

METALES DE TRANSICIÓN EN SÍNTESIS ORGÁNICA

PROYECTO EDITORIAL
BIBLIOTECA DE QUÍMICAS

Director:

Carlos Seoane Prado

Catedrático de Química Orgánica
Universidad Complutense de Madrid



NO fotocopies el libro

Queda prohibida, salvo excepción prevista en la ley, cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública y transformación de esta obra sin contar con autorización de los titulares de la propiedad intelectual. La infracción de los derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (arts. 270 y sigs. Código Penal). El Centro Español de Derechos Reprográficos (www.cedro.org) vela por el respeto de los citados derechos.

METALES DE TRANSICIÓN EN SÍNTESIS ORGÁNICA

David Sánchez García
Jordi Teixidó Closa
José I. Borrell Bilbao
Laia Ros Blanco



Consulte nuestra página web: www.sintesis.com
En ella encontrará el catálogo completo y comentado

© David Sánchez García
Jordi Teixidó Closa
José I. Borrell Bilbao
Laia Ros Blanco

© EDITORIAL SÍNTESIS, S.A.
Vallehermoso, 34 - 28015 Madrid
Teléf.: 91 593 20 98

Depósito Legal: M. 16.726-2013
ISBN: 978-84-995899-3-0

Impreso en España - Printed in Spain

Reservados todos los derechos. Está prohibido, bajo las sanciones penales y el resarcimiento civil previstos en las leyes, reproducir, registrar o transmitir esta publicación, íntegra o parcialmente, por cualquier sistema de recuperación y por cualquier medio, sea mecánico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o por cualquier otro, sin la autorización previa por escrito de Editorial Síntesis, S. A.

ÍNDICE

ABREVIATURAS	11
PRÓLOGO	13
1. INTRODUCCIÓN	15
1.1. Metales de Transición en el contexto de la Química Orgánica	15
1.2. Metales de Transición y Química Organometálica.....	19
2. ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS	21
2.1 Enlace en compuestos organometálicos	21
2.2. Tipos de enlace en compuestos organometálicos	25
2.2.1. Modelos de Dewar, Chatt y Duncanson	25
2.2.2. Carbenos y reacciones de metátesis de olefinas	27
2.3. Reacciones básicas en Química Organometálica	29
2.3.1. Intercambio de ligandos.....	30
2.3.2. Transmetalación	31
2.3.3. Adición oxidante y eliminación reductora	32
2.3.4. Reacción de inserción.....	34
2.3.5. β -Eliminación	35
2.3.6. Ataques nucleófilos sobre ligandos	35
2.3.7. Ataques electrófilos sobre ligandos.....	37
2.4. Ciclos catalíticos.....	38
3. ESCANDIO	39
3.1. Reacción de Sakurai-Hosomi mediada por escandio	40
3.2. Reaccion de Diels-Alder mediada por escandio	41
Resumen y bibliografía.....	42

