

Máster en Química Molecular y Catálisis Homogénea

60451 - Diseño molecular en Química Inorgánica y Organometálica

Guía docente para el curso 2014 - 2015

Curso: 1, Semestre: 1, Créditos: 6.0

Información básica

Profesores

- **María Luisa Buil Juan** mbuil@unizar.es
- **José María Casas Del Pozo** casas@unizar.es
- **Ana Margarita López De Lama** amlopez@unizar.es
- **María Concepción Gimeno Floría** gimeno@unizar.es
- **Antonio Jesús Martín Tello** tello@unizar.es

Recomendaciones para cursar esta asignatura

Se recomienda el dominio de los conceptos básicos de enlace, estructura y reactividad de compuestos de coordinación y organometálicos.

La asistencia a clase y el trabajo continuado facilita la superación de la asignatura.

Actividades y fechas clave de la asignatura

La asignatura *Diseño molecular en Química Inorgánica y Organometálica* se cursará durante el primer semestre, al igual que las otras 3 asignaturas obligatorias del Máster y las optativas *Metodologías fundamentales de síntesis y Recursos bibliográficos y bases de datos*. A lo largo del curso se realizarán controles y trabajos de forma individual o en grupos pequeños para profundizar en algunos temas. Las fechas de realización y presentación de los mismos se comunicarán con suficiente antelación.

Las prácticas de la asignatura, junto a las de las asignaturas del Módulo *Química Molecular y Catálisis*, constituyen un bloque integrado. Las sesiones de laboratorio se realizarán en la segunda parte del cuatrimestre en horario y lugar que se anunciarán con la suficiente antelación.

Inicio

Resultados de aprendizaje que definen la asignatura

El estudiante, para superar esta asignatura, deberá demostrar los siguientes resultados...

- 1:** Aplicar conceptos básicos de química de la coordinación a la síntesis de complejos que incorporen moléculas pequeñas. Evalúa los posibles modos de coordinación, el enlace, las propiedades, la reactividad y las posibles aplicaciones.
- 1:** Conocer y aplicar conceptos acerca del enlace metal-metal a compuestos di- polinucleares y clusters.
- 1:** Identificar los métodos de síntesis, utilidad y aplicaciones de las nanopartículas.
- 1:** Conocer los fundamentos y características de los diversos enlaces M-C y reconocer las diferentes familias de compuestos organometálicos.
- 1:** Conocer los procesos habituales en síntesis de complejos organometálicos y sus propiedades generales.
- 1:** Predecir la estabilidad y reactividad de los distintos tipos de compuestos organometálicos de los metales de transición y es capaz de proponer métodos de síntesis.
- 1:** Aplicar la información de técnicas analíticas y de caracterización espectroscópicas al análisis de los compuestos organometálicos.
- 1:** Resolver y discutir de forma crítica problemas y cuestiones sobre estructura y reactividad de compuestos organometálicos.
- 1:** Reconocer la utilidad de los compuestos organometálicos para la síntesis de moléculas orgánicas y como catalizadores en procesos químicos.
- 1:** Conocer las aplicaciones de los compuestos de coordinación y organometálicos en terapias médicas y en la preparación de especies luminiscentes.

Introducción

Breve presentación de la asignatura

En la asignatura *Diseño Molecular en Química Inorgánica y Organometálica* se estudiará la síntesis, modelos de enlace, propiedades y reactividad de los complejos de coordinación y organometálicos mono o polinucleares, con o sin enlaces metal-metal, así como se abordará el estudio de los compuestos cluster y las nanopartículas. Los complejos organometálicos recibirán un tratamiento más detallado por su mayor implicación en los procesos de catálisis homogénea y para su estudio serán clasificados en dos grandes bloques, los enlaces metal carbono de tipo sigma, y los sigma-pi y pi-cíclicos, haciendo especial referencia a los aspectos estructurales, reactividad inusual y aplicaciones actuales por sus propiedades terapéuticas, como de carácter luminiscente, así como en posibles desarrollos futuros.

Contexto y competencias

Sentido, contexto, relevancia y objetivos generales de la asignatura

La asignatura y sus resultados previstos responden a los siguientes planteamientos y objetivos:

Esta asignatura se constituye como uno de los pilares básicos del *Máster Universitario en Química Molecular y Catálisis*

Homogénea, puesto que en ella se proporcionan conocimientos necesarios acerca de la síntesis, los modelos de enlace, las propiedades, la reactividad y aplicaciones actuales de los compuestos de coordinación y organometálicos incluyendo los clusters y las nanopartículas y sobre los que van a poder llevarse a cabo procesos catalíticos que se tratarán en otras asignaturas del Máster como *Catálisis, Catálisis Asimétrica, Química sostenible y catálisis, y Química supramolecular*.

