

*Giovanni Vitulli, Paolo Pertici,  
Sergio Bertozzi  
Istituto di Chimica dei Composti  
Organometallici  
ICCOM-CNR  
Sezione di Pisa  
Claudio Evangelisti, Maria Vitulli,  
Anna Maria Caporusso, Piero Salvadori  
Dipartimento di Chimica  
e Chimica Industriale  
Università di Pisa  
giovit@dcci.unipi.it*

## SISTEMI METALLICI NANOSTRUTTURATI

### Nuovi catalizzatori in chimica fine

Vengono riportati numerosi esempi sul ruolo delle dimensioni delle particelle metalliche in sistemi catalitici nanostrutturati. Vengono anche descritti e confrontati alcuni dei più importanti metodi di preparazione di sistemi metallici nanostrutturati.

Il comportamento di un sistema metallico è strettamente correlato alle dimensioni delle singole particelle: sistemi nanostrutturati (diametro medio delle particelle  $\leq 100 \text{ nm}$ ) possono presentare insolite proprietà elettroniche, ottiche, magnetiche e catalitiche diverse da quelle del metallo allo stato atomico o molecolare e da quelle del metallo allo stato massivo [1]. Alcuni interessanti esempi sull'influenza delle dimensioni delle particelle metalliche sulle loro proprietà catalitiche [2] (Figura 1), hanno portato ad un sensibile aumento degli studi sulla preparazione e proprietà di sistemi metallici nanostrutturati [3].

#### Preparazione di sistemi metallici nanostrutturati

Fra i principali metodi di preparazione di particelle metalliche nanostrutturate vanno annoverate: la riduzione chimica di sali di metalli di transizione, la vaporizzazione di metalli sotto vuoto, la decomposizione controllata di complessi organometallici, l'impiego di ultrasuoni, la riduzione elettrochimica di sali di metalli. I primi due metodi sono fra i più utilizzati e di maggiore interesse.

#### Riduzione chimica di sali di metalli di transizione

La riduzione di sali di metalli di transizione in presenza di stabilizzanti, quali sali di ammonio, tioli, polimeri funzionalizzati, in grado di evitare l'aggregazione del metallo

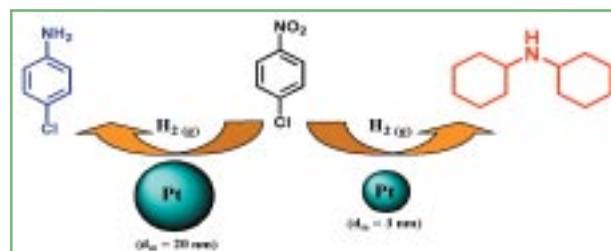
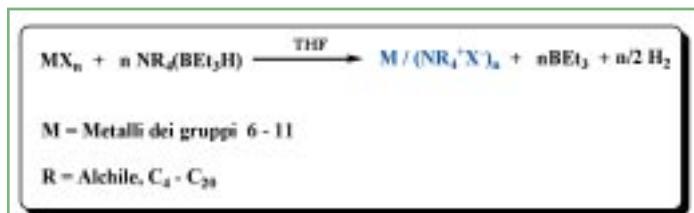


Fig. 1 - Influenza delle dimensioni di particelle di platino nella reazione di idrogenazione del p-cloronitrobenzene



Schema 1

a “bulk metal”, è un metodo particolarmente versatile per la preparazione di sospensioni colloidali di metalli di transizione. Gli agenti riducenti più comunemente impiegati sono: alcoli [4], idrogeno [5] e idruri, quali sodioboroidruo e triorganoboro idruo di tetralchilammonio [NR<sub>4</sub>(BE<sub>3</sub>H)] [6]. In quest’ultimo caso, impiegato per la prima volta da Bönemann e collaboratori, l’agente stabilizzante (NR<sub>4</sub><sup>+</sup>) e quello riducente sono presenti sulla medesima specie chimica (Schema 1).

Questi sistemi contengono particelle metalliche di dimensioni molto piccole (3 ≤ d<sub>m</sub> ≤ 10 nm) e possono essere utilizzati in catalisi, sia direttamente, sotto forma di sospensioni colloidali, sia depositati su matrici solide. La loro attività catalitica è in genere fortemente condizionata dal tipo di stabilizzante utilizzato [7].

