



FITXA IDENTIFICATIVA

Dades de l'Assignatura

Codi	44605
Nom	Química inorgànica avançada
Cicle	Màster
Crèdits ECTS	5.0
Curs acadèmic	2022 - 2023

Titulació/titulacions

Titulació	Centre	Curs	Període
2218 - M.U. en Química	Facultat de Química	1	Primer quadrimestre

Matèries

Titulació	Matèria	Caràcter
2218 - M.U. en Química	1 - Química avançada	Obligatòria

Coordinació

Nom	Departament
REAL CABEZOS, JOSE ANTONIO	320 - Química Inorgànica

RESUM

L'assignatura obligatòria **Química inorgànica avançada**, de cinc crèdits, forma part de la matèria **Química avançada** i s'imparteix en el primer quadrimestre del MU de Química de la Universitat de València (Estudi General). Té l'objectiu d'ampliar i complementar els coneixements de química inorgànica que s'han adquirit en el grau. En concret, l'assignatura aprofundirà en els coneixements de química organometàl·lica, bioinorgànica, química supramolecular i polímers de coordinació.

En química organometàl·lica s'estudiarà la síntesi, la reactivitat i la caracterització dels compostos organometàl·lics, així com la seua gran importància com a catalitzadors en processos industrials i en síntesi orgànica. En química bioinorgànica s'estudiarà la presència dels elements metàl·lics en els éssers vius, la seua interacció amb els lligands biològics, les propietats que són capaces de desenvolupar (catàlisi, transferència d'electrons, estructural...). En química supramolecular es revisaran els aspectes bàsics del reconeixement molecular, tant d'ions metàl·lics com d'altres espècies químiques i d'anions d'interès mediambiental o de rellevància biològica. S'hi considerarà també el transport d'espècies inorgàniques a través de membrana, així com la catàlisi supramolecular. Finalment, s'hi presentaran exemples de sensors i/o màquines moleculars elementals. En polímers de coordinació es pretén donar els útils per a la descripció i el disseny de xarxes de coordinació, discutir les fenomenologies d'interpenetració de xarxes i flexibilitat i donar a conèixer els diferents tipus de lligands pont i les seues



formes de coordinació i centres metàl·lics adequats. Un aspecte important d'aquesta secció és la discussió de les propietats derivades d'aquestes xarxes (magnetisme, porositat, quiralitat, catàlisi, luminescència, etc.).

CONEIXEMENTS PREVIS

Relació amb altres assignatures de la mateixa titulació

No heu especificat les restriccions de matrícula amb altres assignatures del pla d'estudis.

Altres tipus de requisits

Es requereixen els coneixements previs de química que s'imparteixen en les titulacions que sindiquen en el perfil d'ingrés que es recomana per a l'estudiant de màster.

COMPETÈNCIES

2218 - M.U. en Química

- Que els estudiants sàpiguen aplicar els coneixements adquirits i la seua capacitat de resolució de problemes en entorns nous o poc coneguts dins de contextos més amplis (o multidisciplinaris) relacionats amb la seua àrea d'estudi.
- Que els estudiants siguen capaços d'integrar coneixements i afrontar la complexitat de formular judicis a partir d'una informació que, sent incompleta o limitada, incloga reflexions sobre les responsabilitats socials i ètiques vinculades a l'aplicació dels seus coneixements i judicis.
- Que els estudiants sàpiguen comunicar les conclusions (i els coneixements i les raons últimes que les sustenten) a públics especialitzats i no especialitzats d'una manera clara i sense ambigüitats.
- Ser capaç de resoldre problemes complexos de química, siga en l'àmbit acadèmic, de la investigació o de l'aplicació industrial a nivell d'especialització o màster
- Fomentar, en contextos acadèmics i professionals de l'àmbit de la política econòmica, l'avanç tecnològic, social o cultural dins d'una societat basada en el coneixement i en el respecte a: a) els drets fonamentals i d'igualtat d'oportunitats entre hòmens i dones, b) els principis d'igualtat d'oportunitats i accessibilitat universal de les persones amb discapacitat i c) els valors propis d'una cultura de pau i valors democràtics.
- Ser capaços de dissenyar, realitzar, analitzar i interpretar experiències i dades complexes en l'entorn de la química a nivell d'especialització.
- Adquirir coneixements avançats que permeten valorar la importància de la química en la salut, el medi ambient, nous materials i energia.



