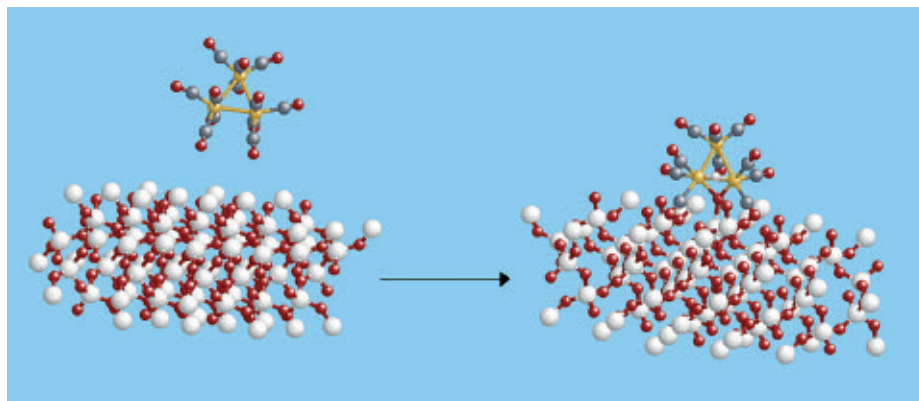


Renato Ugo  
Dipartimento di Chimica Inorganica,  
Metallorganica e Analitica  
Università di Milano  
renato.ugo@unimi.it



# CHIMICA ORGANOMETALLICA DI SUPERFICIE

## Dall'approccio molecolare alla catalisi alle sintesi organometalliche mediate dalla superficie di ossidi inorganici

L'interpretazione dell'adsorbimento sui siti catalitici della superficie è passata da quella cooperativa della fisica dei solidi alla coordinazione su uno o più centri metallici. Questo nuovo approccio e le analogie tra cluster metallici molecolari e nanoparticelle metalliche e lo studio della loro interazione con ossidi metallici hanno delineato la chimica organometallica di superficie con i siti superficiali agenti da leganti, chimica sviluppata nella catalisi eterogenea in particolare su un singolo centro metallico, nella modellistica molecolare per interpretare struttura e reattività di specie organometalliche di superficie e nella sintesi di composti carbonilici mediate dalla superficie di ossidi metallici.

**È** verso la fine degli anni Sessanta che l'interpretazione dei meccanismi di adsorbimento sulle superfici e della natura dei siti superficiali cataliticamente attivi è passata

dall'approccio cooperativo della fisica dei solidi [1] a quello molecolare in termini di coordinazione su uno o più centri metallici della superficie [2]. Interpretazione sostenuta dalla crescente conoscenza del ruolo di

un singolo centro metallico sulla reattività di una molecola coordinata o adsorbita [3] e dall'evidenza che nella catalisi omogenea un singolo centro metallico è sufficiente per attivare molecole come idrogeno, ossido di carbonio, acetilene, etilene, etc. [4]. Reazioni catalitiche come l'idrogenazione di olefine e di acetileni o l'isomerizzazione di

Al prof. Renato Ugo è stata conferita la medaglia "Piero Pino" 2006 congiuntamente dalle Divisioni di Chimica inorganica e Chimica industriale della SCI.

olefine su superfici di metalli di transizione o la reazione di water-shift dell'ossido di carbonio con catalizzatori a base di rame sono interpretate così con processi molecolari di perturbazione come la somma ossidativa di idrogeno a complessi dei metalli di transizione a dare in maniera reversibile idruri metallici o il facile attacco di nucleofili su idrocarburi acetilenici, etilenici o sull'ossido di carbonio coordinati ad un centro metallico.

In questo approccio si sviluppava una visione molecolare unitaria che copriva catalisi eterogenea, catalisi omogenea ed anche la catalisi enzimatica [5]. Ma questo approccio peccava di troppa semplificazione. La complessità della topologia di una superficie e perciò la varietà delle proprietà topologiche e quindi elettroniche dei vari siti della superficie stessa introduceva variabili, anche in termini di reattività e mobilità delle molecole adsorbite, che si sommarono al semplice processo di attivazione per coordinazione ad un centro metallico. Da semplici analogie basate sull'incremento di reattività si doveva passare ad analogie di carattere topologico/strutturale e di mobilità tra specie coordinate e specie adsorbite su sistemi metallici polinucleari.

Alla fine degli anni Settanta, la conoscenza dei metalli ultradispersi si è sviluppata con:

- a) l'avvento di tecniche spettroscopiche e microscopiche in grado di identificare grandezza media e geometria delle particelle metalliche (arrivando fino ad 1 nm) [6];
- b) l'evidenza che le particelle metalliche di dimensioni inferiori ad 1 nm non solo hanno un'attività catalitica e una selettività più elevata [7], ma possono interagire chimicamente con il supporto che non può essere considerato "inerte";
- c) la possibilità di caratterizzare spettroscopicamente la natura delle specie organometalliche nei siti superficiali dei metalli [8].

Nello stesso tempo si è sviluppata la chimica dei cluster metallici molecolari con la caratterizzazione strutturale di aggregati molecolari metallici di notevoli dimensioni. Infatti la dimensione media di alcuni cluster molecolari è dell'ordine di quella dei catalizzatori ultradispersi (0,5-1 nm), costituendo nanoaggregati metallici con la superficie coperta da molecole che stabilizzano l'aggregato stesso. I gruppi di ricerca guidati da Chini [9] e da Muttieties [10] oltre che quello nato da una collaborazione tra Basset a Villeurbanne e Ugo a Milano [11] verso la metà degli anni Settanta hanno quindi cercato di rispondere a questo que-

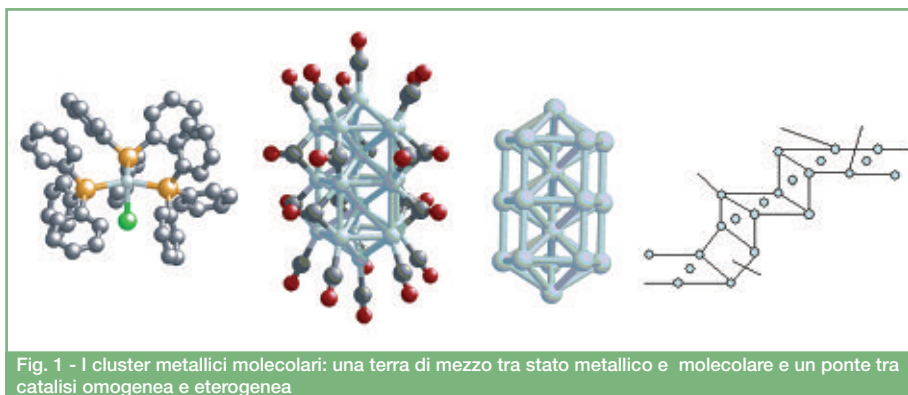


Fig. 1 - I cluster metallici molecolari: una terra di mezzo tra stato metallico e molecolare e un ponte tra catalisi omogenea e eterogenea

