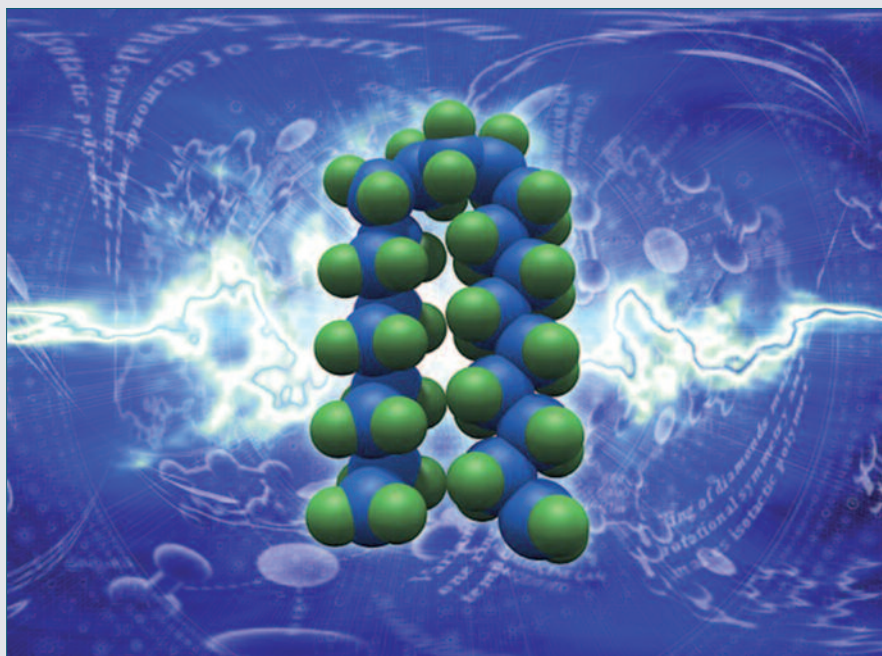




Adriano Zecchina
Università di Torino
adriano.zecchina@unito.it

RUOLO DELLA CATALISI NELLO SVILUPPO DELLA CHIMICA VISTO ATTRAVERSO IL CONTRIBUTO DI 19 PREMI NOBEL DAL 1909 AL 2010

Il numero di premi Nobel a scienziati che nel XX secolo e agli inizi del XXI hanno dedicato in modo diretto o indiretto il loro lavoro alla catalisi sia eterogenea che omogenea è alquanto elevato (19) e distribuito in modo uniforme. Pertanto è possibile costruire una breve storia della catalisi attraverso l'illustrazione dei loro contributi. A questo scopo può essere utilizzato il testo delle Nobel Lectures, che rappresentano una grande fonte di informazione. La ricostruzione dell'evoluzione della catalisi nell'ultimo secolo non può essere tuttavia esaurita attraverso il solo l'esame dei contributi dei premiati con il Nobel. Pertanto viene fatto qualche esempio di contributi non premiati ma ugualmente molto importanti. Il quadro emergente mostra che il carattere dinamico della scienza della catalisi non accenna a diminuire con l'avvento del XXI secolo.

La cinetica e i primordi della catalisi (eterogenea)

I chimici hanno sempre saputo, anche ancor prima di essere divenuti tali (cioè anche quando erano ancora alchimisti), come accelerare la velocità di reazione alzando la temperatura.

Tuttavia solo alla fine dell'Ottocento Jacobus H. van't Hoff (premio

Nobel 1901) e Svante Arrhenius (premio Nobel 1903) hanno descritto la dipendenza formale della velocità di reazione dalla temperatura e ne hanno compreso le ragioni chimico-fisiche. Questa dipendenza formale ($k = Ae^{-E_a/RT}$) è, come tutti sanno, espressa da una semplice ma accurata formula che descrive la dipendenza della costante di reazione k dalla temperatura.

Essa è stata proposta per la prima volta nel 1884 da Jacobus H. van't Hoff mentre Arrhenius nel 1895 ne ha fornito la prima giustificazione chimico-fisica. Per questo motivo questa equazione è conosciuta come equazione di Arrhenius.

La grandezza E_a che appare nella formula (energia di attivazione) ha il significato di barriera energetica che le molecole che partecipano alla reazione devono superare durante le collisioni per dare origine con successo ai prodotti di reazione.

Il fattore pre-esponenziale A esprime il fatto che solo gli urti tra molecole opportunamente disposte spazialmente danno origine a prodotti. Il tutto è sintetizzato nella Fig. 1.

I catalizzatori che operano oltre che sulla barriera energetica anche (o soprattutto) sul fattore sterico sono stereoselettivi o enantioselettivi. L'aspetto di accelerazione della velocità di reazione dovuto all'aumento della temperatura è stato osservato sin dal periodo pre-chimico dominato dalle pratiche alchemiche.

