
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

RENATO UGO

I cluster molecolari metallici e la chimica metallorganica di superficie: l'interfaccia per catalizzatori ibridi

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 83 (1989), n.1, p. 423–445.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1989_8_83_1_423_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

RENATO UGO (*)

I CLUSTER MOLECOLARI METALLICI E LA CHIMICA METALLORGANICA DI SUPERFICIE: L'INTERFACCIA PER CATALIZZATORI IBRIDI (**).

1. INTRODUZIONE

Le reazioni chimiche sono spesso dei processi lenti; solo nel secolo scorso si mise chiaramente in evidenza che alcune sostanze chimiche aggiunte in quantità relativamente piccole rispetto ai reagenti accelerano reazioni lente sia in fase gassosa sia in fase liquida. Queste sostanze furono chiamate con il nome di catalizzatori ma l'origine della loro azione è stata per lungo tempo sconosciuta; solo negli ultimi decenni l'approfondimento sperimentale e teorico della natura elettronica del meccanismo di azione dei catalizzatori ha permesso di impostare la ricerca nel settore della catalisi su più solide basi scientifiche [1].

Si è messo così in evidenza che l'azione di un catalizzatore consiste nel produrre una perturbazione più o meno forte su una parte della struttura elettronica di uno dei reagenti, tanto da polarizzare o addirittura rompere un suo legame piuttosto inerte abbassando così quella che viene chiamata l'energia di attivazione cioè l'energia necessaria per far iniziare la reazione.

Sono quindi i processi elettronici di perturbazione dei substrati, dovuti al catalizzatore, che rendendo più facile la reazione chimica globale mentre il catalizzatore stesso si libera inalterato alla fine della reazione per ripetere l'effetto su un'altra molecola e così via, creando così un ciclo catalitico.

Nel corso dell'approfondimento dei meccanismi catalitici ci si rese conto che i catalizzatori potevano essere caratterizzati da strutture elettroniche molto semplici come il protone più o meno solvatato o come un radicale metile fino ad arrivare a superfici di solidi o a strutture molecolari complesse come le grandi proteine, includendo gli enzimi.

Ovviamente la sofisticazione e la specificità del processo catalitico aumentano al crescere della complessità molecolare del sito catalitico.

Come già detto, per anni la catalisi è stata considerata più un'arte che una scienza, appunto per la vastità della natura chimica e chimico-fisica dei meccanismi catalitici e per la via, via crescente complessità della struttura molecolare ed elettronica dei siti catalitici o siti attivi.

Ma la scienza chimica, nella sua continua opera di approfondimento e di razionalizzazione, ha posto i presupposti prima per classificare, poi per interpretare i meccanismi ed infine per poter ideare quasi a priori nuovi sistemi catalitici cosiddetti «tailor made».

(*) Dipartimento di Chimica Inorganica e Metallorganica dell'Università - Via Venezian 21 - 20133 Milano.

(**) Conferenza svolta nella seduta del 12 dicembre 1987.

Cercherò di descrivere brevemente questo cammino.

Una prima banale classificazione tiene conto del meccanismo elettronico di interazione tra il centro o sito catalitico e la molecola da attivare [2].

Si può trattare di una semplice perturbazione di un legame o di una densità elettronica, creando così sulla molecola attivata dal catalizzatore una nuova distribuzione di densità di carica, o di un vero e proprio scambio elettronico con rottura di legami e formazione di nuovi legami tra il sito attivo del catalizzatore e la molecola (o le molecole) da attivare.

Nel primo caso il catalizzatore è un centro polarizzante caratterizzato spesso da una carica, positiva o negativa, che serve a perturbare elettrostaticamente la molecola da attivare: la catalisi è detta *dura*.

Nel secondo caso il catalizzatore è un sistema che può donare o ricevere elettroni con relativa facilità ed è quindi caratterizzato da livelli elettronici, occupati o liberi, relativamente vicini. Ci si trova di fronte quindi a sistemi fortemente polarizzabili: la catalisi è detta *morbida* (vedi tabella I).

Questa relativamente elementare classificazione si organizza poi in sub-segmentazioni, ma l'approfondire di questo aspetto esula dai limiti di questa relazione.

Il secondo stadio è stato quello di interpretare i meccanismi d'azione caratterizzanti le due grandi classi sopracitate.

Nella catalisi dura lo sviluppo delle conoscenze sui meccanismi delle reazioni organiche [3] e sulle interazioni deboli tra molecole e centri ionici sia metallici sia organici [4] ha permesso di approfondire, anche in termini quantitativi, il fenomeno di perturbazione elettronica indotto dal catalizzatore e di mettere in evidenza che i meccanismi sono del tutto simili sia che la catalisi avvenga nelle soluzioni sia sulle superfici o nell'interno delle strutture di solidi acidi o basici ed infine anche nella complessità strutturale dei siti attivi di proteine e di metallo-proteine.

Ciò ha permesso di proporre una interpretazione sufficientemente unitaria dei meccanismi della catalisi dura e quindi di fornire modelli per poter ideare a priori

TABELLA I. - Una classificazione delle reazioni catalitiche.

		Catalizzatori
Catalisi	Dura	{ <ul style="list-style-type: none"> Alcuni enzimi o metallo proteine Il protone in soluzione o sulle superfici di solidi Gli ioni metallici ad alta carica molto polarizzanti e i relativi ossidi I radicali semplici e alcuni carbanioni e carbocationi } Molto polarizzanti
	Morbida	{ <ul style="list-style-type: none"> Le superfici dei metalli e di alcuni semiconduttori I complessi dei metalli di transizione in bassi stati di ossidazione I sistemi organici π delocalizzati I sistemi REDOX includendo le superfici di ossidi e le metallo proteine coinvolti in processi Redox } Molto polarizzabili

sistemi catalitici semplici che operino sia in soluzione sia allo stato solido, spesso riuscendo a governare anche l'aspetto più complesso della selettività della reazione catalitica.

Ovviamente siamo ancora lontani dal riprodurre a priori l'attività e la selettività di sistemi biologici complessi come le proteine e le metallo-proteine [5], anche se oggi il chimico grazie alle sue caratteristiche di architetto molecolare, può costruire sistemi catalitici bio-mimetici che riproducono abbastanza bene alcuni aspetti delle attività catalitiche dure proprie delle proteine complesse [6, 7].

Però il settore che più ha affascinato per la sua vastità e complessità è certamente quello della catalisi morbida dove l'interscambio e l'intreccio elettronico tra il sito catalitico e la molecola da attivare non possono essere interpretati in maniera sufficientemente semplice ed unitaria come nel caso precedente.

Anche quest'area si organizza in sub-segmentazioni che, come già detto, non è rilevante approfondire in questa sede.

Vorrei però soffermarmi su una sub-segmentazione e cioè sul tema specifico di questa relazione: l'attività catalitica morbida delle superfici metalliche.

2. LA CATALISI METALLICA

L'uso di metalli come catalizzatori morbidi è noto da moltissimo tempo e ha trovato larghissime applicazioni anche industriali e tecnologiche (basti ricordare fra le più recenti le marmitte catalitiche a base di metalli preziosi per depurare i gas di scarico delle automobili) spesso di dimensioni economiche colossali.

Malgrado la larga applicazione dei catalizzatori metallici, anche nella routine quotidiana del laboratorio chimico [8], relativamente poco si conosce sul loro meccanismo d'azione e deboli sono i fondamenti teorici su cui sviluppare le conoscenze necessarie per la definizione a priori dell'architettura molecolare di un catalizzatore metallico.

La teoria del meccanismo di azione catalitica di una superficie metallica è stato oggetto di diverse impostazioni metodologiche ed interpretazioni teoriche (tabella II).

La teoria fisica o dello stato solido ha cercato di interpretare gli stati elettronici superficiali dei catalizzatori come un continuo definito da bande elettroniche. Si aveva

TABELLA II. - *Le teorie della catalisi metallica.*

Teoria fisica:

La superficie di un metallo è un continuo con bande elettroniche caratterizzate da una completa delocalizzazione degli stati elettronici superficiali.

