

Química de Coordinación y Organometálica

Código: 102506
Créditos ECTS: 6

Titulación	Tipo	Curso	Semestre
2502444 Química	OB	3	1

Contacto

Nombre: Ramón Yáñez López

Correo electrónico: Ramon.Yanez@uab.cat

Uso de idiomas

Lengua vehicular mayoritaria: catalán (cat)

Algún grupo íntegramente en inglés: No

Algún grupo íntegramente en catalán: Sí

Algún grupo íntegramente en español: No

Equipo docente

Josefina Pons Picart

Juli Real Obradors

Ramón Yáñez López

Jordi García-Antón Aviñó

Prerequisitos

Para cursar esta asignatura es recomendable haber superado Química dels Elements, Espectroscopia i ERCO del segundo curso del grado de química, debido a que diferentes conceptos aprendidos durante las anteriores asignaturas serán utilizados durante las clases de Química de Coordinación y organometálica sin explicación previa.

Objetivos y contextualización

La Química de Coordinación y Organometálica es la asignatura obligatoria de tercer curso del área de conocimiento

Química Inorgánica y tiene como objetivo el proporcionar un conocimiento amplio de la Química de Coordinación

y de los Compuestos Organometálicos de los metales de transición. Su contenido se fundamenta principalmente en la asignatura Química de los Elementos de segundo curso, y en aspectos puntuales en las asignaturas Espectroscopia y Estructura y Reactividad de los Compuestos Orgánicos. Por otro lado, algunos

aspectos de la Química de Coordinación y Organometálica se relacionan con la Ciencia de los Materiales de tercer curso. Con la superación de esta asignatura el estudiante habrá adquirido buena parte de las habilidades

básicas en Química Inorgánica necesarias para su incorporación al mercado de trabajo o para continuar con su formación académica. Las habilidades se completarán después de haber cursado Ciencia de los Materiales en el segundo semestre de tercer curso.

De una forma unificada la asignatura proporciona conocimientos sobre los compuestos de coordinación (compuestos químicos que son fruto de la interacción entre un centro metálico que actúa como ácido de Lewis,

principalmente de transición, y ligandos que son iones o moléculas que tienen entidad propia, generalmente bases de Lewis. La asignatura se estructura en dos partes. En la primera se estudian las bases de la Química de Coordinación (ligandos, enlace, propiedades, espectros electrónicos y reacciones más importantes), y en la segunda parte el estudio se centra en los compuestos de coordinación de metales de transición con ligandos que contienen el carbono como átomo donador (compuestos organometálicos). El estudio de los compuestos Organometálicos de los elementos de transición se organiza mediante una presentación de los ligandos Organometálicos, de la regla de los 18 electrones, del estudio de los diferentes tipos de ligandos orgánicos (enlace, estructura y reacciones) y de las aplicaciones catalíticas más importantes de estos compuestos. La asignatura consta de clases de teoría y clases de resolución de ejercicios. Las prácticas de laboratorio sobre Química de Coordinación y Organometálica están incluidas en la asignatura Laboratorio de Síntesis.

Competencias

- Demostrar que comprende los conceptos, principios, teorías y hechos fundamentales de las diferentes áreas de la Química.
- Desarrollar trabajos de síntesis y análisis de tipo químico en base a procedimientos previamente establecidos.
- Reconocer y analizar problemas químicos y plantear respuestas o trabajos adecuados para su resolución, incluyendo en casos necesarios el uso de fuentes bibliográficas.