### Vaporizzazione di metalli sotto vuoto

La vaporizzazione dei metalli sotto vuoto in presenza di leganti organici debolmente stabilizzanti, nota come Metal Vapour Synthesis (MVS), consente la preparazione di particelle metalliche “ligand free” [8]. Il metodo consiste nella co-condensazione dei vapori di un metallo (generati per riscaldamento mediante effetto joule o per impatto elettronico) e di uno o più solventi organici debolmente coordinanti (toluene, tetraidrofurano, *n*-pentano ecc.) sulle pareti fredde (-196 °C) di reattori commerciali posti sotto alto vuoto (10<sup>-4</sup>-10<sup>-6</sup> mbar). Per fusione della matrice solida forma-

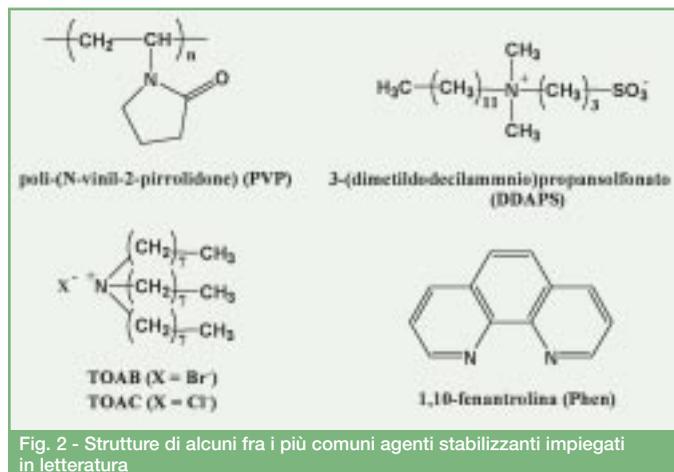
tasi sulle pareti si ottiene una soluzione contenente nanoparticelle metalliche (*solvato metallico*) solubili

nell’eccesso di legante organico; tale soluzione è stabile a bassa temperatura. In genere questi solvatati sono costituiti da cluster contenenti non più di dieci atomi di metallo. Le interazioni tra il solvente organico e il cluster metallico sono talmente deboli che quest’ultimo può essere considerato “ligand free” [9]. I solvatati metallici possono essere utilizzati come precursori catalitici in fase omogenea [A] o come prodotti di partenza per la preparazione di catalizzatori eterogenei sia sotto forma di polveri ultrafini che di materiali supportati [B] (Schema 2). Il metodo permette la preparazione di nanoparticelle metalliche che non richiedono ulteriori processi di attivazione prima dell’impiego.

### Attività catalitica di particelle metalliche nanostrutturate

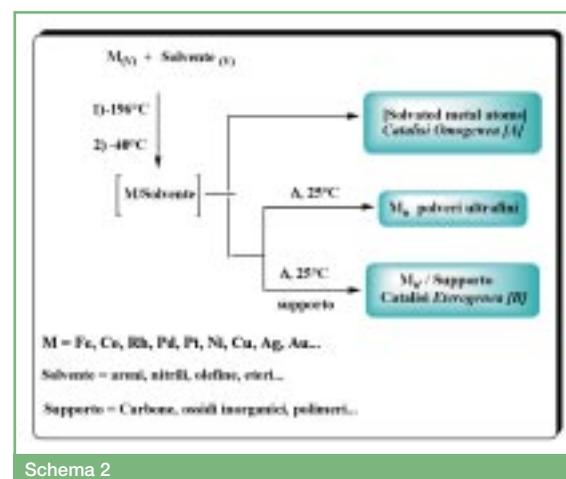
#### Sistemi colloidali stabilizzati in sospensione o supportati

Sistemi colloidali stabilizzati da leganti diversi, quali poli-(N-vinil-2-pirrolidone) (PVP), 3-(dimetildodecilammonio)propansolfonato (DDAPS), tetraottilammoniocloruro (TOAC), tetraottilammoniobromuro (TOAB), 1,10-fenantrolina (PHEN), triottilamina (TOA), ecc. (Figura 2), sono stati essenzialmente studiati in reazioni di idrogenazione, impie-



gando una vasta gamma di substrati quali 1,3-cicloottadiene, acido crotonico, butirronitrile, metil acrilato, etil piruvato ecc., sia in sospensione, sia come sistemi supportati su carbone od ossidi solidi.