Non vi è caratterizzazione atomica del sito attivo.

Teoria cosiddetta molecolare:

La superficie di un metallo è caratterizzata da stati misti e cioè bande elettroniche con completa delocalizzazione e specifici livelli elettronici (o bande molto strette) localizzati su specifici atomi della superficie che caratterizzano in maniera atomica le proprietà del sito attivo. La chimica di questi siti non è molto diversa da quella dei complessi molecolari dei metalli.

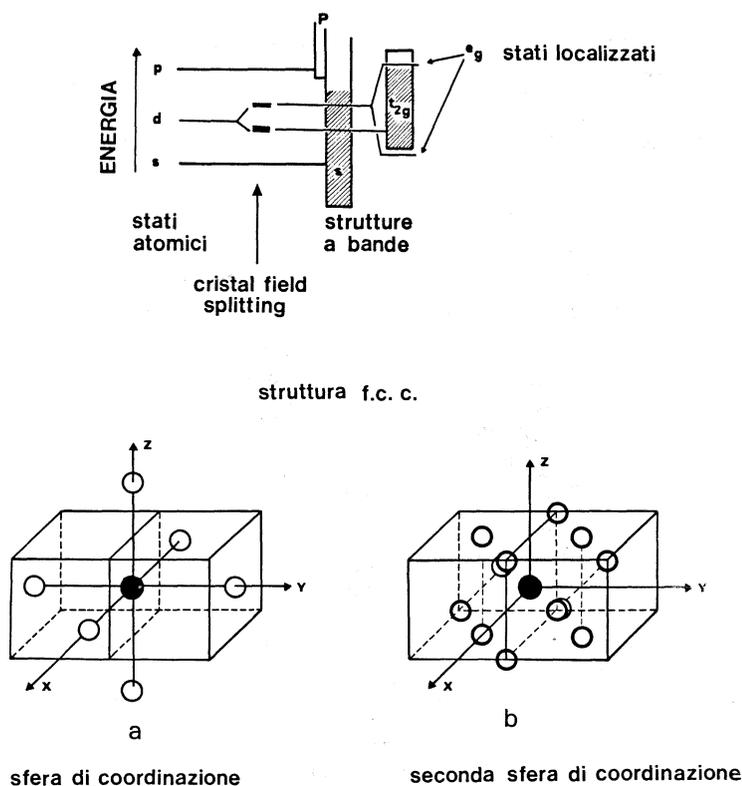


Fig. 1. - La struttura elettronica superficiale a bande dei metalli (bande s , p , e d di simmetria t_{2g}) e a stati localizzati tramite orbitali d di simmetria e_g [10].

quindi una delocalizzazione dell'effetto elettronico superficiale e quindi una scarsa attenzione alla natura chimica e alla localizzazione topologica sulla superficie del sito attivo metallico [9].

La teoria cosiddetta molecolare ha cercato all'inizio di interpretare gli stati elettronici superficiali dei catalizzatori metallici in maniera mista e cioè sempre basandosi su una struttura elettronica a bande del solido, ma anche richiamando una certa localizzazione, in termini di vera e propria chimica organometallica, dei siti attivi della superficie [10]; un semplice esempio è riportato in fig. 1 e 2.

Le due teorie hanno avuto fasi alterne, ma alla fine ha prevalso la teoria molecolare sia sulla base dell'evidenza sperimentale, sia per la sua maggiore semplicità interpretativa.

A questo successo ha contribuito notevolmente il fortissimo sviluppo delle conoscenze della moderna chimica organometallica e della catalisi omogenea con metalli che è stato il presupposto per il consolidamento dell'approccio molecolare all'interpretazione dell'attività catalitica delle superfici metalliche [11].

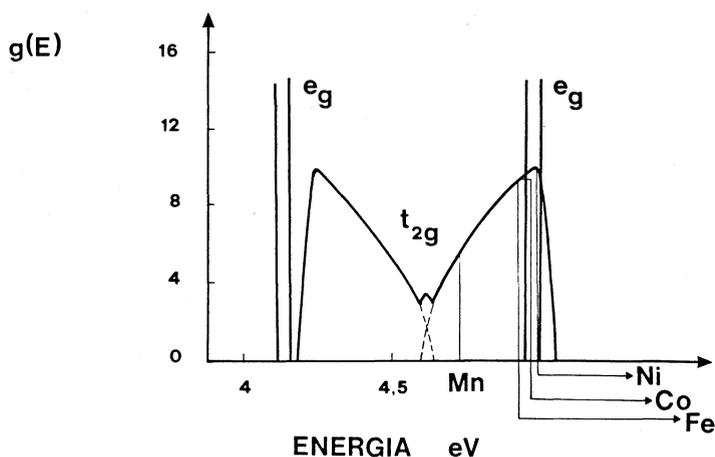


Fig. 2a. - Ampiezza delle bande d superficiali e loro occupazione nei diversi metalli [10].

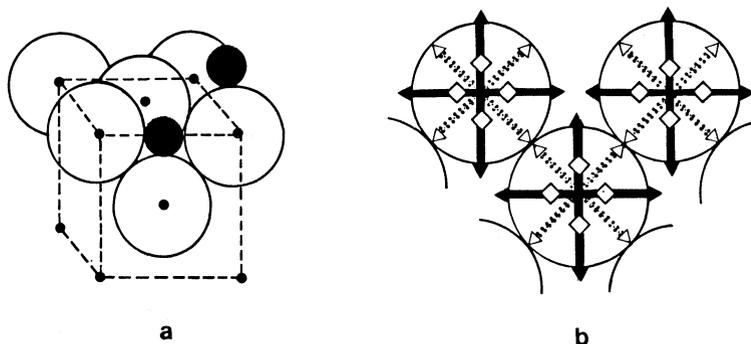


Fig. 2b. - Il meccanismo della formazione della banda d di simmetria t_{2g} (freccie a tratti) e degli stati localizzati d di simmetria e_g (freccie continue). L'interazione localizzata di atomi di idrogeno con il sistema di orbitali e_g sulla superficie 100 di un metallo cubico [10].

3. I CLUSTER MOLECOLARI

È stato soltanto alla fine degli anni sessanta che la chimica inorganica avanzata ha approfondito le conoscenze su una classe di grandi molecole che costituiscono di fatto una nuova generazione di materiali che possono colmare il «gap» che esiste tra lo stato puramente molecolare (tipico dei complessi metallici mononucleari) e lo stato continuo metallico (tipico delle superfici di cristalli o particelle metalliche).

Questa nuova classe è costituita dai clusters molecolari dei metalli di transizione di crescente nuclearità [12].

Si intende per cluster molecolare una struttura metallica complessa costituita da più atomi metallici legati fra loro da legami intermetallici e ricoperta da opportuni

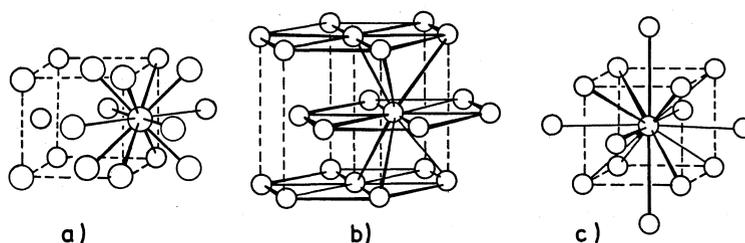


Fig. 3. – I tipi di impaccamento degli atomi nei metalli e i relativi numeri di coordinazione: *a*) impaccamento cubico compatto (f.c.c.); *b*) impaccamento esagonale compatto (h.c.p.); *d*) impaccamento cubico a corpo centrato (b.c.c.).

leganti che ne saturano la superficie esterna (e talvolta anche alcune cavità interne) conferendo così le caratteristiche molecolari all'architettura totale.

Oggi i clusters molecolari vanno da una aggregazione del sistema metallico di pochi atomi (tre o quattro) fino ad elevate nuclearità (44 e più atomi) [13].