È invece difficile dire con esattezza quando i chimici hanno iniziato ad accorgersi con chiarezza che alcune sostanze (catalizzatori) avevano il potere di accelerare la velocità delle reazioni senza essere consumate. È certo che le prime osservazioni sull'effetto catalitico di alcune sostanze (soprattutto acidi) ha riguardato reazioni in fase omogenea [1]. Se ci limitiamo tuttavia ai catalizzatori solidi o eterogenei, un esame non esaustivo della letteratura del secolo XIX fornisce la seguente cronistoria di osservazioni e tentativi:

- 1818: L.J. Thenard scopre che il Pt suddiviso favorisce la decomposizione dell'acqua ossigenata in acqua e ossigeno;
- 1823: J.W. Dobereimer osserva che il mero contatto con la polvere di Pt finemente suddiviso fa sì che l'idrogeno gassoso reagisca con l'ossigeno già a temperatura ambiente senza che il platino venga alterato;
- 1838: C.F. Kuhlmann trasforma l'ossido di azoto in ammoniaca con una spugna di Pt;
- 1863: J. Debus trasforma l'acido cianidrico in metilamina usando Pt suddiviso come catalizzatore;

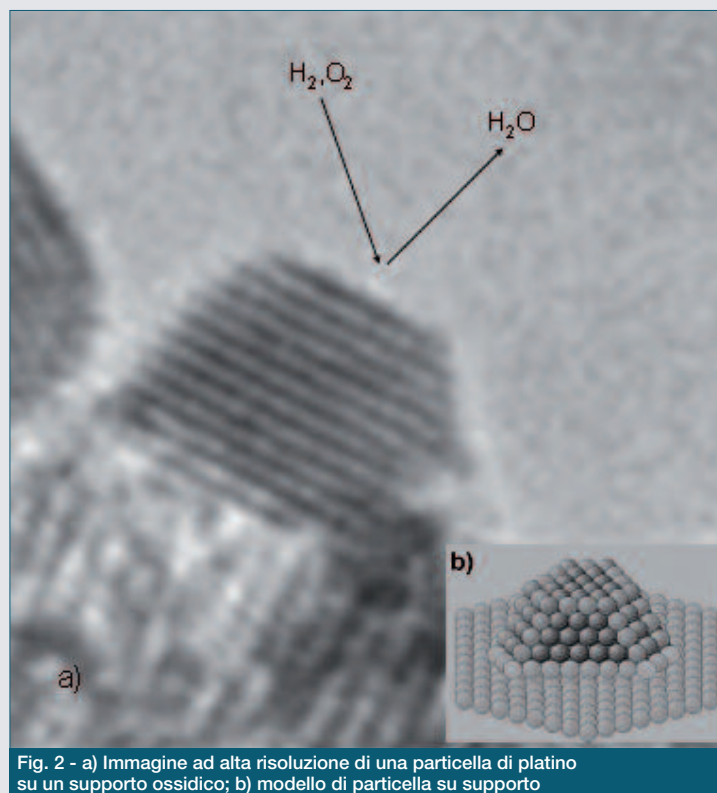
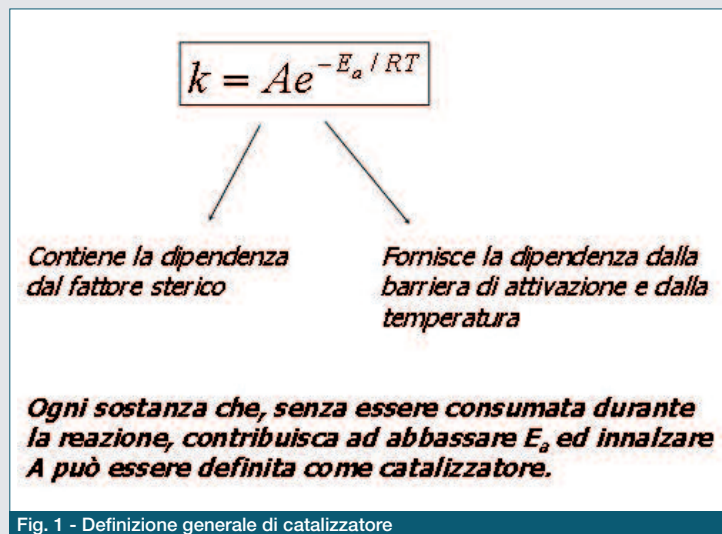


Fig. 2 - a) Immagine ad alta risoluzione di una particella di platino su un supporto ossidico; b) modello di particella su supporto

- 1874: K. De Wilde trova che il Pt suddiviso catalizza l'idrogenazione di acetilene con formazione di etilene ed etano;
- 1884: W. Ramsay tenta, senza successo, di combinare direttamente idrogeno e azoto usando Pt come catalizzatore.

Tornando alla reazione catalizzata dalla polvere di platino descritta da J.W. Dobereimer ($2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$) oggi sappiamo, anticipando risultati che verranno compresi almeno un secolo dopo, che la combinazione di idrogeno e ossigeno avviene sulla superficie delle particelle di platino (vedi Fig. 2a).

Il meccanismo più probabile (che verrà dimostrato un secolo più tardi solo con l'introduzione dei metodi tipici della "surface science" e dei metodi spettroscopici classici) è il seguente: l'idrogeno e l'ossigeno si dissociano sulla superficie del platino formando idruri e ossidi superficiali. Poiché il metallo è nobile, il legame formato con la superficie è sufficientemente debole da permettere agli atomi di idrogeno e ossigeno di migrare facilmente e di originare incontri reattivi capaci di generare molecole H_2O .

