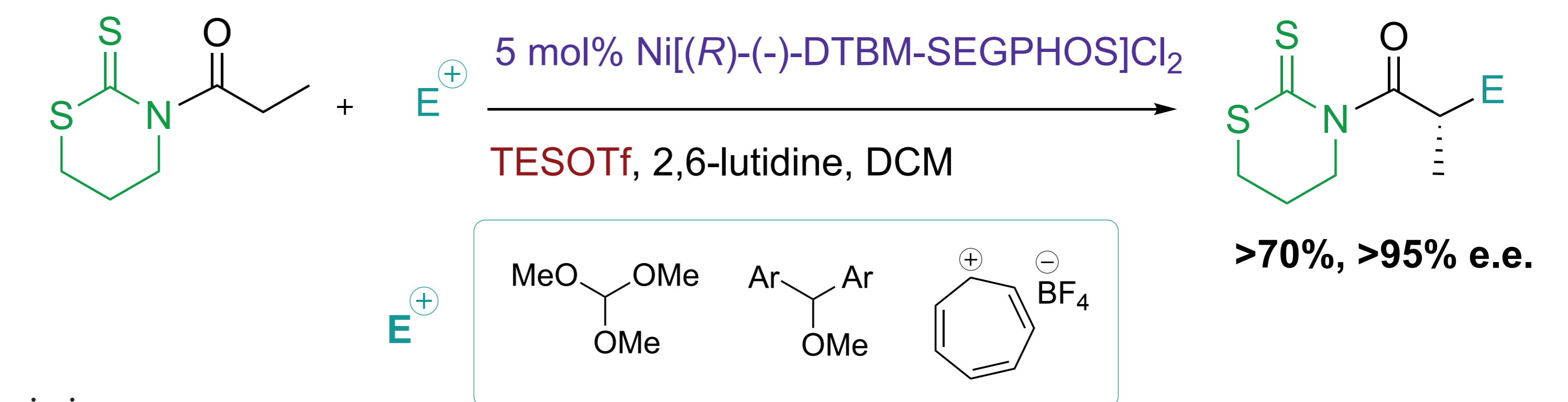
## CONCLUSIONS

Diverses variables han estat optimitzades per tal d'obtenir productes enantiopurs. No obstant això, s'acabaran d'explorar altres paràmetres per tal d'optimitzar la reacció.

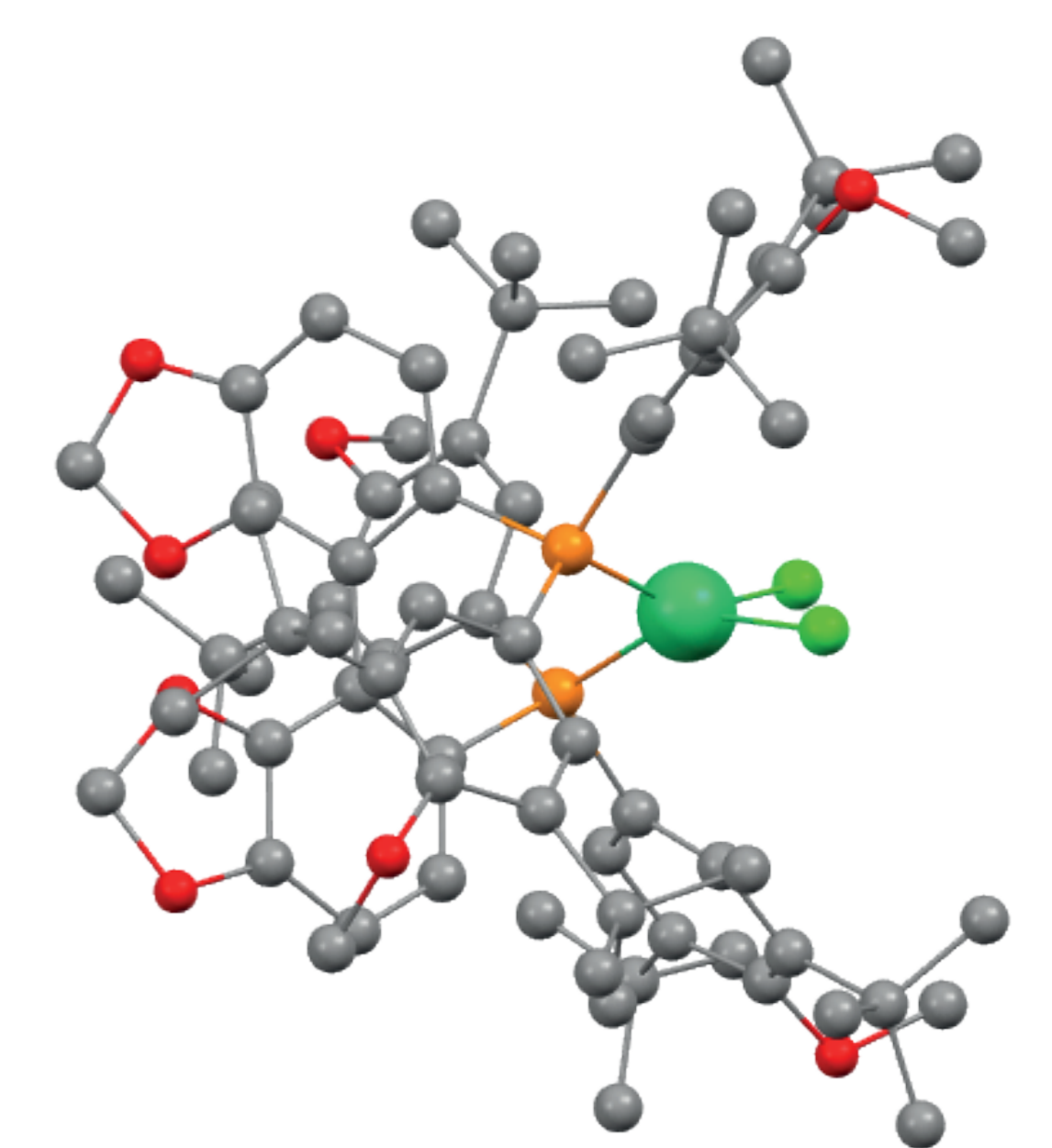


## INTRODUCCIÓ

La formació enantioselectiva d'enllaços carboni-carboni mitjançant enolats metàl·lics ha estat àmpliament emprada en la síntesi de productes bioactius.<sup>1</sup> En aquest context, el grup ha desenvolupat diverses reaccions de catalisi asimètrica en què es genera un **sol estereocentre**.<sup>2</sup>



[(R)-TOLYL-BINAP]NiCl<sub>2</sub>



[(R)-(+)-DTBM-SEGPHOS]NiCl<sub>2</sub>

<sup>1</sup>Evans, D. A.; Thomson, R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10506-10507. Evans, D. A.; Downey, C. W.; Hubbs, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8706-8707.

<sup>2</sup>*Org. Lett.* **2016**, *18*, 3018-3021, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6400-6403, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2781-2786, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3540, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 6426-6433.