

60459 - Catálisis asimétrica

Información del Plan Docente

Año académico: 2022/23

Asignatura: 60459 - Catálisis asimétrica

Centro académico: 100 - Facultad de Ciencias

Titulación: 543 - Máster Universitario en Química Molecular y Catálisis Homogénea

Créditos: 2.0

Curso: 1

Periodo de impartición: Segundo semestre

Clase de asignatura: Optativa

Materia:

1. Información Básica

1.1. Objetivos de la asignatura

El campo de estudio de la asignatura es la aplicación de compuestos quirales como catalizadores en síntesis asimétrica. Se aborda el diseño de ligandos y de compuestos quirales de metales de transición, para su aplicación en catálisis asimétrica. Se profundiza en el estudio del mecanismo de reacción de los principales sistemas catalíticos enantioselectivos, y se estudian sus aplicaciones prácticas.

El objetivo global de la asignatura es estudiar los principios generales de la catálisis asimétrica, y los principales sistemas catalíticos basados en compuestos quirales de metales de transición, enfatizando en el estudio de los mecanismos de reacción.

Estos planteamientos y objetivos están alineados con algunos de los Objetivos de Desarrollo Sostenible, ODS, de la Agenda 2030 (<https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/>) y determinadas metas concretas, de tal manera que la adquisición de los resultados de aprendizaje de la asignatura proporciona capacitación y competencia al estudiante para contribuir en cierta medida a su logro. Objetivo 2: Hambre cero, Objetivo 7: Energía asequible y no contaminante, Objetivo 9: Industria, innovación e infraestructuras, Objetivo 12: Producción y consumo responsables, y Objetivo 13: Acción por el clima.

1.2. Contexto y sentido de la asignatura en la titulación

La Catálisis Asimétrica es un área fundamental dentro de la Catálisis y está estrechamente relacionada con otras áreas de la Química como la Química Inorgánica y Organometálica, y la Química Orgánica. La asignatura *Catálisis Asimétrica* es una asignatura optativa de 2 ECTS que se imparte en el segundo cuatrimestre. La asignatura se encuadra dentro del módulo optativo *Horizontes en Química Molecular*. Los resultados de aprendizaje de esta materia se complementan con los de las tres asignaturas incluidas dentro del módulo obligatorio del máster: *Catálisis*, *Estrategias en Síntesis Orgánica Avanzada*, y *Diseño molecular en Química Inorgánica y Organometálica*. Por otra parte, la Catálisis Asimétrica está estrechamente relacionada con las otras materias del módulo optativo: *Química Supramolecular*, *Química de Materiales Avanzados*, *Química en la Frontera con la Biología*, y *Química Sostenible y Catálisis*.

1.3. Recomendaciones para cursar la asignatura

Se requiere el dominio de conceptos básicos de Química Inorgánica, Orgánica, Organometálica y de Catálisis. La asistencia a clase y el estudio continuado son fundamentales para que el alumno alcance de manera satisfactoria el aprendizaje propuesto.

2. Competencias y resultados de aprendizaje

2.1. Competencias

Identificar conceptos relacionados con la actividad catalítica de compuestos quirales y su aplicación en la síntesis de compuestos ópticamente activos.

Generalizar los conocimientos adquiridos y aplicarlos para interpretar potenciales aplicaciones de catalizadores en función de la naturaleza de los mismos.

Interpretar y valorar los parámetros más relevantes que caracterizan a las reacciones catalíticas enantioselectivas.

Diseñar, planificar y evaluar reacciones orgánicas catalizadas por compuestos quirales de metales de transición.

2.2. Resultados de aprendizaje

Conocer los principios generales de estereoquímica y estereodiferenciación en catálisis.

Conocer los procesos catalíticos enantioselectivos más importantes desde el punto de vista industrial y tecnológico.

Analizar los parámetros más relevantes que caracterizan la eficiencia de un catalizador en reacciones asimétricas.

Evaluar el potencial en catálisis asimétrica de catalizadores homogéneos en función de la naturaleza de los mismos.

Comprender e interpretar nuevo conocimiento en catálisis asimétrica.

2.3. Importancia de los resultados de aprendizaje

Los resultados de aprendizaje de la asignatura son de gran relevancia debido a la trascendencia del campo de estudio de esta materia. La síntesis asimétrica es una disciplina que desempeña un papel central en la química actual, ya que industrias tan importantes como las agroquímicas, las de aromas y fragancias, las de polímeros y sobretodo las farmacéuticas, producen y demandan compuestos enantiopuros. Entre las diferentes metodologías accesibles para la preparación de compuestos enantiopuros, la catálisis asimétrica es una metodología competitiva, y de entre los diferentes tipos de catalizadores, las mejores expectativas se centran en el empleo de compuestos complejos de metales de transición.

3. Evaluación

3.1. Tipo de pruebas y su valor sobre la nota final y criterios de evaluación para cada prueba

La evaluación continua de esta asignatura está basada en las siguientes actividades con la ponderación que se indica:

1.- Participación en clase, resolución de ejercicios y cuestiones propuestas por el profesor, y prueba sobre el contenido de las cuestiones resueltas (40 %).

2.- Presentación oral de los contenidos de artículos científicos seleccionados y participación en la discusión en grupo (60 %).

Los alumnos que no opten por la evaluación continua o que no superen la asignatura por dicho procedimiento podrán realizar una prueba global de evaluación, que supondrá el 100% de la calificación final, tanto en la primera como en la segunda convocatoria. La prueba global consistirá en una prueba escrita basada en cuestiones teórico-prácticas sobre los contenidos abordados en la materia. Los alumnos que quieran mejorar su calificación de evaluación continua también podrán realizar la prueba global en la primera convocatoria, manteniendo la mejor de las calificaciones obtenidas.