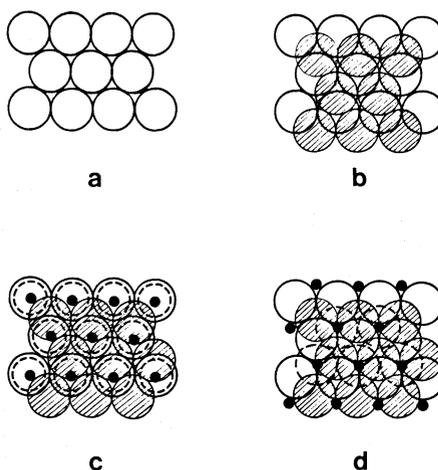


Fig. 4. – Tipi di sequenza a tre strati: *c*) ABABA etc. e *d*) ABCABC etc. partendo dal primo strato (*a*) e da due strati (*b*).

Lo sviluppo di questo settore della chimica inorganica ha suggerito al mio gruppo di ricerca, oltre che ad altri gruppi [14-16], di ipotizzare che i clusters molecolari possono costituire un modello per la interpretazione strutturale e chimica (cioè geometrica ed elettronica) delle superfici metalliche così da costituire un punto di partenza, collegato ad una buona evidenza sperimentale, su cui sviluppare una adeguata interpretazione della chimica catalitica delle superfici metalliche.

Infatti non vi è dubbio che dal punto di vista strutturale esistono oggi notevoli correlazioni tra l'impaccamento degli atomi metallici nell'architettura del cuore

metallico dei clusters molecolari e quello nei metalli o nelle piccole particelle metalliche [16, 17].

I metalli sono caratterizzati infatti da un close packing degli atomi con completa saturazione della loro prima sfera di coordinazione (che può essere otto nel packing cubico a corpo centrato o bcc oppure dodici nel cubico compatto a facce centrate o fcc e nell'esagonale compatto o hcp (fig. 3)), e con un insieme di sequenze di strati del tipo ABABA etc. come nel caso hcp o ABCABC etc. come nel caso fcc (fig. 4).

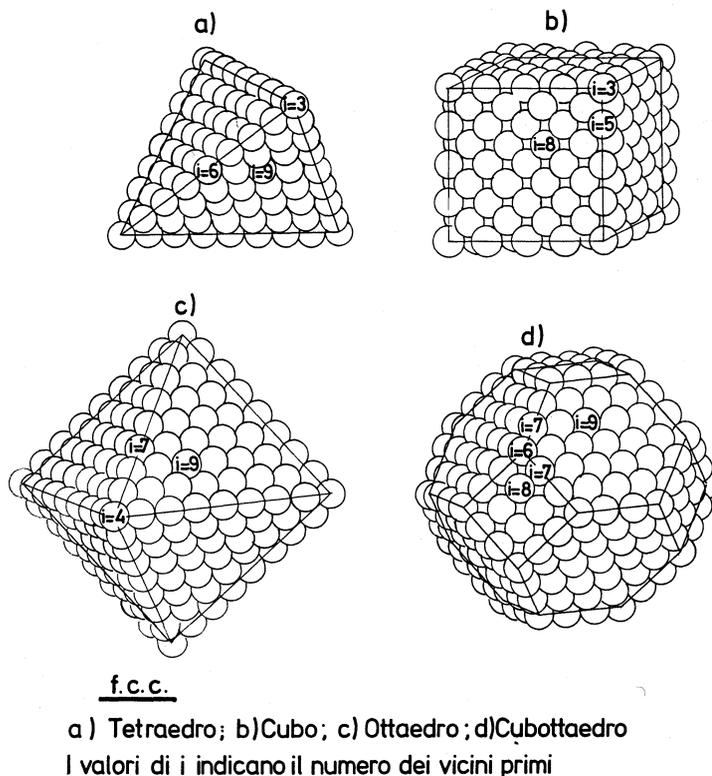


Fig. 5. – Le geometrie di piccole particelle metalliche regolari e i diversi tipi di coordinazione di atomi sulle superfici (impaccamento f.c.c.) [18].

Ovviamente sulla superficie il numero di coordinazione dell'atomo metallico singolo diminuisce poiché viene a mancare uno strato, inoltre un atomo superficiale può avere differenti tipi di coordinazione a seconda degli indici della superficie considerata [18].

Nel caso poi di particelle metalliche di diversa dimensione e geometria (come per esempio nelle fig. 5 e 6) gli atomi metallici delle diverse superfici possono assumere molteplici tipi di coordinazione, spesso con numero di coordinazione basso, per cui corrispondono a stati elettronici e geometrici superficiali molto differenti.

Una simile situazione si ha nel caso di superfici metalliche non perfette, cioè caratterizzate da terrazze, dislocazioni, etc. Questo motivo strutturale, tipico delle superfici metalliche, si ritrova ovviamente nei clusters molecolari che possono essere considerati piccolissime particelle metalliche ricoperte da leganti con un impaccamento degli atomi metallici simile a quello dei metalli; infatti (vedi tabella III) non solo in

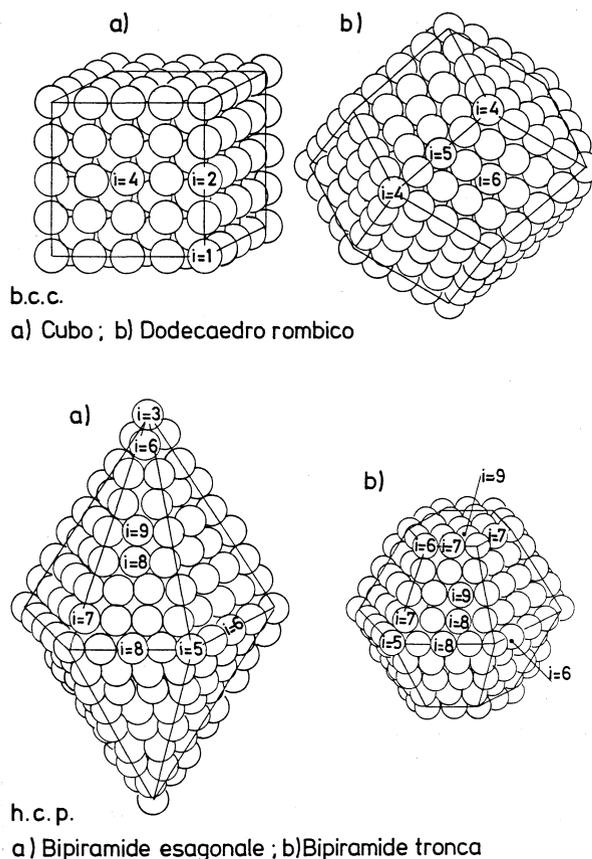


Fig. 6. – Le geometrie di piccole particelle metalliche regolari e i diversi tipi di coordinazione di atomi sulle superfici (impaccamenti b.c.p.) [18].

TABELLA III. – I piccoli clusters metallici mostrano geometria simili a frammenti di impaccamenti metallici.