En esta asignatura se pretende que el alumno incremente su conocimiento en Química de la Coordinación y pueda evaluar el efecto que determinados complejos causan sobre algunas moléculas pequeñas muy utilizadas en reacciones y procesos catalíticos. Además, se mostrará al alumno cómo cambia la reactividad de los compuestos orgánicos cuando actúan como ligandos de los centros metálicos. El conocimiento de los distintos tipos de enlace M-C dependiendo de los grupos orgánicos implicados, de su estructura y de las propiedades relacionadas permiten adquirir una visión global de la Química Organometálica de los elementos de transición.

Contexto y sentido de la asignatura en la titulación

La asignatura *Diseño Molecular en Química Inorgánica y Organometálica* se encuadra en el módulo obligatorio del *Máster en Química Molecular y Catálisis Homogénea*. Tiene carácter cuatrimestral y una carga lectiva de 6 ECTS: 4 teóricos, dedicados a clases teóricas, 1,5 créditos ECTS de problemas con participación de los alumnos y 0,5 de carácter práctico que se desarrollará en el laboratorio y de forma coordinada con las asignaturas *Estrategias en síntesis orgánica avanzada y Catálisis*. Los contenidos de la asignatura amplían los conocimientos adquiridos en las asignaturas de Química Inorgánica y son fundamentales para comprender las alteraciones que causa la presencia del metal en las propiedades y en la reactividad de moléculas o fragmentos orgánicos, influyendo así en procesos de Química Orgánica, Bioquímica y Catálisis.

Al superar la asignatura, el estudiante será más competente para...

- 1:** Conocer y predecir la síntesis y estabilidad de compuestos de coordinación.
- 2:** Reconocer e interpretar las modificaciones que sufren las moléculas una vez que se coordinan a un centro metálico y prever su nueva reactividad.
- 3:** Reconocer la presencia de enlaces metal-metal en compuestos de coordinación polinucleares o en clusters.
- 4:** Diseñar la preparación de nanopartículas y predecir posibles aplicaciones.
- 5:** Utilizar el vocabulario y la terminología específica en el marco de la Química Inorgánica.
- 6:** Reconocer los compuestos organometálicos y predecir su estabilidad.
- 7:** Predecir la diferente reactividad de los compuestos organometálicos.
- 8:** Diseñar posibles rutas sintéticas para los compuestos organometálicos de metales de transición.
- 9:** Diseñar y sintetizar nuevas moléculas orgánicas, inorgánicas u organometálicas de interés industrial y tecnológico.
- 10:** Utilizar los datos analíticos y espectroscópicos de las técnicas habituales para elucidar la composición y estructura de los compuestos organometálicos.
- 11:** Comprender, interpretar e investigar los mecanismos de reacciones estequiométricas y catalíticas.
- 12:** Aplicar protocolos, procedimientos y técnicas experimentales avanzadas de síntesis.
- 13:** Conocer las aplicaciones prácticas de los compuestos organometálicos en síntesis y catálisis.

14:Conocer las aplicaciones prácticas de los compuestos coordinación y organometálicos en medicina.

15:

Asimilar y evaluar resultados de investigación en Química Molecular de forma objetiva, así como interpretarlos de forma crítica y relacionarlos con conocimientos teóricos.

Importancia de los resultados de aprendizaje que se obtienen en la asignatura:

Los resultados de aprendizaje de esta asignatura son importantes porque permitirán al graduado predecir la estabilidad y reactividad de los distintos tipos de compuestos de coordinación y organometálicos, proponer métodos de síntesis y adquirir los criterios para obtener la información adecuada de las técnicas analíticas y espectroscópicas para su caracterización. En definitiva, proporcionan al alumno herramientas que le permitirán desarrollar su capacidad creativa para el desempeño de su tarea como investigador y, los conocimientos para predecir la utilidad de los compuestos inorgánicos y organometálicos en distintos aspectos de la Ciencia y Tecnología actuales.

Evaluación

Actividades de evaluación

El estudiante deberá demostrar que ha alcanzado los resultados de aprendizaje previstos mediante las siguientes actividades de evaluación

1:

Los alumnos serán evaluados de la siguiente manera:

1.- Controles de resolución de problemas, cuestiones teórico-prácticas y actividades relacionadas (15 %).

