

CAPITULO I

Introducción

El carbono puede formar un sinnúmero de moléculas que, al poseer estructuras geométricas definidas por el arreglo espacial de sus átomos, pueden ser simétricas o asimétricas. La estereoquímica es el área de la química que analiza el arreglo espacial de los átomos que conforman una molécula. Cuando dos o más moléculas poseen la misma fórmula estructural, pero difieren en el arreglo espacial de sus átomos o grupos se les denomina estereoisómeros.

Los estereoisómeros que interesan en este estudio son los configuracionales: enantiómeros y diastereoisómeros. Su diferencia radica en la asimetría subestructural que posean en centros conocidos como centros estereogénicos. Los enantiómeros son moléculas que cuentan con por lo menos un centro estereogénico y son imágenes especulares no superponibles entre sí. En la figura 1 se muestra a la (*R*)- α -feniletanamina (*R*)-**11** y la (*S*)- α -feniletanamina (*S*)- **11**, enantiómeros entre sí. Los diastereoisómeros son moléculas que contienen por lo menos dos centros estereogénicos, sin ser imágenes especulares entre si. Los diastereoisómeros que contienen planos de simetría se conocen como compuestos *meso* y nunca presentan actividad óptica.¹

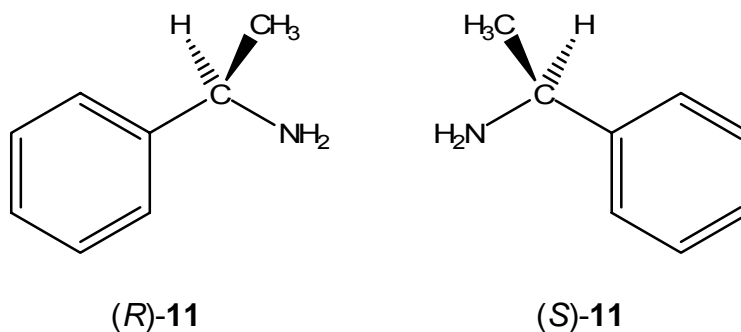


Figura 1

La figura 2 muestra los tres diastereoisómeros de la 1,2-difeniletilen-1,2-diamina: (1*S*,2*S*)-12, (1*R*,2*R*)-12 y *meso*-12.

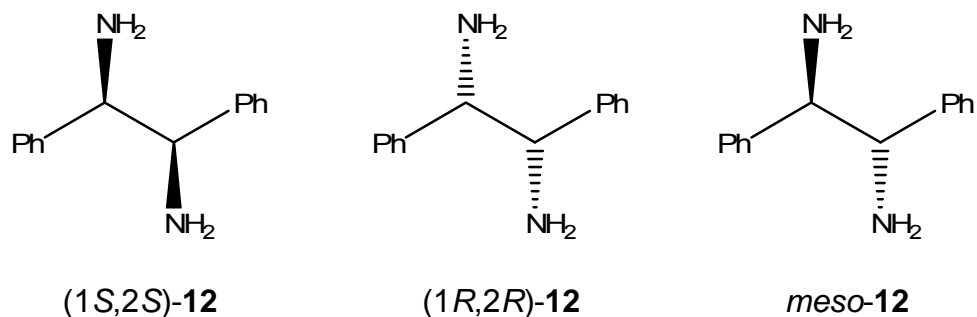


Figura 2

La quiralidad se vuelve de gran importancia al estudiar la actividad biológica de las moléculas. A continuación se presentan algunos ejemplos.

Dos enantiómeros pueden presentar aromas completamente diferentes. Tal es el caso de la carvona. La (+)-(*S*)-carvona, (*S*)-13, le da su olor característico a la alcaravea; mientras la (-)-(*R*)-carvona, (*R*)-13, da su olor a la menta verde.²

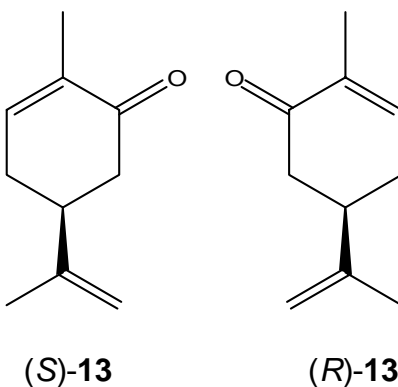


Figura 3

La anfetamina (2-amino-1-fenilpropano) es una molécula que tiene un solo centro estereogénico y es sintetizada como mezcla racémica. La (*R*)-(-)-anfetamina, (*R*)-14, actúa en el sistema nervioso simpático y la (*S*)-(+)-anfetamina, (*S*)-14, estimula el sistema nervioso central.

