

APPLICAZIONI INDUSTRIALI DELLA CATALISI OMOGENEA E FOTOCATALISI (4 CFU)

Obiettivi:

- ❖ 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.
- ❖ Conoscenza dei principi base della Fotocatalisi omogenea.
- ❖ Studio di una reazione allo stadio di Ricerca e Sviluppo

Esame finale: prova orale unica sui due moduli.

Argomenti:

- ❖ Fondamenti della catalisi omogenea.
- ❖ Reazioni di carbonilazione.
- ❖ Reazioni di idrogenazione.
- ❖ La catalisi asimmetrica.
- ❖ Reazioni di idroformilazione.
- ❖ Reazioni di idroformilazione asimmetrica (Reazioni di idroformilazione asimmetrica (Prof. Cyril Godard).).
- ❖ Reazioni di idroaminazione metallica asimmetrica (Prof. Cyril Godard).
- ❖ Catalisi di polimerizzazione.
- ❖ Reazioni di idrocianazione (se ci fosse il tempo).
- ❖ Principi base della fotocatalisi omogenea.

Date da non dimenticare

Prof. Cyril Godard: ***Lezioni su idroformilazione asimmetrica e idroaminazione metilica asimmetrica***

6 e 7 Maggio

Variazioni di orario

18 Aprile lezione sospesa

26 Aprile lezioni sospese

Testi consigliati

❖ **Inorganic Chemistry Third Edition**

Catherine E. Housecroft and Alan G. Sharpe

Pearson Prentice Hall

❖ **Inorganic Chemistry Fourth Edition**

Shriver & Atkins

Oxford University Press

❖ **Homogeneous Catalysis: understanding the art**

Autore: Piet W.N.M. van Leeuwen

Kluwer Academy Publisher

Springer: www.springer.com/chemistry

❖ **Fundamentals of Organometallic Catalysis**

Dirk Steinborn

Wiley-VCH (2012)

❖ **Organometallics and Catalysis: an Introduction**

Manfred Bochmann

Oxford University Press 2015

❖ **Photochemistry and Photophysics**

Vincenzo Balzani, Paola Ceroni, Alberto Juris

Wiley-VCH

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.

Applicazioni della Catalisi



Packaging Materials



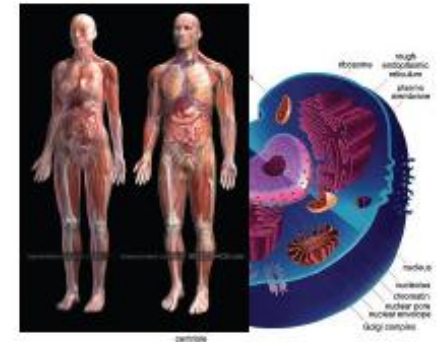
Construction Materials



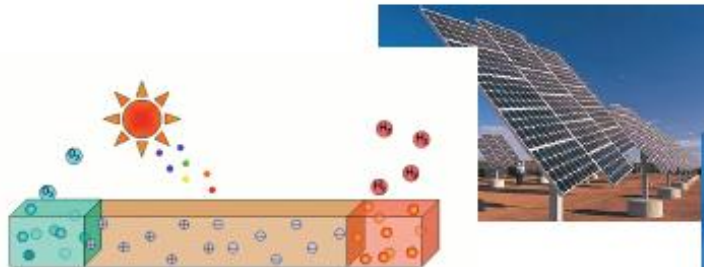
Pharmaceuticals



Fertilizers



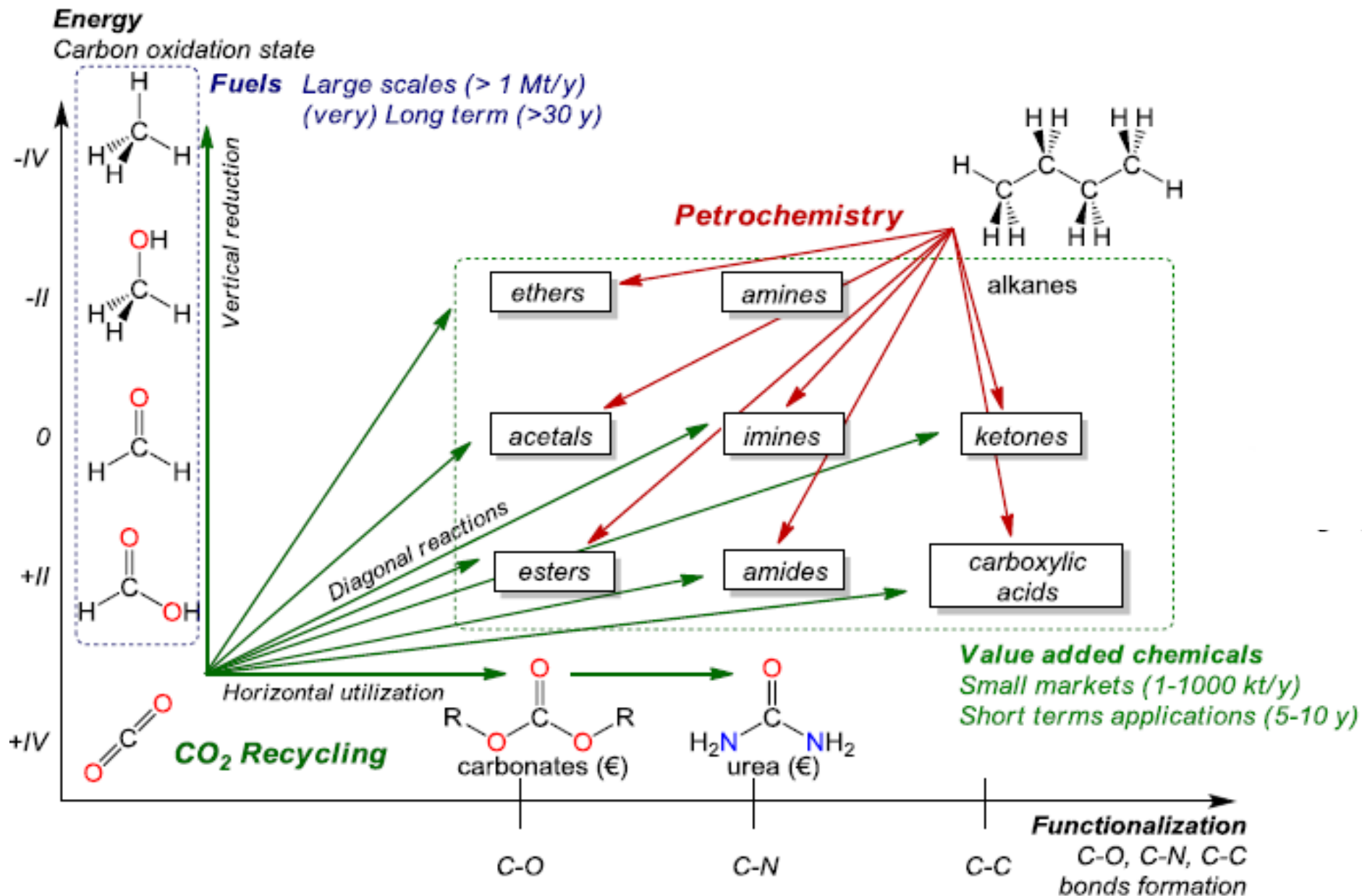
Biochemical Processes



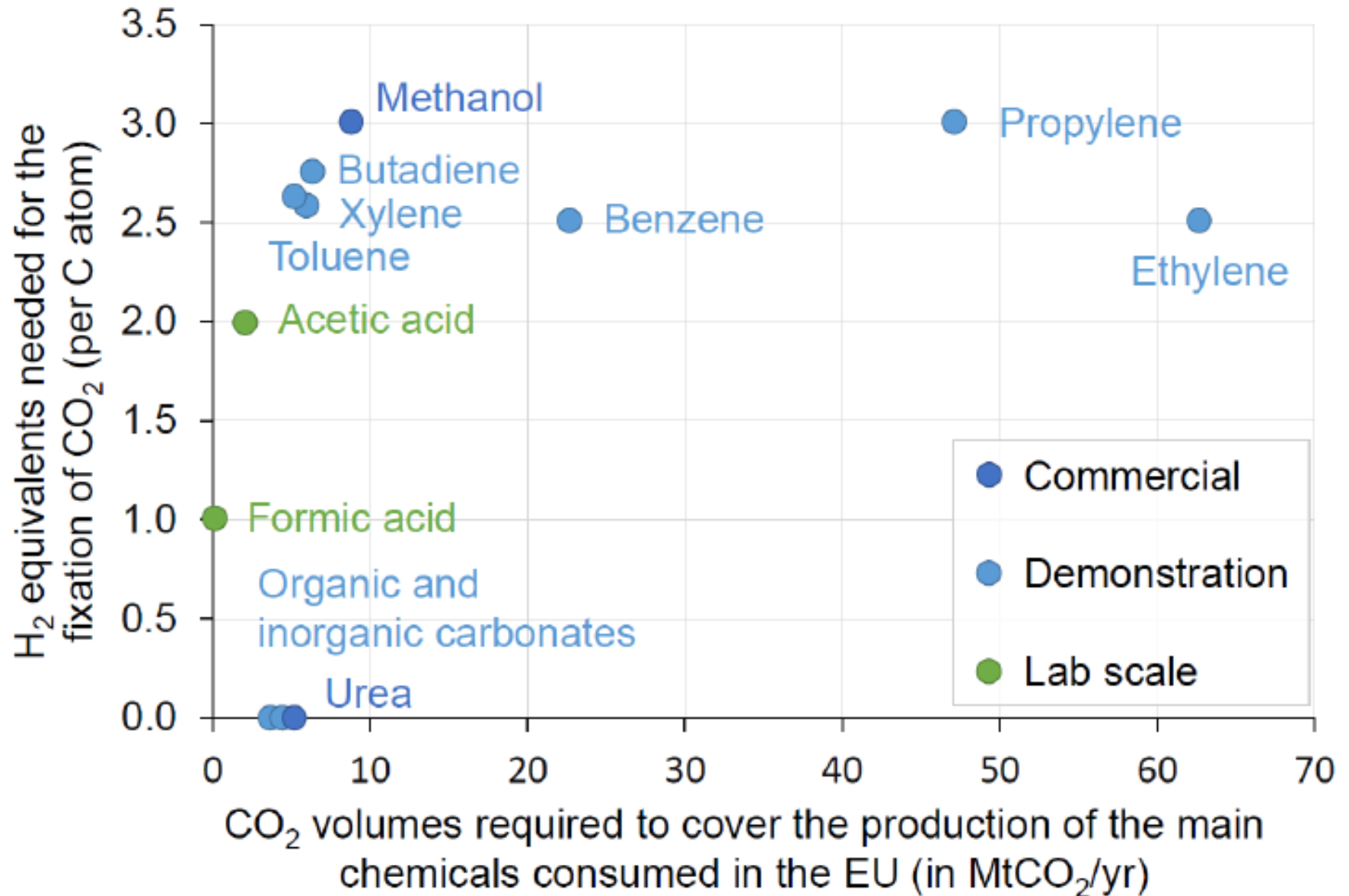
Energy Storage and Conversion



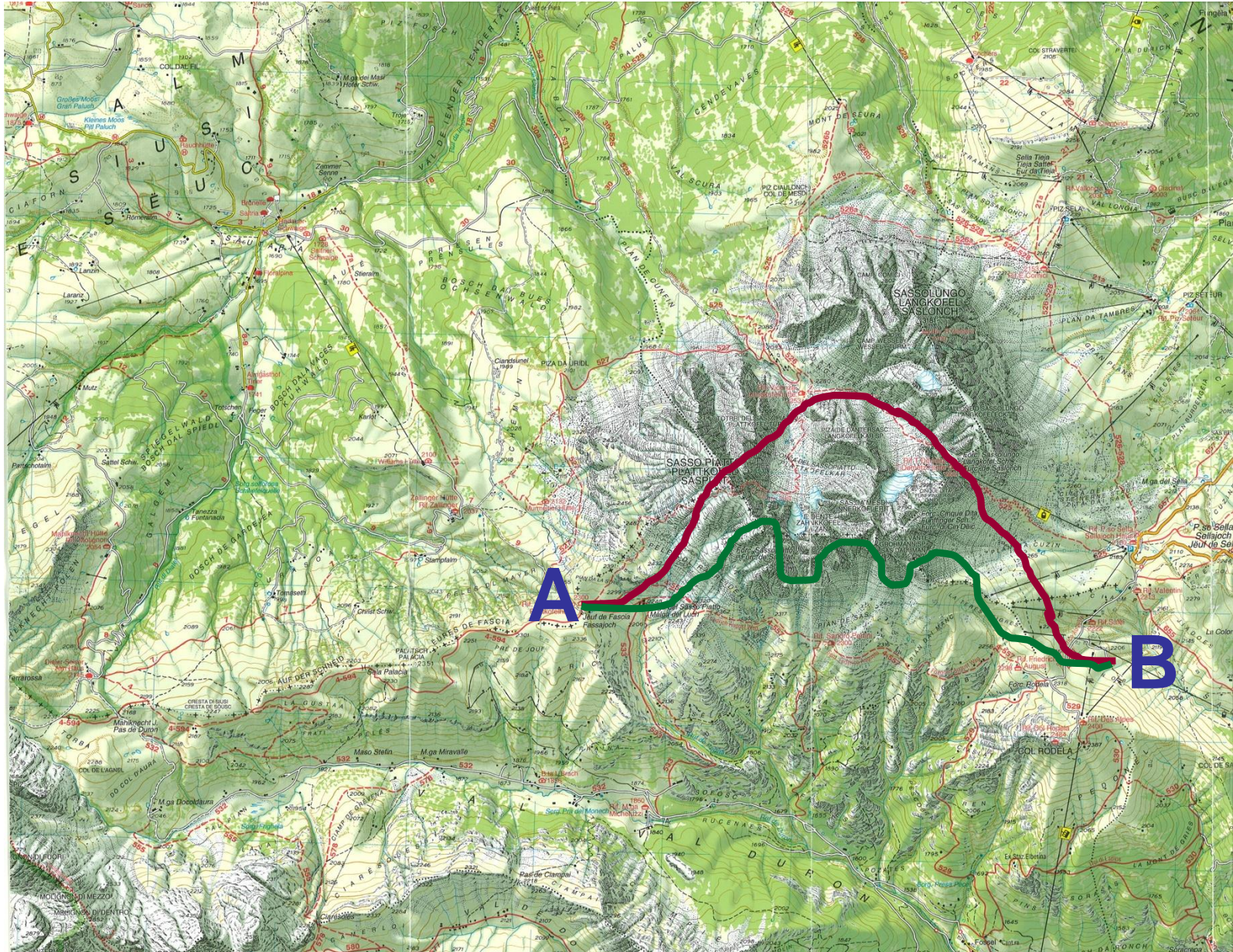
CO_2 as a C_1 building block



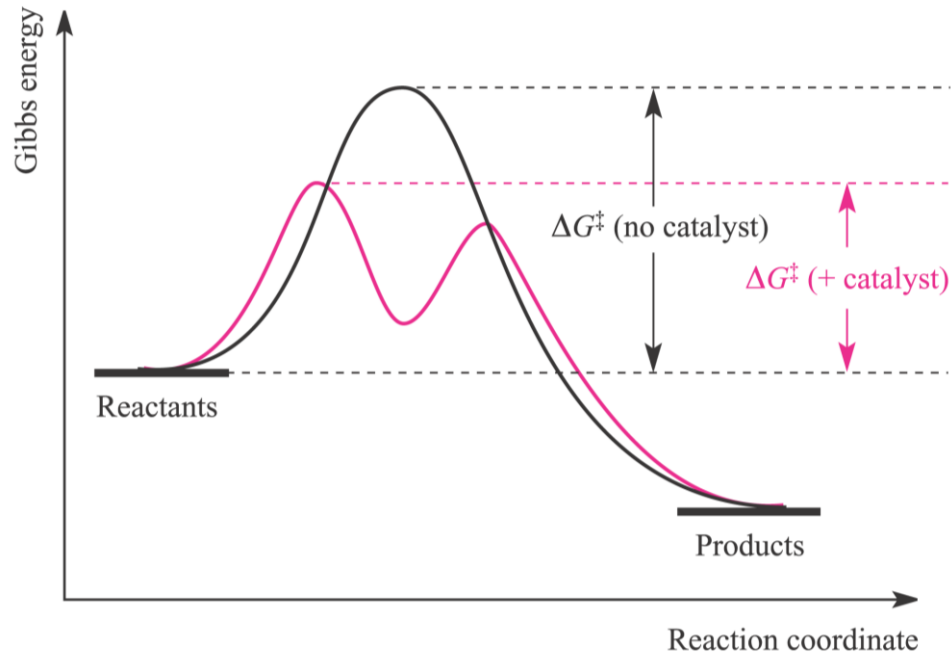
Carbon based products



CATALISI: abbassare le barriere energetiche



IL CATALIZZATORE



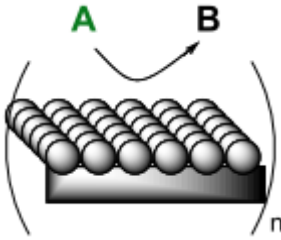
*Il catalizzatore è una sostanza che **augmenta** la **velocità** con cui una reazione chimica raggiunge l'equilibrio senza rimanervi coinvolta in modo permanente.*

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

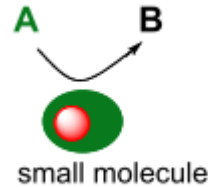
*Il catalizzatore si trova **inalterato** al termine del ciclo catalitico, cioè **NON** viene consumato durante la reazione catalitica.*

CLASSI DI CATALIZZATORI

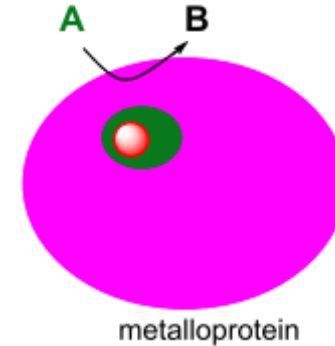
ETEROGENEI



OMOGENEI



ENZIMI



- *Catalisi eterogenea*: catalizzatore e reagenti sono in fasi diverse: ad es. catalizzatore solido e reagenti gassosi;
- *Catalisi omogenea*: catalizzatore e reagenti sono nella stessa fase: ad es. in fase liquida;
- *Catalisi enzimatica*: si differenzia dalle altre due per la specificità strutturale delle proteine e per lo specifico modo di azione.