2.- Valoración del trabajo individual o en grupo (10%).

3.- Una prueba escrita dentro del periodo de pruebas globales consistente en la resolución de problemas y cuestiones (75 %).

1:

La calificación final será la mejor de las siguientes notas:

NOTA 1 = $0,15 \times$ nota de controles + $0,10 \times$ nota del trabajo presentado + $0,75 \times$ nota prueba escrita global*

NOTA 2 = nota prueba escrita global*

* La prueba escrita global incluirá cuestiones relacionadas con las prácticas.

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. 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. Dicha normativa puede consultarse en: <http://wzar.unizar.es/servicios/coord/norma/evalu/evalu.html>.

Actividades y recursos

Presentación metodológica general

El proceso de aprendizaje que se ha diseñado para esta asignatura se basa en lo siguiente:

- 1.- Clases teóricas (4 ECTS)
- 2.- Clases de problemas y seminarios (1,5 ECTS)
- 3.- Prácticas de laboratorio (0,5 ECTS)

Actividades de aprendizaje programadas (Se incluye programa)

El programa que se ofrece al estudiante para ayudarle a lograr los resultados previstos comprende las siguientes actividades...

- 1:** Actividad formativa de adquisición de conocimientos avanzados en Química Inorgánica y Organometálica. Esta actividad comprende 40 horas presenciales de clases expositivas-interactivas en grupo grande, y 15 horas presenciales para la resolución de problemas asociados a los correspondientes temas.
- 2:** Actividad formativa de laboratorio. Esta actividad comprende 5 horas y son obligatorias. Las prácticas de la asignatura, junto a las asignaturas del Módulo *Química Molecular y Catálisis*, constituyen un bloque integrado en el que se abordará: i) la síntesis de una molécula orgánica con la capacidad para actuar como ligando, ii) la preparación de un compuesto organometálico y/o de coordinación y iii) el estudio de su actividad catalítica.
- 3:** Tutorías. Los alumnos dispondrán de 3 horas semanales para tutorías individualizadas.
- 4:** El programa teórico de la asignatura comprende los siguientes temas:
 - Tema 1.** Conceptos fundamentales en Química de la Coordinación. Características generales de los metales de transición. Estructura y características de los compuestos de coordinación. Estructura electrónica y enlace. Síntesis y reactividad de los compuestos de coordinación.
 - Tema 2.** Activación de pequeñas moléculas por coordinación a centros metálicos. Coordinación de CO₂ a centros metálicos y reactividad. Reacciones de carboxilación. Complejos con NO y N₂O, modos de coordinación de los óxidos de nitrógeno y procesos de reducción. Coordinación y activación de moléculas diatómicas N₂, O₂ e H₂. Coordinación y efectos sobre la molécula de agua. Enlaces de hidrógeno inter- e intramoleculares.
 - Tema 3.** Enlaces metal-metal en los compuestos de coordinación. Introducción y tipos de enlace. Enlace metal-metal múltiple: orden de enlace, fortaleza y distancia M-M. Preparación y reactividad de complejos con enlace cuádruple. Preparación y reactividad de complejos con enlace triple. Otros tipos de enlaces metal-metal.
 - Tema 4.** Compuestos Clusters. Clusters carbonilo de alta y baja nuclearidad, El enlace en los carbonilos metálicos. Aplicación de las reglas del NAE y Wade a la estructura de los clusters. Concepto de Isolobularidad. Métodos de síntesis de clusters. Reactividad frente a electrófilos y nucleófilos, procesos de adición oxidante.
 - Tema 5.** Clusters gigantes y nanopartículas. Clasificación según tamaño y forma. Métodos de preparación. Propiedades y aplicaciones de las nanopartículas.
 - Tema 6.** Tipos de ligandos. Compuestos organometálicos de los metales de transición con ligandos s dadores. Preparación de alquilos y arilos de metales de transición. Estabilidad termodinámica frente a labilidad cinética. Reactividad de alquilos y arilos de metales de transición. Reacciones de inserción. Alquenilos y alquinilos de metales de transición. Preparación y propiedades.
 - Tema 7.** Carbenos de metales de transición. Tipos de carbenos: preparación, estructura y reactividad. Carbinos metálicos: preparación, estructura, enlace y reactividad.
 - Tema 8.** Compuestos de metales de transición con olefinas. Preparación. Enlace, estructura y reactividad de complejos de monoolefinas y de diolefinas conjugadas. Alquino complejos de metales de transición. Alquinos como ligandos terminales y puentes. Alil y enil derivados de metales de transición. Preparación, enlace, estructura y reactividad.

