

**MÁSTER UNIVERSITARIO
INDUSTRIA E INVESTIGACIÓN QUÍMICA**

Compuestos Organometálicos
en Síntesis y Catálisis

Guía Docente

Guía Docente

1. Datos descriptivos de la materia

Carácter: Optativa

Convocatoria: Anual

Créditos: 3 ECTS (12h clases presenciales + 7h seminario + 2h tutorías)

Profesorado USC:

Carlos Saá Rodríguez

Catedrático de Química Orgánica

Departamento de Química Orgánica

Facultad de Química

Clases expositivas: 6h

Tutorías: 1h

José Manuel Vila Abad

Catedrático de Química Inorgánica

Departamento de Química Inorgánica

Facultad de Química

Clases expositivas: 6h

Tutorías: 1h

Dolores Pérez Meirás

Profesora Titular de Química Orgánica

Departamento de Química Orgánica

Facultad de Química

Clases de seminario: 7h

Profesorado UDC:

Luis Sarandeses da Costa

Catedrático de Química Orgánica,
Departamento de Química Fundamental
Facultad de Ciencias
Clases de seminario: 7h
Tutorías: 2h

Profesorado UVigo:

Rosana Álvarez Rodríguez

Catedrática de Química Orgánica,
Departamento de Química Orgánica
Facultad de Química
Clases de seminario: 7h
Tutorías: 2h

Idioma en que es impartida: Castellano e inglés

2. Situación, significado e importancia de la materia en el ámbito de la titulación

2.1. Bloque al que pertenece la materia en el Plan de Estudios. Materias con las que se relaciona

Bloque 2: Química Sintética. Se relaciona fundamentalmente con la asignatura "Complejos metálicos" de dicho bloque (referidos a complejos metálicos de coordinación) y estas asignaturas son básicas para la especialidad de Química Sintética.

2.2. Papel que juega este curso en ese bloque formativo y en el conjunto del Plan de Estudios

Esta asignatura es clave en el Bloque de Química Sintética, porque estudia la estructura y la reactividad de los complejos organometálicos y sus aplicaciones catalíticas en síntesis química. Asimismo, esta materia contiene conceptos fundamentales para comprender otras asignaturas del Master pertenecientes a los Bloques de Química Biológica y Nanoquímica y Nuevos Materiales.

2.3. Conocimientos previos (recomendados/obligatorios) que los estudiantes han de poseer para cursar la asignatura

Es obligatorio haber cursado con anterioridad las asignaturas del grado de Química.

3. Objetivos del aprendizaje y competencias a alcanzar por el estudiante con la asignatura

3.1. Objetivos del aprendizaje

- Predecir de forma razonada la estabilidad y la reactividad de los complejos organometálicos en función de sus características electrónicas.
- Proponer mecanismos razonables, fundamentados en las reacciones organometálicas básicas, para las reacciones catalizadas por complejos organometálicos.
- Utilizar razonamientos basados en efectos estéricos y electrónicos para predecir como los cambios en los reactivos, metales y ligandos afectan al curso de las reacciones.
- Plantear rutas sintéticas actuales con etapas clave basadas en complejos organometálicos.
- Leer e interpretar críticamente los trabajos científicos actuales, con comprensión y explicación de su contenido y significancia.

3.2. Competencias generales

- Poseer y comprender conocimientos que aporten una base u oportunidad de ser originales en el desarrollo y/o aplicación de ideas, a menudo en un contexto de investigación.
- Que los estudiantes sepan aplicar los conocimientos adquiridos y su capacidad de resolución de problemas en entornos nuevos o poco conocidos dentro de contextos más amplios (o multidisciplinares) relacionados con su área de estudio.
- Que los estudiantes sean capaces de integrar conocimientos y enfrentarse a la complejidad de formular juicios a partir de una información que, siendo incompleta o limitada, incluya reflexiones sobre las responsabilidades sociales y éticas vinculadas a la aplicación de sus conocimientos y juicios.
- Identificar información de la literatura científica utilizando los canales apropiados e integrar dicha información para plantear y contextualizar un tema de investigación.
- Utilizar terminología científica en lengua inglesa para argumentar los resultados experimentales en el contexto de la profesión química.
- Aplicar correctamente las nuevas tecnologías de captación y organización de información para solucionar problemas en la actividad profesional.

