

Año académico	2015-16
Asignatura	11373 - Síntesi y Catálisi Asimétrica
Grupo	Grupo 1, 2S
Guía docente	A
Idioma	Castellano

## Identificación de la asignatura

<b>Asignatura</b>	11373 - Síntesi y Catálisi Asimétrica
<b>Créditos</b>	2 presenciales (50 horas) 4 no presenciales (100 horas) 6 totales (150 horas).
<b>Grupo</b>	Grupo 1, 2S
<b>Período de impartición</b>	Segundo semestre
<b>Idioma de impartición</b>	Castellano

## Profesores

Profesor/a	Horario de atención a los alumnos					
	Hora de inicio	Hora de fin	Día	Fecha inicial	Fecha final	Despacho
José Manuel Saá Rodríguez <a href="mailto:jmsaa@uib.es">jmsaa@uib.es</a>	13:00	14:30	Viernes	25/09/2015	27/05/2016	QO-202
María del Carmen Rotger Pons <a href="mailto:carmen.rotger@uib.es">carmen.rotger@uib.es</a>	16:00	17:00	Jueves	14/09/2015	27/05/2016	206

## Contextualización

Posiblemente la síntesis asimétrica y catálisis asimétrica es el área de trabajo intelectualmente más apasionante de la Química Orgánica (QO) actual porque requiere combinar todas las disciplinas relevantes de la QO (reactividad/estructura, cinética, asociación/ensamblaje, estereoquímica y, claro está, síntesis orgánica). Además, para las empresas farmacéuticas, la preparación de compuestos enantioméricamente puros (EPC) es un área atractiva desde un punto de vista económico, como apunta S. Ley en Chem. Med. Chem. 2007, 2, 768, razón por la cual genera puestos de trabajos altamente cualificados (cada año, la revista Chemical and Engineering News, publicada por la American Chemical Society, edita artículos amplios dedicados a esta área de trabajo/negocio). El interés de las empresas químico-farmacéuticas en la síntesis y catálisis asimétrica es fácil de entender: muchísimas propiedades útiles de los compuestos orgánicos están asociadas a su quiralidad, es decir las propiedades terapéuticas de muchos fármacos son propias de cada enantiómero. Esto es así porque los sistemas biológicos (enzimas, proteínas, etc) son capaces de reconocer diferencialmente cada uno de los miembros de un par de enantiómeros y, consecuentemente, cada enantiómero es capaz de inducir diferentes respuestas bioquímicas, hasta el punto de que un enantiómero puede actuar como un fármaco de gran valor terapéutico mientras que el otro puede ser altamente tóxico (el ejemplo más elocuente es el de la talidomida que fue comercializada como mezcla racémica con la terrible consecuencia de que uno de los enantiómeros era teratogénico). La FDA americana y su equivalente en Europa exigen desde entonces pruebas biológicas estrictas de la actividad de cada enantiómero y la legislación actual sólo permite patentar compuestos enantioméricamente puros. Como argumento adicional para explicar el auge de la síntesis y catálisis asimétrica se ha de reconocer la relevancia de las exigencias sociales sobre la química actual, que se pueden resumir en la palabra selectividad, aplicable a todos y cada uno de los estadios de la producción química. Es preciso, como dice B.M. Trost: "hacer economía de átomos" (B.M. Trost en Science, 1991, 254, 1471 "Atom economy: A challenge for Organic Synthesis"; B.M. Trost en Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 259 "Homogeneous Catalysis leads the way". Sin duda, la síntesis asimétrica y, sobre todo, la catálisis

## Guía docente

asimétrica son las metodologías más eficaces para 'hacer economía de átomos'. En suma, el auge científico de la catálisis asimétrica es, a día de hoy, impresionante.

### Requisitos

La Síntesis y Catálisis Asimétrica (SyCA) requiere conocimientos básicos de Química Orgánica, Síntesis Orgánica, así como de Química Organometálica (química de los metales de transición), Química Inorgánica (química de la coordinación) y Cinética Química.

#### Esenciales

Son requisitos esenciales: conocimientos básicos de Química Orgánica y de Síntesis Orgánica

#### Recomendables

Son requisitos recomendables: conocimientos básicos de Química Organometálica (metales de transición), Química Inorgánica (química de la coordinación) y Cinética Química

### Competencias

La asignatura de Síntesis y Catálisis Asimétrica debe proporcionar al alumno la capacidad de comprender y expresar en público, frente a un auditorio especializado, cualquier tipo de proceso relativo a síntesis y catálisis asimétrica, ya sea propio o ajeno (publicado en la bibliografía específica del área). Asimismo, el alumno debe adquirir la capacidad para examinar procesos industriales o analizar críticamente temas de investigación relativos a catálisis asimétrica

#### Específicas

- \* Capacidad de expresar comprensivamente los fundamentos de las diversas maneras de acceder a compuestos enantioméricamente puros, en especial a través de síntesis y catálisis asimétrica..