Tema 9. Compuestos de metales de transición con anillos aromáticos. Tipos de compuestos: sandwich y semi-sandwich. Complejos metálicos con anillos aromáticos de tres y cuatro miembros. Complejos con el ligando ciclopentadienilo. Ciclopentadienil complejos binarios. Complejos con el ligando benceno y sus derivados. Bis(arenos)metal complejos. Compuestos semi-sandwich arenos metal carbonilos. Complejos metálicos con anillos aromáticos de siete y de ocho miembros.

Tema 10. Aplicaciones de la química organometálica en síntesis orgánica.

Tema 11. Aplicaciones de los compuestos de coordinación: propiedades ópticas y su aplicación en dispositivos ópticos.

Tema 12. Terapias médicas con complejos metálicos.

Planificación y calendario

Calendario de sesiones presenciales y presentación de trabajos

Los horarios de la asignatura y fechas de exámenes se publican en el tablón de anuncios y en la página web de la Facultad de Ciencias: <http://ciencias.unizar.es/web/horarios.do>

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

Bibliografía

Bibliografía Básica

- 1.- Activation of Small Molecules. W. B. Tolman. Ed. Wiley-VCH. 2006.
- 2.- Multiple Bond between Metal Atoms. F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton. Ed. Springer Science and Business Media Inc., 2005.
- 3.- Molecular Clusters. A Bridge to Solid State Chemistry. T. P. Fehlner, J. F. Malet, J. -Y. Saillard. Ed. Cambridge University Press. 2007.
- 4.- Nanoparticles. From Theory to Applications. Günter Schmid. Ed. Wiley-VCH. 2004.
- 5.- Organometallics: A Concise Introduction (3^a edición). Ch. Elschenbroich, A. Salzer. Ed. VCH. 2005.
- 6.- Organotransition Metal Chemistry. A. F. Hill. Ed. Royal Society of Chemistry. 2009.
- 7.- Química Organometálica de los Metales de Transición. R. H. Crabtree y E. P. Fajarnés. Universitat Jaume I, Castellón, 1997.
- 8.- Uses of Inorganic Chemistry in Medicine. N.P. Farrel. Ed. The Royal Society of Chemistry. 1999.
- 9.- Metallotherapeutic Drugs & Metal-based Diagnostic Agents. The use of metals in Medicine. M. Gielen, E. R. T. Tieckink. Ed. Wiley, 2005.
- 10.- Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds. D. M. Roundhill, J. P. Fackler. Ed. Springer 1999.

Bibliografía Complementaria

- 1.- Metal-Ligand Multiple Bonds. W. A. Nugent, J. M. Mayer. Ed. John Wiley and Sons. 1988.
- 2.- Cluster Chemistry. G. Gonzalez-Moraga. Ed. Springer-Verlag. 1993.
- 3.- Curso de Iniciación a la Química Organometálica, G. A. Carriero, D. M. San José. Servicio de Publicaciones. Universidad de Oviedo. 2004.
- 4.- Organometallic Chemistry. G. O. Spessard, G. L. Miessler. Ed. Prentice Hall, 1997.
- 5.- Organometallic Chemistry of the Transition Elements. F. P. Pruchnik. Ed. Plenum Press, 1990.
- 6.- Organometallics 1. Complexes with Transition Metal – Carbon s-Bonds. Organometallics 2. Complexes with Transition

- Metal – Carbon p-Bonds. M. Bochmann. Ed. Oxford Science Publications, 1994.
- 7.- Química Organometálica. D. Astruc. Ed. Reverté, 2003.
- 8.- Metal Compounds in Cancer Therapy. S. P. Fricker. Ed. Chapman and Hall. 1994.
- 9.- Cisplatin, Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug. B. Lippert. Ed. Wiley-VCH 1999.
10. Metals in Medicine. J. C. Dabrowiak. Ed. Wiley, 2009.
- 11.- Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials. H. Yersin. Ed. Wiley-VCH, 2005.
- 12.- Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules (3^a edición). L. Hegedus, B. Soderberg. Ed. University Science Books, 2010.

Sitios Web

Sitios Web Recomendados

<http://www.ilpi.com/organomet/>

Referencias bibliográficas de la bibliografía recomendada