Resultados de aprendizaje

1. Analizar los factores termodinámicos y cinéticos que afectan a la formación del enlace metal-carbono y a su reactividad.
2. Aplicar los contenidos teóricos adquiridos a la explicación de fenómenos experimentales.
3. Calcular la estequiometría de una reacción.
4. Clasificar ligandos dentro de la serie espectroquímica.
5. Clasificar los compuestos organometálicos según los ligandos presentes, destacando la importancia de los ligandos carbonilos y fosfina.
6. Clasificar y racionalizar los mecanismos de reacción más importantes de los complejos metálicos.
7. Construir los ciclos catalíticos más importantes que involucran especies organometálicas.
8. Deducir el desdoblamiento de los términos energéticos de un ión metálico en un campo octaédrico.
9. Deducir la configuración electrónica más estable de un ión metálico a partir de la teoría del campo ligando y la de Orbitales Moleculares, en los entornos de coordinación más comunes.
10. Deducir la estructura de un compuesto más probable utilizando la regla de los 18 electrones.
11. Deducir las configuraciones electrónicas estables de un compuesto organometálico.
12. Describir los mecanismos de reacción más importantes.
13. Destacar la gran reactividad del enlace metal-carbono.
14. Evaluar resultados experimentales de forma crítica y deducir su significado.
15. Identificar las reacciones catalíticas organometálicas más importantes.
16. Interpretar los espectros electrónicos de los compuestos de coordinación.
17. Manejar con soltura la tabla periódica y situar cada elemento en su posición correcta.
18. Reconocer los parámetros termodinámicos y cinéticos que afectan a la formación de especies de coordinación y los mecanismos de reacción.
19. Resolver problemas con la ayuda de bibliografía complementaria proporcionada.

Contenido

Curso: Tercero

Asignatura: semestral

Créditos ECTS: 6

Horas totales: $6 \times 25 = 150$

Horas presenciales: 50

Horas trabajo alumno: 100

Libro de referencia: Shriver-Atkins, Química Inorgánica, 4ª edición, Ed. McGraw-Hill, 2008

PARTE I. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE los ELEMENTOS DE TRANSICIÓN

1. Generalidades. (6 h = 5T+1P)

Definición, propiedades generales y aplicaciones.

ligandos de coordinación: Clasificación estructural. ligandos mono y polidentados. ligandos terminales, quelatos y puente.

ligandos ambidentados. Clasificación de los ligandos según el tipo de enlace.

Estereoquímica: Números de coordinación y geometrías. Isomería constitucional y configuracional.

Enantioisomería en complejos octaédricos.

2. Estructura y enlace en los compuestos de coordinación (I) (10 h = 7T+3P)

Teoría del Campo Cristalino (TCC): Geometrías octaédrica, tetraédrica y plano-cuadrada. Campo Cristalino y energía

de apareamiento. Complejos de espín alto y de espín bajo. Propiedades magnéticas, Energía de Estabilización del Campo Cristalino (EECC). EECC de complejos octaédricos versus complejos tetraédricos.

Factores que influyen en el campo cristalino. Serie espectroquímica de ligandos y serie espectroquímica de metales.

Parámetros de Jorgensen.

Distorsiones como fuente de estabilización. Efecto Jahn-Teller. Distorsiones de la geometría octaédrica.

Consecuencias del campo cristalino: radios iónicos, energías de hidratación, estados de oxidación, etc.

Covalencia en

los compuestos de coordinación. Efecto nefelauxético. Parámetros de Jorgensen.

3. Estructura y enlace en los compuestos de coordinación (II) (3 h = 2T+1P)

Teoría de Orbitales Moleculares (TOM) aplicada a los compuestos de coordinación. Geometría octaédrica.

Construcción del diagrama de orbitales moleculares (OM) de un complejo octaédrico con interacciones ligando-metal.

Influencia de la interacción ligando-metal en el diagrama de OM de un complejo octaédrico. Justificación de la serie espectroquímica.

4. Espectroscopia UV-visible (6 h = 4T+2P)

Espectroscopia electrónica: Introducción. Términos espectroscópicos de los metales de transición.

Determinación del término

fundamental del ión libre. Desdoblamiento de los términos en un campo octaédrico. Determinación del estado fundamental del complejo. Transiciones d-d. Reglas de selección. Aproximación del campo débil.

Configuración d y n

número de bandas. Ecuaciones de campo débil. Diagramas de Orgel. Aproximación del campo fuerte.

Diagramas de correlación

campo débil-campo fuerte. Diagramas de Tanabe-Sugano. Interpretación de los espectros electrónicos de los compuestos de coordinación. Efecto Jahn-Teller. Transiciones de transferencia de carga.

5. Reactividad en los compuestos de coordinación (3 h = 2T+1P)

Estabilidad termodinámica y constantes de formación. Factores que afectan la estabilidad termodinámica de un complejo. Serie de Irwing-Williams. Ácidos y bases duros y blandos. Efecto quelato y macrocíclico. Leyes de velocidad y mecanismos de reacción en los compuestos de coordinación. Reacciones de sustitución de ligandos en complejos octaédricos y plano-cuadrados. Efecto trans. Reacciones de transferencia electrónica. Diagramas de potencial. Mecanismos de esfera externa y esfera interna.