3.3. Competencias específicas

- Definir conceptos, principios, teorías y hechos especializados de las diferentes áreas de la Química.
- Proponer alternativas para la resolución de problemas químicos complejos de las diferentes especialidades químicas.
- Aplicar los materiales y las biomoléculas en campos innovadores de la industria e ingeniería química.
- Operar con instrumentación avanzada para el análisis químico y la determinación estructural.

• 4. Contenidos del curso

4.1. Epígrafes del curso:

Contenidos teóricos:

Tema 1. Características generales de los complejos organometálicos

Tema 2. Mecanismos de las reacciones organometálicas

Tema 3. Reacciones de acoplamiento cruzado. Reacción de Heck

Tema 4. Reacciones de carbonilación y descarbonilación

Tema 5. Complejos metal-carbeno

Tema 6. Complejos metal-alquino

Tema 7. Complejos metal alqueno, metal-dieno y dienilo. Reacciones vía complejos η^3 -alilo.
Complejos metal-areno

Tema 8. Reacciones de activación C-H

4.2. Bibliografía recomendada

4.2.1. Básica (manuales de referencia)

- Hegedus, L. S.; Söderberg, B. C. G. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules* 3rd Ed., University Science Books, 2009.
- Bates, R. *Organic Synthesis using Transition Metals*, Wiley, 2012.

4.2.2. Complementaria

- *Transition Metals for Organic Synthesis: Building Blocks and Fine Chemicals*, 2nd Ed.; Beller, M.; Bolm, C., Eds., Wiley-VCH, 2004.
- *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2nd Ed.; de Meijere, A.; Diederich, F., Eds., Wiley-VCH, 2004.
- R. H. Crabtree, E. Peris Fajarnés *Química organometálica de los metales de transición*, Ed. Publicacions de la Universitat Jaume I, 1997.

TEMA 1. Características generales de los complejos organometálicos

1. Sentido del tema (Introducción)

En este tema se analizarán las características generales de los complejos organometálicos: tipos de ligandos, número de electrones, estado de oxidación, configuración dn, etc. También se analizarán los principales aspectos estructurales de los complejos.

2. Epígrafes del tema

1) Formalismos: a) estado de oxidación, b) configuración electrónica, número de coordinación, y regla de los 18 e-, c) clases de ligandos. 2) Consideraciones sobre el enlace. 3) Consideraciones estructurales.

3. Bibliografía

Hegedus, L. S.; Söderberg, B. C. G. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules* 3rd Ed., University Science Books, 2009.

Capítulo 1, páginas 1-12

4. Actividades a desarrollar

Resolver los ejercicios indicados por el profesor y entregarlos en la fecha indicada en el *calendario de actividades de la materia*. En el seminario correspondiente a este tema, los alumnos resolverán estos ejercicios en la pizarra.

TEMA 2. Mecanismos de las reacciones organometálicas

1. Sentido del tema (Introducción)

En este tema se analizarán los mecanismos de las reacciones organometálicas básicas. Se comentarán las series de reacciones habituales en los ciclos catalíticos más importantes.

2. Epígrafes del tema.

1) Mecanismo asociativo y disociativo. 2) Adición oxidante y eliminación reductora. 3) Inserciones y eliminaciones. 4) Ataques nucleofílicos y electrofílicos a ligandos coordinados al metal. 5) Transmetalación.

3. Bibliografía

Hegedus, L. S.; Söderberg, B. C. G. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules* 3rd Ed., University Science Books, 2009.

Capítulo 2, páginas 13-38

4. Actividades a desarrollar

Resolver los ejercicios indicados por el profesor y entregarlos en la fecha indicada en el *calendario de actividades de la materia*. En el seminario correspondiente a este tema, los alumnos resolverán estos ejercicios en la pizarra.