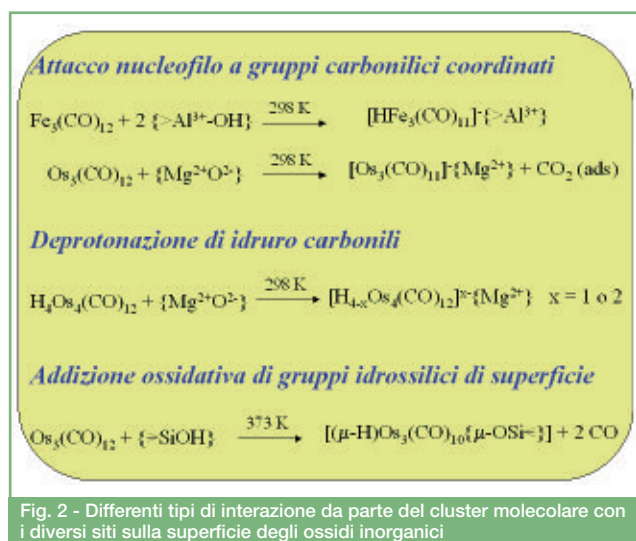
sito: i cluster molecolari possono essere considerati modelli delle nanoparticelle metalliche? La risposta è stata abbastanza positiva poiché il parallelismo tra piccole particelle metalliche e cluster molecolari (caratteristiche strutturali, proprietà elettroniche, reattività e mobilità delle molecole adsorbite e di quelle coordinate etc.) ha permesso di evidenziare interessanti analogie (Fig. 1). Il passo successivo fu quello di studiare se era possibile generare nanoparticelle metalliche (NPM) da cluster molecolari (CM) e viceversa mantenendo integra la nuclearità del sistema metallico, attraverso il seguente equilibrio:



## La chimica organometallica di superficie

Nel periodo 1979-1980 lo studio pionieristico di Basset e Ugo dell'interazione di cluster molecolari come  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  [12] e  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$  [13] con le superfici di silice o allumina, mise in evidenza che tale equilibrio poteva talvolta aver luogo, ma con un meccanismo molto più complesso. Infatti il cluster carbonilico interagisce inizialmente con un sito attivo della superficie dell'ossido metallico generando specie molecolari superficiali che possono anche preservare l'originale nuclearità del cluster molecolare, come nel caso di  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  a dare

$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OSi}\equiv)]$ , dove  $-\text{OSi}\equiv$  rappresenta un sito della superficie della silice, ma portano poi alla formazione di specie organometalliche superficiali ossidate di minore nuclearità, come  $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{OSi}\equiv)_2]_n$  [12]. Queste specie possono rigenerare per carbonilazione riduttiva i cluster originali, ma se si formano particelle metalliche il processo reversibile non ha più luogo. Le particelle sono di nuclearità diversa e quasi sempre superiore a quella del cluster molecolare originario [14]. L'evidenza della formazione iniziale di specie organometalliche sulla superficie è stata oggetto di controversie [15], essendo la loro caratterizzazione basata solo su evidenze infrarosse e accurati bilanci di massa dei gas che si



evolvevano durante l'interazione [12, 13], solo in seguito grazie ad accurati studi spettroscopici e chimico-fisici, ed anche grazie alla modellistica molecolare, come si vedrà in seguito, la loro esistenza è stata confermata.

Da questi studi pionieristici è nata la chimica organometallica di superficie, dove la superficie dell'ossido agisce come un legante rigido, mono o multidentato. La chimica organometallica di superficie ha evidenziato differenti tipi di interazione da parte del cluster molecolare con i diversi siti sulla superficie degli ossidi inorganici (attacco nucleofilo dei siti al CO coordinato, deprotonazione di idruri, addizione ossidativa, etc.) (Fig. 2). Un grande numero di laboratori ha studiato quindi la chimica organometallica di specie carboniliche principalmente di Rh, Ir, Os, Ru, Re sulla superficie di silice, allumina e ossido di magnesio [15, 16]. Il problema principale è stato sempre la caratterizzazione a livello molecolare delle specie organometalliche di superficie in quanto non si potevano usare le tecniche tradizionali come la diffrazione dei raggi X su cristallo singolo, o la tecnica NMR in

soluzione, etc. L'uso integrato di tecniche spettroscopiche come IR [12, 13], NMR allo stato solido [17], EXAFS [18], ESR [19] e di tecniche termogravimetriche per ottenere precisi bilanci di massa dell'evoluzione di gas come ossido di carbonio o idrogeno [20] e processi estrattivi controllati [21] ed infine, come vedremo, l'uso intelligente di modelli molecolari delle

specie superficiali hanno permesso spesso di risolvere questo problema. La chimica organometallica di superficie si è estesa quindi all'interazione in particolare con la silice di composti organometallici come  $\sigma$ -alchili,  $3\eta$ -allili o  $5\eta$ -ciclopentadienili di uno svariato numero di metalli in particolare quelli non nobili [22-24]. Si sono studiate così moltissime specie organometalliche di superficie dove un singolo centro metallico, covalentemente ancorato alla superficie della silice, possiede una sfera di coordinazione libera, che permette l'interazione con idrogeno e vari idrocarburi saturi e insaturi, costituendo quindi sistemi catalitici a singolo centro metallico del tutto simili a quelli tipici della catalisi omogenea.

## I modelli molecolari delle specie organometalliche di superficie

La sintesi, la caratterizzazione strutturale e lo studio della reattività di complessi organometallici con leganti silanolici che imitano i gruppi silanolici della superficie della silice sono mezzi importanti per integrare lo studio spettroscopico e chimico-fisico delle

specie organometalliche di superficie. Per esempio il primo modello strutturalmente caratterizzato  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OSiPh}_3)_2]$  [25] (Fig. 3) ha confermato la natura molecolare delle specie ancorate alla superficie della silice prodotte per declusterizzazione ossidativa di  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$  [13]. Egualmente la caratterizzazione strutturale di  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OSiEt}_3)]$  [26] ha confermato la presenza di un idruro nella specie ancorata ottenuta come primo step dell'interazione di  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  con la superficie della silice [12]. Inoltre i modelli molecolari hanno anche confermato che l'ancoraggio covalente sulla superficie della silice di cluster o particelle metalliche può coinvolgere i gruppi metal-idrosso.