Atomi	Geometria	Frammenti di
4	Tetraedro	hcp o fcc
5	Bipiramide trigonale	hcp
5	Bipiramide quadrata	fcc o bcc
6	Ottaedro	hcp o fcc
7	Ottaedro monocappato	fcc

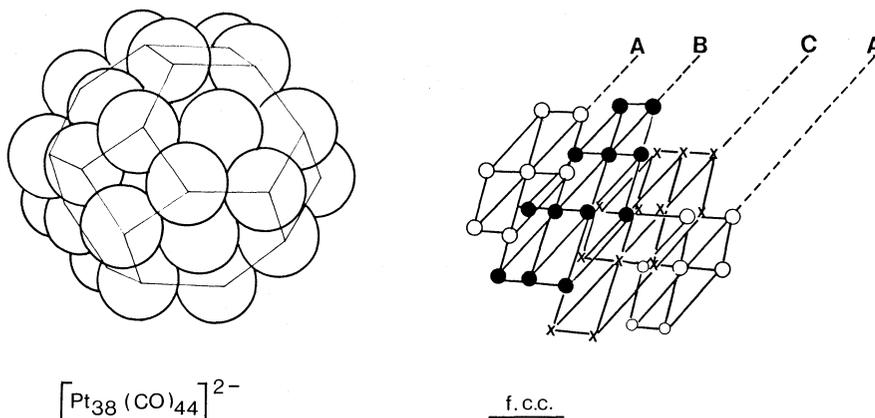


Fig. 7. - La struttura del cuore metallico di $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ e la correlazione con l'impaccettamento dei metalli del tipo ABC [27].

clusters semplici come il tetraedro (frammento di hcp o fcc), la bipiramide trigonale (hcp) o la piramide quadrata (fcc o bcc), l'ottaedro (hcp o fcc) o l'ottaedro mono cappato (fcc) ma anche in grandi clusters molecolari (per esempio caratterizzati da cuori Pt_{38} , Rh_{22} , Os_{10} e $\text{Pt}_6\text{Ni}_{38}$) si trova che l'impaccamento metallico è costituito da sezioni di strutture close packed (vedi fig. 7, 8, 9, 10).

In alcuni casi inoltre si può passare facilmente da un tipo di close packing ad un altro come nei casi riportati in fig. 11. Ma è da ricordare però che indagini teoriche e anche

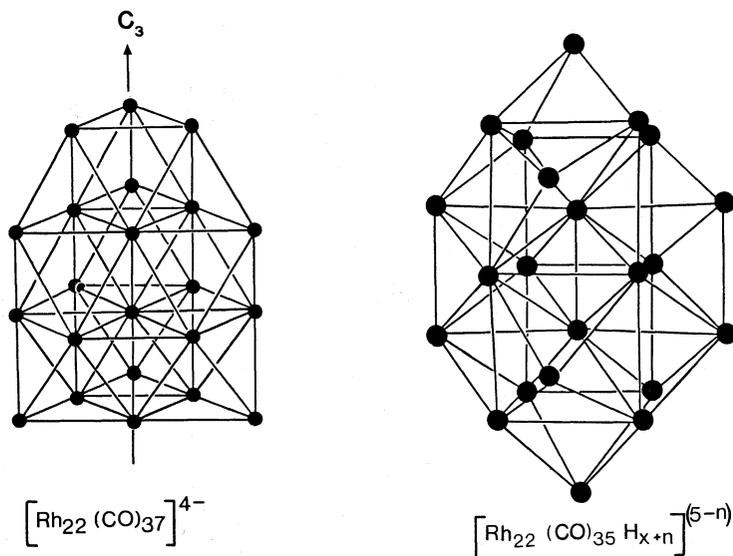


Fig. 8. - La struttura del cuore metallico di $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}]^{4-}$ e $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{35}\text{H}_{x+n}]^{5-n}$ con impaccamento esagonale [28].

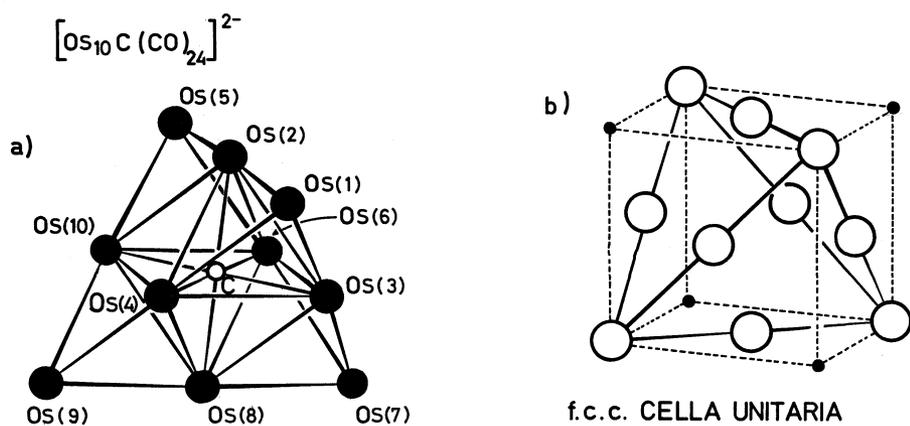


Fig. 9. - La struttura del cuore metallico di $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ con impacchettamento parziale del tipo f.c.c. [29].

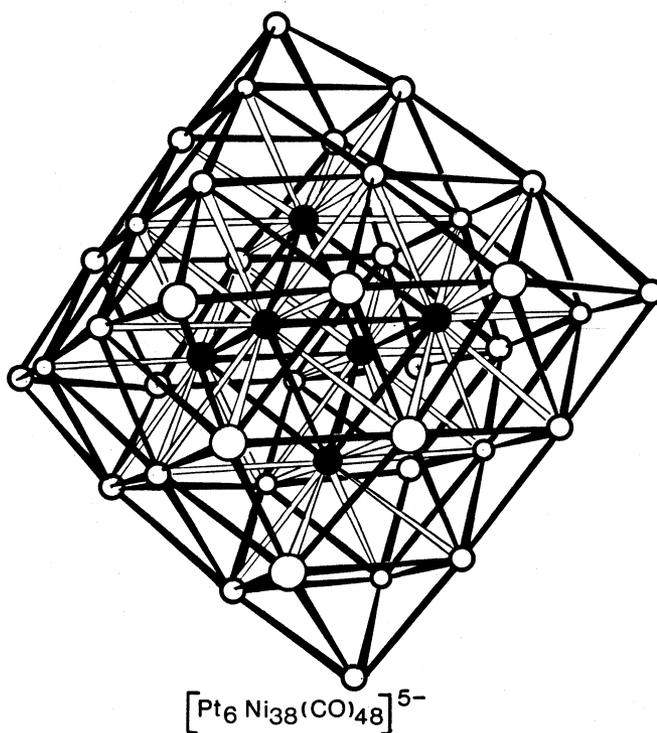


Fig. 10. - La struttura del cuore metallico di $[\text{Pt}_6\text{Ni}_{38}(\text{CO})_{48}]^{5-}$ con impacchettamento del tipo cubico [30].

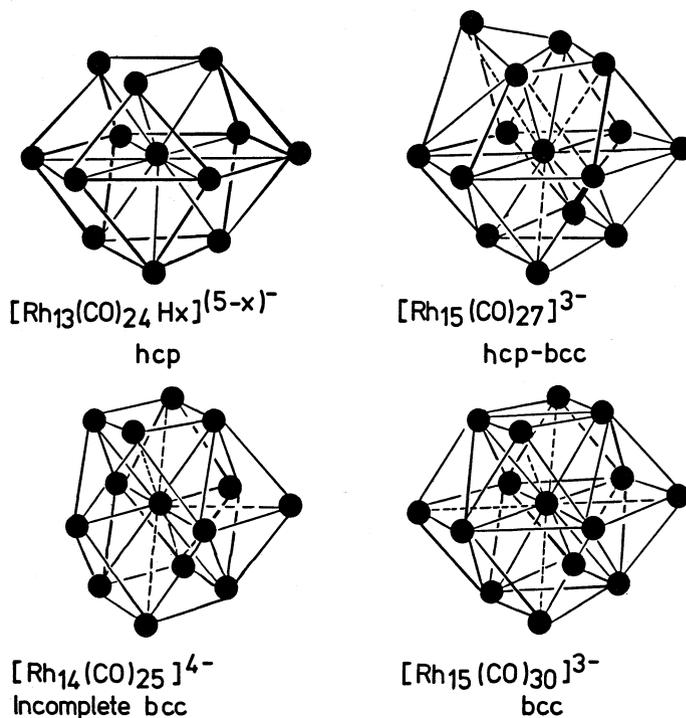
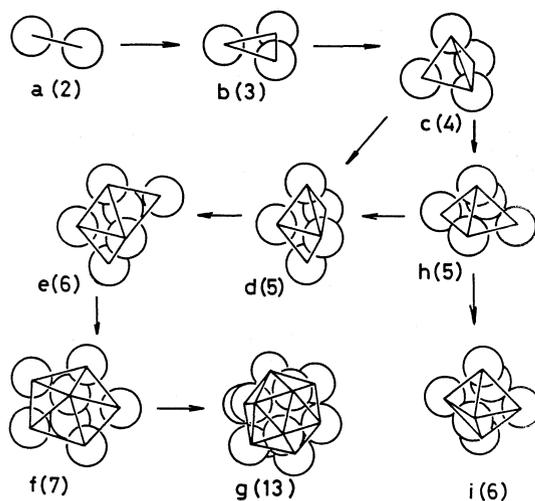


Fig. 11. - Passaggio dell'impaccettamento h.c.p. a quello b.c.c. del cuore metallico di clusters Rh_{13} - Rh_{15} [31].