La ragione per cui idrogeno e ossigeno vengono adsorbiti atomicamente sulla superficie del metallo è legato al fatto che gli atomi metallici presenti sulla superficie dei cristalli sono, rispetto a quelli di bulk, insaturi coordinativamente e quindi tendono a completare la loro sfera di coordinazione. Questo favorisce la dissociazione delle molecole H_2 o O_2 . Se il legame tra metallo e H o O risultasse molto forte (come avviene per molti metalli poco nobili come W, Mo, Cr ecc. (pur capaci di dissociare l'idrogeno e ossigeno) la migrazione sarebbe impedita e l'attività catalitica sarebbe molto più debole o avvenire solo a temperature più alte.

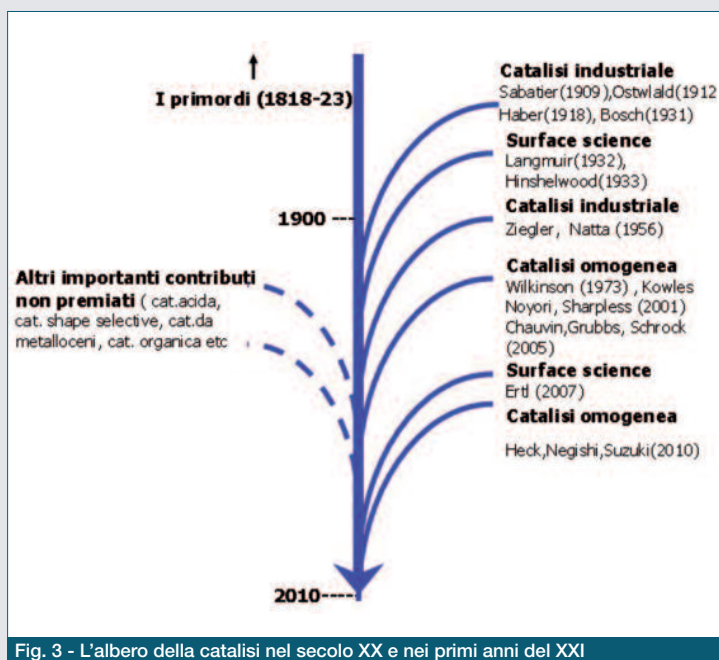


Fig. 3 - L'albero della catalisi nel secolo XX e nei primi anni del XXI

I premi Nobel concessi per i contributi diretti o indiretti alla catalisi e l'evoluzione nell'ultimo secolo

Dopo le prime osservazioni empiriche sopra riportate, la catalisi come branca della scienza chimica ha avuto un impetuoso sviluppo a partire dalla fine dell'Ottocento, anche se considerazioni sulla catalisi si trovano già nell'opera di Berzelius, di cui va ricordato il concetto di "forza catalitica". Risultati di interesse sia fondamentale che applicativo di questa nuova scienza, sono stati premiati sin dal 1909 con un premio Nobel (W. Ostwald). Dal 1909 a oggi altri 18 premi Nobel sono stati attribuiti (gli ultimi nel 2010) a ricercatori che hanno portato contributi diretti o indiretti (ma essenziali) alla catalisi e ai catalizzatori [2]. Considerando il numero dei premiati e la loro alquanto uniforme distribuzione temporale, è possibile illustrare lo sviluppo della catalisi analizzando in dettaglio il contributo di questi singoli scienziati. Questa impostazione non è priva di difetti e controindicazioni. Infatti avremo modo di vedere come accanto a settori della catalisi ampiamente premiati altri, altrettanto importanti, non hanno ricevuto riconoscimenti proporzionalmente adeguati. Questi contributi verranno comunque descritti anche se in modo succinto.

Se proviamo a rappresentare graficamente lo sviluppo della catalisi nel XX secolo attraverso i premi Nobel (Fig. 3) possiamo vedere come esso si componga di tre grandi categorie di contributi e cioè:

- i contributi classificati come "catalisi eterogenea" (Sabatier, Ostwald, Haber, Bosch, Ziegler, e Natta), che hanno alimentato i grandi processi della chimica industriale;
- i contributi classificabili come "catalisi omogenea" (Wilkinson, Knowles, Noyori, Sharpless, Chauvin, Grubbs, Schrock, Heck, Negishi, Suzuki), che hanno fatto uso di composti molecolari (complessi di metalli di transizione) come catalizzatori;

c) i contributi classificabili come "surface science" (Langmuir, Hinshelwood, Ertl), legati principalmente allo studio delle proprietà superficiali dei catalizzatori eterogenei;

d) nella stessa figura (parte sinistra) sono anche indicati sotto il nome generico "importanti contributi" un flusso di contributi che, nonostante non siano stati considerati sino ad ora meritevoli del Nobel, possono tuttavia essere ritenuti altrettanto meritevoli di quelli premiati.

La scelta di descrivere accanto ai contributi dei Nobel anche quello di autori e contributi non premiati non deve sorprendere. Infatti così come l'intero corpo delle scoperte della chimica nel periodo 1900-2010 è ben più ampio rispetto a quello deducibile dai contributi dei premiati con il Nobel, altrettanto vale per il sottoinsieme rappresentato dallo sviluppo centenario della catalisi.

La grande catalisi industriale dal 1900 al 1931

Wilhelm Ostwald è il primo Nobel (1909) legato alla catalisi. Figura eminente non solo nel campo della chimica, a lui si deve la prima definizione di catalizzatore "A catalyst is a substance which affects the rate of a chemical reaction without being part of its end products".

