

Química de Coordinació i Organometàl·lica**2012/2013**

Codi: 102506

Crèdits ECTS: 6

Titulació	Pla	Tipus	Curs	Semestre
2502444 Graduat en Química	953 Graduat en Química	OB	3	1

Professor de contacte

Nom: Josep Ros Badosa

Correu electrònic: Josep.Ros@uab.cat

Utilització d'idiomes

Llengua vehicular majoritària: català (cat)

Algun grup íntegre en anglès: No

Algun grup íntegre en català: Sí

Algun grup íntegre en espanyol: No

Prerequisits**Prerequisits**

És molt recomanable que per a cursar aquesta assignatura s'hagi superat l'assignatura Química dels Elements de segon curs del grau de Química, ja que diferents conceptes de l'assignatura de segon seran usats en l'assignatura Química de Coordinació i Organometàl·lica sense explicació prèvia.

Objectius

Química de Coordinació i Organometàl·lica és l'assignatura obligatòria de tercer curs de l'Àrea de coneixement Química Inorgànica i té com a objectiu el proporcionar un coneixement ampli de la Química de Coordinació i dels Compostos Organometàl·lics dels metalls de transició. El seu contingut es fonamenta principalment en l'assignatura Química dels Elements de segon curs, i en aspectes puntuals en les assignatures Espectroscòpia i Estructura i Reactivitat dels Compostos Orgànics. D'altra banda, alguns aspectes de la Química de Coordinació i Organometàl·lica es relacionen amb la Ciència dels Materials de tercer curs. Amb la superació d'aquesta assignatura l'estudiant haurà adquirit bona part de les habilitats bàsiques en Química Inorgànica necessàries per a la seva incorporació al mercat de treball o per a continuar amb la seva formació acadèmica. Les habilitats es completaran després d'haver cursat Ciència dels Materials en el segon semestre de tercer curs.

D'una forma unificada l'assignatura proporciona coneixements sobre els compostos de coordinació (compostos químics que són fruit de la interacció entre un centre metàl·lic, principalment de transició, i lligands que són ions o molècules que tenen entitat pròpia). L'assignatura s'estructura en dues parts. En la primera s'estudien les bases de la Química de Coordinació (ligands, enllaç, propietats, espectres electrònics i reaccions més importants), i en la segona part l'estudi es centra en els compostos de coordinació de metalls de transició amb lligands que contenen el carboni com a àtom donador (compostos organometàl·lics). L'estudi dels compostos organometàl·lics dels elements de transició s'organitza mitjançant una presentació dels lligands organometàl·lics, de la Regla dels 18 electrons, de l'estudi dels diferents tipus de lligands orgànics (enllaç, estructura i reaccions) i de les aplicacions catalítiques més importants d'aquests compostos.

L'assignatura consta de classes de teoria i classes de resolució d'exercicis. Les pràctiques de laboratori sobre Química de Coordinació i Organometàl·lica estan incloses en l'assignatura Laboratori de Síntesi.

Competències

- Demostrar que es comprenen els conceptes, els principis, les teories i els fets fonamentals de les diferents àrees de la química.
- Desenvolupar treballs de síntesi i anàlisi de tipus químic a partir de procediments establerts prèviament.
- Reconèixer i analitzar problemes químics i plantejar respostes o treballs adequats per a resoldre'ls.

Resultats d'aprenentatge

1. Analitzar els factors termodinàmics i cinètics que afecten la formació de l'enllaç metall-carboni i la seva reactivitat.
2. Aplicar els continguts teòrics adquirits a l'explicació de fenòmens experimentals.
3. Avaluar resultats experimentals de forma crítica i deduir-ne el significat.
4. Calcular l'estequiometria d'una reacció.
5. Classificar els compostos organometàl·lics segons els lligands presents, i destacar la importància dels lligands carbonils i fosfina.
6. Classificar i racionalitzar els mecanismes de reacció més importants dels complexos metàl·lics.
7. Classificar lligands dins de la sèrie espectroquímica.
8. Construir els cicles catalítics més importants que involucren espècies organometàl·liques.
9. Deduir el desdoblament dels termes energètics d'un ió metàl·lic en un camp octaèdric.
10. Deduir l'estructura d'un compost més probable utilitzant la regla dels electrons.
11. Deduir la configuració electrònica més estable d'un ió metàl·lic a partir de la teoria del camp lligand i la d'orbitals moleculars, en els entorns de coordinació més comuns.
12. Deduir les configuracions electròniques estables d'un compost organometàl·lic.
13. Descriure els mecanismes de reacció més importants.
14. Destacar la gran reactivitat de l'enllaç metall-carboni.
15. Identificar les reaccions catalítiques organometàl·liques més importants.
16. Interpretar els espectres electrònics dels compostos de coordinació.
17. Reconèixer els paràmetres termodinàmics i cinètics que afecten la formació d'espècies de coordinació i els mecanismes de reacció.
18. Resoldre problemes amb l'ajuda de bibliografia complementària proporcionada.