FORMAZIONE DI UN CLUSTER A 13 ATOMI.
 LA SEQUENZA DI CRESCITA PENTAGONALE
 $c(4) \rightarrow d(5) \rightarrow e(6) \rightarrow f(7) \rightarrow g(13)$ E' FA-
 VORITA ENERGETICAMENTE RISPETTO ALLA
 SEQUENZA OTTAEDRICA $c(4) \rightarrow h(5) \rightarrow i(6)$.

Fig. 12. - Il meccanismo di crescita di piccolissime particelle metalliche.

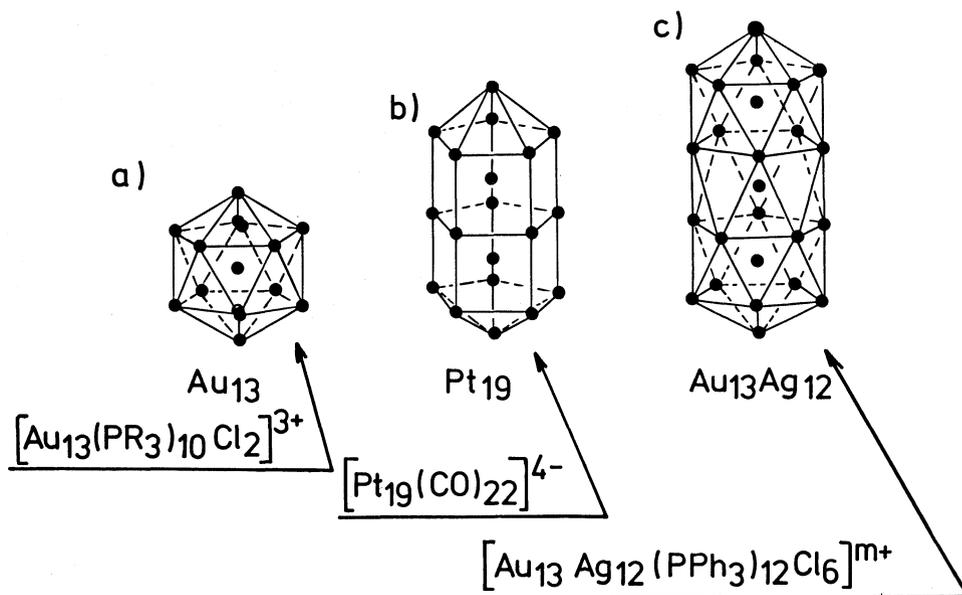


Fig. 13. - Impacchettamento a simmetria icosaedrica del cuore metallico di diversi clusters [32-34].

evidenze sperimentali hanno suggerito [19] che la crescita di piccolissime particelle nude metalliche non avviene per geometrie a close packing ma che, per lo meno quando le particelle contengono un numero limitato di atomi metallici (diciamo da 30 a 40), la crescita può avvenire mediante strutture icosaedriche, come riportato in fig. 12.

A conferma di questa ipotesi, il motivo del packing icosaedrico, caratterizzato da una simmetria pentagonale, si ritrova in molti clusters molecolari di relativamente piccola dimensione (vedi fig. 13).

Le ragioni per cui si passa da strutture cubiche o esagonali close packed a strutture icosaedriche a simmetria pentagonale non sono chiare, ma evidentemente anche le cariche e l'effetto repulsivo nella sfera dei leganti giocano un ruolo.

In conclusione le caratteristiche strutturali dei più diversi cluster molecolari fanno proporre che essi siano «pezzi molecolari di metalli» con il cuore dei metalli costituito da un pseudo-continuo elettronico tipico dei metalli sia come cristalli sia come particelle di grande dimensione, costituendo così una nuova area della materia alla «border line» tra stati elettronici localizzati di tipo molecolare e stati elettronici delocalizzati del tipo metallico.

Il punto preciso della border line (cioè il punto limite della nuclearità del cuore metallico per il passaggio da uno pseudocontinuo ad un continuo elettronico) è ancora oggetto di discussione sia dal punto di vista della semplice teoria dei clusters coperti da leganti sia da quella delle particelle metalliche di crescente dimensione o clusters nudi [15, 17, 20].

Vi è tuttavia una crescente evidenza sperimentale basata sul variare con il crescere della dimensione molecolare di fattori elettronici come il diminuire del potenziale di

ionizzazione [15] la crescente accessibilità della densità elettronica del cuore metallico alla retrodonazione verso leganti π -accettori [15], l'aumento della suscettività molare magnetica [21], che conferma un aumento della delocalizzazione e polarizzabilità della densità elettronica del cuore metallico al crescere della nuclearità. Questo è un indice di un progressivo passaggio da stati localizzati a stati via, via più delocalizzati e convergenti verso quelli tipici a bande dello stato metallico.

L'insieme dei suggerimenti teorici e sperimentali, caratteristici di questo nuovo settore della moderna chimica inorganica, ha portato a una serie di quesiti:

1) la chimica e la reattività dei leganti molecolari della sfera di coordinazione dei clusters molecolari possono essere un modello per sviluppare l'interpretazione dei meccanismi di attivazione catalitica di molecole adsorbite sulla superficie di metalli monocristallini o di particelle metalliche?

2) I clusters molecolari possono essere particolari composti di partenza atti a preparare, per allontanamento controllato dei leganti, particelle metalliche di piccolissima dimensione e di geometria controllata secondo l'equazione: $CM \Leftrightarrow PPD + nL$ (dove CM = clusters molecolari, PPD = particelle di piccola dimensione, L = leganti molecolari)?

Altri interessanti quesiti sono stati posti in settori solo lontanamente collegati alla catalisi metallica e cioè:

1) i grandi clusters metallici potranno arrivare ad essere considerati come i frammenti solubili di particelle metalliche?

2) Le geometrie dei cluster molecolari di dimensione crescente possono dare utili informazioni sui meccanismi di nucleazione e crescita di piccolissime particelle metalliche?

3) I cluster molecolari misti (cioè che contengono più e differenti atomi metallici o atomi non metallici cosiddetti interstiziali come H, C, N) possono essere modelli per una teoria per l'interpretazione delle proprietà delle leghe metalliche o dei composti metallici interstiziali di tipo non stechiometrico?

Questa seconda serie di domande che si rivolge a settori poco approfonditi dal punto di vista teorico, ma molto affascinanti, dello stato solido e in particolare ad aspetti specifici della teoria dei metalli esulano dalla odierna trattazione, anche se interessano chi lavora nel settore della catalisi con metalli. Sono stati brevemente citati soltanto per mettere in evidenza il potenziale di innovazione di questo settore della chimica inorganica avanzata.

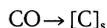
4. I CLUSTERS MOLECOLARI E LA CATALISI SU METALLI

Si prenda in esame un semplice esempio e cioè l'importante reazione di riduzione con idrogeno dell'ossido di carbonio per dare idrocarburi, reazione che avviene su opportuni catalizzatori metallici.

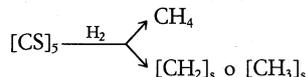
L'interpretazione corrente degli stadi specifici del meccanismo riduttivo è riportata in tabella IV.

