

## **Grado en Química**

### **27232 - Catálisis homogénea**

**Guía docente para el curso 2014 - 2015**

**Curso: 4, Semestre: 2, Créditos: 5.0**

---

## **Información básica**

---

### **Profesores**

- **Francisco José Fernández Álvarez** paco@unizar.es
- **Luis Antonio Oro Giral** oro@unizar.es

### **Recomendaciones para cursar esta asignatura**

Se recomienda haber cursado la asignatura Química Inorgánica II.

Se requiere el dominio de conceptos básicos de estructura, enlace y reactividad de compuestos de coordinación.

La asistencia a clase y el trabajo continuado facilita la superación de la asignatura.

### **Actividades y fechas clave de la asignatura**

Las fechas de las pruebas de evaluación se expondrán con la debida antelación en el tablón de anuncios del Departamento de Química Inorgánica y las pruebas globales podrán consultarse en la página web de la Facultad de Ciencias:  
<http://ciencias.unizar.es/web/horarios.do>

---

## **Inicio**

---

### **Resultados de aprendizaje que definen la asignatura**

**El estudiante, para superar esta asignatura, deberá demostrar los siguientes resultados...**

- 1:** Comprensión de las reacciones fundamentales en catálisis homogénea.
- 2:** Conoce las reacciones catalíticas homogéneas catalizadas por complejos de metales de transición, sus mecanismos de reacción y sus aplicaciones industriales.
- 3:** Elige el catalizador homogéneo más adecuado para un proceso sintético.
- 4:**

Propone el ciclo catalítico operativo en la preparación de un producto.

**5:**

Elabora, expone y defiende trabajos tutelados básicos de catálisis homogénea.

## Introducción

### Breve presentación de la asignatura

La asignatura se centra en el estudio de las reacciones catalíticas homogéneas catalizadas por complejos de metales de transición, profundizando en los mecanismos de reacción y en sus aplicaciones industriales. Se trata de una asignatura orientada para alumnos con intereses variados por complementar sus conocimientos de química inorgánica, orgánica, física e industrial.

---

## Contexto y competencias

---

### Sentido, contexto, relevancia y objetivos generales de la asignatura

#### La asignatura y sus resultados previstos responden a los siguientes planteamientos y objetivos:

El objetivo global de la asignatura es el estudio de los distintos tipos de reacciones catalizadas por complejos de metales de transición y de las reacciones fundamentales necesarias para entender los mecanismos de reacción, con particular énfasis en los procesos industriales de mayor importancia y en los retos, científicos e industriales, más actuales en esta área.

#### Contexto y sentido de la asignatura en la titulación

La asignatura Catálisis Homogénea se encuadra en el módulo avanzado del Grado en Química. Es una asignatura optativa que se imparte en el segundo cuatrimestre y tiene una carga lectiva de 5 créditos ECTS. Los contenidos de la asignatura Catálisis Homogénea complementan los conocimientos adquiridos en la asignatura Química Inorgánica II y son fundamentales para comprender la importancia de la catálisis en la industria química, así como para la realización de diversos trabajos de fin de Grado en el área de conocimiento de Química Inorgánica.

#### Al superar la asignatura, el estudiante será más competente para...

- 1:** Identificar las aplicaciones industriales de mayor importancia basadas en catalizadores homogéneos.
- 2:** Aplicar los conceptos de química organometálica al diseño de catalizadores homogéneos.
- 3:** Proponer las etapas fundamentales que integran el mecanismo de las reacciones catalíticas homogéneas.
- 4:** Evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores, y la sostenibilidad de los procesos catalíticos.

#### Importancia de los resultados de aprendizaje que se obtienen en la asignatura:

Los conocimientos adquiridos en la asignatura deben proporcionar al alumno una visión global del impacto de la catálisis homogénea en la industria química y de las expectativas que genera tanto en investigación básica como aplicada. El uso de catalizadores en medio homogéneo hace posible transformaciones químicas selectivas en condiciones muy suaves, metodologías de síntesis más eficientes, y el desarrollo de una industria química con bajo impacto medioambiental.

---

## Evaluación

---

### Actividades de evaluación

**El estudiante deberá demostrar que ha alcanzado los resultados de aprendizaje previstos mediante las siguientes actividades de evaluación**

**1:**

Los alumnos serán evaluados, de forma **continua**, de la siguiente manera:

1.- **Seminarios y problemas** (15 %). La evaluación se realizará mediante controles de resolución de problemas, cuestiones teórico-prácticas y actividades relacionadas.