RESULTATS DE L'APRENTATGE

Quan acabe l'ensenyament-aprenentatge, l'estudiant ha de ser capaç de:

- **Bioinorgànica**

- Identificar els elements presents en els éssers vius i especialment els ions metàl·lics que interaccionen amb els lligands biològics, així com la seua forma específica de coordinar-se, de major complexitat que la que observem en els compostos simples.
- Raonar com els ions metàl·lics són triats pels organismes segons la funció a la qual es destinaran.
- Comprendre les funcions que es deriven de la interacció dels ions metàl·lics amb els lligands biològics, tals com ara transferència d'electrons, catàlisi, senyalització, regulació i de naturalesa estructural.
- Conèixer les fronteres de la recerca actual en l'àrea de la Bioinorgànica.

- **Polímers de coordinació**

- Identificar diferents tipus de xarxes de coordinació i les seues propietats intrínseques, tals com ara rigidesa, mal·leabilitat, interpenetració, porositat.
- Analitzar els diferents tipus de polímers de coordinació porosos en funció de les seues unitats de construcció (tipus de lligands pont, naturalesa dels metalls que intervenen).
- Conèixer les propietats fisicoquímiques dels polímers de coordinació porosos (magnètiques, quirals, reactives, selectivitat, etc.).

- **Química supramolecular**

- Conèixer els aspectes bàsics del reconeixement molecular de cations esfèrics, metalls de transició, espècies anióniques i molècules neutres.
- Analitzar la naturalesa termodinàmica i cinètica dels processos de reconeixement molecular.
- Classificar els processos de transport, i, en particular, analitzar aquells en què intervenen ionòfors.
- Conèixer exemples de catàlisi molecular tant dependent com independent de centres metàl·lics.
- Entendre els fonaments dels sensors i de les màquines moleculars.

- **Química organometàl·lica**

- Conèixer els diferents tipus de compostos organometàl·lics i predir-ne l'estabilitat i els mètodes de síntesi.
- Caracteritzar estructuralment aquests compostos i estudiar-ne amb detall els diferents tipus de reactivitat característica.



- Estudiar els processos catalítics més importants en què intervenen com a catalitzadors, tant en la indústria com en la síntesi orgànica.

DESCRIPCIÓ DE CONTINGUTS

1. Bioinorgànica

- Introducció. Elements essencials i traça. Terminologia. Tècniques de bioinorgànica.
- Emmagatzematge i transport de metalls. Sideròfors, transferrina i ferritina.
- Transport d'O₂. Mioglobina, hemoglobina, mecanismes.
- Processos de transferència electrònica. Citocroms, clústers FeS, proteïnes blaves de coure.
- Òxid nítric: propietats químiques i biològiques. Introducció.
- Estructura electrònica del NO. Aspectes bàsics de la reactivitat del NO. Complexos amb els metalls de transició: Nitrosilació.
- Estructura electrònica dels complexos Fe(II) hemo-NO.
- Transport biològic de NO. Fonts biològiques de NO: No-sintases (estructura i mecanisme).
- Molècules diana: conseqüències de la producció de NO: Hemoproteïnes ferroses (Guanidil ciclasa soluble (sGC), Hemoglobina (Hb), Mioglobina (Mb), Citocrom c oxidasa (CcOx), Hemoproteïnes fèrriques); Centres de coordinació no hemo; Dioxigen; Altres radicals.
- Nivells fisiològics i fisiopatològics de NO. Mètodes de detecció de NO.

