



UNIVERSITÀ DI PISA

CATALISI E REATTIVITÀ DI SISTEMI INORGANICI

LORENZO BIANCALANA

Anno accademico 2020/21
CdS CHIMICA
Codice 352CC
CFU 6

Moduli	Settore/i	Tipo	Ore	Docente/i
CATALISI	CHIM/03	LEZIONI	24	TIZIANA FUNAIOLI
REATTIVITÀ DI SISTEMI INORGANICI	CHIM/03	LEZIONI	24	LORENZO BIANCALANA

Obiettivi di apprendimento

Conoscenze

Modulo "Catalisi" (3 CFU). Il Modulo di Catalisi consente allo studente di approfondire i principi di base per la comprensione e lo studio del fenomeno della catalisi eterogenea ed omogenea. Sono discussi vari esempi di processi catalitici industriali, i problemi connessi e come questi sono stati risolti.

Modulo "Reattività di Sistemi Inorganici" (3 CFU). Dopo aver seguito il corso e studiato il programma relativo, lo studente avrà acquisito una buona conoscenza della chimica di coordinazione, con particolare riferimento ad aspetti strutturali e di reattività (cinetica e termodinamica) dei metalli di transizione d. Inoltre, lo studente avrà approfondito le connessioni tra la chimica di coordinazione ed il ruolo dei metalli nei sistemi biologici.

Modalità di verifica delle conoscenze

La verifica delle conoscenze costituisce l'oggetto della valutazione della prova di esame prevista alla fine del corso.

Capacità

Dopo aver seguito il corso e studiato il programma relativo, lo studente :

- dovrà conoscere le principali classi di catalizzatori e dovrà essere in grado di mettere in relazione le proprietà del catalizzatore alle principali caratteristiche delle reazioni catalitiche
- dovrà dimostrare una conoscenza approfondita di un certo numero di processi catalitici usati industrialmente, dei problemi connessi e di come questi siano stati risolti
- avrà acquisito strumenti per analizzare/prevedere aspetti strutturali (natura del legame) di un composto di coordinazione, in funzione del legante e del centro metallico considerato
- saprà indicare come specifiche proprietà di un centro metallico e/o dei leganti possono influenzare/determinare la reattività di un sistema

Modalità di verifica delle capacità

La verifica delle capacità costituisce l'oggetto della valutazione della prova di esame prevista alla fine del corso.

Comportamenti

Lo studente potrà sviluppare conoscenza approfondita delle proprietà chimiche fondamentali alla base delle varie applicazioni dei complessi di metalli di transizione; in particolare del loro utilizzo in catalisi.

Modalità di verifica dei comportamenti

Discussione sugli argomenti trattati durante le lezioni

Prerequisiti (conoscenze iniziali)

Per una migliore comprensione degli argomenti trattati, è opportuno avere una conoscenza di base riguardo alla chimica inorganica, in particolare la chimica di coordinazione e la chimica organometallica dei metalli di transizione d.



UNIVERSITÀ DI PISA

Indicazioni metodologiche

- Il corso si svolgerà attraverso lezioni frontali con ausilio di slides; in aula oppure in modalità online, mediante piattaforma Microsoft Teams
- Sulla piattaforma Moodle / Elearning, saranno regolarmente caricate le slides delle lezioni ed altro materiale didattico, prevalentemente in lingua inglese.
- Su richiesta degli studenti, saranno fissati dei ricevimenti (anche online)
- Comunicazioni sul corso (data/ora/luogo, programma ed eventuali variazioni) e richieste di ricevimento saranno gestite mediante email e tramite la piattaforma Moodle / Elearning

Programma (contenuti dell'insegnamento)

Modulo "Catalisi" (3 CFU). Principi alla base del fenomeno della catalisi. Catalisi eterogenea. Struttura, preparazione e usi di catalizzatori solidi. Principali usi industriali della catalisi eterogenea. Catalizzatori eterogenei per idrogenazioni selettive. Idrogenazione di oli naturali. La sintesi industriale di ammoniaca. Reazioni catalitiche di ossidazione selettiva usate industrialmente. Produzione industriale di ossido di etilene per ossidazione selettiva di etilene catalizzata da argento. Produzione industriale di formaldeide per ossidazione del metanolo. Catalizzatori omogenei contenenti metalli di transizione. Reazioni di complessi organometallici importanti per la catalisi. Cicli catalitici. Il processo Wacker. Reazioni di idrogenazione. Il catalizzatore di Wilkinson. La reazione di idrogenazione enantioselettiva per la sintesi di L-DOPA. Reazioni di carbonilazione promosse da catalizzatori omogenei. Idroformilazione di olefine. Reazione di shift del gas d'acqua. Reazioni di Reppe. Carbonilazione del metanolo ad acido acetico. Complessi di palladio come catalizzatori omogenei per reazioni di carbonilazione. Processo Alpha. Sintesi di Ibuprofene e Naproxene.

