

Catalizzatori nanostrutturati da vapori di metalli

di Giovanni Vitulli, Paolo Pertici, Sergio Bertozzi, Anna Maria Caporusso, Emanuela Pitzalis, Claudio Evangelisti, Laura Aronica e Piero Salvadori

Atomi metallici solvatati ottenuti per reazione di vapori di metalli con vapori di leganti organici debolmente stabilizzanti rappresentano validi precursori per la preparazione di catalizzatori omogenei ed eterogenei, omo- ed eterometallici, nanostrutturati.

La vaporizzazione dei metalli fornisce un metodo molto valido per la preparazione di catalizzatori omo- ed eterometallici nanostrutturati [1].

La deposizione contemporanea a bassa temperatura di vapori di metalli e di vapori di leganti organici debolmente stabilizzanti (pentano, THF, toluene...) porta alla formazione di prodotti di reazione solubili nell'eccesso di legante e stabili a bassa temperatura (Solvated Metal Atoms). Questi solvatati contengono microcluster stabilizzati dal solvente in cui l'interazione del metallo con il legante organico è così debole da poterli considerare come cluster "ligand free".

I solvatati possono essere impiegati direttamente come validi precursori in una vasta gamma di reazioni catalitiche in fase omogenea. Il riscaldamento dalla temperatura di isolamento a temperatura ambiente determina processi di aggregazione che portano alla formazione di nanoparticelle metalliche che possono essere isolate come polveri ultrafini o, in presenza di supporti, sotto forma di nanoparticelle metalliche supportate (Schema 1).

I sistemi catalitici così ottenuti sono costituiti da nanocluster metallici di dimensioni altamente omogenee e presentano attività catalitica e selettività in genere

superiori a quelle dei catalizzatori disponibili in commercio.

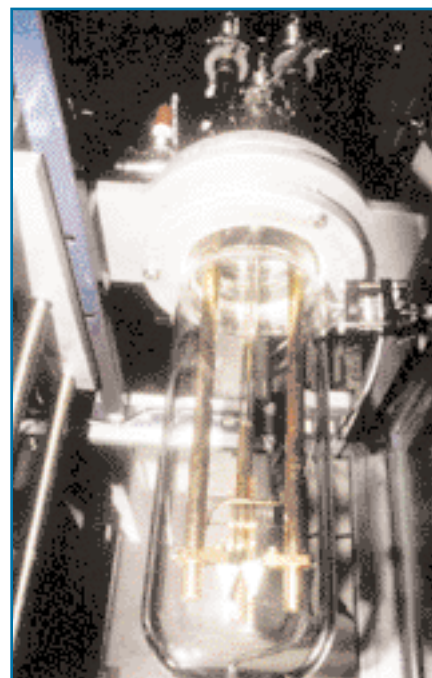
Le vaporizzazioni vengono generalmente effettuate in reattori a riscaldamento elettrico per prove su scala di laboratorio (0,5-1 g/ora di metallo vaporizzato) o in reattori a fasci di elettroni per la vaporizzazione di elevate quantità di metallo (10-20 g/ora). La foto a fianco riprodotta mostra la camera di reazione di un reattore del primo tipo munito di tre elettrodi per la preparazione di catalizzatori bimetallici.

La vaporizzazione contemporanea di più metalli o l'interazione di solvatati di metalli diversi permette inoltre di preparare facilmente anche sistemi catalitici eterometallici.

Atomi metallici solvatati come precursori catalitici omogenei

Atomi di metalli solvatati possono essere impiegati come efficienti precursori catalitici in una vasta gamma di reazioni quali l'idrogenazione di composti olefinici ed aromatici, l'idrosililazione di acetileni [2], l'oligomerizzazione e la polimerizzazione di dieni coniugati [3], la ciclizzazione di α,ω -diini e nitrili [4], l'idroformilazione di dieni coniugati ad aldeidi β,γ -insature [5]. Recentemente i solvatati Rh/toluene e Rh/mesitilene si sono mostrati validi precursori catalitici per la sililformilazione selettiva in fase omogenea di 1-alchini ai corrispondenti β -sililfenali (Tabella 1) [6].

Infatti, 1-alchini, **1** caratterizzati da differenti requisiti sterici ed elettronici, per reazione con Me_2PhSiH in presenza di

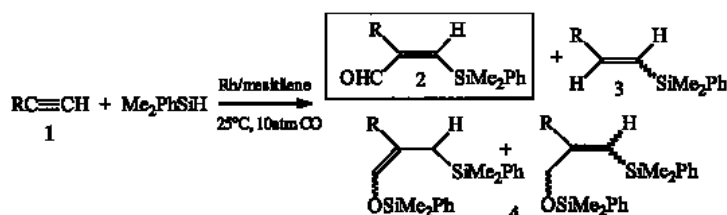


Camera di reazione di un reattore a riscaldamento elettrico munito di tre elettrodi per la preparazione di catalizzatori bimetallici

solvatati Rh/mesitilene forniscono le aldeidi **2** con elevata regio e stereoselettività. I solvatati Rh/mesitilene sono considerevolmente più attivi di catalizzatori di Rh tradizionali quale ad esempio $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$. I dati ottenuti nella reazione

Lavoro presentato al workshop, organizzato da Federchimica e Cnr, "Le nanotecnologie nella catalisi eterogenea: prospettive di sviluppo per processi puliti e ad alta selettività". Milano, 10 luglio 2001.