PARTE II. COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE los ELEMENTOS DE TRANSICIÓN.

6. Aspectos generales ($3h = 2hT + 1hP$)

Breve reseña histórica. Configuraciones electrónicas estables. La regla de los 18 electrones: recuento iónico y covalente.

Nomenclatura de los compuestos organometálicos.

7. Tipo de ligandos ($5h = 4hT + 1hP$)

Monóxido de carbono. Fosfinas. Hidruros y dihidrogen. Hidrógenos agósticos. ligandos hauto 1 : alquilos, alquénilos, alquínilos y arilos. ligandos hauto 2 : alquenos y alquins. ligandos dieno y polieno no conjugados. Dinitrogeno y monóxido de nitrógeno. Polienos conjugados: butadieno, ciclobutadieno y ciclooctatetraeno. Arenos. alil y ligandos enil. Carbenos.

8. Tipo de compuestos importantes ($4h = 3hT + 1hP$)

Carbonilos homolèpticos: estructura y síntesis. Reactividad de los compuestos carbonílicos. Espectroscopia de los compuestos carbonílicos.

Metalocenos: síntesis y reactividad. El enlace en el ferroceno. Fluxionalidad de los metalocenos. Metalocenos angulares.

Clústeres metálicos: estructura y recuento de electrones. Síntesis de clústeres metálicos.

9. Reacciones de los compuestos organometàl-lics. ($4h = 3hT + 1hP$)

Sustitución de ligandos. Adición oxidante y eliminación reductora. Metàtesis de enlace(hidrogenòlisi). Inserción migratoria 1,1. Inserciones 1,2 y b-eliminación de hidruros. Otras eliminaciones de hidruro.

10. Catàlisis. ($6h = 5hT + 1hP$)

Generalidades. Coordenada de reacción. Ciclo catalítico. Características de un catalizador: actividad, estabilidad y selectividad.

Tipo de catàlisis

Algunos ejemplos de procesos catalizados por compuestos organometàl-lics: hidrogenación de alquenos; hidroformilació; carbonilació de metanol; metàtesis de alquenos; reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por complejos de Pd; polimerización de alquenos.

Metodología

El alumno realizará tres tipos de actividades: dirigidas, autónomas y supervisadas.

1. Actividades dirigidas: La asistencia es obligada y se realizan en presencia de un profesor.

Clases teóricas: El profesor expone los contenidos de la asignatura y responde a las posibles dudas que tenga el alumno.

Clases de problemas: Los conocimientos adquiridos en las clases magistrales y en las actividades autónomas del alumno, principalmente a través del estudio, se aplican a la resolución de problemas y ejercicios relativos a los contenidos de la asignatura

2. Actividades supervisadas: El alumno puede solicitar al profesorado de la asignatura tutorías de apoyo para la asimilación de la materia expuesta en las clases de teoría y de problemas, y para la resolución de trabajos de seguimiento.

3. Actividades autónomas: Con estas actividades el alumno a solas, o en grupo, tiene que lograr las competencias propias de la asignatura. Dentro de estas actividades encontramos el estudio, la resolución de problemas, la redacción de trabajos, la lectura de textos y la investigación de bibliografía

Actividades

Título	Horas	ECTS	Resultados de aprendizaje
Tipo: Dirigidas			
-	13	0,52	1, 2, 14, 3, 5, 6, 4, 7, 8, 10, 9, 11, 13, 16, 18, 19
-	37	1,48	1, 2, 14, 3, 5, 6, 4, 7, 8, 10, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 19
Tipo: Supervisadas			
-	4	0,16	1, 2, 14, 3, 5, 6, 4, 7, 8, 10, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 19
Tipo: Autónomas			
-	5	0,2	1, 5, 6, 4, 7, 8, 10, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 19
-	5	0,2	1, 5, 6, 4, 7, 8, 10, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 19
-	10	0,4	1, 2, 14, 5, 6, 4, 7, 8, 10, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 19
-	15	0,6	1, 2, 14, 3, 5, 6, 4, 7, 8, 10, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 19
-	53	2,12	1, 2, 14, 5, 6, 4, 7, 8, 10, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 19

Evaluación

Exámenes

A efectos de evaluación, la asignatura se encuentra dividida en dos partes.

