



CATALISI SELETTIVA E SPETTROSCOPIE: UN BINOMIO ESSENZIALE A CAVALLO TRA CHIMICA FONDAMENTALE E INDUSTRIALE



LA PROGETTAZIONE RAZIONALE DI UN CATALIZZATORE SELETTIVO È UNA SFIDA SIA PER LA MODERNA CATALISI INDUSTRIALE CHE PER LA RICERCA ACCADEMICA E RICHIEDE DI COMPRENDERE LA RELAZIONE TRA STRUTTURA E PROPRIETÀ. LA STRATEGIA QUI PROPOSTA SI BASA SULL'USO COMBINATO DI TECNICHE SPETTROSCOPICHE. VERRANNO DISCUSSI DUE ESEMPI DI STUDI FONDAMENTALI CONDOTTI IN STRETTA CONNESSIONE CON REALTÀ INDUSTRIALI

Riuscire a convincere le molecole, che sono oggetti complessi e di dimensioni normalmente inferiori a un nanometro, a muoversi in determinate direzioni e incontrarsi l'un l'altra per dare luogo a specifici prodotti in modo selettivo è da sempre una delle sfide principali della chimica. Che la cosa sia possibile lo dimostrano gli enzimi, perfette ed efficienti "macchine" ottimizzate dalla Natura in miliardi di anni. Gli enzimi catalizzano reazioni estremamente complesse in condizioni relativamente blande (temperatura ambiente, pressione atmosferica), nel contempo evitando la formazione di prodotti indesiderati. Il loro segreto risiede nella combinazione intelligente del sito attivo (normalmente costituito da uno o più centri metallici) e del suo intorno proteico, che, insieme, definiscono specifici percorsi di reazione per reagenti e prodotti. Imparando dagli enzimi, quello di cui ha bisogno il chimico per guidare le molecole di reagenti a formare uno specifico prodotto di reazione è un catalizzatore selettivo. Si tratta di un insieme organizzato di atomi e molecole in grado di governare non solo la barriera di attivazione della reazione, ma soprattutto i

cammini delle molecole. Sulla base di questa semplice definizione, è evidente che un *catalizzatore selettivo* è una nano-macchina molto complessa [1].

Semplificando al massimo, gli ingredienti fondamentali di un catalizzatore selettivo, illustrati in Fig. 1a), sono: il sito attivo, sul quale avviene l'atto catalitico vero e proprio (normalmente uno o più atomi metallici con almeno una vacanza di coordinazione necessaria per la coordinazione del substrato); una sfera di leganti più o meno complessa, che determina l'intorno del sito catalitico; in molti casi un co-catalizzatore (o attivatore), fondamentale per preparare il sito catalitico; infine, se la reazione avviene in soluzione bisogna considerare anche il solvente. Tutti questi fattori hanno un'enorme influenza sulle proprietà steriche ed elettroniche del sito attivo, con conseguenze importanti in termini di prestazioni catalitiche. Un esempio paradigmatico è quello dei catalizzatori omogenei di tipo metallocenico per la polimerizzazione delle olefine (Fig. 1b): è sufficiente una piccolissima variazione nel disegno del legante metallocenico per passare dalla produzione

di polipropilene isotattico (un materiale duro, rigido ed estremamente cristallino), a quella di polipropilene atattico (che, al contrario, è un materiale morbido e completamente amorfo) [2, 3]. Questo ed altri esempi in campo omogeneo dimostrano che la selettività di un catalizzatore dipende strettamente dalla sua composizione e struttura.