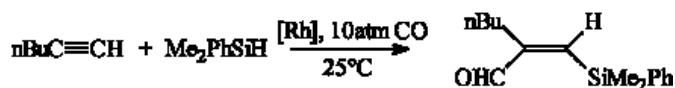
G. Vitulli, P. Pertici, S. Bertozzi, A.M. Caporusso, E. Pitzalis, C. Evangelisti, L. Aronica e P. Salvadori, Centro di Studio del CNR per le Macromolecole Stereordinate ed Otticamente Attive - Dipartimento di Chimica e Chimica industriale - Via Risorgimento, 35 - 56126 Pisa. pervit@DCCI.Unipi.it

Tabella 1 - Sililformilazione di 1-alchini, 1, catalizzata da Rh/mesitilene^a

Prova	1	R	Conv ^b %	2	3	4
1	a	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	100	97	2	1
2	b	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	94	98	1	1
3	c	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ -	90	72	2	26
4	d	CH ₃ CH ₂ -	78	75	-	25
5	e	CH ₃ CH ₂ CH- CH ₃	51	84	4	12
6 ^c	f		84	82	-	18

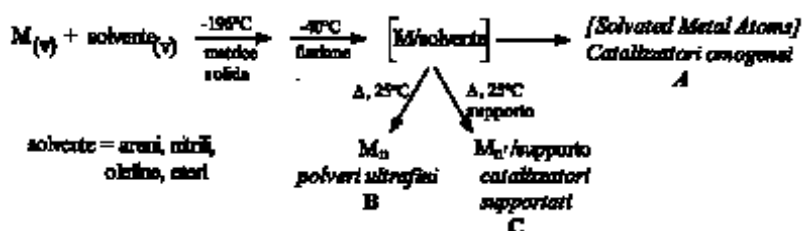
^a Le reazioni sono state condotte impiegando 3 mmol di alchino, 3 mmol di Me₂PhSiH e 3×10⁻³ mmol (0,1%) di catalizzatore a 25 °C, per 24 h sotto 10 atm CO, in autoclave di acciaio da 25 ml;

^b valutata mediante analisi gas-cromatografica; ^c reazione condotta sotto 50 atm di CO

Tabella 2 - Sililformilazione dell'1-esino, 1a^a

Prova ^a	[Rh]	T (h)	Conv. ^b %	Attività specifica ^c
1	Rh ₄ (CO) ₁₂	1	25	250
2	Rh/mesitilene	1	77	770

^a Le reazioni sono state condotte con 2 mmol di Me₂PhSiH, 2 mmol di 1-esino in 2ml di toluene e 2×10⁻³ mgatom Rh, a 25 °C; ^b valutata mediante analisi gas-cromatografica; ^c calcolata come [mmol silano reagito/mmoli Rh × ora]



Schema 1

di sililformilazione dell'1-esino impiegando il solvato Rh/mesitilene e Rh₄(CO)₁₂ sono riportati a confronto in Tabella 2.

Atomi metallici solvatati come precursori di polveri ultrafini

Polveri ultrafini di Pt e di Rh possono essere facilmente preparati dai corrispondenti solvatati Pt/mesitilene e Rh/mesitilene per semplice riscaldamento delle soluzioni dalla temperatura di isolamento (-40/-50 °C) a temperatura ambiente.

I processi di aggregazione dovuti all'innalzamento della temperatura portano alla formazione di particelle di dimensioni di circa 2-3 nm, insolubili nel mezzo di reazione. Queste particelle mostrano una peculiare attività catalitica nella reazione di idrogenazione e di idrosililazione di substrati insaturi (olefine, acetilene, nitrili) [7].

Tra le possibili combinazioni metallo-solvente, l'acetone si è dimostrato un valido legante organico per la stabilizzazione di atomi di Cu, Au, Ag. Da questi solvatati, per allontanamento del solvente organico sotto vuoto, si ottengono nanopolveri costituite da particelle di dimensioni di pochi nm (Schema 2).

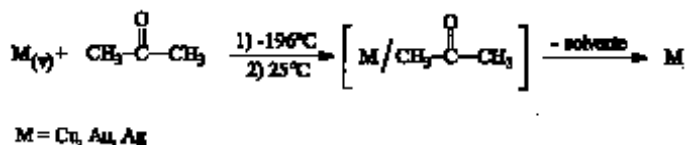
Le nanopolveri di Cu così generate sono validi precursori catalitici per l'ossidazione di una vasta gamma di substrati organici con ossigeno molecolare in condizioni insolitamente blande [8].

