



CLAUDIO EVANGELISTI
CNR-ISTITUTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE MOLECOLARI (ISTM)
MILANO
CLAUDIO.EVANGELISTI@ISTM.CNR.IT

CATALIZZATORI SUPPORTATI A BASE DI METALLI NOBILI PER TRASFORMAZIONI ORGANICHE SELETTIVE

La sempre crescente richiesta di catalizzatori a base di metalli nobili sul mercato globale ha favorito lo sviluppo di nuovi approcci per la sintesi di catalizzatori altamente efficienti. In questo contributo è descritta la tecnica di metal vapour synthesis (MVS) per la sintesi di catalizzatori supportati, fornendo alcuni recenti esempi di catalizzatori a base di metalli nobili (quali palladio e platino) ed il loro impiego in reazioni organiche selettive di interesse in chimica fine.

La catalisi eterogenea è uno strumento fondamentale e inevitabile per lo sviluppo di reazioni chimiche nuove ed efficienti, nonché per la loro sostenibilità economica e ambientale. Oltre il 90% dei processi chimici impiegati a livello industriale nel settore dell'energia e della chimica fine, sia consolidati che emergenti, prevedono infatti l'impiego di catalizzatori eterogenei spesso come nanomateriali funzionali [1-3]. Questi processi costituiscono da soli oltre il 30% del PIL globale ed il mercato dei catalizzatori eterogenei è stato stimato per 20 miliardi di dollari nel 2015, contribuendo per meno dello 0,1% ai costi dei loro prodotti [4, 5]. In questo ambito, i catalizzatori contenenti metalli nobili rappresentano oltre il 70% del mercato globale dei catalizzatori eterogenei [5]. Catalizzatori a base di metalli nobili supportati sono di largo impiego nel settore automobilistico e nella produzione di una vasta gamma di prodotti chimici e speciali inclusi prodotti farmaceutici, aromi e profumi, diserbanti e pesticidi, materiali polimerici, pigmenti e coloranti e additivi per plastica e gomma. In base alle loro crescenti applicazioni è stato valutato un aumento nella domanda di questi materiali pari al 45% annuo, ben superiore alla crescita del mercato globale della catalisi eterogenea (8%) [6]. La scarsità e l'elevato costo dei

metalli nobili ha portato a mettere in discussione la sostenibilità economica di una sempre maggiore richiesta di catalizzatori a base di metalli preziosi. Sebbene negli ultimi anni siano stati studiati processi alternativi che consentono l'impiego di catalizzatori supportati a base di metalli non-nobili, per molti di questi processi, ad oggi, non sono state individuate valide alternative. Una possibile soluzione è lo sviluppo di catalizzatori metallici supportati più efficienti rispetto a quelli attualmente disponibili, in modo da ridurre al minimo l'impiego dei metalli nobili.

Gli attuali approcci impiegati su scala industriale per la sintesi di catalizzatori metallici eterogenei includono metodi di *incipient wetness impregnation* (IWI), co-precipitazione (CP) e precipitazione/deposizione (DP) [7]. In particolare, il metodo IWI prevede l'aggiunta al supporto di un precursore del metallo disciolto in una soluzione acquosa od organica avente volume pari a quello dei pori del supporto stesso. Tuttavia, sebbene questi metodi siano ampiamente impiegati per la loro economicità e per la loro facile scalabilità a livello industriale, spesso portano ad uno scarso controllo della morfologia, della composizione e della struttura delle fasi attive del metallo nobile che di conseguenza limita le loro prestazioni catalitiche in termini di attività, se-

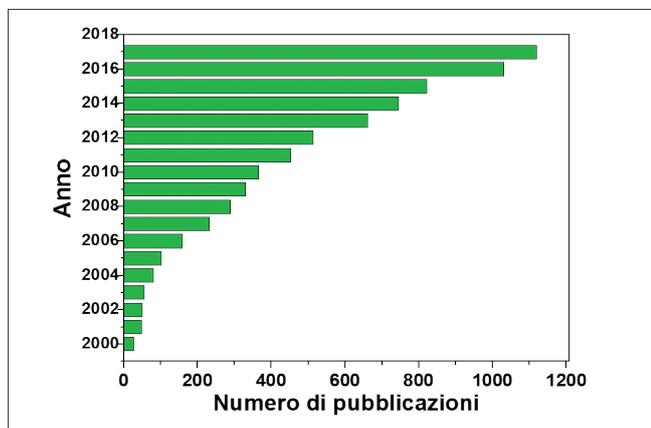


Fig. 1 - Rappresentazione grafica del numero di pubblicazioni scientifiche contenenti le parole «catalysis» e «supported metal nanoparticles» nel titolo, fra le parole chiave o nell'abstract (fonte Web of Science database)