Catalisi *ETEROGENEA* ed *OMOGENEA* a CONFRONTO

ETEROGENEA

Vantaggi

Facilità di separazione

Robusti, stabili termicamente

Riciclabili

Svantaggi

Solo la superficie è accessibile

Facilmente avvelenabili

Difficili da studiare

Scarsa selettività

OMOGENEA

Vantaggi

Uniformemente accessibile

Facili da studiare

Elevata selettività

Svantaggi

Difficoltà di separazione

Difficoltà di riciclo

Spesso instabili termicamente

Le due tipologie di catalizzatori sono attivi in condizioni di reazione molto diverse.

How Catalysis Relies on Exotic Elements

In the last 5 years, the average American (and likely European) has relied on **80** elements for quality of life.

General Electric uses **72** of the first **82** elements in its product line.



Pharmaceuticals

Pd, Rh, Os, Ir



Household Items

Rh, Pt



Refining

La, Pt



Hybrid/Electric Cars

Nd, Tb, Dy, Pr



Alternative Energy

Ru, Nd, Tb, Dy, Pr

McGroarty, D. *Wall Street Journal* 1/31/13
Jaffe, R. *2011 APS-MRS Report*

Cost



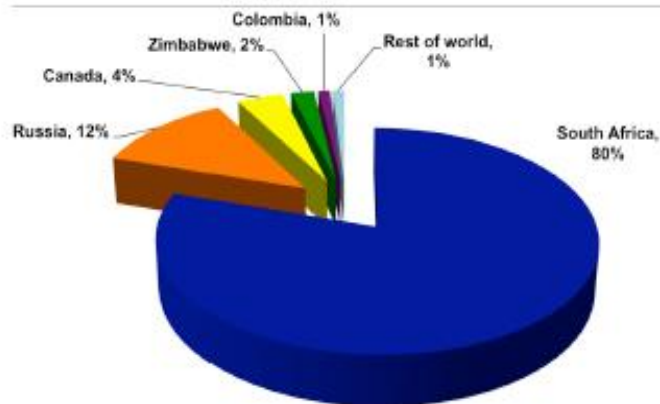
*When does it matter?
What defines expensive?*

Environmental Footprint



*What are the inputs for extraction?
1 ounce Pt = 10-30 tons of ore, 1 mile deep.*

Geopolitics



Who controls the critical elements?

Socioeconomics



Working conditions? Stability of supply?

COSTO DI ALCUNI METALLI

Platinum



\$12,400 per mol

CO₂: >7000 equiv per mol

Iron



\$0.02 per mol

CO₂: 1 equiv per mol

Rh: 27 066 €/kg nel 2014

- Annual mining ~ 20 t
- 82 % from South Africa
- 80 % use in car exhaust catalysts

METALLI DELLA PRIMA SERIE VS METALLI DELLA SECONDA E TERZA SERIE

PRIMA SERIE

Δ dipende dai leganti

Stati di alto e basso spin accessibili

Spesso e- spaiati

Il più alto stato di ossidazione non è molto stabile (MnO_4^- forte ossidante)

SECONDA/TERZA SERIE

Δ più grande

Stati basso spin

Quasi sempre e- accoppiati

Il più alto stato di ossidazione è abbastanza stabile (ReO_4^- non è un forte ossidante)

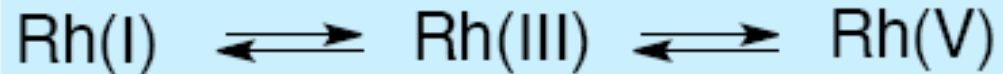
Raggi atomici simili

Seconda serie spesso più reattiva della terza.

METALLI DELLA PRIMA SERIE VS METALLI DELLA SECONDA E TERZA SERIE

SECONDA/TERZA SERIE

Stati di ossidazione che differiscono di 2 unità



PRIMA SERIE

Stati di ossidazione che differiscono di 1 unità



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 o che blocca la reazione (**veleno**);
- **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.
- I parametri utilizzati per valutare le prestazioni di un catalizzatore sono:
 - ❖ *Attività catalitica e produttività;*
 - ❖ *Selettività;*
 - ❖ *Stabilità.*

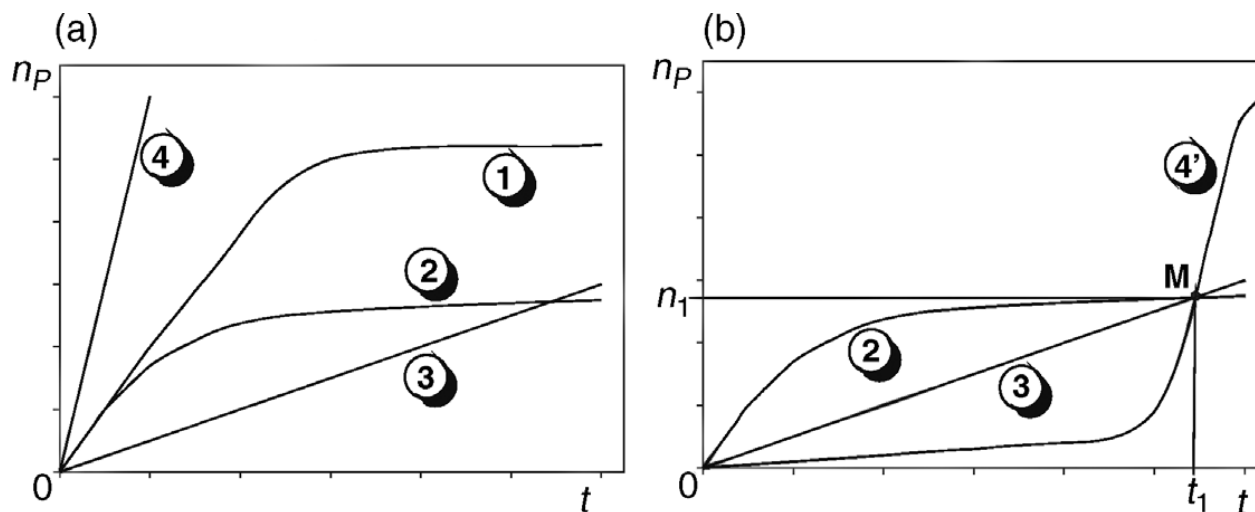
L'ATTIVITA' dei catalizzatori è la velocità della reazione catalitica riferita all'unità in peso di catalizzatore. Si esprime come **TON** e **TOF**.

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'**

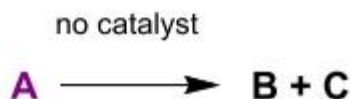
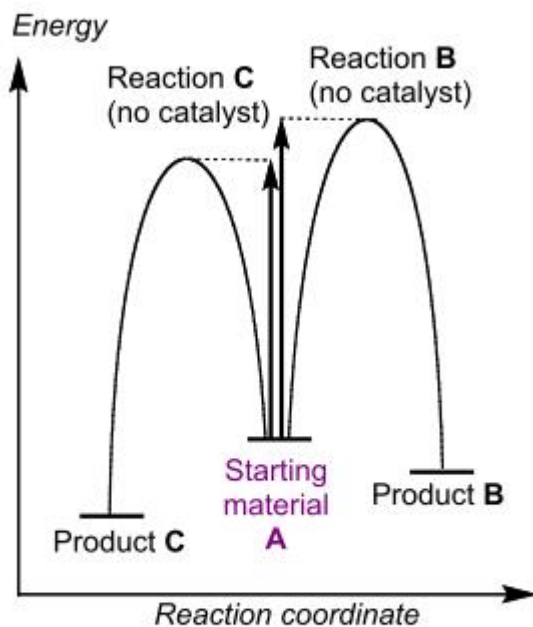
[sub]/[cat] o **[sub]/[M]**: importante parametro in catalisi.

Grafici di **conversione vs tempo**



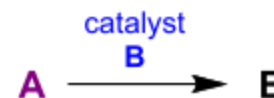
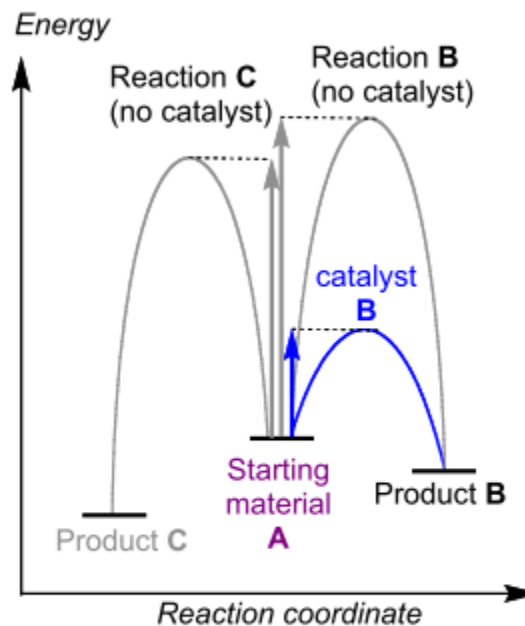
CATALISI: selettività nel prodotto desiderato

No Catalyst Present



Più prodotti
Separazione necessaria
Energeticamente costoso
Bassa resa

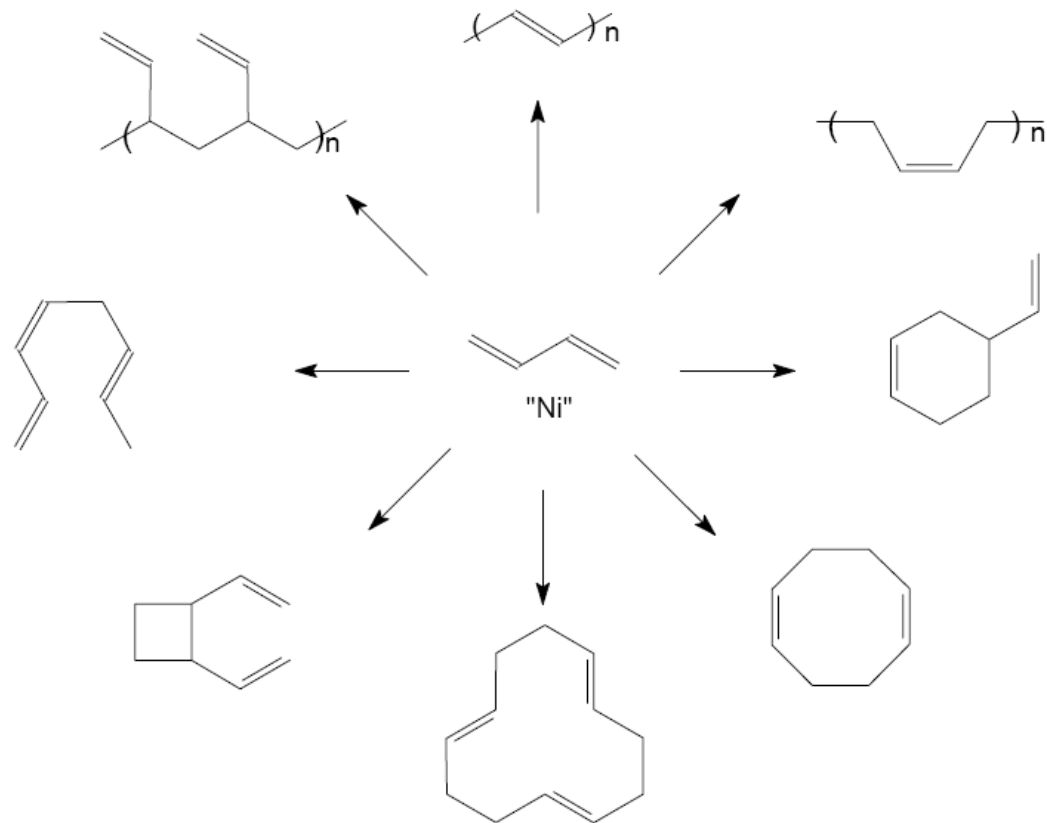
Catalyst B Present



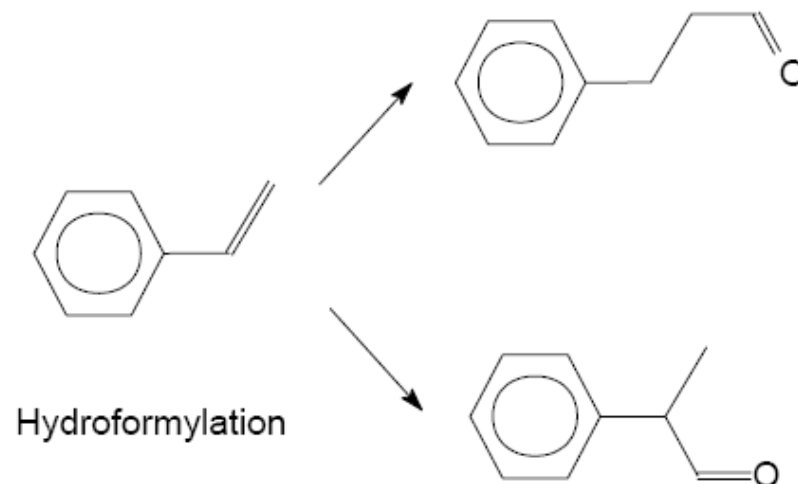
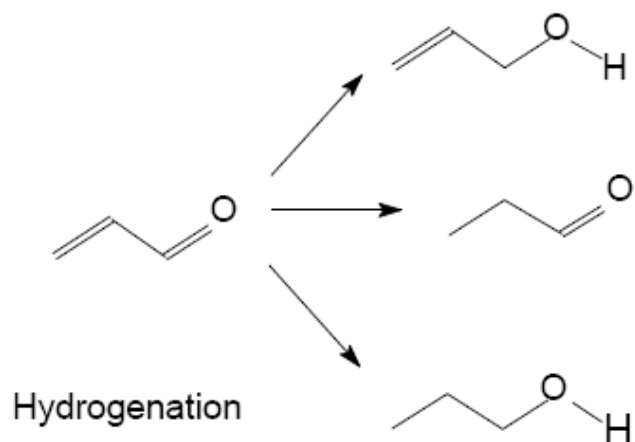
Un solo prodotto
Nessuna separazione
Energeticamente conveniente
Resa 100%

La **SELETTIVITA'** dei catalizzatori:

Da uno **stesso substrato** si possono ottenere **prodotti diversi** con **catalizzatori diversi basati sullo stesso metallo**

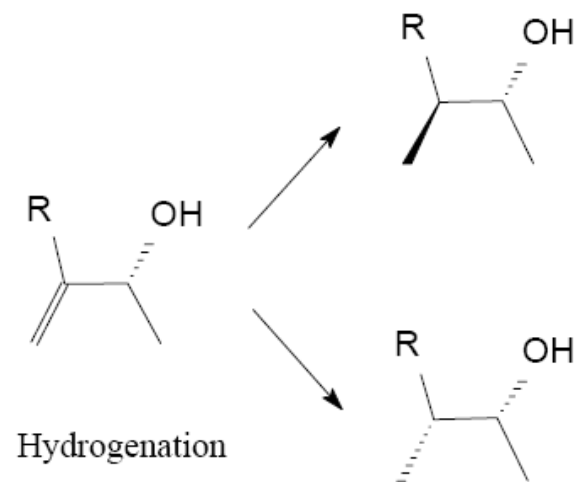
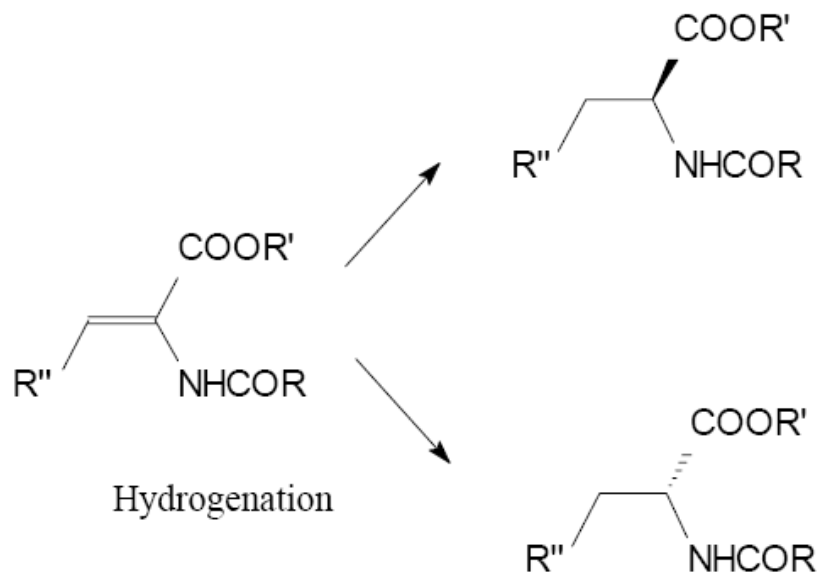


La SELETTIVITA' nelle reazioni chimiche



Chemoselectivity

Regioselectivity

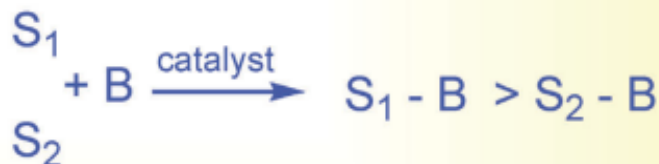


Enantioselectivity

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:

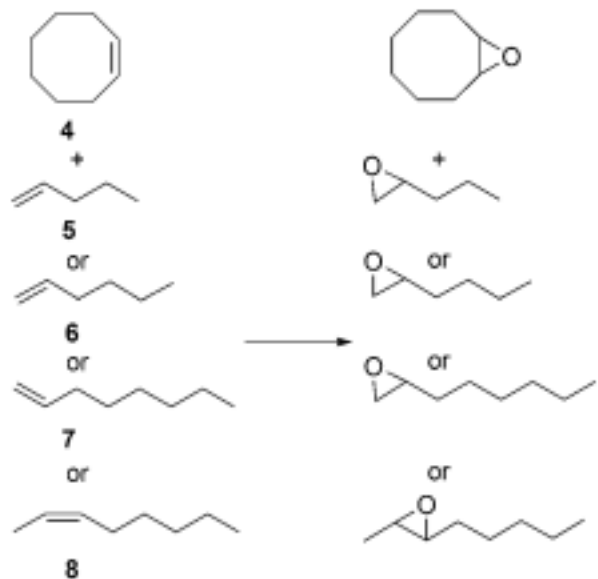
- 1) Come conversione del substrato o formazione del prodotto?
- 2) Come resa o come costante di velocità?
- 3) In esperimenti singoli su un substrato alla volta o in esperimenti di competizione per il substrato?

