

APPLICAZIONI INDUSTRIALI DELLA CATALISI OMOGENEA E FOTOCATALISI (6 CFU)

Struttura del corso

CHIMICA ORGANOMETALLICA *Prof. Enzo Alessio* (2 CFU)

Principali leganti della chimica organometallica e descrizione stereo-elettronica dei loro legami con metalli del blocco d ed f
Reazioni elementari dei composti organometallici

CATALISI OMOGENEA e FOTOCATALISI

Prof.ssa Barbara Milani (4 CFU)

Trattazione dei principi base della catalisi omogenea

Studio di alcuni processi industriali basati sulla catalisi omogenea

Catalisi di polimerizzazione (Prof. Milani e Gomez).

Attivazione del biossido di carbonio

Introduzione alla fotocatalisi omogenea

Esame finale: prova orale unica sui due moduli.

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

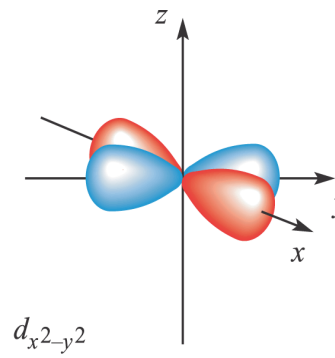
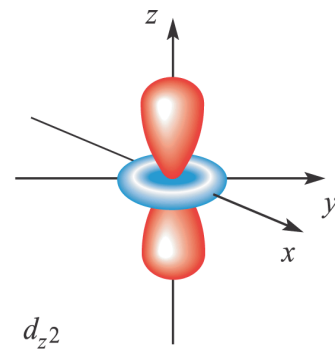
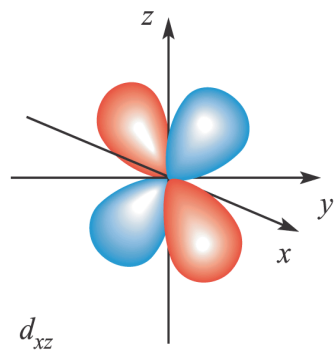
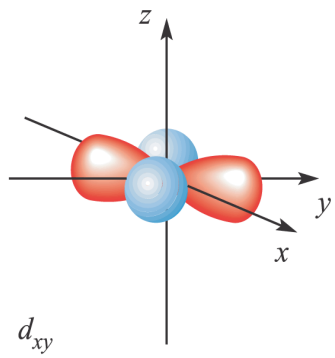
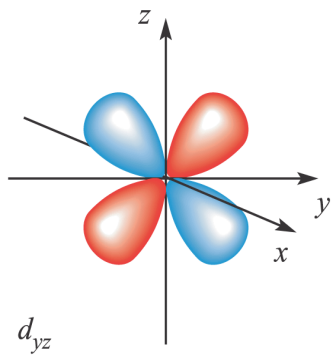
Wiley-VCH (2012)

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

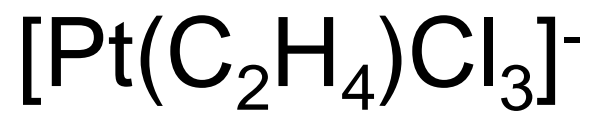
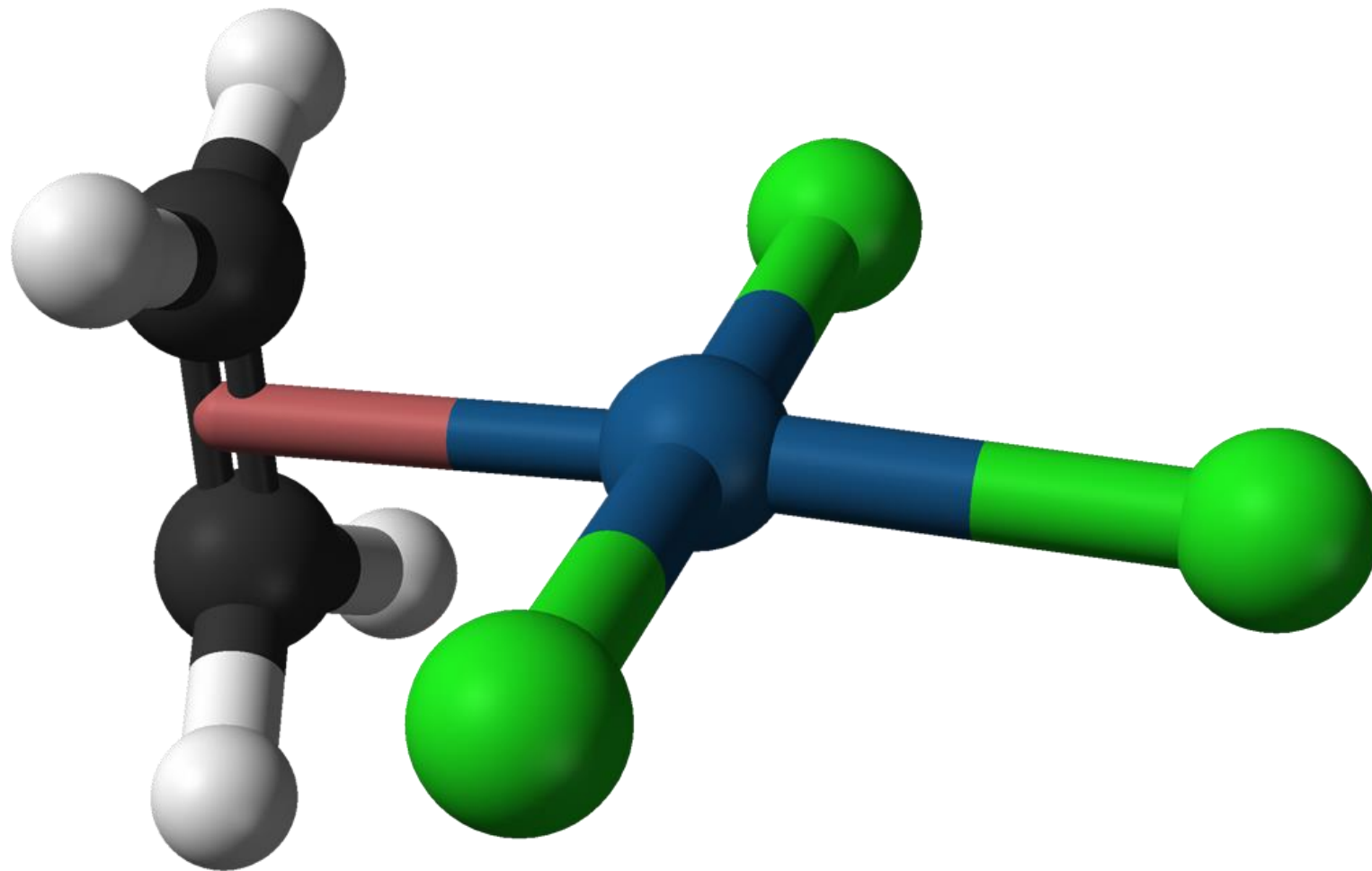


Complessi di coordinazione (Werner's type complexes)

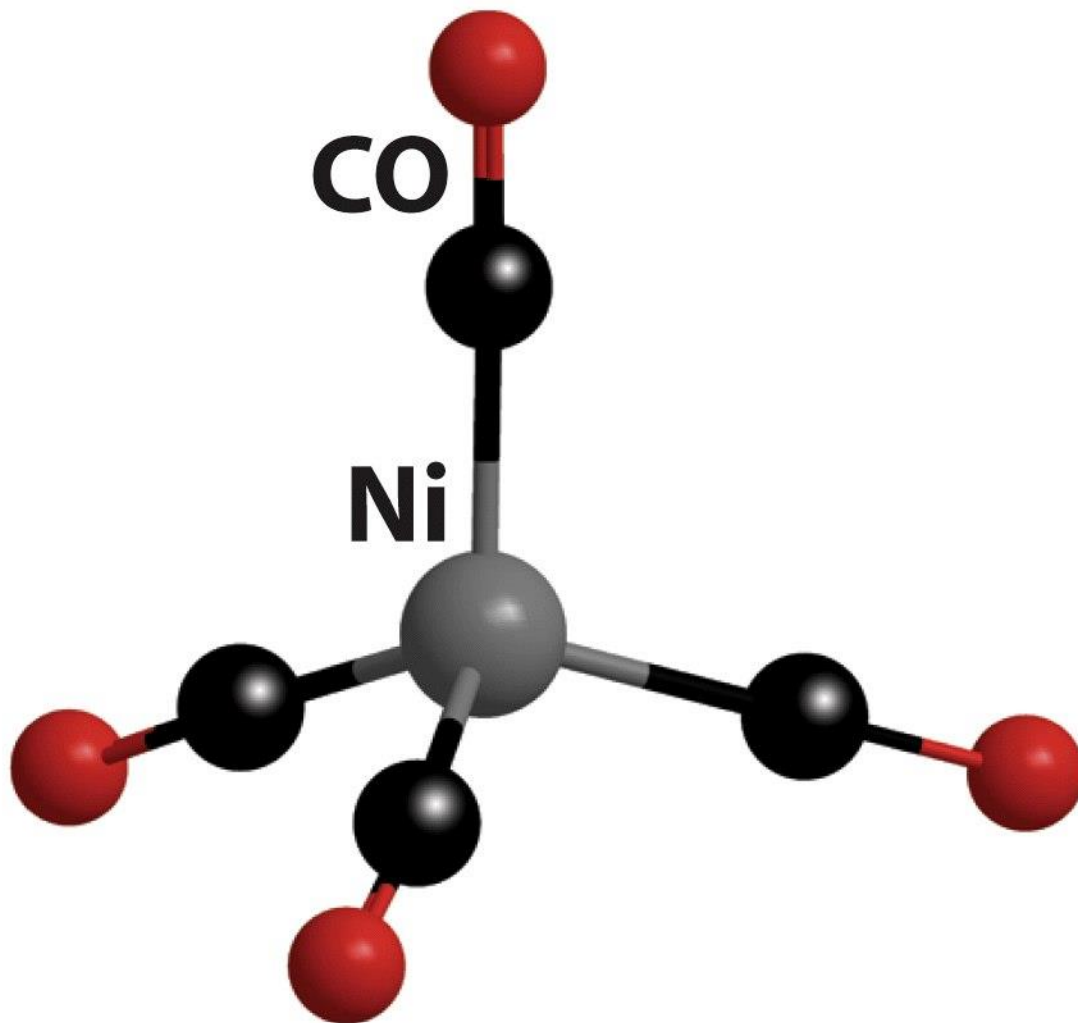
- hanno tipicamente leganti semplici, σ -donatori e π -donatori
- normalmente sono carichi
- hanno numero variabile (i.e. non fisso) di elettroni d
- sono (di solito) solubili in acqua

Composti organometallici (almeno un legame M–C)