El número de convocatorias oficiales de examen a las que la matrícula da derecho (2 por matrícula) así como el consumo de dichas convocatorias se ajustará a la *Normativa de Permanencia en Estudios de Máster y Reglamento de Normas de Evaluación del Aprendizaje* (<https://ciencias.unizar.es/normativas-asuntos-academicos>). A este último reglamento, también se ajustarán los criterios generales de diseño de las pruebas y sistema de calificación, y de acuerdo a la misma se hará público el horario, lugar y fecha en que se celebrará la revisión al publicar las calificaciones.

4. Metodología, actividades de aprendizaje, programa y recursos

4.1. Presentación metodológica general

El proceso de aprendizaje diseñado para la asignatura está basado esencialmente en clases expositivas de carácter participativo que se complementarán con clases de seminarios y tutorías. Con objeto de fomentar el espíritu crítico y las habilidades de comunicación se ha planteado la presentación oral de resultados relevantes de la literatura científica y su discusión en grupo.

4.2. Actividades de aprendizaje

Clases expositivo-participativas (1.5 ECTS).

Resolución de problemas y seminarios (0.5 ECTS).

Trabajos dirigidos presentados en aula.

Tutorías en grupo reducido o personalizadas.

Las actividades docentes y de evaluación se llevarán a cabo de modo presencial salvo que, debido a la situación sanitaria, las disposiciones emitidas por las autoridades competentes y por la Universidad de Zaragoza obliguen a realizarlas de forma telemática o semi-telemática con aforos reducidos rotatorios.

4.3. Programa

Introducción a la catálisis asimétrica

Tema 1. Introducción a la catálisis asimétrica (2 h)

Importancia de la síntesis y catálisis enantioselectivas. Rutas sintéticas de compuestos ópticamente activos. Catálisis asimétrica mediada por complejos de metales de transición. Terminología estereoquímica básica.

Reacciones catalíticas asimétricas

Tema 2. Hidrogenación asimétrica catalizada por compuestos metálicos en fase homogénea (4.5 h)

Hidrogenación con catalizadores de rodio. Preparación de fosfinas ópticamente activas. Primeras hidrogenaciones asimétricas. Síntesis industrial de L-DOPA. Precursores catalíticos. Detección de intermedios. Ruta insaturada. Ruta dihidruro. Cálculos teóricos. Mecanismo de la hidrogenación asimétrica de olefinas por complejos rodio-difosfano: mecanismo integrado. Hidrogenación de olefinas catalizada por complejos Rh-fosfano monodentado. Efectos no lineales. Hidrogenación de olefinas "poco" funcionalizadas.

Tema 3. Transferencia de hidrógeno asimétrica catalizada por compuestos metálicos en fase homogénea (3.5 h)

Reacciones de transferencia de hidrógeno. Reducción de Meerwein-Schmidt-Ponforf-Verley: mecanismo. Versiones asimétricas. Transferencia de hidrógeno catalizada por complejos de metales de transición. Mecanismo hidruro. Mecanismo bifuncional de Noyori. Complejos amino-carboxilato como catalizadores de transferencia asimétrica de hidrógeno: un caso práctico.

Tema 4. Diels-Alder asimétrica catalizada por compuestos metálicos (2.5 h)

Reacciones de Diels-Alder. Actividad, selectividad, enantioselectividad. Dienos, dienófilos y catalizadores. Mecanismos de reacción. Estudio de los principales sistemas catalíticos. Sistemas catalíticos con filodienos monodentados: origen de la enantioselectividad.

Tema 5. Friedel-Crafts asimétrica catalizada por compuestos metálicos (2.5 h)

Reacciones de Friedel-Crafts. Reacciones de alquilación. Reacciones de hidroxialquilación. Reacciones Aza-Friedel-Crafts. Reacciones de *trans-b*-nitroestirenos e indoles: origen de la enantioselectividad.

Tema 6. Alquilación alílica asimétrica catalizada por compuestos metálicos (2.5 h)

Reacciones de alquilación alílica. Mecanismos de reacción. Catalizadores. Selectividad. Enantiodiscriminación: Formación del complejo metal-olefina proquiral, ionización del grupo saliente enantiotópico, formación del complejo alílico, intercambio de enantiocara en el complejo alílico, ataque enantioselectivo al carbono terminal del alilo, nucleófilos proquirales. Transformación asimétrica cinética dinámica. Nuevos sistemas catalíticos de alquilación alílica.

Tema 7. Oxidación asimétrica catalizada por compuestos metálicos (2.5 h)

Reacciones de oxidación, reacciones de oxidación de olefinas, importancia industrial. Epoxidación asimétrica de olefinas. Epoxidación de alcoholes alílicos. Epoxidación de olefinas simples. Dihidroxilación asimétrica de olefinas. Nuevos sistemas catalíticos de oxidación basados en H₂O₂ y con O₂.

4.4. Planificación de las actividades de aprendizaje y calendario de fechas clave

Los horarios de la asignatura y fechas de exámenes se publican en la página web de la Facultad de Ciencias: <https://ciencias.unizar.es>. La presentación de trabajos se realizará de acuerdo al calendario que se anunciará oportunamente con la suficiente antelación.

En reprografía y/o a través del Anillo Digital Docente se proporcionará al alumno diverso material docente preparado por los profesores de la asignatura (<https://moodle2.unizar.es/add>).

Las actividades programadas se realizarán durante el segundo semestre en sesiones de dos horas semanales. Toda la información sobre horarios, calendario y exámenes se publica en la web de la Facultad de Ciencias: <https://ciencias.unizar.es/calendario-y-horarios>, y en la web del Máster: <http://masterqmch.unizar.es>.

La presentación de trabajos se realizará de acuerdo al calendario que se anunciará oportunamente con suficiente antelación.