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

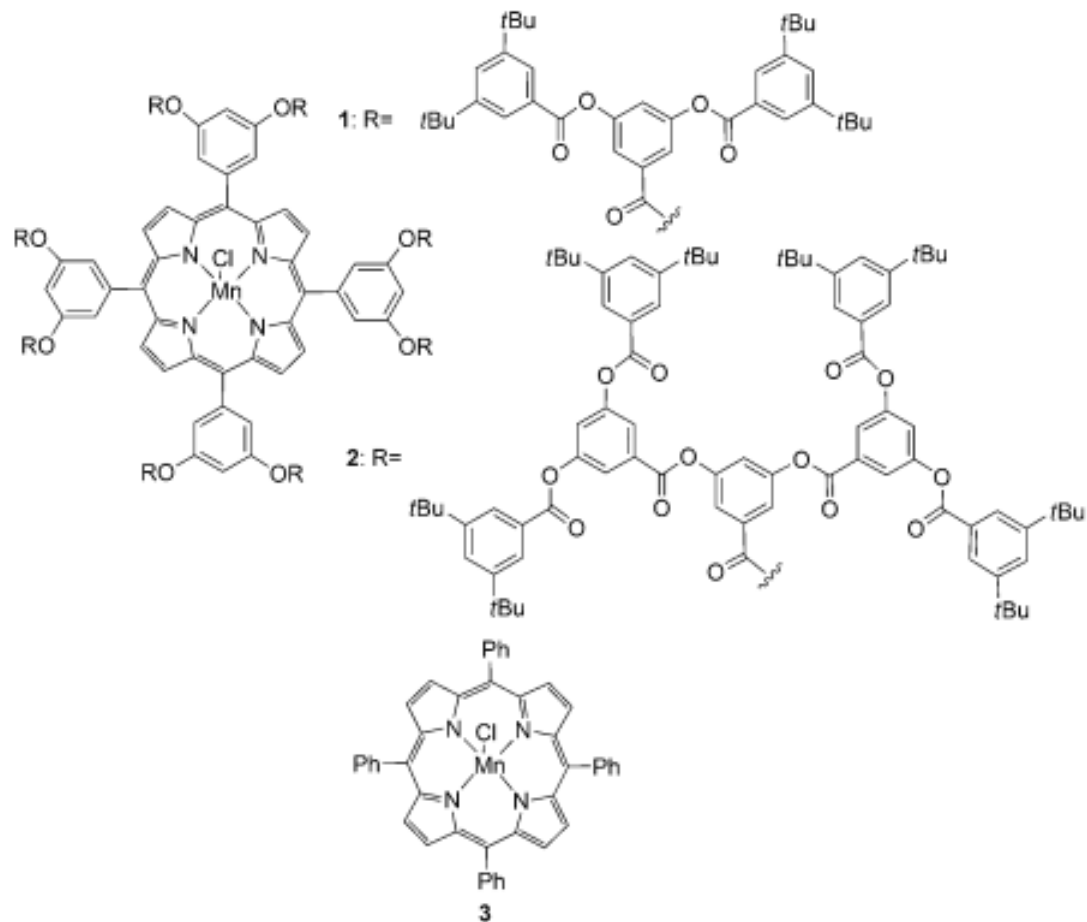
La Catalisi SELETTIVA verso il SUBSTRATO (substrate-selective catalysis):

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;

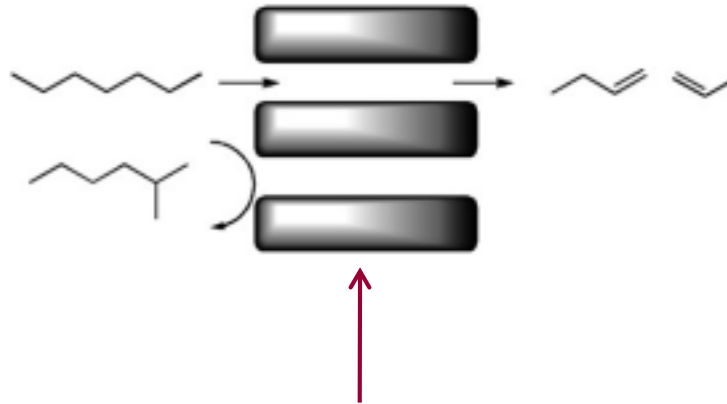
1 vs 2 per 5, 6, 7;

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**

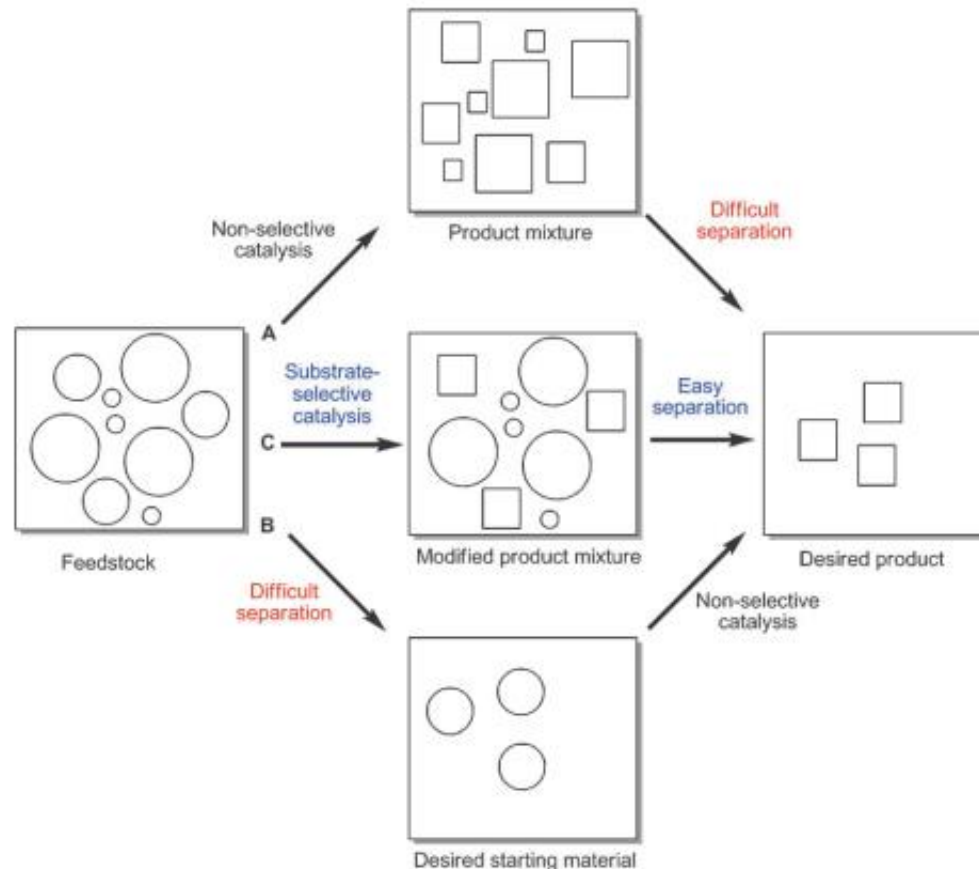
Solo gli idrocarburi lineari vengono convertiti in **alcheni lineari!**

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

Proprietà molecolari su cui si basa la discriminazione:

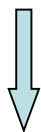
Dimensioni; Forma; Formazione di legami idrogeno; Polarità; Effetti elettronici dei sostituenti.

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.



Alcuni dei 12 principi della **GREEN CHEMISTRY**

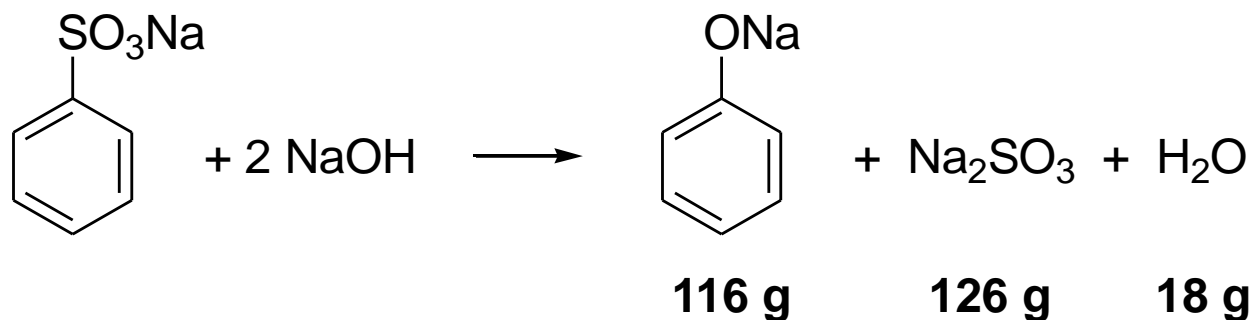
2. ATOM ECONOMY: le sintesi dovrebbero massimizzare l'inclusione di tutti i materiali di partenza nel prodotto finale.

9. Preferire reazioni catalitiche a quelle stechiometriche.

La catalisi quale strumento per **l'attivazione di piccole molecole:**

H_2	fonte di H
O_2	fonte di O
CO_2 e CO	fonte di C
N_2	fonte di N

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.

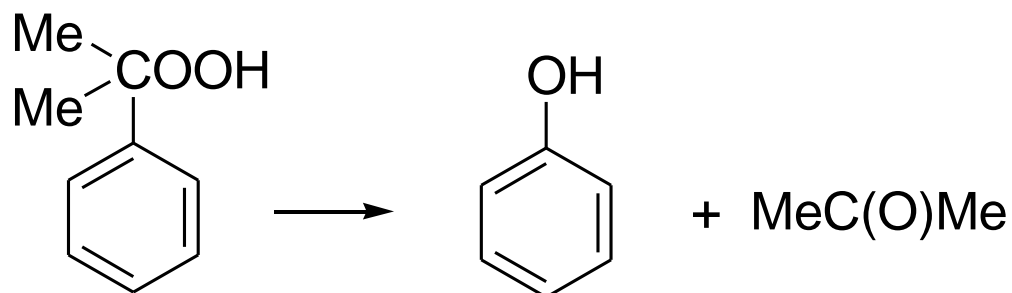
L'acqua NON viene considerata un sottoprodotto.

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

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

Segmento	Produzione annua in tonnellate	Fattore E
Raffineria	10^6-10^8	<0.1
Larga scala	10^4-10^6	1-5
Chimica fine	10^2-10^4	5-50
Industria farmaceutica	$10-10^3$	25-100

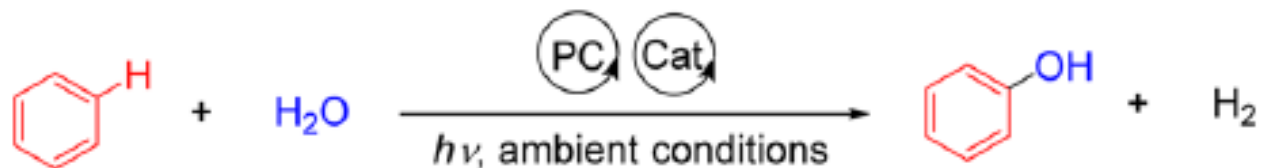
Processo attuale per la sintesi del fenolo



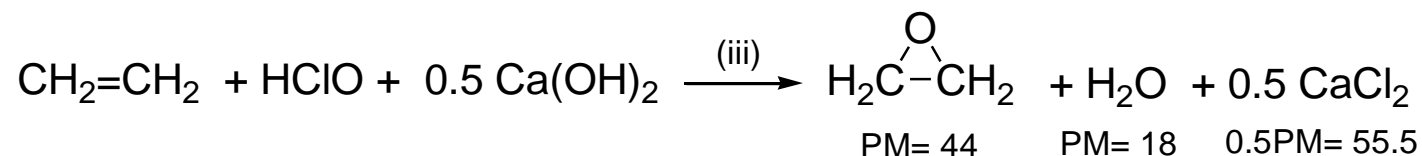
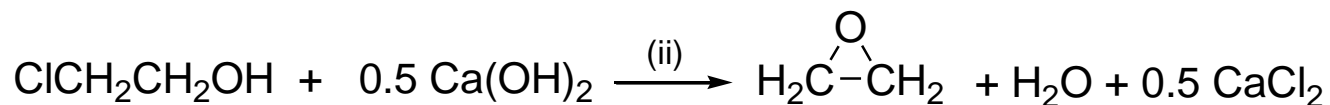
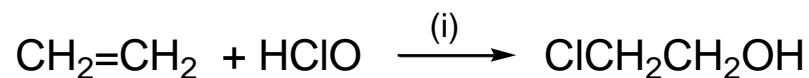
EFFICIENZA ATOMICA = 100 %

FATTORE E = 0

Processo in studio per la sintesi del fenolo

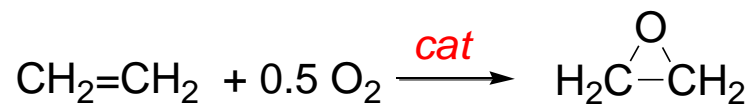


Processo **tradizionale** per la sintesi dell'ossido di etilene:



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.

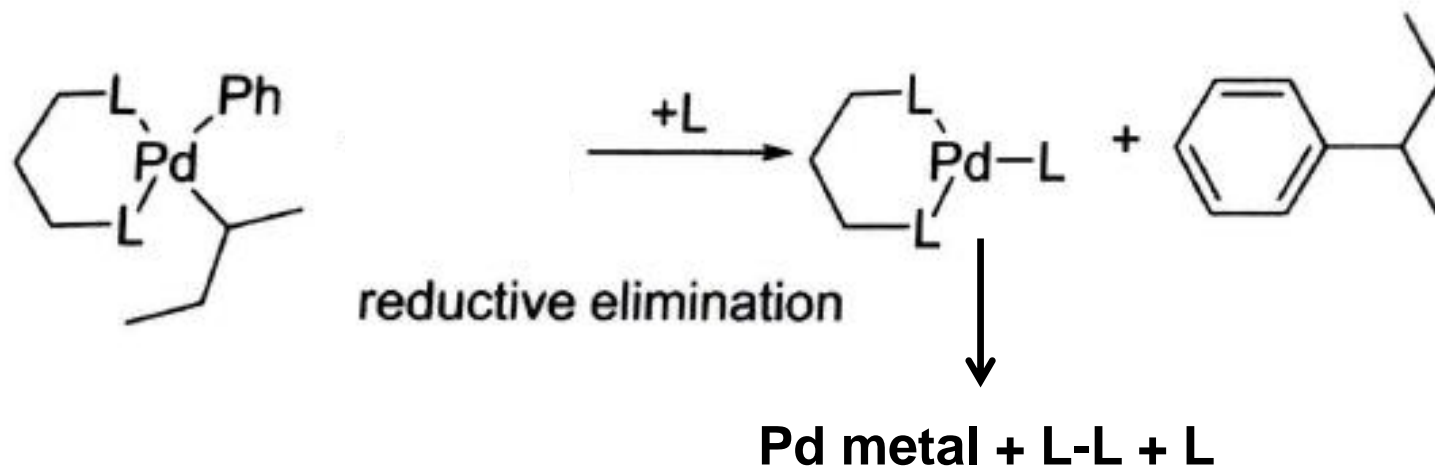
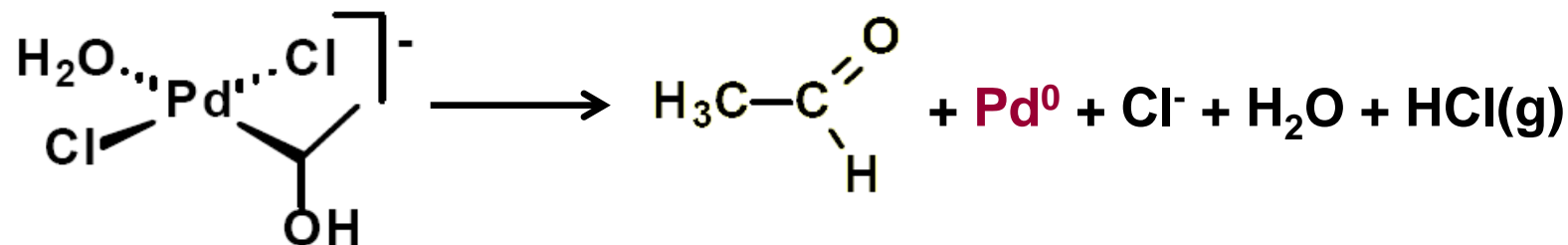
Si ottiene moltiplicando il fattore E per un **termine arbitrario Q**, che è tanto più alto tanto più aggressivo è il prodotto indesiderato.