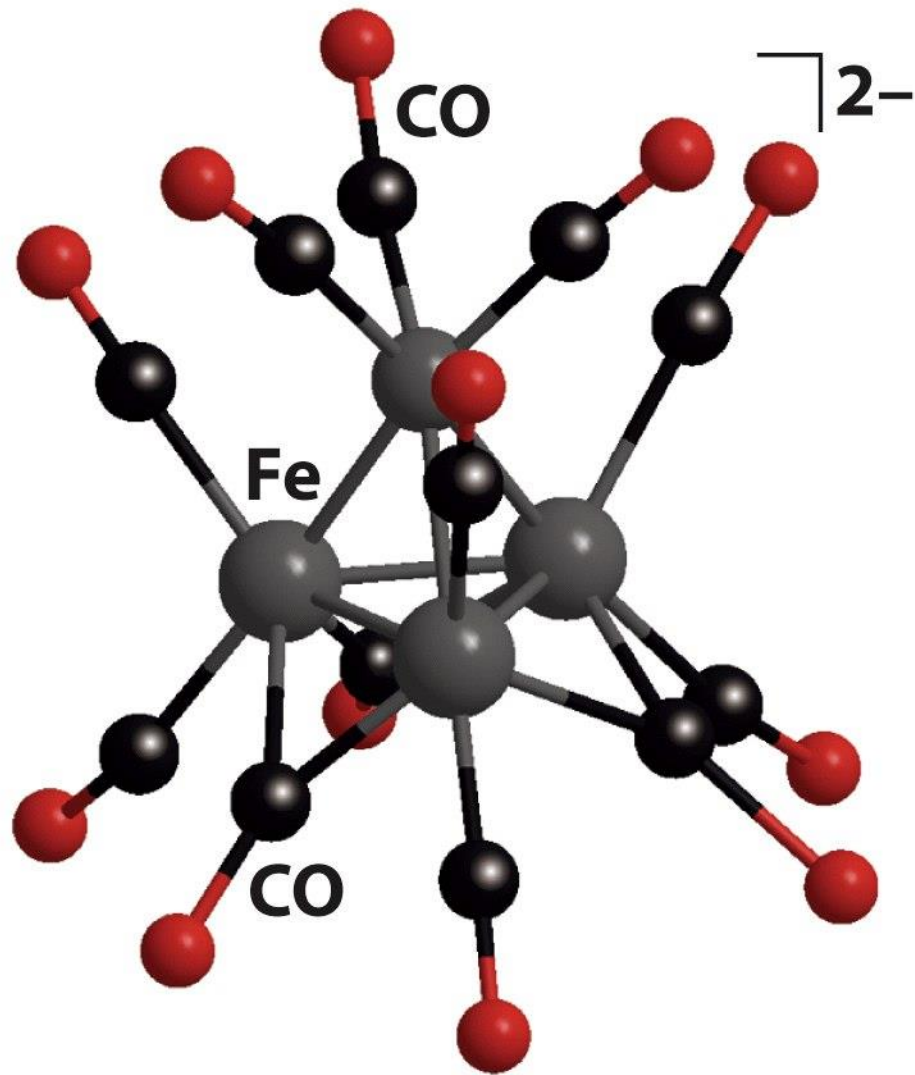
- sono spesso neutri
- hanno numero fisso di elettroni d (configurazioni elettroniche stabili a 16 o 18 elettroni)
- sono solubili in solventi organici (e.g. THF)
- spesso hanno proprietà che sono molto più simili a quelle dei composti organici che dei sali inorganici (e.g. bassi punti di fusione; alcuni sono liquidi a r.t.)



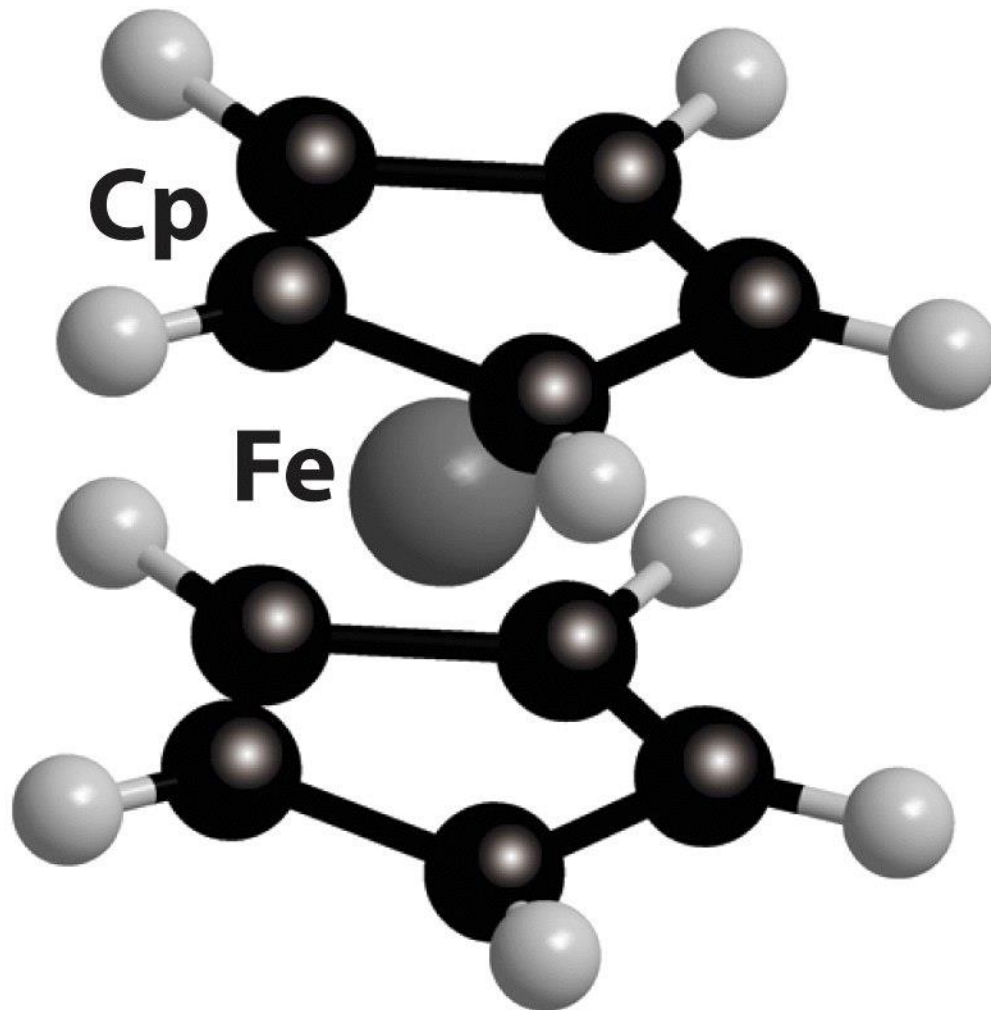
Sale di Zeise, 1827



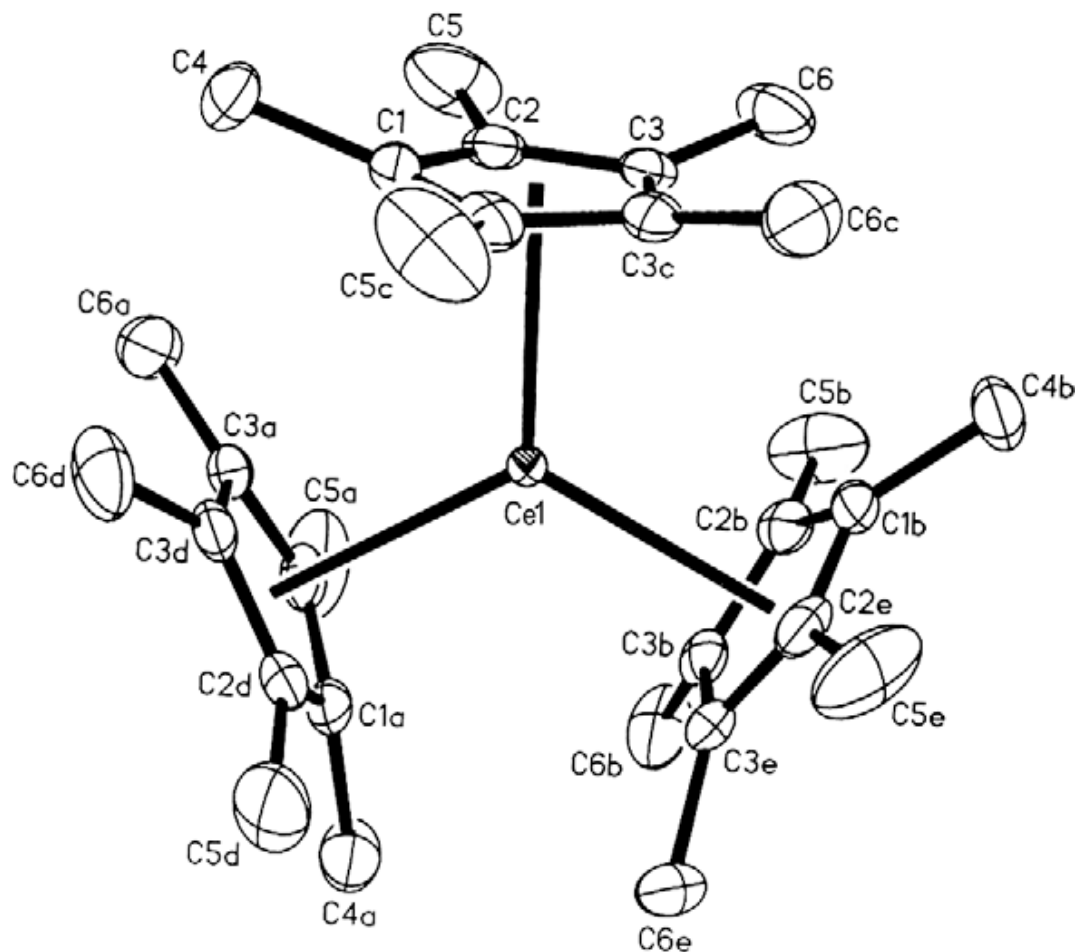
Mond, Langer, Quinke, 1890



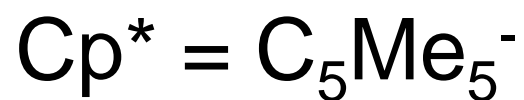
Hieber, 1930-....



Ferrocene, 1951 (IR, X-ray, NMR)



1970 - ... Ln-Cp* compounds



1973

Premio Nobel
per la Chimica Organometallica
degli elementi del blocco d

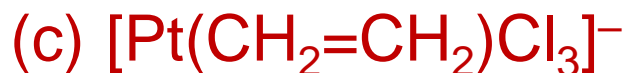
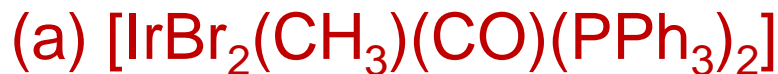
Ernst-Otto Fisher (Monaco di Baviera)
e
Geoffrey Wilkinson (Londra)

