

INFORME FINAL DEL PROYECTO

DATOS DE IDENTIFICACIÓN DEL PROYECTO:

1.– Título: ORGANOCATÁLISIS COMO METODOLOGÍA EMERGENTE PARA EVITAR RIESGOS ASOCIADOS AL USO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES Y/O DE METALES PESADOS EN LABORATORIOS.

2.– Autor o autores: M^a LUISA CARRILLO FERNÁNDEZ, JOSE LUIS VICARIO HERNANDO, EFRAIM REYES MARTÍN

3.– Entidad subvencionada: UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO-EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

4.– Fechas de realización: 2014-2015

5.– Palabras clave: organocatálisis, metal-free, medio acuoso, reducción de COVs.

MEMORIA JUSTIFICATIVA:

El objetivo general de este proyecto de investigación ha consistido en la eliminación de sustancias peligrosas, mediante su sustitución por otras de menor peligrosidad o evitando su utilización mediante procesos alternativos como medida para prevenir el riesgo químico tanto sobre la salud laboral como sobre el medio ambiente. Para ello, se han **diseñado procedimientos organocatalíticos como mecanismos posibles para la sustitución de agentes peligrosos** en materia de salud laboral tales como, por un lado, los metales pesados en procesos de producción de compuestos químicos y, por otro, los compuestos orgánicos volátiles (COVs), típicamente empleados como disolventes en numerosas transformaciones evaluando su sustitución, en parte o en su totalidad, por agua.

Los procedimientos evaluados han sido los siguientes:

Reacciones de cicloadición [5+2] entre iluros de oxidopirilio y enales bajo activación dienamina: iluros de benzopirilio generados *in situ* reaccionan con aldehidos α,β -insaturados en presencia de un organocatalizador bifuncional amina secundaria/escuaramida proporcionando los productos de cicloadición [5+2] con buen rendimiento y alto esterocontrol. Destacar la efectividad mostrada por el organocatalizador bifuncional para interaccionar mediante enlaces de hidrógeno con el iluro mejorando los resultados obtenidos con otros sistemas catalíticos. Se ha constatado, además, que la adición de hasta tres equivalentes de agua al medio de reacción es beneficiosa en términos de rendimiento como de estereocontrol lo que permite sustituir parte del disolvente orgánico del medio de reacción. Los resultados de este trabajo se realizaron durante el primer semestre del proyecto, forman parte de la Tesis doctoral de Ane Orue y han sido publicados en *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3043. Además, estos resultados serán presentados como comunicación oral por L.

Carrillo en la XXXV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. que tendrá lugar en A Coruña en Julio (19-23) de 2015.

Reacciones de cicloadición [4+2] mediante activación via iminio: se ha encontrado que 5H-1,2,3-oxatiazol 2,2-dioxidos (sulfoniminas cíclicas) 4-alquenil sustituidos actúan como dienos en una cicloadición formal Diels-Alder con enales bajo activación iminio/enamina. Las condiciones óptimas precisan del empleo como organocatalizador de diarilprolinol O-sililado y una base de Bronsted como cocatalizador. Los resultados de este trabajo se realizaron durante el primer semestre del proyecto, forman parte de la Tesis doctoral de Iker Riaño y han sido publicados en *Org. Chem. Front.* **2015**, 2, 206. Además, se presentarán como comunicación escrita (ya aceptada) al International Symposium on Synthesis and Catalysis (ISYSYCAT) que tendrá lugar en Évora, Portugal, en Septiembre (2-4) de este año.

Síntesis enantioselectiva de alcoholes propargílicos terciarios mediante catálisis con carbenos N-heterocíclicos: se ha desarrollado un procedimiento para llevar a cabo una reacción benzoinica enantioselectiva entre aldehidos e inonas empleando carbenos N-heterocíclicos (NHC) como organocatalizadores. En las condiciones optimizadas, las inonas proporcionan de manera limpia y selectiva los productos de adición 1,2. El procedimiento puesto a punto permite la preparación de alquínil carbinoles altamente enantioenriquecidos, interesantes *building blocks* para ser utilizados en química orgánica sintética. Este estudio se ha realizado durante el final del primer semestre y comienzo del segundo semestre del proyecto. Los resultados de este trabajo se realizaron durante el primer semestre del proyecto, forman parte de la Tesis doctoral de Eduardo Sánchez y han sido publicados en *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 8384.

Reacción de Michael enantioselectiva entre α -nitroésteres y nitroalcanos: se ha estudiado la reacción de Michael entre nitroésteres y nitroalquenos que procede de forma diastereodivergente mediante el empleo de organocatalizadores de tipo escuaramida mediante activación via enlaces de hidrógeno. Este estudio se ha realizado durante el segundo semestre del proyecto y los resultados obtenidos están en redacción pendientes de publicación.

A la vista de los resultados obtenidos en los procedimientos estudiados, podemos concluir que las metodologías organocatalíticas suponen una alternativa a procesos tradicionales en materia de salud laboral al evitar totalmente el empleo de metales pesados. Adicionalmente, el hecho de ser compatibles los organocatalizadores con medios acuosos disminuye la utilización de disolventes volátiles como medio de reacción y el riesgo inherente a su evaporación. Todo ello unido a un menor riesgo para los trabajadores que deben manipular los residuos derivados de estos procedimientos.