La caratteristica fondamentale di questi sistemi catalitici contenenti particelle metalliche di piccole dimensioni (d<sub>m</sub>=3-5 nm) è che la loro attività è strettamente collegata non solo alle dimensioni delle particelle ma anche alla natura dello stabilizzante. Leganti forti, quali alogenuri di tetraottilammonio o 1,10-fenantrolina, possono abbattere l’attività catalitica di questi sistemi, come ad esempio nella idrogenazione del 1,3-cicloottadiene e del metilacrilato [7].



**Tab.1 - Reazioni catalitiche promosse da solvati di metalli di transizione**

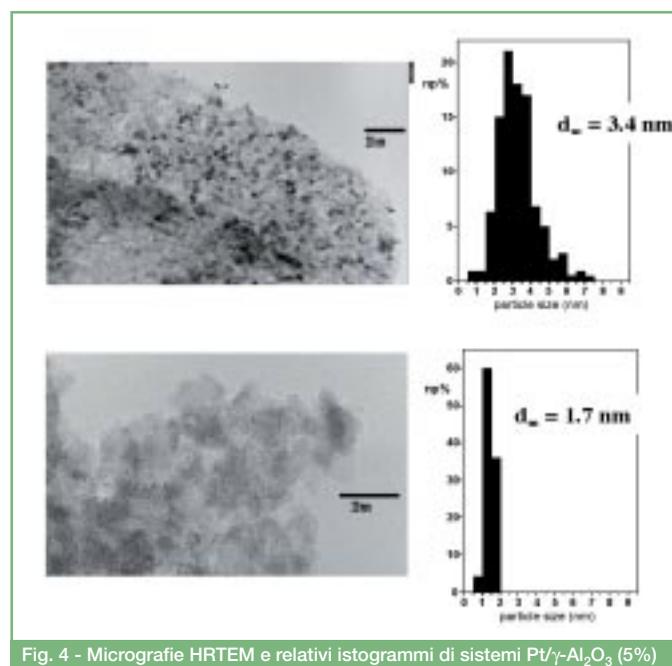
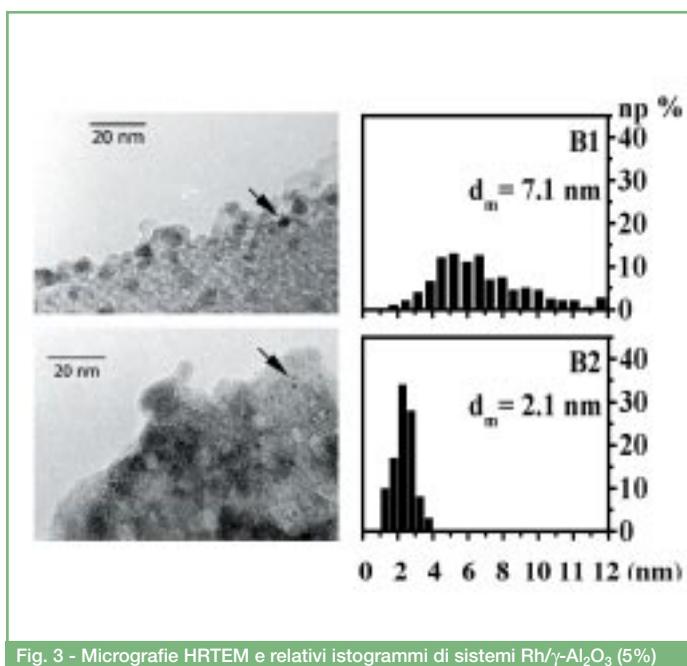
Reagenti	Catalizzatore	Prodotto principale	Rif.
			[10 a, b]
$R-C(=O)H + CO + H_2$		$R-CHO$	[10 c]
$R-C(=O)H + Me_3PhSiH \rightarrow CO$			[10 d]
			[10 e]
			[10 f]
$R-C(=O)H + Me_3QEt_2SiH$			[10 g]

