

La Catalisi nell'industria chimica

Table 26.1 The top 20 synthetic chemicals in the USA in 2008 (based on mass)

Rank	Chemical	Catalytic process	Rank	Chemical	Catalytic process
1	Sulfuric acid	SO ₂ oxidation, heterogeneous	12	Ammonium nitrate	Precursors catalytic
2	Ethene	Hydrocarbon cracking, heterogeneous	13	Urea	NH ₃ precursor catalytic
3	Propene	Hydrocarbon cracking, heterogeneous	14	Ethylbenzene	Alkylation of benzene, homogeneous
3	Polyethene	Polymerization, heterogeneous	15	Styrene	Dehydrogenation of ethylbenzene, heterogeneous
5	Chlorine	Electrolysis, not catalytic	16	HCl	Precursors catalytic
6	Ammonia	N ₂ + H ₂ , heterogeneous	17	Cumene	Alkylation of benzene, heterogeneous
7	Phosphoric acid	Not catalytic	18	Ethylene oxide	Ethene + O ₂ , heterogeneous
8	1,2-Dichloroethane	Ethene + Cl ₂ , heterogeneous	19	Ammonium sulfate	Precursors catalytic
9	Polypropene	Polymerization, heterogeneous	20	Sodium carbonate	Not catalytic
10	Nitric acid	NH ₃ + O ₂ , heterogeneous			
11	Sodium hydroxide	Electrolysis, not catalytic			

Source: Facts & Figures for the Chemical Industry, *Chem. Eng. News*, 2009, **87**, 33.

Catalisi omogenea

Obbiettivi:

- ❖ Conoscenza dei principi base della catalisi omogenea.
- ❖ Correlazione tra struttura del catalizzatore e il prodotto ottenuto.
- ❖ Panoramica di alcuni dei principali sistemi catalitici impiegati industrialmente.

Argomenti:

- ❖ Introduzione alla catalisi omogenea.
- ❖ **Catalisi di polimerizzazione (Prof. Milani e Gomez).**
- ❖ Sintesi dell'acido acetico.
- ❖ Reazioni di idrogenazione.
- ❖ La catalisi asimmetrica.
- ❖ Reazioni di idroformilazione.
- ❖ Reazioni di idrocianazione.
- ❖ Tutorial.

Variazioni di orario

Lunedì 20, giovedì 23 maggio: lezioni del Prof. **Pedro Gomez**

Testi consigliati:

❖ Homogeneous Catalysis: understanding the art

Autore: Piet W.N.M. van Leeuwen

Kluwer Academy Publisher

Springer: www.springer.com/chemistry

❖ Inorganic Chemistry Third Edition

Catherine E. Housecroft and Alan G. Sharpe

Pearson Prentice Hall

❖ Inorganic Chemistry Fourth Edition

Shriver & Atkins

Oxford University Press

❖ Fundamentals of Organometallic Catalysis

Dirk Steinborn

Wiley-VCH (2012)

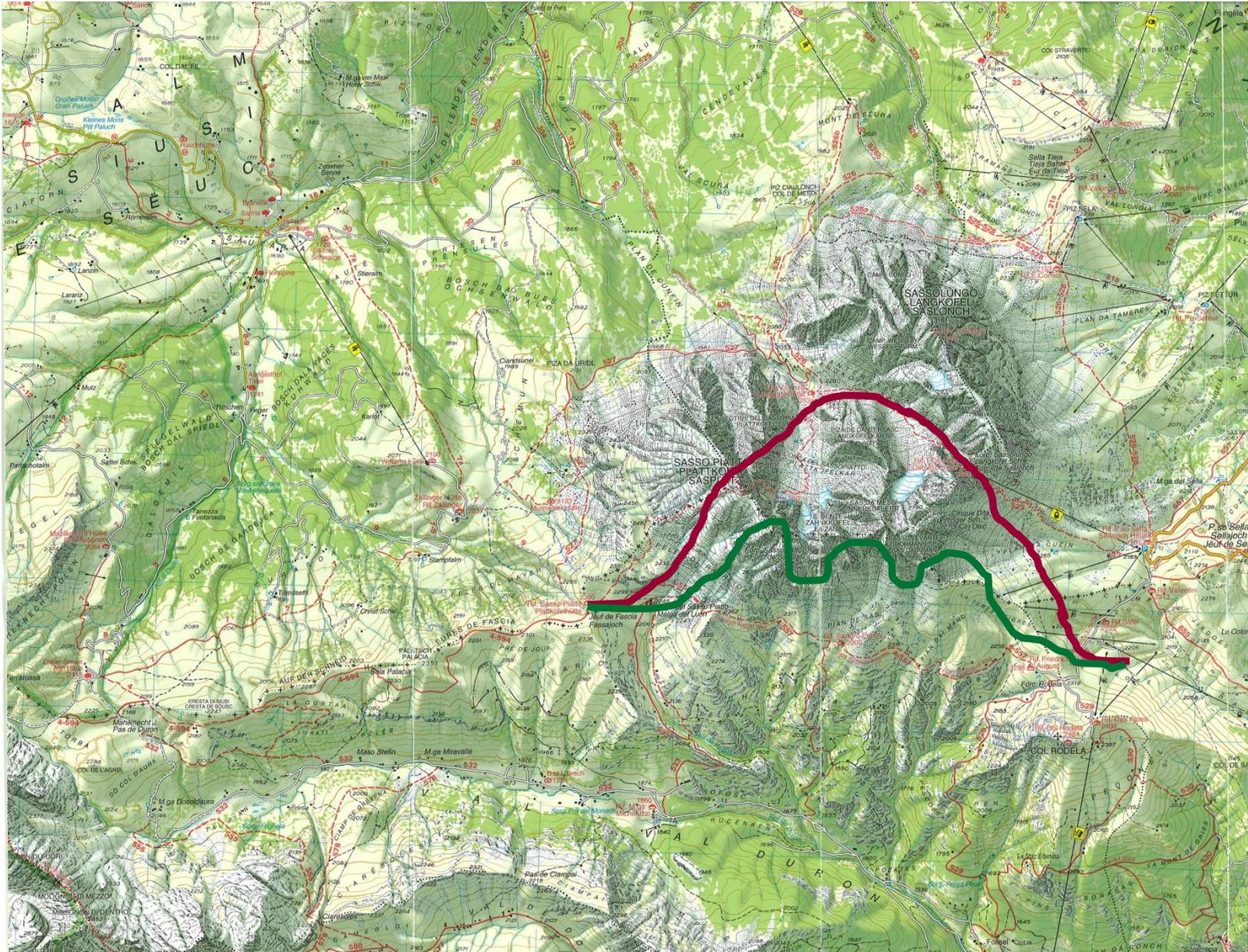
Please, pay attention that the copyright owner is WILEY-VCH.
This material is only for personal use!

❖ Organometallics and Catalysis: an Introduction

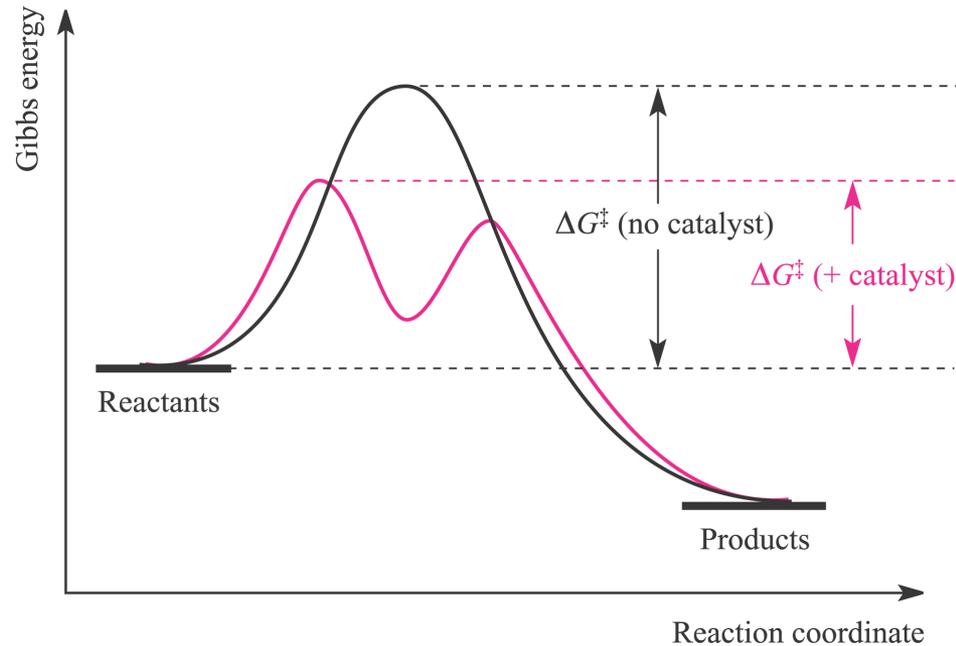
Manfred Bochmann

Oxford University Press 2015

CATALISI: abbassare le barriere energetiche



IL CATALIZZATORE



*Il catalizzatore è una sostanza che **augmenta** la **velocità** con cui una reazione chimica raggiunge l'equilibrio senza rimanervi coinvolta in modo permanente.*

*Il catalizzatore apre dei percorsi di reazione diversi ed **energeticamente favorevoli** rispetto a quello della reazione NON catalizzata.*

*Il catalizzatore si trova **inalterato** al termine del ciclo catalitico, cioè **NON** viene consumato durante la reazione catalitica.*

IL LINGUAGGIO DELLA CATALISI

- ***Precatalizzatore*** è il composto da cui si genera il catalizzatore.
- ***Cocatalizzatore*** è un composto che può svolgere diversi ruoli: attivatore, stabilizzante. **Non** è cataliticamente attivo
- ***Inibitore*** è un composto che diminuisce la velocità della reazione catalizzata.
- ***Autocatalisi***: in una reazione autocatalitica un prodotto della reazione agisce da catalizzatore accelerando la reazione stessa.
- ***Periodo di induzione***: è una fase iniziale molto lenta di una reazione che successivamente procede ad una velocità più alta. Un periodo di induzione può essere dovuto alla formazione lenta del catalizzatore dal precatalizzatore.

IL LINGUAGGIO DELLA CATALISI

- ***Rate-determining step***: è lo stadio lento del ciclo catalitico, quello che determina la velocità complessiva della reazione.
- ***Resting state***: è un composto “organometallico” presente in concentrazione significativamente più alta rispetto agli altri del ciclo catalitico. Potrebbe non far parte del ciclo catalitico, ma essere in equilibrio con un complesso del ciclo stesso. E’ il catalizzatore in uno stato “dormiente”.
- ***Ramo secco***: è una reazione esterna al ciclo catalitico che porta alla disattivazione del catalizzatore.
- Le proprietà principali di un catalizzatore sono ***l’attività catalitica*** e la ***selettività***.

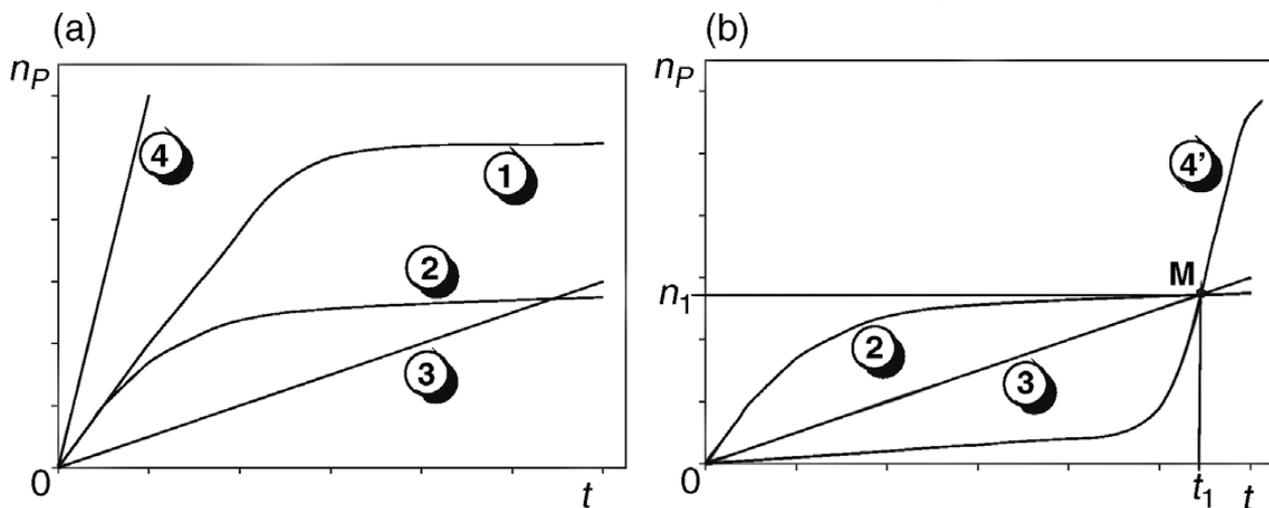
L'ATTIVITA' dei catalizzatori è la velocità della reazione catalitica riferita all'unità in peso di catalizzatore. Si esprime come **TON** e **TOF**.