Atomi metallici solvatati nella preparazione di catalizzatori supportati

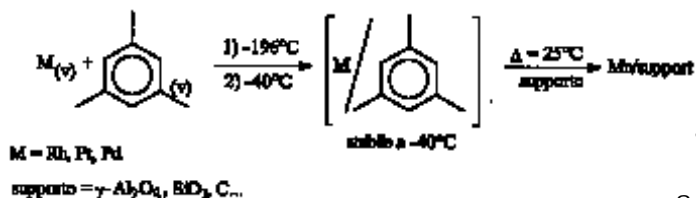
L'interazione di solvatati metallici con supporti diversi (membrane organiche ed inorganiche, polimeri, ossidi solidi, C...) porta alla formazione di sistemi catalitici altamente attivi e selettivi. Sistemi di Rh, Pd e Pt possono essere opportunamente preparati dai corrispondenti solvatati M/mesitilene, facendo reagire a temperatura ambiente queste soluzioni con sospensioni del supporto in mesitilene (Schema 3) [9].

I catalizzatori così preparati presentano una distribuzione delle particelle metalliche altamente omogenea con valori del diametro medio delle stesse compreso fra 2 e 3 nm; le particelle sono in forma già ridotta e non sono necessari ulteriori processi di attivazione.

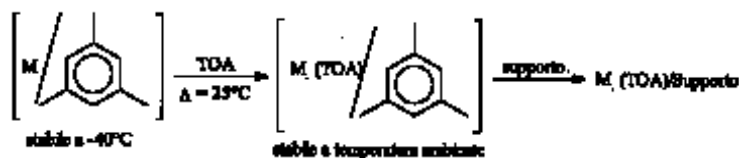
Risultati di particolare rilievo in questo settore sono stati recentemente ottenuti



Schema 2



Schema 3



Schema 4

stabilizzando i solvatati con emulsionanti quali ammine a lunga catena alifatica come la triottilammina (TOA) e la esadecilammina (EDA). Gli stabilizzanti controllano il processo di aggregazione degli atomi durante la fase di deposizione sul supporto e permettono la deposizione di particelle metalliche di dimensioni inferiori a quelle ottenibili in loro assenza (Schema 4).

Alcuni dati preliminari indicano che in particolari reazioni, quali l'idrogenazione selettiva di substrati polifunzionali o la siliilformilazione di composti acetilenici, questi sistemi hanno attività e selettività di gran lunga più elevate sia di quelle di analoghi sistemi commerciali sia rispetto a quelle di sistemi preparati in assenza di stabilizzante.

Riferimenti

- [1] K.J. Klabunde, *Free Atoms, Clusters and Nanoscale Particles*, Academic Press, San Diego, 1994; G. Vitulli, A. Verrazzani *et al.*, *Advances in the Preparation of Homogeneous and Heterogeneous Homo and Heterometallic Catalysts Using Metal Vapour as Reagents*, in *Syntheses and Methodologies in Inorganic Chemistry, New Compounds and Materials*, S. Daolio, E. Tondello, P.F. Viegato (Eds.), 1997, **7**, 52.
- [2] G. Vitulli, M. Giampieri, P. Salvadori, *J. Mol. Cat.*, 1991, **65**, L21; S. Bertozzi, C. Iannello *et al.*, *J. Mol. Cat.*, 1992, **77**, 1.
- [3] C. Polizzi, A.M. Caporusso *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **451**, C4.
- [4] A. Colligiani, G. Vitulli *et al.*, *J. Mol. Cat.*, 1989, **53**, 133.
- [5] S. Bertozzi, N. Campigli *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **487**, 41.
- [6] L. Aronica, A.M. Caporusso *et al.*, XIII Congresso Nazionale della Divisione di Chimica Industriale, Napoli, 20-23 giugno 1999, Atti, p. 59.
- [7] a) G. Vitulli, E. Pitzalis *et al.*, *Material Science Forum*, 1995, **195**, 93; b) G. Vitulli, E. Pitzalis *et al.*, *Mater. Sci. Forum*, 1997, **235-238**, 929; c) A.M. Caporusso, N. Panziera *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1999, **150**, 275.
- [8] S. Bertozzi, M. Bernini *et al.*, 12° Congresso Nazionale di Catalisi, 1-5 ottobre 2000, Ravello (SA), Atti p. 109.
- [9] a) G. Vitulli, R. Falorni *et al.*, *Catal. Letters*, 1993, **17**, 151; b) G. Capanelli, A. Bottino *et al.*, *Catal. Lett.*, 1993, **20**, 287; c) G. Vitulli, E. Pitzalis *et al.*, *Catal. Today*, 1995, **25**, 249; d) A. Basile, E. Drioli *et al.*, *Gas. Sep. Purif.*, 1996, **10**, 53; e) G. D'Agostino, A. Filippini, *et al.*, *Proc. Mat. Res. Soc., Symp. Z* 1998, 156; f) A. Balerna *et al.*, *Eur. Phys. J.*, 1999, **D7**, 577; g) G. Vitulli, E. Pitzalis *et al.*, *Mat. Sci. Eng. C.*, in corso di stampa.