### Sistemi debolmente stabilizzati e "ligand free" come catalizzatori omogenei ed eterogenei

La vaporizzazione dei metalli sotto vuoto e la successiva condensazione dei loro vapori, a bassa temperatura, con vapori di composti organici (vedi sopra) consente, contrariamente alla riduzione chimica di sali di metalli, di utilizzare leganti particolarmente deboli quali THF,  $CH_3CN$ , toluene ecc. In questo modo si ottengono solvati costituiti da aggregati di alcuni atomi, che possono essere utilizzati sia direttamente come catalizzatori omogenei sia per la preparazione di catalizzatori eterogenei "ligand free" altamente attivi e selettivi (vedi Schema 2).

### [A] Catalisi omogenea

Nella Tabella a lato sono riportate alcune delle più interessanti reazioni promosse, in fase omogenea, da solvati di metalli di transizione [10]. Questi sistemi catalitici costituiti da nanoaggregati di metalli di



transizione, debolmente stabilizzati dal solvente utilizzato nella preparazione, sono attivi anche in presenza di leganti addizionali, quali ad esempio fosfine otticamente attive, fornendo quindi la possibilità di ottenere nuovi catalizzatori anche per catalisi asimmetrica.

### [B] Catalizzatori eterogenei

L'impiego di solvatati metallici nella deposizione di particelle di metalli di transizione su supporti organici ed inorganici (vedi Schema 2) consente di ottenere sistemi supportati contenenti particelle metalliche di dimensioni particolarmente piccole (1-3 nm), omogeneamente distribuite ed in forma già attivata [8a]. Nelle Figure 3 e 4 vengono riportati, per confronto, le micrografie HRTEM ed i relativi istogrammi di sistemi Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, commerciali o preparati da solvatati MVS. Questa differenza nelle dimensioni e nella distribuzione delle particelle si traduce in un diverso comportamento catalitico come si può osservare dagli esempi riportati nelle Figure 5-7. Catalizzatori contenenti particelle di piccole dimensioni, omogeneamente distribuite, quali quelle ottenute da queste soluzioni, risultano considerevolmente più attivi e selettivi sia di sistemi commerciali sia di catalizzatori preparati per via tradizionale. Sistemi di rodio depositato su  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ottenuti via MVS a partire dal solvato Rh/mesitilene sono considerevolmente più attivi degli analoghi sistemi commerciali nell'idrogenazione di sistemi arenici ai corrispondenti sistemi cicloesani in condizioni

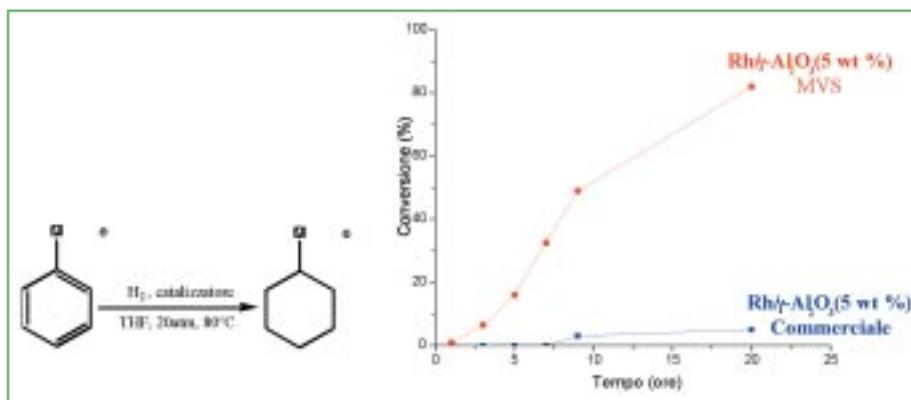


Fig. 5 - Reazione di idrogenazione del benzoato di metile a cicloesancarbossilato di metile catalizzata da sistemi di rodio depositato su  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

di reazione relativamente blande (Fig. 5). Sistemi di platino depositati su matrici polimeriche reticolate preparati a partire da solvatati Pt/mesitilene aventi particelle sferiche di dimensioni di 2-3 nm sono altamente efficienti nell'idrogenazione selettiva di composti carbonilici  $\alpha,\beta$ -insaturi rispetto ai sistemi commerciali o ottenuti per ridu-

zione di sali di platino [11]. L'alta selettività (>90%) è stata attribuita alla forte interazione delle particelle metalliche con i gruppi funzionali basici del supporto grazie alle piccole dimensioni delle stesse, favorendo in tal modo la riduzione del gruppo carbonilico polare (Fig. 6).