TON è il turnover number = il **numero totale di moli di substrato** convertite nel prodotto **per mole di catalizzatore**. **PRODUTTIVITA'**

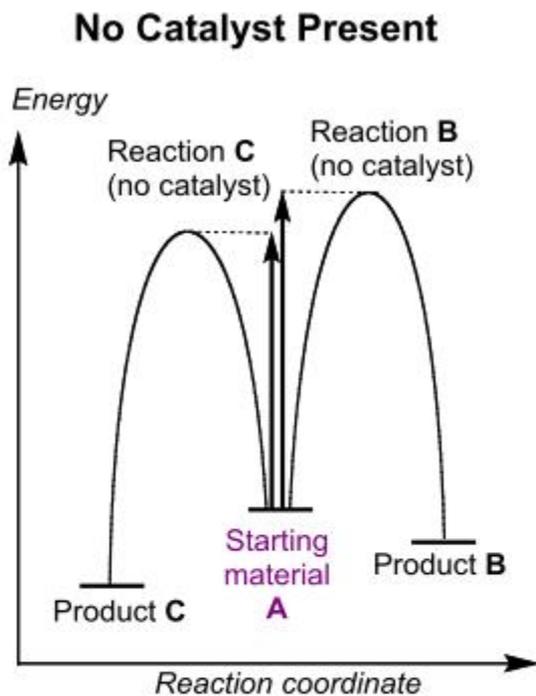
TOF è il turnover frequency, cioè turnover number in un dato periodo di tempo = il **numero totale di moli di substrato** convertite nel prodotto **per mole di catalizzatore** in un dato intervallo di tempo; può essere espresso in h^{-1} . **ATTIVITA'**

[sub]/[cat] o **[sub]/[M]**: importante parametro in catalisi.

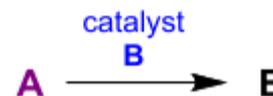
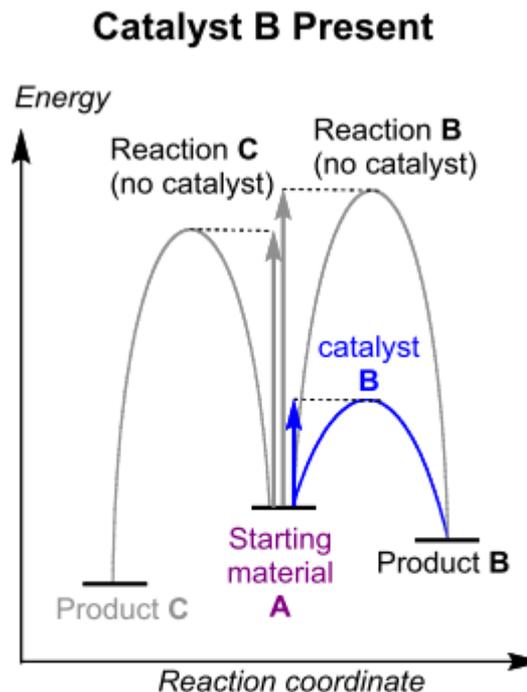
Grafici di **conversione vs tempo**



CATALISI: selettività nel prodotto desiderato

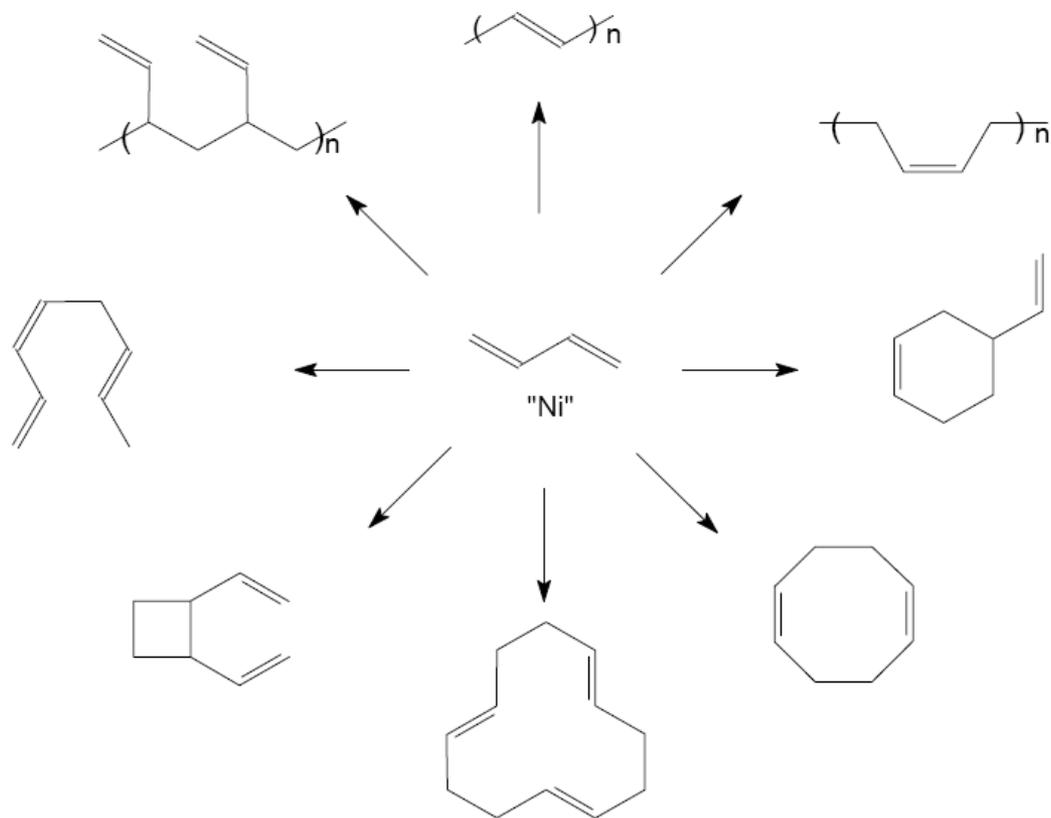


Più prodotti
Separazione necessaria
Energeticamente costoso
Bassa resa

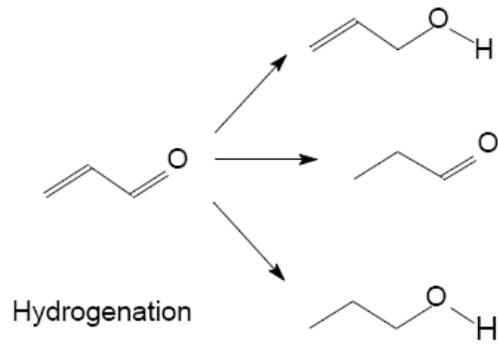


Un solo prodotto
Nessuna separazione
Energeticamente conveniente
Resa 100%

La SELETTIVITA' dei catalizzatori:
Da uno **stesso substrato** si possono ottenere **prodotti diversi** con catalizzatori diversi basati sullo **stesso metallo**

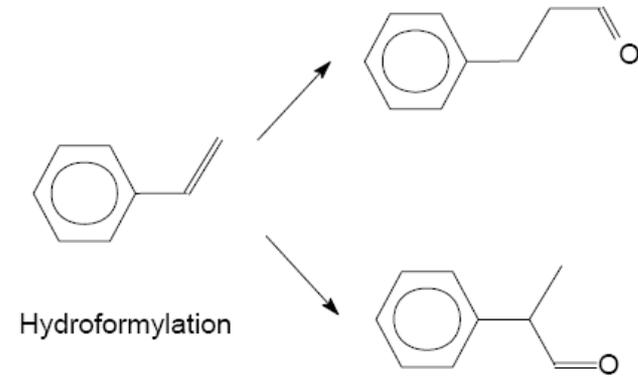


La SELETTIVITA' nelle reazioni chimiche:



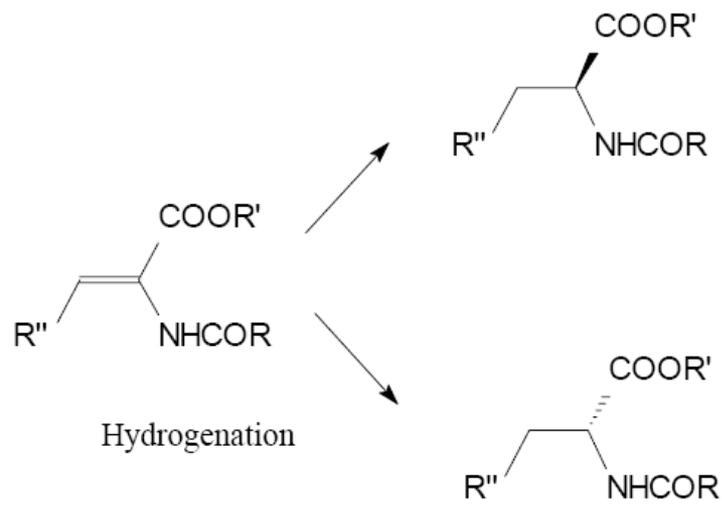
Hydrogenation

Chemoselectivity



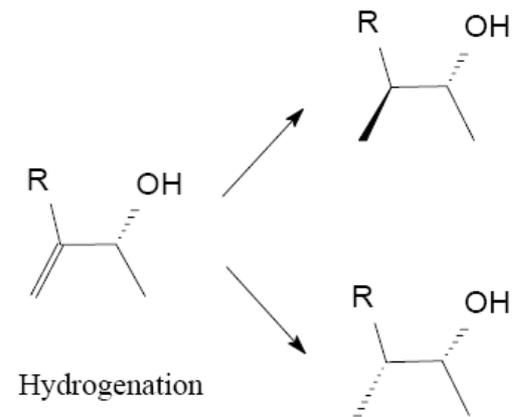
Hydroformylation

Regioselectivity



Hydrogenation

Enantioselectivity

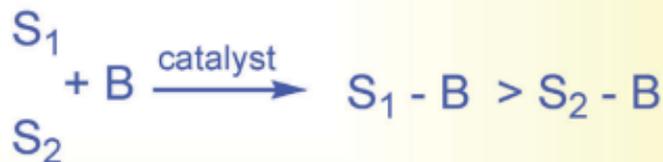


Hydrogenation

Diastereoselectivity

La **Catalisi SELETTIVA** verso il **SUBSTRATO** (substrate-selective catalysis):

Il catalizzatore è in grado di scegliere un **solo substrato**, presente in una miscela di composti, con cui reagire.



Possibili modi per valutare la selettività nel substrato:

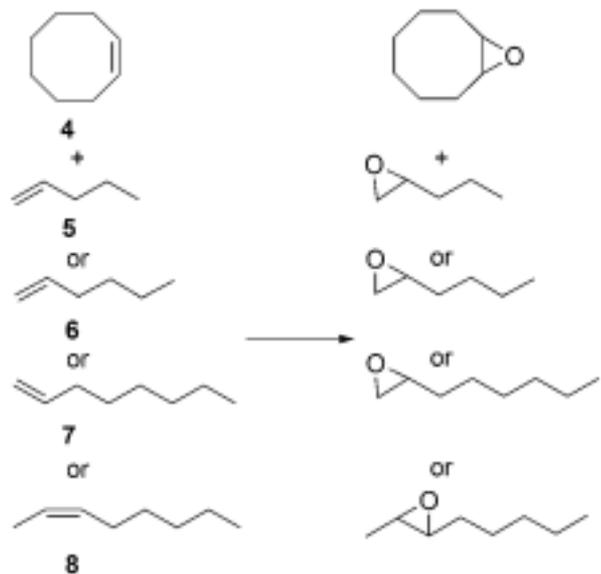
- 1) Come conversione del substrato o formazione del prodotto?
- 2) Come resa o come costante di velocità?
- 3) In esperimenti singoli su un substrato alla volta o in esperimenti di competizione per il substrato?