#### Genéricas

- \* Capacidad para aplicar el conocimiento a la práctica, en particular para resolver problemas relacionados con la información cuali y cuantitativa Capacidad para obtener información de fuentes primarias y secundarias, incluyendo el manejo de recursos informáticos Capacidad para analizar información y sintetizar conceptos Capacidad de comunicación interpersonal y de trabajo en grupo Capacidad para trabajar de forma autónoma y capacidad de planificación y administración del tiempo.

#### Básica

- \* Se pueden consultar las competencias básicas que el estudiante tiene que haber adquirido al finalizar el máster en la siguiente dirección: [http://estudis.uib.cat/es/master/comp\\_basiques/](http://estudis.uib.cat/es/master/comp_basiques/)

### Contenidos

#### Contenidos temáticos



Año académico	2015-16
Asignatura	11373 - Síntesi y Catálisi Asimétrica
Grupo	Grupo 1, 2S
Guía docente	A
Idioma	Castellano

SyCA-1. SyCA-1. Estereoquímica. Introducción a la Síntesis y Catálisis Asimétrica  
Estereoquímica básica. Quiralidad. Proquiralidad.

Inducción asimétrica

Principio Curtin-Hammett

SyCA-2. Acceso a compuestos enantioméricamente puros (CEP)

Modos de acceso a CEP: a) "chiral pool", b) resoluciones, c) desracemizaciones, d) síntesis asimétrica, e) catálisis asimétrica

Resolución de mezclas racémicas: a) cristalización, b) métodos químicos

SyCA-3. Síntesis asimétrica

Principios básicos de la síntesis asimétrica

Síntesis diastereoselectivas. Auxiliares quirales

SyCA-4. Resolución cinética

Resolución vs. desracemización de mezclas racémicas

Resoluciones cinéticas simples (KR)

Resoluciones cinéticas paralelas (PKR)

Desracemizaciones cinéticas dinámicas (DKR)

Desracemizaciones enantioconvergentes (ECP)

Desracemizaciones cíclicas (CycD)

Transformaciones asimétricas cinéticas dinámicas (DYKAT)

SyCA-5. Catálisis asimétrica

Principios básicos de la catálisis asimétrica. Multiplicación de quiralidad

Efectos no lineales (NLE). Amplificación de quiralidad

Catálisis mono y multifuncional

SyCA-6. Organocatálisis enantioselectiva

Organocatálisis: principios básicos

Activación via enaminas quirales:

\* reacciones de condensación aldólica y análogas enantioselectivas, catalizadas por prolina

Activación via sales de iminio insaturadas quirales:

\* reacciones de adición conjugada enantioselectivas

\* reacciones de cicloadición Diels-Alder enantioselectivas

SyCA-7. Reacciones pericíclicas enantioselectivas

Ácidos de Lewis quirales

Aplicación en reacciones de cicloadición enantioselectivas

Aplicación en reacciones de acoplamiento enantioselectivas

SyCA-8. Reducciones enantioselectivas

Hidrogenación enantioselectiva de enlaces C=C

Reducción enantioselectiva de enlaces C=X

Año académico	2015-16
Asignatura	11373 - Síntesi y Catálisi Asimétrica
Grupo	Grupo 1, 2S
Guía docente	A
Idioma	Castellano

SyCA-9. Adiciones enantioselectivas

Adiciones enantioselectivas a enlaces múltiples C=O y C=N

Hidrocianaciones enantioselectivas y análogas

Adiciones enantioselectivas a enlaces múltiples C=O y C=N

Condensaciones aldólicas y nitroaldólicas enantioselectivas y análogas

Adiciones enantioselectivas a enlaces múltiples C=O y C=N

Adición enantioselectiva de compuestos organometálicos C-M a compuestos carbonílicos y compuestos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados

SyCA-10. Oxidación enantioselectiva de enlaces C=C

Epoxidación enantioselectiva de alquenos, alcoholes alílicos, compuestos  $\alpha,\beta$ -insaturados