La possibilità di modificare le proprietà di un catalizzatore in modo da influenzare la selettività del processo è stata ed è tuttora ampiamente esplorata in campo industriale, ma fino ad ora è stata essenzialmente guidata da un approccio *trial-and-error*. Tale approccio è dettato dalla difficoltà di governare la molteplicità di fattori che influenzano le proprietà del catalizzatore. Noi chimici siamo infatti come l'orologiaio del romanzo di Primo Levi [4]: *"siamo ciechi, e non abbiamo quelle pinzette che sovente ci capita di sognare di notte [...] Se quelle pinzette le avessimo (e non è detto che un giorno non le avremo) saremmo già riusciti a fare delle cose graziose che fin adesso le ha fatte solo il Padreterno, per esempio montare non dico un ranocchietto o una libellula, ma almeno un microbo o il semino di*

*Lecture "Medaglia d'oro Ivano Bertini", XXV Congresso SCI, Arcavacata di Rende (CS)

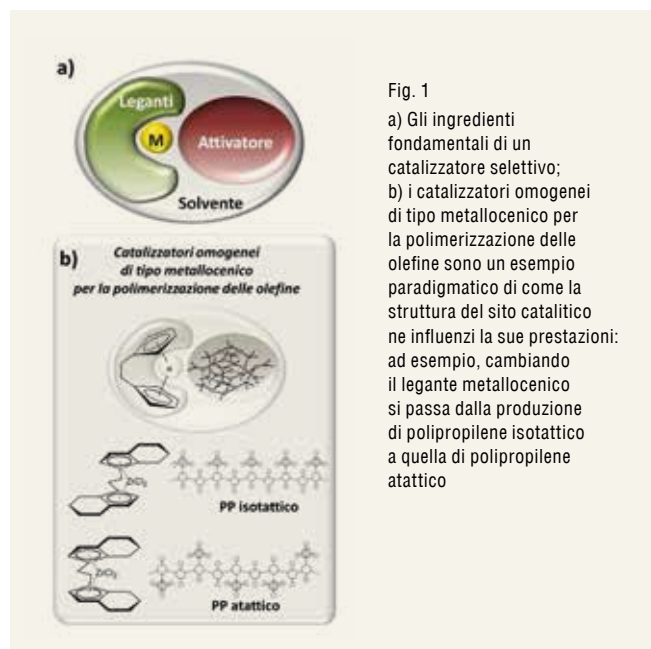


Fig. 1

a) Gli ingredienti fondamentali di un catalizzatore selettivo; b) i catalizzatori omogenei di tipo metallocenico per la polimerizzazione delle olefine sono un esempio paradigmatico di come la struttura del sito catalitico ne influenzi la sue prestazioni: ad esempio, cambiando il legante metallocenico si passa dalla produzione di polipropilene isotattico a quella di polipropilene atattico

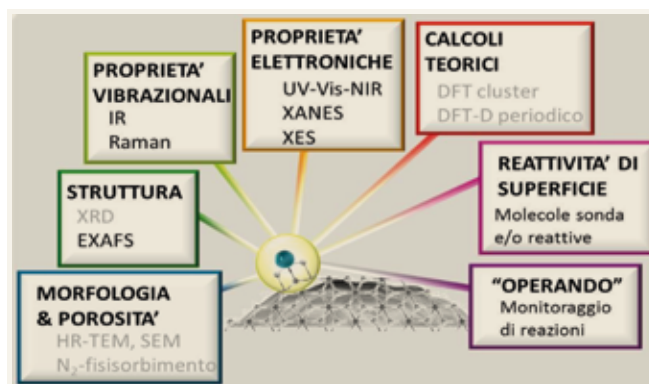


Fig. 2

L'utilizzo di molte tecniche di caratterizzazione, estremamente sensibili, è qui proposta come possibile soluzione per una progettazione razionale di catalizzatori eterogenei. In nero sono indicate le tecniche spettroscopiche; in grigio, altre tecniche che possono fornire informazioni complementari