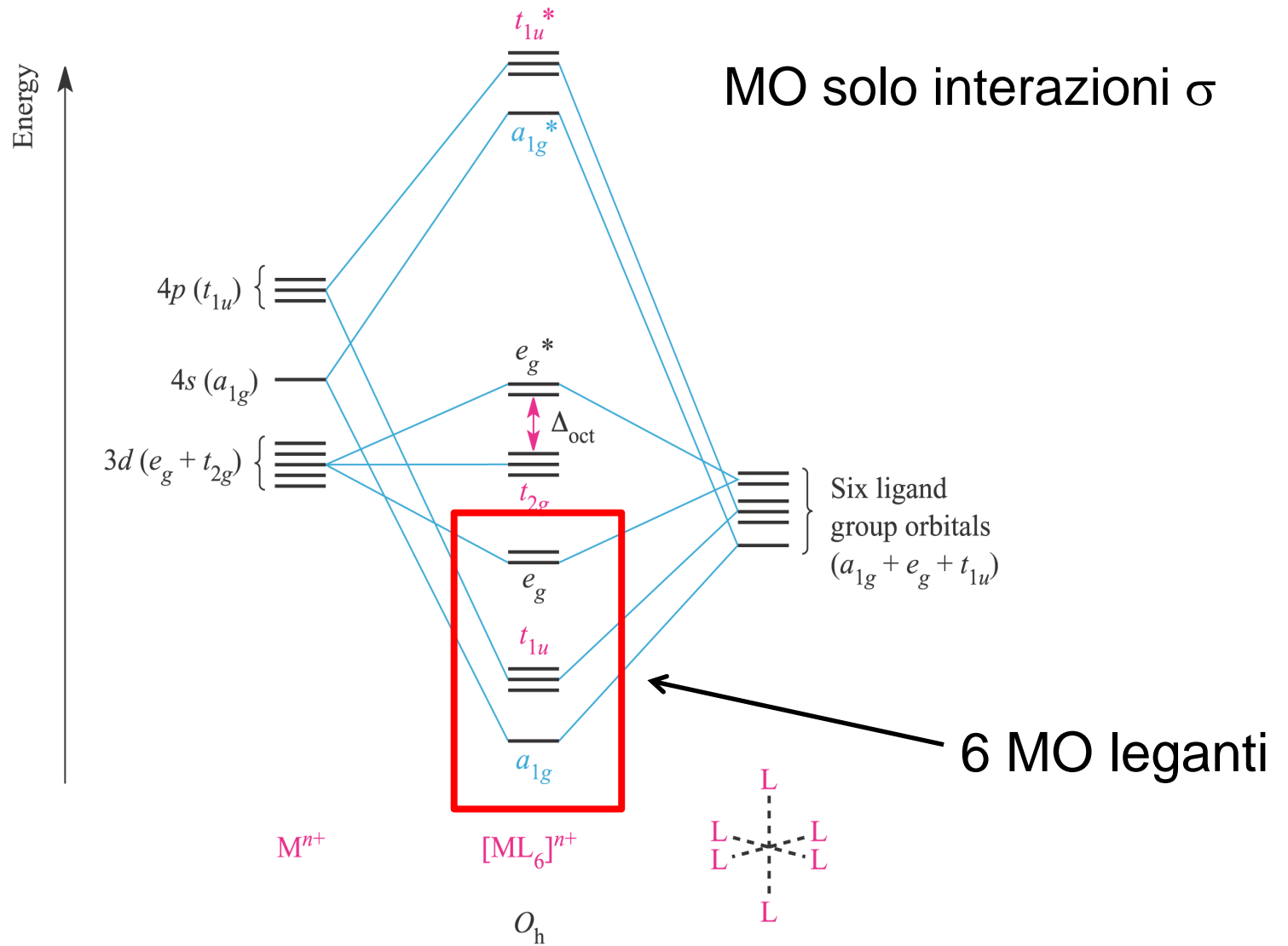
Conta degli elettroni: metodo della donazione di coppie elettroniche

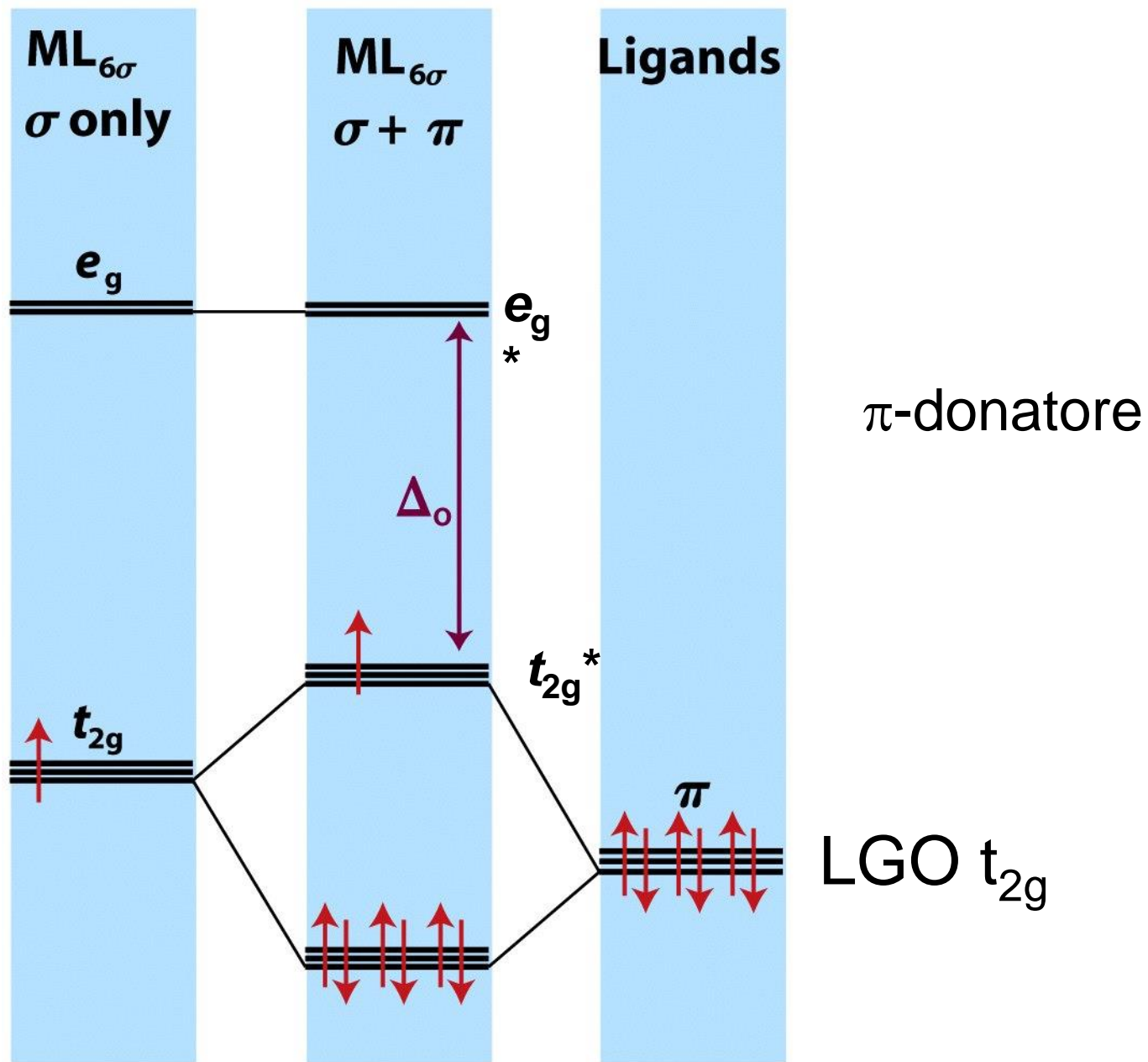
Ligand	Formula	Electrons donated
Carbonyl	CO	2
Phosphine	PR ₃	2
Hydride	H ⁻	2
Dihydrogen	H ₂	2
η^1 -Alkyl, -alkenyl, -alkynyl, and -aryl groups	R ⁻	2
η^2 -Alkene	CH ₂ =CH ₂	2
η^2 -Alkyne	RCCR	2
Dinitrogen	N ₂	2
Butadiene	CH ₂ =CH—CH=CH ₂	4
Benzene	C ₆ H ₆	6
η^3 -Allyl	CH ₂ CHCH ₂ ⁻	4
η^5 -Cyclopentadienyl	C ₅ H ₅ ⁻	6

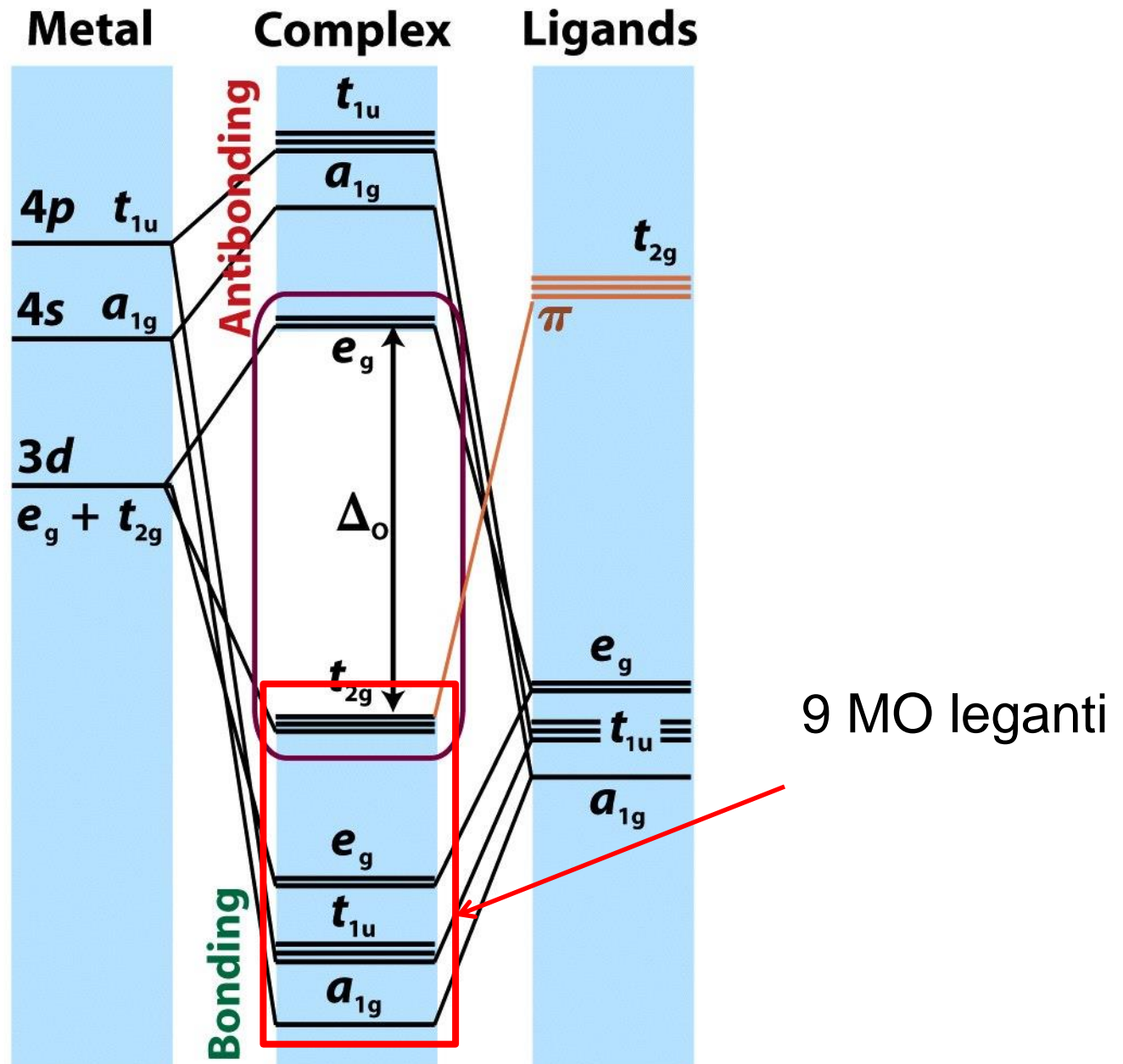
* We use this method throughout this book.

- Il *numero di ossidazione* dell'atomo metallico è dato dalla carica totale del complesso meno le eventuali cariche dei leganti.
- Il *numero di elettroni* forniti dal metallo corrisponde a quello del suo Gruppo meno il suo numero di ossidazione.
- Il *numero totale di elettroni* è la somma del numero di elettroni sull'atomo metallico e del numero di elettroni forniti dai leganti.