Modulo "Reattività di Sistemi Inorganici" (3 CFU). Parte 1: Struttura dei composti di coordinazione. Teorie del legame. Aspetti elettronici, geometrici e sterici relativi ai leganti ed ai centri metallici e loro influenza reciproca. Simmetria e isomeria nei composti di coordinazione. Parte 2: Cinetiche / meccanismi di reazione per reazioni di sostituzione su centri metallici quadrato planari e ottaedrici e per reazioni di trasferimento elettronico. Reazioni di metatesi, di scambio di legante e redox: aspetti elettronici/geometrici/sterici che influenzano la termodinamica dei processi. Parte 3: Metalli di transizione endogeni in ambienti biologici (es. metalloenzimi): esempi selezionati per evidenziare la relazione tra la funzione biologica ed aspetti di struttura e reattività precedentemente discussi.

Bibliografia e materiale didattico

Materiale didattico: le slides delle lezioni ed altro materiale didattico sarà reso disponibile sulla piattaforma Moodle / Elearning. Testi di riferimento per gli argomenti trattati a lezione sono i seguenti :

Modulo "Catalisi" (3 CFU).

- G. P. Chiusoli and P. Maitlis, *Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes*, RSC Publishing 2006. (Disponibile in Biblioteca) Capitoli 2, 3, 4, 7 e Appendici 1 e 2.
- R. Whyman, *Applied Organometallic Chemistry and Catalysis*, Oxford Chemistry Series, 2001. Capitoli 1, 2, 3.
- Istvan T. Horvath, *Encyclopedia of Catalysis*, Volume 2, Pag 387-397.
- G. C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, Oxford Chemistry Series, Seconda Edizione 1987. (Disponibile in Biblioteca) Capitoli 1, 2, 3, 5, 6, 7, 10, 12.
- S. J. Thomson and G. Webb, *Heterogeneous Catalysis*, Oliver & Boyd 1968. (Disponibile in Biblioteca) Capitolo 1.
- C. Masters, *Homogeneous Transition-metal Catalysis*, A GENTLE ART, Chapman and Hall 1980. (Disponibile in Biblioteca) Capitolo 1
- G. W. Parshall and S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc., Seconda Edizione 1992. (Disponibile in Biblioteca) Capitoli 5, 6.
- M. V. Twigg, *Catalyst Handbook*, Wolfe Publishing Ltd, second Edition. (Disponibile in Biblioteca) Cap. 8.

Modulo "Reattività di Sistemi Inorganici" (3 CFU)

- Chimica inorganica. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R.L. Keiter, 4th. Ed. 1993, cap. 9, 11-14
- *Advanced Inorganic Chemistry*, F. A. Cotton, G. Wilkinson, 3rd Ed. 1972
- *Chemistry of the Elements*, N.N. Greenwood, A. Earnshaw, 2nd Ed. 1997, cap. 19-29
- *Mechanisms of Inorganic Reactions*, F. Basolo, R. G. Pearson, 2nd Ed. 1967
- E. Martell, R. D. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solutions*, ed 1996, cap 2-4,6
- *Bioinorganic Chemistry*, W. Kaim, B. Schwederski, A. Klein, 2nd. Ed 2013, 2,5,6,11,12

Modalità d'esame

- L'esame consiste in un colloquio tra il candidato e il docente e riguarda gli argomenti trattati durante le ore di didattica frontale.
- La prova orale è superata qualora lo studente dimostri una sufficiente conoscenza e capacità di ragionamento degli argomenti trattati, esprimendosi in modo chiaro ed usando la terminologia scientifica corretta.
- Alla fine dell'esame il docente assegnerà un voto (da 18/30 a 30/30 con lode) a seconda del grado di preparazione dello studente.
- Il colloquio non avrà esito positivo se lo studente non dimostrerà sufficienti conoscenze e non sarà in grado di esprimersi in modo chiaro e di usare la terminologia scientifica corretta.

L'esame verrà svolto in date selezionate presso il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale oppure online, attraverso la piattaforma Microsoft Teams.

