

Attualità

CATALIZZATORI IBRIDI ORGANICO-INORGANICI MULTIFUNZIONALI PER PROCESSI CHIMICI A PIÙ STADI

Enrica Gianotti, Leonardo Marchese

Dipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologica

Università del Piemonte Orientale (AL)

enrica.gianotti@uniupo.it



L'obiettivo generale di MULTI2HYCAT è di contribuire all'attuazione delle politiche e direttive dell'UE in materia di competitività e sostenibilità (ad esempio azione per il clima, strategia energetica, crescita verde), attraverso la progettazione di catalizzatori ibridi innovativi. Ciò include la preparazione e la validazione di materiali organico-inorganici porosi gerarchici innovativi con diversi siti attivi inseriti in posizioni strutturali specifiche, che verranno utilizzati come catalizzatori eterogenei ibridi per eseguire processi catalitici a più stadi con elevate conversioni e selettività verso i prodotti desiderati.

MULTI-site Organic-Inorganic HYbrid CATalysts for MULTI-Step Chemical Processes

The general objective of MULTI2HYCAT is to contribute to the implementation of the EU policies and Directives on competitiveness and sustainability (e.g. Climate Action, Energy Strategy, Green Growth), through the validation of novel concepts in hybrid materials design for heterogeneous catalysis. This includes the preparation and validation of innovative hierarchical porous organic-inorganic materials with several active sites perfectly located in specific structural positions in their framework which will be used as reusable hybrid active catalyst to carry out multi-step catalytic processes with high conversions and selectivities towards the desired products.

Il progetto MULTI2HYCAT (<https://www.multi2hycat.eu>), acronimo per “MULTI-site organic-inorganic HYbrid CATalysts for MULTI-step chemical processes”, è stato finanziato nell'ambito del programma della Comunità Europea “Horizon 2020” ed è coordinato da un gruppo di ricerca dell'Università del Piemonte Orientale. Il progetto è iniziato a gennaio 2017 ed ha una durata di 4 anni.

Leonardo Marchese, direttore del Dipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologia (DISIT) dell'Università del Piemonte Orientale è il coordinatore ed Enrica Gianotti è il Manager Tecnico (Technical Manager) del progetto, diventato realtà grazie a una costante azione di networking internazionale con università e aziende con una chiara vocazione di ricerca e un profilo altamente innovativo.

In questo gruppo o pool di ricerca di altissimo livello, costituito da 4 università e 4 aziende, si inseriscono, oltre all'Università del Piemonte Orientale, l'Università di Southampton (UK), il Centre National de la Recherche Scientifique (Francia) e l'Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Spagna). Sono partner industriali del progetto aziende di riconosciuta proiezione mondiale quali SOLVAY (Belgio), Almirall S.A. (Spagna), PNO Consultants GmbH (Germania) e Cage Chemicals Srl (Italia), uno spin-off dell'Università del Piemonte Orientale. La composizione di un Consorzio caratterizzato

da competenze complementari è uno dei punti di forza del progetto “MULTI2HYCAT” ed è uno dei pilastri su cui poggia un ambizioso programma quadriennale di ricerca e innovazione (RIA). Il progetto è in linea con le politiche dell’Unione Europea in termini di competitività e sostenibilità energetica e ambientale, che affronta 3 tra le più importanti sfide scientifiche e sociali del prossimo secolo. L’idea del progetto nasce dall’osservazione della natura, in particolare prende come riferimento il comportamento degli enzimi, catalizzatori naturali, che sono in grado di portare a termine processi chimici complessi altamente selettivi e specifici negli organismi viventi garantendo la sopravvivenza della specie. Partendo da questo spunto, lo scopo del progetto “MULTI2HYCAT” è lo sviluppo di materiali innovativi ibridi multifunzionali, cioè materiali costituiti da una parte organica e una inorganica (Fig. 1). La loro missione è migliorare e rendere più sostenibili, meno inquinanti e più sicuri, alcuni processi industriali per la produzione di composti chimici e di farmaci. Attuare processi alternativi a quelli attualmente in uso nell’industria, che permettano di abbassare i costi e l’inquinamento da sottoprodotti e solventi da smaltire, nonché di ridurre i consumi energetici grazie all’utilizzo di nuove vie di sintesi dei prodotti chimici, è l’obiettivo finale. Infatti, i materiali innovativi sviluppati nel corso del progetto saranno in grado di portare a termine processi catalitici multi-step con alte conversioni e selettività verso i prodotti desiderati: in altre parole, questi materiali saranno in grado di produrre composti chimici e farmaci con ridotti costi economici e ambientali.