4. TITANIO	43
4.1. Reacciones de metilación	45
4.2. Reacción de Kulinkovich	50
4.3. Reacción de McMurry	52
4.4. Epoxidación asimétrica de Sharpless	57
4.5. Cicloadiciones catalizadas por complejos de TADDOL-Ti(IV)	60
4.6. Reacciones aldólicas mediadas por complejos de titanio:	
Reacción de Mukaiyama	62
4.7. Reacción de Alder-ene con aldehídos.....	68
4.8. Alilaciones carbonílicas y conjugadas de alilestannanos y alilsilanos. Reacción de Sakurai	70
Resumen y bibliografía.....	74
5. ZIRCONIO.....	77
5.1. Hidrozirconación de olefinas y alquinos	79
5.2. Reacciones de transmetalación con complejos de zirconio	82
5.3. Formación de anillos a partir de zirconociclos.....	86
Resumen y bibliografía.....	89
6. VANADIO.....	91
6.1. Epoxidación catalítica con vanadio	92
6.2. Acoplamiento arílicos oxidantes mediados por vanadio	97
Resumen y bibliografía.....	99
7. CROMO	101
7.1. Activación de núcleos aromáticos con $\text{Cr}(\text{CO})_6$	102
7.2. Desaromatización de complejos η^6 areno- $\text{Cr}(\text{CO})_3$	110
7.3. Carbenos de Fisher de cromo: preparación y reactividad	112
7.4. Ciclaciones con carbenos de Fisher: ciclopropanación, reacción de Dötz y Diels-Alder	114
7.5. Reacción de Nozaki-Hiyama-Kishi	120
7.6. Reacción de Takai-Utimoto.....	128
7.7. Azidación enantioselectiva de epóxidos.....	130
Resumen y bibliografía.....	131
8. MOLIBDENO.....	133
8.1. Oxidaciones con complejos de molibdeno	134
8.2. Carbenos de Fisher de molibdeno	135
8.3. Metátesis de olefinas con complejos de molibdeno: catalizador de Schrock	137
8.4. Metátesis de alquinos	143
8.5. Sustituciones alílicas con complejos de molibdeno.....	148
Resumen y bibliografía.....	149

9. WOLFRAMIO.....	151
9.1. Reacciones de carbenos de Fisher de wolframio.....	152
9.2. Reacciones de metátesis de alquinos con catalizadores de wolframio ...	156
Resumen y bibliografía.....	159
10. MANGANESO.....	161
10.1. Epoxidaciones enantioselectivas con complejos salen de Mn(III)	163
10.2. Adiciones de reactivos RMn a compuestos carbonílicos	166
10.3. Ciclaciones oxidantes con compuestos de manganeso	167
Resumen y bibliografía.....	170
11. RENIO	173
11.1. Ciclaciones oxidantes con reactivos de renio.....	174
11.2. Isomerización 1,3 de alcoholes alílicos	176
11.3. Acoplamiento de 1,5-eninos mediado por complejos de renio	177
Resumen y bibliografía.....	178
12. HIERRO	181
12.1. Reactivo de Collman.....	183
12.2. Complejos de hierro como auxiliares quirales.....	186
12.3. Protección de olefinas con complejos de hierro	188
12.4. Substitución nucleófila de complejos 1,3-ciclohexadienilhierro catiónicos	191
12.5. Síntesis de lactamas y lactonas con complejos de alilhierro	193
12.6. Ciclación de Noyori.....	195
12.7. Heteroacoplamientos catalizados por complejos de hierro.....	197
Resumen y bibliografía.....	200
13. RUTENIO.....	203
13.1. Introducción a la metátesis de olefinas.....	204
13.2. Ciclación mediante metátesis (Ring Closing Metathesis, RCM).....	212
13.3. Metátesis intermolecular o Cruzada (Cross Metathesis, CM)	219
13.4. Metátesis entre alquenos y alquinos	222
13.5. Metátesis en procesos tándem (ROM-RCM).....	226
13.6. Polimerización de olefinas por apertura de ciclos y metátesis de olefinas lineales (Ring Opening Metathesis Polymerization, ROMP, y Acyclic Diene Metathesis Polimerization, ADMET).....	228
13.7. Isomerización de alcoholes alílicos y propargílicos.....	230
13.8. Hidrogenaciones con complejos Ru(II)-BINAP	233
Resumen y bibliografía.....	239
14. OSMIO	241
14.1. Dihidroxilación	242
14.2. Aminohidroxilación.....	247
Resumen y bibliografía.....	250