2.- **Parte teórica** (85 %). La realización de dos pruebas escritas parciales, cuyas fechas se anunciarán convenientemente al inicio del curso, que consistirán en la resolución de problemas y cuestiones teórico-prácticas, que se calificarán de manera independiente. La calificación de la parte teórica de la asignatura se obtendrá como la media aritmética de las notas de cada una de ellas. **Para que pueda realizarse dicho promedio, el alumno deberá obtener un mínimo de 5 puntos (sobre 10) en cada una de las pruebas parciales.**

La calificación final de la asignatura será:

**Calificación = Seminarios y problemas (15%) + Parte teórica (85%)**

Los alumnos que no hayan aprobado la asignatura por este procedimiento o deseen mejorar su calificación deberán realizar la prueba global de la asignatura, que se realizará de acuerdo con el calendario de exámenes de la Facultad de Ciencias, y que supondrá el 100 % de la calificación. Dicha prueba global consistirá en un único examen escrito de contenido teórico-práctico. Para aprobar será necesario alcanzar una calificación mínima de 5 puntos (sobre 10).

**2:**

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 Grado ([http://www.unizar.es/sg/doc/BOUZ10-10\\_001.pdf](http://www.unizar.es/sg/doc/BOUZ10-10_001.pdf)) y Reglamento de Normas de Evaluación del Aprendizaje. 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. Dicha normativa puede consultarse en:

<http://wzar.unizar.es/servicios/coord/norma/evalu.html>

---

### Actividades y recursos

---

#### Presentación metodológica general

**El proceso de aprendizaje que se ha diseñado para esta asignatura se basa en lo siguiente:**

1. Clases teóricas (4 ECTS).
2. Resolución de problemas y seminarios (1 ECTS).

#### Actividades de aprendizaje programadas (Se incluye programa)

**El programa que se ofrece al estudiante para ayudarle a lograr los resultados previstos comprende las siguientes actividades...**

**1:**

- 1.- Actividad formativa de adquisición de conocimientos básicos de Catálisis Homogénea. Esta actividad comprende 40 horas presenciales de clases expositivas-interactivas en grupo grande.
- 2.- Actividad formativa de clases de resolución de problemas y seminarios. Esta actividad comprende 10 horas de clases presenciales en las que los alumnos, de forma individual o en grupo, resolverán problemas propuestos y debatirán sobre temas relacionados con el programa de la asignatura.
- 3.- Tutorías. Los alumnos dispondrán de 6 horas semanales para tutorías individualizadas.

**2:**

El programa teórico de la asignatura comprende los siguientes temas:

### **Introducción**

Conceptos básicos. Características de la catálisis homogénea y heterogénea. Conceptos de selectividad en procesos catalíticos. Catálisis y química "verde". Compuestos de coordinación y catálisis homogénea. Regla de los 18 electrones. Insaturación coordinativa. Efectos electrónicos y estéricos de los ligandos. Efecto e influencia trans.

### *Reacciones Fundamentales en Catálisis Homogénea*

#### **Reacciones de adición oxidante y eliminación reductora**

Características de las reacciones de adición oxidante. Tipos de reacciones de adición oxidante. Mecanismos de las reacciones de adición oxidante. Adición oxidante de enlaces C-H.

Reacciones de eliminación reductora.

#### **Reacciones de inserción y eliminación. Reacciones de ataque a ligandos coordinados**

Reacciones de inserción y eliminación. Mecanismo de las reacciones de inserción. Características de las reacciones de inserción. Eliminaciones alfa y beta. Modificaciones en la reactividad de ligandos coordinados. Reacciones de ataque a ligandos coordinados.

### *Reacciones Catalíticas Homogéneas: Aplicaciones*

#### **Isomerización**

Isomerización de alquenos: isomerización de posición, isomerización cis-trans, isomerización esqueletal. Isomerización asimétrica: síntesis de mentol.

#### **Hidrogenación**

Activación de hidrógeno. Mecanismos de hidrogenación homogénea. Catalizadores de hidrogenación representativos: catalizador de Wilkinson, catalizadores catiónicos de rodio e iridio: hidrogenación asimétrica; catalizadores de rutenio: hidrogenación asimétrica, otros catalizadores. Mecanismos no clásicos: bifuncional, iónico. Reacciones de transferencia de hidrógeno.