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

CATALISI: la **STABILITA'** del catalizzatore

METALLO

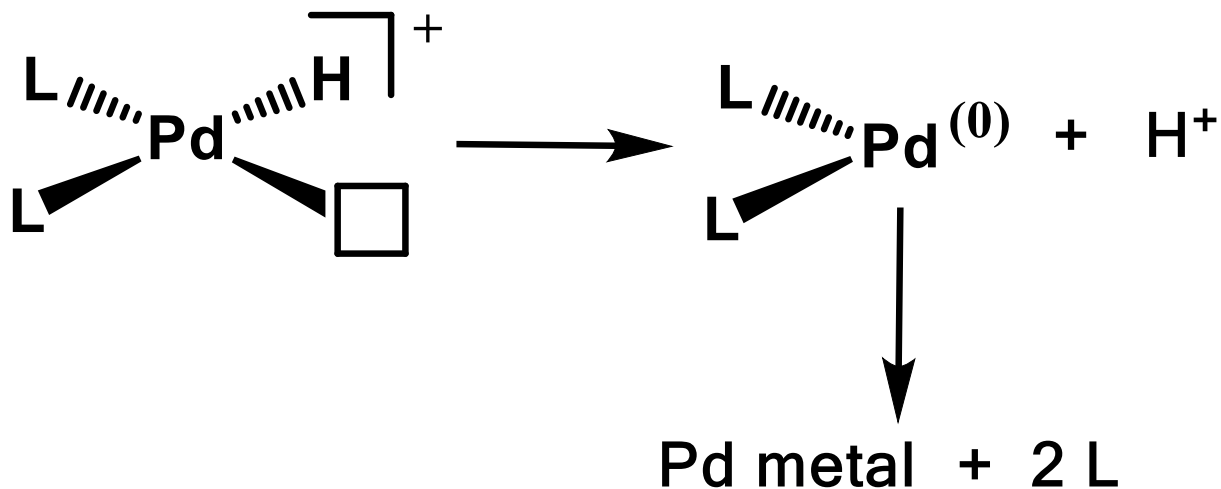
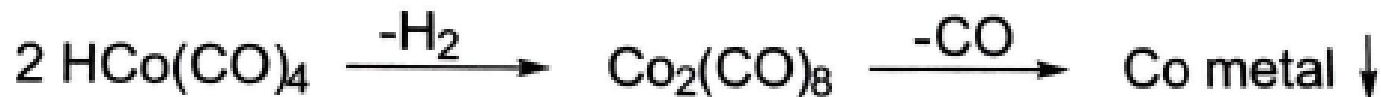
Disattivazione per **decomposizione a metallo**



CATALISI: la *STABILITA'* del catalizzatore

METALLO

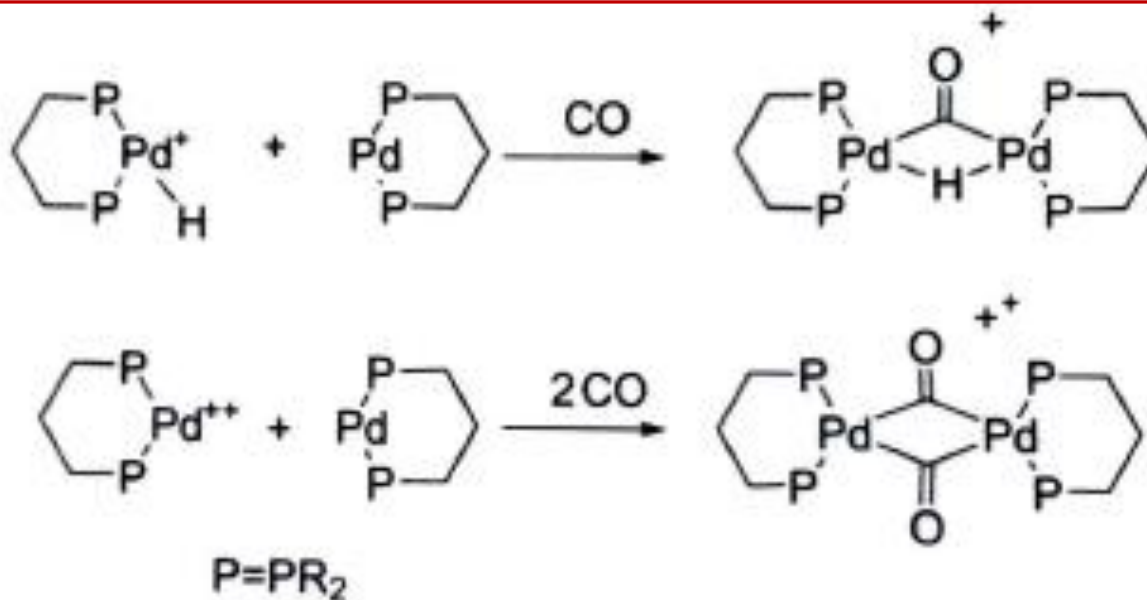
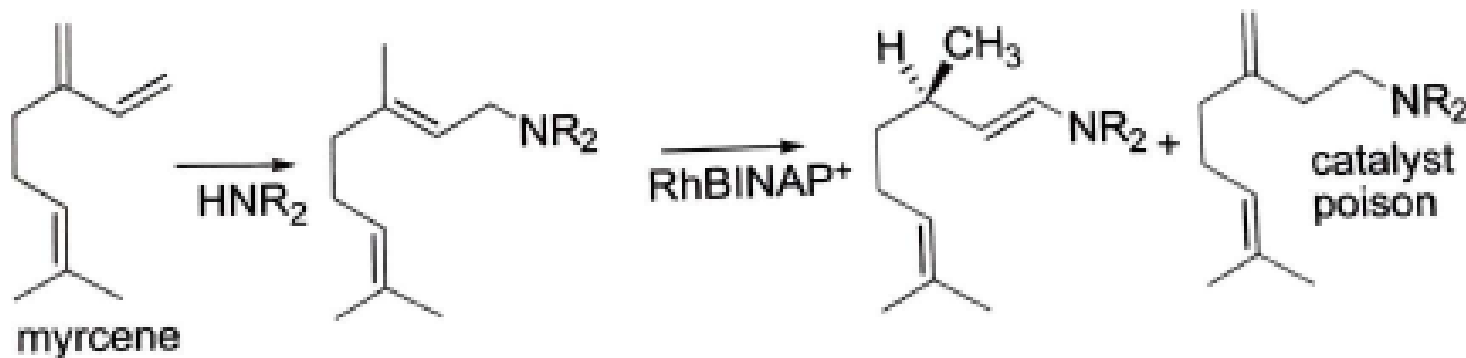
Disattivazione per **decomposizione a metallo**



CATALISI: la **STABILITA'** del catalizzatore

METALLO

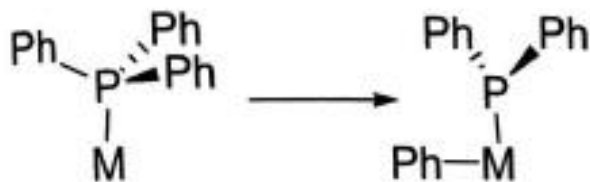
Disattivazione per **formazione di complessi stabili**



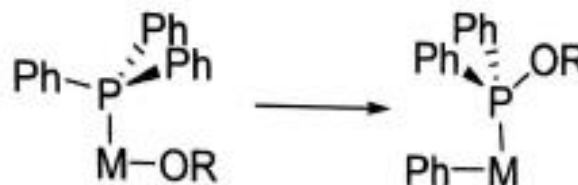
CATALISI: la *STABILITA'* del catalizzatore

LEGANTI

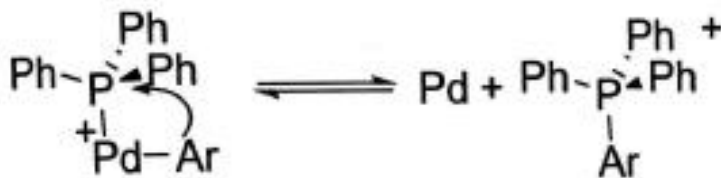
Disattivazione per **decomposizione del legante**



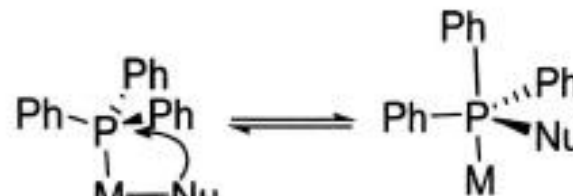
Oxidative addition



Nucleophilic attack



Phosponium ion formation

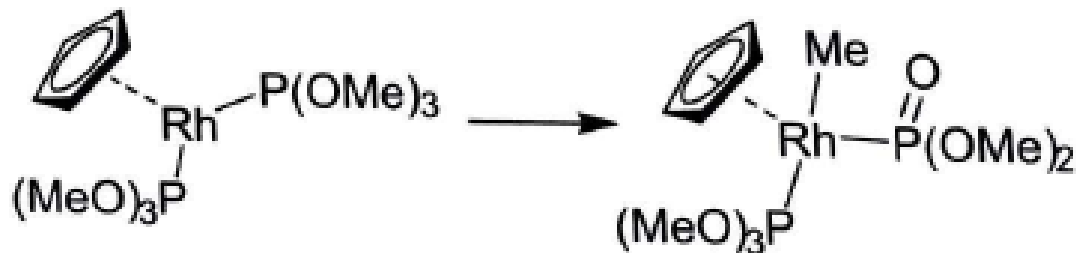
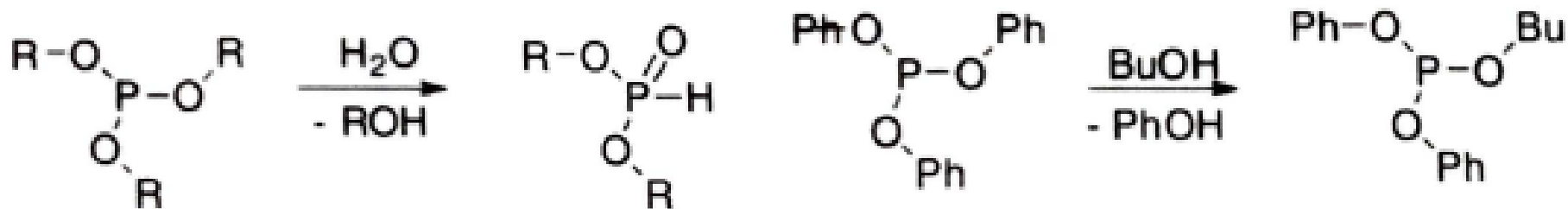


Phosphorane formation

CATALISI: la **STABILITA'** del catalizzatore

LEGANTI

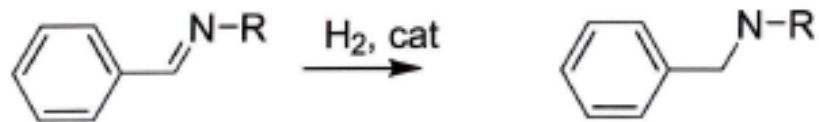
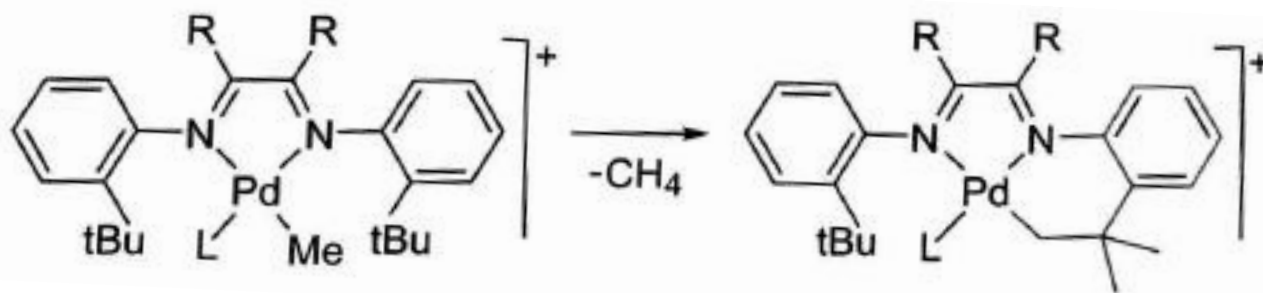
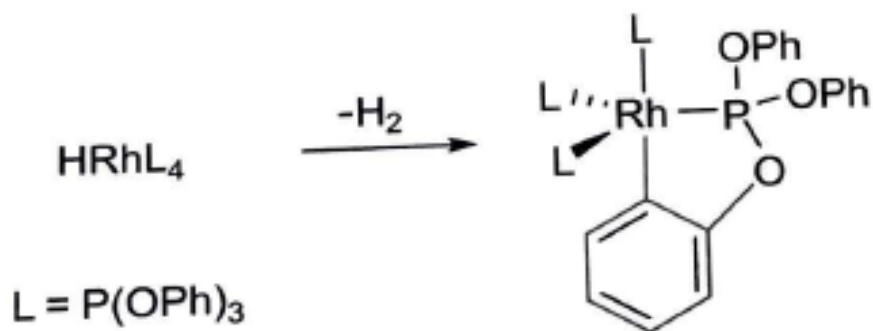
Disattivazione per **decomposizione del legante**



CATALISI: la **STABILITA'** del catalizzatore

LEGANTI

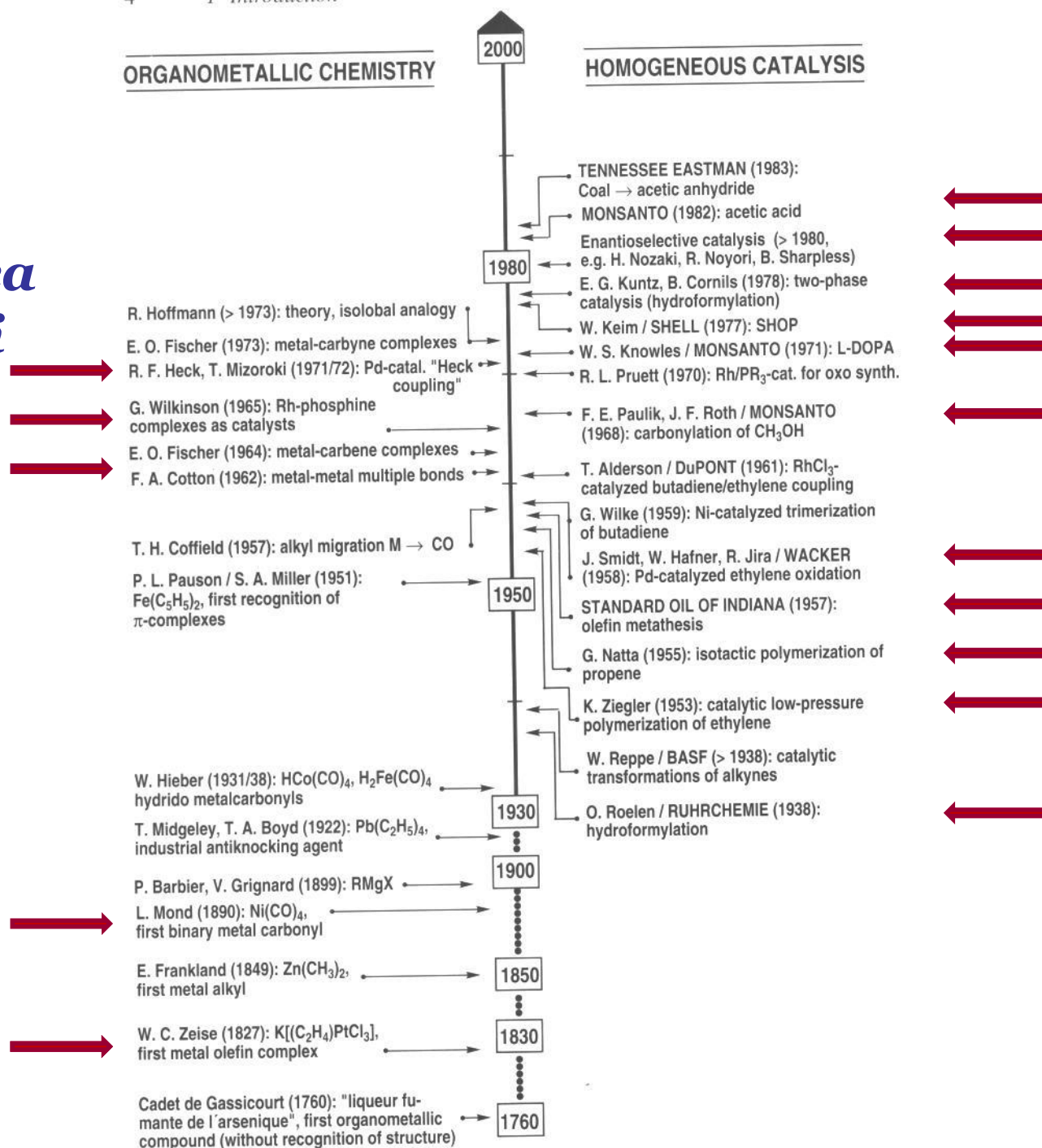
Disattivazione per **ciclometallazione del legante**



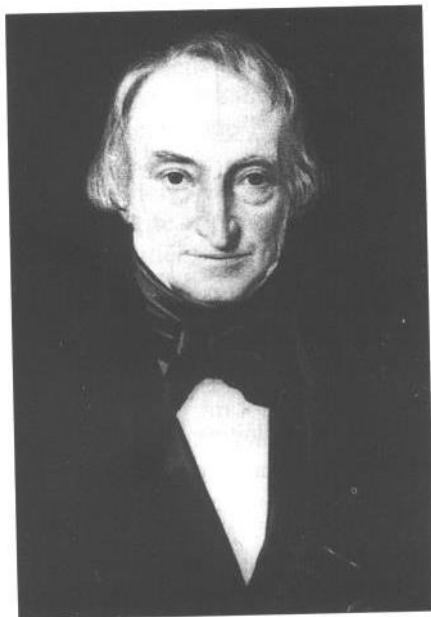
L'evoluzione storica della chimica organometallica e della catalisi omogenea