una muffa". Tuttavia, sta diventando sempre più evidente che innovazione e sviluppo nel campo della catalisi industriale possono e devono essere perseguiti superando l'approccio *trial-and-error*, e muovendosi verso una progettazione razionale del catalizzatore e delle sue proprietà. Un approccio metodologico di questo tipo richiede la comprensione fine dei fattori (strutturali ed elettronici) che influenzano le proprietà del catalizzatore, e una razionalizzazione della relazione tra proprietà del catalizzatore e sue prestazioni catalitiche [5]. Se nel campo della catalisi omogenea è possibile identificare alcuni (anche se pochi) esempi eccellenti di catalizzatori disegnati *ad hoc* per uno specifico processo, nel campo della catalisi eterogenea l'impresa è molto più complicata. I catalizzatori eterogenei sono infatti caratterizzati, per loro stessa natura, da eterogeneità di siti e di funzionalità. Inoltre, nella maggior parte dei casi la fase attiva è altamente diluita e solo una piccola frazione dei siti costituenti la fase attiva sono realmente coinvolti nel processo catalitico, mentre tutti gli altri sono solo spettatori. A questo si deve aggiungere il fatto che la maggior parte dei catalizzatori eterogenei sono estremamente sensibili all'aria e lavorano in condizioni di reazione lontane da quelle esplorabili in laboratorio. Come fare, quindi, per identificare una relazione tra struttura, proprietà e prestazioni

catalitiche nel campo della catalisi eterogenea, requisito fondamentale per una progettazione razionale del catalizzatore adatto ad una specifica esigenza? Una possibile soluzione è l'utilizzo di molte tecniche di caratterizzazione (Fig. 2), estremamente sensibili, in grado di distinguere tra siti attivi e spettatori, e di operare in condizioni il più simili possibile alle condizioni di reazione. Nel seguito verrà mostrato come le tecniche spettroscopiche hanno questa potenzialità e possano giocare un ruolo essenziale nella catalisi selettiva.

I catalizzatori eterogenei per la polimerizzazione delle olefine offrono dimostrazioni eccellenti del ruolo delle spettroscopie nella comprensione razionale della relazione tra struttura del sito attivo e prestazioni catalitiche, e sono contemporaneamente esempi di notevole interesse in campo industriale. Le poliolefine (la cui produzione ammonta ormai a più di 150 Mt/anno) sono le materie plastiche più diffuse e versatili; economiche, non tossiche, facilmente riciclabili, si stanno dimostrando sempre più competitive nei confronti di materie plastiche ad alte prestazioni ma molto più costose. Alla base del grande successo delle poliolefine c'è la loro versatilità: partendo da un solo monomero (etilene o propilene) è possibile ottenere poliolefine con diversa micro-struttura e quindi diverse proprietà fisiche, semplicemente agendo sul

catalizzatore utilizzato per la loro produzione. Ad esempio, dal solo monomero etilene è possibile ottenere un numero enorme di polietileni caratterizzati da diversa densità, pesi molecolari, numero e tipo di ramificazioni. La quasi totalità delle poliolefine è attualmente prodotta mediante catalisi eterogenea, non solo per il minor costo, ma anche perché consente un maggior controllo della morfologia del polimero prodotto. Due sono i catalizzatori impiegati nella produzione industriale di poliolefine: il catalizzatore Phillips (Cr/SiO_2), responsabile della produzione di più del 50% del polietilene ad alta densità, e i catalizzatori Ziegler-Natta ($\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_x$), che hanno il monopolio della produzione di polipropilene isotattico. Questi catalizzatori, scoperti negli anni 1950 e in uso da più di sessant'anni, sono accomunati dal fatto che la struttura dei siti attivi è ancora in larga parte incognita [5]. Tra i due, il catalizzatore Phillips è stato senza dubbio quello maggiormente studiato mediante tecniche spettroscopiche. La sua natura di "single-site" (si tratta essenzialmente di ioni cromo supportati su silice amorfa, Fig. 3a), il fatto che lavori in condizioni di reazione molto blande e che non necessiti di attivatori, sono stati tra i fattori che lo hanno reso, fin dagli anni della sua scoperta, un banco di prova per numerose tecniche spettroscopiche nel momento del loro affermarsi [6]. In breve,



