



| Guía Docente          |   |                    |   |          |
|-----------------------|---|--------------------|---|----------|
| Datos Identificativos |   |                    |   | 2019/20  |
| Asignatura (*)        | Síntese estereoselectiva  | Código             | 610509113   |          |
| Titulación            | Mestrado Universitario en Investigación Química e Química Industrial (Plan 2017)  |                    |   |          |
| Descritores           |   |                    |   |          |
| Ciclo                 | Período   | Curso              | Tipo  | Créditos |
| Mestrado Oficial      | Anual   | Primeiro           | Optativa  | 3        |
| Idioma                | Castelán  |                    |   |          |
| Modalidade docente    | Presencial  |                    |   |          |
| Prerrequisitos        |   |                    |   |          |
| Departamento          | Química   |                    |   |          |
| Coordinación          | Perez Sestelo, Jose   | Correo electrónico | jose.perez.sestelo@udc.es                           |          |
| Profesorado           | Perez Sestelo, Jose<br>Sarandeses Da Costa, Luis Alberto  | Correo electrónico | jose.perez.sestelo@udc.es<br>luis.sarandeses@udc.es |          |
| Web                   | www.usc.es/gl/centros/quimica/curso/master.html   |                    |   |          |
| Descrición xeral      | Esta materia aborda o estudo da creación de (novos) estereocentros a partir de substratos que conteñen estereocentros ou unidades proestereogénicas (enlaces múltiples C=C ou C=X). Por iso, incorpora conceptos fundamentais para a formación en síntese, tales como a análise da Estereoquímica en reaccións químicas, a análise conformacional dos compostos orgánicos e os modelos de reactividade, incluíndo a diastereoselectividade inducida polo substrato, polo auxiliar quiral ou por un aditivo (catalizador, ligando) quiral non racémico |                    |   |          |

| Competencias / Resultados do título |  |
|-------------------------------------|--|
| Código                              | Competencias / Resultados do título  |
| A1                                  | CE1 - Definir conceptos, principios, teorías e feitos das diferentes áreas especializadas da Química   |
| A2                                  | CE2 - Propoñer alternativas para resolver os problemas químicos complexos das diversas especialidades químicas   |
| A3                                  | CE4 - Innovar en métodos de síntese e análise química relacionados coas diferentes áreas da Química.   |
| A8                                  | CE8 - Analizar e utilizar os datos obtidos de forma independente en experimentos de laboratorio complexos relacionándoos coas técnicas químicas, físicas ou biolóxicas axeitadas, incluíndo o uso de fontes bibliográficas primarias               |
| B1                                  | CB6 ? Posuír e comprender coñecementos que acheguen unha base ou oportunidade de ser orixinais no desenvolvemento e/ou aplicación de ideas, a miúdo nun contexto de investigación  |
| B2                                  | CB7 - Que os estudantes saiban aplicar os coñecementos adquiridos e a súa capacidade de resolución de problemas en contornos novos ou pouco coñecidos dentro de contextos máis amplos (ou multidisciplinares) relacionados coa súa área de estudo. |
| B4                                  | CB9 - Que os estudantes saiban comunicar as súas conclusións e os coñecementos e razóns últimas que as sustentan a públicos especializados e non especializados dun modo claro e sen ambigüedades.   |
| B5                                  | CB10 - Que os estudantes posúan as habilidades de aprendizaxe que lles permitan continuar estudando dun modo que haberá de ser en gran medida autodirixido ou autónomo.  |
| B7                                  | CG2 - Identificar información da literatura utilizando as canles axeitadas e integrar esta información para crear e contextualizar un tema de investigación.   |
| B10                                 | CG5 - Usar a terminoloxía científica en inglés para discutir os resultados experimentais no contexto da profesión química  |

| Resultados da aprendizaxe  |  |     |                                     |
|--|--|-----|-------------------------------------|
| Resultados de aprendizaxe  |  |     | Competencias / Resultados do título |
|  |  | AM1 | BM1<br>BM10                         |
| Utilizar a terminoloxía da reactividade química, e a descrición apropiada das reaccións estereoselectivas.                                       |  | AM1 | BM10                                |
|  |  | AM8 | BM2                                 |
| Capacidade para manexar e comunicar, tanto por escrito, coma de forma oral, os conceptos básicos de estereoquímica dinámica en Química Orgánica. |  |     | BM4                                 |



