

## 60451 - Diseño molecular en química inorgánica y organometálica

### Información del Plan Docente

Año académico	2017/18
Centro académico	100 - Facultad de Ciencias
Titulación	543 - Máster Universitario en Química Molecular y Catálisis Homogénea
Créditos	6.0
Curso	1
Periodo de impartición	Primer Semestre
Clase de asignatura	Obligatoria
Módulo	---

### 1. Información Básica

#### 1.1. Introducción

En la asignatura *Diseño Molecular en Química Inorgánica y Organometálica* se estudiarán los métodos de síntesis, los modelos de enlace, las propiedades y la reactividad de los complejos de coordinación y organometálicos mono o polinucleares, con o sin enlaces metal-metal, así como el estudio de los compuestos clúster 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.

#### 1.2. Recomendaciones para cursar la 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.

#### 1.3. 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 de forma coordinada con otras asignaturas del módulo *Química Molecular 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.

#### 1.4. 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

## 60451 - Diseño molecular en química inorgánica y organometálica

pequeños para profundizar en algunos temas.

Las prácticas de la asignatura, junto a las de otras 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.

### 2.Resultados de aprendizaje

#### 2.1.Resultados de aprendizaje que definen la asignatura

Aplicar conceptos básicos de química de la coordinación a la síntesis de complejos que incorporen moléculas pequeñas.

Evaluar los posibles modos de coordinación, el enlace, las propiedades, la reactividad y las posibles aplicaciones.

Conocer y aplicar conceptos acerca del enlace metal-metal a compuestos di-polinucleares y clústeres.

Identificar los métodos de síntesis, utilidad y aplicaciones de las nanopartículas.

Conocer los fundamentos y características de los diversos enlaces M-C y reconocer las diferentes familias de compuestos organometálicos.

Conocer los procesos habituales en síntesis de complejos organometálicos y sus propiedades generales.

Predecir la estabilidad y reactividad de los distintos tipos de compuestos organometálicos de metales de transición y ser capaz de proponer métodos de síntesis.

Aplicar la información de técnicas analíticas y de caracterización espectroscópicas al análisis de los compuestos organometálicos.

Resolver y discutir de forma crítica problemas y cuestiones sobre estructura y reactividad de compuestos organometálicos.

Reconocer la utilidad de los compuestos organometálicos para la síntesis de moléculas orgánicas y como catalizadores en procesos químicos.

Conocer las aplicaciones de los compuestos de coordinación y organometálicos en terapias médicas y en la preparación de especies luminiscentes.

#### 2.2.Importancia de los resultados de aprendizaje

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.

## 60451 - Diseño molecular en química inorgánica y organometálica

### 3. Objetivos y competencias

#### 3.1. Objetivos

Esta asignatura constituye 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.

#### 3.2. Competencias

Conocer y predecir la síntesis y estabilidad de compuestos de coordinación.

Reconocer e interpretar las modificaciones que sufren las moléculas una vez que se coordinan a un centro metálico y prever su nueva reactividad.

Reconocer la presencia de enlaces metal-metal en compuestos de coordinación polinucleares o en clústeres.

Diseñar la preparación de nanopartículas y predecir posibles aplicaciones.

Utilizar el vocabulario y la terminología específica en el marco de la Química Inorgánica.

Reconocer los compuestos organometálicos y predecir su estabilidad.

Predecir la diferente reactividad de los compuestos organometálicos.

Diseñar posibles rutas sintéticas para compuestos organometálicos de metales de transición.

Diseñar y sintetizar nuevas moléculas orgánicas, inorgánicas u organometálicas de interés industrial y tecnológico.

Utilizar los datos analíticos y espectroscópicos de las técnicas habituales para elucidar la composición y estructura de los compuestos organometálicos.

Comprender, interpretar e investigar los mecanismos de reacciones estequiométricas y catalíticas.

Aplicar protocolos, procedimientos y técnicas experimentales avanzadas de síntesis.

## 60451 - Diseño molecular en química inorgánica y organometálica

Conocer las aplicaciones prácticas de los compuestos organometálicos en síntesis y catálisis.

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

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

### 4. Evaluación

#### 4.1. Tipo de pruebas, criterios de evaluación y niveles de exigencia

La evaluación continua de esta asignatura está basada en las siguientes actividades con la ponderación que se indica:

1.- Control de cuestiones teóricas, cuestiones teórico-prácticas, resolución de problemas, y actividades relacionadas de los temas 1 a 5 que podrá eliminar materia cuando se obtenga una calificación superior a 5 puntos sobre 10. (P1).

2.- La preparación y exposición oral de forma individual o en grupo de un trabajo dirigido basado en un artículo científico relacionado con los contenidos de la asignatura (T1).