lettività e stabilità. Per superare questi inconvenienti, negli ultimi anni, sono stati studiati nuovi approcci per la sintesi di catalizzatori che consentono un controllo programmato delle dimensioni, della composizione e della morfologia delle fasi attive del metallo nobile, permettendo di comprendere e ottimizzare le proprietà catalitiche di questi materiali, come testimoniato da un aumento esponenziale del numero di articoli scientifici in questo ambito (Fig. 1) [8].

Tra i diversi approcci chimici e fisici che sono stati sviluppati, i metodi di sintesi in fase colloidale consentono di ottenere nanoparticelle (NP) metalliche con un elevato controllo morfologico-strutturale che possono essere successivamente disperse su supporti solidi per ottenere catalizzatori metallici supportati altamente efficienti [9]. Fra questi metodi vanno annoverati:

- i) la riduzione chimica di sali di metalli;
- ii) la decomposizione (termica, fotochimica o mediante ultrasuoni) di precursori organo-metallici;
- iii) la vaporizzazione di metalli sotto vuoto;
- iv) la riduzione elettrochimica di sali di metalli.

Di seguito verrà descritto in dettaglio il metodo iii), noto come *metal vapour synthesis* (MVS), fornendo alcuni recenti esempi di catalizzatori a base di metalli nobili, quali palladio e platino, preparati con questo approccio sintetico ed il loro impiego in reazioni organiche chemo- e regioselettive di interesse in chimica fine.

La vaporizzazione di metalli sotto vuoto in presenza di solventi organici debolmente stabilizzanti, nota

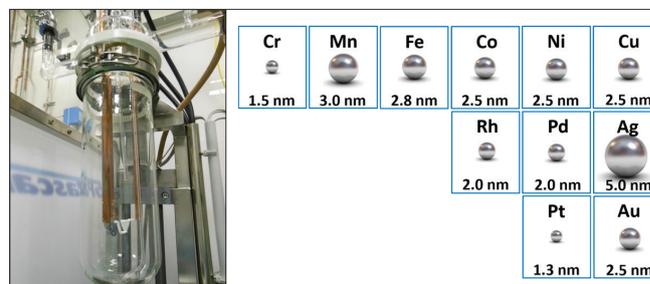


Fig. 2 - Reattore (produzione 100 mg/ora) per la preparazione di catalizzatori omo- ed eterometallici mediante la tecnica *metal vapour synthesis* (sinistra) ed esempi di metalli evaporati con questa tecnica con relativo diametro medio delle nanoparticelle ottenute (destra)

come MVS, consente la preparazione di catalizzatori metallici supportati contenenti particelle metalliche di dimensioni particolarmente piccole (<3 nm), omogeneamente distribuite ed in forma già attivata (Fig. 2). Il metodo consiste nella co-condensazione dei vapori di un metallo di transizione (generati mediante effetto Joule o per fascio elettronico) e di uno o più solventi organici debolmente coordinanti (mesitilene, acetone, tetraidrofurano, acetonitrile, ecc.) sulle pareti fredde (-196 °C) di reattori commerciali posti sotto alto vuoto (10^{-4} - 10^{-6} mbar) [10-12]. Per successiva fusione della matrice solida formatasi si ottiene una soluzione contenente NP metalliche che è impiegata per la preparazione di catalizzatori supportati mediante semplice impregnazione di supporti convenzionali (carbone, allumina, silice, polimeri organici ecc.) o meno convenzionali (membrane o monoliti organici o inorganici). Questo metodo consente anche la preparazione di catalizzatori eterometallici, mediante la vaporizzazione contemporanea di due o più metalli. I catalizzatori supportati così ottenuti contengono solo il metallo nel suo stato ridotto senza residui organici che possono avvelenare il catalizzatore (quali alogenuri da precursori di sali metallici o agenti stabilizzanti).