|   |            |            |  |
|---|------------|------------|--|
|   | AM3        | BM5<br>BM7 |  |
| Familiarizarse coa representación tridimensional das moléculas, valorando axeitadamente as conformacións accesibles a estas.                                    | AM1<br>AM8 | BM1<br>BM7 |  |
|   | AM3<br>AM8 | BM1        |  |
| Capacidade para visualizar estruturas moleculares mediante o manexo de modelos xerados por cálculos mecanocuánticos.  | AM8        | BM4        |  |
|   | AM2<br>AM8 | BM10       |  |
| Entender a relación entre a estrutura tridimensional dos compostos orgánicos e o seu reactividade.  |            | BM1<br>BM5 |  |
| Entender os efectos estereoelectrónicos que operan na reactividade química.   | AM8        | BM1        |  |
| Valorar a importancia da análise de estruturas de transición das reaccións químicas, e visualizar as mesmas obtidas por cálculos mecanocuánticos.               | AM8        |            |  |
| Entender como a quiralidade de compostos naturais enantiopuros pode transmitirse a outros produtos quirales non racémicos a través de transformacións químicas. | AM8        | BM2        |  |
| Comprender a cuantificar as proporcións relativas de diastereoisómeros e enantiómeros empregando métodos químicos e físicos.                                    | AM3        | BM1<br>BM7 |  |
| Predicir o resultado dunha reacción química na que se xeran novos estereocentros.   | AM8        | BM1        |  |
| Adquirir e utilizar información bibliográfica referida aos procesos sintéticos nos que se xeran estereocentros.   | AM8        | BM5        |  |
| Comprender as propiedades estruturais e a reactividade dos centros proestereogénicos en os procesos nos que se xeran elementos estereogénicos.                  | AM8        | BM1<br>BM7 |  |
| Explicar de modo racional o resultado dunha reacción química no referente á Estereoquímica do proceso.  |            | BM1<br>BM7 |  |
| Coñecer os principais tipos de reaccións de creación de centros estereogénicos, entendendo os seus mecanismos.  | AM3<br>AM8 |            |  |

| Contidos  |  |
|---|--|
| Temas   | Subtemas   |
| Tema 1. Estereoquímica nas reaccións químicas. Control conformacional da estereoselectividade | Quiralidade. Unidades estereogénicas. Estereoselectividade, diastereoselectividade e enantioselectividade. A "piscina quiral": auxiliares quirales e ligandos quirales. Resolución cinética. Control conformacional da diastereoselectividade. Efectos estereoelectrónicos. O principio de Curtin-Hammett.   |
| Tema 2. Adicións a centros trigonais C=C  | Adicións a enlaces C=C. Epoxidacións diastereoselectivas de olefinas acíclicas e cíclicas. Epoxidacións enantioselectivas (Sharpless, Jacobsen, Shi). Aplicacións sintéticas de epoxialcoholes. Dihidroxilacións diastereoselectivas de olefinas acíclicas e cíclicas. Dihidroxilación enantioselectiva de Sharpless (SAD). Aminohidroxilación enantioselectiva de Sharpless (SAA). Hidroxenación diastereoselectiva de olefinas. Hidroxenación Enantioselectiva |
| Tema 3. Adicións a centros trigonais C=X.   | Adición a enlaces C=X. Esterecontrol en las adiciones nucleófilas a grupos carbonilo en compuestos cíclicos y acíclicos. Modelos de inducción asimétrica 1,2 y 1,3. Adicións enantioselectivas a cetonas. Adicións nucleófilas a iminas y sulfonamidas.  |
| Tema 4. Adicións conjugadas a sistemas C=C-C=X.   | Adición conjugada a sistemas C=C-C=O. Adicións conjugadas diastereoselectivas. Adicións conjugadas asimétricas catalíticas. Reducións de sistemas conjugados. Epoxidación asimétrica de enonas.  |



