

# Organometálicos en Síntesis

## GUÍA DOCENTE

Curso 2010-2011

|   |                             |                               |  |
|---|-----------------------------|-------------------------------|--|
| <b>Titulación:</b>                                    | Máster en Química Avanzada  | Código                        |  |
| <b>Asignatura:</b>                                    | Organometálicos en Síntesis | Código                        |  |
| <b>Materia:</b>                                       |                             |                               |  |
| <b>Módulo:</b>  |                             |                               |  |
| <b>Semestre:</b>                                      | 1º                          |                               |  |
| <b>Créditos ECTS:</b>                                 | 3                           | <b>Horas presenciales:</b> 35 | <b>Horas de trabajo autónomo estimadas:</b> 40 |
| <b>Idiomas en los que se imparte:</b>                 | Español                     |                               |  |
| <b>Idiomas del material de lectura o audiovisual:</b> | Español e Inglés            |                               |  |

### Departamentos responsables de la docencia:

|                                |                      |              |                       |  |
|--------------------------------|----------------------|--------------|-----------------------|--|
| <b>Departamento de Química</b> |                      |              |                       | Código   |
| <b>Dirección:</b>              | C/ Madre de Dios, 51 |              | <b>Código postal:</b> | 26006  |
| <b>Teléfono:</b>               | +34 941 299 650      | <b>Fax :</b> | +34 941 299 621       | <b>Correo electrónico:</b> dpto.quimicas@unirioja.es |

### Profesores

|   |                                 |                            |   |  |
|---|---------------------------------|----------------------------|---|--|
| <b>Profesor responsable de la asignatura:</b> | Alberto Avenoza Aznar           |                            |   |  |
| <b>Teléfono:</b>                              | 941 299 655                     | <b>Correo electrónico:</b> | alberto.avenoza@unirioja.es                     |  |
| <b>Despacho:</b>                              | D-1219                          | <b>Edificio:</b>           | Científico Tecnológico. Universidad de La Rioja |  |
| <b>Horario de tutorías:</b>                   | 16-18                           |                            |   |  |
| <b>Nombre profesor:</b>                       | Pedro José Campos García        |                            |   |  |
| <b>Teléfono:</b>                              | 941 299 650                     | <b>Correo electrónico:</b> | pedro.campos@unirioja.es                        |  |
| <b>Despacho:</b>                              | D-1214                          | <b>Edificio:</b>           | Científico Tecnológico. Universidad de La Rioja |  |
| <b>Horario de tutorías:</b>                   | Lunes, Martes, Miércoles: 11-13 |                            |   |  |

### Descripción de contenidos:

Los compuestos organometálicos, ya sean reactivos, intermedios de reacción o catalizadores, continúan siendo centro de atención en el desarrollo de nuevos, selectivos y prácticos métodos de síntesis orgánica. El curso se articula en dos partes diferenciadas: En la primera, se establecen los conceptos fundamentales relacionados con la química y reactividad de los compuestos organometálicos de transición; distintos tipos de ligando ( $\sigma$  y  $\pi$ ) y los diferentes mecanismos de reacción en los que pueden estar involucrados. La segunda parte se centra en la utilidad sintética de

estos completos organometálicos, atendiendo principalmente a la síntesis de productos de alto valor añadido y a la síntesis total.

#### Requisitos previos:

No tiene requisitos previos, pero se aconseja conocer los fundamentos de la Química Organometálica y la Síntesis Orgánica

### PROGRAMA GENERAL

#### Contexto:

Considerando la importancia y el campo de aplicación que la química organometálica ha alcanzado en los últimos cincuenta años, percibimos como algo normal que, en la actualidad, los compuestos organometálicos se empleen en síntesis orgánica de una manera rutinaria. Sin embargo, debido a la naturaleza de estas sustancias, a mitad de camino entre el ámbito de estudio clásico de la química orgánica y de la química inorgánica, durante los cursos de la licenciatura (grado) suele hacerse una exposición muy limitada de su química. Parece, por tanto, acertado profundizar a lo largo de este curso sobre aspectos no suficientemente analizados y que abarcan el empleo de catalizadores, basados en metales de transición, con mecanismos de actuación que se apartan de lo convencional; mecanismos por los que se producen transformaciones que, bajo un punto de vista convencional, son "imposibles" de lograr como consecuencia de que, prácticamente, todos los grupos funcionales existentes en química orgánica se pueden coordinar con algún elemento de transición y, una vez que se ha formado el complejo, la reactividad del grupo funcional se ve drásticamente alterada, etc.

#### Competencias:

Conocer los fundamentos de la Química Organometálica, es especial de los elementos de transición.  
Conocer los métodos de Síntesis Orgánica que utilizan compuestos organometálicos.  
Conocer las reacciones modernas de síntesis organometálica, y en concreto las síntesis totales de algunos compuestos orgánicos de interés utilizando como pasos clave reacciones con organometálicos.