TEMA 3. Reacciones de acoplamiento cruzado. Reacción de Heck

1. Sentido del tema (Introducción)

En este tema se analizarán las principales reacciones de acoplamiento cruzado entre especies organometálicas Csp^3 , Csp^2 y Csp catalizadas por especies organometálicas. Se analizará la

reacción de Heck como una reacción fundamental en la formación de olefinas en condiciones catalíticas.

2. Epígrafes del tema

1) Reacciones de acoplamiento cruzado de especies organometálicas C-sp³. 2) Reacciones de acoplamiento cruzado de especies organometálicas C-sp². 3) Reacciones de acoplamiento cruzado de especies organometálicas C-sp. 4) Reacción de Heck.

3. Bibliografía

Hegedus, L. S.; Söderberg, B. C. G. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules* 3rd Ed., University Science Books, 2009.

Capítulo 4, páginas 65-115.

4. Actividades a desarrollar.

Resolver los ejercicios indicados por el profesor y entregarlos en la fecha indicada en el *calendario de actividades de la materia*. En el seminario correspondiente a este tema, los alumnos resolverán estos ejercicios en la pizarra.

TEMA 4. Reacciones de carbonilación y descarbonilación

1. Sentido del tema (Introducción)

Se analizarán las reacciones de carbonilación y descarbonilación catalizadas por metales y su papel relevante en reacciones de interés industrial.

2. Epígrafes del tema

1) Reactividad general de carbonilos metálicos. 2) Reacciones de acoplamiento carbonilante catalizadas por paladio y de carbonilación de alquenos y alquinos. 3) Carbonilaciones de interés industrial: proceso Monsanto; hidroformilación (proceso oxo). 4) Reacciones de descarbonilación.

3. Bibliografía

Hegedus, L. S.; Söderberg, B. C. G. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules* 3rd Ed., University Science Books, 2009

Capítulo 5, páginas 129-146

4. Actividades a desarrollar.

Resolver los ejercicios indicados por el profesor y entregarlos en la fecha indicada en el *calendario de actividades de la materia*. En el seminario correspondiente a este tema, los alumnos resolverán estos ejercicios en la pizarra.

TEMA 5. Complejos metal-carbeno

1. Sentido del tema (Introducción)

Se analizarán la reactividad nucleofílica y electrofílica de los complejos metal-carbeno. Se prestará especial atención a la reacción "nobel" de metátesis de alquenos.

2. Epígrafes del tema.

1) Carbenos electrófilos (carbenos de Fischer): preparación y reactividad. 2) Carbenos nucleófilos (carbenos de Schrock). 3) Metátesis de alquenos: mecanismo general, ROMP, y RCM.

3. Bibliografía

Hegedus, L. S.; Söderberg, B. C. G. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules* 3rd Ed., University Science Books, 2009

Capítulo 6, páginas 151-191.

4. Actividades a desarrollar.

Resolver los ejercicios indicados por el profesor y entregarlos en la fecha indicada en el *calendario de actividades de la materia*. En el seminario correspondiente a este tema, los alumnos resolverán estos ejercicios en la pizarra.

TEMA 6. Complejos metal-alquino

1. Sentido del tema (Introducción)

Se analizará la naturaleza y la amplia reactividad de los complejos metálicos con ligandos alquino.

2. Epígrafes del tema

1) Aspectos estructurales. 2) Complejos metal-alquino estables: complejos de Co como grupos protectores de alquinos y reacción de Nicholas. 3) Reacción de Pauson-Khand. 4) Reacciones de cicloadición de alquinos.

3. Bibliografía

Hegedus, L. S.; Söderberg, B. C. G. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules* 3rd Ed., University Science Books, 2009

Capítulo 8, páginas 237-261.

4. Actividades a desarrollar

Resolver los ejercicios indicados por el profesor y entregarlos en la fecha indicada en el *calendario de actividades de la materia*. En el seminario correspondiente a este tema, los alumnos resolverán estos ejercicios en la pizarra.

TEMA 7. Complejos metal alqueno, metal-dieno y dienilo. Reacciones vía complejos η^3 -alilo. Complejos metal-areno

1. Sentido del tema (Introducción)

Se analizará la naturaleza y la reactividad de los complejos metálicos con alquenos, dienos y dienilos, complejos alílicos y complejos metal-areno.