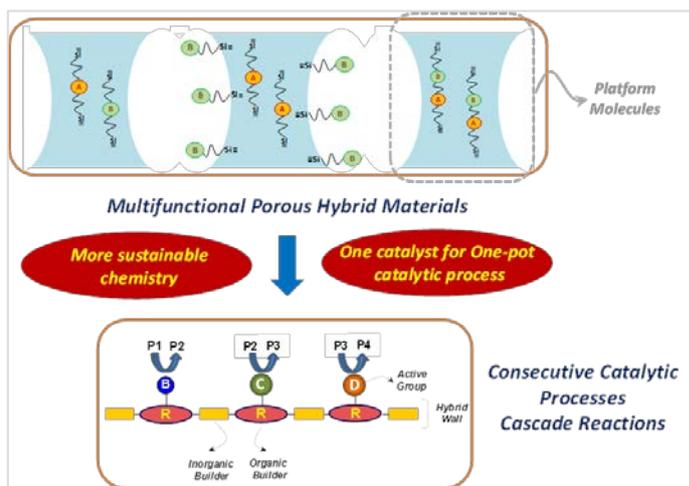


Fig. 1 - Materiali multifunzionali ibridi come catalizzatori eterogenei per reazioni consecutive o a cascata

L’obiettivo principale di MULTI2HYCAT è la progettazione, la sintesi e la validazione industriale in reattori pre-pilota di una nuova classe di materiali ibridi organici-inorganici multifunzionali con porosità gerarchica che verranno utilizzati come catalizzatori eterogenei in processi di catalisi stereoselettiva a più stadi con alte conversioni (>90%) e selettività (tra 80-90%) nei confronti del prodotto finale. Questi catalizzatori ibridi innovativi verranno impiegati per catalizzare reazioni che porteranno alla sintesi di principi attivi di farmaci e di intermedi di chimica fine.

Le attività di ricerca scientifica svolte negli ultimi due decenni hanno consentito la preparazione di materiali ibridi di classe I, in cui le interazioni tra due diverse fasi sono di natura debole, come le forze di van der Waals, il legame idrogeno o interazioni elettrostatiche. La necessità di ottenere materiali funzionalizzati più robusti e stabili attraverso la formazione di un legame covalente tra unità organiche e inorganiche ha permesso lo sviluppo di nuovi approcci di sintesi per ottenere materiali ibridi di classe II. Tuttavia, questa famiglia di catalizzatori ibridi mostra ancora basse conversioni e selettività a causa di una distribuzione non omogenea dei diversi centri attivi, posizionati casualmente all’interno del reticolo inorganico, favorendo

fenomeni di neutralizzazione tra i siti attivi e impedendo così la necessaria formazione di intermedi di reazione idonei in processi catalitici consecutivi o in cascata.

Scopo essenziale del progetto MULTI2HYCAT è proprio quello di superare gli ostacoli di cui sopra attraverso un'accurata progettazione e preparazione dei materiali ibridi, controllando efficacemente la localizzazione dei siti attivi e scegliendo accuratamente l'architettura del supporto inorganico, delle sue porosità (dimensioni, forma, connettività dei pori) e delle proprietà chimiche delle pareti dei pori. Questo approccio consentirà una distribuzione omogenea dei centri catalitici all'interno dei pori, minimizzando così la neutralizzazione reciproca dei siti attivi a causa di reazioni collaterali indesiderabili.

Il progetto si basa su una strategia di sviluppo rappresentata in Fig. 2:

1. preparazione preliminare di *spacer* o *linker* organici e precursori organico-inorganici multifunzionali, contenenti diversi siti attivi, da incorporare in strutture inorganiche porose;
2. sintesi di materiali porosi ibridi multifunzionali con precisa localizzazione dei siti attivi. Le piattaforme con diversi siti attivi avranno un ruolo multifunzionale: i) strutturale, come unità costruttive, favorendo la formazione di strutture porose; ii) modulabile in termini di proprietà idrofobiche/idrofiliche e superficiali; iii) catalitico, come centro attivo, coinvolto nel meccanismo di reazione; e iv) direzionabile, con proprietà per controllare l'orientamento del substrato e/o degli stati di transizione;
3. sintesi e validazione dei catalizzatori eterogenei ibridi e processi reattivi a più fasi a livello industriale pre-pilota: il progetto MULTI2HYCAT intende infatti scalare la sintesi di materiali ibridi selezionati con l'obiettivo di dimostrare le prestazioni superiori dei catalizzatori in diverse condizioni di temperatura e pressione, e mantenendo bassi i costi del catalizzatore finale.