TABELLA IV. – *Idrogenazione catalitica del CO ad idrocarburi.*

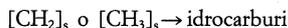
A) Chemiassorbimento dissociativo del monossido di carbonio a dare un monostrato di carbone attivo sulla superficie



B) La successiva idrogenazione del carbone di superficie produce metano o le specie intermedie CH_3 e CH_2



C) Formazione del legame carbonio-carbonio per interazione delle specie idrogenate del carbonio di superficie



La chimica dei clusters molecolari ha offerto importanti aspetti di chimica molecolare dell'ossido di carbonio e di specie C_1 legate ad una architettura polimetallica che hanno costituito interessanti modelli per la conferma di questo meccanismo [22]. Tre stadi sono stati ben individuati (vedi tabella IV):

1) La scissione del legame C–O favorita dalla struttura policentrica metallica del cluster molecolare.

2) La formazione del legame C–H a partire da un atomo nudo di carbonio legato ad una struttura policentrica metallica.

3) La formazione del legame C–C coadiuvata dalla presenza di più atomi metallici.

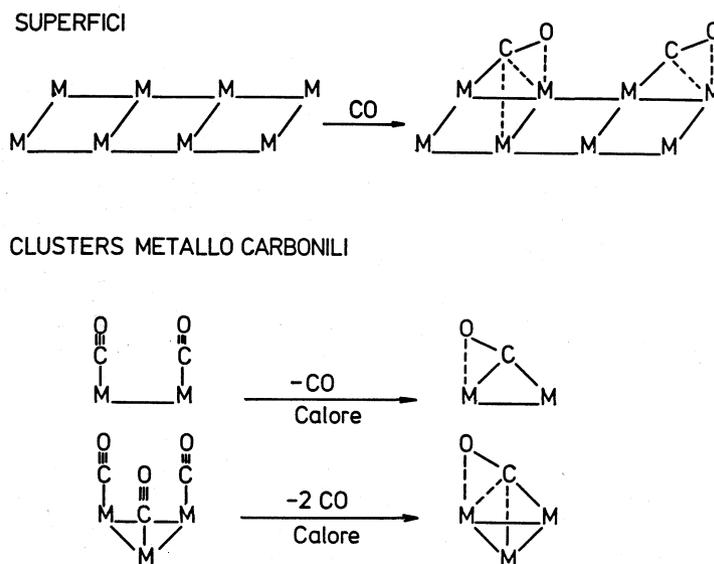
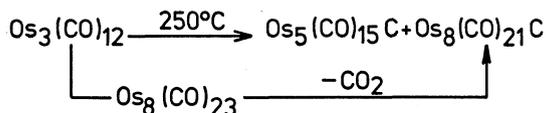
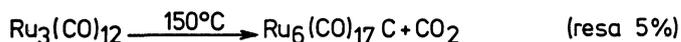
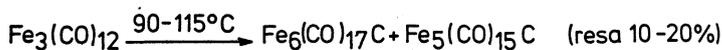
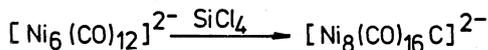
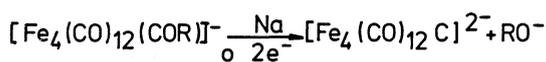


Fig. 14. – Perturbazione multipla da parte di una struttura metallica, della molecola di CO su superfici o sul cuore metallico di un cluster [22].

PIROLISI

Processo totale $2 \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$

In presenza di un eccesso di elettroni o di un forte accettore di ossigeno come Si



Strutture del CO a ponte asimmetrico

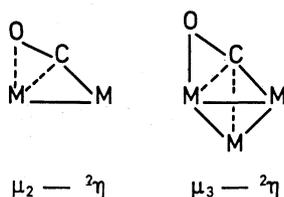


Fig. 15. - La formazione di clusters carburici mediante meccanismi termici e chimici [22].

La rottura del legame C–O richiede una perturbazione multipla tramite un insieme di siti polimetallici, condizione che è soddisfatta sia da una superficie sia da un cluster metallico (fig. 14).

La deossigenazione avviene mediante l'incapsulazione di uno o più atomi di carbonio «carburico» in una struttura policentrica metallica.

Si è osservato che questo tipo di reazione avviene termicamente nei clusters ma più facilmente in presenza di forti riducenti o di elementi che si legano facilmente all'ossigeno, così da facilitare l'allontanamento dell'ossigeno come ione O^{2-} sotto forma di H_2O o silice (fig. 15).

Il passaggio successivo e cioè la formazione di un legame C–H a partire da un carburo polimetallico richiede che il carburo sia nudo. Nell'esempio riportato in fig. 16, la formazione di un legame C–H per interazione in condizioni molto blande tra l'atomo di carbonio nudo e l'idrogeno molecolare è un modello significativo.

Infine la formazione di un legame C–C può avvenire quando gli elementi fondamentali (C_1 «building blocks»), che sono legati all'architettura metallica,

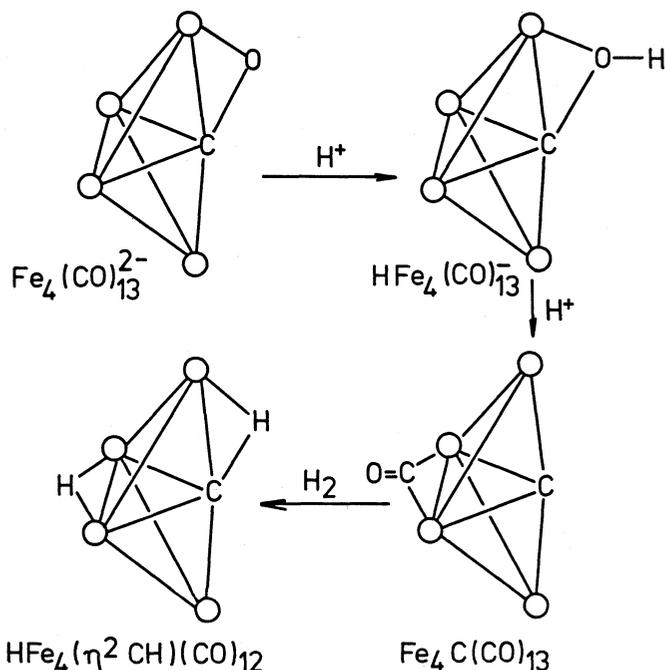


Fig. 16. - La formazione di un legame C-H in condizioni blande per reazione di un carburo «nudo» e idrogeno molecolare [22].

interagiscono fra loro per formare molecole C_n , con un meccanismo di crescita tramite nuovi legami C-C.

I meccanismi di crescita proponibili sulla base delle conoscenze originate dalla chimica dei clusters sono:

- 1) Inserzione di CO in un carburo nudo seguito da riduzione con idrogeno (fig. 17).
- 2) Coupling o inserzioni di gruppi metilenici, formati in situ, o coupling riduttivo di carburi fortemente interagenti (fig. 18 e 19).

In conclusione la chimica organometallica, che ha luogo grazie all'architettura policentrica di un cluster metallico molecolare, può offrire validi modelli per la conferma o l'interpretazione di meccanismi catalitici che avvengono sulle superfici dei metalli.