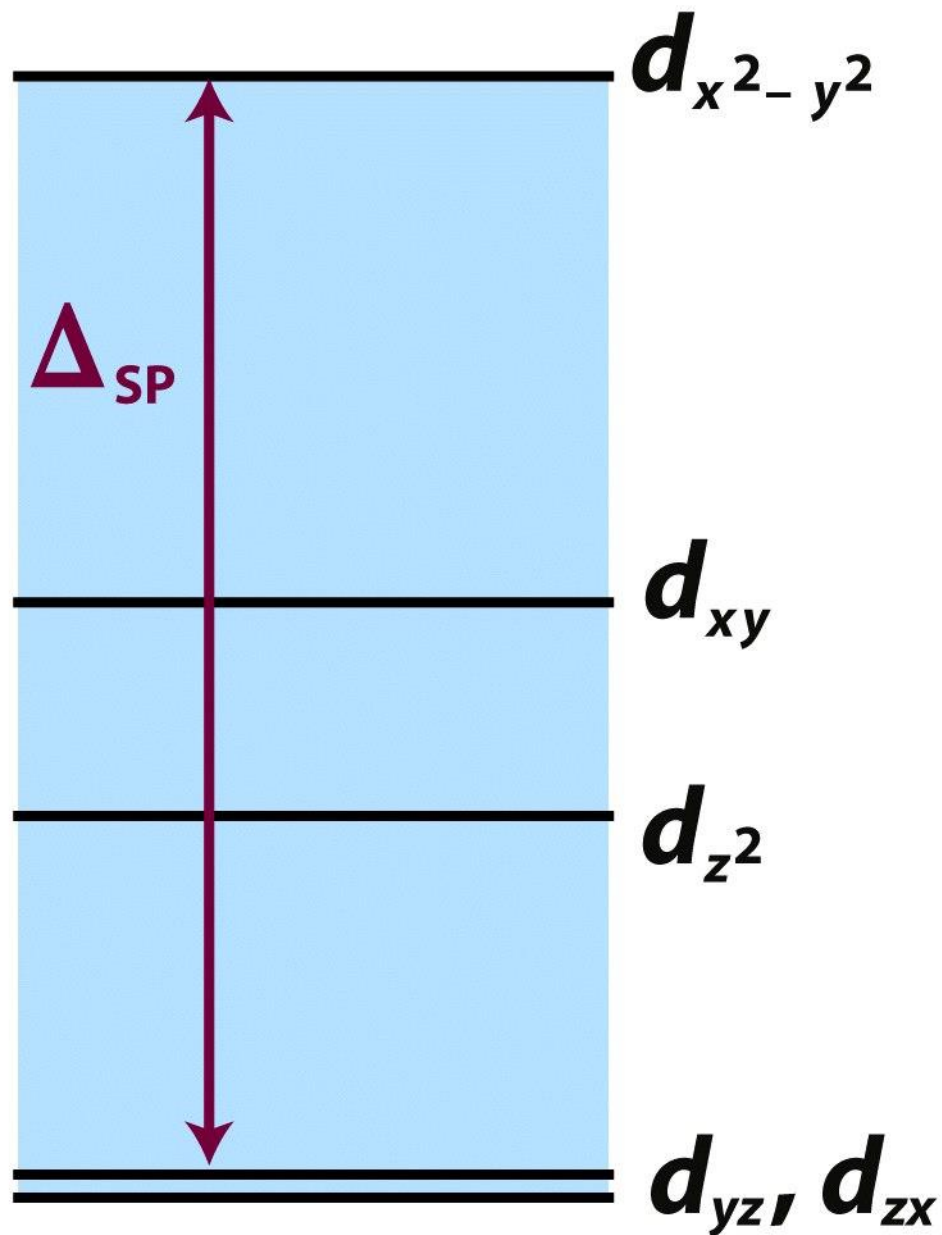




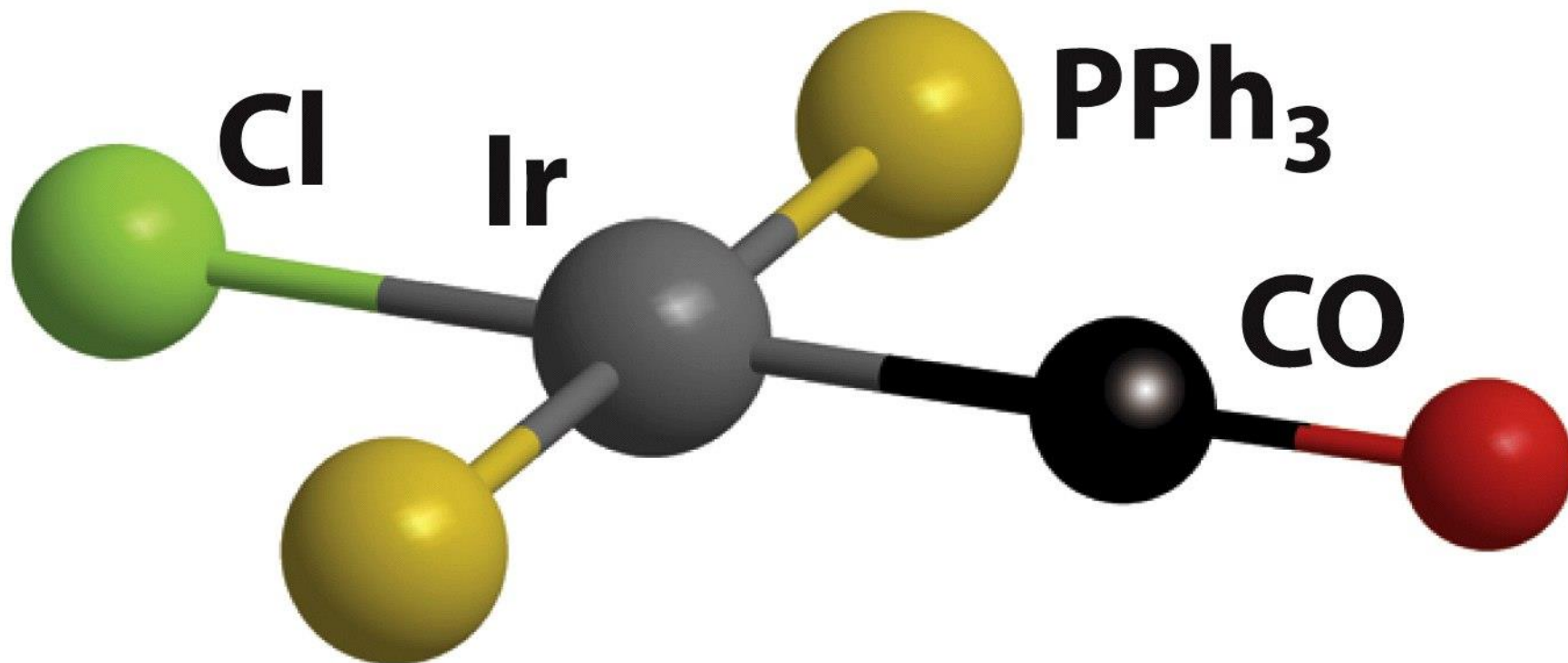




Livelli di energia per gli orbitali molecolari in un complesso ottaedrico avente leganti a campo forte (π accettori)

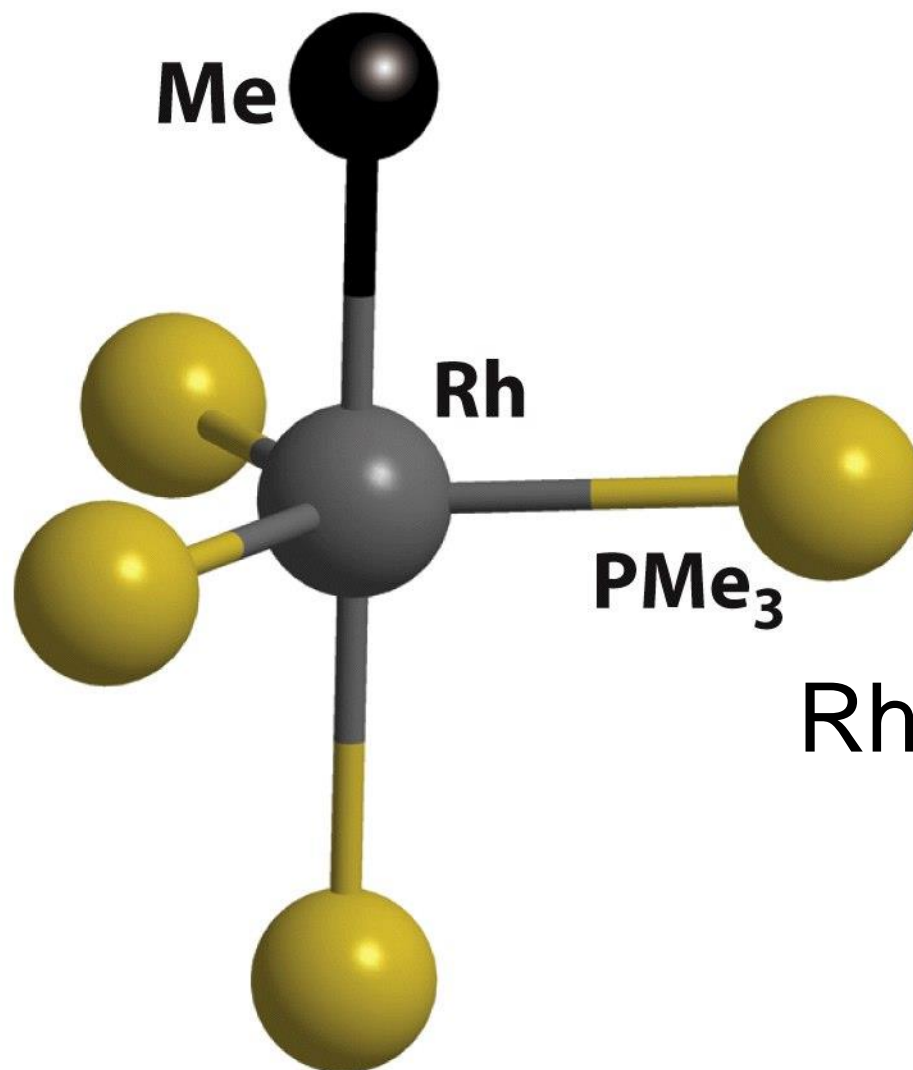


Livelli di energia degli orbitali molecolari d in un complesso planare-quadrato con leganti a campo forte.