ORGANOMETALLIC CHEMISTRY

HOMOGENEOUS CATALYSIS



L'evoluzione storica della catalisi omogenea e i suoi protagonisti



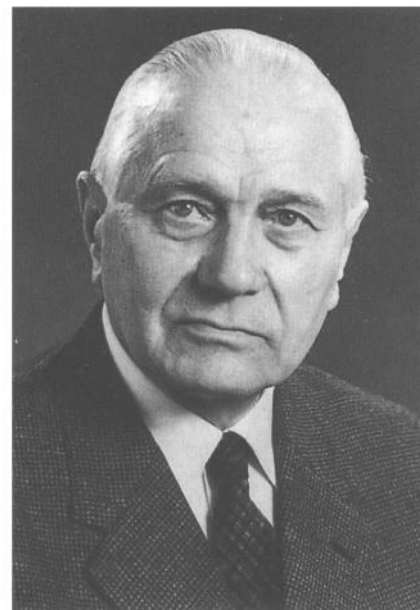
William ZEISE
1789 - 1847

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

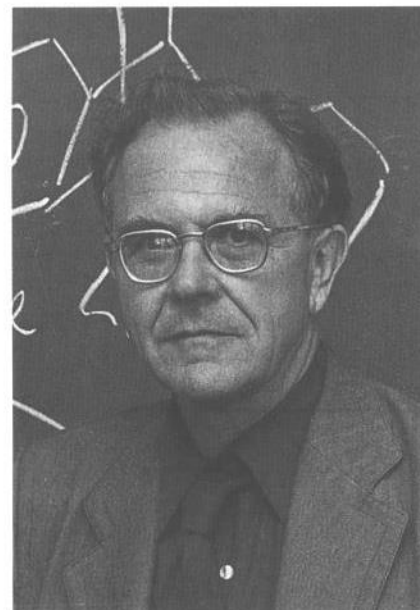


Giulio NATTA
1903 - 1979

Professore alle Università di Torino e Milano;

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

Premio Nobel nel 1963



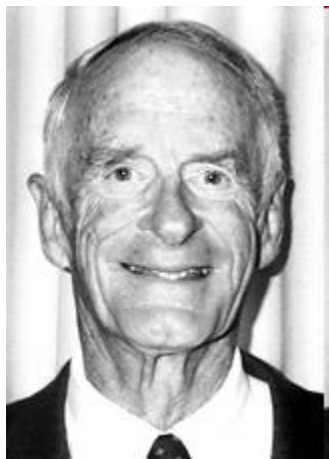
Geoffrey WILKINSON
1921 - 1996

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

Sharpless: secondo Premio Nobel nel 2022 per la click chemistry

L'evoluzione storica della catalisi omogenea e i suoi protagonisti



Yves CHAUVIN
1930 - 2015

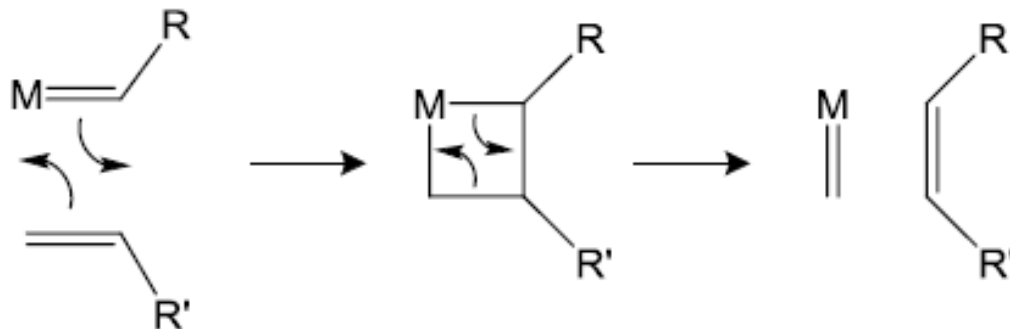


Richard SCHROCK
1942



Robert GRUBBS
1945 - 2021

**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
1931 - 2015



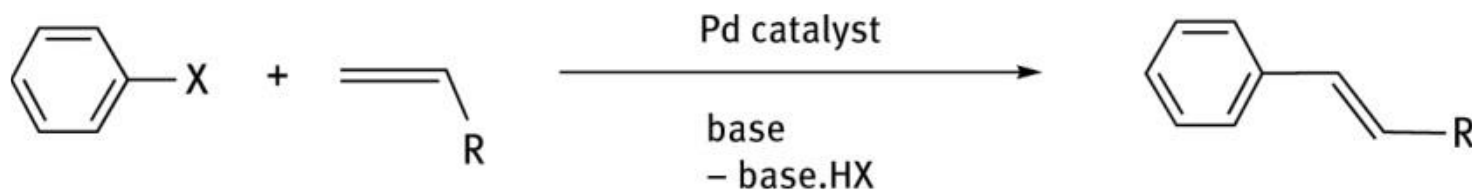
Ei-ichi NEGISHI
1935 - 2021



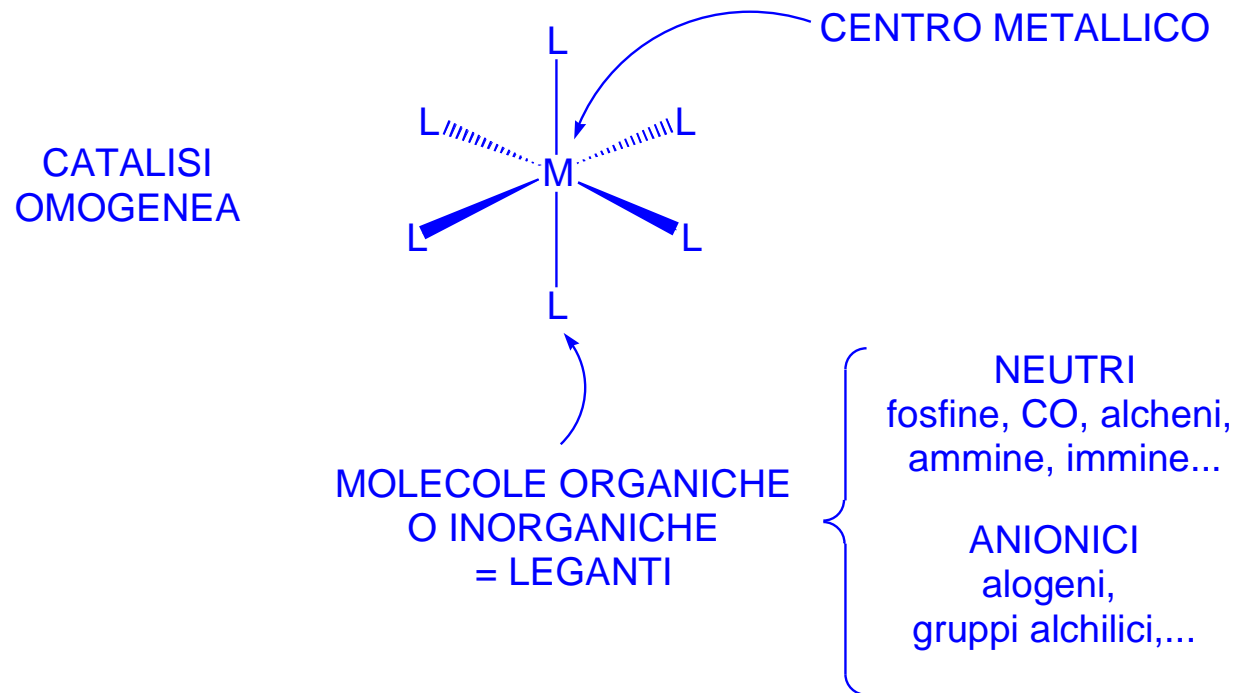
Akira SUZUKI
1930

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 TRADIZIONALI

- Leganti **NON-innocenti**.
- Leganti da **interazioni deboli**

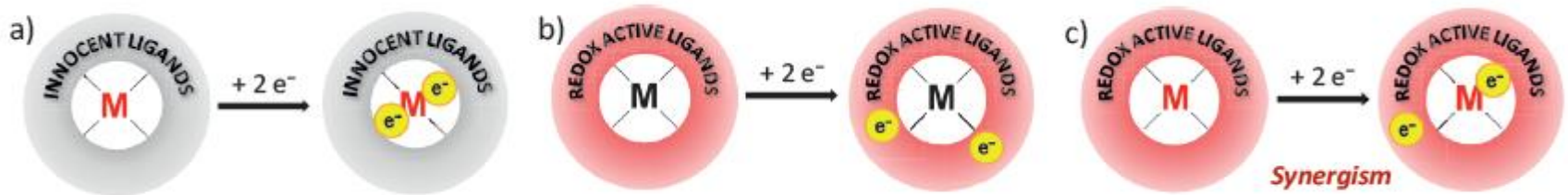
Piccoli cambiamenti sui **leganti spettatori** alterano significativamente la chimica dei complessi e quindi le proprietà del catalizzatore.

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

ESEMPI DI LEGANTI NON INNOCENTI

Leganti redox-active

Possiedono orbitali di frontiera più accessibili per i processi di trasferimento elettronico rispetto ai leganti spettatori.



L'ossidazione/riduzione del legante può modificare l'acidità di Lewis del metallo;

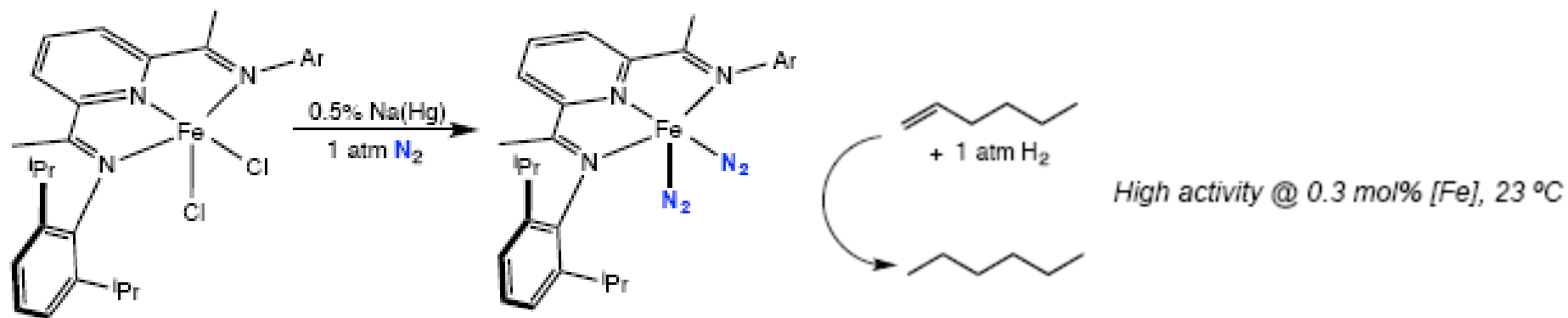
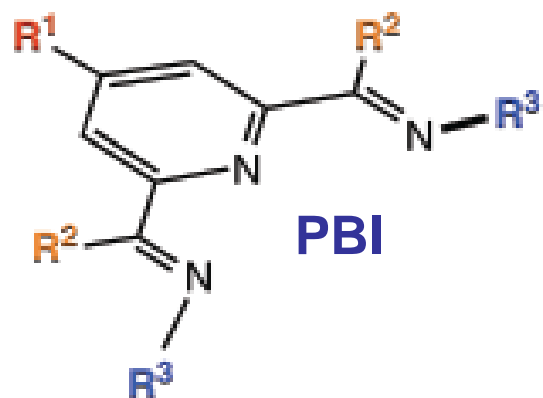
Il legante può agire da reservoir di elettroni;

Il legante può trasformarsi in un radicale che può essere coinvolto nella rottura e formazione dei legami;

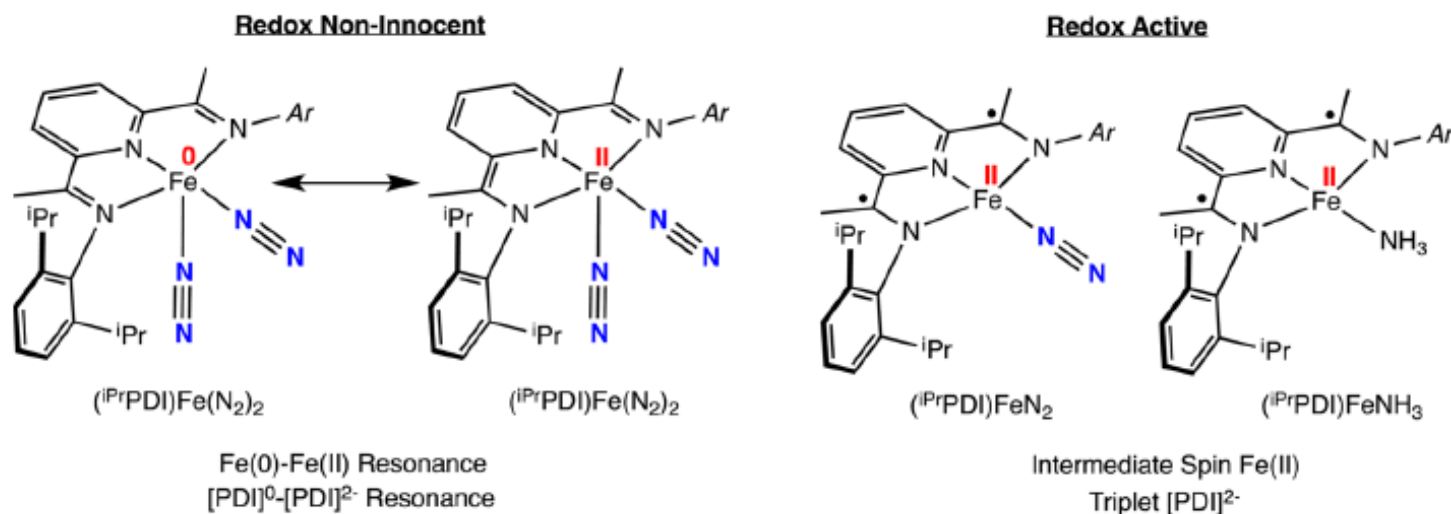
Il legante può permettere l'attivazione del substrato attraverso dei processi monoelettronici.

ESEMPI DI LEGANTI NON INNOCENTI

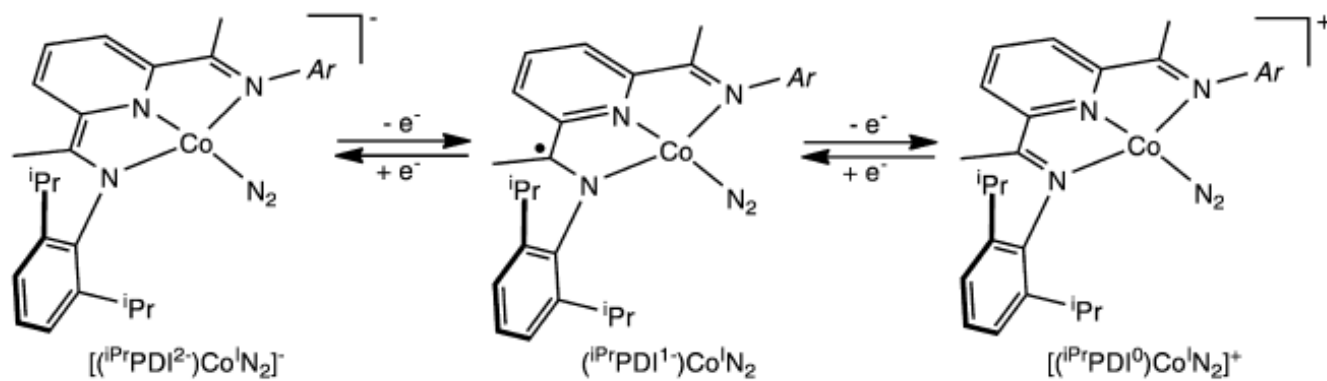
Le PIRIDIL BIS(IMMINE) (Paul Chirik)



FLESSIBILITA' ELETTRONICA DELLE PIRIDIL BIS(IMMINE)

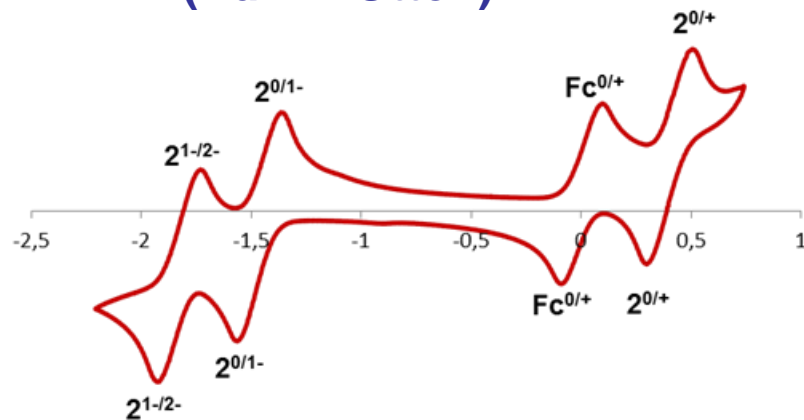
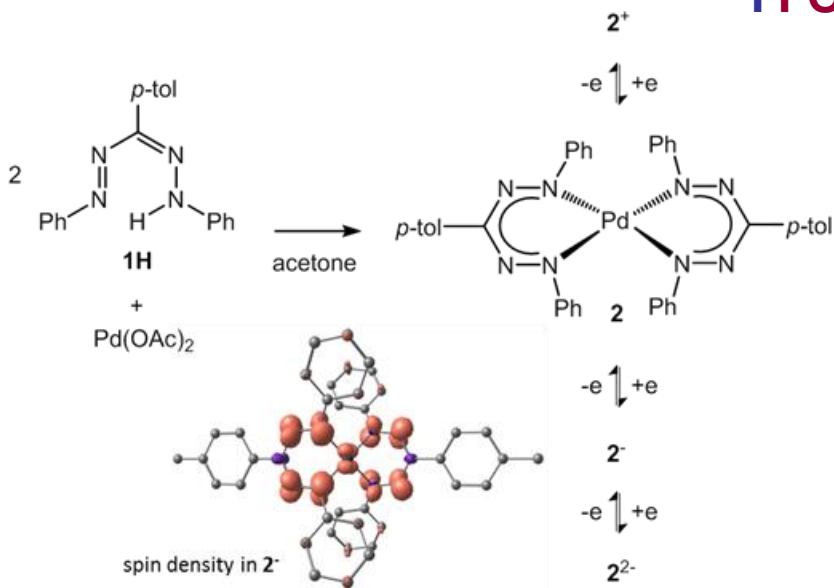