Dihidroxilación enantioselectiva de enlaces C=C

Aminohidroxilación enantioselectiva de enlaces C=C

## Metodología docente

El objetivo que persigue este curso es que el alumnado adquiera, con la ayuda y asistencia de los profesores implicados, conocimientos y destrezas en un área de conocimiento de gran desarrollo actual como es la síntesis y catálisis asimétrica. Por tanto, creemos que el plan de trabajo no puede basarse exclusivamente en una docencia presencial clásica sino, mas bien, en una enseñanza participativa que persigue el aprendizaje individual del alumno y, por ello, debe constar de docencia presencial ( DP), a la vez que hacer uso de seminarios, conferencias ( SyC) y trabajos de exposición individual ( TEI) de los propios alumnos como elemento fundamental de este aprendizaje. Además del estudio individual ( EI), la tutoría individual ( TI) es considerada un pilar fundamental metodológico.

## Actividades de trabajo presencial

Modalidad	Nombre	Tip. agr.	Descripción	Horas
Clases teóricas	SyCA-DP	Grupo grande (G)	En lo que se refiere a la docencia presencial (DP), el curso pretende proporcionar a los alumnos de postgrado con una visión amplia, que no exhaustiva, de un área de conocimiento vasto, pero todavía en fuerte expansión, en especial en lo que se refiere a la catálisis. Es por ello que se ha decidido poner mas énfasis en catálisis que en síntesis diastereoselectiva. Exposición de temas, por parte del profesor, con ayuda de presentaciones powerpoint. Se proporcionará al alumno tanto el material gráfico (en ppt) como el tema propiamente dicho (en pdf)	50

Al inicio del semestre estará a disposición de los estudiantes el cronograma de la asignatura a través de la plataforma UIBdigital. Este cronograma incluirá al menos las fechas en las que se realizarán las pruebas de evaluación continua y las fechas de entrega de los trabajos. Asimismo, el profesor o la profesora informará a los estudiantes si el plan de trabajo de la asignatura se realizará a través del cronograma o mediante otra vía, incluida la plataforma Campus Extens.

Año académico	2015-16
Asignatura	11373 - Síntesi y Catálisi Asimétrica
Grupo	Grupo 1, 2S
Guía docente	A
Idioma	Castellano

## Actividades de trabajo no presencial

Modalidad	Nombre	Descripción	Horas
Estudio y trabajo autónomo individual	SyCA-TEI	El alumno necesitará al menos una de dedicación individual de 60 horas de estudio para la asimilación de la información presencial, así como de otras 60 horas para la elaboración de trabajos, la asistencia a alguna conferencia ocasional de interés y, según la terminología al uso, de casos de estudio. En particular, prevemos la implicación participativa de los alumnos en trabajos expositivos individuales (TEI), por un total de 35 horas, lo que incluye las tutorías individuales (TI) con el profesor.	40
Estudio y trabajo autónomo individual o en grupo	SyCA-SyC	Se proporcionará al menos un seminario por tema tratado para realizar por un grupo de alumnos. Implicará un trabajo de búsqueda bibliográfica y de comprensión de la información bibliográfica. El/los grupo/s de alumnos entregarán respuestas escritas en el plazo señalado. Una vez revisados por el profesor, se entregarán al grupo de nuevo para su corrección final y entrega definitiva. Requerirán una dedicación de 60 horas para la preparación de dichos seminarios.	60

## Riesgos específicos y medidas de protección

Las actividades de aprendizaje de esta asignatura no conllevan riesgos específicos para la seguridad y salud de los alumnos y, por tanto, no es necesario adoptar medidas de protección especiales.

## Evaluación del aprendizaje del estudiante

Al igual que el aprendizaje, la evaluación es continua. Tanto los Seminarios como los Trabajos Individuales (SyCA\_TEI), se realizan a lo largo del curso y permiten realizar un seguimiento y una interacción positiva con el alumno desde las primeras del curso. En estas circunstancias el alumno deberá recurrir a las tutorías individuales para resolver sus dudas y progresar en el aprendizaje, paso a paso.

Al final del curso se realizará una evaluación (un "examen") no recuperable, con un peso específico claramente inferior a las evaluaciones de actividades no presenciales.