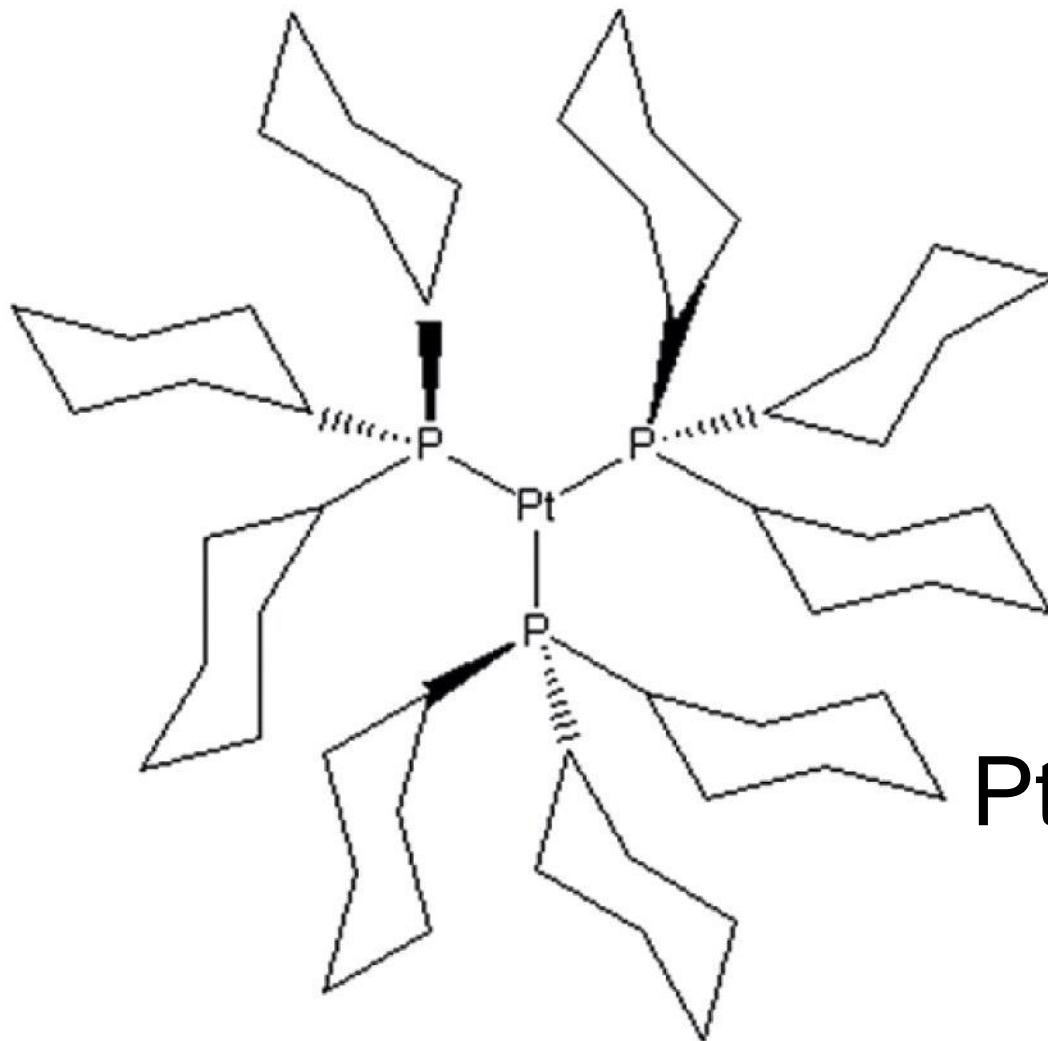
Complesso di Vaska (16e⁻)

Eccezioni alla regola dei 16-18 elettroni



$\text{Rh}(\text{I}), 18e^-$

Eccezioni alla regola dei 16-18 elettroni



Pt(0), 16e⁻

Eccezioni alla regola dei 16-18 elettroni

Table 21.1 Validity of the 16/18-electron rule for *d*-metal organometallic compounds

Usually less than 18 electrons			Usually 18 electrons			16 or 18 electrons	
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

Eccezioni alla regola dei 18 elettroni

$[\text{V}(\text{CO})_6]$	17 elettroni
$[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$	12 elettroni
$[\text{Cr}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$	17 elettroni
$[\text{Cr}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_3]_2$	18 elettroni

Cr–Cr (eptacoordinazione)

Regole di Nomenclatura

(vedi anche bibliografia su Moodle)

Nome esteso

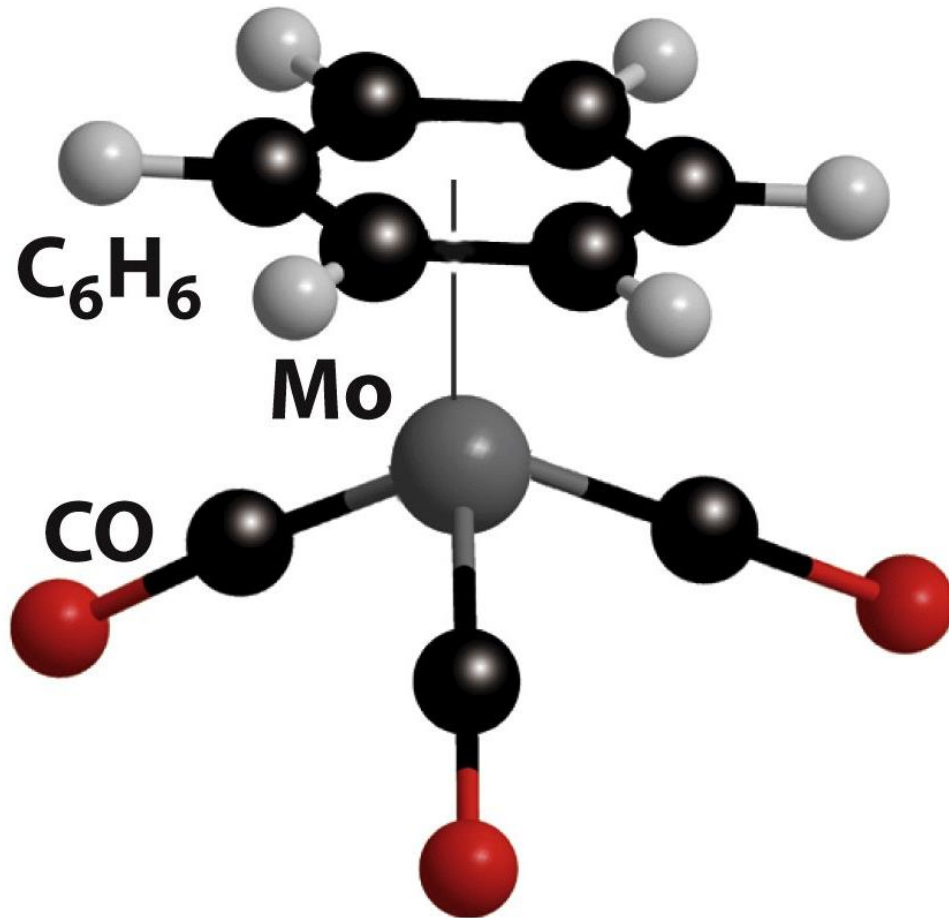
Una parola unica:

- Leganti elencati in ordine alfabetico,
- ev. con coefficienti (di, tri, tetra,... o bis, tris, tetrakis,..)
- seguiti dal nome del metallo,
- seguito dal suo numero di ossidazione in parentesi.

Formula

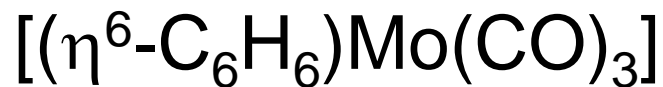
- Simbolo del metallo,
- seguito dai leganti in ordine alfabetico (basato sui loro simboli chimici)

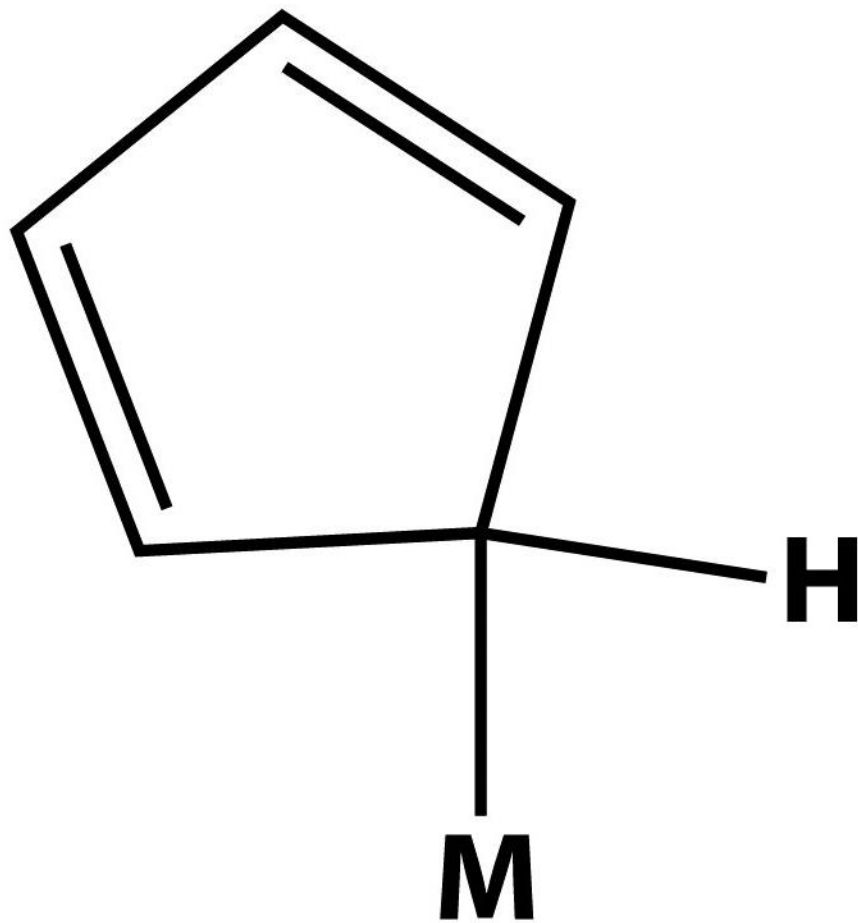
Non sempre l'ordine dei leganti è lo stesso nei due casi



benzene(tricarbonile)molibdeno(0)

benzenemolibdeno-tricarbonile

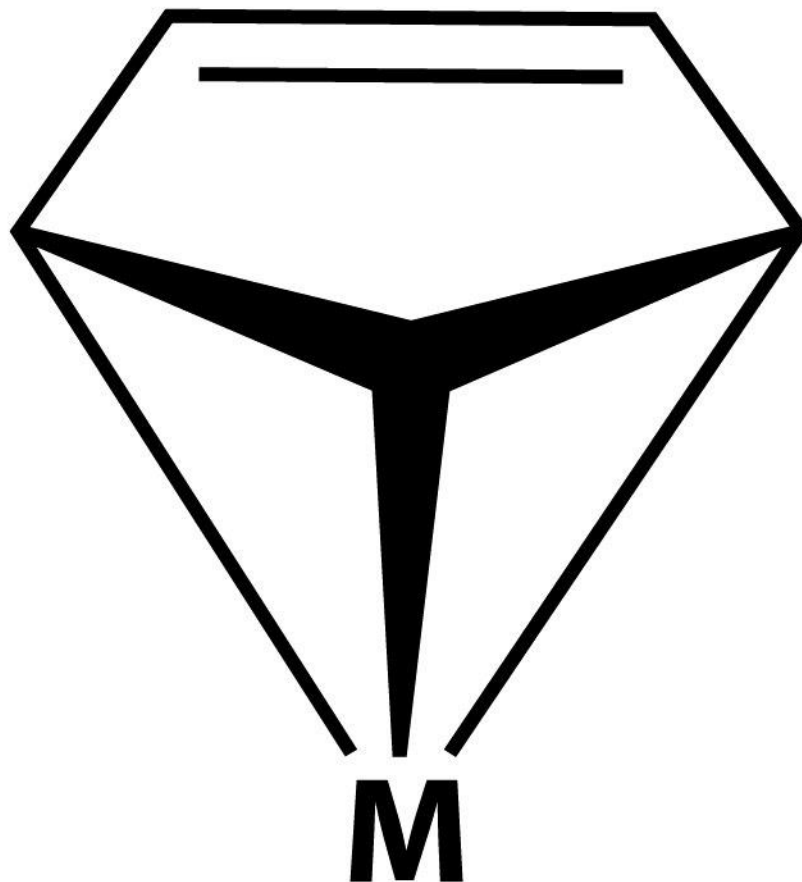




Apticità = numero di atomi del legante che - formalmente - si ritiene siano direttamente legati all'atomo metallico