15. COBALTO.....	251
15.1. Complejos de cobalto como grupos protectores de alquinos y reacción de Nicholas	252
15.2. Reacción de Pauson-Khand	254
15.3. Ciclaciones [2+2+2]	265
Resumen y bibliografía.....	271
16. RODIO.....	273
16.1. Hidrogenaciones en fase homogénea con rodio. Catalizador de Wilkinson e hidrogenación asimétrica	276
16.2. Isomerización de olefinas	282
16.3. Hidroformilación e hidroacilación de olefinas	286
16.4. Descarboxilación de aldehídos con el catalizador de Wilkinson.....	289
16.5. Cicloadiciones mediadas por rodio	292
16.6. Condensaciones aldólicas con enolatos de rodio	296
16.7. Hidroboración catalizada por rodio	299
16.8. Adiciones 1,4 catalizadas por rodio.....	302
16.9. Ciclaciones mediante descomposición de diazocompuestos.....	306
Resumen y bibliografía.....	314
17. IRIDIO.....	317
17.1. Hidrogenación de Crabtree.....	318
17.2. Activación de enlaces C-H. Borilación de anillos aromáticos.....	321
Resumen y bibliografía.....	323
18. NÍQUEL.....	325
18.1. Reacciones de homoacoplamiento arilo-arilo.....	326
18.2. Heteroacoplamientos de haluros con organomagnesianos y organocíclicos	328
18.3. Alilación mediante complejos de níquel	332
18.4. Cicloadiciones [4+2], [4+4] y [2+2+2] catalizadas por níquel.....	333
Resumen y bibliografía.....	337
19. PALADIO.....	339
19.1. Reacciones de Kumada y Negishi.....	344
19.2. Reacción de Suzuki-Miyaura	347
19.3. Reacción de Stille	356
19.4. Reacción de Sonogashira.....	362
19.5. Reacción de Hiyama	365
19.6. Carbonilación y cianación de haluros y pseudohaluros.....	366
19.7. Reacción de Heck-Mizoroki	368
19.8. Reacción de Buchwald-Hartwig y formación de enlaces C _{Ar} -O	375

19.9. Formación y reactividad de complejos alqueno-Pd(II): Oxidación de Wacker	378
19.10. Cicloisomerización de eninos	383
19.11. Reacciones con complejos η^3 -alilpaladio: reacción de Tsuji-Trost	386
19.12. Cicloadición [3+2] catalizada por paladio	396
19.13. Adiciones oxidantes a 1,3-dienos.....	399
19.14. Dimerización de complejos bis- η^3 -alil-Pd: Telomerización	403
19.15. Reacciones de inserción en complejos de alilpaladio	405
Resumen y bibliografía.....	407
20. PLATINO.....	413
20.1. Hidrosililación de alquenos y alquinos	415
20.2. Obtención de boranos a partir de alquinos catalizada por platino	418
Resumen y bibliografía.....	420
21. COBRE	421
21.1. Dimerización de alquinos: reacciones de Glaser, Eglinton y Hay.....	423
21.2. Heteroacoplamientos de alquinos: reacción de Cadiot-Chodkiewicz y Stephens-Castro	428
21.3. Reacción de Ullmann (C-C, C-Het).....	432
21.4. Reacción de Chan-Lam	437
21.5. Reacción de Liebeskind-Srogl	439
21.6. Cianación de haluros aromáticos y reacción de Finkelstein aromática..	441
21.7. Alquilaciones con organocupratos	444
21.8. Adiciones conjugadas mediante organocupratos	451
21.9. Carbocupración de alquinos.....	457
21.10. Ciclaciones mediante carbenos y nitrenos estabilizados por cobre	459
21.11. Formación de Triazoles. Química “click”	463
Resumen y bibliografía.....	465
22. PLATA.....	469
22.1. Síntesis de heterociclos mediadas por plata	470
22.2. Reacción de Sakurai-Hosomi mediada por plata.....	472
22.3. Cicloadiciones catalizadas por Ag(I)	473
Resumen y bibliografía.....	475
23. ORO.....	477
23.1. Formación de carbociclos mediada por complejos de oro	478
23.2. Síntesis de heterociclos mediadas por complejos de oro.....	484
Resumen y bibliografía.....	486