#### Resultados del aprendizaje:

El alumno conocerá las bases de la Química Organometálica, los tipos más importantes de complejos y ligandos y los modelos de reactividad de los organometálicos.  
El alumno será capaz de diseñar métodos de síntesis de moléculas orgánicas con diferentes estructuras y funcionalidades utilizando compuestos organometálicos como intermedios sintéticos.  
El alumno dominará la bibliografía más moderna de aplicaciones sintéticas de los compuestos organometálicos y conocerá la forma de acceder a ella.

#### Temario:

##### 1ª Parte.

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, 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 SN2. 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  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\psi$ ,  $\delta$ .

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.

## 2ª parte:

### 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  $\alpha$ .

## 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> ed.", J. Wiley, New York, 1994. 3<sup>rd</sup> ed., J. Wiley, New York, 2001. 4<sup>th</sup> Ed., J. Wiley, 2005. 5<sup>th</sup> Ed. 2009.
  5. **S.G. Davies**, "Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Chemistry", Pergamon Press, Oxford, UK, 1982.
  6. **Ch. Elschenbroich**, "Organometallics, 3<sup>rd</sup> ed.", Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
  7. **P.J. Harrington**, "Transition Metals in Total Synthesis", J. Wiley, New York, 1990.
  8. **L.S. Hege**, "Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules", University Science Books, 2<sup>a</sup> ed. Sausalito, California, USA, 1999 and 3<sup>rd</sup> Ed., 2009.
  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.
  14. **F. J. McQuillin** "Transition Metals Organometallics for Organic Synthesis" Cambridge University Press, Cambridge 1991.
  15. **Roderick Bates**. "Organic synthesis using transition metals". Blackwell Science. USA. 2000.
  16. **Didier Astruc**. "Química Organometálica". Editorial Reverté, 2003.
  17. **Hartwig, John F.** Organotransition metal chemistry: from bonding to catalysis. University Science Books. 2009.
- 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.
15. Armin de Meijere; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2739-3282.

## Metodología

Modalidades organizativas:

Métodos de enseñanza:

|   |   |
|---|---|
| <p>El programa se desarrollará de forma presencial a través de clases teóricas y clases prácticas de aula.</p> <p><b>Clases teóricas en el aula</b><br/>Para conseguir un aprendizaje significativo, la principal herramienta a utilizar en este curso es la <b>clase magistral participativa</b>. Los alumnos participan en cada clase mediante preguntas dirigidas. Como se prevé un pequeño número de participantes, será muy sencillo implicar a los alumnos y hacerles participar activamente en la clase magistral.</p> <p><b>Clases prácticas en el aula</b><br/>Se realizarán una serie de seminarios en los que se discutirán 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 orales de parte de los trabajos.</p> | <p>Lección magistral con apoyo, en su caso, del uso de medios audiovisuales en donde se explican los principales fundamentos teóricos de la asignatura. El profesor entregará siempre al alumno en fotocopias todo lo que se exponga mediante estos medios audiovisuales.</p> <p>Seminarios, coloquios y debates dirigidos a reforzar los aspectos teóricos y prácticos mediante la resolución de cuestiones en donde se podrán aplicar los conocimientos adquiridos.</p> |
|---|---|

## Organización

| Actividades presenciales:            | Horas     |
|--------------------------------------|-----------|
| - Clases teóricas                    | 20        |
| - Clases prácticas de aula           | 10        |
| - Pruebas presenciales de evaluación |           |
| - Otras actividades                  | 5         |
| <b>Total horas presenciales</b>      | <b>35</b> |

| Actividades no presenciales (trabajo autónomo):   | Horas estimadas |
|---|-----------------|
| - Estudio autónomo individual o en grupo  | 20              |
| - Resolución individual de ejercicios, cuestiones u otros trabajos, actividades en biblioteca o similar       | 20              |
| - Preparación en grupo de trabajos, presentaciones (orales, debates,...), actividades en biblioteca o similar |                 |
| <b>Total horas estimadas de trabajo autónomo</b>  | <b>40</b>       |
| <b>Total horas</b>  | <b>75</b>       |

## Evaluación

| Sistemas de evaluación: | % sobre total | Recuperable/<br>No Recuperable |
|-------------------------|---------------|--------------------------------|
|                         |               |                                |

|   |                                  |  |
|---|----------------------------------|--|
| <p>La evaluación de los conocimientos alcanzados por los alumnos y de los objetivos docentes conseguidos se realizará de forma continuada, a través del seguimiento de la participación en las diferentes actividades docentes.</p> <p>a) Asistencia a clase</p> <p>b) Participación activa en los seminarios bibliográficos y debates</p> <p>c) Confección de un trabajo individual sobre un tema de Química Organometálica aplicada a la Síntesis</p> | <p>40%</p> <p>30%</p> <p>30%</p> | <p>No Recuperable</p> <p>No Recuperable</p> <p>Recuperable</p> |
|---|----------------------------------|--|

**Criterios críticos para superar la asignatura: Asistencia superior al 80 % del total de las clases presenciales.**