2. Polímers de coordinació (MOFs)

- Definició de polímer de coordinació (PC). Precedents històrics i motivacions que van estimular el desenvolupament inicial dels PCs. Concepte de Xarxa com a eina per a descriure i dissenyar PCs/MOFs. Unitats bàsiques de construcció de MOFs (SBUs).
- Descripció, classificació, topologia de xarxes i exemples significatius. Xarxa, conjunt de nodes i enllaços. Anàlisi topològica. Descripció i símbols per a xarxes 2D, 3D i poliedres de coordinació (Símbols de Schläfli, del Vèrtex (M. O'Keeffe), del Punt (A. F. Wells). Exemples de xarxes més comunes trobades en PCs: NbO, Sodalita, Diamant, Quars (SiO₂), Moganita (SiO₂), SrAl₂, Xarxes tri- i tetra-connectades, etc. Mitjans disponibles per a l'anàlisi topològica de xarxes en polímers de coordinació. Bibliografia d'interès sobre xarxes i PCs.
- Revisió d'alguns MOFs més significatius.
- Motivacions que han conduït a l'expansió explosiva de l'àrea d'investigació dels MOFs.
- Selecció de xarxes basades en unitats de construcció SBUs: i) MOF-2, ii) HKUST-1, iii) MOF-14, v) MOF-5, vi) Sèrie iso-reticular IRMOFs, vii) MOF-177, viii) Sèrie MIL-nº: MIL-101 i MIL-5, ix) Sèries UiO-nº i PCN-nº, x) Sèrie NU-nº, xi) MOFs amb centres de coordinació insaturats, xii) ZIFs, xiii) Covalent organic frameworks (COFs).
- Mètodes de síntesis clàssics de la química de coordinació: solvothermal, mecanoquímic, Mètode sonoquímic, Mètode solvothermal assistit per microones. Activació de MOFs: liofilització, CO₂(l) supercrític.
- MOFs fotònica, catàlisi, propietats magnètiques.



3. Química supramolecular

- Reconeixement molecular. Cations esfèrics. Metalls de transició. Espècies aniòniques i neutres. Aspectes termodinàmics i cinètics del reconeixement molecular.
- Processos de transport en química supramolecular. Dospeus de processos de transport: transport actiu i passiu. Transport de cations. Transport d'anions. Processos acoblats de transport. Processos de transport acoblats a fotons.
- Catàlisi supramolecular. Catàlisi metalloindependent. Catàlisi metallodependent. Activació de nucleòtids i oligonucleòtids.
- Dispositius supramoleculars. Semioquímica. Fotoquímica supramolecular. Rotaxans i catenans.

4. Química organometàl·lica

- Introducció.
- Estructura i enllaç.
- Compostos amb lligands dadors sigma. Compostos amb lligands dadors pi.
- Activació de molècules xicotetes. Compostos amb lligands fòsfor donadors.
- Carbonils metàl·lics. Clústers metàl·lics. Regles de Wade.
- Analogia isolobular: paral·lelisme entre la química del grup principal i la química organometàl·lica.
- Reactivitat: i) Reaccions de substitució. Reaccions d'addició oxidativa. Reaccions d'eliminació reductiva; ii) Reaccions d'inserció i eliminació. Reaccions d'addició i abstracció electrofílica i nucleofílica sobre els lligands coordinats.
- Catàlisi: Reaccions amb olefines i altres compostos insaturats. Processos industrials amb catalitzadors homogenis. Reaccions d'acoblament.

VOLUM DE TREBALL

ACTIVITAT	Hores	% Presencial
Classes de teoria	40,00	100
Tutories reglades	5,00	100
Seminaris	5,00	100
Elaboració de treballs individuals	15,00	0
Estudi i treball autònom	30,00	0
Lectures de material complementari	10,00	0
Preparació d'activitats d'avaluació	20,00	0
TOTAL	125,00	



METODOLOGIA DOCENT

- Classes magistrals teòriques participatives. El professor donarà una visió global del tema objecte d'estudi prestant especial atenció als conceptes clau o d'especial complexitat, i assessorarà sobre els recursos més adequats per a complementar-lo. A més, motivarà l'estudiant per a participar en les discussions que es plantegen durant l'exposició del tema.
- Seminaris. Aquestes sessions s'orientaran a posar en pràctica els coneixements que hagen adquirit els estudiants en les classes mitjançant l'anàlisi d'articles científics sobre aspectes específics del tema, la resolució de qüestions, etc.
- Aula virtual. En aquest lloc, professor i estudiants dipositaran material relacionat amb el desenvolupament de les diferents matèries (textos, exercicis, articles...).