A lo largo del semestre se realizarán dos exámenes parciales, uno de cada parte (ExP1 y ExP2), y un examen global de recuperación (ExG), todos ellos con una nota entre 0 y 10.

Trabajo de seguimiento

A lo largo del semestre se recogerán un cierto número de pruebas del seguimiento del alumno (problemas resueltos individualmente o en grupo, pruebas cortas de aula, preguntas a clase, etc). Cada alumno obtendrá, por lo tanto, dos

notas de seguimiento (S1 y S2), que serán las medias ponderadas de las calificaciones obtenidas en las pruebas de seguimiento de cada parte de la asignatura.

Calificaciones:

Cada parte de la asignatura tendrá una calificación (Not1 y Not2) que será:

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

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

La nota final (NF) se obtendrá de la manera siguiente:

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

Para superar la asignatura por parciales se tienen que cumplir las dos condiciones siguientes:

- 1) La nota final de la asignatura (NF) tiene que ser $\geq 5,0$
- 2) Para poder hacer media, ExP1 y ExP2 tienen que ser $\geq 4,0$

En caso de que no se cumpla el requisito anterior, el alumno se tendrá que presentar al examen global de recuperación, donde podrá recuperar uno o los dos parciales, dado que las materias de cada parcial estarán separadas e identificadas como tales (NR1 y NR2). La NF se calculará reemplazando los valores de Not1 y/o Not2 por los obtenidos al examen de recuperación NR1 y/o NR2.

Para participar en la recuperación el alumnado tiene que haber estado previamente evaluado en un conjunto de actividades, el peso de las cuales equivalga a un mínimo de dos terceras partes de la calificación total de la asignatura.

Para superar la asignatura al examen global se tienen que cumplir las dos condiciones siguientes:

- 1) La nota final de la asignatura tiene que ser $\geq 5,0$
- 2) Para poder hacer media, Not1 y Not2 (NR1 y NR2 en caso de recuperación) tienen que ser $\geq 4,0$

Los alumnos que no superen la asignatura porque no superen alguno de los bloques, independientemente de qué sea su media global, obtendrán una nota final máxima de 4,5.

Los alumnos que superen el curso por parciales pero quieran mejorar su calificación, podrán presentar al examen global pero tendrán que hacerlo completo es decir, las dos pruebas correspondientes a cada parcial.

La nota

del examen de recuperación sustituirá la nota que se pudiera tener del conjunto de los dos parciales y, por lo tanto,

tendrá un peso del 85% (la nota de los trabajos de seguimiento no se podrá recuperar). En el examen global, el estudiante no optará a la calificación de Matrícula de Honor.

Las notas finales de los alumnos aprobados se podrán normalizar de 0 a 10 (la nota máxima tiene que ser 10, respetando el orden, y se podrá incrementar hasta 1.5 puntos la nota) a fin y efecto de lograr la distribución entre

aprobados, notables, excelentes y MHs que los profesores consideren idónea.

Los alumnos tendrán que actuar de forma honesta a lo largo del curso. Las actitudes deshonestas (copiar, dejar

copiar o toda acción encaminada a distorsionar una evaluación) en cualquier prueba de seguimiento o examen

serán motivo de una calificación de "Suspendido" con una nota final de 0 en la asignatura, independientemente del

resto de notas obtenidas por el alumno. En particular, durante las pruebas escritas, los teléfonos móviles o cualquier

otro aparato de telecomunicación tienen que estar desconectados y guardados a lesbosseso mochilas que cualquier otro aparato de telecomunicación tienen que estar desconectados y guardados a las bolsas o mochilas que

tendrán que estar sobre la tarima. En caso de que se detecte que un alumno lleva algún dispositivo no autorizado encima

durante el examen y/o prueba de seguimiento, el alumno será expulsado del aula y tendrá una calificación de

"Suspendido"
a la asignatura.

Actividades de evaluación

Título	Peso	Horas	ECTS	Resultados de aprendizaje
-	-	2	0,08	1, 3, 5, 4, 7, 8, 10, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 18
-	-	2	0,08	1, 3, 5, 4, 7, 8, 10, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 18
-	-	2	0,08	1, 2, 14, 3, 5, 6, 4, 7, 8, 10, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 19
Examen global	85%	2	0,08	1, 3, 5, 4, 7, 8, 10, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18

Bibliografía

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. 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