

III.1 Introducción

En comparación con los ligandos fósforo y nitrógeno dadores, que han demostrado ser efectivos en numerosos procesos catalíticos, los ligandos ditioéteres han sido utilizados sólo en un limitado número de procesos [132]. Sin embargo, a raíz de los resultados prometedores obtenidos en los últimos años con este tipo de ligandos [133, 134] el interés por su síntesis y aplicación en diferentes procesos catalíticos ha aumentado considerablemente. Así, en la bibliografía se han descrito varios ejemplos de sistemas catalíticos con diferentes metales de transición y ligandos azufre dadores para varios procesos catalíticos tales como la hidrogenación con sistemas de iridio [134, 135], la alquilación alílica [133, 136] y la co-polimerización con sistemas de paladio [137].

La reacción de hidrogenación de olefinas catalizada con sistemas de iridio es una de las reacciones catalíticas en las que más se han utilizado los ligandos ditioéteres. Se ensayaron varios tipos de estos ligandos, tal como los aquirales 1,2- bis(alquiltio)etano, 1,3- bis(alquiltio)propano y 1,4-bis(alquiltio)butano [135c] (figuras 52a, b y c respetivamente) o los quirales DIOSR₂ [135a], DEGUSR₂ [134] y RiSSR₂ [135b] derivado del monosacárido ribosa (figuras 52d, e y f respectivamente).

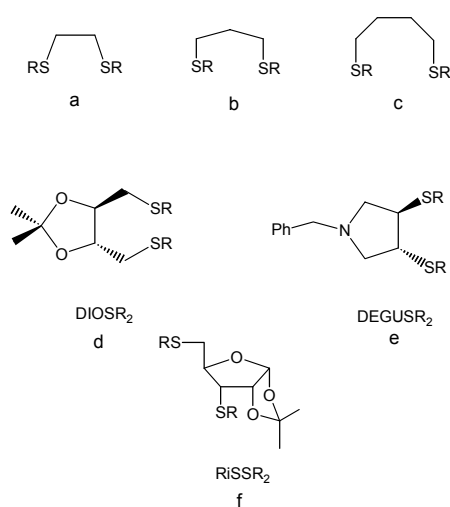


Figura 52

En algunos casos se obtuvieron muy buenos resultados tal como unos excesos enantioméricos del 68% y el 62% conseguidos en la hidrogenación asimétrica del ácido itacónico respectivamente con los sistemas catalíticos Ir/DEGUS(Ph)₂ [134] y Ir/RiSS(ⁱPr)₂ [135b]. En este último sistema el ligando derivado de azúcares RiSSR₂ forma con el centro metálico un ciclo de 6 miembros.

Así pues, dentro del proyecto de desarrollo de nuevos ligandos de tipo tioéter que se ha llevado a cabo en el grupo de catálisis homogénea de la URV de Tarragona en los últimos años se decidió preparar un nuevo ligando quelato, que puede formar un anillo de seis miembros con un centro metálico, con esqueleto 2,4-pentil análogo a la difosfina BDPP (figura 53). Esta difosfina fue preparada por Bakos y col. [138] y ha proporcionado buenas enantioselectividades en reacciones como la hidroformilación de olefinas [138, 139].

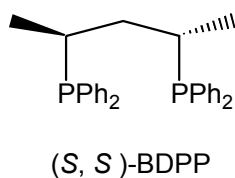


Figura 53