

II.1 Introducción

Ligandos quirales P,N-dadores en catálisis homogénea

La búsqueda de nuevos ligandos quirales para reacciones de catálisis asimétrica es uno de los aspectos más importantes de la catálisis homogénea. Como alternativa a los ligandos fosforados mono- y bidentados extensamente estudiados, se utilizan ligandos “hemilábiles” que contienen átomos con diferente capacidad coordinante.

Durante la última década el interés por la síntesis de ligandos heterobidentados P,N- dadores y por su uso en catálisis homogénea ha aumentado considerablemente [119]. Una de las razones más importantes de este hecho es que este tipo de ligandos reúne al mismo tiempo propiedades de un ligando más coordinante y más π -aceptor (átomo de fósforo) y de un ligando menos dador (átomo de nitrógeno), algo que puede definir la manera de coordinación del ligando (mono-/bi-dentado, *cis/trans*, etc.) y al mismo tiempo distribuir las funciones entre los dos átomos dadores durante el proceso catalítico. De esta manera, la presencia de dos átomos con diferente capacidad coordinante en el ligando puede influir en la reactividad y la estabilidad de los intermedios del ciclo. Así pues, varios tipos de ligandos P,N-dadores han sido aplicados con éxito en diferentes procesos catalíticos como, por ejemplo, la ferrocenilfosfina-pirazol (figura 42a) [120] y la QUINAP (figura 42b) [121] utilizadas en la reacción de hidrobtoración de vinilarenos con precursores de rodio, la fosfina-oxazolina (figura 42c) [122] y el fosfito-oxazolina (figura 42d) [123] utilizados en la alquilación alílica con precursores de paladio.

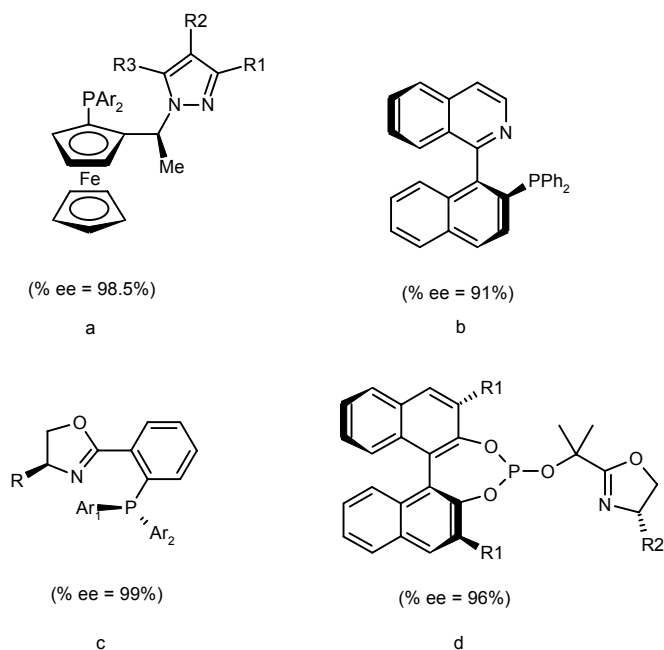


Figura 42

En lo referente a la reacción de hidroformilación asimétrica, se han sido descrito en la bibliografía varios ejemplos que utilizan ligandos P,N quirales como es el caso de las benzofosfino-oxazolininas (figura 43a y 43b) [124] y la fosfino-piridina (figura 43c) [125] que fueron utilizadas en la hidroformilación de estireno; o el fosfinito-piridina derivado del mentol (figura 43d) [126] que ha sido probado en la hidroformilación de varios tipos de substratos como estireno, acetato de vinilo o 2-vinilnaftaleno. En la mayoría de los casos, estos sistemas resultaron efectivos en la formación de aldehidos, sin embargo, los excesos enantioméricos obtenidos fueron bastante bajos, excepto en el caso de la hidroformilación de 2-vinilnaftaleno con el fosfinito-piridina derivado del mentol con el que se obtuvo un exceso enantiomérico de 78%.