2. Epígrafes del tema.

1) Complejos metal-alqueno de paladio y de hierro. 2) Complejos metal-dieno: estabilización de cationes alílicos y adición de nucleófilos. 3) Complejos η^5 -dienilo: aplicaciones sintéticas. 6) Reacciones de sustratos alílicos catalizadas por Pd, Ni y otros metales. 7) Complejos metal-areno de los grupos 6 y 8 (Cr, Fe, Ru).

3. Bibliografía

Hegedus, L. S.; Söderberg, B. C. G. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules* 3rd Ed., University Science Books, 2009

Capítulos 7, 9 y 10, páginas 199-229, 261-298 y 307-335.

4. Actividades a desarrollar

Resolver los ejercicios indicados por el profesor y entregarlos en la fecha indicada en el *calendario de actividades de la materia*. En el seminario correspondiente a este tema, los alumnos resolverán estos ejercicios en la pizarra.

TEMA 8. Reacciones de activación C-H

1. Sentido del tema (Introducción)

Se analizarán las diferentes variantes de funcionalización catalítica (activación C-H) y sus aplicaciones en síntesis química.

2. Epígrafes del tema.

1) Introducción. 2) Activación Csp³-H en alcanos: deshidrogenación, carbonilación, borilación, oxidación y aminación. 3) Activación Csp²-H: borilación, carbonilación y ciclometalación. 4) Activación Csp²-H catalizada por Pd: oxigenación, arilación, halogenación, fluoración, carboxilación, reacción de Heck oxidante. 5) Activación C-H alílica. 6) Inserciones metal-carbeno

3. Bibliografía

Artículos recientes de bibliografía.

4. Actividades a desarrollar

Resolver los ejercicios indicados por el profesor y entregarlos en la fecha indicada en el *calendario de actividades de la materia*. En el seminario correspondiente a este tema, los alumnos resolverán estos ejercicios en la pizarra.

5. - Indicaciones metodológicas y atribución de carga ECTS

5.1. Atribución de créditos ECTS

ACTIVIDADES FORMATIVAS Presenciales	HORAS	ACTIVIDADES FORMATIVAS No presenciales	HORAS
Clases presenciales teóricas	12	Estudio personal del alumno	54
Seminarios	7		
Tutorías programadas	2		
Subtotal	21	Subtotal	54
Total	75		

5.2. Metodologías docentes

A) Clases presenciales teóricas. Clases expositivas (utilización de pizarra, ordenador, cañón), complementadas con las herramientas propias de la docencia virtual.

B) Seminarios realizados con profesorado propio del Máster, o con profesionales invitados de la empresa, la administración o de otras universidades. Sesiones interactivas relacionadas con las distintas materias con debates e intercambio de opiniones con los alumnos.

C) Resolución de ejercicios prácticos (problemas, cuestiones tipo test, interpretación y procesamiento de la información, evaluación de publicaciones científicas, etc.).

D) Tutorías individuales o en grupo reducido.

E) Utilización de programas informáticos especializados e Internet. Soporte docente *on-line* (Campus Virtual).

F) Estudio personal basado en las diferentes fuentes de información.

G) Realización de las diferentes pruebas para la verificación de la obtención tanto de conocimientos teóricos como prácticos y la adquisición de habilidades y actitudes

6. Indicaciones sobre la evaluación

6.1. Procedimiento de evaluación

La evaluación de esta materia se hará mediante evaluación continua y la realización de un examen final.

La evaluación continua tendrá un peso mínimo del 25% y un máximo del 45% en la calificación de la asignatura y constará de cuatro componentes: a) resolución de problemas y casos prácticos, b) resolución de trabajos e informes escritos, c) exposición oral (trabajos, informes, problemas y casos prácticos), d) evaluación continua del alumno mediante preguntas y cuestiones orales durante el curso.

El examen final versará sobre la totalidad de los contenidos de la asignatura y tendrá un peso mínimo del 55% y un máximo del 75%.