Si studiano substrati la cui reattività riguarda lo stesso gruppo funzionale.

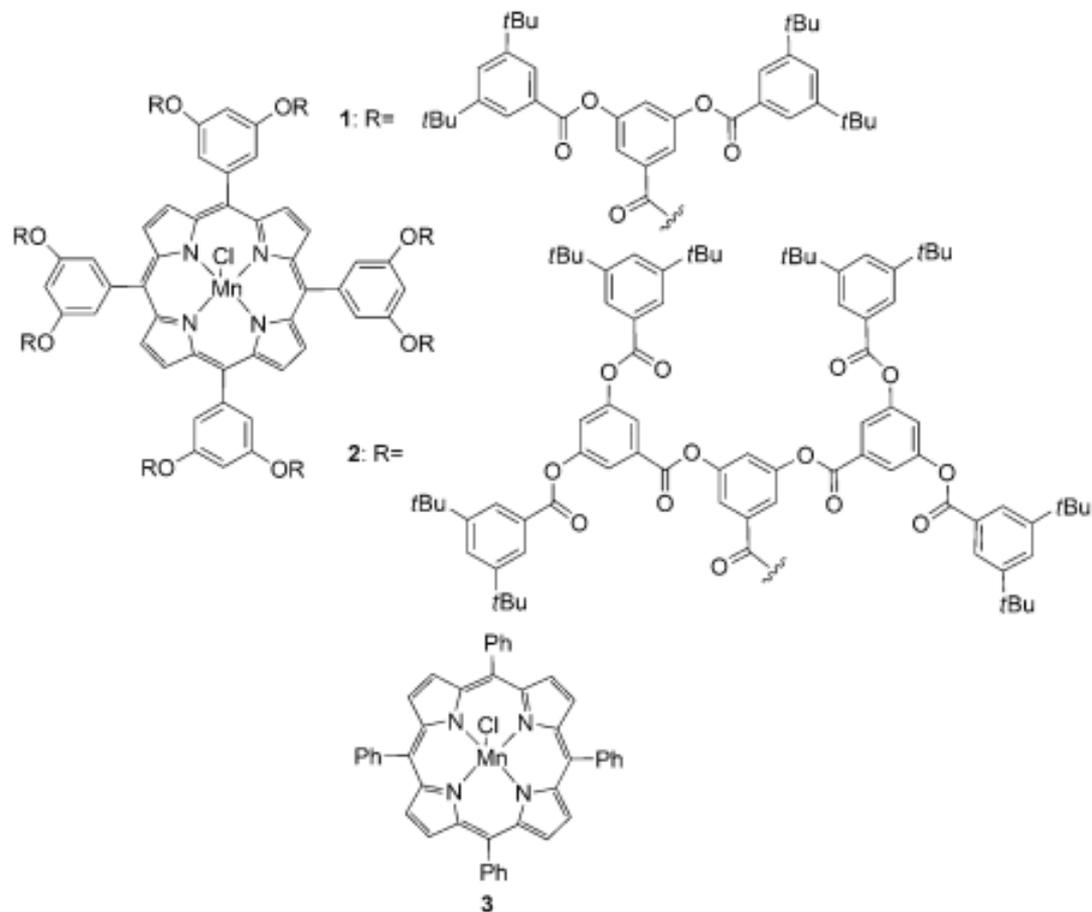
La Catalisi SELETTIVA verso il SUBSTRATO (substrate-selective catalysis):

Un esempio

L'epossidazione di alcheni



I catalizzatori



I confronti studiati:

1 e 2 vs 3;

4 e 5 vs 4 e 6 vs 4 e 7;

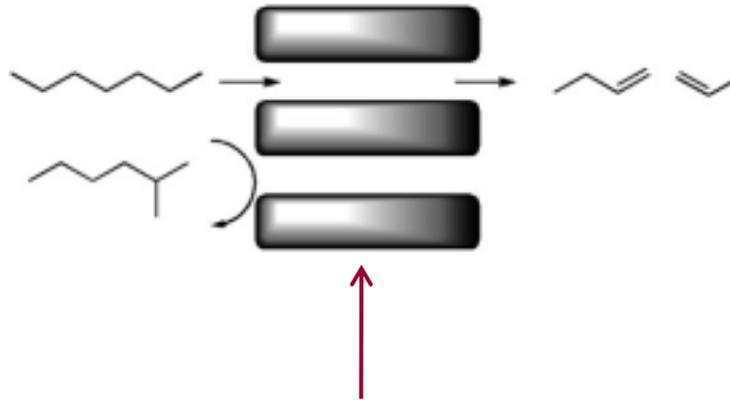
1 vs 2 per 5, 6, 7;

4 e 7 vs 4 e 8.

La **Catalisi SELETTIVA** verso il **SUBSTRATO** (substrate-selective catalysis):

Un'applicazione industriale: solo catalizzatori **eterogenei**

Lo **steam cracking** degli idrocarburi



Catalizzatore: **Zeolite**

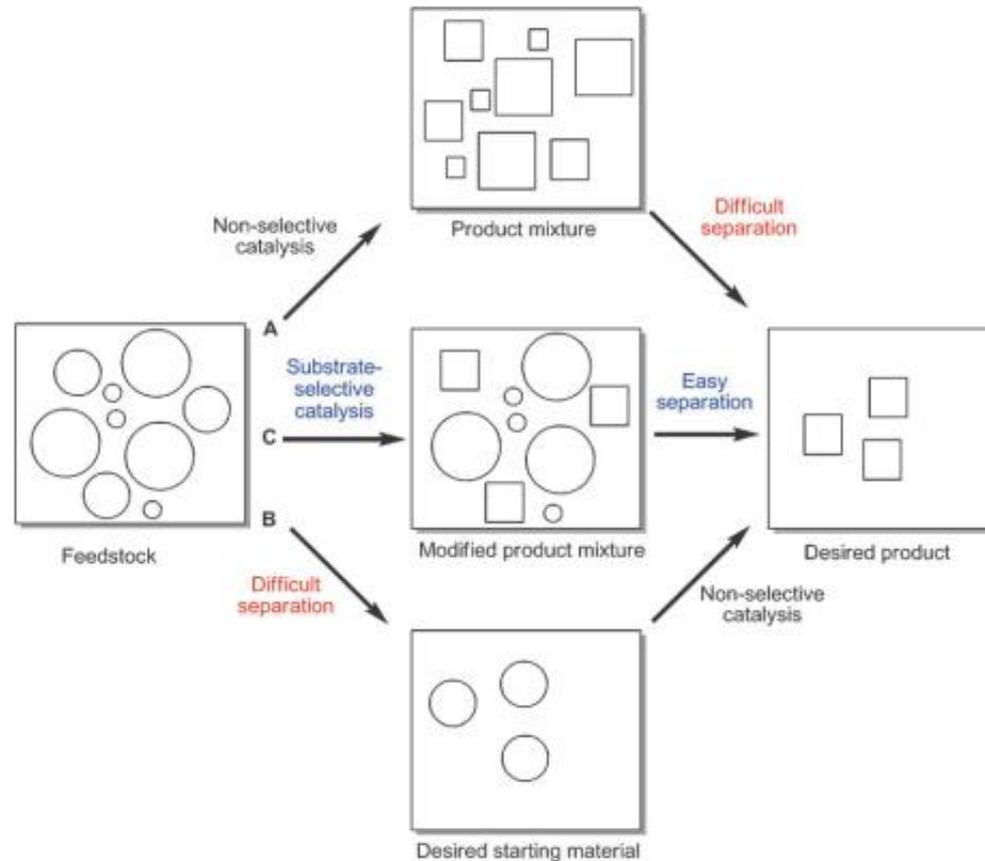
Solo gli idrocarburi lineari vengono convertiti in **alcheni lineari!**

La Catalisi SELETTIVA verso il SUBSTRATO (substrate-selective catalysis)

Proprietà molecolari su cui si basa la discriminazione:

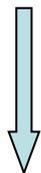
Dimensioni; Forma; Formazione di legami idrogeno; Polarità; Effetti elettronici dei sostituenti.

Catalisi selettiva nel substrato in confronto con approcci tradizionali:

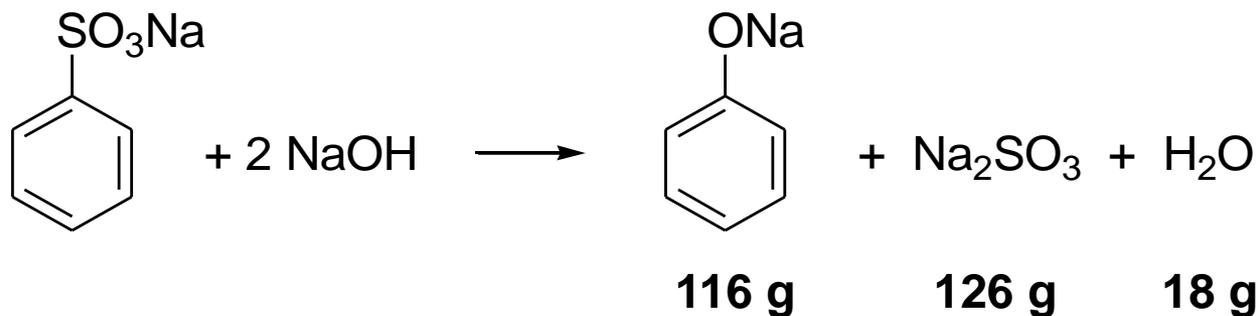


Alta **SELETTIVITA'** nelle reazioni chimiche significa:

- 1) Ridurre i sottoprodotti;
- 2) Ridurre la fase di work-up degli impianti;
- 3) Assicurare un utilizzo più efficace delle materie prime.



ATOM ECONOMY: le sintesi dovrebbero massimizzare l'inclusione di tutti i materiali di partenza nel prodotto finale. Ovvero la maggior parte degli atomi dei reagenti dovrebbe ritrovarsi nel prodotto desiderato.



Efficienza relativa al C: 100 %; Efficienza relativa allo S: 0 %.

EFFICIENZA ATOMICA: rapporto tra il peso molecolare del prodotto desiderato e la somma dei pesi molecolari di tutti i prodotti.

$$\text{Es.: } 116/260 = 44.9 \%$$

FATTORE E: rapporto tra massa di sottoprodotti e la massa di prodotto desiderato.

Nel calcolo si tiene conto della resa della reazione e dell'eventuale alimentazione di solvente fresco a causa di un riciclo inefficace.

L'acqua NON viene considerata un sottoprodotto.

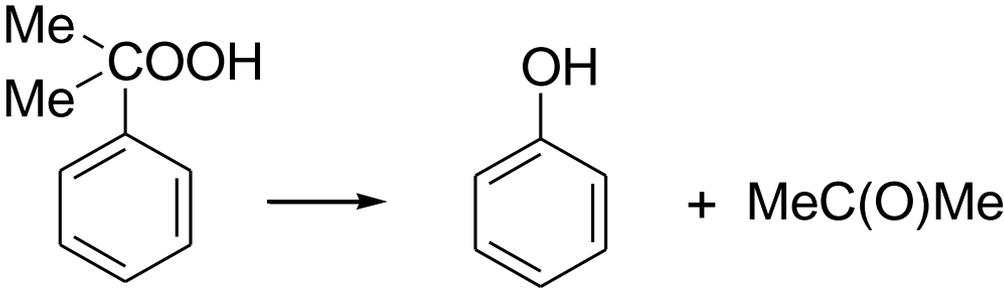
Il FATTORE E per un **processo ideale** sarà.....?