Catalizzatori di Pd contenenti nanoparticelle (NP) a dimensione controllata (2 nm) preparate via MVS e supportate su una resina commerciale di poli 4-vinil piridina reticolata con divinil benzene hanno mostrato un'elevata attività e selettività in reazioni di *coupling* carbonio-carbonio quali Mizoroki-Heck di iodo e bromo areni attivati con alchil acrilati, condotte in condizioni batch [13]. A differenza dei sistemi commerciali a base di Pd depositato su carbone, il sistema cata-

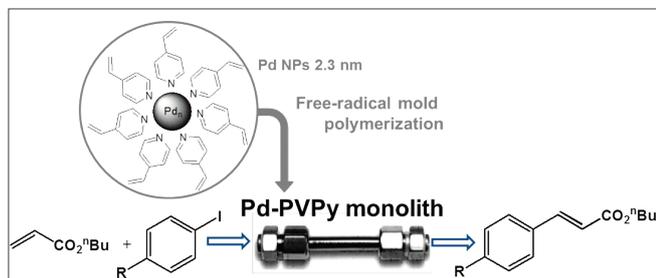


Fig. 3 - Reazione di formazione di legami carbonio-carbonio di tipo Mizoroki-Heck condotta in flusso catalizzata da nanoparticelle di palladio immobilizzate in monoliti organici (rif. [14])

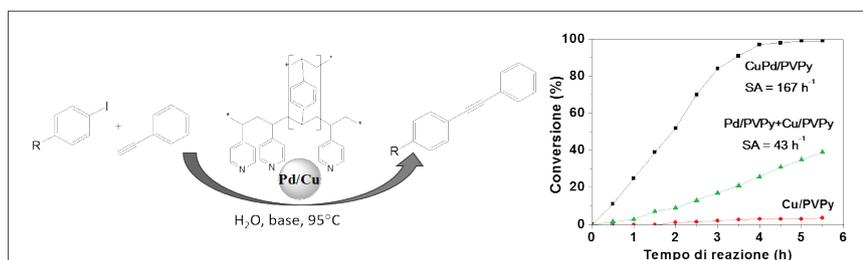


Fig. 4 - Reazione di formazione di legami carbonio-carbonio di tipo Sonogashira promossa da nanoparticelle bimetalliche palladio-rame supportate su poli 4-vinil piridina (rif. [15])

litico è particolarmente stabile e riciclabile anche in aria, assicurando un *leaching* di metallo in soluzione molto basso (<1 ppm). Recentemente, NP di Pd immobilizzate in monoliti organici a porosità controllata a base di poli 4-vinil piridina hanno dimostrato un'elevata efficienza anche in reazioni condotte in flusso portando anche in queste condizioni ad un *leaching* di Pd molto basso (ca. 1 ppm dopo 65 ore di reazione) (Fig. 3) [14].

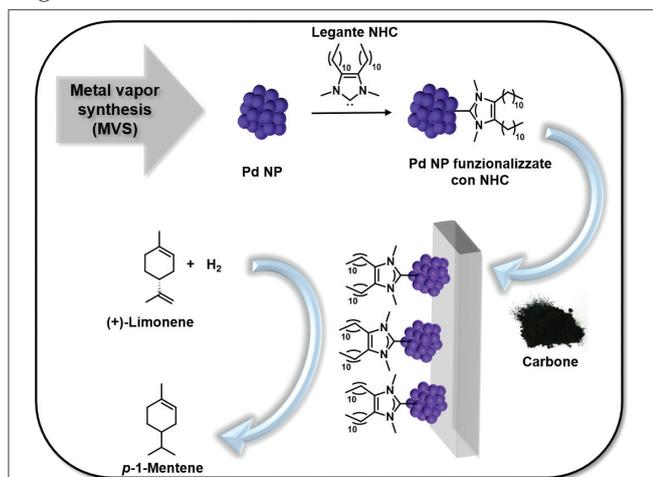


Fig. 5 - Sintesi via MVS di nanoparticelle di palladio funzionalizzate con carbeni *N*-eterociclici, supportate su carbone ed impiegate nella reazione di idrogenazione selettiva del (+)-limonene (rif. [18])

Impiegando la resina poli 4-vinil piridina commerciale, NP bimetalliche Pd-Cu (2,5 nm) costituite da particelle di palladio aventi sulla loro superficie cluster di ossido di rame, sono risultate particolarmente attive in reazioni di tipo Sonogashira, rispetto ai relativi catalizzatori monometallici di Pd e Cu ed alla loro miscela fisica (Fig. 4) [15].