Per semplice riscaldamento del cluster  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})]$  con i silanoli  $\text{R}_2\text{R}'\text{SiOH}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$ ;  $\text{R}' = \text{Et}, \text{Ph}$ ,  $\text{OSiPh}_2\text{OH}$ ), che mimano silanoli isolati, geminali e vicinali della superficie, si ottengono infatti i modelli molecolari  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OSiR}_2\text{R}')]_2$ , confermando che la specie organometallica ancorata  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OSi}\equiv)]$  è ottenibile non solo per interazione di  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  ma anche di  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})]$  con i silanoli della superficie [27]. L'interazione del cluster  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  con la superficie della silice è stata uno dei sistemi più studiati, razionalizzata nei seguenti stadi elementari:

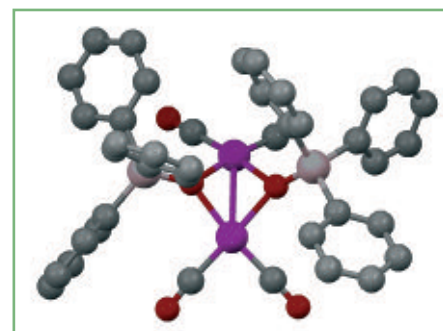


Fig. 3 - Struttura di  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OSiPh}_3)_2]$

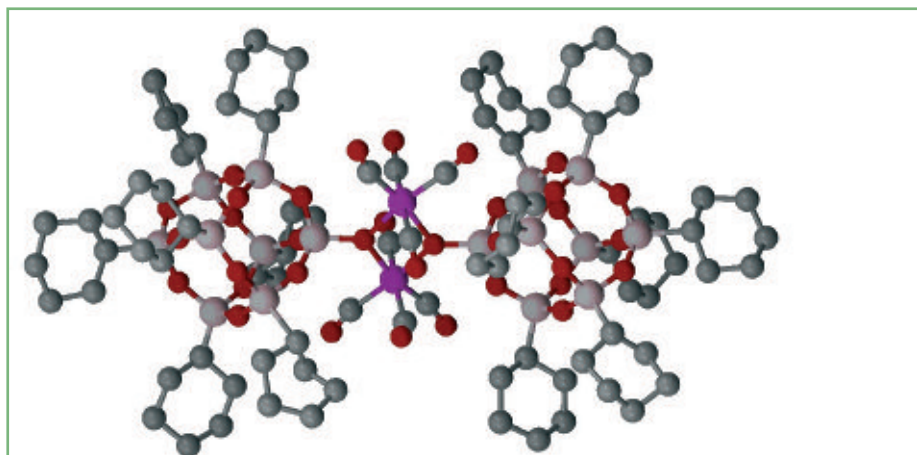


Fig. 4 - Struttura di  $\{\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}[\text{OO}_{12}\text{Si}_8(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_7]_2)\}$

a) ancoraggio mediante somma ossidativa di un gruppo silanolico a dare  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OSi}\equiv)]$ , stabile termicamente fino a 438 K;

b) processo redox per trattamenti in vuoto a 473 K con frammentazione del cluster ancorato a specie di Os(II) del tipo  $[\text{Os}(\text{CO})_x(\text{OSi}\equiv)]_n$  ( $n=2,3$ ) covalentemente inglobato nella silice. Queste specie sono stabili fino a 573 K, a temperature superiori si formano particelle metalliche.

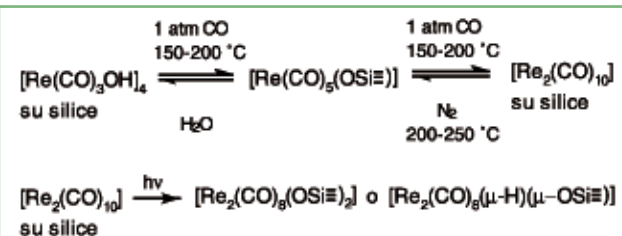
Questa interpretazione è nata dal lavoro pionieristico di Basset, Ugo *et al.* [12]. Autori inglesi hanno suggerito invece che le specie generate per trattamento termico sotto vuoto di  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OSi}\equiv)]$  sono in realtà cluster carbonilici di Os di più elevata nuclearità [28]. Fu subito messo in evidenza da Ugo [29] che le condizioni operative erano molto differenti: Basset e Ugo operavano con silice non particolarmente deidrossilata e con bassi tenori di loading di  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ , mentre il gruppo inglese con silice termicamente trattata e quindi con pochi gruppi silanolici sulla superficie e con un più elevato loading. Il trattamento a 150-200 °C di  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OSiEt}_3)]$  in soluzione di  $\text{Et}_3\text{SiOH}$ , che

mima una superficie della silice ricca di gruppi silanolici, produce la specie carbonilica a struttura pseudo-cubica di Os(II),  $[\text{Os}(\text{CO})_3(\mu\text{-OSiEt}_3)_2(\text{OSiEt}_3)(\text{H})\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ , confermando non solo la degradazione di  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OSi}\equiv)]$  a specie carboniliche di Os(II), ma anche l'esistenza in parallelo di specie idruriche di Os(II), già ipotizzate [12]. Operando il riscaldamento a 200 °C in un solvente totalmente non ossidato come la triglima, si ottiene invece il cluster di elevata nuclearità  $[\text{H}_5\text{Os}_{10}(\text{CO})_{24}]^-$  [30]. I diversi risultati ottenuti dai due gruppi di ricerca non erano quindi in contrasto, ma erano dovuti ad una molto diversa concentrazione dei gruppi silanolici sulla superficie della silice.