Nell'esempio se la resa fosse del 100 %, il fattore E sarebbe $126/116 = 1.09$

Tabella 2.1. Il Fattore E in vari segmenti industriali

<i>Segmento</i>	<i>Produzione annua in tonnellate</i>	<i>Fattore E</i>
Raffineria	10⁶-10⁸	<0.1
Larga scala	10⁴-10⁶	1-5
Chimica fine	10²-10⁴	5-50
Industria farmaceutica	10-10³	25-100

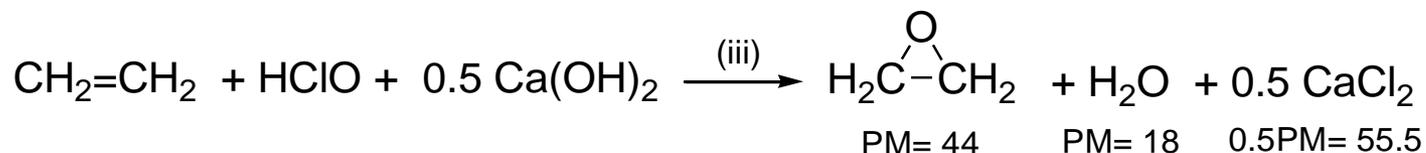
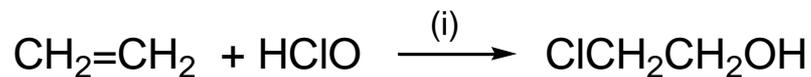
Processo attuale per la sintesi del fenolo:



EFFICIENZA ATOMICA = 100 %

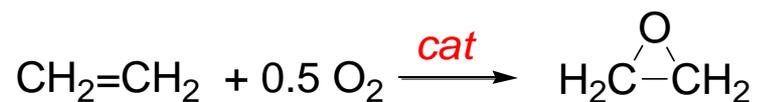
FATTORE E = 0

Processo **tradizionale** per la sintesi dell'ossido di etilene:



EFFICIENZA ATOMICA = 37 %

Processo **innovativo** per la sintesi dell'ossido di etilene:



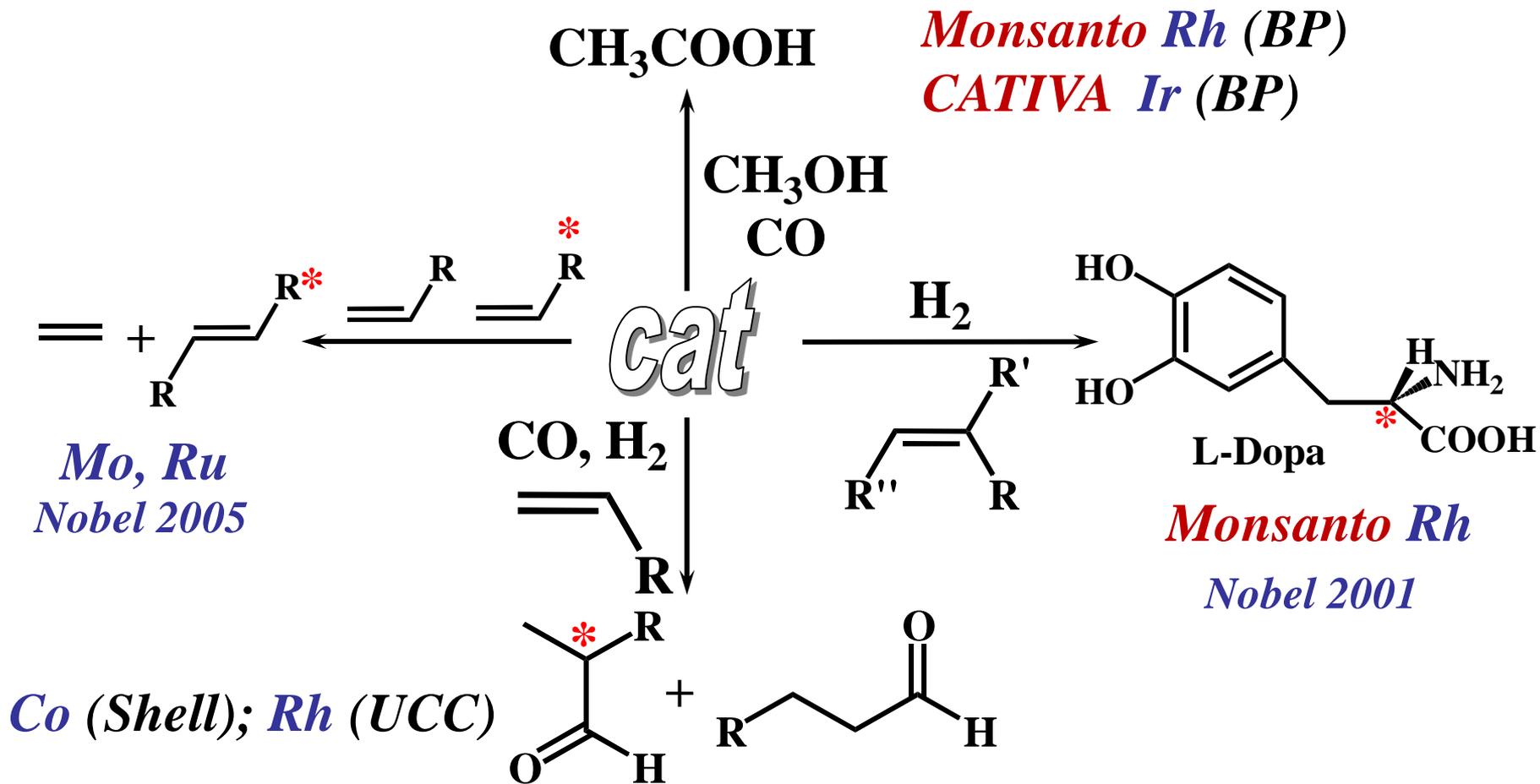
EFFICIENZA ATOMICA = 100 %

FATTORE EQ: si chiama Quoziente Ambientale; tiene conto della pericolosità ambientale intrinseca dei sottoprodotti della reazione.

Si ottiene moltiplicando il fattore E per un **termine arbitrario Q**, che è tanto più alto tanto più aggressivo è il prodotto indesiderato.

Il termine Q per una stessa sostanza varia al variare della **quantità** di sostanza prodotta.

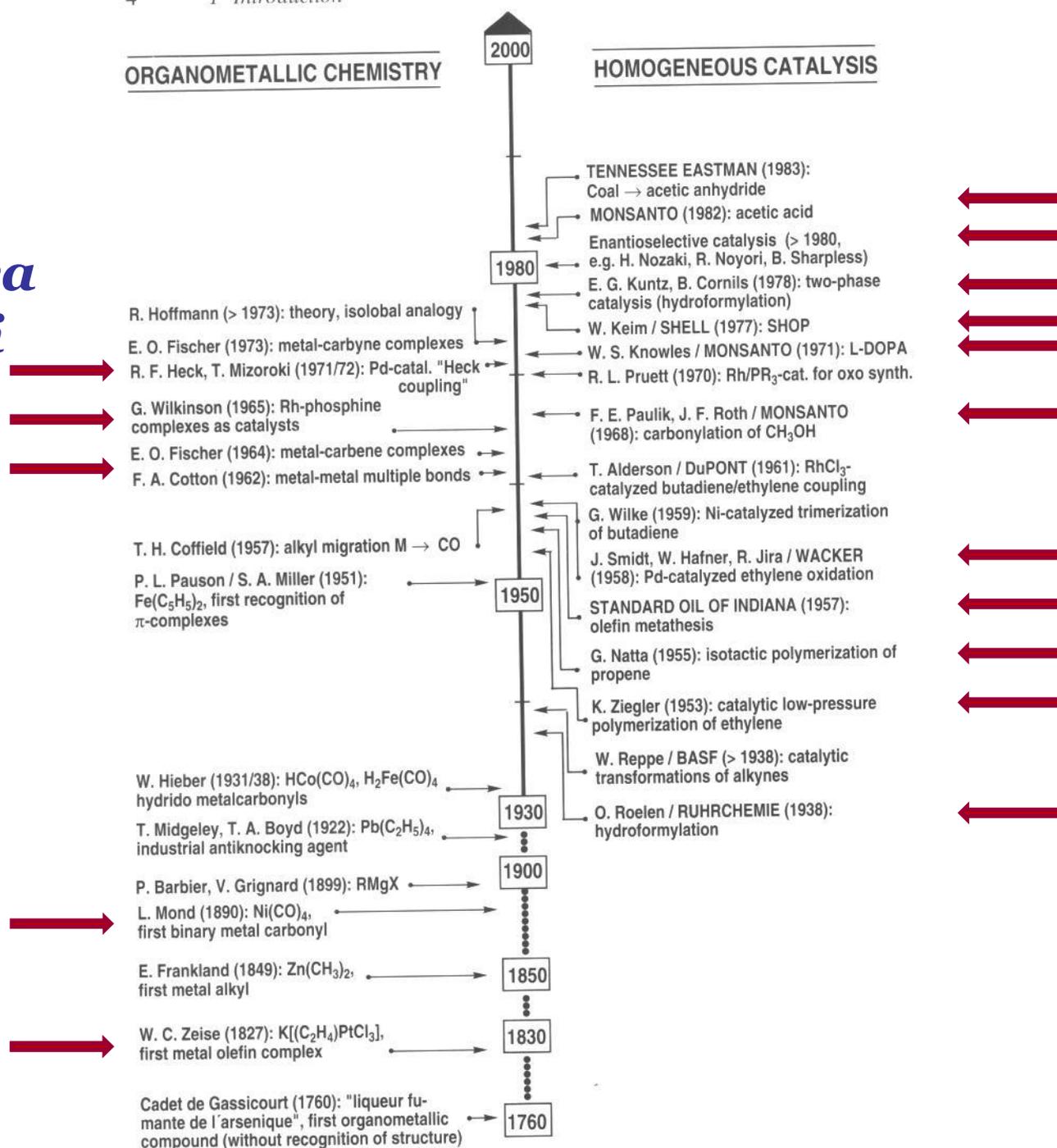
Applicazioni industriali della *catalisi omogenea*



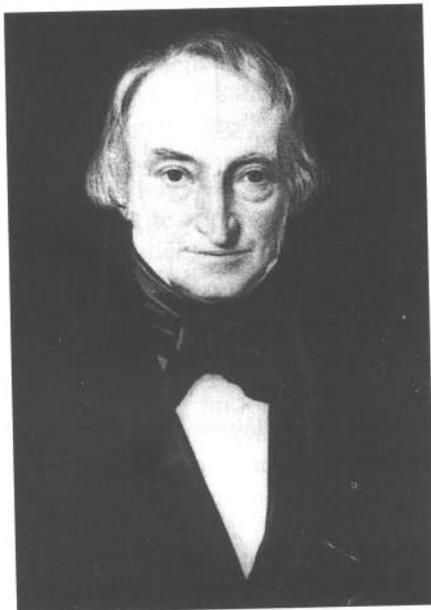
L'evoluzione storica della chimica organometallica e della catalisi omogenea

ORGANOMETALLIC CHEMISTRY

HOMOGENEOUS CATALYSIS



L'evoluzione storica della catalisi omogenea e i suoi protagonisti



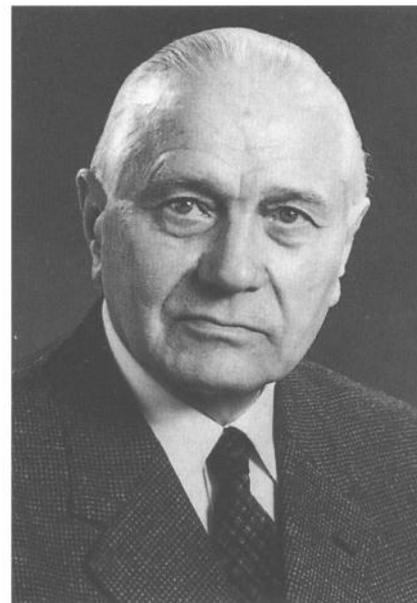
William ZEISE
1789 - 1847

Farmacista danese e professore a Copenhagen; Ha sintetizzato il primo composto di coordinazione con un alchene.



Walter REPPE
1892 - 1969

Direttore del centro di ricerche della BASF; Ha inventato il primo catalizzatore per le reazioni di carbonilazione.



Otto ROELEN
1897 - 1993

Chimico alla Ruhrchemie; Ha inventato il primo catalizzatore per le reazioni di idroformilazione (osso-sintesi).

L'evoluzione storica della catalisi omogenea e i suoi protagonisti



Karl ZIEGLER
1898 - 1973

Direttore del Max-Planck-Institute;

Ha inventato il primo catalizzatore per la sintesi del polietilene.