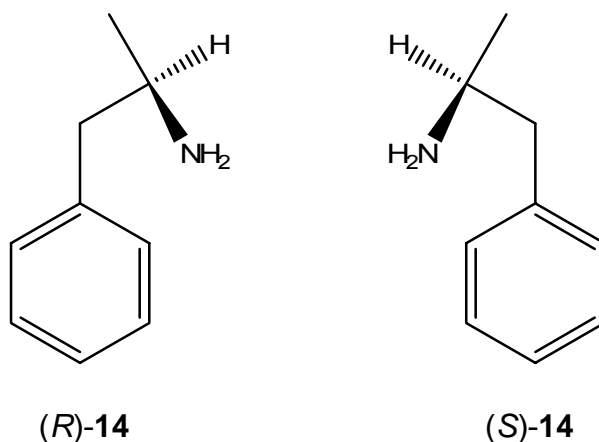


Figura 4

Debido a la semejanza estructural que los diferentes estereoisómeros presentan entre sí, el generar reacciones que dirijan hacia la formación de un estereoisómero específico adquiere una importancia muy grande; por lo que

sintetizar compuestos enantioméricamente enriquecidos, es evidentemente un reto. La síntesis asimétrica se encarga de generar metodologías que cumplan con ese requisito. Una síntesis asimétrica debe de contar con ciertas características para que se pueda considerar de utilidad.³

- 1) Debe ser muy selectiva ($\geq 85\%$).
- 2) La nueva molécula quiral debe ser purificada fácilmente.
- 3) El agente quiral auxiliar (compuesto ocupado en una síntesis orgánica para dirigir la reacción enantioselectivamente), se debe recuperar en un buen rendimiento y sin racemizarse.
- 4) El reactivo quiral auxiliar debe ser fácilmente accesible con alto exceso enantiomérico.
- 5) La reacción debe realizarse con buen rendimiento químico.
- 6) Es también importante la relación agente auxiliar quiral / producto con nuevo centro de quiralidad. Por esta razón, el mejor agente auxiliar quiral es un buen catalizador.

El desarrollo de sistemas catalíticos homogéneos para la preparación de moléculas quirales ha permitido diseñar sistemas muy eficientes en síntesis asimétrica. Estos sistemas se basan en la formación de complejos o compuestos organometálicos con metales de transición. La versatilidad de los sistemas homogéneos radica en la capacidad de hacer modificaciones directas en los efectos electrónicos y estéricos de los ligantes y con ello, optimizar las conversiones químicas y enantioméricas de las síntesis, partiendo de moléculas

proquirales.^{4,5} Los complejos que poseen ligantes con una quiralidad específica, han demostrado tener la mejor actividad como catalizadores quirales.⁶

La reducción enantioselectiva de cetonas a alcoholes secundarios resulta de gran importancia, debido al gran número de aplicaciones encontradas en la síntesis de fármacos, en agroquímicos, en saborizantes, fragancias, entre otros. En este campo, la hidrosililación ha sido un método estudiado como reducción de cetonas proquirales, y se proyecta como uno de los más eficaces tanto a nivel laboratorio como industrial.^{7,8}

Se han reportado diversos ligantes basados en fósforo, nitrógeno y oxígeno que han demuestran dar buenos rendimientos y excesos enantioméricos en la hidrosililación asimétrica; por otra parte ha sido pobre la investigación basada en ligantes que contengan azufre.⁹

Por todo lo anterior, se decidió enfocar este trabajo a la preparación de ligantes quirales, formar complejos y probarlos como catalizadores en la hidrosililación asimétrica.