### SyCA-DP

Modalidad	Clases teóricas
Técnica	Pruebas de respuesta breve ( <b>recuperable</b> )
Descripción	En lo que se refiere a la docencia presencial (DP), el curso pretende proporcionar a los alumnos de postgrado con una visión amplia, que no exhaustiva, de un área de conocimiento vasto, pero todavía en fuerte expansión, en especial en lo que se refiere a la catálisis. Es por ello que se ha decidido poner más énfasis en catálisis que en síntesis diastereoselectiva. Exposición de temas, por parte del profesor, con ayuda de

## Guía docente

presentaciones powerpoint. Se proporcionará al alumno tanto el material gráfico (en ppt) como el tema propiamente dicho (en pdf)

**Criterios de evaluación** Se puede calificar esta evaluación como un "examen" clásico en que se evaluarán las respuestas a una serie de preguntas concretas cortas.

Porcentaje de la calificación final: 30%

### SyCA-TEI

Modalidad	Estudio y trabajo autónomo individual
Técnica	Trabajos y proyectos ( <b>no recuperable</b> )
Descripción	El alumno necesitará al menos una de dedicación individual de 60 horas de estudio para la asimilación de la información presencial, así como de otras 60 horas para la elaboración de trabajos, la asistencia a alguna conferencia ocasional de interés y, según la terminología al uso, de casos de estudio. En particular, prevemos la implicación participativa de los alumnos en trabajos expositivos individuales (TEI), por un total de 35 horas, lo que incluye las tutorías individuales (TI) con el profesor.
Criterios de evaluación	Se trata de exposiciones orales e interactivas acerca de los "trabajos para casa" en que se evalúa el contenido de la exposición, la calidad de la exposición y el convencimiento expositivo del alumno.

Porcentaje de la calificación final: 20%

### SyCA-SyC

Modalidad	Estudio y trabajo autónomo individual o en grupo
Técnica	Trabajos y proyectos ( <b>no recuperable</b> )
Descripción	Se proporcionará al menos un seminario por tema tratado para realizar por un grupo de alumnos. Implicará un trabajo de búsqueda bibliográfica y de comprensión de la información bibliográfica. El/los grupo/s de alumnos entregarán respuestas escritas en el plazo señalado. Una vez revisados por el profesor, se entregarán al grupo de nuevo para su corrección final y entrega definitiva. Requerirán una dedicación de 60 horas para la preparación de dichos seminarios.
Criterios de evaluación	Se proporcionan un número (aproximadamente 10) seminarios al alumno que implicarán un trabajo de búsqueda bibliográfica y de comprensión de la información bibliográfica. Los alumnos entregarán respuestas escritas en el plazo señalado (en general, una semana). Una vez revisados por el profesor, se entregarán al alumno de nuevo para su corrección final y entrega definitiva

Porcentaje de la calificación final: 50%

## Recursos, bibliografía y documentación complementaria

Se proporciona al alumno/a aquellas monografías y enciclopedias de carácter básico y complementario existentes en la biblioteca de la UIB. Asimismo, se proporciona al alumno/a el material docente empleado en la docencia presencial (power points)

### Bibliografía básica

Patrick J. Walsh, Marisa C. Kozlowski  
Fundamentals of Asymmetric Catalysis  
U. Science Books, Sausalito, CA., USA  
Catalytic asymmetric synthesis /ed. by Iwao Ojima.  
2a ed.  
New York :Wiley-VCH,c2000.



Año académico	2015-16
Asignatura	11373 - Síntesi y Catálisi Asimétrica
Grupo	Grupo 1, 2S
Guía docente	A
Idioma	Castellano

Noyori, Ryoji.

Asymmetric catalysis in organic synthesis /Ryoji Noyori.

New York :Wiley,c1994.

Eliel, Ernest L.

Stereochemistry of organic compounds /Ernest L. Eliel, Samuel H. Wilen.

New York :John Wiley,1994.

Comprehensive asymmetric catalysis /(eds.) Eric N. Jacobsen, Andreas Pfaltz, Hisashi Yamamoto.

Berlin :Springer, 1999.

Comprehensive asymmetric catalysis.Supplement /Eric N. Jacobsen, Andreas Pfaltz, Hisashi Yamamoto, eds. ; with contributions by numerous experts.

Berlin :Springer,c2004-

### **Bibliografía complementaria**

---

Nógrádi, M.

Stereoselective synthesis /Mihály Nógrádi.

Weinheim, Federal Republic of Germany :VCH;New York, NY :Distribution, USA and Canada, VCH Publishers,c1987.

Atkinson, Robert S.

Stereoselective synthesis /Robert S. Atkinson.

Chichester [etc.] :John Wiley & Sons,cop.1995.

### **Otros recursos**

---

Bibliografía científica (material electrónico accesible a través de la biblioteca de la UIB)

Material docente empleado para la docencia presencial (archivospower point)