A lui si deve la sintesi catalitica di acido nitrico da ammoniaca ed ossigeno (Processo Ostwald: catalizzatore Pt/Rh). Nella sua Nobel lecture egli riconosce tuttavia che "even the term *catalysis*... we owe to Berzelius" (*catalytic force*) (Fig. 4).

Il secondo ricercatore premiato con il premio Nobel è Paul Sabatier (1912). L'importanza del suo lavoro sta anche nella dimostrazione che non solo il platino, ma anche Ni, Fe, Co ecc. finemente suddivisi (*finely disintegrated metals*) sono attivi catalizzatori di idrogenazione. Dal suo lavoro si intuisce il ruolo generale dei metalli di transizione nella catalisi. Il ruolo delle superfici vi è inoltre chiaramente implicito quando si parla di metalli ad "alta dispersione".

Il terzo premio Nobel è Fritz Haber (1918) cui si deve la prima sintesi diretta dell'ammoniaca da azoto e idrogeno. Essa fu ottenuta con catalizzatori a base di particelle di rodio supportate su allumina. Il cata-

Wilhelm Ostwald (1909)	Paul Sabatier (1912)	Fritz Haber (1918)	Carl Bosch (1931)
Motivazione	Motivazione	Motivazione:	Motivazione:
Work on catalysis and investigations into the fundamental principles governing chemical equilibria and rates of reaction	"...for his method of hydrogenating organic compounds (acetylenes, olefins) in the presence of finely disintegrated metals ..."	The synthesis of ammonia from its elements $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	Invention and development of high pressure methods

Fig. 4 - I primi quattro premiati con il Nobel e le loro motivazioni [2]

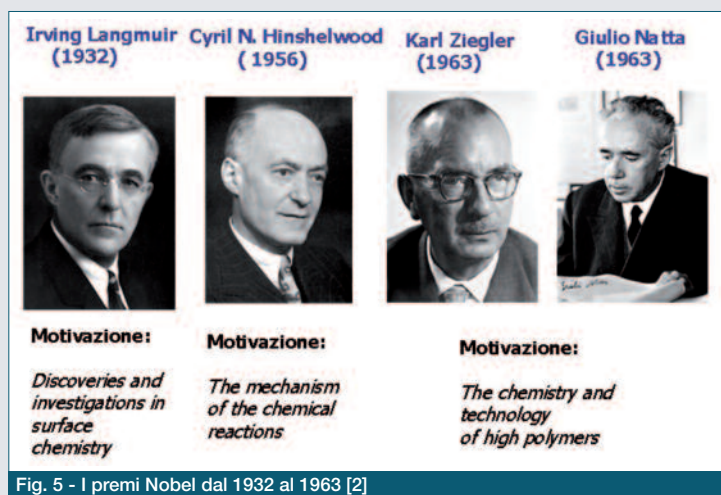


Fig. 5 - I premi Nobel dal 1932 al 1963 [2]

lizzatore a base di rodio fu poi sostituito da un catalizzatore a base di ferro assai più economico (ancora utilizzato).

L'importanza della sintesi dell'ammoniaca è stata enorme perché ha permesso lo sviluppo, tra l'altro, della chimica dei fertilizzanti che ha generato, di conseguenza, un aumento senza precedenti della produttività dell'agricoltura e quindi della popolazione mondiale. Studi successivi (anni recenti) hanno provato che catalizzatori a base di rutenio sono ancora più efficienti (anche se non in uso per ragioni economiche). Il vero e proprio processo industriale per la sintesi dell'ammoniaca (processo Haber-Bosch) fu realizzato da Bosch, i cui impianti sono ancora pienamente in uso. Per questo suo contributo Bosch è il quarto premio Nobel della nostra serie. Sempre per quanto riguarda la sintesi dell'ammoniaca sarebbe interessante ricordare il contributo degli italiani Fauser e Casale. Purtroppo lo spazio manca per un'accurata ricostruzione. La catalisi "da metalli dispersi supportati" sviluppata negli anni Trenta, ha avuto un ruolo dominante nello sviluppo di catalizzatori di ossidazione dell'ossido di carbonio (che troverà applicazione molto più tardi nelle marmitte catalitiche), nella catalisi della reazione di metanazione e nell'importantissima catalisi di Fischer-Tropsch [reazione: $(4n+2)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$]. Questo elenco è ovviamente approssimativo poiché molte altre reazioni catalizzate da metalli sono state studiate in questo periodo.

La nascita della surface science (1930)

Con Langmuir e Hinshelwood (Fig. 5) gli scienziati cominciano ad interrogarsi sul ruolo delle superfici, sui vari tipi di strutture presenti sulle varie facce ecc. e su quali siti (facce, spigoli, vertici o difetti) delle particelle metalliche (vedi ad esempio Fig. 2) siano veramente cataliticamente attivi. Quali metodi chimico-fisici si possono usare per studiare questi fenomeni? È l'inizio della "surface chemistry" e della "surface science". In particolare Langmuir è stato tra i primi a porsi il problema delle relazioni tra struttura delle superfici e attività catalitica.