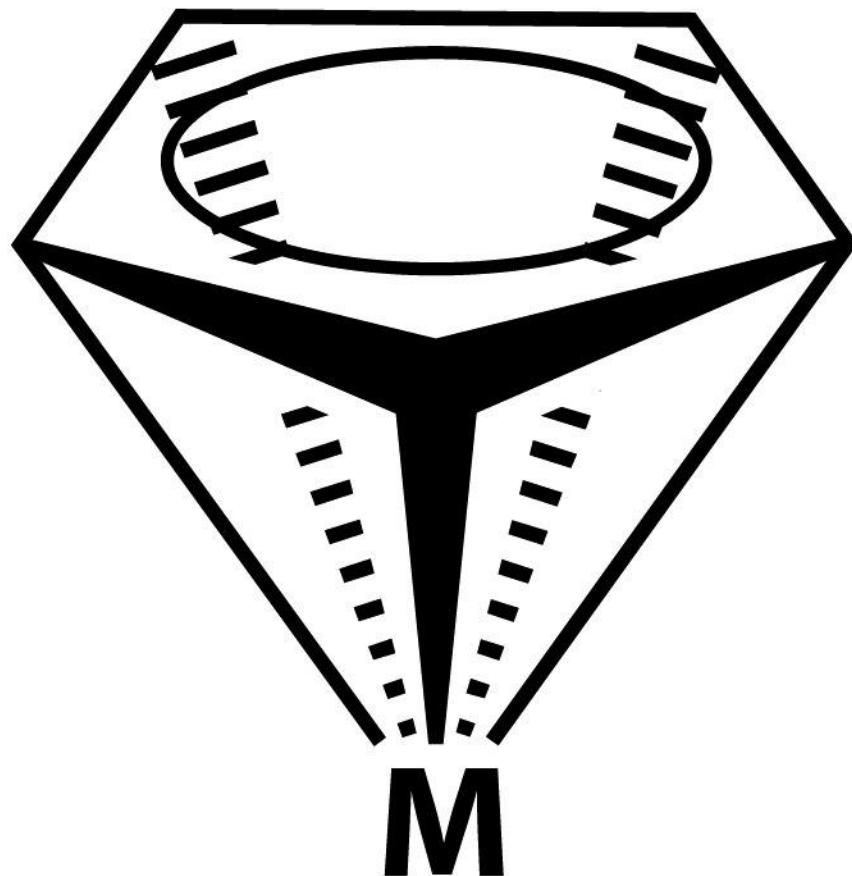
η^1 -Cyclopentadienyl

2 elettroni



η^3 -Cyclopentadienyl

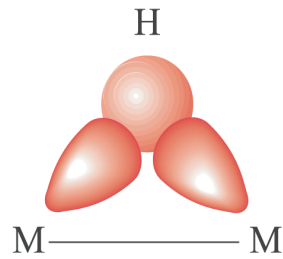
4 elettroni



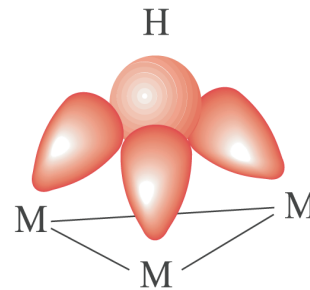
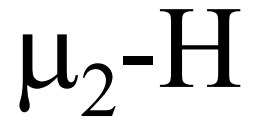
η^5 -Cyclopentadienyl

6 elettroni

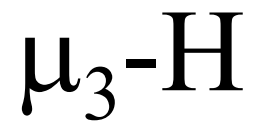
Leganti a ponte

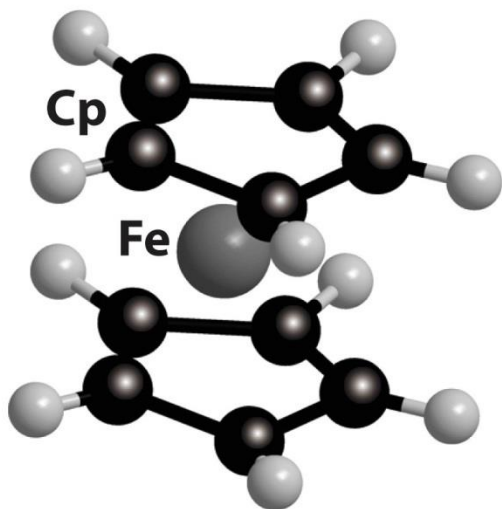


(a)

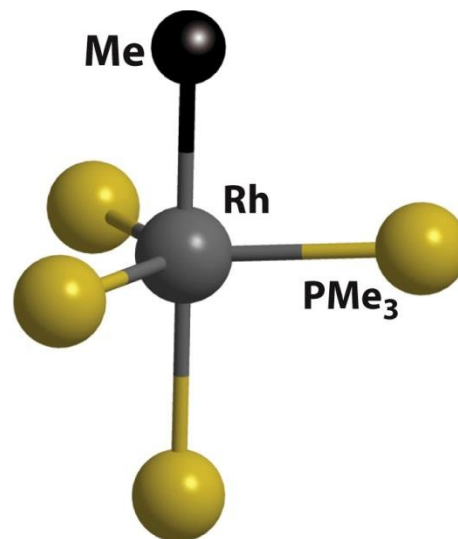


(b)

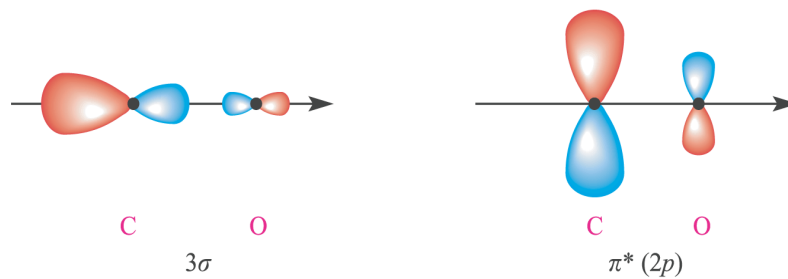
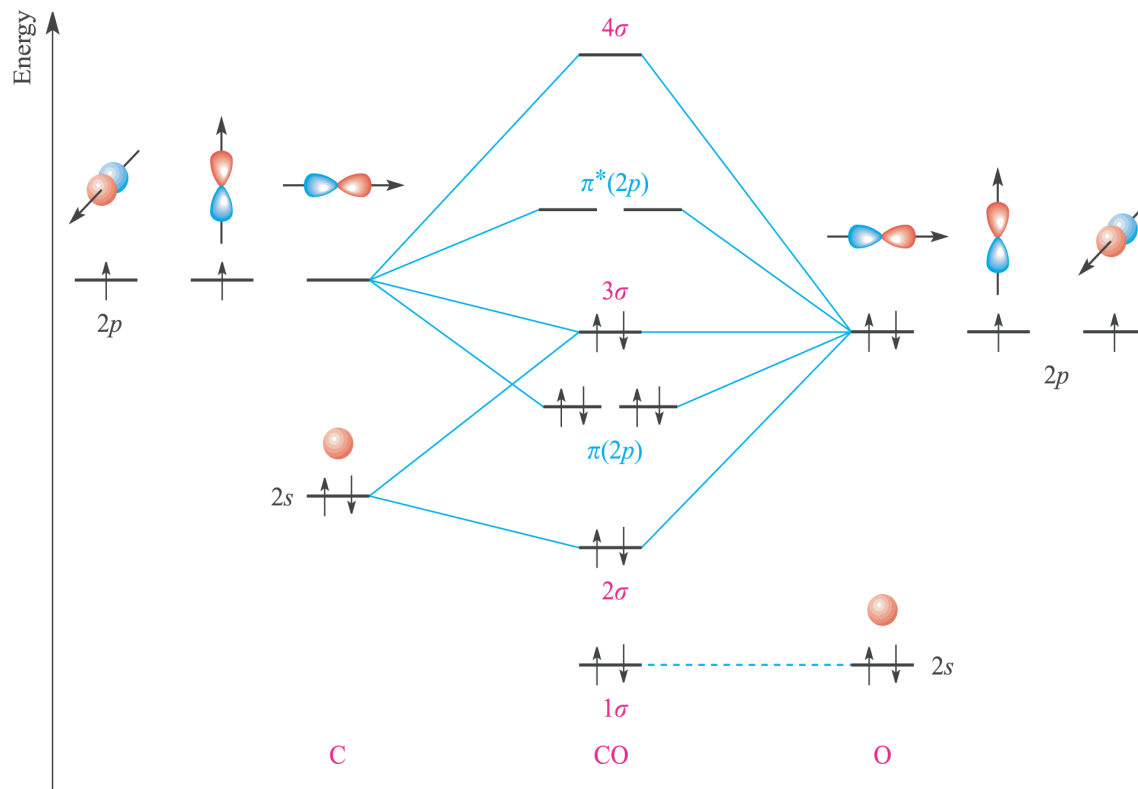




bis(η^5 -ciclopentadienil)ferro(II)

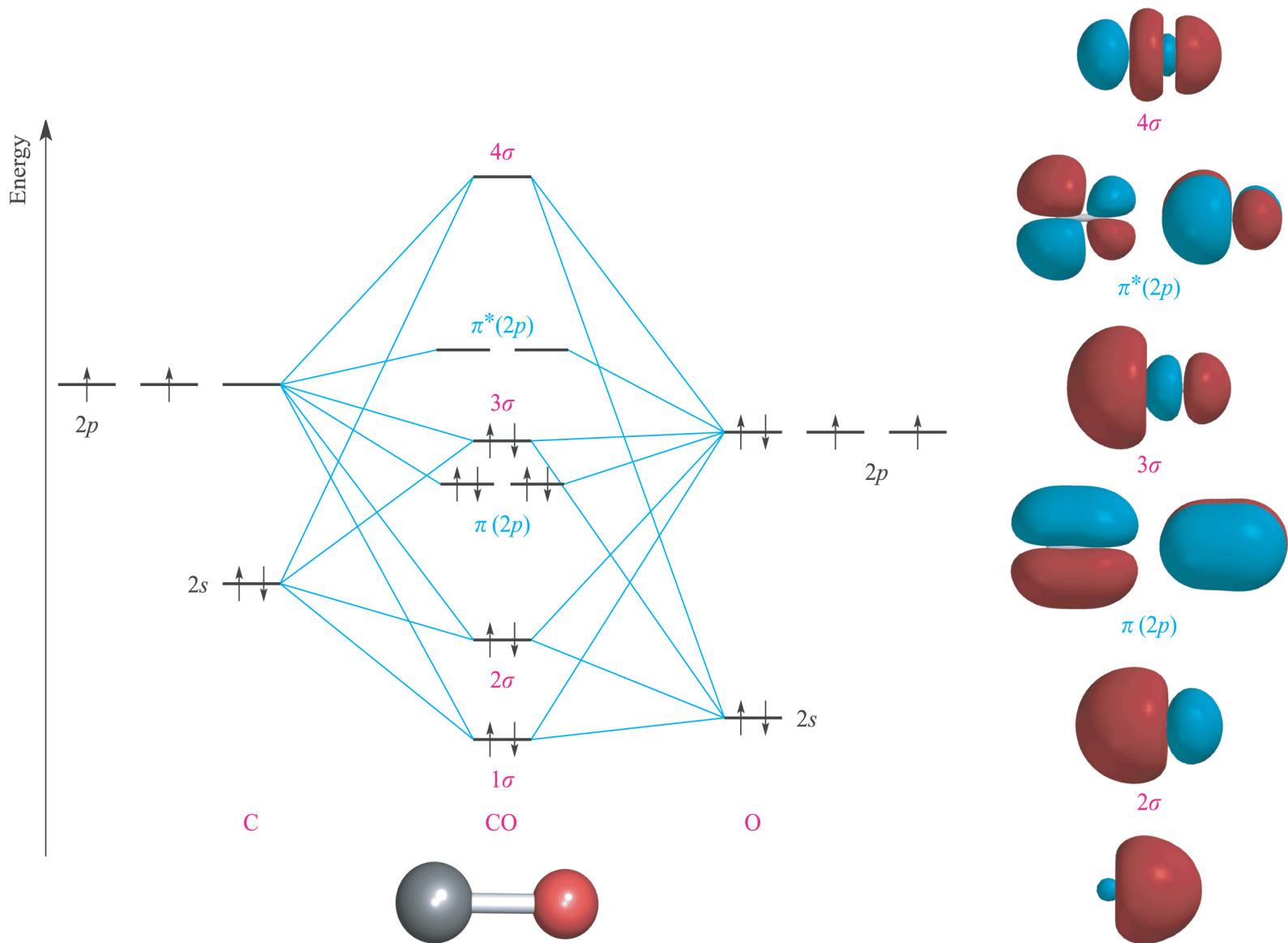


metiltetrakis(trimetilfosfina)rodio(I)