3.- Una prueba escrita dentro del periodo de pruebas globales consistente en la resolución de problemas y cuestiones teóricas y/o teórico-prácticas de los temas 6-10 que podrá incluir cuestiones relacionadas con las prácticas. P2). Los estudiantes que no se hubieran presentado a la prueba P1 o no hubieran alcanzado una puntuación de 5 sobre 10, dispondrán adicionalmente de una prueba relativa a los temas 1 a 5 que supondrá el 35% de la nota final (P1').

La calificación final será la mejor de las siguientes notas:

$$\text{NOTA 1} = 0,35*(\text{P1} \text{ ó } \text{P1}') + 0,25*\text{T1} + 0,40*\text{P2}$$

$$\text{NOTA 2} = 0,45*\text{P1}' + 0,55*\text{P2}$$

La calificación de los alumnos en la segunda convocatoria anual se realizará mediante una única prueba escrita que comprenderá todos los temas de teoría, problemas y práctica definidos como actividades de aprendizaje programadas.

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 al *Reglamento de Normas de Evaluación del Aprendizaje* (<http://www.unizar.es/ice/images/stories/calidad/Reglamento%20Evaluacion.pdf>). 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.

### 5. Metodología, actividades, programa y recursos

#### 5.1. Presentación metodológica general

1.- Clases teóricas (4 ECTS)

## 60451 - Diseño molecular en química inorgánica y organometálica

2.- Clases de problemas y seminarios (1,5 ECTS)

3.- Prácticas de laboratorio (0,5 ECTS)

### 5.2.Actividades de aprendizaje

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.

Clases de resolución de problemas y seminarios. Esta actividad comprende 15 horas de clases presenciales en las que los alumnos, de forma individual o en grupo, resolverán casos prácticos y trabajarán artículos científicos relacionados con los contenidos de la asignatura.

Prácticas de laboratorio. Esta actividad comprende 5 horas y son obligatorias. Las prácticas de la asignatura junto a las de otras asignaturas del Módulo Química Molecular y Catálisis constituyen un bloque integrado.

Trabajos Dirigidos.

Tutorías. Los alumnos dispondrán de 3 horas semanales para tutorías individualizadas.

### 5.3.Programa

El programa de la asignatura comprende los siguientes temas:

**Tema 1.- Conceptos fundamentales en Q. 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.

**Tema2.- Activación de pequeñas moléculas por coordinación a centros metálicos.** Coordinación de CO<sub>2</sub> a centros metálicos y reactividad. Reacciones de carboxilación. Complejos con NO y N<sub>2</sub>O, modos de coordinación de los óxidos de nitrógeno y procesos de reducción. Coordinación y activación de moléculas diatómicas. 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. Complejos con enlace quíntuple. 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 clústeres. Concepto de Isolobularidad. clústeres de halogenuro. Métodos de síntesis de clústeres y reactividad.

**Tema 5.- Clústeres 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 sigma dadores.

## 60451 - Diseño molecular en química inorgánica y organometálica

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. Alquenos y alquinos de metales de transición. Preparación, propiedades y aplicaciones.

**Tema 7.- Complejos de metales de transición con enlace múltiple M-C.** Carbenos de metales de transición. Tipos de carbenos: preparación, estructura, enlace y reactividad. Complejos vinilideno y alenilideno. Carbinos metálicos: preparación, estructura, enlace y reactividad. Aplicaciones.

**Tema 8.- Complejos de metales de transición con enlace sigma-pi M-C (sistemas abiertos y cíclicos no aromáticos).** Enlace, estructura, preparación, reactividad y aplicaciones de complejos de monoolefinas y de diolefinas conjugadas. Alquinos complejos de metales de transición. Alil y enil derivados de metales de transición. Enlace, estructura, preparación, reactividad. Aplicaciones.

**Tema 9.- Complejos de metales de transición con enlace sigma-pi M-C (sistemas aromáticos).** Compuestos de metales de transición con anillos aromáticos. Tipos de compuestos: sándwich y semisándwich. 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(areno)metal complejos. Compuestos semisándwich areno metal carbonilos. Complejos metálicos con anillos aromáticos de siete y de ocho miembros. Preparación, propiedades y aplicaciones.

**Tema 10.- Terapias médicas con complejos metálicos.** Elementos esenciales. Terapia de quelatación. Agentes de diagnóstico. Radiofármacos. Agentes Terapéuticos (anticancerígenos, antiartríticos, antibióticos).

### 5.4. Planificación y calendario

Toda la información sobre horarios, calendario y exámenes se publica en la web de la Facultad de Ciencias: <https://ciencias.unizar.es/calendario-y-horarios>, y en la web del Máster: <http://masterqmch.unizar.es>.

En reprografía y/o a través del Anillo Digital Docente se proporcionará al alumno diverso material docente preparado por los profesores de la asignatura (<https://moodle2.unizar.es/add>).