Cobalt Dinitrogen Series



ESEMPI DI LEGANTI NON INNOCENTI

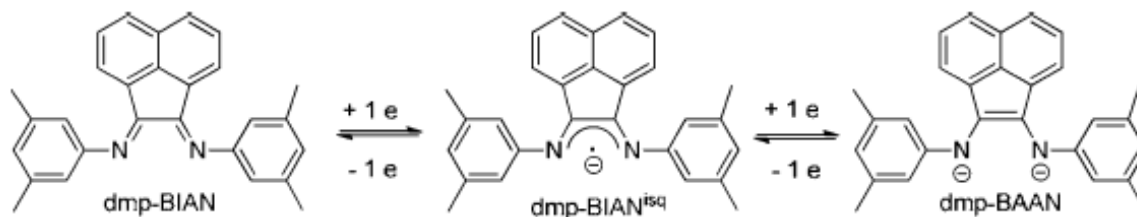
I FORMAZANI (Edwin Otten)



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)

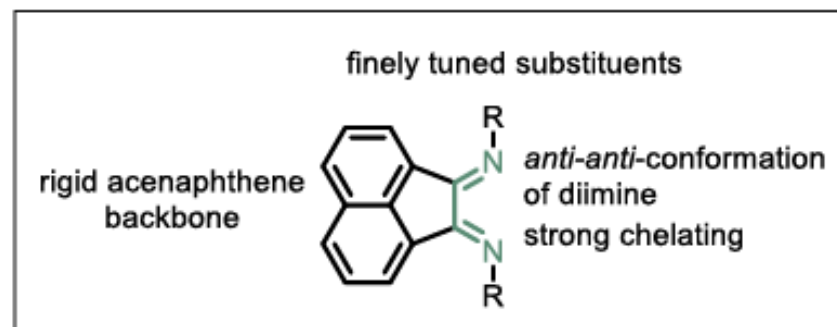
I BIAN (Fabio Ragaini, Kensha Marie Clarke)

Scheme 1. First Three Oxidation Levels of the BIAN Ligand



ESEMPI DI LEGANTI NON INNOCENTI

I BIS(ARIL)IMINO ACENAFTENI (Ar-BIAN)



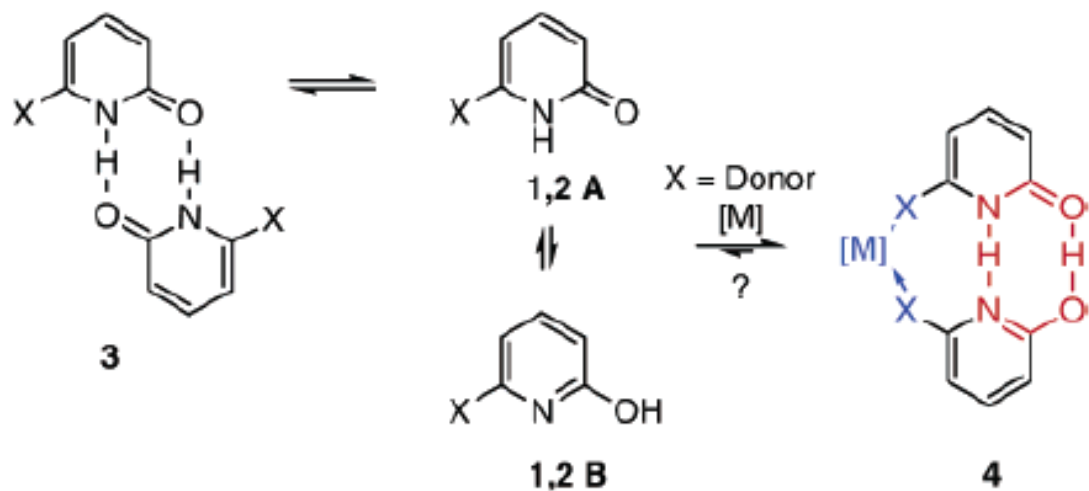
Extended redox properties of BIAN



Redox properties of metal/BIAN complexes



FORMAZIONE *IN SITU* DI LEGANTI BIDENTATI: UN APPROCCIO SUPRAMOLECOLARE



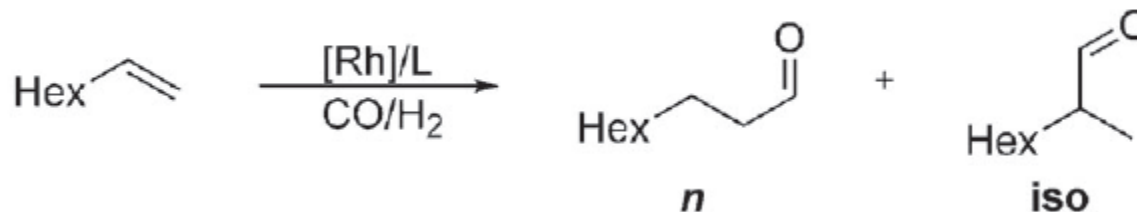
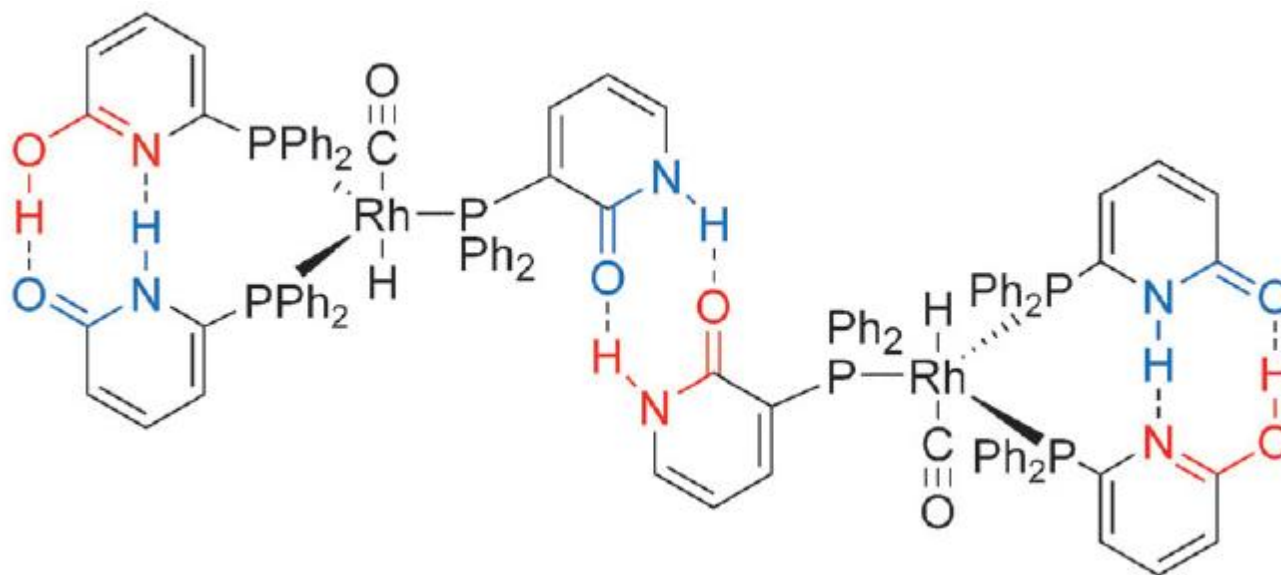
- 1: X = H
- 2: X = PPh₂



X-ray plot of *cis*-[PtCl₂(6-DPPon)₂] 5.

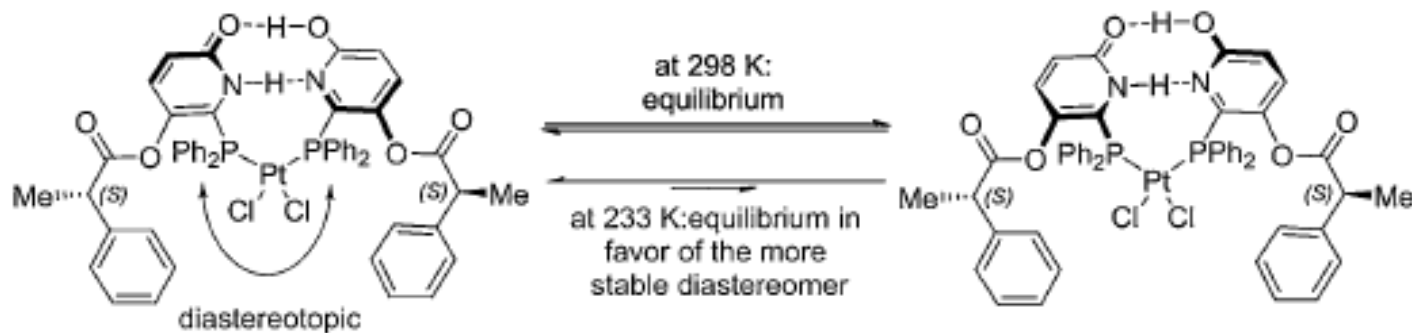
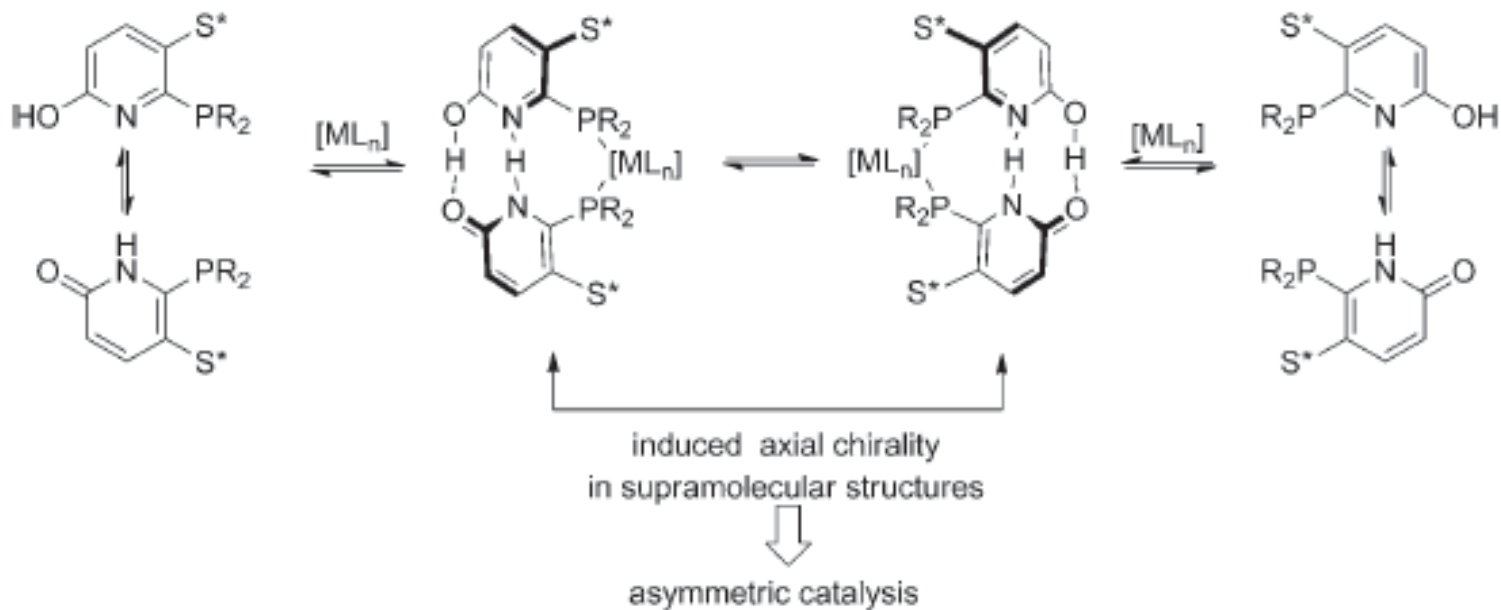
Breit B.; Seiche, W. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 6608.

FORMAZIONE *IN SITU* DI LEGANTI BIDENTATI: UN APPROCCIO SUPRAMOLECOLARE



Breit B.; Seiche, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 11033.

FORMAZIONE *IN SITU* DI LEGANTI BIDENTATI: INDUZIONE SUPRAMOLECOLARE DELLA CHIRALITA' ASSIALE



Breit B. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 5100.