Ma i modelli molecolari sono stati utilizzati anche per chiarire la complessa chimica organometallica ipotizzata per specie carboniliche di renio sulla superficie della silice come riportato nello schema a lato [31]. Infatti la specie superficiale costituita dal frammento  $\text{Re}(\text{CO})_5$  cova-

lentemente ancorato alla silice non era supportata dalla chimica organometallica classica, che riportava l'impossibilità di ottenere specie  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{OR}]$  stabili. Inoltre non erano note specie organometalliche del tipo  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OR})_2]$  e  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OR})]$ . Questa complessità è stata chiarita passando dai modelli basati su semplici silanoli a modelli basati sul silsesquiossano ( $\text{c-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})$  che riproduce meglio la topologia e la reattività fortemente elettrofila dei silanoli della silice. Si è isolato infatti il modello  $\{\text{Re}(\text{CO})_5[\text{OO}_{12}\text{Si}_8(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_7]\}$ , relativamente stabile, che riproduce in maniera soddisfacente lo spettro infrarosso e la reattività verso HCl della corrispondente specie superficiale. Tale composto spontaneamente si trasforma nel dimerico  $\{\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{c-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{O}_2]\}$  [32] (Fig. 4). Nello stesso tempo si è sintetizzato l'altro dimerico  $\{\text{Re}_2(\text{CO})_8[(\mu\text{-H})(\mu\text{-}[\text{OO}_{12}\text{Si}_8(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_7])]\}$  [33] (Fig. 5). La struttura ai raggi X di ambedue dimostra inequivocabilmente che a causa della topologia della superficie della silice la specie idrurica è l'unica che può formarsi sulla superficie stessa.

Ma la chimica dei modelli molecolari di superficie non si limita alle specie carboniliche, anzi un larghissimo numero di modelli con composti organometallici contenenti  $\sigma$ -alchili,  $^3\eta$ -allili o  $^5\eta$ -ciclopentadienili sono stati utilizzati per interpretare la natura di sistemi catalitici ad un centro [23].



Schema

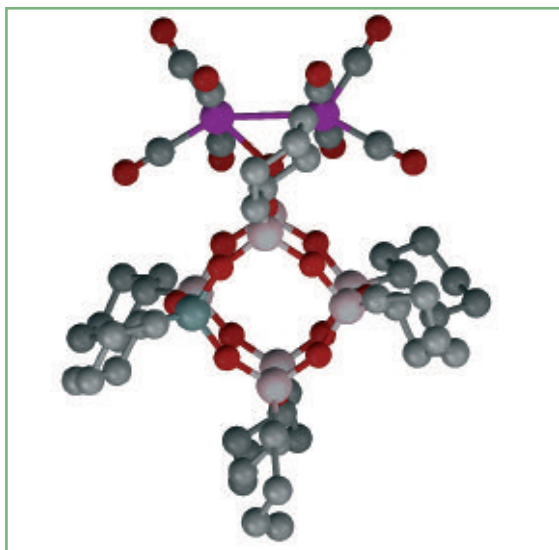


Fig. 5 - Struttura di  $\{\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-[OO}_{12}\text{Si}_8(\text{C-C}_6\text{H}_{11})_7])\}$

### Aspetti catalitici legati alla chimica organometallica di superficie

La chimica organometallica di superficie, nata come spin-off dell'approccio molecolare alla catalisi, ha svolto poi un ruolo rilevante nella progettazione mirata di catalizzatori, quali nanoparticelle metalliche o sistemi detti "ad un centro metallico".

In una pionieristica pubblicazione del 1978, sempre frutto della collaborazione di Milano e Villeurbanne, vi sono state le prime indicazioni sulle potenzialità di specie molecolari, come i cluster metallo carbonilici, di catalizzare la sintesi di idrocarburi, con una distribuzione dei prodotti determinata dalla natura del cluster, dalla metodologia di impregnazione, dalla natura dell'ossido di supporto e dal suo contenuto di acqua, e anche dalla natura della sorgente di idrogeno [34].

In seguito si è fatta la distinzione tra catalizzatori in cui viene mantenuta la natura molecolare del cluster e quelli in cui i leganti sono stati rimossi per generare nanoparticelle metalliche disperse a nuclearità con-

trollata. I catalizzatori molecolari inizialmente più studiati sono stati quelli derivati dal graffaggio di  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ . Il cluster  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OSi}\equiv)]$  graffato catalizza in condizioni blande (353 K) l'idrogenazione dell'etilene, con un ciclo catalitico in cui la struttura molecolare del cluster rimane intatta in tutti gli stadi elementari costituendo un classico esempio di catalisi molecolare su una superficie [35]. Nel caso dell'isomerizzazione dell'1-butene a 343 K il catalizzatore è ancora la specie graffata, ma a 388 K sono le specie

ossidate di Os(II) ottenute per declusterificazione [36]. Contrariamente a un tradizionale catalizzatore di osmio metallico supportato su silice, queste specie molecolari graffate sono avvelenate dal CO, la cui azione non è una semplice inibizione dei siti coordinativi dei centri di osmio in competizione con l'1-butene, ma anche

la modificazione delle specie organometalliche superficiali di osmio.

L'approccio dei cluster metallici supportati su ossidi ha portato anche a ottenere nano o microparticelle metalliche ultradisperse. Il primo importante esempio è stato la preparazione a partire da  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  di un catalizzatore metallico di Fischer-Tropsch che nelle fasi iniziali produceva selettivamente olefine leggere. Quasi subito però la selettività ritornava ad essere quella dei tipici catalizzatori a base di ferro. La selettiva fase iniziale era dovuta alla formazione di nanoparticelle di ferro che nelle condizioni di catalisi non erano stabili e tendevano a crescere di dimensioni mediante un processo spontaneo di nucleazione [37].

Innovazioni significative si sono avute nei catalizzatori bimetallici ottenuti per decomposizione termica di cluster bimetallici. Per esempio particelle bimetalliche di Fe-Ir supportate su ossidi di magnesio catalizzano la sintesi di metanolo da gas di sintesi, con il cluster bimetallico  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Fe}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$  come precursore [38] che permette le

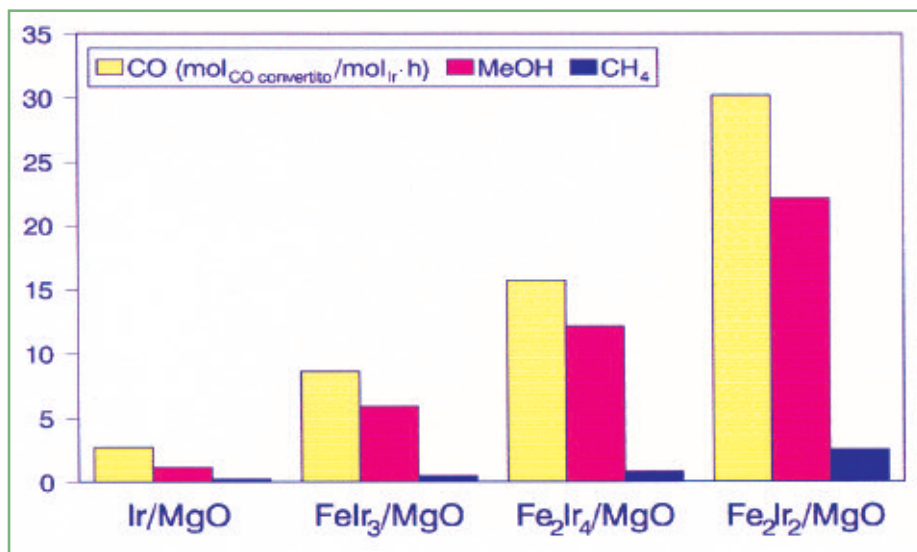


Fig. 6 - Catalizzatori supportati preparati da cluster bimetallici: attività nell'idrogenazione del CO (T=503 K, P=3,1 Mpa, SV= 750 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO=2, Fe+Ir=1%)