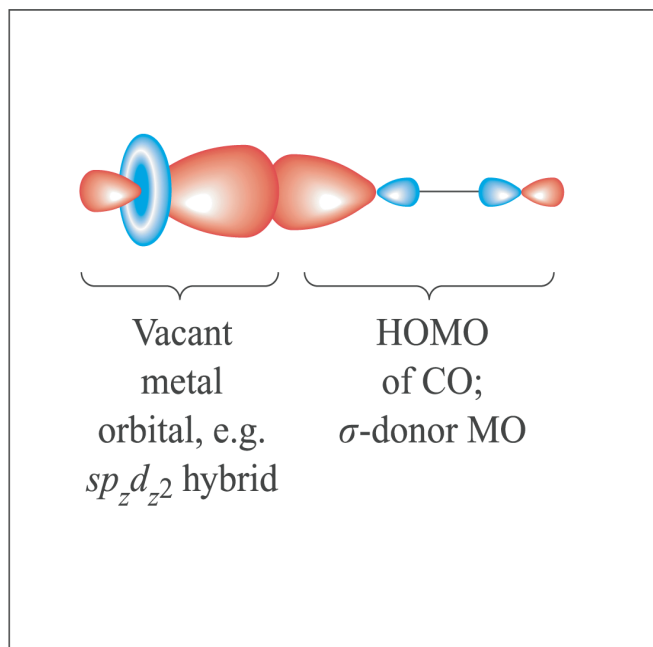
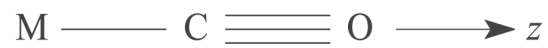


(a)

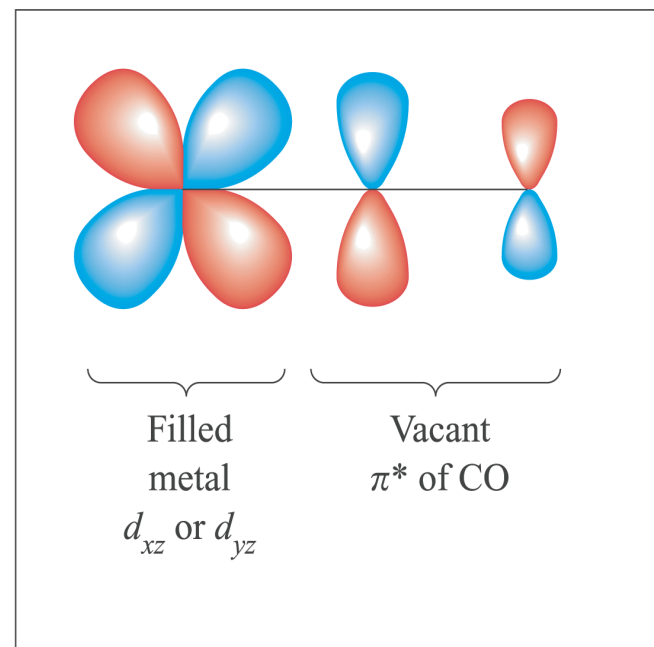
Il diagramma semplificato degli orbitali molecolari di CO



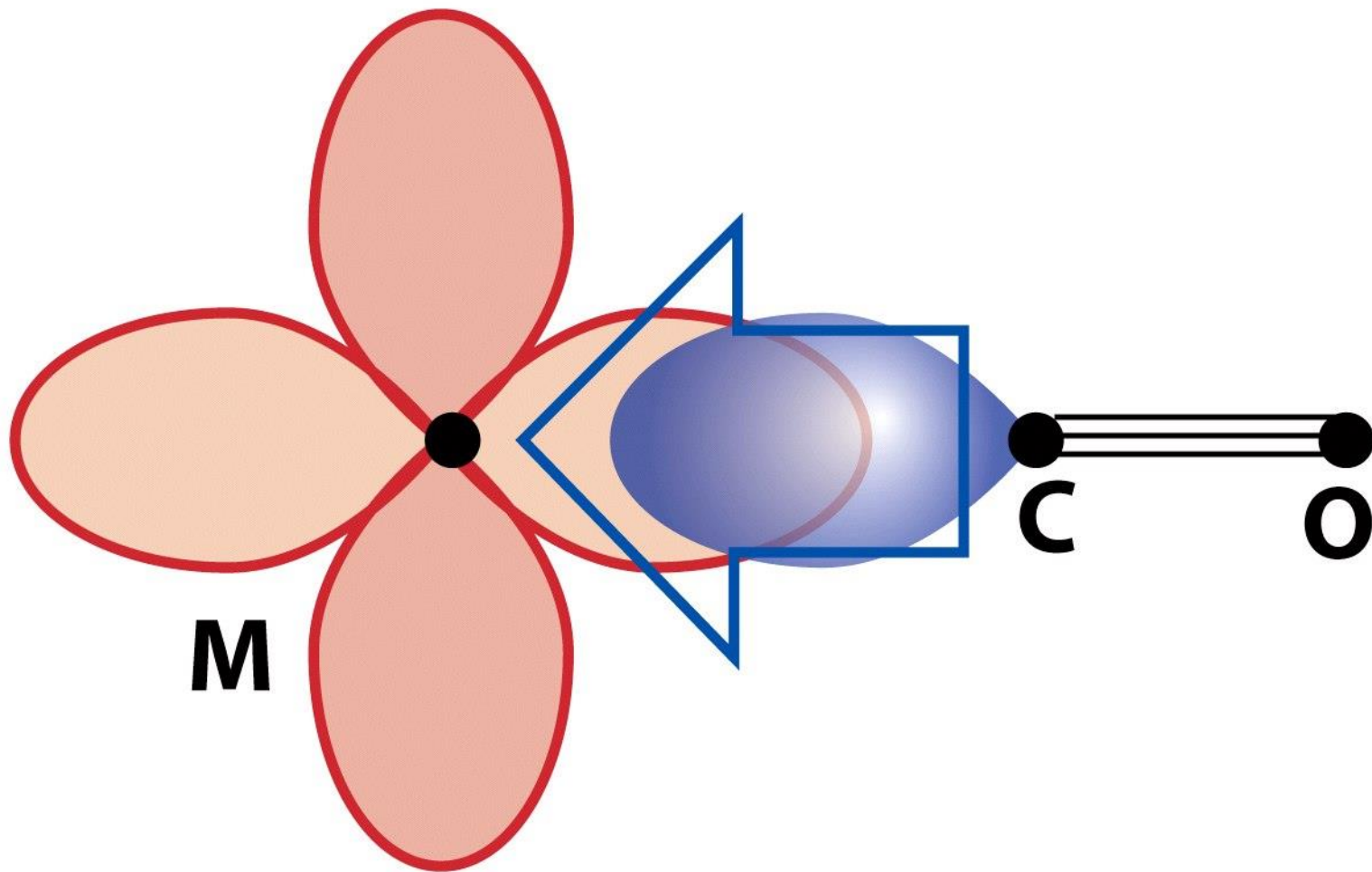
Il diagramma degli orbitali molecolari di CO mostra che l'HOMO (3σ) ha simmetria σ ed è costituito essenzialmente da un lobo su C che si proietta verso l'esterno. Il LUMO ha simmetria π .



CO-to-M donation
(a)



M-to-CO back-donation
(b)