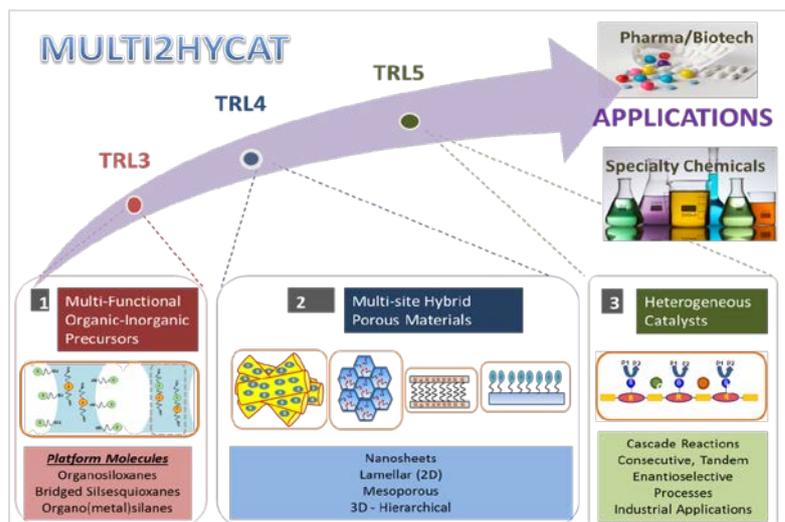


Fig. 2 - Strategia del progetto MULTI2HYCAT

Accanto all'attività di ricerca sperimentale che prevede la sintesi, la caratterizzazione chimico-fisica e la valutazione delle prestazioni catalitiche dei diversi catalizzatori ibridi sviluppati, verranno anche impiegati strumenti computazionali (QM/MM/DFT) per aiutare la progettazione sintetica e per lo studio dei meccanismi di reazione e della cinetica.

Durante il primo periodo del progetto, sono stati analizzati e identificati alcuni precursori monomerici per sintetizzare i catalizzatori ibridi organico-inorganici a singolo sito, mentre nel secondo periodo l'attenzione è stata focalizzata sullo sviluppo di catalizzatori ibridi multi-sito. Prima di tutto, sono state esplorate diverse strategie sintetiche al fine di produrre una piattaforma con siti attivi differenti da ancorare su diversi supporti inorganici. Tutte le piattaforme multi-sito sono state inizialmente testate in reazioni catalitiche in fase omogenea al fine di evidenziare la piattaforma più adatta.

Sono state sintetizzate con successo 3 piattaforme multi-sito, a partire da diverse a singolo-sito:

- la 1^a generazione è una piattaforma basata su s-triazina;
- la 2^a generazione si basa su derivati BAM-BINAP. Questi sistemi hanno mostrato una potenziale applicazione catalitica nelle reazioni in cascata;
- la 3^a generazione si basa sulla catalisi enantioselettiva.

Attualmente, le piattaforme più promettenti sono state ancorate sui supporti inorganici, producendo così catalizzatori ibridi multi-funzionali, ed è stata effettuata la valutazione delle prestazioni catalitiche su scala di laboratorio. I materiali ibridi con le prestazioni migliori sono ora in via di scale-up da parte delle aziende partner del progetto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Erigoni, G. Paul *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, **9**, 6308, DOI: <https://doi.org/10.1039/C9CY01609K>
- [2] J.M. Moreno, A. Velty, U. Díaz, *Materials*, 2019, **12**(12), 1953, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12121953>
- [3] S. Chapman, A.J. O'Malley *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 9938, DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201901188>
- [4] C. Ivaldi, I. Miletto *et al.*, *Molecules*, 2019, **24**(5), 848, DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules24050848>
- [5] J.M. Moreno, A. Velty *et al.*, *Chem. Sci.*, 2019, **10**(7), 2053, DOI: <https://doi.org/10.1039/C8SC04372H>
- [6] S. Sáez-Ferre, M. Boronat *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**(29), 16821, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05069>
- [7] S. Llopis, T. García *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 5835, DOI: <https://doi.org/10.1039/C8CY01650J>
- [8] G. Paul, C. Bisio *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 5684, DOI: <https://doi.org/10.1039/c7cs00358g>
- [9] I. Miletto, C. Ivaldi *et al.*, *Chemistry Open*, 2018, **7**(4), 297, DOI: <https://doi.org/10.1002/open.201800001>
- [10] I. Miletto, G. Paul *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**(41), 9952, DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201701978>