Premio Nobel nel 1963

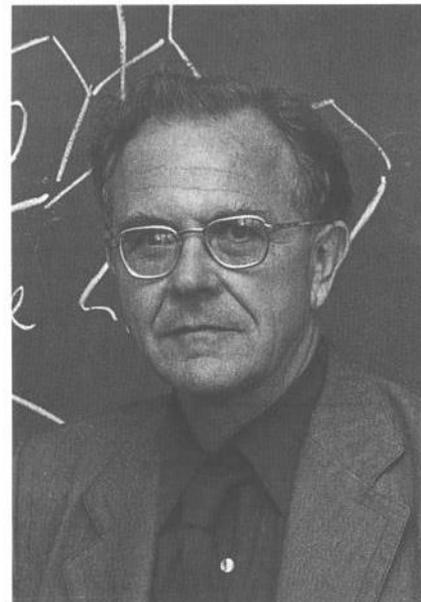


Giulio NATTA
1903 - 1979

Professore alle Università di Torino e Milano;

Ha inventato il primo catalizzatore per la sintesi del polipropilene isotattico.

Premio Nobel nel 1963



Geoffrey WILKINSON
1921 - 1996

Professore all'Imperial College di Londra;

Ha inventato il primo catalizzatore per le reazioni di idrogenazione.

Premio Nobel nel 1973

L'evoluzione storica della catalisi omogenea e i suoi protagonisti



William KNOWLES
1917- 2012



Ryoji NOYORI
1938



Barry SHARPLESS
1941

**Hanno studiato la catalisi asimmetrica e le sue applicazioni.
Premio Nobel nel 2001**

L'evoluzione storica della catalisi omogenea e i suoi protagonisti



Yves CHAUVIN
1930



Richard SCHROCK
1942



Robert GRUBBS
1945

**Hanno studiato la catalisi di metatesi e le sue applicazioni.
Premio Nobel nel 2005**

L'evoluzione storica della catalisi omogenea e i suoi protagonisti



Richard HECK



Ei-ichi NEGISHI

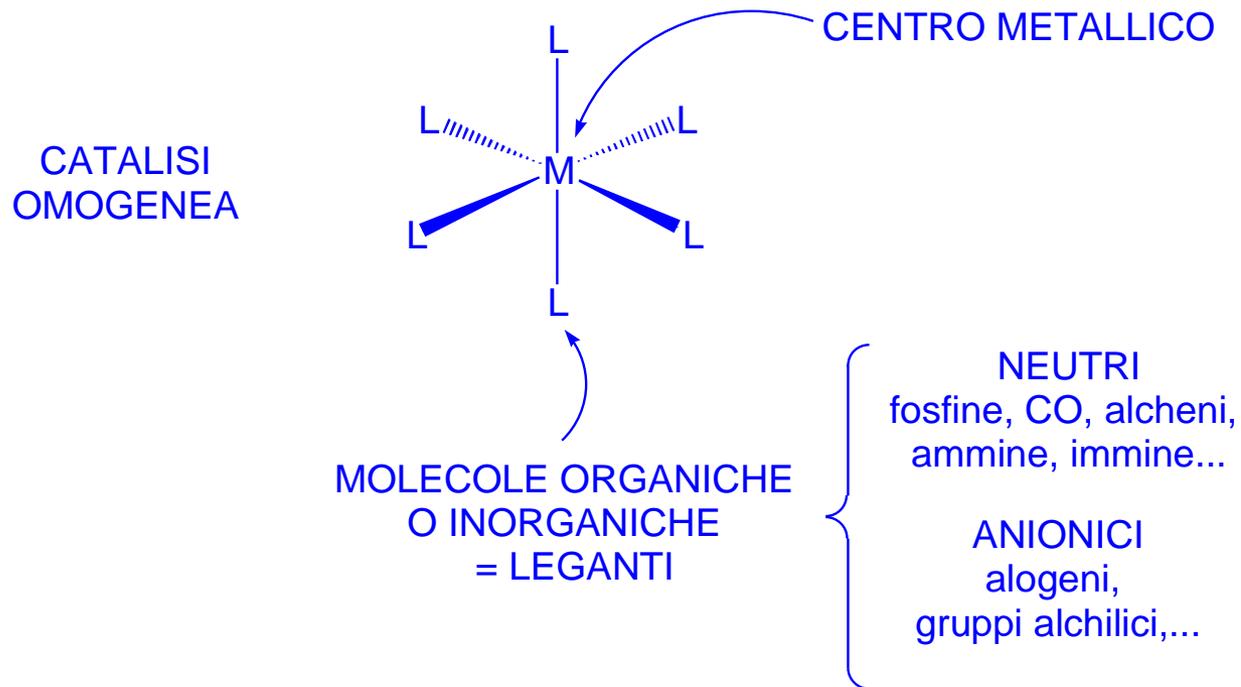


Akira SUZUKI

Hanno studiato le reazioni di coupling C-C catalizzate da complessi di palladio.

Premio Nobel nel 2010

Un catalizzatore omogeneo



Il **metallo** ed i **leganti** determinano le proprietà del catalizzatore.

I leganti si suddividono in:

```
graph TD; A[I leganti si suddividono in:] --> B[Leganti SPETTATORI]; A --> C[Leganti ATTORI];
```

Leganti **SPETTATORI**

- o **NON PARTECIPATIVI**
- o **ANCILLARI**

Rimangono inalterati durante il ciclo catalitico. Ruolo:

- rendere solubili i composti nei solventi desiderati;
- bloccare alcuni siti di coordinazione con una geometria opportuna e lasciarne altri disponibili per i leganti attori;
- prevenire il distacco del metallo;
- **Modulare le proprietà elettroniche e steriche del complesso.**

Leganti **ATTORI**

- o **PARTECIPATIVI**

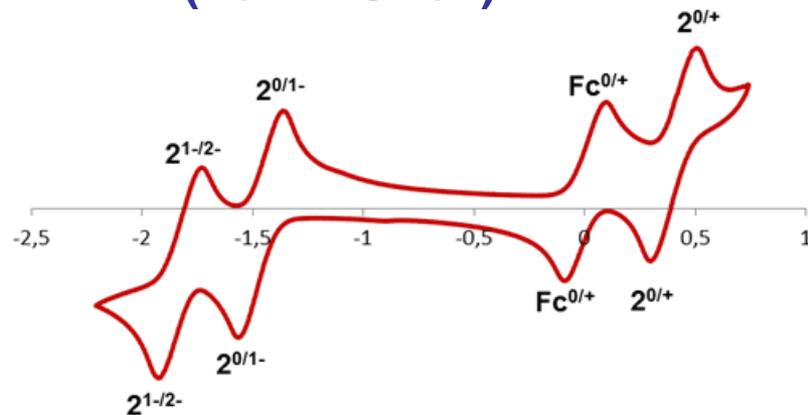
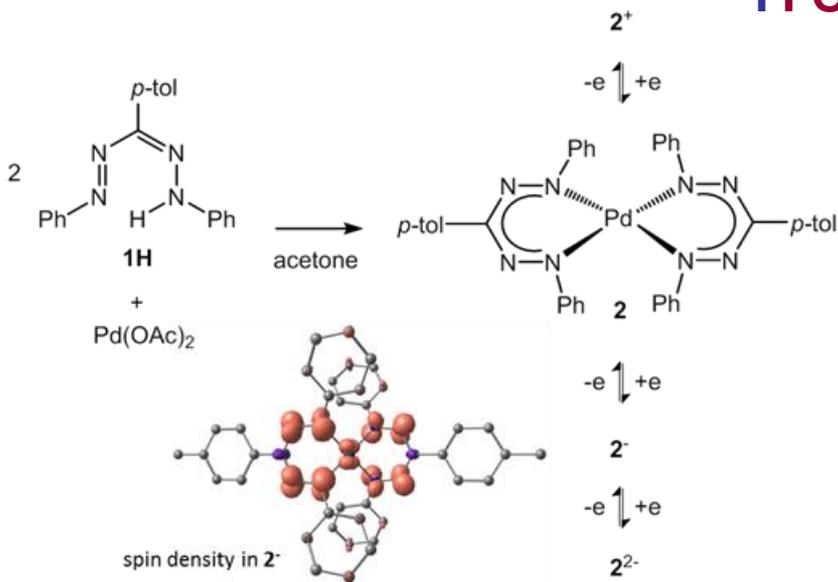
- Solitamente sono i substrati, che subiscono la reazione di interesse;
- Leganti **NON-innocenti**.

Piccoli cambiamenti sui **leganti spettatori** alterano significativamente la chimica dei complessi e quindi le proprietà del catalizzatore.

I **leganti** influenzano l'**ATTIVITA'** e la **SELETTIVITA'** dei catalizzatori

ESEMPI DI LEGANTI NON INNOCENTI

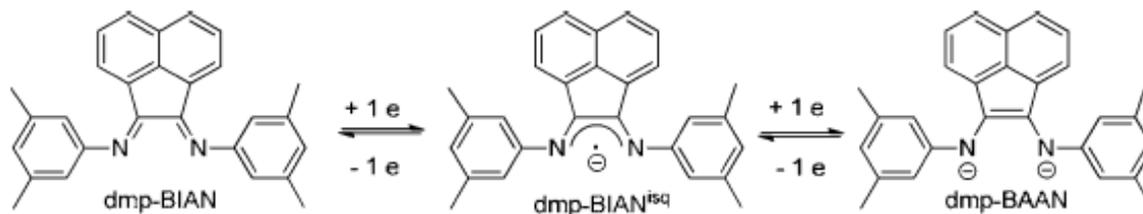
I FORMAZANI (Edwin Otten)



Cyclic voltammogram of compound 2 (ca. 1.50 mM solution of 2 in THF; 0.1 M [nBu₄N][PF₆] electrolyte; scan rate = 0.5 V·s⁻¹)

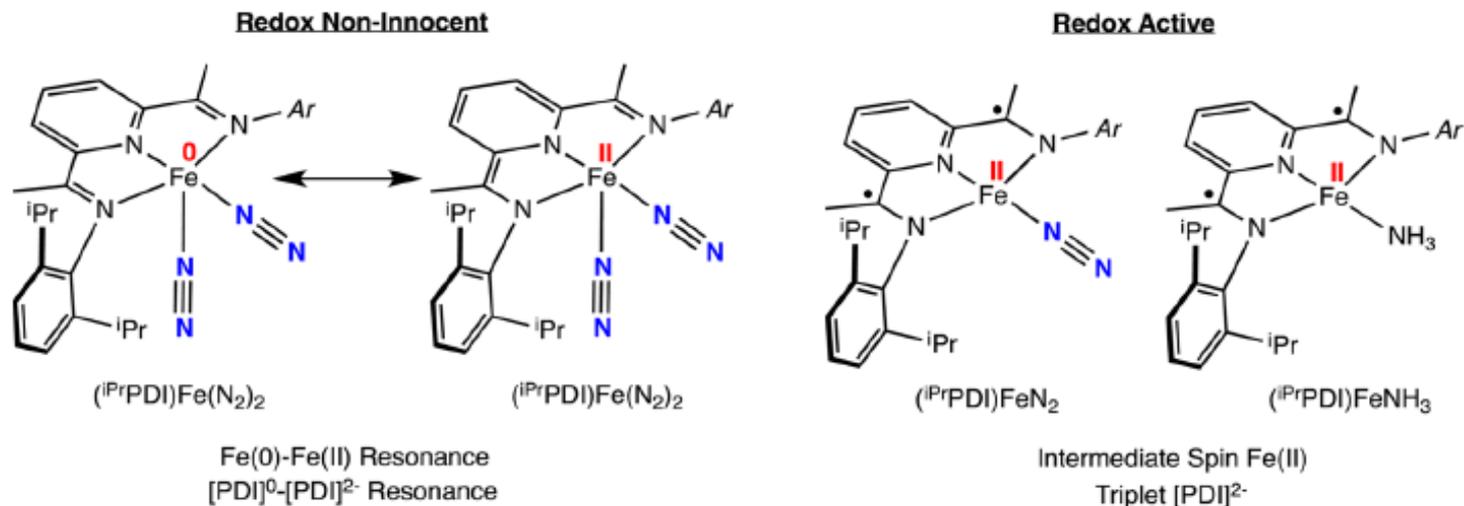
I BIAN (Fabio Ragaini, Kensha Marie Clarke)