Continguts

QUÍMICA DE COORDINACIÓ I ORGANOMETÀL·LICA

Curs: Tercer Assignatura: semestral

Crèdits ECTS: 6 Hores totals: $6 \times 25 = 150$

Hores presencials: 50

Hores treball alumne: 100

Llibre de referència:

Shriver-Atkins, Química Inorgànica, 4^a edició, Ed. McGraw-Hill, 2008

Bibliografia de consulta:

C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Química Inorgànica, 2^a edició, Ed. Pearson, 2006 (capítols 19, 20, 23, 25 i 26)

D. Astruc, Química Organometàl·lica, Ed. Reverté, 2003

PART I. COMPOSTOS DE COORDINACIÓ DELS ELEMENTS DE TRANSICIÓ

1. 1. Generalitats. (5 h= 4T+1P)

Definició , propietats generals i aplicacions.

Lligands de coordinació: Classificació estructural. Lligands mono i polidentats. Lligands terminals, quelants i pont. Lligands ambidentats. Classificació dels lligands segons el tipus d'enllaç.

Estereoquímica: Nombres de coordinació i geometries. Isomeria constitucional i configuracional.

Enantioisomeria en complexos octaèdrics.

2. Estructura i enllaç en los compostos de coordinació (I) (10 h = 7T+3P)

Teoria del Camp Cristal·lí (TCC): Geometries octaèdrica, tetraèdrica i plano-quadrada. Camp Cristal·lí i energia d'aparellament. Complexos d'espín alt i d'espín baix. Propietats magnètiques, Energia d'Estabilització del Camp Cristal·lí (EECC). EECC de complexos octaèdrics versus complexos tetraèdrics. Factors que influeixen en el camp cristal·lí. Sèrie espectroquímica de lligands i sèrie espectroquímica de metalls. Paràmetres de Jorgensen.

Distorsions com a font d'estabilització. Efecte Jahn-Teller. Distorsions de la geometria octaèdrica.

Conseqüències del camp cristal·lí: radis iònics, energies d'hidratació, estats d'oxidació, etc. Covalència en els compostos de coordinació. Efecte nefelauxètic. Paràmetres de Jorgensen.

3. Estructura i enllaç en els compostos de coordinació (II) (3 h= 2T+1P)

Teoria d'Orbitals Moleculars (TOM) aplicada als compostos de coordinació. Geometria octaèdrica. Construcció del diagrama d'orbitals moleculars (OM) d'un complex octaèdric amb interaccions lligand-metall. Influència de la interacció lligand-metall en el diagrama d'OM d'un complex octaèdric. Justificació de la sèrie espectroquímica.

4. Espectroscòpia UV-visible (7 h= 5T+2P)

Espectroscòpia electrònica: Introducció. Termes espectrals dels metalls de transició. Determinació del terme fonamental de l'ió lliure. Desdoblament dels termes en un camp octaèdric. Determinació de l'estat fonamental del complex. Transicions d-d. Regles de selecció. Aproximació del camp feble. Configuració d^n i nombre de bandes. Equacions de camp feble. Diagrames d'Orgel. Aproximació del camp fort. Diagrames de correlació cap feble-camp fort. Diagrames de Tanabe-Sugano. Interpretació dels espectres electrònics dels compostos de coordinació. Efecte Jahn-Teller. Transicions de transferència de càrrega.

5. Reactivitat en els compostos de coordinació (5 h= 4T+1P)

Estabilitat termodinàmica i constants de formació. Factors que afecten l'estabilitat termodinàmica d'un complex. Sèrie d'Irving-Williams. Àcids i bases durs i tous. Efecte quelat i macrocíclic.

Lleis de velocitat i mecanismes de reacció en els compostos de coordinació. Reaccions de substitució de lligands en complexos octaèdrics i plano-quadrats. Efecte trans. Reaccions de transferència electrònica. Diagrames de potencial. Mecanismes d'esfera externa i esfera interna.

PART II. COMPOSTOS ORGANOMETÀL·LICS DELS ELEMENTS DE TRANSICIÓ.

6. Aspectes generals (2hT +1hP)

Breu ressenya històrica. Configuracions electròniques estables. La regla dels 18 electrons: recompte iònic i covalent. Nomenclatura dels compostos organometàl·lics.

7. Tipus de lligands (4hT +1hP)

Monòxid de carboni. Fosfines. Hidrurs i dihidrogen. Hidrògens agòstics. Lligands h^1 : alquils, alquenils,

alquínils i arils. Lligands h^2 : alquens i alquins. Lligands diè i poliè no conjugats. Dinitrogen i monòxid de nitrogen. Polièns conjugats: butadiè, ciclobutadiè i ciclooctatetraè. Arens. Al·lil i lligands enil. Carbens.

8. Tipus de compostos importants (3hT +1hP)

Carbonils homolèptics: estructura i síntesi. Reactivitat dels compostos carbonílics. Espectroscòpia dels compostos carbonílics.

Metal·locens: síntesi i reactivitat. L'enllaç en el ferroçè. Fluxionalitat dels metal·locens. Metal·locens angulars.

Clústers metàl·lics: estructura i recompte d'electrons. Síntesi de clústers metàl·lics.

