

## Curso: Organometálicos y Síntesis Asimétrica (6 Créditos)

### *Programa resumido:*

Estructura y enlace; Complejos organometálicos de transición por tipo de ligando; Adiciones oxidantes y eliminaciones reductoras; Reacciones de inserción; Hidrogenación e hidrosilación catalítica. Reacciones estequiométricas de hidruros metálicos; Reacciones catalíticas involucrando monóxido de carbono y cianuro de hidrógeno. Reacciones estequiométricas de complejos metal-carbonilo; Formación y fragmentación de metalaciclos. Complejos alquil-metal; Complejos olefina-metal. Sistemas  $\eta^3$ -alilo-metal; Complejos alquino-metal. Complejos areno-metal. Introducción. Terminología. Creación de quiralidad. Síntesis estereoselectivas: sus categorías. Síntesis diastereoselectivas, enantioselectivas y doble estereodiferenciación. Síntesis convergentes. Síntesis diastereoselectivas de compuestos aquirales. Estrategias de estereocontrol en síntesis diastereoselectivas. Síntesis diastereoselectivas basadas en sustratos quirales de origen natural. Adiciones nucleófilas. Reacciones electrofílicas de alquenos. Reacciones aldólicas. Reacciones pericíclicas.

### *Objetivos específicos:*

Se pretende que los alumnos conozcan los fundamentos, limitaciones y ámbitos de aplicación de las diferentes metodologías más frecuentemente empleadas en Síntesis Orgánica para crear moléculas con centros estereogénicos. Con un apartado en el que se dará una visión resumida de la química órgano-metálica de transición a la síntesis orgánica. Comenzará con un resumen de las características estructurales de los complejos formados por metales de transición y los tipos de reacciones más importantes de los grupos a ellos unidos: fundamentalmente adiciones oxidativas, eliminaciones reductoras, reacciones de inserción e desinserción. Se tratarán a continuación los principales tipos de reacciones con utilidad sintética y de manera fundamental aquellos procesos catalíticos que tienen una alta aplicabilidad en síntesis orgánica tanto a nivel de laboratorio como industrial. Se explicarán con especial detalles las reacciones que implican formación de centros estereogénicos y en los que mediante el uso de ligandos asimétricos es posible controlar la estereoquímica.

Se pretende que al terminar el Curso el alumno esté capacitado para reconocer cuál podría ser la más adecuada metodología para abordar la síntesis de una molécula quiral; prever las dificultades y limitaciones de la metodología elegida y plantear adecuadas estrategias para minimizar los problemas que pudieran plantearse

:

### *Bibliografía recomendada:*

Collman, J. P.; Hegedus, L. S. "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", University Science Books, 1980; Nicolaou, K. C.; Sorensen, E. J. "Classics in Total Synthesis", VCH, 1996; Crabtree, R. H. "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals", Wiley, 2001; Cornils, B.; Herrmann, W. A. "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", VCH, 1996; Elschenbroich, C.; Salzer, A. "Organometallic: A Concise Introduction", VCH, 1992; Yamamoto, A. "Organotransition Metal Chemistry", Wiley, 1986. Koskinen, *Asymmetric Synthesis of Natural Products*, Wiley, Chichester, 1993; E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*. John Wiley, 1994; R. S. Atkinson, *Stereoselective Synthesis*, John Wiley, 1995

### *Metodología.*

La metodología a seguir serán clases teóricas que serán apoyadas por problemas entresacados de la bibliografía mas reciente combinando los aspectos teóricos con los ejercicios prácticos. Dada la elevada producción de nuevos métodos sintéticos en este campo, se harán estudios comparativos de los resultados. Las clases se apoyarán en la tecnología audiovisual necesaria para facilitar a los alumnos la comprensión de las reacciones en todas sus vertientes. Asimismo se pretende la participación de los alumnos mediante la exposición de algún artículo científico relevante y relacionado con las cuestiones que se aborden.

### *Criterios de evaluación.*

Al tratarse de grupos reducidos de alumnos, se optará por discusiones dirigidas que permiten al profesor hacerse una idea del grado de comprensión del alumno. Calidad y rigurosidad de la exposiciones orales de trabajos relacionados con los contenidos del curso. En la etapa final del curso el alumno resolverá problemas escogidos de la bibliografía utilizando los conocimientos adquiridos y observando su capacidad para: reconocer las dificultades que plantea la síntesis propuesta; identificar la metodología más adecuada de entre las posibles justificando su elección y analizar la elección realizada contrastándola con la escogida por los autores de las publicaciones.