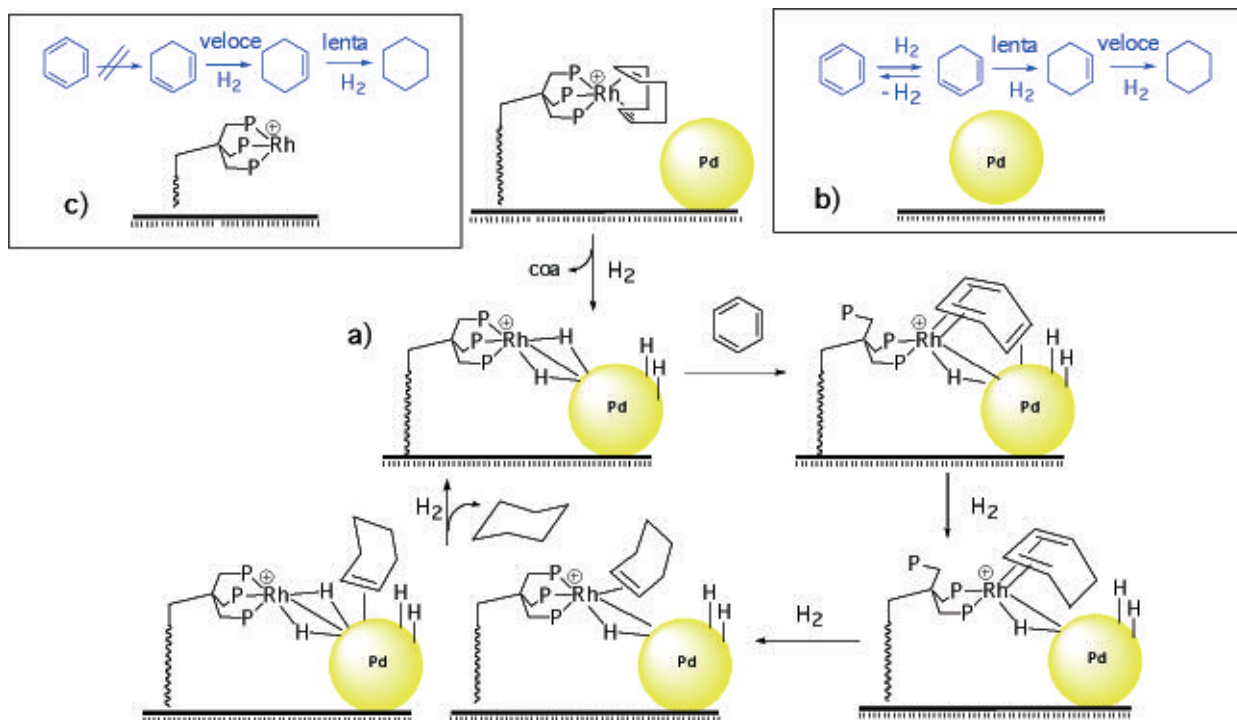


Fig. 7 - Meccanismo per l'idrogenazione del benzene catalizzata da sistemi ibridi  $\text{Rh}^{\text{I}}_{\text{sito singolo}}-\text{Pd}_{\text{nanoparticelle}}/\text{SiO}_2$

migliori attività e selettività (Fig. 6). Con vari cluster bimetallici come precursori per la preparazione di nanoparticelle bimetalliche all'interno dei mesopori della silice MCM-41, si sono generati catalizzatori attivi e selettivi per una serie di reazioni di idrogenazione [39].

Tecniche organometalliche più complesse depositano su nanoparticelle metalliche, per esempio di Pt, Ru, Rh, Ni disperse su silice, degli alchimetalli come il tetrabutilstagno, ottenendo catalizzatori bimetallici per riduzione selettiva con idrogeno [22, 23]. Questi catalizzatori mostrano elevate attività e selettività nell'idrogenolisi di acetato di etile [40] e nell'idrogenazione di nitrobenzene [41] e di alcoli  $\alpha,\beta$ -insaturi [42]. La chimica organometallica di superficie

ha anche permesso di sviluppare catalizzatori bimetallici molto più sofisticati costituiti da nanoparticelle di palladio disperse su silice coniugate con complessi molecolari di rodio legati via legame a idrogeno ai silanoli superficiali. I siti isolati di rodio non catalizzano l'idrogenazione del benzene, mentre il sistema ibrido è quattro volte più attivo del catalizzatore costituito solamente da nanoparticelle di palladio [43]. Sia i singoli siti di Rh, sia le nanoparticelle partecipano cooperativamente attraverso un ibrido tra molecola di Rh e nanoparticella di Pd (Fig. 7).

L'obiettivo finale della chimica organometallica di superficie è stato però quello di ottenere sulle superfici siti attivi monoatomici, uniformi in distribuzione e composizione,

cioè catalizzatori eterogenei "singolo sito" [22, 23]. Si è trovato che singoli siti elettrofili di tantalio idruro supportati su silice,  $[(\text{SiO})_2\text{TaH}]$  trasformano cataliticamente un alchene o un alcano secondo la reazione di metatesi [44] e che i complessi di superficie  $[\text{W}(\equiv\text{CtBu})(\text{X})_3(\text{OAl=})]$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{OtBu}$ ,  $\text{CH}_2\text{tBu}$ ), ben caratterizzati anche tramite modelli molecolari, catalizzano la metatesi di propano, confermando che la metatesi di alcani su singolo sito procede attraverso un complesso superficiale carbinico e un metallociclobutano [45]. I catalizzatori metallici "singolo sito" così ottenuti costituiscono una classe del tutto innovativa di catalizzatori, che permettono reazioni come l'idroformilazione [46] e la polimerizzazione di olefine [47] o reazioni di trasformazione di idrocar-

