

Asignatura: **ORGANOMETÁLICOS EN SÍNTESIS ORGÁNICA**

**Carga lectiva: 3 créditos**

**Profesores: Alberto Avenozza Aznar**

**José M. González Díaz**

**Alfredo Ballesteros Jimeno**

### ***CONTENIDO DEL CURSO***

#### **Parte 1.**

**1.- GENERALIDADES SOBRE LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN.** Química Organometálica; introducción y desarrollo histórico. Complejos de metales de transición. Regla de los 18 electrones. Recuento de electrones. Estado de oxidación. Número de coordinación y geometría.

**2.- COMPLEJOS CON LIGANDOS  $\sigma$ .** La estabilidad de los alquilos y arilos de metales de transición. Preparación de alquilos metálicos. Propiedades de alquilos metálicos. Otros ligandos con enlaces  $\sigma$ . Hidruros metálicos complejos. Energías de enlaces en ligandos con enlaces  $\sigma$ .

**3.- CARBONILOS COMPLEJOS Y ANÁLOGOS. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN DE LIGANDOS.** Complejos metálicos de CO, RNC, CS, and NO. Fosfinas como ligandos. Reacciones de sustitución de ligandos; mecanismo disociativo, mecanismo asociativo, efectos redox, transposiciones. Sustitución fotoquímica. Otras reacciones fotoquímicas de los compuestos organometálicos. Efectos estéricos y de los disolventes en la sustitución.

**4.- COMPLEJOS CON LIGANDOS  $\pi$ .** Complejos con alquenos y alquinos. Alil complejos. Complejos con dienos. Compuestos con ligandos ciclopentadienilo. Arenos y otros ligandos alicíclicos. Metalaciclos, sustitución isoelectrónica e isolobal. Estabilidad de polieno y polienil complejos.

**5.- REACCIONES DE ADICIÓN OXIDANTE Y ELIMINACIÓN REDUCTORA.** Generalidades. Adiciones de tres centros. Reacciones  $S_N2$ . Mecanismo radicalario. Mecanismo iónico. Eliminación reductora. Acoplamiento oxidante y ruptura reductora.

**6.- REACCIONES DE INSERCIÓN Y DE ELIMINACIÓN.** Generalidades. Reacciones que implican CO. Inserciones de alquenos. Otras inserciones. Eliminaciones  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ .

**7.- ADICIONES NUCLEÓFILAS Y ELECTRÓFILAS.** Tipos de reacción. Adición nucleófila a CO. Adición nucleófila a polienos y ligandos polienilo. Abstracción nucleófila. Adición electrófila al metal. Procesos con transferencia electrónica de un electrón (SET). Reacciones de radicales libres con complejos metálicos.

## Parte 2.

### 8.- COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS y SÍNTESIS ORGÁNICA I

Aspectos básicos. Ejemplos clásicos de aplicación en síntesis total. Reacciones de síntesis orgánica basada en el enlace M-H. Aplicaciones en síntesis del enlace  $\alpha$ -M-C.

### 9.- COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS y SÍNTESIS ORGÁNICA II

Aspectos básicos de la reactividad de complejos metal-alqueno, metal-dieno, metal-alquino y metal-areno en síntesis orgánica.

### 10.- COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS y SÍNTESIS ORGÁNICA III

Reacción de hidroformilación. Aplicaciones en síntesis orgánica de reacciones de activación C-H. Ciclaciones de alto orden promovidas por metales de transición.

### 11.- COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS y SÍNTESIS ORGÁNICA IV

Complejos carbeno de tipo Fischer. Reacción de metátesis.

### 12.- ORGANOMETÁLICOS DE LOS GRUPOS PRINCIPALES EN SÍNTESIS.

Hidrocarburos metalados, saturados, alquenos y alquinos. Organometálicos de compuestos aromáticos y heteroaromáticos. Reactivos organometálicos estabilizados con heteroátomos en  $\alpha$ .

## **OBJETIVOS**

Objetivos globales:

- Conocer el fundamento de la Química Organometálica, especialmente de los metales de transición. En los primeros temas se estudiarán los tipos de complejos, la reactividad y los mecanismos de las reacciones. Esta parte es imprescindible para los alumnos que no hayan cursado Química Organometálica en la licenciatura.
- Poner en contacto al alumno con los diferentes métodos de síntesis orgánica que utilizan reactivos organometálicos. Este objetivo es muy adecuado para todos los alumnos, tanto los de un cariz inorgánico, que han cursado ya Química Organometálica, pero no conocen las aplicaciones sintéticas más modernas, como a los alumnos más orgánicos que les permite completar sus estudios de metodologías sintéticas.