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

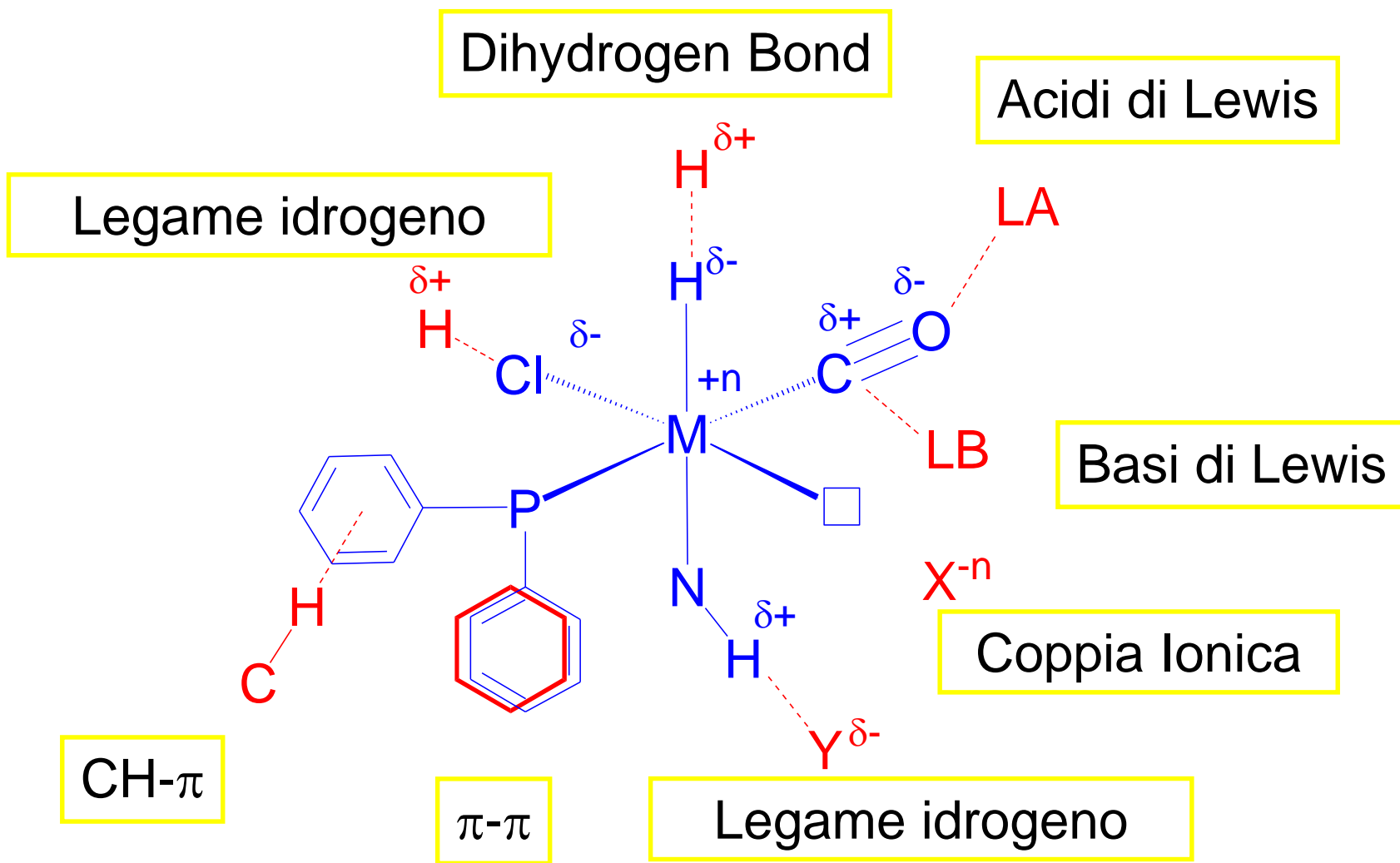
Potere solvatante e/o complessante

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

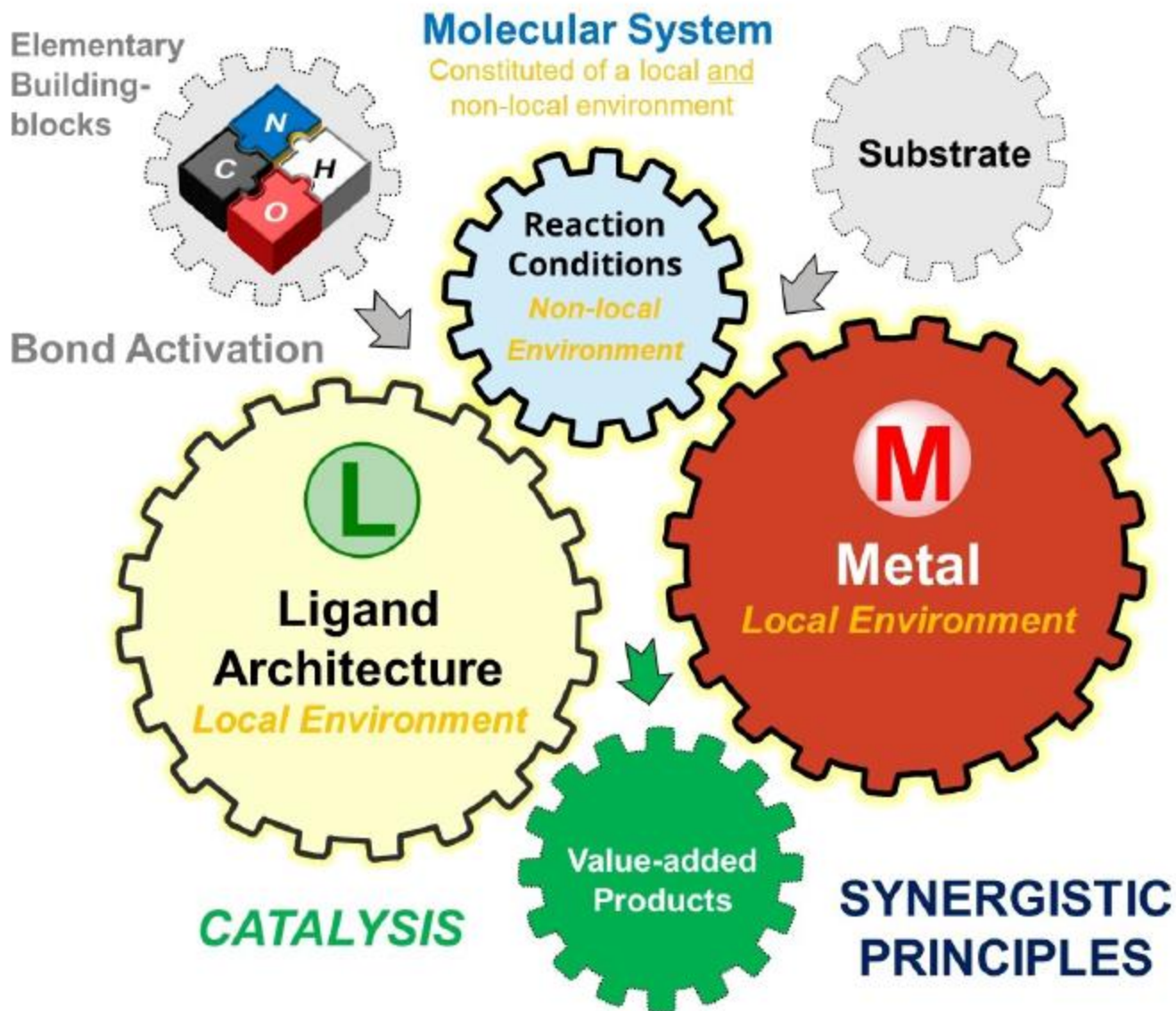
Facilità di separazione

Costo

PRIMA E SECONDA SFERA DI COORDINAZIONE:



IL SISTEMA CATALITICO OMOGENEO: UN SISTEMA MOLECOLARE



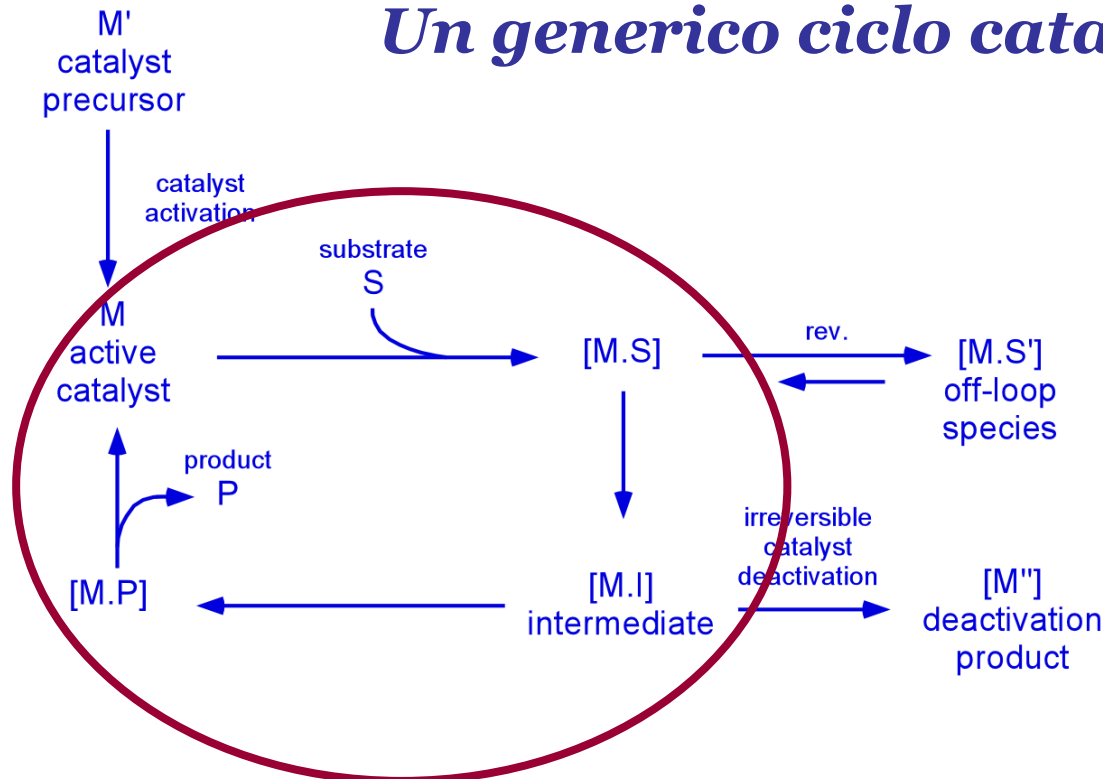
Il SISTEMA CATALITICO è formato da diversi componenti che sono:

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.

Reazioni di addizione ossidativa ed eliminazione riduttiva;

Reazioni di inserzione migratoria e di β -eliminazione;

Reazioni di α -eliminazione.

Studio dei catalizzatori omogenei

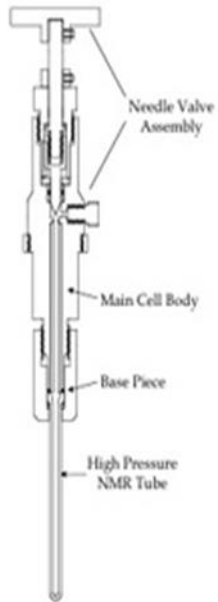
L'evoluzione nel tempo del processo catalitico viene seguita con tecniche analitiche classiche, quali la gascromatografia, la cromatografia liquida, l'assorbimento di gas, etc.

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.

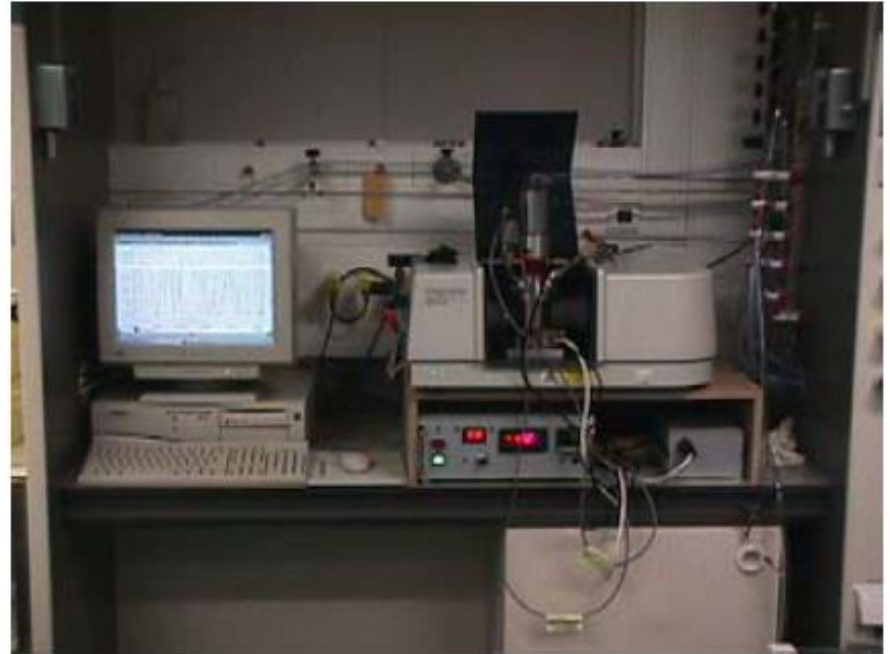
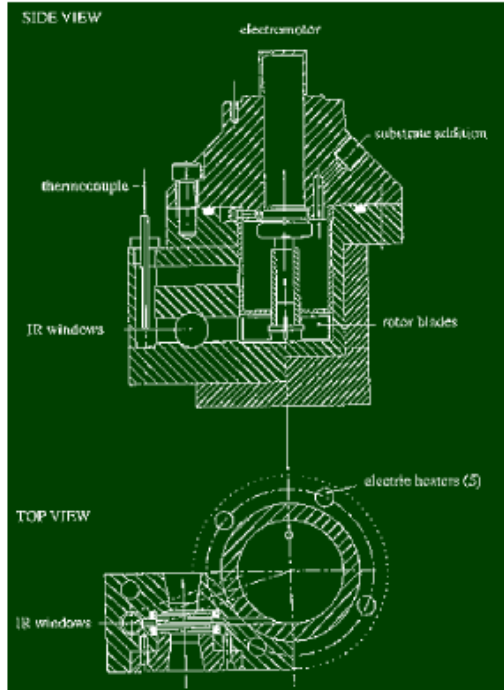
Le tecniche usate sono: IR e NMR

NMR ad alta pressione



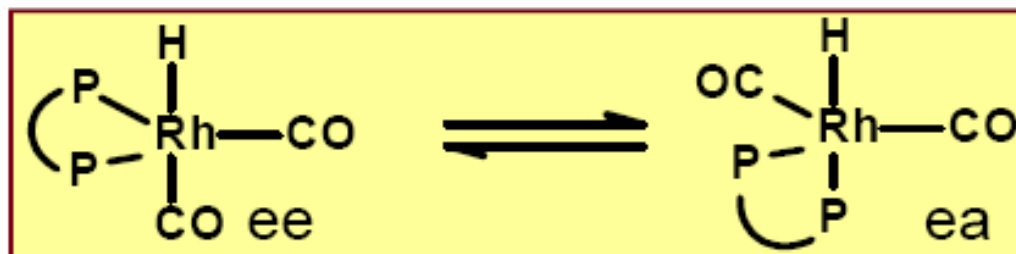
- ✓ Setup semplice;
 - ✓ Adatto se non vi è consumo di gas;
 - ✓ Fino a 50 atm;
 - ✓ Adatto per l'uso di gas marcati;
 - ✓ Dettagliate informazioni strutturali.
-
- ↓ Alte concentrazioni rispetto alla catalisi;
 - ↓ Tubi in zaffiro;
 - ↓ Valvola di testa in puro titanio;
 - ↓ Problemi di sicurezza.

IR ad alta pressione



- ✓ **Studi in situ;**
 - ✓ **Concentrazioni catalitiche;**
 - ✓ **Fino a 85 atm.**
- ↓ **Scarse informazioni strutturali.**

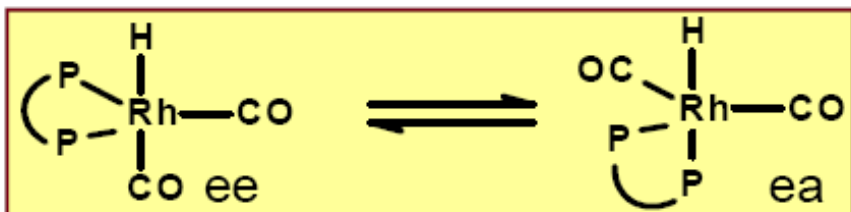
NMR in situ ad alta pressione: applicata alle reazioni di idroformilazione



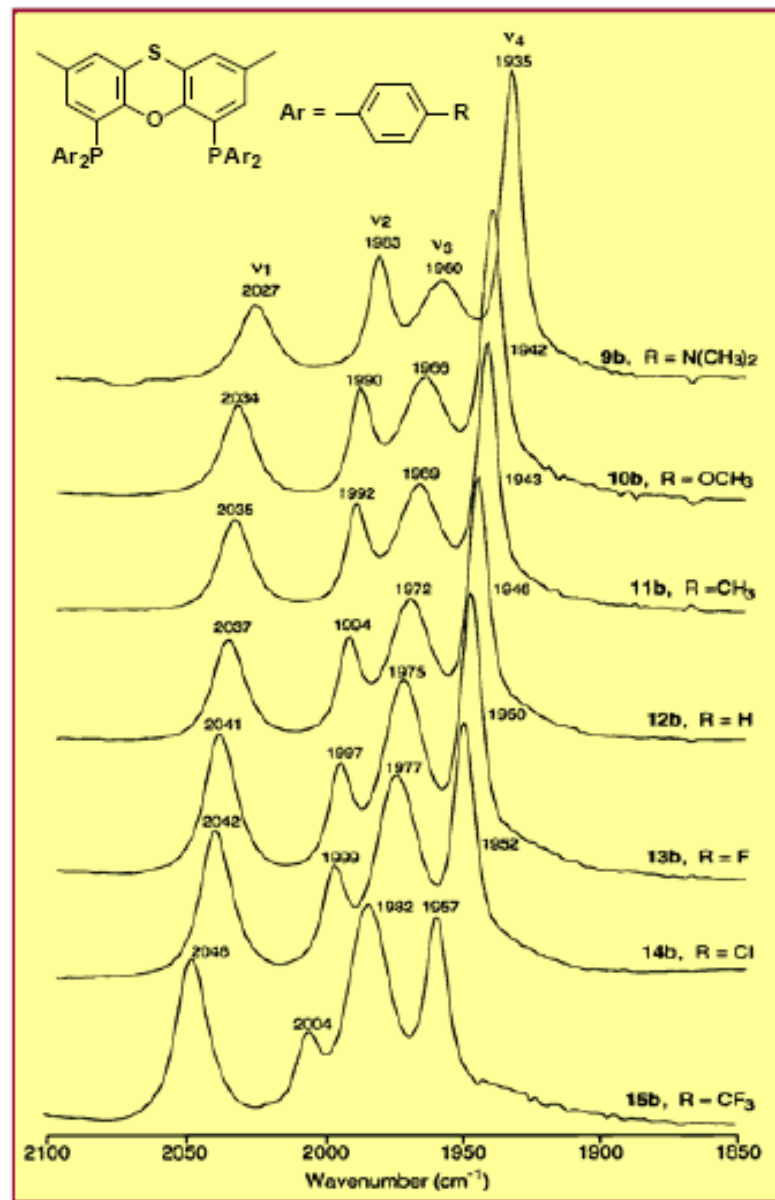
- **equatorial-equatorial** coordination, **ee**
 - *cis*-relation of hydride and P-atoms
 - small $J_{(P-H)} < 10$ Hz
 - large $J_{(P-P)} \sim 250$ Hz

 - **equatorial-apical** coordination, **ea**
 - *trans*-relation of hydride and P-atoms
 - large $J_{(P-H)} \sim 180 - 200$ Hz
 - small $J_{(P-P)} < 70$ Hz
- rapid exchange of P-atoms observed for both, ee and ea complexes

IR in situ ad alta pressione: applicata alle reazioni di idroformilazione



- ee coordinated ligands: $\nu_{(\text{CO})} = 1970, 2030 \text{ cm}^{-1}$
- ea coordinated ligands: $\nu_{(\text{CO})} = 1950, 2000 \text{ cm}^{-1}$