Scheme 1. First Three Oxidation Levels of the BIAN Ligand

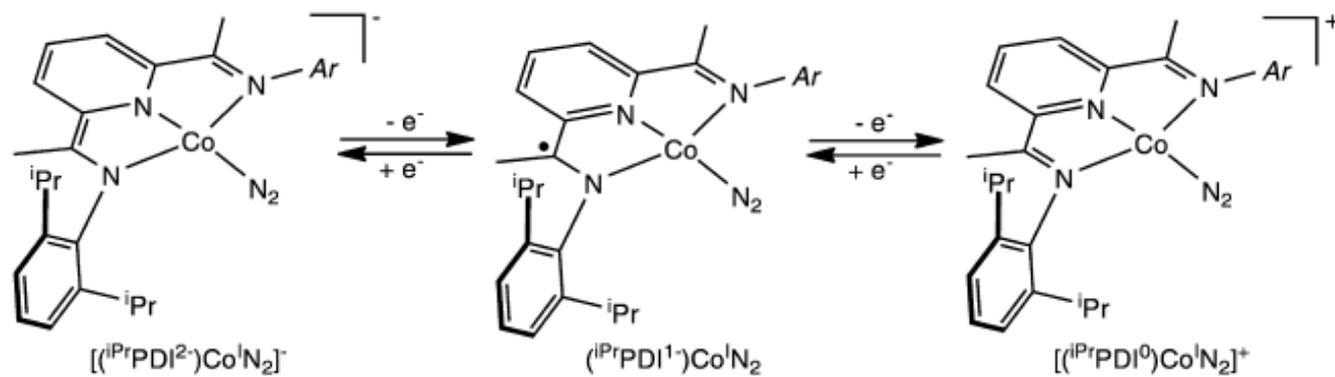


ESEMPI DI LEGANTI NON INNOCENTI

Le PIRIDIL BIS(IMMINE) (Paul Chirik)



Cobalt Dinitrogen Series



FATTORI CHE INFLUENZANO L'ATTIVITA' CATALITICA IN CATALISI OMOGENEA

1) Interazione fra catalizzatore e reagenti

2) Eventuale trasferimento dei reagenti all'interno della fase di reazione da altre fasi

3) Eventuale trasferimento dei prodotti dalla fase di reazione ad altre fasi

Proprietà chimiche del catalizzatore

Acido-base

Facilità di ossidazione e riduzione

Legami con il substrato

Solvente

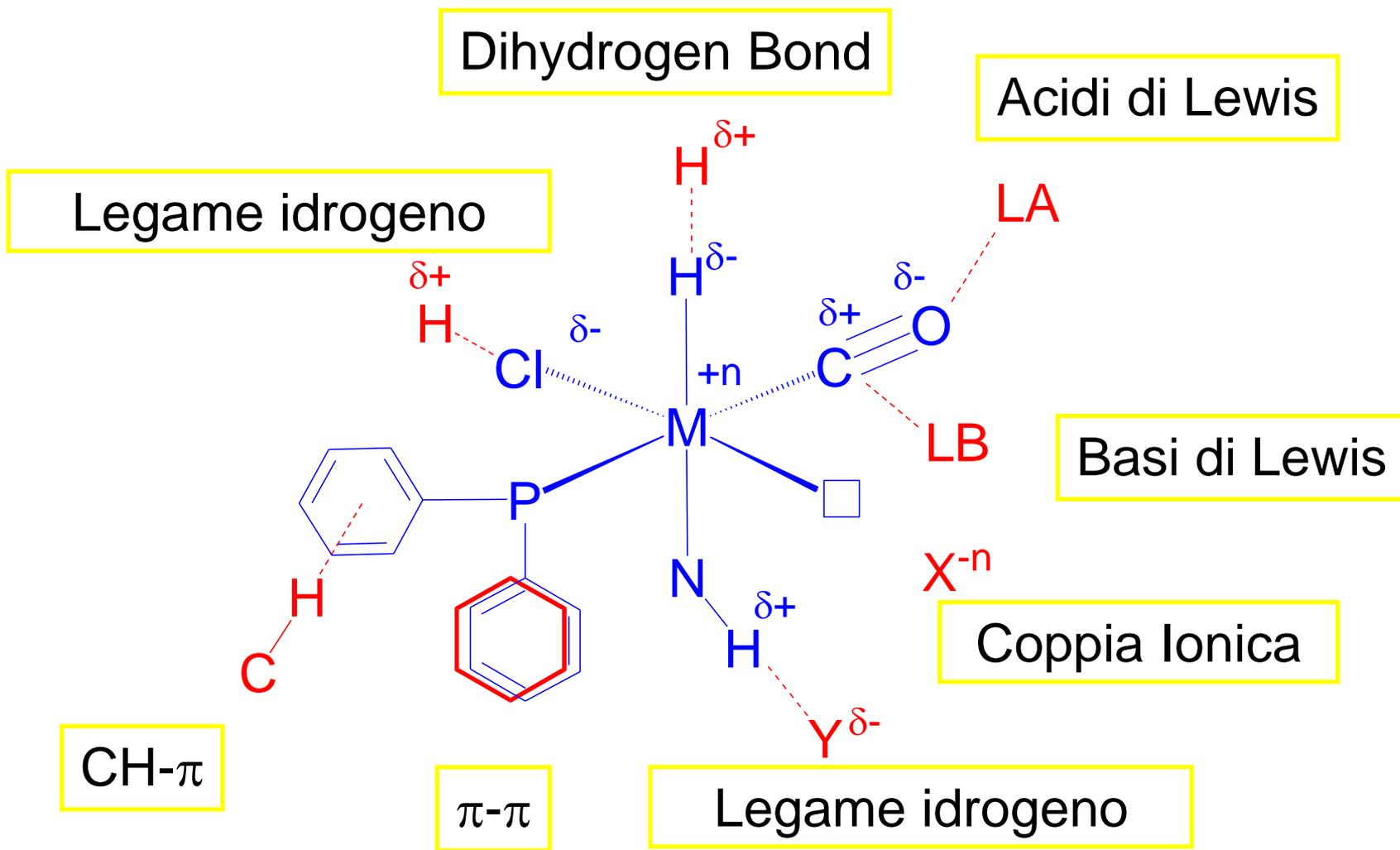
Potere solvatante e/o complessante

Proprietà chimico-fisiche: densità, ϵ_r , η , tensione superficiale, volatilità, stabilità termica

Facilità di separazione

Costo

PRIMA E SECONDA SFERA DI COORDINAZIONE:



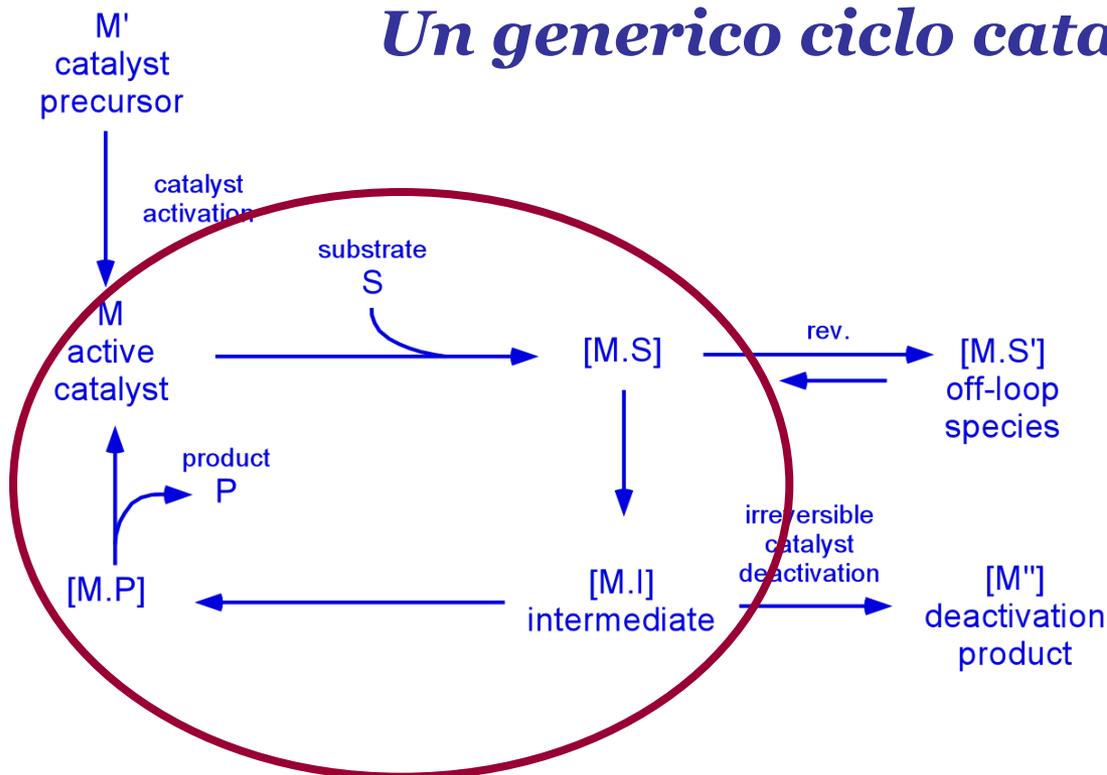
Il SISTEMA CATALITICO è formato da diversi componenti che sono:

Il precatalizzatore: il composto di coordinazione che viene trasformato nella specie cataliticamente attiva;

Il solvente;

I cocatalizzatori: composti presenti in quantità inferiore al substrato, ma stechiometrica o in eccesso rispetto al catalizzatore, che possono svolgere diversi ruoli, come attivatore, stabilizzante, etc.

Un generico ciclo catalitico



Gli stadi elementari di un ciclo catalitico

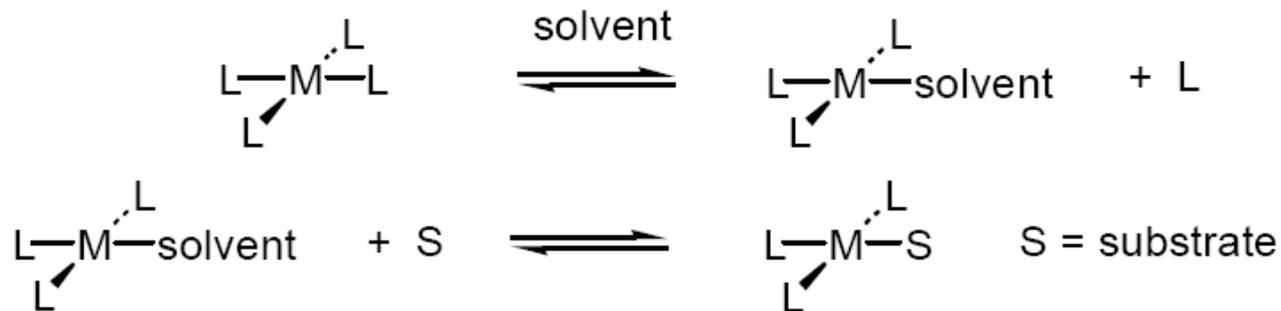
Ruolo del centro catalitico: (1) “avvicinare” e orientare i reagenti
(2) abbassare l'energia di attivazione della reazione

Gli stadi elementari che si verificano sul centro metallico durante una reazione catalitica sono stati studiati per reazioni modello dei complessi organometallici in fase omogenea. Si assume che gli stessi stadi elementari possono avvenire anche sugli ioni metallici presenti su una superficie.

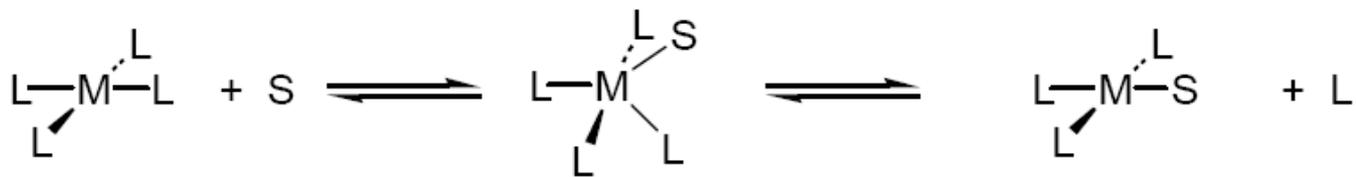
Creazione di una vacanza coordinativa e/o coordinazione del substrato:
reazioni di sostituzione.