|   |   |
|---|---|
| Tema 5. Adicións a sistemas C=C-X         | Adición a enlaces C=C-OM. Preparación rexio e estereoselectiva de enolatos.<br>Reaccións diastereoselectivas de enolatos quirales: alquilación, haloxenación, aminación e hidroxilación.<br>Reaccións diastereoselectivas de azaenolatos quirales.  |
| Tema 6. Reaccións entre centros trigonais | Reaccións entre centros trigonais: xeración de dous ou mais estereocentros.<br>Reacción aldólica: control da diastereoselectividade. O modelo de Zimmerman-Traxler. Reaccións aldólicas organocatalizadas. A reacción de Mukaiyama aldólica de enolatos latentes.<br>Diastereoselección dobre: centros quirales nos compoñentes da reacción aldólica. Adición de organometálicos alílicos a grupos carbonilo. Boranos alílicos. Estannanos e silanos alílicos: catálise por ácidos e bases de Lewis quirales. Adición de organometálicos alílicos a iminas.<br>Diastereoselectividade en as cicloadicións de Diels-Alder. |

| Planificación             |                           |   |                         |              |
|---------------------------|---------------------------|---|-------------------------|--------------|
| Metodoloxías / probas     | Competencias / Resultados | Horas lectivas (presenciais e virtuais) | Horas traballo autónomo | Horas totais |
| Sesión maxistral          | A1 B1 B10                 | 12                                      | 24                      | 36           |
| Seminario                 | A8 B1                     | 5                                       | 20                      | 25           |
| Prácticas a través de TIC | A2 A3 A8 B2 B4 B5 B7      | 2                                       | 4                       | 6            |
| Proba obxectiva           | A1 A8 B1 B2 B10           | 3                                       | 3                       | 6            |
| Atención personalizada    |                           | 2                                       | 0                       | 2            |

\*Os datos que aparecen na táboa de planificación son de carácter orientativo, considerando a heteroxeneidade do alumnado

| Metodoloxías              |  |
|---------------------------|--|
| Metodoloxías              | Descrición   |
| Sesión maxistral          | Lección impartida polo profesor que pode ter formatos diferentes (teoría, problemas e/ou exemplos xerais, directrices xerais da materia...). O profesor pode contar con apoio de medios audiovisuais e informáticos pero, en xeral, os estudantes non necesitan manexalos en clase. Habitualmente estas clases seguirán os contidos do Manual de referencia elaborado polo profesor e proposto na Guía Docente da materia. A asistencia a estas clases é obrigatoria.  |
| Seminario                 | Clase teórico/práctica na que se propoñen e resollen aplicacións da teoría, problemas, exercicios... O alumno participa activamente nestas clases de distintas formas: entrega de exercicios ao profesor (algúns dos propostos en problemas entregables que o profesor entrega aos alumnos coa suficiente antelación); resolución de exercicios na aula, etc. O profesor pode contar con apoio de medios audiovisuais e informáticos pero, en xeral, os estudantes non os manexarán en clase. Inclúense as probas de avaliación se as houber. A asistencia a estas clases é obrigatoria. |
| Prácticas a través de TIC | Clase práctica na que se visualizan estruturas de transición para as reaccións de maior importancia no curso. A asistencia a estas clases é obrigatoria.   |
| Proba obxectiva           | Realizarase un exame escrito co fin de avaliar os coñecementos adquiridos  |

| Atención personalizada |            |
|------------------------|------------|
| Metodoloxías           | Descrición |
|                        |            |



|                           |   |
|---------------------------|---|
| Sesión maxistral          | Titorías programadas polo profesor e coordinadas polo Centro. En xeral, supoñerán para cada alumno 2 horas por cuatrimestre e materia. Propóñense actividades como a supervisión de traballos dirixidos, aclaración de dúbidas sobre teoría ou as prácticas, problemas, exercicios, lecturas ou outras tarefas propostas; así como a presentación, exposición, debate ou comentario de traballos individuais ou realizados en pequenos grupos. En moitos casos o profesor esixirá aos alumnos a entrega de exercicios previa á celebración da titoría. Estas entregas virán recollidas no calendario de actividades que van realizar os alumnos ao longo do curso na Guía Docente. A asistencia a estas clases é obrigatoria. |
| Seminario                 |   |
| Prácticas a través de TIC |   |
| Proba obxectiva           |   |