24. ZINC.....	489
24.1. Reacciones de Reformatsky y Blaise	493
24.2. Organocínicos funcionalizados.....	496
24.3. Adición de organocínicos a aldehídos.....	499
24.4. Olefinación de carbonilos con el reactivo de Nysted.....	502
24.5. Ciclopropanación de Simmons-Smith.....	503
Resumen y bibliografía.....	508
25. CADMIO	511
25.1. Preparación de cetonas mediante organocádmicos	512
Resumen y bibliografía.....	514
26. LANTANO	515
26.1. Reacción de Henry catalítica asimétrica con complejos de Shibasaki ...	516
26.2. Reacción aldólica catalítica asimétrica con complejos de Shibasaki	520
26.3. Reacción de Michael catalítica asimétrica con complejos de Shibasaki	522
Resumen y bibliografía.....	524
27. CERIO.....	527
27.1. Reducción de Luche.....	527
27.2. Adiciones carbonílicas de reactivos organocéricos	529
Resumen y bibliografía.....	532
28. SAMARIO.....	535
28.1. Ciclaciones radicalarias a partir de haluros mediadas por SmI_2	535
28.2. Condensación carbonilo-olefina y carbonilo-alquino	538
28.3. Adiciones carbonílicas con SmI_2 : reacción de Barbier	540
28.4. Condensación pinacolínica mediada por samario	544
28.5. Reacción de Reformatsky con diyoduro de samario	546
Resumen y bibliografía.....	547

ABREVIATURAS

acac	Acetilacetona
BINAP	2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo
CAN	Nitrato de amonio y cerio
COD	1,5-ciclooctadieno
CSA	Ácido (1 <i>S</i>)-(+)-10-canfor-sulfónico
DAIB	3- <i>exo</i> -(dimetilamino)isoborneol
DCE	1,2-dicloroetano
DCM	Diclorometano
DET	Tartrato de dietilo
DHP	3,4-dihidropirano
DIBALH	Hidruro de isobutilaluminio
DIOP	2,3- <i>O</i> -Isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfino)butano
DIPT	Tartrato de diisopropilo
DMF	<i>N,N'</i> -dimetilformamida
DPPA	Difenilfosforil azida
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano
dppm	1,1-bis(difenilfosfino)metano
dppp	1,3-bis(difenilfosfino)propano
dr	Relación de diastereoisómeros (<i>diastereomeric ratio</i>)
dte	Disolvente
DVDS	1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisililoxano
er	Relación de enantiómeros (<i>enantiomeric ratio</i>)
Fmoc	Fluorenilmetiloxicarbonilo
Ft	Ftalimida
Hfacac	Hexafluoroacetilacetona
hfc	3-(heptafluoropropyl-hidroximetilen)- <i>d</i> -camforato
HMPA	Hexametilfosforamida
IR	Infrarrojo
LDA	Diisopropilamida de litio
<i>m</i> -CPBA	Ácido metacloroperbenzoico
MRI	Imagen por Resonancia Magnética (<i>Magnetic resonance imaging</i>)
Ms	Mesilo
NMO	<i>N</i> -óxido metilmorfolina
Piv	Piválico

PMB	<i>p</i> -Metoxibencilo
PPTS	Ácido <i>p</i> -toluensulfónico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
salen	2,2'-Etilenbis(nitrilometiliden)difenol, <i>N,N'</i> -etilenobis(salicilimina)
SEGPPOS	4,4'-Bi-1,3-benzodioxol-5,5'-diilbis(difenilfosfano)
TADDOL	$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaril-1,3-dioxolano-4,5-dimetanol
TBS	<i>t</i> -butildimetilsililo
TES	Trietilsililo
Tf	Triflato
TFA	Ácido trifluoroacético (<i>trifluoroacetic acid</i>)
Th	2-tiofeno
TIPS	Triisopropilsililo
TMAO	<i>N</i> -óxido de trimetilamina
TMEDA	Tetrametiletildiamina
Troc	2,2,2,-tricloetoxycarbonilo
UV-vis	Ultravioleta visible