Egli ha formulato una teoria generale dell'adsorbimento e ha studiato le proprietà catalitiche dei film. La sua attività segna l'inizio della "chimica delle superfici applicata alla catalisi" anche se al suo tempo non

esistevano strumentazioni sufficientemente sensibili (quali quelle oggi in uso) per lo studio delle superfici e della struttura delle particelle (microscopio elettronico). La reazione delle molecole con le superfici, la loro dissociazione in frammenti più piccoli e la loro ricombinazione per dare i prodotti sono stati tra gli interessi di Hinshelwood. Famoso è il meccanismo Langmuir-Hinshelwood che ha ispirato il meccanismo di molte reazioni superficiali.

I catalizzatori di polimerizzazione

Le reazioni di polimerizzazione che hanno dato origine all'era dei polimeri e delle materie plastiche hanno rappresentato una grande innovazione nella chimica dei primi anni Cinquanta. In particolare Ziegler e Natta (premi Nobel 1963: Fig. 5) hanno scoperto dei catalizzatori eterogenei a base di centri titanio Ti^{3+} ancorato su un supporto cristallino ($MgCl_2$) capaci di polimerizzare le olefine (da allora catalizzatori Ziegler-Natta). In particolare la scoperta di Natta riguardante la formazione di polimeri con strutture ordinate (isotattici, sindiotattici) è stata di enorme importanza non solo per il suo rilievo industriale ma anche per i suoi aspetti fondamentali. La messa a punto di un catalizzatore selettivo (in questo caso stereoselettivo) è stata un'innovazione che sarà fonte di ispirazione permanente per le ricerche successive. Infatti per la prima volta i ricercatori cominciarono a comprendere come un catalizzatore strutturalmente ben disegnato possa permettere il controllo della stereoselettività e come ci si possa quindi avvicinare alle proprietà degli enzimi. Questo è stato ben espresso nella presentazione di Natta alla cerimonia di premiazione "Professor Natta. You have succeeded in preparing by a new method macro molecules having a spatially regular structure. The scientific and technical consequences of your discovery are immense and cannot even now be fully estimated". La formazione del centro catalitico e il meccanismo di polimerizzazione è stato ed è tuttora oggetto di molte speculazioni. È opinione comune che il sito catalitico sia formato dalla interazione di $TiCl_4$ con la superficie di cristalliti di $MgCl_2$ seguita dalla successiva interazione con AlR_3 che porta alla formazione di centri $Ti^{III}R \square$ (ove $\square$ sta per vacanza coordinativa in cui una molecola di olefina si può coordinare). Se il centro catalitico contenga un solo o due atomi di titanio è anco-

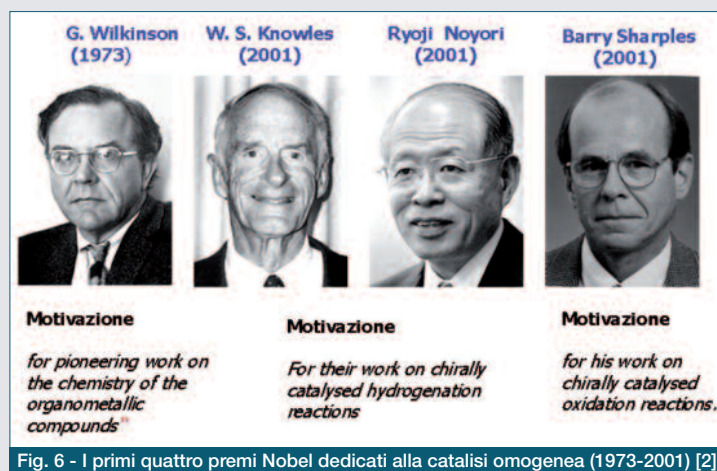


Fig. 6 - I primi quattro premi Nobel dedicati alla catalisi omogenea (1973-2001) [2]

Il concetto di legante ancillare chirale applicato alla catalisi eterogenea



Fig. 7 - Legante ancillare L-cinconidina su superficie di palladio a formare canali chirali [3]

ra materia di dibattito. La struttura cristallina del supporto MgCl_2 ha certamente un ruolo importante nel favorire la stereoselettività, poiché contribuisce a rendere la sfera di coordinazione degli ioni Ti^{3+} ben definita dal punto di vista sterico. Catalizzatori a base di Cr supportato su silice amorfa e capaci di polimerizzare efficientemente l'etilene e le olefine sono stati scoperti negli stessi anni (catalizzatore Phillips). Tuttavia la presenza di un supporto amorfo non ha permesso l'apparizione di proprietà stereospecifiche.

La nascita e lo sviluppo della catalisi omogenea

Il catalizzatore omogeneo (o meglio il suo precursore) che ha dato fama a Wilkinson (Premio Nobel 1973, Fig. 6) è il complesso $\text{CpRh(I)[P(Ph)}_3\text{]}_3$ capace di catalizzare l'idrogenazione delle olefine.

Questo complesso non è tuttavia la vera specie attiva, ma solo il suo precursore. Infatti la specie attiva si genera dal suo precursore per eliminazione di un gruppo P(Ph)_3 . La mancanza di un legante fa sì che l'atomo metallico (Rh) possieda una "open-side" ove i substrati (idrogeno e olefina) possono facilmente legarsi.