NP di Pd supportate su fibre poliolefiniche funzionalizzate con gruppi tiolici, disponibili in commercio come *scavenger* di metalli (smopex-234, smopex-111), hanno mostrato un'elevata efficienza in

reazioni di tipo Sonogashira carbonilativa di ioduri arilici con fenilacetilene. In particolare, il sistema Pd/Smopex-234 è risultato più efficace per la sintesi degli alchinil chetoni rispetto a catalizzatori convenzionali (Pd/C, Pd /Al₂O₃), anche impiegando un tenore molto basso di palladio (0,2-0,5 mol%) e con un *leaching* di metallo in soluzione trascurabile [16].

Analoghi catalizzatori a base di NP di Pd (2,5 nm) supportate su poli acido lattico funzionalizzato con 2,2'-bipiridina hanno esibito una maggiore selettività (>95% a completa conversione) per la riduzione del doppio legame C-C in aldeidi α,β -insature (es. cinnamaldehyde) rispetto ad analoghi sistemi depositati su carbone o altri tipi di polimeri (<90%) [17]. Il sistema catalitico Pd-PLA è stabile e può essere facilmente recuperato e riutilizzato in cicli di reazione successivi. Recentemente, è stato dimostrato come leganti organici quali carbeni *N*-eterociclici (NHC) sulla superficie di NP di Pd (2,3 nm) ottenute via MVS influenzino significativamente la selettività in reazioni di idrogenazione di substrati poliolefinici (Fig. 5). In particolare, sistemi di Pd/C modificati con NHC hanno mostrato un'elevata attività nell'idrogenazione del limonene come substrato modello con una regioselettività (63%) verso il prodotto di idrogenazione 1-mentene notevolmente superiore rispetto ad analoghe particelle supportate su carbone senza il legante NHC (selettività 43%) [18].

L'idrogenazione catalitica dei nitrocomposti aromatici è un approccio decisamente più sostenibile rispetto ai processi alternativi non catalitici. Tuttavia, la riduzione catalitica di composti nitroaromatici alogeno-sostituiti è spesso problematica a causa della contemporanea

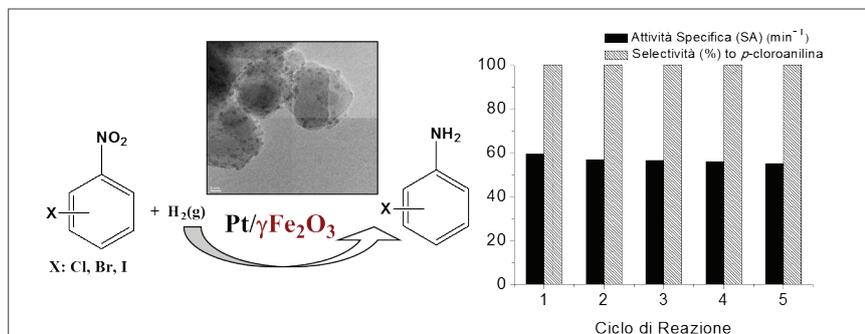


Fig. 6 - Reazioni di idrogenazione di substrati nitro aromatici alogenati alle corrispondenti aniline clorurate promosse da catalizzatori di platino supportato su ossido di ferro (rif. [19])