Objetivos específicos:

- Familiarizar al alumno con las reacciones más modernas de la metodología organometálica en la síntesis.
- Enfrentar al alumno con síntesis totales de moléculas orgánicas que utilizan organometálicos como pasos clave.
- Conseguir que el alumno identifique los tipos de reacciones y complejos organometálicos usados en cualquier proceso sintético.
- Un conocimiento de la bibliografía organometálica más moderna y de la forma de acceder a ella.

## ***METODOLOGÍA DOCENTE***

El programa se desarrollará de forma presencial a través de clases teóricas y clases prácticas de aula.

### Clases teóricas en el aula

Para conseguir un aprendizaje significativo, la principal herramienta a utilizar en este curso es la **clase magistral participativa**. Los alumnos participan en cada clase mediante preguntas dirigidas. Con el pequeño número de participantes, es muy sencillo implicar a los alumnos y hacerles participar activamente en la clase magistral. Para este tipo de clase se utilizarán conjuntamente la pizarra con los medios audiovisuales, combinando las transparencias con el cañón de video. El profesor entregará siempre al alumno en fotocopias todo lo que se exponga mediante estos medios audiovisuales. A la parte teórica se dedicarán 20 horas.

### Clases prácticas en el aula

Se realizarán una serie de seminarios en los que se discutan publicaciones con síntesis y metodologías sintéticas que complementen las clases teóricas. En estos seminarios los alumnos participarán activamente ya que se habrán repartido las publicaciones previamente y deberán realizar pequeñas presentaciones de parte de los trabajos. El total de los seminarios serán 10 horas.

## ***EVALUACIÓN***

La evaluación se realizará atendiendo a varios aspectos:

- a) Asistencia a clase (40%)
- b) Participación activa en los seminarios bibliográficos (30%)
- c) Confección de un trabajo individual sobre un tema de Química Organometálica aplicada a la Síntesis (30%)

## ***BIBLIOGRAFÍA***

1. **J.H. Bateson, M.B. Mitchell**, (editors) "Organometallic Reagents in Organic Synthesis", Academic Press, London, 1994.
2. **M. Beller, M.B. Bolm**, (editors) "Transition Metals for Organic Synthesis, vol 1, 2", Wiley-VCH, Weinheim, FRG, 2004
3. **J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke**, "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", University Science Books, Mill Valley, CA, USA, 1987.
4. **R.E. Crabtree**, "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 2<sup>nd</sup> edit.", J. Wiley, New York, 1994. 3<sup>rd</sup> edition, J. Wiley, New York, 2001.
5. **S.G. Davies**, "Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Chemistry", Pergamon Press, Oxford, UK, 1982.
6. **Ch. Elschenbroich**, "Organometallics, 3<sup>rd</sup> edit.", Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

7. **P.J. Harrington**, "Transition Metals in Total Synthesis", J. Wiley, New York, 1990.
8. **L.S. Hegedus**, "Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules", University Science Books, Mill Valley, CA, USA, 1994.
9. **P.R. Jenkins**, "Organometallic Reagents in Synthesis", Oxford Sc. Publ., Oxford, UK, 1994.
10. **M. Schlosser** (editor), "Organometallics in Synthesis; A Manual, 2<sup>nd</sup> edit.", J. Wiley, Chichester, UK, 2004
11. **G.O. Spessard, G.L. Miessler**, "Organometallic Chemistry", Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, 1997.
12. **H. Yamamoto, K. Oshi** (editors), "Main Group Metals in Organic Synthesis, vol 1 and 2", Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004.
13. **F. Zaragoza-Dörwald**, "Metal Carbenes in Organic Synthesis", Wiley-VCH, Weinheim, FRG, 1999.

Ejemplos de algunas revisiones para los seminarios:

Barry M. Trost, Mathias U. Frederiksen, and Michael T. Rudd  
Ruthenium-Catalyzed Reactions-A Treasure Trove of Atom-Economic Transformations  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6630-6666

Ana Gradillas and Javier Pérez-Castells  
Macrocyclization by Ring-Closing Metathesis in the Total Synthesis of Natural Products: Reaction Conditions and Limitations  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6086-6101

Timothy J. Donohoe, Allan J. Orr, and Matilda Bingham  
Ring-Closing Metathesis as a Basis for the Construction of Aromatic Compounds  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2664-2670

K. C. Nicolaou, Paul G. Bulger, and David Sarlah  
Metathesis Reactions in Total Synthesis  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490-4527

Yves Chauvin  
Olefin Metathesis: The Early Days (Nobel Lecture)  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740-3747

Richard R. Schrock  
Multiple Metal-Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions (Nobel Lecture)  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759

Robert H. Grubbs

Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture)

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765