Esso è capace sia di dissociare l'idrogeno con formazione di un idruro che di aggiungere una molecola di olefina. Si tratta del primo catalizzatore "single site" a struttura ben definita.

Poiché sia il catalizzatore di Wilkinson che i catalizzatori eterogenei a base di Pd, Pt ecc. supportati sono attivi nelle idrogenazioni, è opportuno a questo punto confrontare i due sistemi e definire i catalizzatori in termini di numero di siti metallici coinvolti. Da quanto illustrato risulta chiaro come il catalizzatore di Wilkinson sia un classico "single site" (poiché un solo atomo metallico è coinvolto nell'atto catalitico) mentre un catalizzatore metallico sia un classico "multiple site" (poiché il processo catalitico avviene tramite l'intervento di molti atomi metallici).

Entrambi i sistemi catalizzano la reazione di idrogenazione $\text{CRR}'=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCRR}'-\text{CH}_3$

con formazione di molecole contenenti gruppi asimmetrici HCRR'. Tuttavia essi non sono enantioselettivi e quindi originano solo racemi. Considerata l'importanza nella chimica farmaceutica degli isomeri levogiri, si è posto il problema di creare catalizzatori enantioselettivi. È proprio in questo settore che Knowles, Noyori e Sharples (premi Nobel 2001) hanno portato delle sostanziali innovazioni. In particolare Knowles nel 1968 rimpiazzò il legante achirale P(Ph)_3 presente nel catalizzatore di Wilkinson con il legante chirale P(Ph)(Me)(Propyl) . Tramite questo nuovo legante "ancillare" chirale egli ottenne così un nuovo catalizzatore di idrogenazione capace di selettività chirale. Un vero successo! Analogamente e approssimativamente nello stesso periodo Noyori ha sviluppato altri catalizzatori di idrogenazione chirali contenenti atomi metallici differenti dal Rh utilizzando nuovi e più sofisticati leganti (come il famoso BNP). Queste innovazioni non possono tuttavia essere qui descritte in dettaglio per ragioni di brevità.

Infine Sharples dimostrò come il complesso metallico del Ti(IV) $[\text{Ti(OPr)}_4]$ in presenza del legante ancillare chirale dietiltartrato, sia in grado catalizzare ossidazioni parziali chirali di substrati insaturi.

Fu evidente a questo punto che dopo queste scoperte una strada generale verso la selettività chirale era ormai aperta.

Se mettiamo ora insieme le scoperte riguardanti la stereoselettività da una parte e l'enantioselettività dall'altra comprendiamo quanto cammino sia stato compiuto nella seconda metà del secolo XX. Ci possiamo chiedere a questo punto se l'attività chirale sia una prerogativa solamente dei catalizzatori omogenei la cui struttura può essere, in linea di principio, disegnata a piacere. In realtà anche i catalizzatori eterogenei possono mostrare attività chirali. Il principio utilizzato è sostanzialmente il medesimo: far intervenire leganti ancillari chirali. Un esempio è illustrato in Fig. 7.

Yves Chauvin
2005



Robert H. Grubbs
2005



Richard Schrock
2005



Motivazione

For the development of the metathesis method in organic synthesis

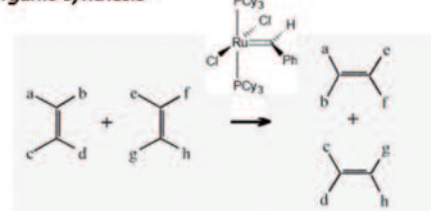
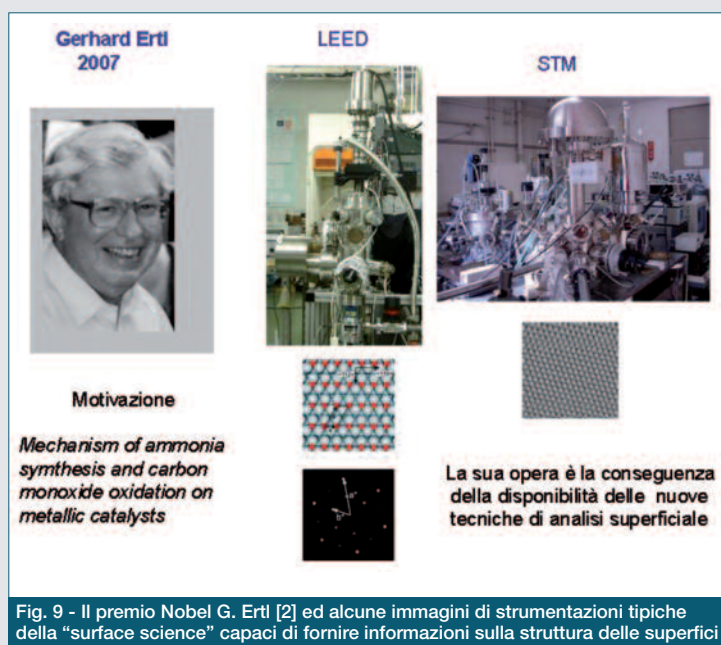


Fig. 8 - I premi Nobel del 2005 sulle reazioni di metatesi [2]. In basso una tipica reazione di metatesi ed un catalizzatore carbenico (Grubbs)



Il legante ancillare è in questo caso la l-cinconidina adsorbita alla superficie del metallo. Essa induce probabilmente la formazione di un canale chirale che favorisce l'enantioselettività nelle reazioni di idrogenazione. È del tutto evidente a questo punto come la sintesi e l'utilizzo come catalizzatori di solidi con struttura cristallina chirale ben definita potrebbe essere un altro importante passo avanti ed un'innovazione di grande rilievo. Un simile risultato dovrebbe vedere la confluenza della catalisi con la scienza dei materiali.