l'applicazione di molteplici spettroscopie ha consentito di capire che i siti attivi sono eterogenei, flessibili, e cooperano con il supporto. La spettroscopia FT-IR di molecole sonda, per prima, ha consentito di ottenere informazioni sulla natura dei siti attivi [7]. Gli spettri FT-IR di monossido di carbonio adsorbito a temperatura ambiente sulla superficie del catalizzatore (spettro blu in Fig. 3b) mostrano la formazione di carbonili di tipo "non-classico" (contributo prevalente di donazione σ): la presenza di più di una banda di assorbimento è un chiaro indizio di eterogeneità di specie Cr(II). All'abbassarsi della temperatura (corrispondente a un aumento di pressione, spettro rosso in Fig. 3b), i carbonili di Cr(II) cambiano drasticamente la loro natura, e sono dominati da un contributo prevalente di tipo retro-donazione π . Questo fenomeno fu da subito interpretato come dovuto all'inserzione di ulteriori molecole di CO nella sfera di coordinazione dei siti Cr(II) a scapito di leganti più deboli appartenenti alla superficie della silice (ponti silossanici), come mostrato in Fig. 3c [8]. I siti Cr(II) sono dunque flessibili sulla superficie della silice, che si comporta da macro-legante. Una conferma di questo scenario è venuta in anni più recenti dall'applicazione della spettroscopia Raman, che ha dimostrato come l'adsorbimento di CO sui siti Cr(II) comporti un importante ri-arrangiamento della loro struttura locale (che si riflette in un cambiamento delle proprietà vibrazionali) [9]; nonché da misure di spettroscopia di assorbimento di raggi X (EXAFS), che hanno dimostrato che la formazione di carbonili comporta un allungamento medio del legame Cr-O alla superficie [10]. Complessivamente, l'applicazione di molte tecniche spettroscopiche complementari allo studio del catalizzatore Phillips ha consentito di mettere in evidenza il ruolo fondamentale della silice nello stabilizzare i siti Cr(II), la cui flessibilità strutturale è la chiave per comprenderne l'attività catalitica in presenza di adsorbati [5, 11].

Più recentemente, le stesse tecniche spettroscopiche sono state utilizzate per investigare l'effetto sui siti cromo di alcuni agenti modificanti utilizzati nella pratica industriale per ottenere diversi prodotti polimerici. Ad esempio, il catalizzatore Phillips modificato con idrosilani (come SiH_4) è noto produrre un polietilene ramificato a bassa densità (LLDPE) attraverso un meccanismo di generazione *in situ* di α -olefine [12]. L'uso combinato di mol-

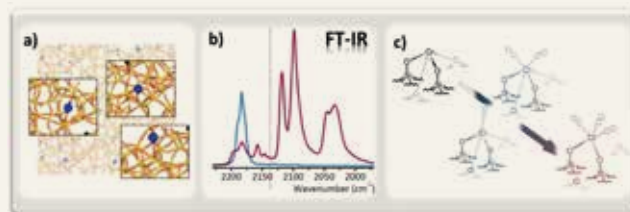


Fig. 3

Parte a): rappresentazione schematica di tre possibili siti attivi sulla superficie del catalizzatore Phillips Cr(II)/SiO₂ (giallo, rosso e blu rappresentano rispettivamente atomi di Si, O e Cr); Parte b): spettri FT-IR di CO adsorbito sul catalizzatore Cr(II)/SiO₂ a temperatura ambiente (blu) e a 100 K (rosso). La linea tratteggiata separa la regione caratteristica dei carbonili non classici (a sinistra) da quella dei carbonili classici (a destra); Parte c): rappresentazione schematica della formazione di carbonili sul catalizzatore Cr(II)/SiO₂ all'aumentare del ricoprimento di CO. Si noti che l'inserzione di tre molecole di CO nella sfera di coordinazione del cromo (struttura in rosso) avviene a scapito di un legante più debole appartenente alla superficie della silice