### 5.5. Bibliografía y recursos recomendados

**BB** Activation of small molecules: organometallic and bioinorganic perspectives / edited by William B. Tolman. Weinheim: Wiley-VCH, cop. 2006

**BB** Bochmann, Manfred. Organometallics. 2, Complexes with transition metal- carbon [p]-bonds / Manfred Bochmann. - 1st ed. repr. Oxford [etc.]: Oxford University Press, 2000

**BB** Crabtree, Robert H. The organometallic chemistry of the transition metals / Robert H. Crabtree. 5ª ed. Hoboken, N.J.: Wiley, 2009

**BB** Elschenbroich, Christoph. Organometallics / Christoph Elschenbroich; translated by Jose Oliveira and Christoph Elschenbroich. 3rd completely rev. and extended ed. Weinheim [etc.]: Wiley-VCH, cop. 2006

**BB** Fehlner, Thomas P. Molecular clusters: a bridge to solid-state chemistry / Thomas P. Fehlner, Jean-François Halet, Jean-Yves Saillard Cambridge: Cambridge University Press, 2007

## 60451 - Diseño molecular en química inorgánica y organometálica

- BB** Gielen, Marcel. Metallotherapeutic drugs and metal-based diagnostic agents: the use of metals in medicine / Marcel Gielen, Edward R. T. Tiekink Chichester: John Wiley & Sons, cop. 2005
- BB** Hill, Anthony F. Organotransition metal chemistry / Anthony F. Hill Cambridge: Royal Society of Chemistry, cop. 2002
- BB** Multiple bonds between metal atoms / edited by F. Albert Cotton, Carlos A. Murillo and Richard A. Walton. - 3rd ed. New York: Springer Science and Business Media, 2005
- BB** Nanoparticles: from theory to application / edited by Günther Schmid Weinheim: Wiley-VCH, cop. 2004
- BB** Optoelectronic properties of inorganic compounds / edited by D. Max Roundhill and John P. Fackler, Jr. New York [etc]: Plenum Press, cop. 1999
- BB** Uses of inorganic chemistry in medicine / edited by Nicholas P. Farrell. - [1st ed.] Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999
- BC** Astruc, Didier. Química organometálica con ejercicios corregidos / Didier Astruc; traducción, Carmen Claver, Beatriz Alonso Barcelona: Reverté, D.L. 2003
- BC** Bochmann, Manfred. Organometallics. 1, Complexes with transition metal- carbon [s]-bonds / Manfred Bochmann. - [1st ed. repr.] Oxford [etc.]: Oxford University Press, 2000
- BC** Carriedo Ule, Gabino A. Curso de iniciación a la química organometálica / Gabino A. Carriedo Ule, Daniel Miguel San José. - [1ª ed.] Oviedo: Universidad de Oviedo, Servicio de Publicaciones, D.L.1995
- BC** Cisplatin: chemistry and biochemistry of a leading anticancer drud / Bernhard Lippert, ed. Weinheim [etc.]: Wiley-VCH, cop. 1999
- BC** Dabrowiak, James C. Metals in medicine / James C. Dabrowiak Hoboken: Wiley, cop. 2009
- BC** Elschenbroich, Christoph. Organometallics: a concise introduction / Christoph Elschenbroich, Albrecht Salzer. - 2nd ed., 4ª repr. Weinheim [etc.]: VCH, 2001 (repr.)
- BC** González-Moraga, Guillermo. Cluster chemistry: introduction to the chemistry of transition metal and main group element molecular clusters / Guillermo González-Moraga. - [1a ed.] Berlin [etc.]: Springer-Verlag, cop. 1993
- BC** Hegedus, Louis S. Transition metals in the synthesis of complex organic molecules / Louis S. Hegedus. - 3rd ed. Sausalito, California: University Science Books, cop. 2010
- BC** Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials / edited by Hartmut Yersin Weinheim: Wiley-VCH, cop. 2008
- BC** Metal compounds in cancer therapy / edited by Simon P. Fricker. - 1st ed. London: Chapman & Hall, 1994
- BC** Nugent, William A. Metal-ligand multiple bonds: the chemistry of transition metal complexes containing oxo, nitrido,

## 60451 - Diseño molecular en química inorgánica y organometálica

imido, alkylidene, or alkylidyne ligands / William A. Nugent, James M. Mayer. - [1st ed.] New York [etc.]: John Wiley & Sons, cop. 1998

**BC** Pruchnik, Florian P. Organometallic chemistry of the transition elements / Florian P. Pruchnik; translated from polish by Stan A. Duraj. - [1st ed.] New York [etc.]: Plenum Press, cop. 1990

**BC** Spessard, Gary O. Organometallic chemistry / Gary O. Spessard, Gary L. Miessler New Jersey: Prentice-Hall, cop. 1997

### LISTADO DE URLs:

Rob Toreki's Organometallic HyperText Book. <http://www.ilpi.com/organomet>