## Paragone delle rese delle sintesi di cluster carbonilici di osmio mediate dalla superficie della silice<sup>a</sup> o in soluzione [49]

| Prodotto                                                           | Materiale di partenza                                                                | Condizioni di reazione                                                                                                                                                                                               | Resa (%)    |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| [Os <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> (μ-H)(μ-OH)]                   | [Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]/SiO <sub>2</sub>                               | (i) Ottano, refluxo, 8 h e filtrazione per dare [Os <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> (μ-H)(μ-OSi≡)];<br>(ii) H <sub>2</sub> O/toluene, N <sub>2</sub> , 95 °C, 5h <sup>b</sup>                                        | 91          |
|                                                                    | [Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]                                                | THF, NaBH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , 40 °C seguito da acidificazione                                                                                                                                            | 27          |
|                                                                    | [Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]                                                | In tre tappe via [H <sub>2</sub> Os <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> ] e [HOs <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> (NCHNMe <sub>2</sub> )]                                                                                 | 33          |
| [Os <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> (μ-H)(μ-X)]<br>X = Cl, Br      | [Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]/SiO <sub>2</sub>                               | (i) Ottano, refluxo, 8 h e filtrazione per dare [Os <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> (μ-H)(μ-OSi≡)];<br>(ii) HX aq./CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , 40 °C, 7 h <sup>b</sup>                        | 87-89       |
|                                                                    | [Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]                                                | In tre tappe via [H <sub>2</sub> Os <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> ] e [HOs <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> (OCH=CH <sub>2</sub> )]                                                                                 | 30-36       |
|                                                                    | [Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]                                                | In tre tappe via [H <sub>2</sub> Os <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> ] e [Os <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> (cicloesa-1,3-diene)]                                                                                    | 35          |
|                                                                    | [Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]                                                | In tre tappe via [H <sub>2</sub> Os <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> ] e [HOs <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> (NCHNMe <sub>2</sub> )]                                                                                 | 55          |
| [H <sub>2</sub> Os <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup> | OsCl <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>                                | (i) CO, 180 °C, 48 h per dare [Os(CO) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (HOSi≡)];<br>(ii) Rapporto molare K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Os=10-20/1, CO, 200 °C, 48 h <sup>c</sup>                                       | 92          |
|                                                                    | [Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]                                                | Diossano, NaBH <sub>4</sub> , refluxo                                                                                                                                                                                | 39          |
| [Os <sub>10</sub> C(CO) <sub>24</sub> ] <sup>2-</sup>              | OsCl <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>                                | (i) CO, 180 °C, 48 h per dare [Os(CO) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (HOSi≡)];<br>(ii) Rapporto molare Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Os=10/1, H <sub>2</sub> , 200 °C, 24 h <sup>c</sup>                            | 81          |
|                                                                    | [Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]                                                | Tetraglima, Na, 230 °C, 70 h                                                                                                                                                                                         | 63          |
| [Os <sub>5</sub> C(CO) <sub>14</sub> ] <sup>2-</sup>               | OsCl <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>                                | (i) CO, 180 °C, 48 h per dare [Os(CO) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (HOSi≡)];<br>(ii) Rapporto molare K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Os=20/1, CO, 265 °C, 24 h <sup>c</sup>                                          | 74          |
|                                                                    | [Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]                                                | (i) tubo chiuso, 210 °C, 12 h per dare [Os <sub>5</sub> C(CO) <sub>13</sub> ]; (ii) CO (50 atm), 165 °C, 16 h;<br>(iii) MeOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> , TA, 2,5 h                           | 37          |
| [H <sub>5</sub> Os <sub>10</sub> (CO) <sub>24</sub> ] <sup>-</sup> | [Os(CO) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> <sup>d</sup> | H <sub>2</sub> , 200 °C, 72 h <sup>c</sup>                                                                                                                                                                           | 65          |
|                                                                    | [Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]                                                | (i) BuOH, refluxo per dare rese molto basse di [H <sub>4</sub> Os <sub>10</sub> (CO) <sub>24</sub> ] <sup>2-</sup><br>(ii) acidificazione con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> o CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H, TA | molto basse |

<sup>a</sup>Aerosil viene utilizzata come silice, loadings di metallo sono nel range 2-15% in peso di metallo rispetto alla SiO<sub>2</sub> e le reazioni vengono condotte sotto 1 atm in un recipiente chiuso; la base viene aggiunta come slurry in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

<sup>b</sup>Le due tappe vengono condotte in un pallone a tre colli; nella tappa (i) la polvere di silice contenente [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ-H)(μ-OSi≡)] viene filtrata e trattata secondo la tappa (ii) dando il prodotto che va nella fase organica ed è in seguito ricristallizzato per dare la resa indicata

<sup>c</sup>Il prodotto viene isolato per estrazione con CH<sub>3</sub>CN

<sup>d</sup>Generato in situ per reazione di [Os(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> con NaOH

buri come metatesi di olefine e alcani [44, 45], che usualmente non hanno luogo facilmente su catalizzatori eterogenei metallici. Inoltre alcuni di questi catalizzatori hanno avuto importanti applicazioni industriali, come la preparazione di ossido di propilene per reazione con terziarbutilidroperossido catalizzata da Ti(IV) incapsulato nella superficie della silice [48].

### Sintesi di metallo carbonili e cluster carbonilici mediate dalla superficie della silice

Nell'ultimo decennio la chimica organometallica di superficie è stata sviluppata

come mezzo inusuale per condurre su ossidi inorganici reazioni come la sintesi di metallo carbonili ed in particolare di cluster carbonilici. La chimica organometallica di superficie ha confermato che la superficie di un ossido inorganico non è inerte. Infatti sulla superficie esistono siti reattivi come deboli acidi di Brønsted (silice, allumina), acidi di Lewis di forza variabile (allumina, ossido di magnesio trattato a temperatura di 470-520 K, silice trattata a 1.000 K) e siti basici forti (ossido di magnesio, allumina) o debolissimi (silice). Tuttavia è sorprendente che

operando in condizioni blande di pressione (generalmente 1 atm di CO) e in un ampio campo di temperature (mentre in soluzione la temperatura di ebollizione del solvente può essere un limite) si possono condurre sintesi in alta resa e molto selettive per una molteplice serie di metallo carbonili e cluster carbonilici, sintesi che in soluzione avvengono con rese e selettività molto più basse e spesso solo operando sotto elevate pressioni di CO [49]. La natura dei siti superficiali controlla la natura dei prodotti: la silice tende a dare composti carbonilici neutri,