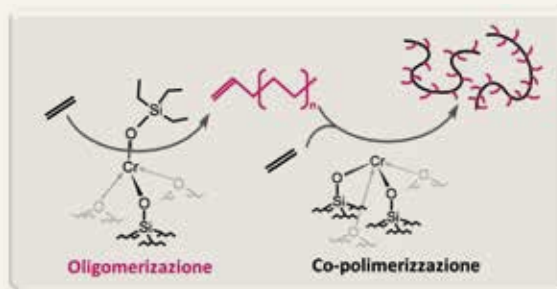


Fig. 4

Effetto della modifica con idrosilani sul catalizzatore Phillips Cr(II)/SiO₂: una frazione dei siti Cr(II) viene modificata, per dare luogo a siti più flessibili, responsabili dell'oligomerizzazione dell'etilene. La frazione di siti non modificati è responsabile della co-polimerizzazione delle α -olefine con l'etilene, per dare LLDPE

te tecniche spettroscopiche (FT-IR, UV-Vis in riflettanza diffusa, XAS) ha permesso di capire che solo una frazione dei siti cromo viene modificata: i siti modificati beneficiano di una maggiore flessibilità grazie alla sostituzione di un legante rigido con la superficie della silice da parte di un legante più mobile, come mostrato in Fig. 4. Tali siti sono responsabili dell'oligomerizzazione dell'etilene ad α -olefine, che vengono successivamente incorporate nella catena polimerica in crescita sui siti non modificati [13, 14]: un esempio eccellente di catalisi tandem!

Un secondo esempio per illustrare la potenzialità delle tecniche spettroscopiche nello studio di catalizzatori selettivi è la caratte-

rizzazione di nano-particelle metalliche, che sono alla base di un numero sterminato di catalizzatori per la produzione di prodotti per la chimica fine e non solo. Ad esempio, catalizzatori a base di nano-particelle di palladio supportate su carboni o ossidi (come allumina, o silici-allumina) sono fondamentali per reazioni di idrogenazione. Le proprietà delle nano-particelle, in termini di distribuzione delle dimensioni, morfologia, interazione con il supporto, hanno un'enorme influenza sulle prestazioni catalitiche e possono determinare la selettività del processo catalizzato. A loro volta, le proprietà delle nano-particelle dipendono da innumerevoli variabili di sintesi, che per la maggior parte

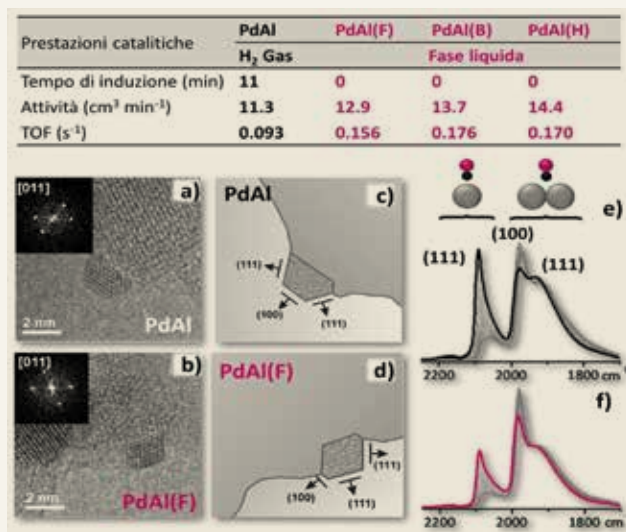


Fig. 5

In tabella sono riassunte le prestazioni (tempo di induzione, attività e *turnover frequency*, TOF) di un catalizzatore Pd/Al₂O₃ ridotto in fase liquida (con formiato di sodio, PdAl(F), sodio boro idruro, PdAl(B) o con idrogeno, PdAl(H)) o in H₂ gas, PdAl, nella reazione di debenzilazione del 4-benzilossifenolo a idrochinone e toluene. Parti a) e b): immagini TEM rappresentative delle nano-particelle di Pd in PdAl e PdAl(F); parti c) e d): facce esposte per le nano-particelle mostrate in parti a) e b); parti e) e f): spettri FT-IR di CO adsorbito sugli stessi campioni, in funzione del ricoprimento di CO. Le bande di assorbimento sono dovute a CO adsorbito linearmente sulla faccia (111) e a ponte sulle facce (100) e (111)

dei casi vengono ottimizzate sulla base di un approccio empirico. Una di queste variabili è, ad esempio, il metodo con cui vengono ridotte le nano-particelle; anche se la fase attiva nelle condizioni tipiche di una reazione di idrogenazione è palladio metallico, infatti, nel catalizzatore di partenza il palladio è in forma più o meno ossidata.