Le grandi innovazioni introdotte dalla catalisi omogenea e premiate con i Nobel del 2001 non hanno interrotto le scoperte della catalisi omogenea. Esse infatti continuarono con la messa a punto dei catalizzatori di metatesi da parte di Chauvin, Grubbs e Schrock, che, per questa ragione, vennero premiati con il premio Nobel del 2005 (Fig. 8). Come è noto la reazione di metatesi, descritta nella parte inferiore della figura, è un'operazione chimica che apre grandi spazi sintetici.

La struttura carbenica dei catalizzatori (nella figura quello di Grubbs) è chiaramente illustrata nella figura in basso. I composti carbenici usualmente chiamati catalizzatori sono in realtà dei precursori mentre la vera specie catalitica si ottiene (come nel catalizzatore di Wilkinson) per perdita di almeno un legante (nel nostro caso PCy_3). In sostanza un complesso metallico per essere attivo deve sempre essere coordinativamente insaturo. Ma questo è esattamente quello che capita per gli atomi esposti sulle superfici che sono necessariamente coordinativamente insaturi. In ciò sta un legame tra la catalisi eterogenea e quella omogenea.

Gerhard Ertl (2007): la "Surface Science" e i fondamenti della catalisi eterogenea

L'opera di Ertl è la conseguenza della disponibilità delle nuove tecniche di analisi superficiale su cristalli singoli, tra i quali LEED (Low Electron Energy Diffraction), RAIRS (Reflectance Absorption Infrared Spec-

troscopy), STM (Scanning Tunnelling Microscopy), EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), che hanno permesso di investigare in dettaglio a livello atomico molecolare la struttura delle superfici e i processi di adsorbimento. Per quanto riguarda invece i catalizzatori reali (che sono altamente dispersi) le tecniche spettroscopiche più utili sono storicamente risultate FTIR, Raman, UV-Vis-NIR. Di come i risultati ottenuti su singoli cristalli e su materiali dispersi si siano influenzati a vicenda meriterebbe un discorso separato che non è possibile in questa sede (Fig. 9).

L'uso esteso di queste nuove tecniche molto costose ha permesso a Ertl di chiarire il meccanismo superficiale di reazioni molto "antiche", come la sintesi dell'ammoniaca e l'ossidazione dell'ossido di carbonio. È rilevante a questo punto rimarcare come il meccanismo della sintesi dell'ammoniaca (reazione che ha dato il Nobel a Fritz Haber nel 1918) abbia dovuto attendere quasi un secolo per essere chiarito. Un altro punto che merita un commento è il fatto che i mezzi di stampa nel commentare il premio conferito a Ertl ne abbiano parlato come scoperta delle marmitte catalitiche (evidentemente facendo riferimento all'ossidazione dell'ossido di carbonio).

Ulteriori sviluppi della catalisi omogenea

Il periodo d'oro della catalisi omogenea non è certamente terminato con i Nobel del 2005 (Fig. 10).

Infatti nel 2010 vengono premiati altri tre scienziati (Heck, Negishi e Suzuki) per le loro scoperte nel campo delle cosiddette reazioni di *cross coupling*. La motivazione del premio, come spesso accaduto per molti Nobel, non fa riferimento esplicito alla catalisi.

Tuttavia considerato che le reazioni da loro scoperte possono avveni-

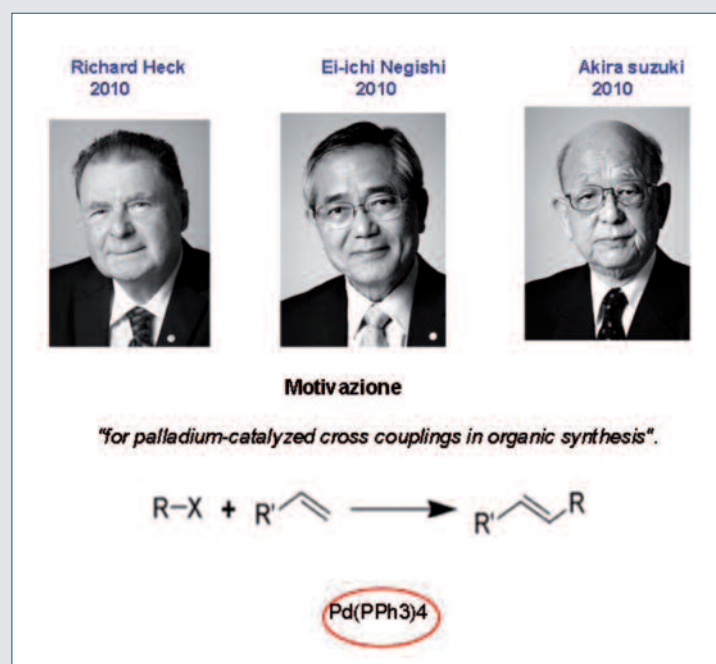




Fig. 11 - Struttura di una zeolite MFI (da una copertina di *Science*). Nella parte destra della figura sono illustrate alcune reazioni catalizzate da zeoliti MFI con proprietà acide (HZSM5) e reazioni catalizzate da zeoliti MFI contenenti Ti(IV) (TS1)

re solo se catalizzate da complessi organometallici (e qui a mio parere sta la principale novità), non possiamo esitare nel farle rientrare a pieno titolo nella nostra storia.