L'ovvio successivo passo è stato quello di cercare di ottenere particelle metalliche di nuclearità e geometria definita mediante allontanamento controllato dei leganti da un cluster molecolare di geometria e nuclearità ben definite secondo la già citata ipotetica equazione reversibile:



Però è noto che i clusters molecolari sono specie molto reattive e possono trasformarsi cambiando facilmente nuclearità e geometria del cuore metallico, si è

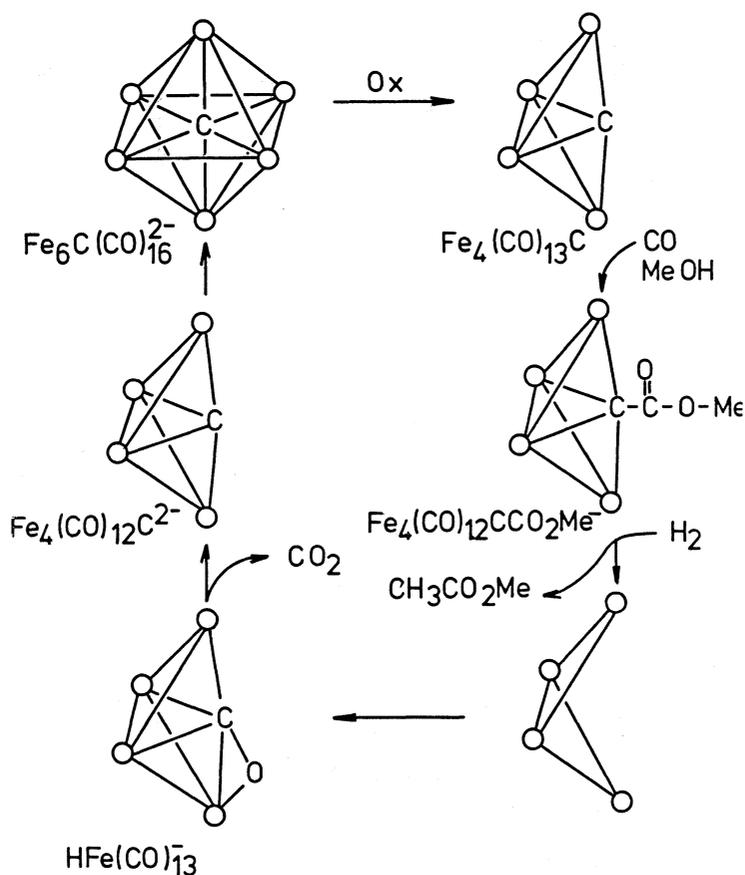


Fig. 17. - La formazione di un legame C-C mediante interazione dell'ossido di carbonio con un carburo nudo [22].

tentato quindi di effettuare questo tipo di trasformazione dopo aver adsorbito i clusters stessi su supporti cosiddetti (in termini catalitici) inerti così da:

1) abbattere la mobilità molecolare e quindi prevenire una variazione di nuclearità e in particolare una facile aggregazione degli scheletri metallici per formare particelle di maggiori dimensioni;

2) preparare così, per trattamento termico controllato dei clusters supportati, particelle metalliche molto disperse e di dimensione e geometria «tailor-made».

Tuttavia il concetto di inerte, relativo ai supporti scelti, mentre può essere valido dal punto di vista di molte reazioni catalitiche, non lo è certamente dal punto di vista

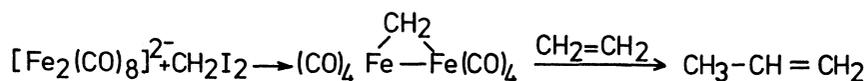
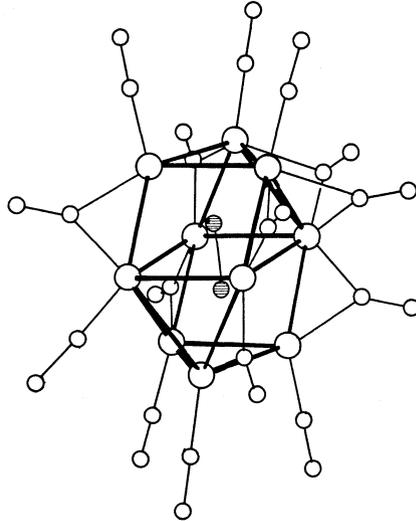
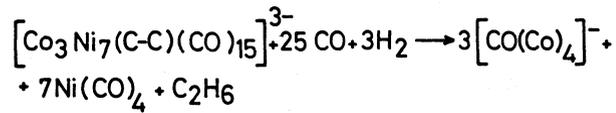


Fig. 18. - Coupling di gruppi metilenici legati ad un metallo per formare un legame C-C [22].



STRUTTURA $[\text{Co}_3 \text{Ni}_7 \text{C}_2 (\text{CO})_{15}]^{3-}$

$d_{\text{C-C}} = 1.43 \text{ \AA}$ che significa interazione di legame C-C

Fig. 19. - Riduzione di carburi con forte interazione C-C, preesistente nella struttura del cluster, per dare idrocarburi C_2 [35].

CLASSIFICAZIONE DEI SITI SUPERFICIALI DEGLI OSSIDI METALLICI

Sito acido di Brönsted Ms-O-H

Sito basico di Brönsted Ms-O-H

Sito acido di Lewis $-\text{O}-\overset{\ddagger}{\text{M}}-\text{O}-$

Sito basico di Lewis $\text{Ms}=\text{O}$

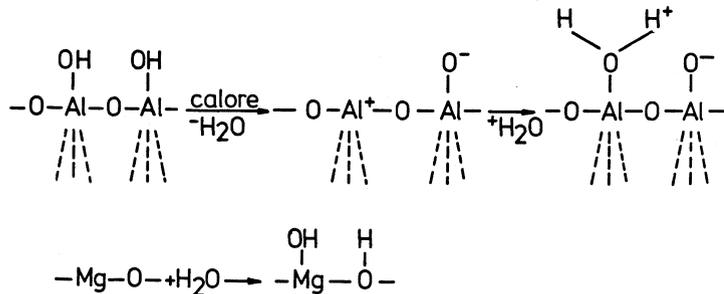


Fig. 20. - Siti reattivi di superfici di ossidi.

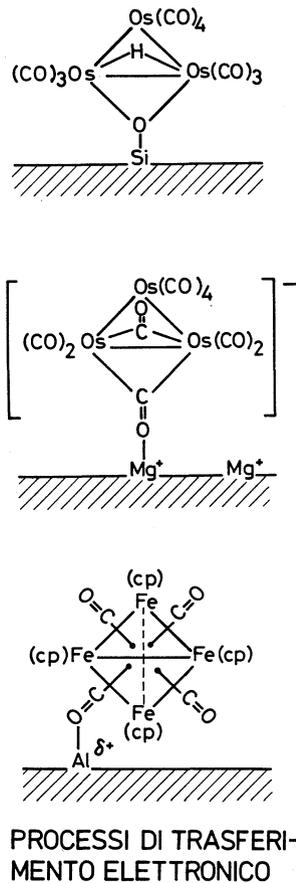


Fig. 21. – Alcuni tipi di processi di trasferimento di elettroni tra la superficie dell'ossido e il cluster adsorbito.

della reattività inorganica poiché anche i supporti più tradizionali come silice, allumina, silico-allumina, ossido di magnesio e così via presentano sulla superficie una moltitudine di gruppi reattivi quali acidi e basi sia di Bronsted sia di Lewis (fig. 20). La concentrazione e la natura di questi gruppi reattivi superficiali dipende dal grado di idratazione, dal trattamento termico, dalla natura della fase gassosa in equilibrio e dalla porosità del mezzo.

La sperimentazione ha dimostrato infatti che i cluster molecolari tendono a interagire con i centri superficiali del supporto dando luogo ad un tipo di chimica organometallica di superficie che ricorda la chimica in soluzione dei clusters molecolari [23].

Questo aspetto, che intende la superficie del supporto come una nuova fase ibrida, è abbastanza inaspettato; il suo approfondimento ha permesso di identificare e sviluppare una chimica organometallica di superficie del tutto originale che ha dato notevole impulso allo sviluppo di catalizzatori cosiddetti ibridi, cioè a mezza via tra catalisi eterogenea ed omogenea. In primo luogo si sono messi in evidenza quattro tipi

di interazione [23]:

1) semplice fisiadsorbimento che avviene solo con clusters poco reattivi (come $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ o $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$) e su superfici di ossidi particolarmente trattate, così da renderle poco reattive.

2) Trasferimento elettronico con i centri basici della superficie per formare clusters anionici che sono legati elettrostaticamente ai centri cationici o agli acidi di Lewis della superficie.

3) Somma ossidativa di gruppi OH di superficie a clusters come $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ o $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con formazione di clusters superficiali idrurici, che sono legati covalentemente alla superficie.