Schema dell'apparato per *Flow-NMR*

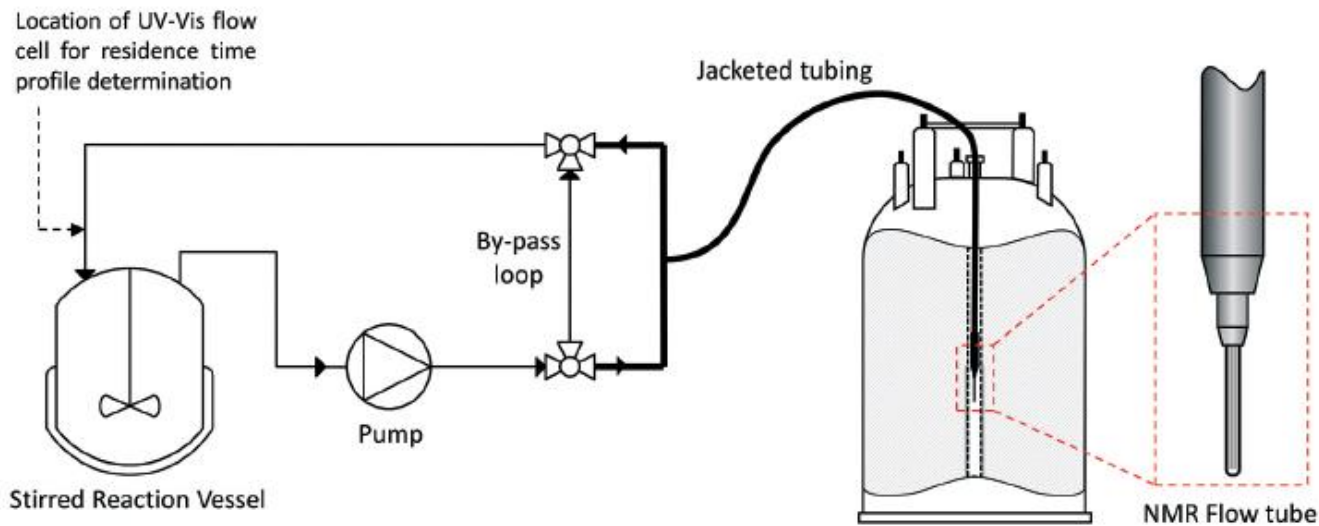
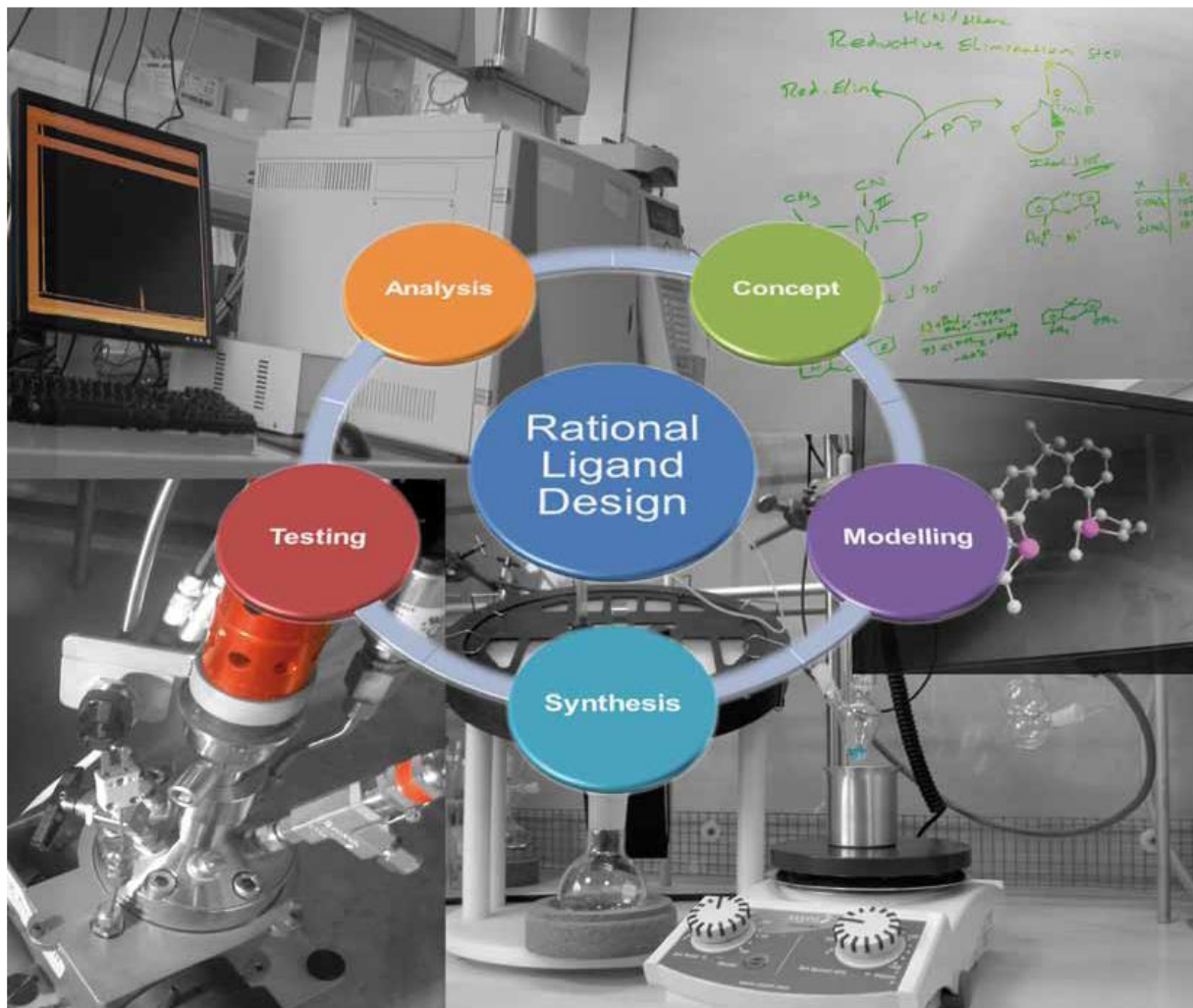
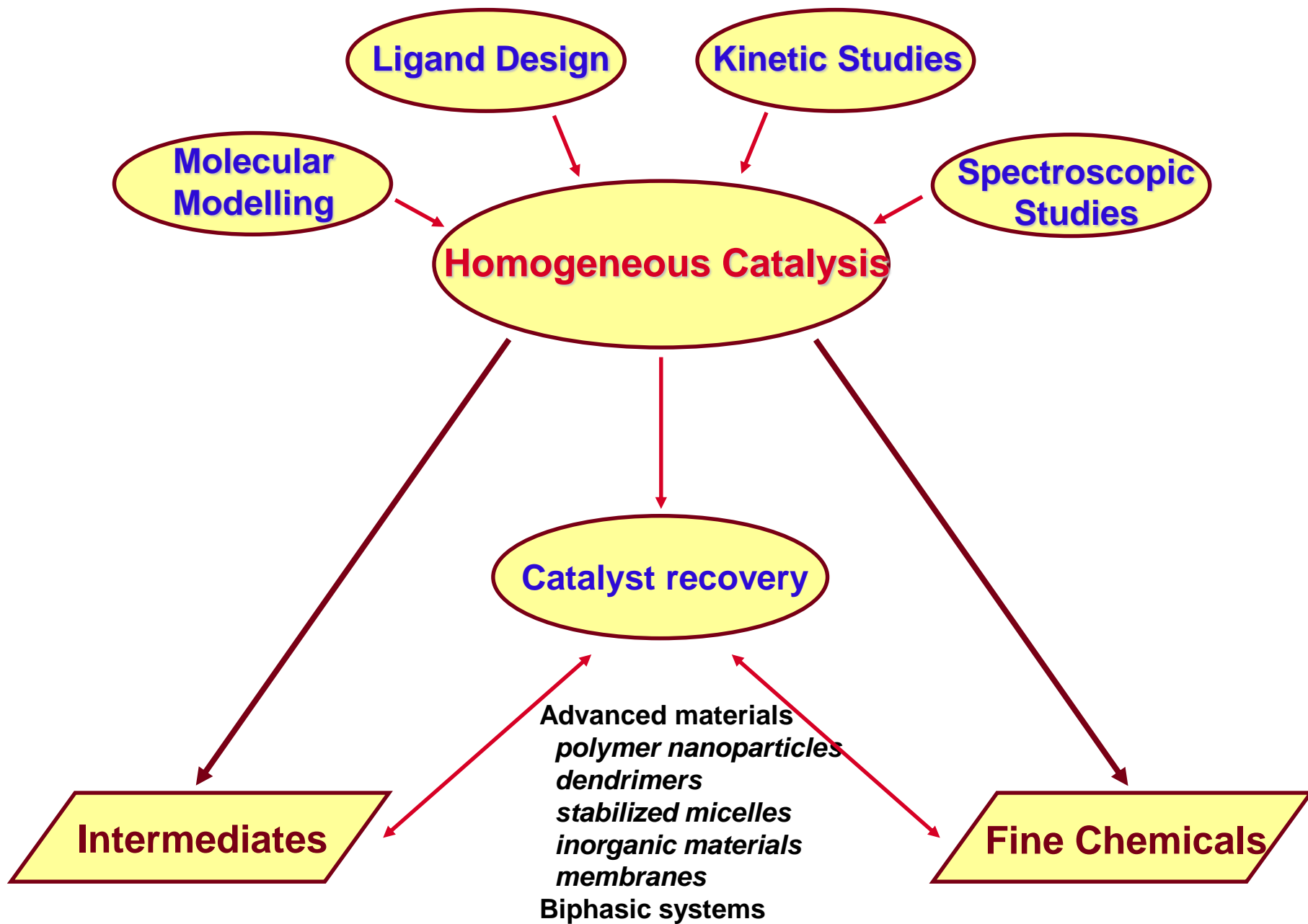


Fig. 1 Flow scheme and instrumentation diagram for the FlowNMR reaction monitoring apparatus (not to scale; for details see the Experimental section).

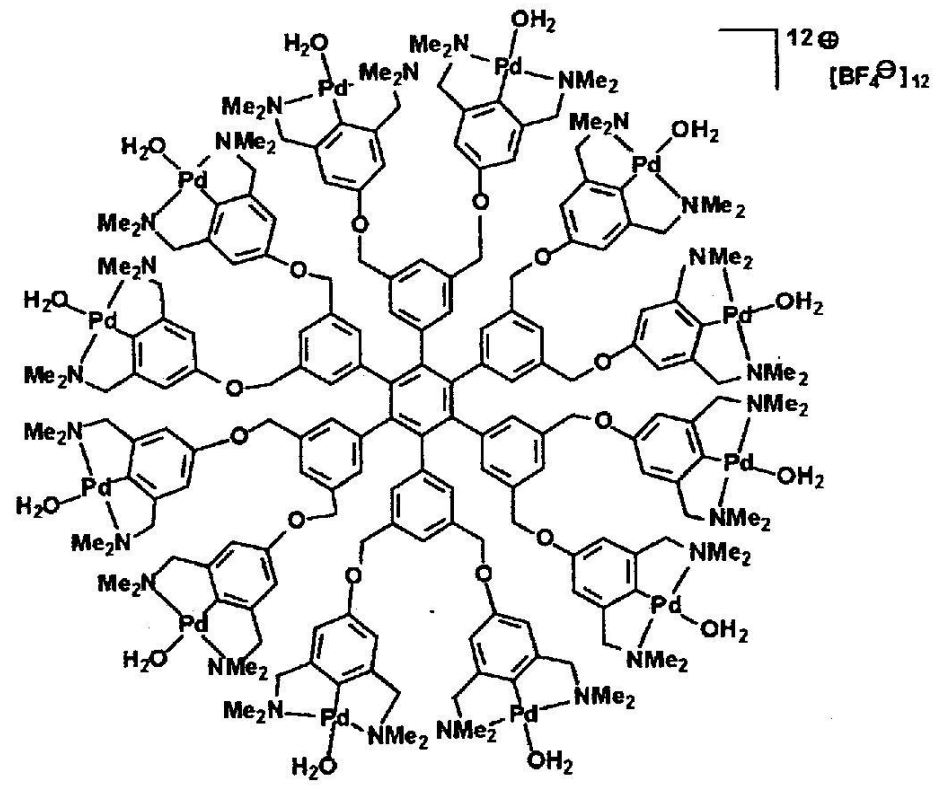
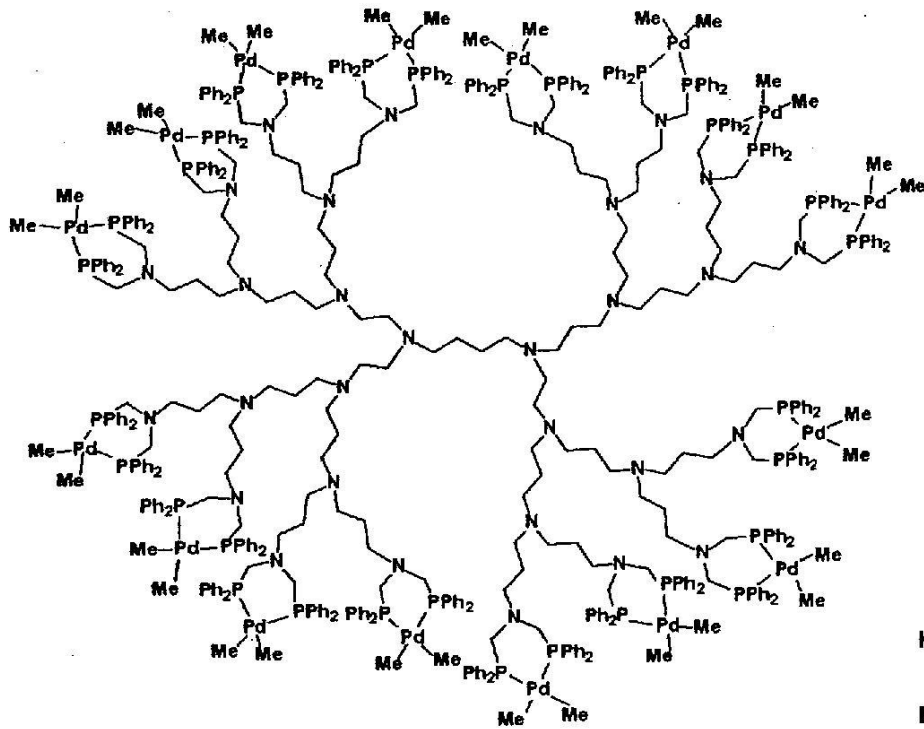
Lowe, J. P.; et al. *Catal. Sci. Technol.* 2016, 6, 8406.

Stadi chiave dello studio di un catalizzatore omogeneo



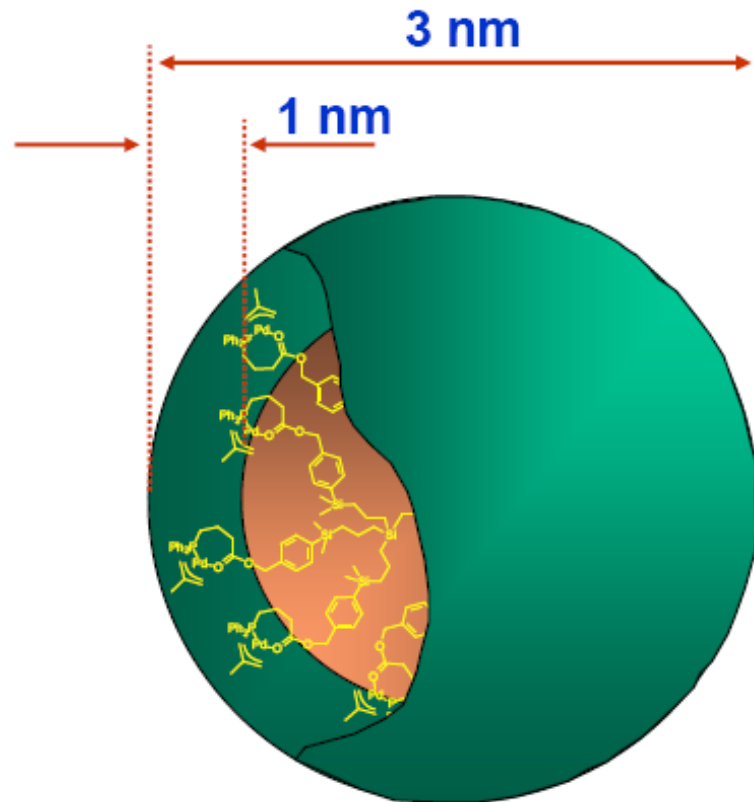


Dendrimeri come esempi di supporti solubili



Effetto dendritico

Alta concentrazione locale di siti attivi



12 complessi di Pd concentrati in
una sfera di 9.95 nm^3



$[\text{Pd}] = 2 \text{ mol/L}$

In un normale test catalitico in
soluzione

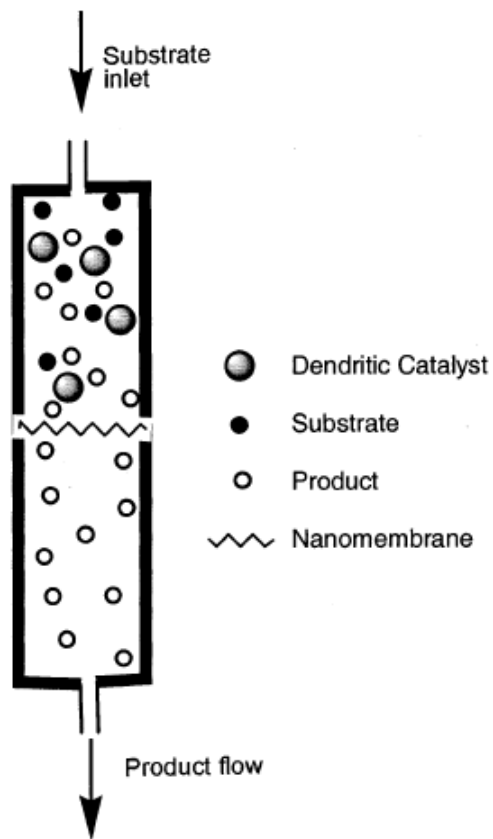


$[\text{Pd}] = 5 \text{ mmol/L}$

Dendrimeri in catalisi omogenea in continuo

❑ Processo
"batch"

❑ CFMR



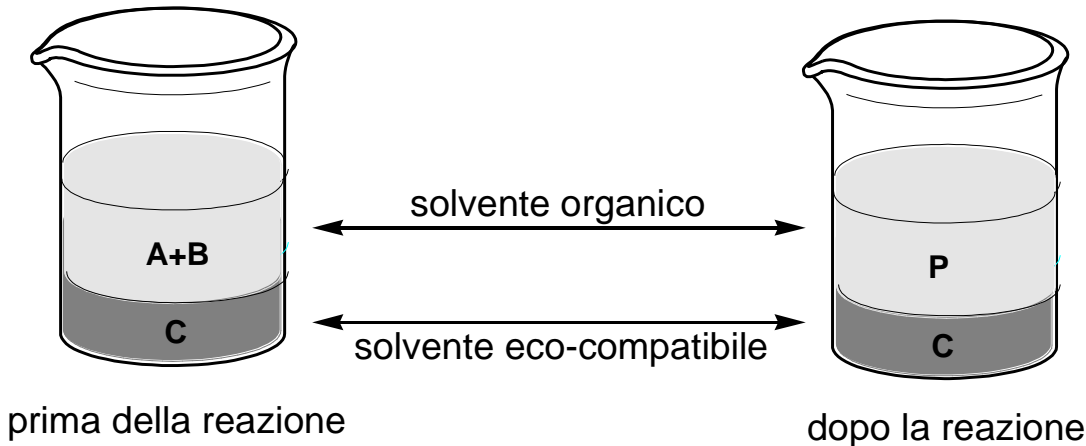
Problemi:

- ❑ 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.