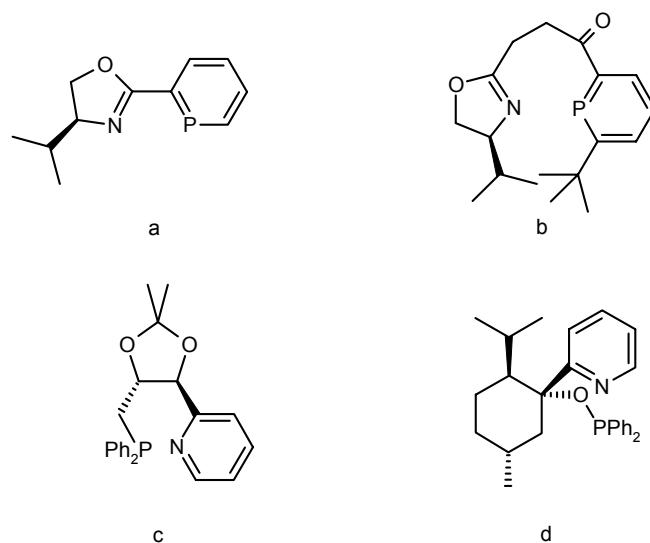


Figura 43

Los ligandos difosfinas quirales basados en el esqueleto de la difosfina DIOP [127a] (figura 44a) se han utilizado en numerosas reacciones de catálisis homogénea, debido a que son ligandos baratos y fáciles de sintetizar a partir del ácido tartárico. Por ejemplo, el sistema Rh/DIOP ha proporcionado enantioselectividades de $> 90\%$ en la hidrogenación de enamidas acíclicas [127b, c]. En la reacción de hidroformilación asimétrica con el sistema Rh/DIOP se han obtenido enantioselectividades más bajas. Por ejemplo, en la hidroformilación de estireno con Rh/(*R,R*)-DIOP se obtuvo un 25% en el (*R*)-2-fenilpropanal [48]. Sin embargo, los excesos enantioméricos se mejoraron cuando se introdujeron diferentes tipos de modificaciones. Por ejemplo, en la hidroformilación asimétrica de estireno con sistemas de platino, se ha podido aumentar el exceso enantiomérico desde un 26 % con la difosfina DIOP hasta un 64 % utilizando el derivado dibenzofosfol (figura 44b) y conseguir un 51 % en la hidroformilación de acetato de vinilo [128]. Otro tipo de modificaciones consistieron en la introducción de diferentes grupos que permitían cambiar la solubilidad del ligando, y por lo tanto del sistema catalítico. Por ejemplo, se introdujo el grupo $-\text{N}(\text{Me})_2$ en los fenilos de la difosfina DIOP (figura 44c) lo que permitió que el ligando fuera soluble en agua y se pudiera realizar la reacción en sistemas bifásicos [129].

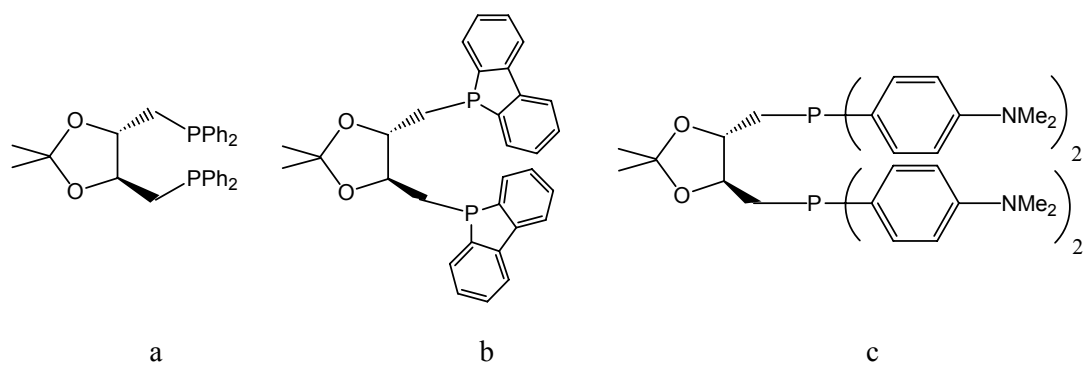


Figura 44

En este apartado se ha estudiado la hidroformilación de vinilarenos con sistemas de rodio y ligandos fosfinoamina con esqueleto de la DIOP y con diferentes sustituyentes en los grupos amina para intentar mejorar los excesos enantioméricos.