#### **Carbonilación**

Reacciones de carbonilación. Carbonilación de metanol. Carbonilación de acetato de metilo. Hidroformilación. Copolimerización de olefinas y monóxido de carbono.

#### **Oxidación**

Reacciones de oxidación. El proceso Wacker. Epoxidación de olefinas. Dihidroxilación de olefinas. Oxidación de enlaces C-H.

#### **Polimerización y oligomerización.**

Polimerización de olefinas. Catalizadores de polimerización representativos: Catalizadores Ziegler-Natta, metacolenos, otros catalizadores. Mecanismo de las reacciones de polimerización. Polímeros y copolímeros.

Dimerización y oligomerización. Proceso SHOP (Shell Higher Olefin Process).

### **Metátesis**

Reacciones de metátesis. Metátesis de olefinas acíclicas y cíclicas. Mecanismo de las reacciones de metátesis de olefinas. Tipos de catalizadores de metátesis. Aplicaciones de las reacciones de metátesis.

### **Hidrocianación e hidrosililación**

Reacciones de hidrocianación. Preparación de adiponitrilo por hidrocianación de butadieno. Reacciones de hidrosililación. Mecanismos de las reacciones de hidrosililación.

### **Reacciones de acoplamiento carbono-carbono**

Reacciones de acoplamiento carbono-carbono: Reacción de Heck. Reacciones de acoplamientos carbono-carbono vía transmetalación. Otras reacciones de acoplamiento.

## **Planificación y calendario**

### **Calendario de sesiones presenciales y presentación de trabajos**

Los horarios de la asignatura y fechas de exámenes se publican en el tablón de anuncios y en página web de la Facultad de Ciencias: <http://ciencias.unizar.es/web/horarios.do>.

## **Bibliografía**

### **La bibliografía recomendada es la siguiente:**

**1:**

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/>).

### **Bibliografía Básica**

Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea. L. A. Oro y E. Sola (Eds.). Ed. Publicaciones de la Universidad de Zaragoza, 2000.

Homogeneous catalysis: mechanisms and industrial applications. S. Bhaduri. Ed. Wiley-Interscience, New York, 2000.

Homogeneous catalysis: understanding the art. P. W.N.M. van Leeuwen. Ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.

**2:**

### **Bibliografía Complementaria**

Applied Homogeneous Catalysis. A. Behr, P. Neubert. Ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2012.

Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis. John Hartwig. Ed. Science Books, Sausalito, 2012.

Catalysis: concepts and green applications. G. Rothenberg. Ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

Química Organometálica de los metales de transición. R. H. Crabtree (traducción: E. Peris). Publicacions de la Universitat Jaume I, Castelló de la Plana, 1997.

Homogeneous catalysis: the applications and chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes. G. W. Parshall (2nd Ed.). Ed. John Wiley & Sons, New York, 1992.

**3:**

### **Sitios Web**

<http://www.ilpi.com/organomet/>

## Referencias bibliográficas de la bibliografía recomendada

- Behr, Arno. *Applied homogeneous catalysis* / Arno Behr and Peter Neubert Weinheim : Wiley-VCH, cop. 2012
- Bhaduri, Sumit. *Homogeneous catalysis : mechanisms and industrial applications* / Sumit Bhaduri, Doble Mukesh New York [etc.] : Wiley-Interscience, 2000
- Crabtree, Robert H.. *Química Organometálica de los metales de transición* / Robert H. Crabtree ; Eduardo Peris Fajarnés [trad.] Castelló de la Plana : Publicacions de la Universitat Jaume I, D. L. 1997
- Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea / editado por Luis A. Oro y Eduardo Sola . - 2<sup>a</sup> ed. Zaragoza : Luis A. Oro y Eduardo Sola, 2000
- Hartwig, John F.. *Organotransition metal chemistry : from bonding to catalysis* / John F. Hartwig Sausalito, Ca. : University Science Books, 2010
- Leeuwen, Piet W. N. M. van. *Homogeneous catalysis : understanding the art* / Piet W.N.M. van Leeuwen Dordrecht [etc.] : Kluwer Academic Publishers, 2004
- Parshall, George W.. *Homogeneous catalysis : the applications and chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes* / George W. Parshall, Steven D. Ittel . - 2nd ed. New York [etc] : John Wiley & Sons, cop. 1992
- Rothenberg, Gadi. *Catalysis : concepts and green applications* / Gadi Rothenberg Weinheim : Wiley-VCH, cop. 2008