

Química de Coordinació i Organometàlica

Codi: 102506

Crèdits: 6

Titulació	Tipus	Curs	Semestre
2502444 Química	OB	3	1

Professor de contacte

Nom: Ramón Yáñez López

Correu electrònic: Ramon.Yanez@uab.cat

Utilització d'idiomes a l'assignatura

Llengua vehicular majoritària: català (cat)

Grup íntegre en anglès: No

Grup íntegre en català: Sí

Grup íntegre en espanyol: No

Equip docent

Josefina Pons Picart

Juli Real Obradors

Ramón Yáñez López

Jordi García-Antón Aviñó

Prerequisits

És molt recomanable que per a cursar aquesta assignatura s'hagin superat les assignatures Química dels Elements, Espectroscòpia i ERCO de segon curs del Grau de Química, ja que diferents conceptes de les assignatures de segon seran usats en l'assignatura Química de Coordinació i Organometàlica sense explicació prèvia.

Objectius

Química de Coordinació i Organometàlica 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 Organometàlics 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 Organometàlica 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 que actua com a àcid de Lewis, principalment de transició, i lligands que són ions o molècules que tenen entitat pròpia, generalment bases de Lewis. 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 anàlisis 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 al seu reactivitat
2. Aplicar els continguts teòrics adquirits a l'explicació de fenòmens experimentals.
3. Avaluar els resultats experimentals de manera crítica i deduir-ne el significat.
4. Calcular l'estequiometria d'una reacció
5. Classificar els compostos organometàl·lics segons els lligands presents, destacant 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 la configuració electrònica més estable d'un ió metàl·lic a partir de la teoria del camp lligant i la de Orbitals Moleculares, en els entorns de coordinació més comuns
11. Deduir les configuracions electròniques estables d'un compost organometàl·lic.
12. Deduir l'estructura d'un compost més probable utilitzant la regla dels 18 electrons
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

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 Inorgánica, 2ª edició, Ed. Pearson, 2006 (capítols 19, 20, 23, 25 i 26)

D. Astruc, Química Organometàlica, Ed. Reverté, 2003. ISBN 978-3-540-46128-9. French ISBN 978-2-86883-493-5

J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad. Cuarta Edición, Oxford University Press, 2003, México

PART I. COMPOSTOS DE COORDINACIÓ DELS ELEMENTS DE TRANSICIÓ

1. Generalitats. (6 h= 5T+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 (6 h= 4T+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 (3 h= 2T+1P)

Estabilitat termodinàmica i constants de formació. Factors que afecten l'estabilitat termodinàmica d'un complex. Sèrie d'Irwing-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 (3h= 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 (5h= 4hT +1hP)

Monòxid de carboni. Fosfines. Hidrurs i dihidrogen. Hidrògens agòstics. Lligands h¹: alquils, alquenils, alquinils i arils. Lligands h²: 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 (4h= 3hT +1hP)

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

Metal·locens: síntesi i reactivitat. L'enllaç en el ferrocè. 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. (4h= 3hT +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. (6h= 5hT +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

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.

- Classes teòriques: El professor exposa els continguts de l'assignatura i respon als possibles dubtes que tingui l'alumne.
- 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 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.

3. 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.

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, 18
Recerca de bibliografia	5	0,2	1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18
Redacció de treballs de seguiment	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

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 de recuperació (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, preguntes a classe, etc). Cada alumne obtindrà, per tant, dues notes de seguiment (S1 i S2), que seran les mitjanes ponderades 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:

$$\text{Not1} = 0,85 \times \text{ExP1} + 0,15 \times \text{S1}$$

$$\text{Not2} = 0,85 \times \text{ExP2} + 0,15 \times \text{S2}$$

La nota final (NF) s'obtindrà de la manera següent:

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

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

- 1) La nota final de l'assignatura (NF) ha de ser $\geq 5,0$
- 2) Per a poder fer mitjana, ExP1 i ExP2 han de ser $\geq 4,0$

En cas de que no es compleixi el requisit anterior, l'alumne s'haurà de presentar a l'examen global de recuperació, on podrà recuperar un o els dos parcials, donat que les matèries de cada parcial estaran separades i identificades com tals (NR1 i NR2). La NF es calcularà reemplaçant els valors de Not1 i/o Not2 pels obtinguts a l'examen de recuperació NR1 i/o NR2.

Per a superar l'assignatura a l'examen global s'han de complir les dues condicions següents:

- 1) La nota final de l'assignatura ha de ser $\geq 5,0$
- 2) Per a poder fer mitja, Not1 i Not2 (NR1 i NR2 en cas de recuperació) han de ser $\geq 4,0$

Els alumnes que no superin l'assignatura perquè no superin algun dels blocs, independentment de quina sigui la seva mitjana global, obtindran una nota final màxima de 4,5

Els alumnes que superin el curs per parcials però vulguin millorar la seva qualificació, podran presentar a l'examen global però hauran de fer-lo complet; es a dir, les dues subproves corresponents a cada parcial. La nota de l'examen de recuperació substituirà la nota que es pogués tenir del conjunt dels dos parcials i, per tant, tindrà un pes del 85% (la nota dels treballs de seguiment no es podrà recuperar)

Per a poder ser considerat alumne avaluable cal:

- Assistir com a mínim al 80% de les classes
- Entregar com a mínim el 75% de les evidències sol·licitades
- Presentar-se com a mínim a un dels dos exàmens parcials

Si no es compleixen algun dels tres requisits anteriors, l'alumne serà considerat No Evaluable

Els alumnes hauran d'actuar de forma honesta al llarg del curs. Les actituds deshonestes (copiar, deixar copiar o tota acció encaminada a distorsionar una avaluació) en qualsevol prova de seguiment o examen seran motiu d'una qualificació de "Suspès" amb una nota final de 0 en l'assignatura, independentment de la resta de notes obtingudes per l'alumne. En particular, durant les proves escrites, els telèfons mòbils o qualsevol altre aparell de telecomunicació han d'estar desconnectats i guardats a les bosses o motxilles que qualsevol altre aparell de telecomunicació han d'estar desconnectats i guardats a les bosses o motxilles que hauran d'estar sobre la tarima. En cas que es detecti que un alumne porta algun dispositiu no autoritzat a sobre durant l'examen i/o prova de seguiment, l'alumne serà expulsat de l'aula i tindrà una qualificació de "Suspès" a l'assignatu

Activitats d'avaluació

Títol	Pes	Hores	ECTS	Resultats d'aprenentatge
Exàmens	85%	5	0,2	1, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17
Proves de seguiment	15%	3	0,12	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18

Bibliografia

Llibre de referència:

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

Bibliografia de consulta:

C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Química Inorgánica, 2ª edición, Ed. Pearson, 2006 (capítulos 19, 20, 23, 25 i 26)

D. Astruc, Química Organometálica, Ed. Reverté, 2003; English: Springer, 2007. ISBN 978-3-540-46128-9. French ISBN 978-2-86883-493-5

J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad. Cuarta Edición, Oxford University Press, 2003, México