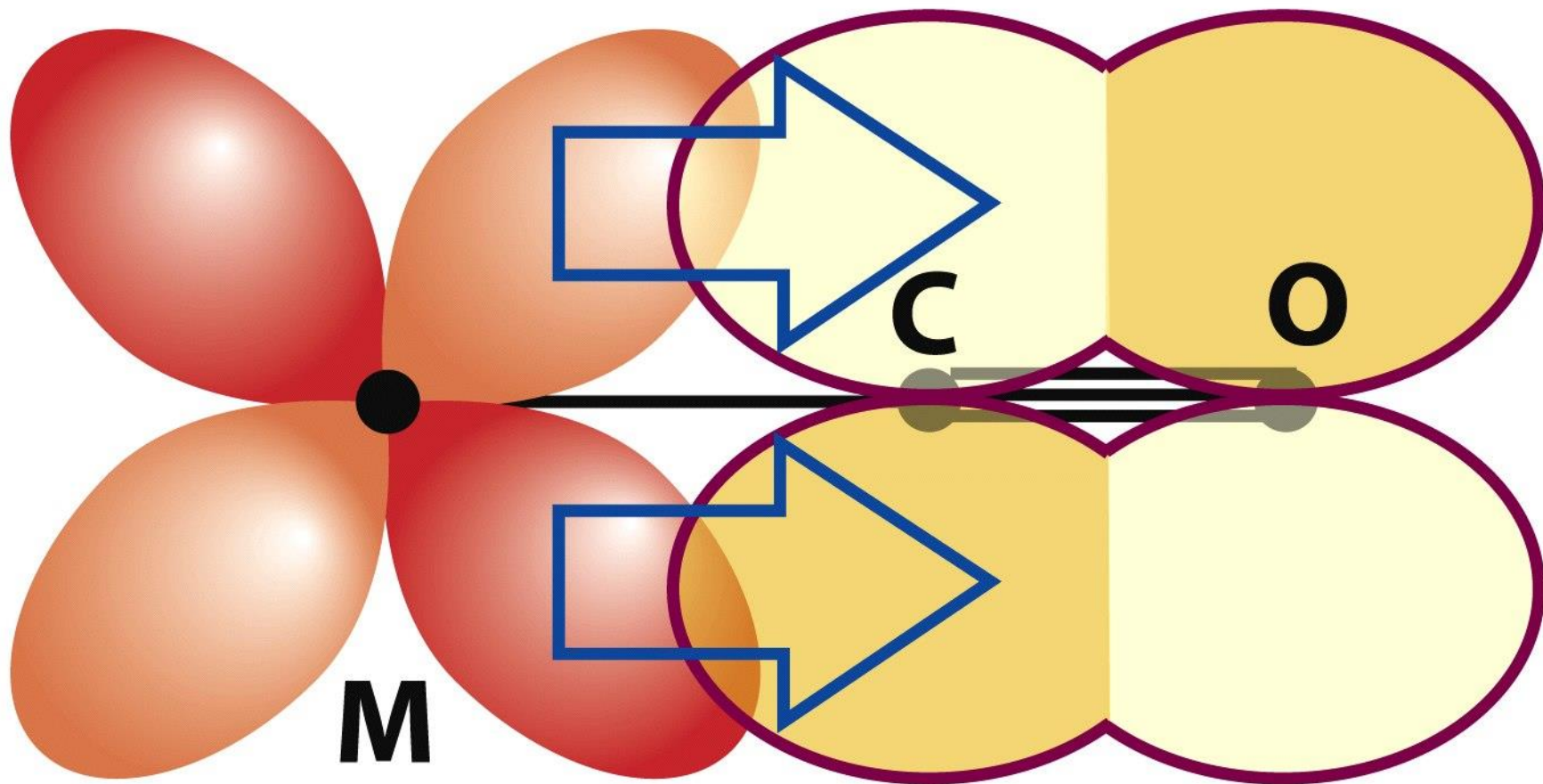
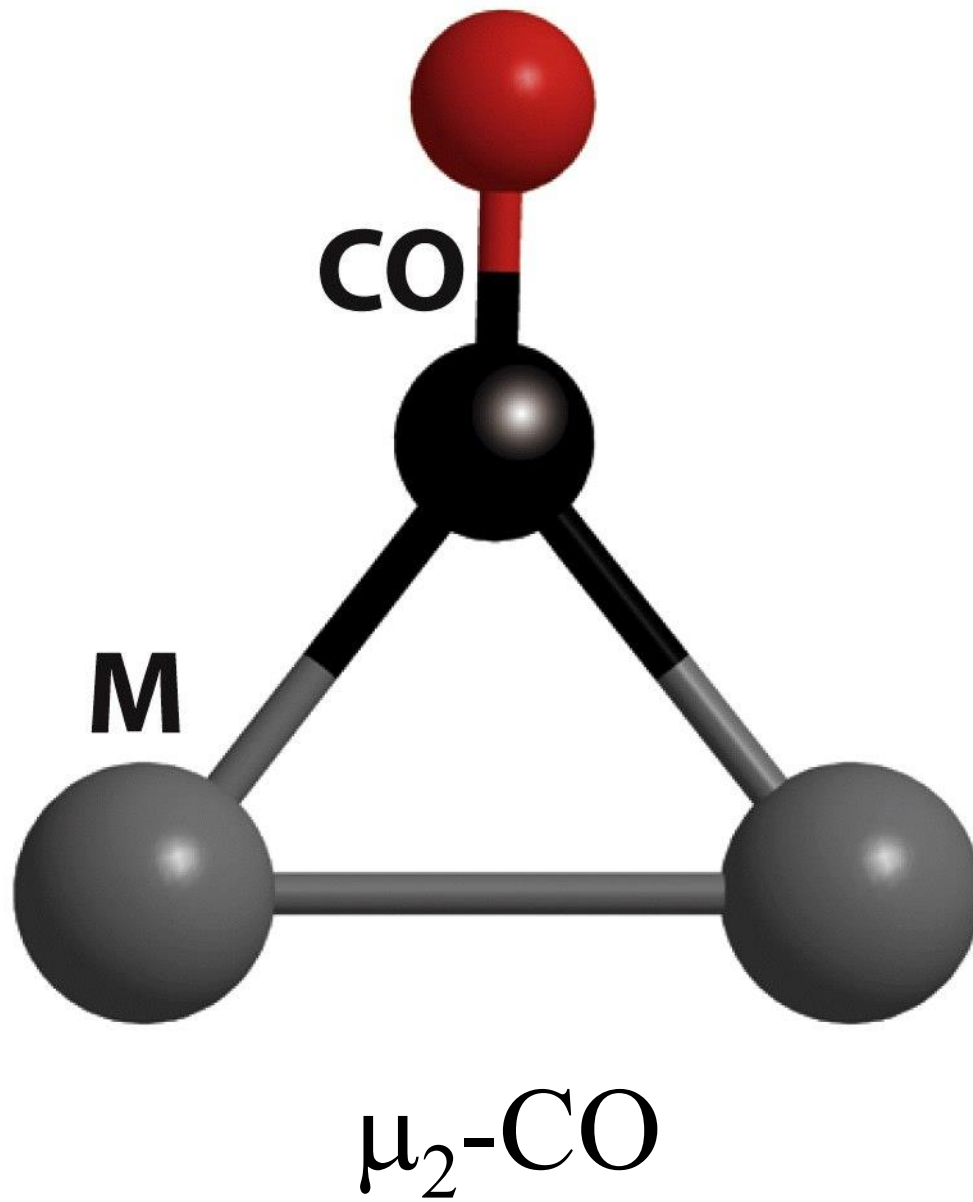
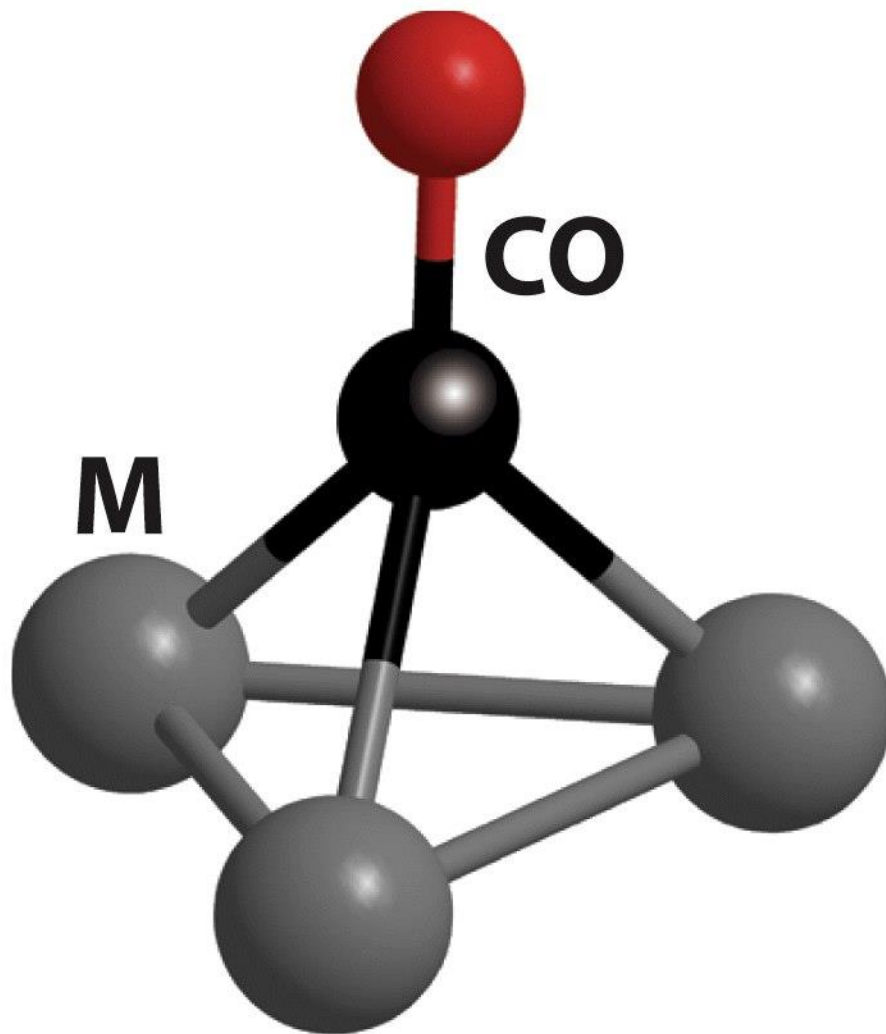


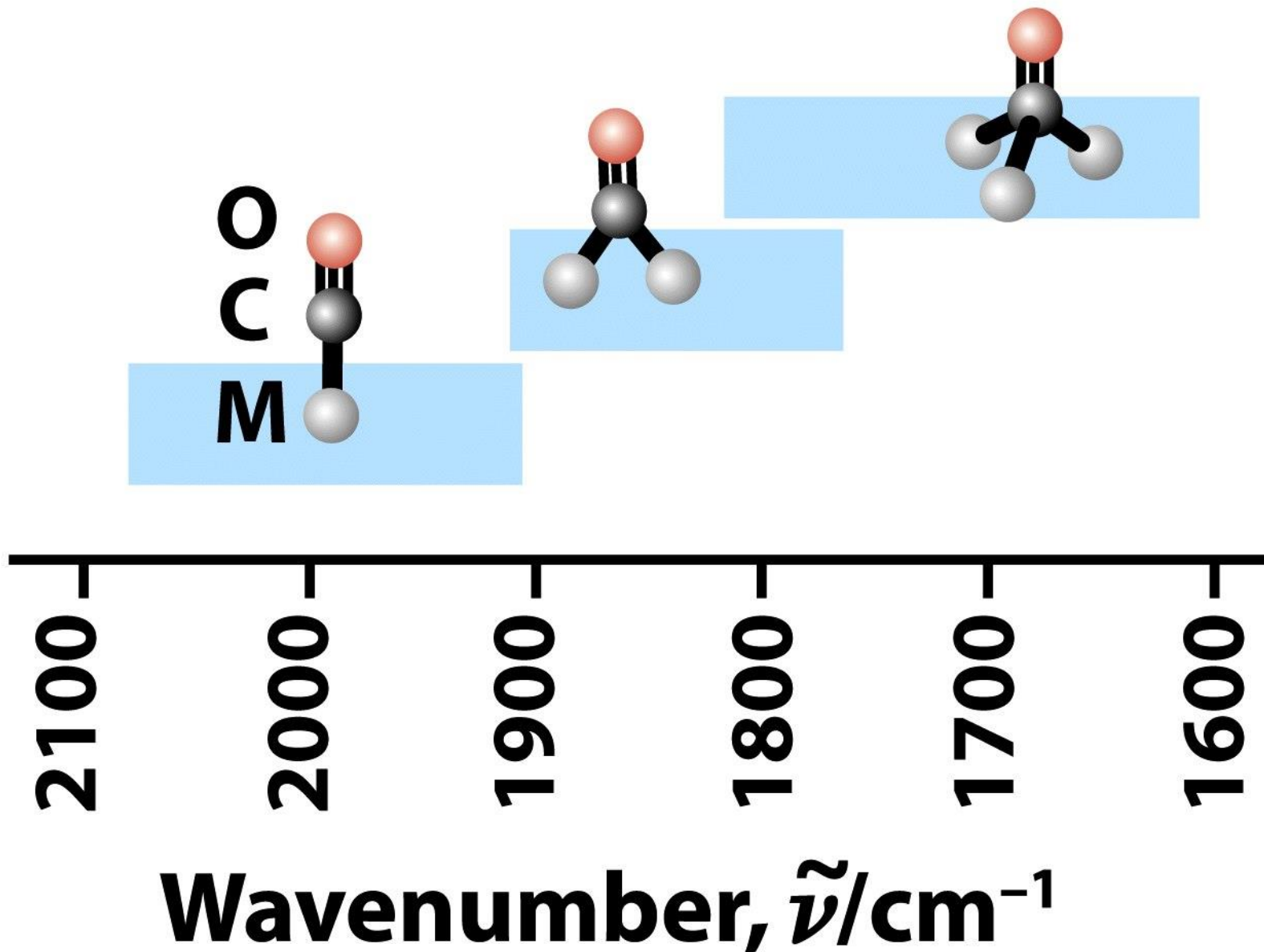
Table 21.3 The influence of coordination and charge on CO stretching wavenumbers

Compound	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
CO	2143
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1750





$\mu_3\text{-CO}$



Intervalli approssimati per le bande di vibrazione del CO nei metallocarbonili neutri.