l'ossido di magnesio i composti carbonilici anionici, mentre l'allumina, a seconda dei trattamenti termici preliminari, può favorire la formazione di composti neutri o anionici. Può sembrare sorprendente che queste reazioni avvengano facilmente su una superficie, ma la chimica organo-metallica di superficie ha ampiamente dimostrato (per esempio con i processi di nucleazione delle specie  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\mu\text{-OSi})]_n$  o  $[\text{Os}(\text{CO})_3(\mu\text{-OSi})_2]_n$  a dare  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$  e  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  rispettivamente [13,12]) che le specie organometalliche di superficie hanno una discreta mobilità, inoltre non essendo solvate possono mostrare una reattività elevata. La superficie dell'ossido inorganico opera quindi non solo da legante e disperdente dei reagenti, ma anche controlla chimicamente il corso della reazione e la selettività, favorita dalla moderata mobilità delle specie organo-metalliche superficiali, che impedisce o rallenta reazioni collaterali.

Per confermare il ruolo rilevante della silice nel controllare il decorso di una reazione si può riportare il seguente esempio [50]. Carbonilando a 1 atm e 295 K una miscela solida di  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  e  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (rapporto Pt:Na uguale a 1:10 o 1:30) non si ha nessuna reazione, ma alzando la temperatura inizia la riduzione del platino a platino metallico. Invece carbonilando  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  miscelato con silice (30% di

$\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ ) e con  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (rapporto Pt:Na 1:20 o 1:40) si ottiene già a 295 K e 1 atm di CO il cluster  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]$  con rese intorno al 75%. È evidente che sulla superficie della silice non si ha una semplice reazione allo stato solido di  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ , ma che vi è un ruolo chimico e non di semplice disperdente della silice stessa.

Nel laboratorio di Milano sono state messe a punto, operando ad 1 atm di CO e con alte rese ed elevatissima selettività, le sintesi mediate dalla superficie della silice di una serie estesa di complessi e cluster carbonilici di Rh, Ir, Os e Pt [49]. In particolare si è messo in evidenza che tramite l'aggiunta di una base come  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , si ottengono facilmente cluster neutri in presenza di debole basicità e cluster anionici di crescente nuclearità operando con elevata basicità, tanto che la superficie può assumere proprietà superbasiche molto simili a quelle dell'ossido di magnesio trattato ad alta temperatura (circa 500 K). Si possono quindi condurre sulla superficie della silice reazioni che in soluzione richiedono l'uso di superbasi riducenti come i metalli e gli idruri o alcali alcalini. Nel laboratorio di Milano [49] sono state messe a punto le sintesi di  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$  e  $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$  per semplice carbonilazione riduttiva (1 atm di CO statico) del corrispondente tricloruro supportato su silice.

Lavorando con basicità superficiale debole in condizioni ben definite (1 atm di CO o miscele di CO ed  $\text{H}_2$ ), sono state messe a punto le sintesi di vari cluster carbonilici neutri:

$([\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{Cl}_2], [\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}], [\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]; [\text{Os}_3(\text{CO})_{12}], [\text{H}_4\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]; [\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}], [\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}] \text{ e } [\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}])$ . Cluster anionici  $([\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-, [\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-, [\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}]^-, [\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}, [\text{H}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^-, [\text{H}_2\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^{2-}, [\text{Os}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}, [\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}, [\text{Ir}_8(\text{CO})_{22}]^{2-}, [\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}, [\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}, [\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^- \text{ e } [\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$  con  $n = 3-6$ ), sono stati ottenuti sempre operando ad 1 atm di CO operando con una basicità superficiale molto più elevata. Nella Tabella a fronte sono riportate le caratteristiche più rilevanti di alcune di queste sintesi. Ma il ruolo della superficie della silice non è solo quello di uno "pseudo-solvente" reattivo, ma anche quello di attivatore "stechiometrico" della reazione. Per esempio, l'attivazione di  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  attraverso la formazione della specie ancorata  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OSi})]$  sfrutta la labilità all'idrolisi del legame  $\text{Os-OSi}$  per dare l'intermedio reattivo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})]$  che permette la sintesi selettiva ed in alta resa di una serie di cluster carbonilici del tipo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Y})]$  ( $\text{Y}=\text{OH}, \text{OR}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{O}_2\text{CR}, \text{SCN}$ ) [51]. Infine le sintesi mediate dalla superficie della silice hanno permesso l'isolamento e la caratterizzazio-

## Surface Organometallic Chemistry. From the Molecular Approach to Catalysis to Organometallic Syntheses mediated by the Surface of Inorganic Oxides

ABSTRACT 

*The interpretation of adsorption on active catalytic sites of surfaces went from cooperative physics of solids to a coordination to one or more surface metal centres. This latter approach and analogies between molecular metallic cluster and small metallic particles and the investigation of their interaction with metallic oxides defined a surface organometallic chemistry with the surface sites acting as ligands. This chemistry followed these lines: (i) heterogeneous catalysis mainly on a single metallic centre; (ii) molecular models to understand structure and reactivity of surface organometallic species; (iii) surface-mediated syntheses of carbonyl compounds on metallic oxides.*

ne per la prima volta della specie polimerica  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_n$  che diviene dimerica e cioè  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in acetonitrile, specie spesso ipotizzata poiché omologa al ben noto composto  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  [52], ma mai prima sintetizzata.

Le sintesi di superficie sono state quindi anche fonte di ispirazione per la messa a punto delle stesse sintesi in soluzione ma

con rese più elevate e condizioni molto più semplici rispetto a quelle già note.

Nel caso di una vasta serie di cluster carbonilici di Ru e Os [53], di Rh e Ir [54], si opera in un solvente alto bollente con gruppi OH che possono mimare i silanoli di superficie come il glicole etilenico. L'innovatività e i vantaggi di queste metodologie sintetiche sulla superficie ed in

soluzione sono tali che alcune sono state recentemente pubblicate come riferimento standard su *Inorganic Syntheses* [55].