9. Reaccions dels compostos organometàl·lics. (2hT +1hP)

Substitució de lligands. Addició oxidant i eliminació reductora. Metàtesi d'enllaç s (hidrogenòlisi). Inserció migratòria 1,1. Insercions 1,2 i b-eliminació d'hidrurs. Altres eliminacions d'hidrur.

10. Catàlisi. (4hT +1hP)

Generalitats. Coordenada de reacció. Cicle catalític. Característiques d'un catalitzador: activitat, estabilitat i selectivitat. Tipus de catàlisis

Alguns exemples de processos catalitzats per compostos organometàl·lics: hidrogenació d'alquens; hidroformilació; carbonilació de metanol; metàtesi d'alquens; reaccions d'acoblament C-C catalitzades per complexos de Pd; polimerització d'alquens.

Metodologia

Metodologia:

L'alumne realitzarà tres tipus d'activitats: dirigides, autònomes i supervisades.

1. Activitats dirigides: L'assistència és obligada i es realitzen en presència d'un professor.
 1. Classes teòriques: El professor exposa els continguts de l'assignatura i respon als possibles dubtes que tingui l'alumne.
 2. Classes de problemes: Els coneixements adquirits en les classes magistrals i en les activitats autònomes de l'alumne, principalment a través de l'estudi, s'apliquen a la resolució de problemes i exercicis relatius als continguts de l'assignatura.
2. Activitats autònomes: Amb aquestes activitats l'alumne tot sol, o en grup, ha d'assolir les competències pròpies de l'assignatura. Dins aquestes activitats hi trobem l'estudi, la resolució de problemes, la redacció de treballs, la lectura de textos i la recerca de bibliografia.
3. Activitats supervisades: L'alumne pot sol·licitar al professorat de l'assignatura tutories de suport per a l'assimilació de la matèria exposada en les classes de teoria i de problemes, i per a la resolució de treballs de seguiment.

Activitats formatives

Títol	Hores	ECTS	Resultats d'aprenentatge
Tipus: Dirigides			
Classes de problemes	13	0,52	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 17, 18
Classes teòriques	37	1,48	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18
Tipus: Supervisades			

Tutories	4	0,16	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18
Tipus: Autònomes			
Estudi	53	2,12	1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18
Lectura de textos	5	0,2	1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17
Recerca de bibliografia	5	0,2	1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17
Redació de treballs	10	0,4	1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18
Resolució de problemes	15	0,6	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18

Avaluació

Avaluació de l'assignatura:

Exàmens

A efectes d'avaluació, l'assignatura pot considerar-se dividida en dues parts. Al llarg del semestre es realitzaran dos exàmens parcials, un de cada part (Exp1 i Exp2), i un examen global (ExG), tots ells amb una nota entre 0 i 10.

Treball de seguiment

Al llarg del semestre es recolliran un cert nombre de proves del seguiment de l'alumne (problemes resolts individualment o en grup, proves curtes d'aula, etc).

PEr cada part de l'assignatura, cada alumne tindrà un mínim de dues qualificacions d'aquestes proves de seguiment. Cada alumne obtindrà, per tant,

dues notes de seguiment (S1 i S2), que seran les mitjanes de les qualificacions obtingudes en les proves de seguiment de cada part de l'assignatura.

Qualificacions:

Cada part de l'assignatura tindrà una qualificació (Not1 i Not2) que serà:

$$\text{Not1} = 0,75 \times \text{Exp1} + 0,25 \times \text{S1}$$

$$\text{Not2} = 0,75 \times \text{Exp2} + 0,25 \times \text{S2}$$

Per superar l'assignatura per parcials s'han de complir les dues condicions següents:

1) La nota final de l'assignatura

$$\text{NF} = (\text{Not1} + \text{Not2})/2$$

ha de ser 5

2) Per a poder fer mitjana, Not 1 o Not2 han de ser 4

En cas de que no es compleixi algun dels dos requisits anteriors, l'alumne s'haurà de presentar a l'examen global. En aquest cas, la seva nota final NF es calcularà segons:

$$\text{NF} = 0,75 \times (0,6 \times \text{ExG} + 0,2 \times \text{Exp1} + 0,2 \times \text{Exp2}) + 0,25 \times (\text{S1} + \text{S2})/2$$

i la NF haurà de ser 5 per superar l'assignatura

Els alumnes que superin el curs per parcials, però vulguin millorar la seva qualificació, podran presentar a l'examen global i la seva qualificació final serà la millor

de les dues notes finals.

Activitats d'avaluació

Títol	Pes	Hores	ECTS	Resultats d'aprenentatge
Exàmens	75%	5	0,2	1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17
Proves de seguiment	25%	3	0,12	1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18

Bibliografia

Llibre de referència:

Shriver-Atkins, Química Inorgànica, 4^a edició, Ed. McGraw-Hill, 2008

Bibliografia de consulta:

C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Química Inorgànica, 2^a edició, Ed. Pearson, 2006 (capítols 19, 20, 23, 25 i 26)

D. Astruc, Química Organometàl·lica, Ed. Reverté, 2003