Studi recenti [15] hanno dimostrato che la procedura di riduzione di un catalizzatore Pd/Al₂O₃ ha influenza sulle sue prestazioni in reazioni di idrogenazione (come la reazione di debenzilazione del 4-benzilossifenolo a idrochinone e toluene). In particolare, un catalizzatore ridotto in fase liquida (mediante agenti riducenti come formiato di sodio) mostra un tempo di induzione più corto e una maggiore attività catalitica rispetto a un catalizzatore ridotto con idrogeno in fase gas (tabella in Fig. 5). Le migliori prestazioni catalitiche sono state attribuite a un maggiore ordine strutturale delle nano-particelle, sia di bulk che di superficie. Ancora una volta sono state le tecniche spettroscopiche, e in parti-

colare la spettroscopia FT-IR di adsorbimento di monossido di carbonio, a determinare una relazione tra struttura del catalizzatore e sue prestazioni catalitiche. In Fig. 5 sono mostrate due immagini al microscopio elettronico in trasmissione (TEM) rappresentative delle nano-particelle di palladio sul catalizzatore Pd/Al₂O₃ ridotto in fase liquida e in fase gas, e i corrispondenti spettri FT-IR di CO adsorbito sugli stessi campioni. Mentre le immagini TEM sono sostanzialmente indistinguibili (dunque incapaci di tracciare una relazione tra struttura della fase attiva e attività catalitica), gli spettri FT-IR mostrano differenze nelle intensità relative delle bande di assorbimento dovute ai carbonili di palladio lineari (banda intorno a 2100 cm⁻¹) e pontati (bande nell'intervallo 2000-1800 cm⁻¹).

I due esempi raccontati nelle pagine precedenti illustrano il ruolo essenziale che le tecniche spettroscopiche possono (e devono) avere nel guidare la progettazione razionale di un catalizzatore selettivo, ponendosi quindi al confine tra chimica fondamentale e industriale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Zecchina *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 2440.
- [2] S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 534.
- [3] R. Mulhaupt, *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, **204**, 289.
- [4] P. Levi, La chiave a stella.
- [5] E. Groppo *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3**, 858.
- [6] E. Groppo *et al.*, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 115.
- [7] A. Zecchina *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 972.
- [8] A. Zecchina *et al.*, *J. Mol. Catal.*, 1994, **86**, 423.
- [9] E. Groppo *et al.*, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 2019.
- [10] D. Gianolio *et al.*, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 976.
- [11] A. Zecchina, E. Groppo, *Proc. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci.*, 2012, **468**, 2087.
- [12] M.P. McDaniel, *Adv. Catal.*, 2010, **53**, 123.
- [13] C. Barzan *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 17277.
- [14] C. Barzan *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 2239.
- [15] E. Groppo *et al.*, *J. Catal.*, 2012, **287**, 44.

Selective Catalysis and Spectroscopies: a Fundamental Pair at the Frontier Between Fundamental and Industrial Chemistry

The rational design of a selective catalyst is a challenge for both modern industrial catalysis and academic research, and requires the understanding of the structure-properties relationship. The strategy here proposed involves the combined use of spectroscopic techniques. We will discuss two examples of fundamental studies developed in strict connection with industrial realities.

ELENA GROPPA

DIPARTIMENTO DI CHIMICA
CENTRO INTERDIPARTIMENTALE NIS E INSTM
UNIVERSITÀ DI TORINO

ELENA.GROPPA@UNITO.IT