## Conclusioni

La chimica organometallica di superficie e la catalisi su sistemi metallici monocentrici sono ormai settori importanti della moder-

## Bibliografia

- [1] F.F. Vol'Kenshtein, *The Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors*, Pergamon Press, Oxford, 1963.
- [2] S. Carrà, R. Ugo, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 1967, **1**, 49; S. Carrà, R. Ugo *et al.*, *ibidem*, 1969, **3**, 55 e riferimenti ivi contenuti.
- [3] R. Ugo, in *Catalysis*, Hightower (Ed.), 1973, **1**, 19, Proc. V Int. Catalysis Conference, Palm Beach (USA), 1972.
- [4] R. Ugo, *Catalysis Rev. - Science and Engineering*, 1975, **11**, 225.
- [5] R. Ugo, *La Recherche*, 1973, **4**, 967; R. Ugo, *Engelhard Technical Bulletin*, 1970, **11**, 45.
- [6] T. Baird, *Catalysis*, Vol. 5, The Royal Society of Chemistry, London, 1982, cap. 5, p. 172.
- [7] J.E. Germain, *Catalytic Conversion of Hydrocarbons*, Academic Press, London, 1969, cap. 4.
- [8] G.A. Somorjai *et al.*, *Surface Science*, 1982, **116**, 85.
- [9] P. Chini, *Gazz. Chim. Ital.*, 1979, **109**, 225.
- [10] E.L. Muetterties, *Chem Soc. Rev.*, 1982, **11**, 83.
- [11] J.M. Basset, R. Ugo, *Aspects of Homogeneous Catalysis*, R. Ugo, D. Reidel (Eds.), Dordrecht, 1977, **3**, 137.
- [12] J.M. Basset, R. Ugo *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 1981, **213**, 215; J.M. Basset, R. Ugo *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 3104.
- [13] J.M. Basset, R. Ugo *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 1980, **192**, 431; J.M. Basset, R. Ugo *et al.*, *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, M. Tsutsui (Ed.), 1979, **3**, 579.
- [14] R. Psaro *et al.*, *Catal. Today*, 1998, **41**, 139 e riferimenti ivi contenuti.
- [15] B.C. Gates *et al.*, *J. Mol. Catal.*, 1989, **52**, 1; B.C. Gates *et al.*, *Dalton Trans.*, 2003, 3303.
- [16] R. Ugo, R. Psaro, *Metal Cluster in Catalysis*, B.C. Gates, L. Gucci, H. Knözinger (Eds.), Elsevier, 1986.
- [17] T. Marks, *Accounts of Chem. Research*, 1992, **25**, 57 e riferimenti ivi contenuti.
- [18] J.M. Basset *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 1520.
- [19] J.M. Basset *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 1906.
- [20] R. Ugo *et al.*, *Appl. Catal.*, 1989, **46**, 145.
- [21] D. Roberto, *J. Mol. Catal.*, 1996, **111**, 97.
- [22] J.M. Basset, J.P. Candy, C. Coperet, review in corso di pubblicazione.
- [23] J.M. Basset *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 156 e riferimenti ivi contenuti.
- [24] J.M. Basset *et al.*, *J. Mol. Catal.*, 1994, **86**, 5.
- [25] G. Palyi, R. Ugo *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 4660.
- [26] S. Shore, J.M. Basset *et al.*, *Nouveau Journal de Chimie*, 1985, **9**, 155.
- [27] R. Ugo *et al.*, *Organometallics*, 2000, **19**, 1051; R. Ugo *et al.*, *Gazz. Chim. It.*, 1996, **126**, 339.
- [28] G. Collier *et al.*, *J. Catalysis*, 1983, **80**, 154.
- [29] R. Ugo, *Research on Chemical Intermediates*, 1993, **15**, 31.
- [30] R. Ugo *et al.*, *Organometallics*, 2001, **20**, 1725.
- [31] R. Ugo *et al.*, *Organometallics*, 2000, **19**, 2564; W.P. Mc Kennis *et al.*, *J. Mol. Catal.*, 1985, **31**, 1990.
- [32] R. Ugo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, inviato per la pubblicazione.
- [33] R. Ugo *et al.*, *Organometallics*, 2003, **22**, 3271; R. Ugo *et al.*, *Organometallics*, da inviare per la pubblicazione.
- [34] J.M. Basset, R. Ugo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 2590.
- [35] J.M. Basset *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 2783.
- [36] C. Dossi *et al.*, *J. Catal.*, 1990, **123**, 181.
- [37] J.M. Basset, R. Ugo *et al.*, *Fundamental Research in*

na chimica dove si incontrano le competenze dei chimici organo-metallici, degli esperti di chimica e chimica-fisica delle superfici e di catalisi e infine ovviamente dei chimici industriali. Un così ampio settore della chimica ha avuto la sua genesi anche con un pioneristico contributo del laboratorio presso l'Università degli Studi di Milano, che costituisce ancora un punto di riferimento per settori nuovi della chimica organometallica di superficie come le sintesi dei metallo carbonili mediate dalla superficie e la catalisi con nanoparticelle metalliche.

Homogeneous Catalysis, M. Graziani, M. Giongo (Eds.), 1984, **4**, 19; J.M. Basset *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 7020.

[38] R. Psaro *et al.*, *Appl. Catal. A, General*, 1995, **121**, L19.

[39] J. Thomas, B.F.G. Johnson *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36**, 20.

[40] J.M. Basset *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1989, **28**, 347.

[41] B. Didillon *et al.*, *Brevet Français* 91.00132, 1991.

[42] J.M. Basset *et al.*, *J. Mol. Catal.*, 1992, **74**, 43.

[43] C. Bianchini, R. Psaro *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 7065.

[44] J.M. Basset *et al.*, *Science*, 1997, **276**, 99.

[45] J.M. Basset *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2005, **44**, 6755.

[46] C. Bianchini, R. Psaro *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5961

[47] D.G.H. Ballard, *Adv. in Catal.*, 1973, **23**, 263 e riferimenti ivi contenuti.

[48] R.A. Sheldon, M.C.A. Van Vliet, *Fine Chemicals Through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim 2001 e riferimenti ivi contenuti.

[49] D. Roberto, R. Ugo *et al.*, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 3707 e riferimenti ivi contenuti.

[50] R. Ugo *et al.*, *Organometallics*, inviato per la pubblicazione.

[51] R. Ugo *et al.*, *Organometallics*, 1997, **16**, 5975.

[52] R. Ugo *et al.*, *Organometallics*, 1994, **13**, 4227.

[53] D. Roberto *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **669**, 44; *ibidem*, 1999, **580**, 117; D. Roberto *et al.*, *J. Cluster Science*, 2001, **12**, 113.

[54] D. Roberto *et al.*, da pubblicare.

[55] D. Roberto *et al.*, *Inorg. Synth.*, 2004, **34**(46), 210; *ibidem*, 2004, **34**(47), 215; *ibidem*, 2004, **34**(48), 218.