Sistemi di palladio supportato su polimeri

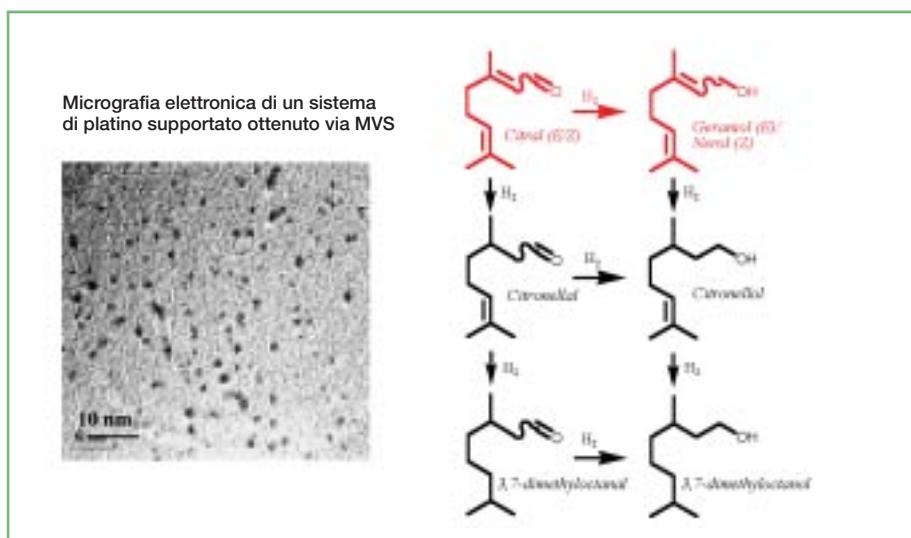
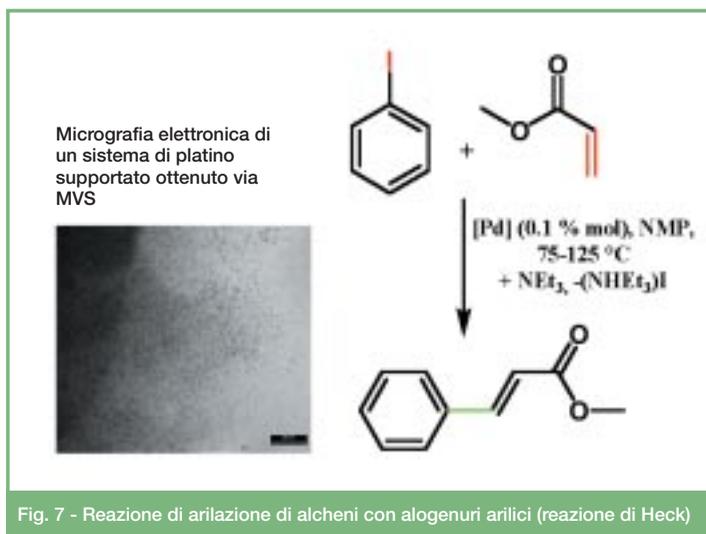


Fig. 6 - Reazione di idrogenazione selettiva del trans-3,7-dimetil-2,6-ottadienolo (citrale) a cis-3,7-dimetil-2,6-ottadienolo (nerolo)

## Nanostructured Metal Systems. New Catalysts in Fine Chemistry

ABSTRACT

Several examples are reported of the relevant role of particle size on catalytic activity of the nanostructured metal catalysts. Preparative routes to these systems are described and their catalytic activity as well as structural features are also compared.



quali polivinilpiridina [12] o polidimetilfosfazene [13], contenenti particelle aventi diametro medio di circa 2,0 nm, hanno mostrato un'elevata attività catalitica, rispetto ai sistemi catalitici omogenei ed eterogenei disponibili in commercio, nella reazione fra iodobenzene e metil acrilato per dare metilcinnammato (reazione di Heck) (Fig. 7). In particolare, entrambi i sistemi catalitici permettono il totale recupero del catalizzatore

non mostrando fenomeni di lisciviazione del palladio in soluzione.