idrogenolisi del legame carbonio-alogeno che porta alla corrispondente ammina aromatica de-alogenata come sottoprodotto. Catalizzatori a base di NP di Pt (1,5 nm) preparate via MVS e supportate su ossido di ferro (Fe_2O_3) commerciale hanno mostrato una totale chemoselettività in reazioni di idrogenazione di *p*-cloronitrobenzene in condizioni di reazione blande (25 °C, 1 bar di idrogeno), portando a *p*-cloroanilina come unico prodotto di reazione (Fig. 6) [19]. Selettività notevolmente più elevate rispetto a catalizzatori commerciali di Pt supportato su carbone e/o allumina sono state anche osservate con bromo- e iodobenzene derivati (>98%). Inoltre, il sistema catalitico può essere recuperato magneticamente dalla miscela di reazione e utilizzato per almeno cinque cicli di reazione senza apprezzabile diminuzione della sua efficienza catalitica. Recentemente, NP di Pt (1,3 nm) supportate su un copolimero di poli (acido lattico)-poli etilenglicol hanno mostrato analoghi risultati in reazioni di idrogenazione di substrati nitro aromatici clorurati alle corrispondenti aniline clorurate condotte a 30 °C e 5,0 bar di idrogeno. Il polimero di poli etilenglicol legato in modo covalente ha mostrato un aumento significativo dell'attività catalitica rispetto ad un analogo sistema catalitico che non conteneva poli etilenglicol [20]. Catalizzatori supportati di platino contenenti NP di dimensioni controllate (<1,3 nm) sono state impiegate in reazioni di idrogenolisi (cioè disidratazione e successiva idrogenazione) del glicerolo, principale sottoprodotto della produzione del biodiesel, portando alla formazione di prodotti ad alto valore aggiunto quali 1,2-propanediolo (1,2-PD) ed acido lattico. In particolare, è stato studiato il ruolo del supporto sull'efficienza del catalizzatore, impiegando supporti carboniosi di varia natura, quali carbone Ketjen Black

EC-600JD (C_k), carbone Vulcan XC-72, nanotubi di carbonio e grafene (Fig. 7) [21, 22]. Analisi morfologico/strutturali hanno mostrato come la sinterizzazione delle NP nelle condizioni di reazione giochi un ruolo fondamentale sull'attività e selettività della reazione. Impiegando supporti con un'area superficiale relativamente bassa (grafene e nanotubi di carbonio) è stata osservata un'aggregazione più marcata delle NP di Pt che ha portato ad una minore selettività ed una più veloce disattivazione del catalizzatore. Al contrario, con il carbone CK, avente un'area superficiale molto alta (>800 m^2/g), è stata ottenuta un'elevata selettività verso il prodotto 1,2-PD (73%) ed un'ottima riciclabilità del catalizzatore (selettività 1,2-PD=68% dopo il terzo ciclo catalitico). Inoltre, con lo stesso catalizzatore, ma conducendo la reazione in atmosfera di etilene quale accettore di idrogeno, è stata osservata nella stessa reazione una chemoselettività del 94% verso l'acido lattico che rimane invariata per almeno tre reazioni catalitiche consecutive [23].

In conclusione, il controllo delle dimensioni, della composizione e della struttura (in sistemi eterometallici) delle NP, combinato con l'impiego di supporti innovativi e/o all'utilizzo di modificanti organici sono fattori di cruciale importanza per ottimizzare l'efficienza dei sistemi catalitici e minimizzare l'impiego

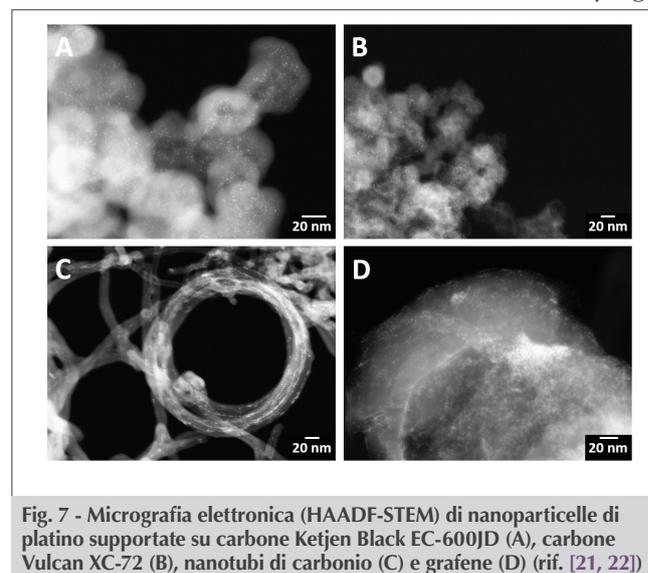


Fig. 7 - Micrografia elettronica (HAADF-STEM) di nanoparticelle di platino supportate su carbone Ketjen Black EC-600JD (A), carbone Vulcan XC-72 (B), nanotubi di carbonio (C) e grafene (D) (rif. [21, 22])

di metalli nobili. Tra le diverse metodologie impiegate per la sintesi di questi sistemi, la metodologia MVS è fra le più versatili poiché consente un elevato controllo delle caratteristiche morfologico-strutturali delle NP supportate e l'impiego di supporti e/o leganti di varia natura. Negli ultimi anni, lo sviluppo di tecniche spettroscopiche e microscopiche in grado di studiare i catalizzatori nanostrutturati a livello atomico, non solo *ex-situ* ma anche durante le reazioni (*in-situ* e *operando*), ha portato un enorme contributo in questo campo, consentendo in molti casi di correlare in maniera univoca le caratteristiche morfologico-strutturali di un catalizzatore con il suo comportamento catalitico. Questo approccio razionale è la base imprescindibile per lo sviluppo di nuovi catalizzatori con prestazioni migliorate in termini di efficienza catalitica (attività e selettività) e stabilità nell'ambiente di reazione [24].