| Avaliación       |                           |   |               |
|------------------|---------------------------|---|---------------|
| Metodoloxías     | Competencias / Resultados | Descrición  | Cualificación |
| Sesión maxistral | A1 B1 B10                 | Valorarase a asistencia e participación   | 5             |
| Seminario        | A8 B1                     | A avaliación continua (N1) terá un peso do 40% na cualificación da materia e constará de dous compoñentes: clases interactivas de grupo reducido (seminarios) e clases interactivas de grupo moi reducido (titorías). Os seminarios e as titorías incluírán os seguintes elementos resolución de problemas e casos prácticos (15%), realización de traballos e informes escritos (5%), exposición oral [(casos prácticos, problemas), 10%] e cuestións orais durante o curso (10%). | 35            |
| Proba obxectiva  | A1 A8 B1 B2 B10           | Realizarase un exame final (N2) que abranguerá a totalidade dos contidos da materia   | 60            |

| Observacións avaliación   |
|---|
| A cualificación do alumno obterase como resultado de aplicar a fórmula seguinte: $\text{Nota final} = \text{máximo} (0.4 \times \text{N1} + 0.6 \times \text{N2})$ . Sendo N1 a nota numérica correspondente á avaliación continua (escala 0-10) e N2 a nota numérica do exame final (escala 0-10). Os alumnos repetidores terán o mesmo réxime de asistencia ás clases que os que cursan a materia por primeira vez. A cualificación do alumno obterase como resultado de aplicar a fórmula seguinte: $\text{Nota final} = \text{máximo} (0.4 \times \text{N1} + 0.6 \times \text{N2})$ Siendo N1 a nota numérica correspondente á avaliación continua (escala 0-10) e N2 a nota numérica do exame final (escala 0-10). Los alumnos repetidores terán o mesmo réxime de asistencia ás clases que os que cursan a materia por primeira vez. |

| Fontes de información              |  |
|------------------------------------|--|
| <b>Bibliografía básica</b>         | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Corey, E. J.; Kürti, L. (2010). Enantioselective Chemical Synthesis. Methods, Logic and Practice. Direct Book Publishing: LLC</li> <li>- Mulzer, J.; , Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, Y. (1999). Basic Principles of Asymmetric Synthesis, In Comprehensive Asymmetric Catalysis. Springer, Heidelberg</li> <li>- Koskinen, A. M. P (2012). Asymmetric Synthesis of Natural Products. Wiley, New York</li> </ul>                  |
| <b>Bibliografía complementaria</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Procter, G. (1996). Asymmetric Synthesis. Oxford University Press, Oxford</li> <li>- Corey, E. J.; Kürti, L. (2010). Enantioselective Chemical Synthesis. Methods, Logic and Practice. Direct Book Publishing: LLC</li> <li>- Atkinson, R. S. (1995). Stereoselective Synthesis. Chichester, UK: John Wiley &amp; Sons</li> <li>- Ager, D. J.; East, M. B. (1996). Asymmetric Synthetic Methodology. CRC Press, Boca Raton, FL</li> </ul> |

| Recomendacións   |
|--|
| <b>Materias que se recomenda ter cursado previamente</b> |
| /  |
| /  |
| <b>Materias que se recomenda cursar simultaneamente</b>  |
| /  |
| <b>Materias que continúan o temario</b>                  |
|  |
| <b>Observacións</b>                                      |
|  |



Para a avaliación o alumno debe repasar os conceptos teóricos introducidos nos distintos temas. O grao de acerto na resolución dos exercicios propostos proporciona unha medida da preparación do alumno para afrontar o exame final da materia. Aqueles alumnos que encontren dificultades importantes á hora de traballar as actividades propostas deben acudir nas horas de titoría do profesor, co obxectivo de que este poida analizar o problema e axudar a resolver as devanditas dificultades. É moi importante á hora de preparar o exame resolver os exercicios

(\*A Guía docente é o documento onde se visualiza a proposta académica da UDC. Este documento é público e non se pode modificar, salvo casos excepcionais baixo a revisión do órgano competente dacordo coa normativa vixente que establece o proceso de elaboración de guías