Meccanismo: DISSOCIATIVO o ASSOCIATIVO

Le reazioni di sostituzione



dissociative ligand exchange



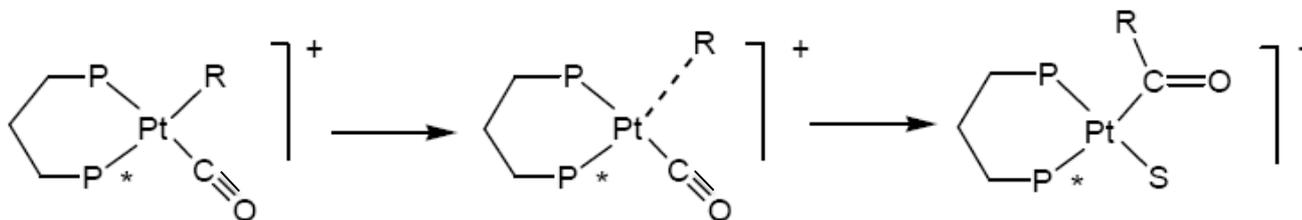
associative ligand exchange

Le reazioni di inserzione o di migrazione

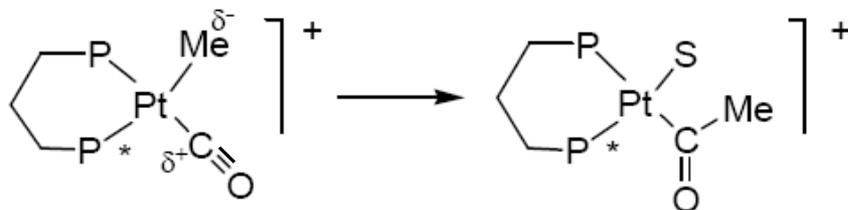
Consistono nell'inserzione di una molecola insatura in un legame metallo-anione. I due gruppi che reagiscono devono trovarsi in posizione **cis** uno all'altro.

Meccanismo: di **INSERZIONE** o di **MIGRAZIONE**

Meccanismo di INSERZIONE



Meccanismo di MIGRAZIONE

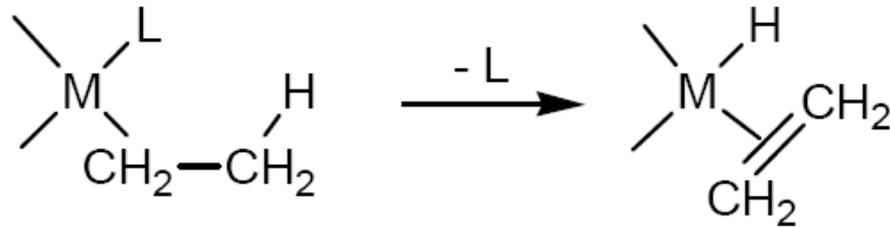


La reazione di β -eliminazione

E' la reazione **inversa** della reazione di inserzione migratoria.

Richiede che sul complesso vi sia un **sito di coordinazione vacante in cis** al frammento che dà luogo a questa reazione.

Avviene con un meccanismo **intramolecolare concertato**.

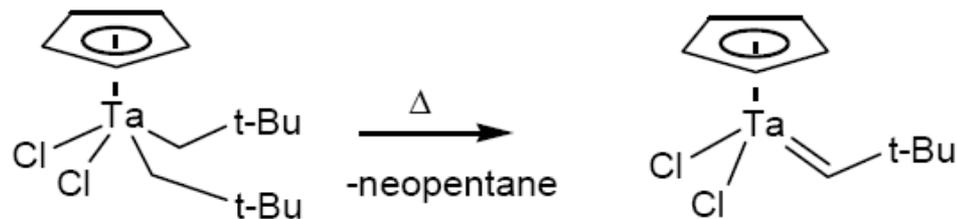


La reazione di α -eliminazione

E' tipica di complessi con i **metalli di transizione di inizio serie**.

Richiede che sul complesso vi sia un alchile con almeno un atomo di idrogeno sul **C α** rispetto al metallo.

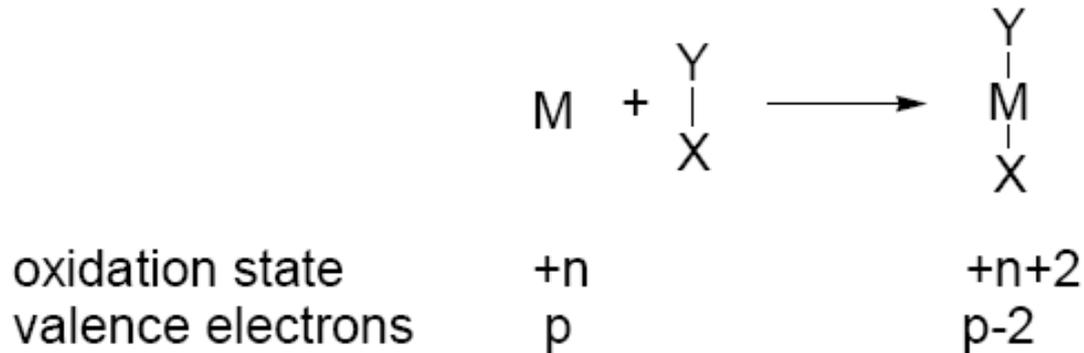
Solitamente si hanno due gruppi alchilici in **cis** tra di loro.



La reazione di addizione ossidativa

Consiste nell'addizione di una molecola XY a un composto di coordinazione con, di conseguenza,:

1. La rottura del legame tra X e Y;
2. La formazione di un legame M-X e M-Y;
3. X e Y sono ridotti, formalmente hanno carica -1;
4. Lo stato di ossidazione del metallo è aumentato di due unità;
5. Il numero di coordinazione del metallo è aumentato di due unità.



La reazione di addizione ossidativa

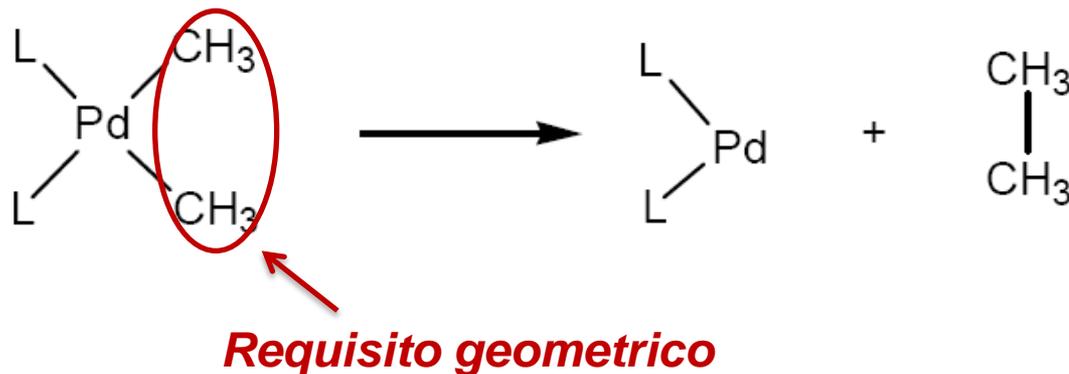
- ❖ Richiede un composto di coordinazione **coordinativamente insaturo**; è accelerata se il centro metallico ha **degli orbitali occupati ad alta energia**, che si verifica con leganti spettatori che siano **forti σ -donatori**;
- ❖ È favorita da **leganti stericamente ingombrati**, che favoriscono specie coordinativamente insature; questo aumenta la reattività verso piccole molecole come H_2 e HX ;
- ❖ È comune su **complessi planari quadrati a 16 elettroni** con metalli d^8 e d^{10} ;
- ❖ È limitata dalla **stabilità del metallo nei più alti stati di ossidazione**: ad es. i complessi di $Pt(II)$ danno reazione di addizione ossidativa a $Pt(IV)$, mentre i complessi di $Ni(II)$, no;
- ❖ Diventa **più favorita scendendo lungo un gruppo**, questo ordine segue l'ordine dell'aumento di stabilità dei più alti stati di ossidazione.

La reazione di eliminazione riduttiva

E' la reazione **inversa** della reazione di addizione ossidativa.

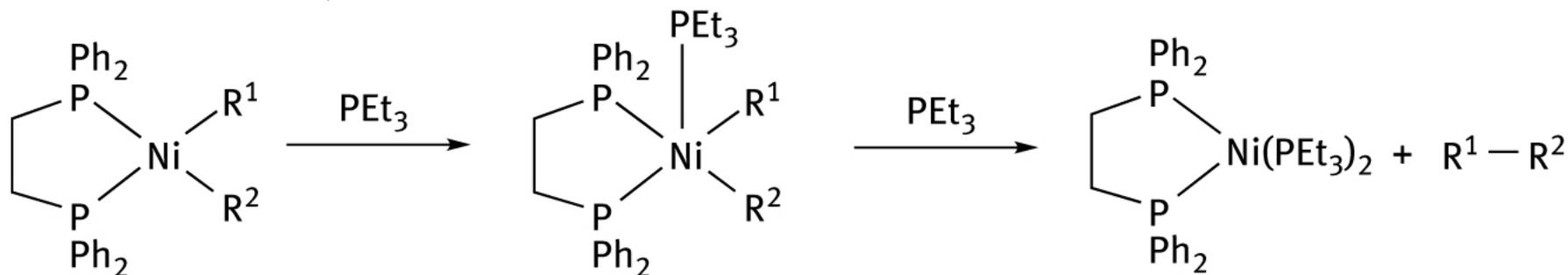
Consiste nella formazione di una molecola XY o XX su un composto di coordinazione e che poi esce dalla sfera di coordinazione con, di conseguenza,:

1. La rottura dei legami M-X e M-Y;
2. La formazione di un legame tra X e Y;
3. Lo stato di ossidazione del metallo è diminuito di due unità;
4. Il numero di coordinazione del metallo è diminuito di due unità.



La reazione di eliminazione riduttiva

- ❖ È **più facile** per metalli di transizione della **prima serie**, perchè questi formano legami M-C meno stabili ed, essendo più piccoli, risentono maggiormente dell'ingombro sterico ;
- ❖ È **favorita dall'ingombro sterico** e per **alti numeri di coordinazione**; la reazione può essere indotta aggiungendo un legante nell'ambiente di reazione;



- ❖ È **più veloce** sui complessi **elettron-poveri**, che vengono ridotti più facilmente degli elettron-ricchi;
- ❖ È **più facile** se un legante è un **H**;
- ❖ È **favorita** per metalli che hanno **bassi stati di ossidazione a bassa energia**: quindi è facile per i **metalli di transizione di fine serie** (che hanno tanti elettroni d), mentre per i metalli di transizione di inizio serie alti stati di ossidazione e configurazioni d⁰ sono preferite.

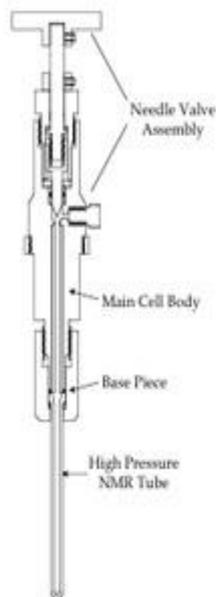
Studio dei catalizzatori omogenei

L'evoluzione nel tempo del processo catalitico viene seguita con tecniche analitiche classiche, quali la gas-cromatografia, la cromatografia liquida, l'assorbimento di gas, etc.