BIBLIOGRAFIA

- [1] Handbook of heterogeneous catalysis, 2nd Ed., G. Ertl *et al.* (Eds.), John Wiley & Sons, Hoboken, New York, 2008.
- [2] A.T. Bell, *Science* 2003, **299**, 1688.
- [3] C. Adams, About Catalysis; North American Catalysis Society, January 19, 2012; <http://nacatsoc.org/educational/about-catalysis/>
- [4] Gross Domestic Product 2016. In World Development Indicators Database; World Bank, December 15, 2017; <http://databank.worldbank.org/data/download/GDP.pdf>
- [5] J.J. Bravo-Suárez, R.V. Chaudhari, B. Subramaniam, in "Novel materials for catalysis and fuels processing", *ACS Symposium Series*, 2013, **1132**, 3.
- [6] J. Zhang, M.P. Everson, T.J. Wallington *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, **50**, 7687.
- [7] P. Munnik, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, *Chem. Rev.*, 2015, **115**(14), 6687.
- [8] S.T. Hunt, Y. Román-Leshkov, *Acc. Chem. Res.*, 2018, **51**, 1054.
- [9] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3757.
- [10] J.S. Bradley, in "Clusters and Colloids", G. Schmid (Ed.), VCH, Weinheim, 1994, pp. 459-544.
- [11] C. Evangelisti, E. Schiavi *et al.*, in "Gold catalysts: preparations, characterization and catalytic applications", Taylor & Francis, 2016.
- [12] G. Vitulli, C. Evangelisti, A.M. Caporusso *et al.*, in "Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size-Control", B. Corani, G. Schmid, N. Toshima (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2008, chap. 32.
- [13] C. Evangelisti, N. Panziera, P. Pertici *et al.*, *J. Catal.*, 2009, **262**(2), 287.
- [14] R.P. Jumde, M. Marelli, N. Scotti *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2016, **414**, 55.
- [15] C. Evangelisti, A. Balerna, R. Psaro *et al.*, *ChemPhysChem*, 2017, **18**(14), 1921.
- [16] L.A. Aronica, A.M. Caporusso, G. Tuci *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2014, **480**, 1.
- [17] W. Oberhauser, C. Evangelisti, R.P. Jumde *et al.*, *J. Catal.*, 2015, **330**, 187.
- [18] P. Tegeder, M. Marelli, M. Freitag *et al.*, *Dalton Trans.*, 2018, Advance Article, DOI: **10.1039/C8DT02535E**
- [19] C. Evangelisti, L.A. Aronica, M. Botavina *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, **366**, 288.
- [20] W. Oberhauser, C. Evangelisti, C. Tiozzo *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2017, **537**, 50.
- [21] W. Oberhauser, C. Evangelisti, R.P. Jumde *et al.*, *J. Catal.*, 2015, **325**, 111.
- [22] W. Oberhauser, C. Evangelisti, R. Psaro *et al.*, in: Technical Proceedings of the 2014 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTINanotech 2014, Washington DC, 15-18 June 2014, vol. 3, 2014, p. 273.
- [23] W. Oberhauser, C. Evangelisti, C. Tiozzo *et al.*, *ACS Catal.*, 2016, **6**(3), 1671.
- [24] L. Liu, A. Corma, *Chem. Rev.*, 2018, **118**(10), 4981.

Supported Noble Metal Catalysts for Selective Organic Transformations

The ever-increasing demand for noble metal catalysts on the global market has encouraged the development of new approaches for the synthesis of highly efficient catalysts. This contribution describes the metal vapour synthesis (MVS) technique for the synthesis of supported catalysts, providing some recent examples of catalysts based on noble metals (i.e. palladium and platinum) and their use in selective organic reactions of interest for fine chemistry.