È interessante notare come il catalizzatore (o meglio il precursore) sia una tetrafosfina di palladio $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$.

Il catalizzatore reale è tuttavia ritenuto provenire dalla precedente per perdita di uno o due leganti (PPh_3). Anche in questo caso la specie veramente attiva è coordinativamente insatura!

Di un certo interesse può essere la discussione ancora in atto circa la vera specie catalitica. Infatti alcuni ritengono che nella miscela di reazione si formino delle particelle colloidali di Pd e che la reazione non sia omogenea ma bensì eterogenea. Il problema è tutt'altro che secondario poiché può addirittura coinvolgere il catalizzatore di Wilkinson e tutti catalizzatori che fanno uso di metalli nobili (che formano facilmente particelle colloidali).

Altri contributi non premiati

Con il breve rendiconto delle opere dei 19 premi Nobel illustrato nei capitoli precedenti potremmo considerare chiusa la nostra storia. Tuttavia essendo mia fondata convinzione che il riconoscimento di Stoccolma non descriva completamente sia la ricchezza della catalisi come si è sviluppata nell'ultimo secolo sia le sue grandi prospettive future (dopo tutto è alla base della sintesi chimica selettiva che rappresenta il cuore della chimica) mi permetto alcune aggiunte che purtroppo hanno il difetto della parzialità. Un esempio di catalisi non onorata dal massimo premio è la catalisi eterogenea basata sui solidi microporosi (ad esempio le zeoliti, Fig. 11).

Allo sviluppo di questi catalizzatori microporosi hanno contribuito grandemente R. Barrer [4] e E.M. Flanigen [5], mentre per quanto riguarda le titanio silicaliti va ricordato il contributo del gruppo di ricer-

ca Eni di S. Donato Milanese [6, 7].

Un altro esempio è rappresentato dai catalizzatori di polimerizzazione con struttura diversa dai classici Ziegler-Natta, soprattutto basati su complessi di zirconio Cp_2ZrCl_2 [8, 9]. Da notare come anche in questo caso il complesso Cp_2ZrCl_2 sia solo il precursore.

La specie cataliticamente attiva si ottiene per eliminazione dei due clori e loro parziale sostituzione con un gruppo alchile. La specie attiva è dunque $\text{Cp}_2\text{Zr CH}_3\Box$ (ove con $\Box$ si indica una vacanza coordinativa capace di coordinare una molecola di olefina). Attraverso la sostituzione intelligente con opportuni leganti stericamente ben disegnati degli anelli ciclopentadienici Cp, si originano nuovi catalizzatori di struttura infinitamente modulabile che hanno permesso la sintesi di polimeri stereoregolari di ogni tipo. Mi sembra che si sia trattato di un successo della catalisi senza precedenti meritevole di essere menzionato.

Si potrebbe continuare quasi indefinitamente lungo questa direzione elencando molti altri contributi.

Mi limito tuttavia solo a citare alcuni ambiti scientifici ove si stanno facendo molti progressi, quali la fotocatalisi (che sarà rilevante in molte applicazioni dell'energia solare), l'elettrocatalisi, il computer modelling dei processi di adsorbimento e delle reazioni catalitiche, la catalisi enzimatica, i metodi chimico-fisici altamente sensibili capaci di investigare la struttura dei siti catalitici e degli intermedi del processo, la sintesi di catalizzatori ottenuti per ancoraggio di complessi omogenei su supporti solidi, la sintesi di nuovi solidi microporosi anche di carattere polimerico, la sintesi di catalizzatori biomimetici e così via.

Conclusioni

Dal semplice elenco sommariamente illustrato nei capitoli precedenti credo si possa concludere senza esitazione come la catalisi, essendo posizionata al cuore della chimica sintetica, sia stata e continuerà ad essere un motore permanente dello sviluppo della sintesi chimica selettiva e della creazione di nuovi materiali catalitici con carattere supramolecolare nonché uno stimolo per la messa a punto di metodi di indagine chimico-fisici sempre più sofisticati.

Bibliografia

- [1] S. Califano, Storia della Chimica, Bollati Boringhieri, 2010.
- [2] Tutti i dati sui Nobel Laureates (comprese le Nobel lectures) si possono trovare su www.nobelprize.org
- [3] M. Nobutaka, H. Konrad, A. Baiker, *JACS*, 2011, **133**(49), 19567.
- [4] R.M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic, 1978, 316.
- [5] E.M. Flanigen *et al.*, *Nature*, 1978, **271**(5645), 512.
- [6] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, 1983, *US Pat.* 4 410 501.
- [7] R. Millini, G. Perego, G. Bellussi, *Topics Catal.*, 1999, **9**, 13.
- [8] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, 1980, **18**, 99.
- [9] H. Sinn *et al.*, *Angew. Chem.*, 1980, **19**(5), 390.