Lo studio dei catalizzatori omogenei può venire diviso in due parti:

1. Lo studio del processo catalitico mentre avviene;
2. Lo studio degli intermedi del ciclo catalitico.

Le tecniche usate sono: IR e NMR



NMR

Alta concentrazione

Consumo di gas: non in situ

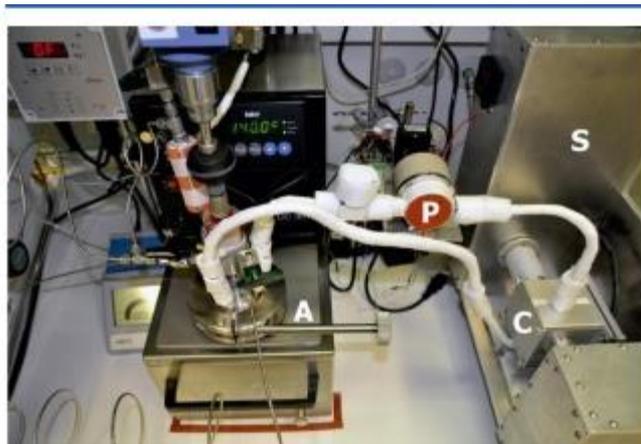
Informazioni strutturali dettagliate

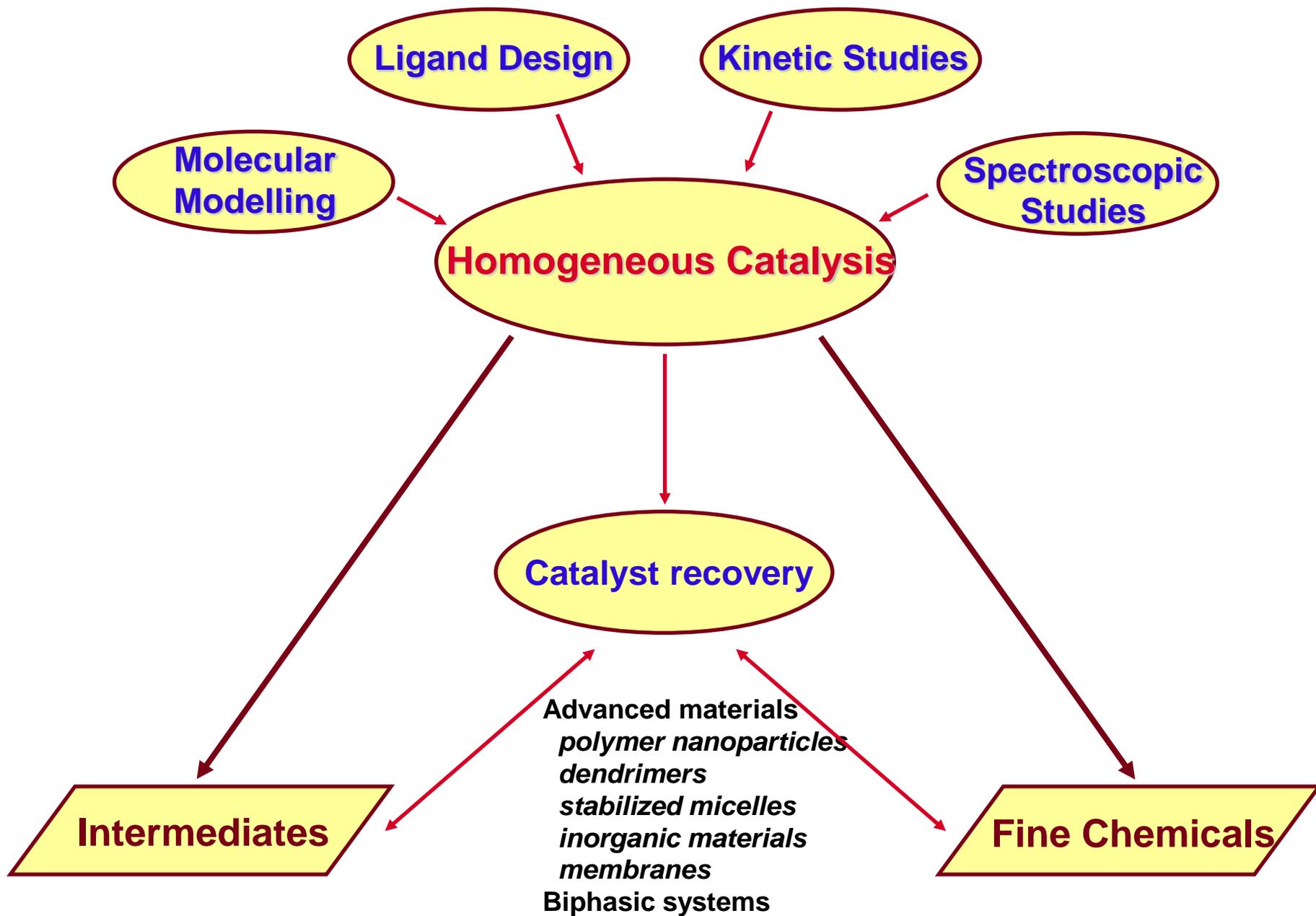
IR

Bassa concentrazione

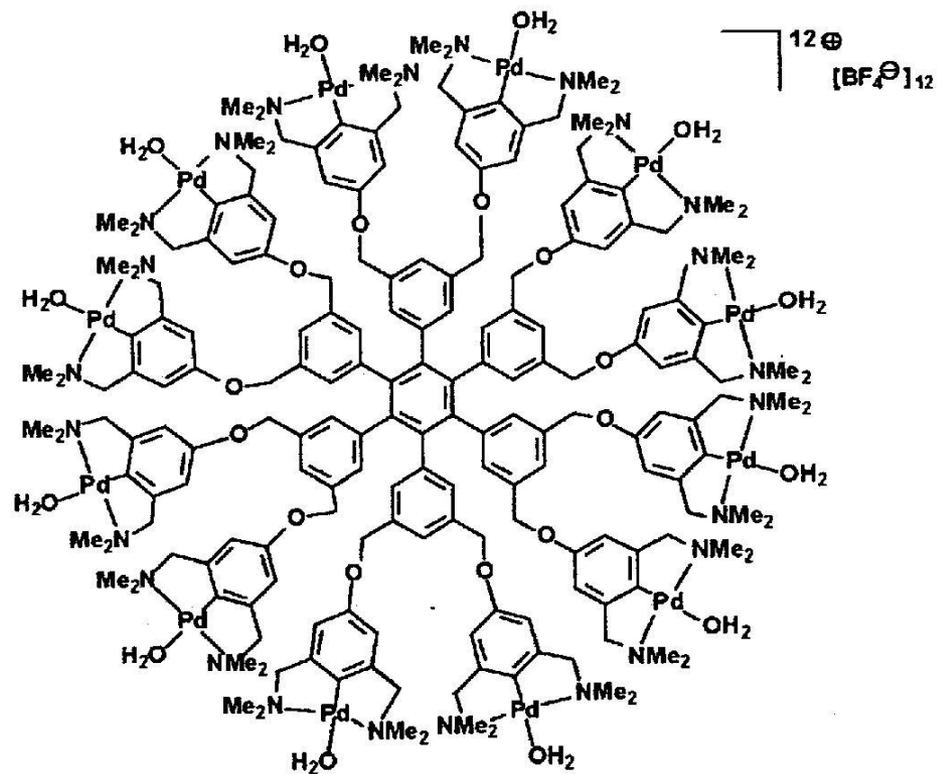
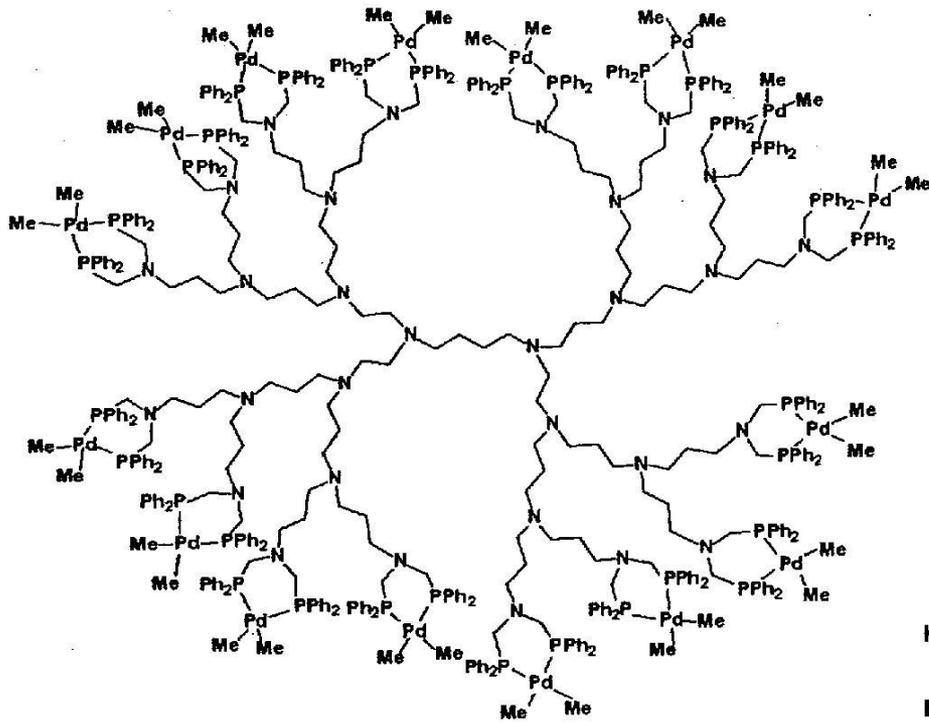
Misure in situ

Informazioni strutturali non dettagliate





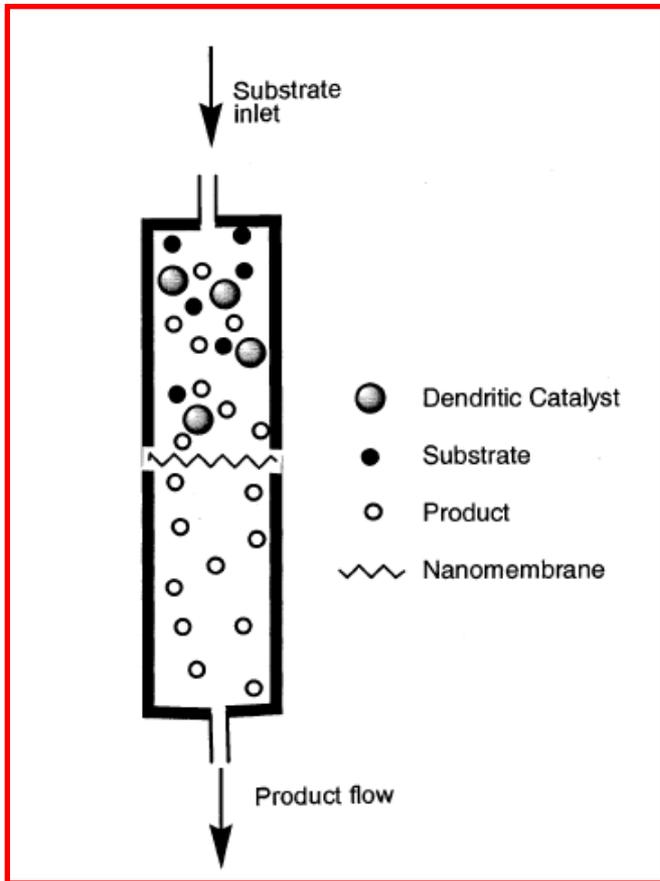
Dendrimeri come esempi di supporti solubili



Dendrimeri in catalisi omogenea in continuo

❑ Processo
"batch"

❑ CFMR



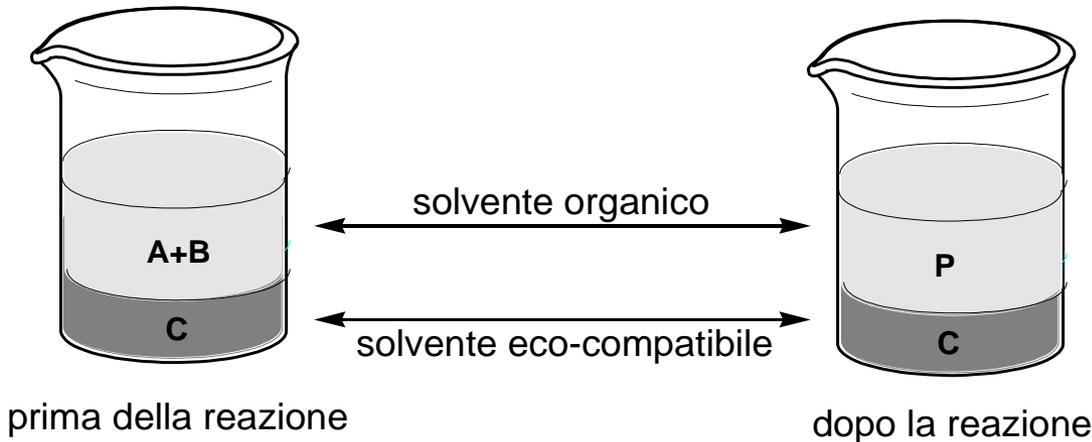
Problemi:

- ❑ Perdita del catalizzatore attraverso la membrana;
- ❑ Distacco del metallo dal legante e passaggio attraverso la membrana;
- ❑ Sintesi dei dendrimeri;
- ❑ Caratterizzazione del dendrimero e del metallo-dendrimero.

Catalisi omogenea bifasica

Catalizzatore e substrato e prodotti sono **selettivamente** sciolti in **due fasi** diverse.

La reazione avviene o all'**interfaccia** tra le due fasi o nel loro **interno**.



fase 1: solvente organico

fase 2: acqua

liquido ionico

fludio supercritico

Requisiti:

- Utilizzo di due **solventi immiscibili**;
- Adeguato **trasferimento di materia** tra le due fasi liquide;
- Catalizzatore e prodotto devono essere **selettivamente solubili** nelle due fasi liquide.