## Conclusioni

Il controllo delle dimensioni e dell'omogeneità della distribuzione delle singole particelle in sistemi catalitici contenenti metalli, in particolare per quelli con  $d_m \leq 10$  nm, è di particolare importanza in catalisi. Le ricerche in questo campo sono orientate verso lo studio dei fattori che regolano i fenomeni di aggregazione: la possibilità di utilizzare catalizzatori metallici di dimensioni programmate è di sicuro impatto sia economico che ambientale in un processo industriale di chimica fine.

## Bibliografia

- [1] a) W.A. de Heer, *Review of Modern Physics*, 1993, **65**, 611; b) C.N.R. Rao *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, **29**, 27.
- [2] a) G. Vitulli *et al.*, *Mater. Sci. Forum*, 1997, **235-238**, 92; b) C.N.R. Rao *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 29.
- [3] a) Cluster and Colloids: From Theory to Applications, Schmid (Ed.), VCH, Weinheim, 1994; b) A. Roucoux *et al.*, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3757; c) J.D. Aiken III, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **145**, 1; d) G. Schmid, L.F. Chi, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 515; e) L.N. Lewis, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 2693; f) G. Schmid, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1709.
- [4] a) H. Hirai *et al.*, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1979, **A13**, 727; b) H. Hirai *et al.*, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1978, **A12**, 1117; c) H. Hirai, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1979, **A13**, 633.
- [5] a) W. Yu, H. Liu, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 1205; b) Y. Wang *et al.*, *Polym. Adv. Technol.*, 1996, **7**, 634; c) Q. Wang *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **190**, 380.
- [6] a) H. Bönemann *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **520**, 143; b) J. Franke *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 12090; c) H. Bonnemann, W. Brijoux, in *Active Metals: Preparation, Characterization, Applications*, A. Furstner (Ed.), VCH, New York, 1996, 339.
- [7] N. Toshima *et al.*, *Appl. Organomet. Chem.*, 2001, **15**, 178.
- [8] a) K.J. Klabunde, *Free Atoms, Clusters and Nanoscale Particles*, Academic Press, San Diego, 1994; b) G. Vitulli *et al.*, *Chimica e Industria*, 2001, **83**(9), 60; c) G. Vitulli *et al.*, in *Synthetic Methods of Organometallics and Inorganic Chemistry: Catalysis*, W.A. Herrmann (Ed.), Brauer/Herrmann, Munich, 2002, 10; d) G. Vitulli, W.A. Herrmann (Ed.), in *Syntheses and Methodologies in Inorganic Chemistry, New Compounds and Materials*, S. Daolio, E. Tondello, P.F. Vigato (Eds.) 1997, **7**, 52.
- [9] G.A. Ozin, S.A. Mitchell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1983, **22**, 674.
- [10] a) A. Colligiani *et al.*, *J. Mol. Catal.*, 1989, **53**, 133; b) G. Vitulli *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **326**, C33; c) S. Bertozzi *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **487**, 41; d) L.A. Aronica *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, 4321; e) C. Polizzi *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **451**, C4; f) A.M. Caporusso *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **564**, 57; g) A.M. Caporusso *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1999, **150**, 275; h) G. Vitulli *et al.*, SAMIC 2004, Trends in Nanoscience, Bressanone (BZ) 5-7 dicembre 2004, Atti del Convegno L6.
- [11] P. Centomo *et al.*, *J. Catal.*, 2005, **229**, 283.
- [12] A.M. Caporusso *et al.*, *J. Catal.*, 2005, **234**, 1.
- [13] P. Pertici *et al.*, in *Applicative Aspects of Polyorganophosphazenes*, M. Gloria, R. De Jaeger, Nova (Ed.), New York, 2004.