UNIVERSITÀ DI PISA

CATALISI E REATTIVITÀ DI SISTEMI INORGANICI

TIZIANA FUNAIOLI

Academic year	2022/23
Course	CHIMICA
Code	352CC
Credits	6

Modules	Area	Type	Hours	Teacher(s)
CATALISI E REATTIVITÀ DI SISTEMI INORGANICI	CHIM/03,CHIM/03	LEZIONI	48	LORENZO BIANCALANA TIZIANA FUNAIOLI

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 approfondita conoscenza della chimica di coordinazione, con particolare riferimento ad aspetti strutturali, natura del legame e di reattività (cinetica e termodinamica) relativi a complessi di metalli di transizione d. Inoltre, lo studente avrà acquisito conoscenze su alcune metalloproteine ed il ruolo dei metalli nei sistemi biologici.

Modalità di verifica delle conoscenze
Esame finale orale.

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

- conoscerà le principali classi di catalizzatori e sarà grado di mettere in relazione le proprietà del catalizzatore alle principali caratteristiche delle reazioni catalizzate
- dimostrerà 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 discutere aspetti strutturali (natura del legame) di un composto di coordinazione, in funzione dei leganti nella sfera di coordinazione, del centro metallico considerato e delle loro interazioni.
- saprà indicare come specifiche proprietà di un centro metallico e/o di alcuni leganti possano determinare la reattività di un composto di coordinazione, in senso termodinamico e cinetico

Modalità di verifica delle capacità
Esame finale orale.

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 e del loro ruolo biologico.

Modalità di verifica dei comportamenti
Discusione sugli argomenti trattati durante le lezioni

Prerequisiti (conoscenze iniziali)
Per una migliore comprensione degli argomenti trattati, è **necessario** avere una conoscenza di base riguardo alla chimica inorganica, in particolare la chimica di coordinazione e la chimica organometallica dei metalli di transizione d.

Indicazioni metodologiche

- Il corso si svolgerà attraverso lezioni frontali con ausilio di slides. *Le lezioni saranno tenute in italiano*.
- 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). Andamenti generali degli orbitali, elettronegatività e raggi ionici per i metalli. Simmetria e isomeria nei composti di coordinazione. Aspetti elettronici, geometrici e sterici relativi ai leganti ed ai centri metallici che definiscono la loro interazione e influenza reciproca. Stabilità degli stati di ossidazione. Reazioni di sostituzione di leganti: stabilità dei complessi. Classificazione hard/soft e preferenze di legame. Leganti polidentati chelanti e macrociclici. Stabilità al variare del centro metallico e dei leganti (effetti elettronici e sterici). Aspetti cinetici/meccanicistici delle reazioni di sostituzione di leganti e di trasferimento elettronico. Descrizione di alcuni metalloenzimi di Zn, Cu, Fe, Ni e confronto con la chimica di coordinazione del centro metallico.

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)

- J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, Principles of Structure and Reactivity, 4th. Ed. 1993, cap. 9, 11-14 (testo base)
- M. E. Gerloch, E. C. Constable, Transition Metal Chemistry – The Valence Shell in d-Block Chemistry (testo avanzato)
- Fred Basolo, Ronald Johnson, Coordination Chemistry – The Chemistry of Metal Complexes
- Catherine E. Housecroft, The Heavier d-Block Metals – Aspects of Inorganic and Coordination Chemistry
- E. Martell, R. D. Hancock, Metal Complexes in Aqueous Solutions, ed 1996, cap 2-4,6 (Argomenti selezionati sono disponibili come articoli/Review sulla pagina Elearning)
- Mechanisms of Inorganic Reactions, F. Basolo, R. G. Pearson, 2nd Ed. 1967 (Argomenti selezionati sono disponibili come articoli/Review sulla pagina Elearning)
- Wolfgang Kaim, Brigitte Schwederski, Axel Klein, Bioinorganic Chemistry : Inorganic Elements in the Chemistry of Life (in relazione agli esempi discussi)
-

Modalità d'esame

- L'esame consiste in un colloquio che riguarda gli argomenti trattati dal corso.
- 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.

Ultimo aggiornamento 28/09/2022 21:45