

## P-Stereogenic Ligands in Enantioselective Catalysis

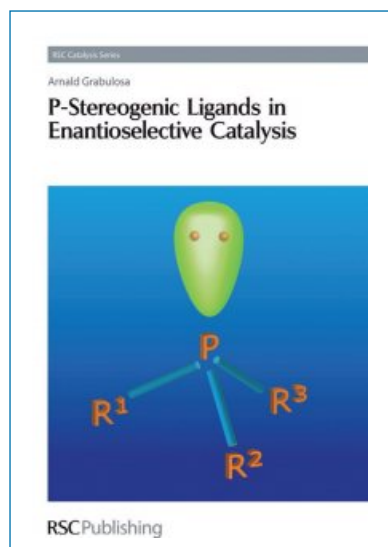
Las fosfinas *P*-estereogénicas fueron los primeros ligandos fosforados que se utilizaron en catálisis homogénea enantioselectiva, con resultados espectaculares. A pesar de ello, estos compuestos fueron pronto sustituidos por otros que presentaban elementos quirales distintos. Hoy en día el número de ligandos quirales no racémicos es muy numeroso y muchos de ellos son comerciales. A menudo, estos ligandos poseen estructuras sofisticadas debido a que están adaptadas a procesos y sustratos concretos. Contrariamente, y a pesar de su larga historia, los ligandos *P*-estereogénicos más simples son aún infrecuentes. La falta de métodos preparativos generales así como los prejuicios sobre su estabilidad configuracional ha sido la causa del lento desarrollo de estos compuestos. A pesar de ello durante estos últimos 15 años se evidencia un renacimiento de este campo. Este renovado interés ha propiciado nuevos métodos sintéticos y su aplicación en catálisis enantioselectiva, donde se han obtenido resultados excepcionales en algunas reacciones. Llegado este punto parece que la necesidad de ligandos enantioméricamente puros no puede dejar de lado por más tiempo a aquellos que poseen al átomo de fósforo como elemento estereogénico.

El libro que ha escrito Arnald Grabulosa comienza con un breve capítulo sobre las generalidades de los compuestos *P*-estereogénicos: su historia, la estabilidad conformacional y sus interconversiones más importantes. Los siguientes cinco capítulos describen los principales métodos preparativos de estas sustancias. El capítulo 2 trata sobre la resolución de mezclas racémicas y de diastereómeros, la utilización de síntesis enantioselectiva y la de compuestos ciclotmetalados de Pd como plantilla. En el capítulo 3 se exponen las especies que se forman mediante ciclación de diaminas y aminoalcoholes quirales sobre sustratos de fósforo centrándose en los que presentan ciclos de cinco o seis eslabones. Se obtienen así heterociclos *P*-estereogénicos enantiopuros o enriquecidos enantioméricamente como las oxaza o diazafosfolidinas. El capítulo 4 desarrolla los compuestos *P*-estereogénicos derivados de los heterociclos descritos en el capítulo anterior, en especial las fosfinas terciarias. Se discuten las diversas metodologías existentes, el método de Jugé-Stephan y sus extensiones y variaciones.

Las fosfinas que se preparan por desprotonación enantioselectiva se describen en el capítulo 5. La desprotonación de grupos alquilo en fosfinas no quirales produce  $\alpha$ -carbaniones enriquecidos enantioméricamente que resultan ser precursores versátiles de una gran variedad de mono y difosfinas.

La utilización de procesos catalíticos enantioselectivos para obtener fosfinas *P*-estereogénicas a partir de reactivos racémicos o no quirales se expone en el capítulo 6. Los complejos con ligando fosfuro, la hidrofosfinación de alquenos y alquinos o las reacciones de metátesis con compuestos de Mo o Ru son una muestra de los diferentes métodos que se tratan en este apartado.

Los últimos dos capítulos tienen como objetivo el dar una visión de las aplicaciones catalíticas de este tipo de ligandos en catálisis homogénea. El capítulo 7 describe su uso en hidrogenación catalítica con complejos de Rh, Ru, Ir y Pd, así como en reacciones de hidrosililación y de transferencia de hidrógeno. El último capítulo trata sobre otros procesos en los que se utilizan ligandos *P*-estereogénicos, en especial aquellos en que se forman enlaces C-C. Es de subrayar que aunque se describen los



*P-Stereogenic Ligands in Enantioselective Catalysis*  
Royal Society of Chemistry, 2011, Cambridge (UK).

**Autor:** Arnald Grabulosa.

**ISBN-10:** 9781849731232

mejores resultados publicados en la bibliografía también se establecen comparaciones, realizadas con el máximo rigor. También cabe destacar la profusión de Esquemas existentes en sus más de 500 páginas así como la exhaustiva bibliografía que presentan todos los capítulos y que cubre hasta el año 2009 inclusive.

Los libros sobre catálisis enantioselectiva en general se centran en las aplicaciones de los ligandos en catálisis, pero no en su síntesis. Esto se puede entender desde el punto de vista de las restricciones de espacio, pero deja al lector sin el conocimiento de la rica química que existe en la preparación de los ligandos quirales no racémicos y le incita a recabar en las fuentes primarias la preparación de un ligando concreto aunque sólo busque una idea aproximada del método sintético. Este libro intenta cubrir esta laguna en el caso de los ligandos *P*-estereogénicos, ofreciendo una visión completa de su síntesis y aplicación en catálisis enantioselectiva con metales de transición. A pesar de la ingente cantidad de datos reunidos, éstos han sido recogidos en numerosas tablas que junto a un estilo de redacción ágil hacen que el libro sea de una lectura agradable y muy recomendable no sólo para aquellos que se inician en el campo sino también para los expertos que seguro encontrarán en él algunos datos, comentarios o enfoques de su interés.

Arnald Grabulosa es Profesor Lector en el Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de Barcelona. Ha trabajado en el campo de la síntesis organometálica y la catálisis homogénea y es especialista en fosfinas ópticamente activas. Las investigaciones desarrolladas en los laboratorios de la Universitat de Barcelona, en la Universidad Henri Poincaré de Nancy (Francia) y en la Universidad de St. Andrews (Escocia) han hecho que la *Royal Society of Chemistry* le encargara este libro para su publicación en la prestigiosa colección *RSC Catalysis Series*.

**Miquel Seco**

Dpto. de Química Inorgánica  
Universitat de Barcelona