AVALUACIÓ

La qualificació de l'assignatura, tant en la primera convocatòria com en la segona, s'obtindrà amb:

- Els **exàmens escrits**: al final de cadascun dels quatre apartats de què consta l'assignatura *Química inorgànica avançada* es faran sengles exàmens escrits que es basaran en els resultats de l'aprenentatge i dels objectius específics de l'assignatura. Per a aprovar s'exigirà una qualificació mínima de 5 en l'examen de cadascun dels continguts de què consta l'assignatura. Aquests resultats suposaran el 80% de l'avaluació.
- La **preparació** i l'**exposició oral** dels estudiants de **qüestions que plantege** el professor al final de cada tema suposarà el 20% de l'avaluació.

La nota necessària per a aprovar és 5.

REFERÈNCIES

Bàsiques

- R.H.Crabtree; The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 6th Ed., Ed. Wiley Interscience John Wiley and Sons, 2014.
- M.Bochmann; Organometallics and Catalysis: An Introduction, Oxford University Press, 2014.
- Ch.Elschenbroich; Organometallics, 3rdEd., Ed. Wiley-VCH. 2006.
- G.O.Spessard; G.L. Miessler; Organometallic Chemistry, 2nd Ed. Oxford University Press, 2010.
- J. S. Casas, V. Moreno, A. Sánchez, J. L. Sánchez, J. Sordo. Química Bioinorgànica. Ed. Síntesis, 2002.
- R. R. Crichton. Biological Inorganic Chemistry. An Introduction. Ed. Elsevier, 2008.



- W. Kaim, B. Schwederski. Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. An Introduction and Guide. Ed. Wiley, 2013.
- H.-B. Kraatz, N. Metzler-Nolte (ed.). Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry. Ed. Wiley-VCH, 2006.
- M. Vallet, J. Faus, E. García-España, J. Moratal. Introducción a la Química Bioinorgánica. Ed. Síntesis, 2003.
- J.W. Steed and J. L. Atwood. Supramolecular Chemistry. John Wiley and sons, (New York) 2000.
- A. Bianchi, K. Bowman-James, E. García-España (Editores). Supramolecular Chemistry of Anions. Wiley-VCH (New York) 1997.
- S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner; Coordination Polymers. Design, Analysis and Application, RSC Publishing, 2009.
- Functional Porous Coordination Polymers; S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, Angew.Chem.Int.Ed. 2004, 43, 2334-2375.

Complementàries

- D. M. Mingos, Historical introduction to nitrosyl complexes, Struct. Bond. 2014, 153, 1-44.
- N. Lehnert, W. R. Scheidt, M. W. Wolf, Structure and Bonding in HemeNitrosyl Complexes and Implications for Biology, Struct. Bond. 2014, 154, 155-224.
- A. P. Hunt, N. Lehnert, Heme-Nitrosyls: Electronic Structure Implications for Function in Biology, Acc. Chem. Res. 2015, 48, 2117-2125.
- Z. J. Tonzetich, L. E. McQuade, S. J. Lippard, Detecting and Understanding the Roles of Nitric Oxide in Biology, Inorg. Chem. 2010, 49, 6338-6348.
- A. R. Butler, I. L. Megson, Non-Heme Iron Nitrosyls in Biology, Chem. Rev. 2002, 102, 1155-1165.
- D. D. Thomas, Breathing new life into nitric oxide signaling: A brief overview of the interplay between oxygen and nitric oxide, RedoxBiology 2015, 5, 225-233.
- J. C. Toledo Jr., O. Augusto, Connecting the Chemical and Biological Properties of Nitric Oxide, Chem. Res. Toxicol. 2012, 25, 975-989.
- T. Nagano, T. Yoshimura, Bioimaging of nitric oxide, Chem. Rev. 2002, 102, 1235-1269.
- E. Culotta, D. E. Koshland Jr., No news is good news, Science 1992, 258, 1862-1902
- L. Öhrström, K. Larsson, Molecule-Based Materials: The structural network approach, Elsevier, 2005