4) Completa rottura della struttura metallica con formazione di specie mononucleari ossidate (Rh^{I} , Ru^{II} , Os^{II} etc.), incapsulate nella struttura cristallina della superficie dell'ossido.

Tutti questi processi richiedono un processo iniziale di electron transfer tra la superficie e il cluster fisiadsorbito, che può avvenire con i seguenti meccanismi (vedi fig. 21):

1) Interazione acido-base fra un legante (come CO) che presenta un atomo di ossigeno basico a un sito cationico della superficie dell'ossido.

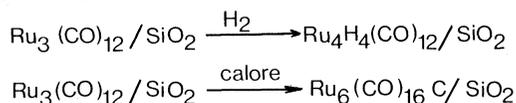
2) Completo transfer elettronico con formazione di clusters anionici.

3) Ancoraggio covalente al supporto tramite reazioni di somma ossidativa.

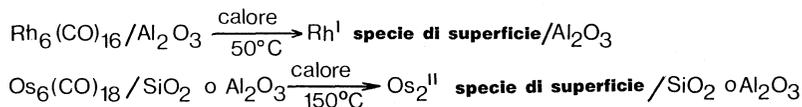
Queste nuove specie molecolari superficiali possono essere trasformate in piccole particelle metalliche sia per decomposizione termica sia più facilmente per riduzione

I CLUSTERS METALLICI MOLECOLARI POSSONO CAMBIARE NUCLEARITÀ QUANDO SUPPORTATI

AUMENTO DI NUCLEARITÀ



ROTTURA DELLA ORIGINALE NUCLEARITÀ



RITORNO ALLA NUCLEARITÀ ORIGINALE

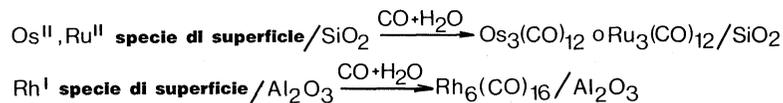


Fig. 22. - Reazioni superficiali che operano sulla nuclearità delle specie metalliche chemi o fisiadsorbite.

con idrogeno. Per esempio i clusters di Fe, Rh, Ni e Pt sono facilmente decomposti termicamente mentre quelli di Ru richiedono condizioni più severe e quelli di Os e Ir richiedono condizioni molto drastiche o l'uso di idrogeno [23].

Le particelle sono quasi sempre di dimensioni e nuclearità superiori a quelle del cluster di partenza anche se spesso sono molto piccole (intorno a 10-15 Å) e ben disperse.

Sembra quindi che anche operando in condizioni molto blande esistano meccanismi superficiali di nucleazione delle entità metalliche originali.

Questa osservazione è confermata dal fatto che le specie molecolari superficiali, formatesi per interazione dei clusters originali con le superfici degli ossidi, danno luogo ad una serie di reazioni superficiali in cui la nuclearità del cuore metallico si trasforma con grande facilità, riproducendo sulla superficie reazioni che normalmente avvengono in soluzione (vedi fig. 22).

È evidente quindi che frammenti metallici, probabilmente di carattere molecolare, hanno una notevole mobilità sulla superficie dell'ossido, distruggendo e ricostruendo nuclearità metalliche complesse a seconda delle condizioni operative (vedi fig. 23).

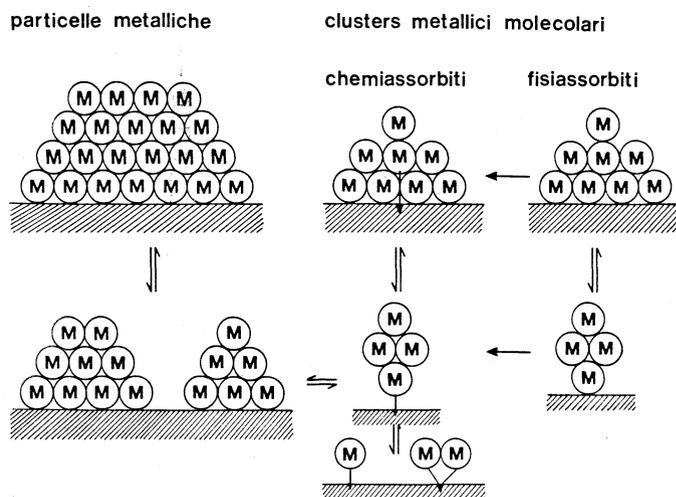


Fig. 23. – Schema dei processi di disgregazione e aggregazione di particelle metalliche e di clusters molecolari sulle superfici degli ossidi.

Questi risultati hanno permesso di approfondire le caratteristiche di catalizzatori metallici ibridi quali i metalli microdispersi su supporti che sono molto sensibili a molte variabili probabilmente perché:

- 1) interagiscono anche con meccanismi di trasferimento di elettroni con il supporto;
- 2) cambiano la dimensione e la geometria delle particelle con relativa facilità a seconda delle condizioni operative;
- 3) si possono facilmente ossidare per interazione con il supporto trasformandosi in specie mononucleari incapsulate nel supporto stesso.

Catalizzatori ibridi di Os prodotti per decomposizione termica di $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ o $\text{Os}_6(\text{CO})_{16}$ su silice generano sistemi che hanno una inaspettata selettività nel riarrangiamento scheletrale di idrocarburi saturi [24] ed egualmente catalizzatori prodotti per decomposizione di $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ o $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ hanno una iniziale grande selettività verso la formazione di idrocarburi C_2 , C_3 e C_4 (ma in particolare C_2) nella riduzione di CO con H_2 [25].

Questo comportamento è tutto diverso da quello dei catalizzatori metallici dispersi ottenuti con tecniche tradizionali.

Egualemente il cluster $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, legato covalentemente alla superficie della silice e i suoi prodotti di trasformazione mostrano un'attività e una selettività nell'isomerizzazione dell'1-butene completamente differente da quella ottenibile con osmio metallico disperso su silice con tecniche convenzionali [26].

In conclusione questo nuovo approccio ibrido (omogeneo/eterogeneo) alla catalisi con metalli dispersi su ossidi permette di ottenere sistemi che probabilmente grazie alla particolare dimensione e geometria delle particelle così ottenute differiscono da quelli tradizionali e permettono quindi di aprire un nuovo capitolo della catalisi eterogenea: quello dei catalizzatori metallici ibridi.

REFERENCES

- [1] F. BASOLO e R. L. BURWELL JR., 1973, *Catalysis in Research*. Ed. Plenum Press.
- [2] R. UGO, 1973, «La Recherche», 4, 967.
- [3] J. MARCH, 1985, *Advanced Organic Chemistry*. Chap. 5, 141, Ed. J. Wiley and Sons e riferimenti ivi contenuti.
- [4] R. G. PEARSON, 1969, «Sur. Prog. Chem.», 5, 21; M. SZWARC, 1972-74, *Ions and Ions Pairs in Organic Reactions*. 2 Volumi, Ed. J. Wiley and Sons.
- [5] C. H. WONG e G. M. WHITESIDES, 1985, «Angew. Chem. Int. Ed. Engl.», 24, 617.
- [6] N. E. DIXON e A. M. SARGESON in T. G. SPIRO, 1983, *Zinc Enzymes*. 253, Ed. J. Wiley and Sons.
- [7] I. TABUSHI, 1984, «Tetrahedron», 40, 269; J. M. LEHN, 1988, «Angew. Chem. Int. Ed. Engl.», 27, 1021.
- [8] P. N. RYLANDER, 1967, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*. Ed. Academic Press.
- [9] D. A. DOWDEN, 1971, *Atti della Scuola: Fundamental Principles in Heterogeneous Catalysis*. Nato Advanced Study Institute, Venice 19 September - 2 October, Directors S. Carrà and A. Cimino.
- [10] R. UGO e S. CARRÀ, 1967 «Inorg. Chim. Acta Rev.», 1, 49 e riferimenti ivi contenuti.
- [11] R. UGO, 1975, «Catal. Rev. Sci. Eng.», 11, 225.
- [12] B. F. G. JOHNSON, 1980, *Transition Metal Clusters*. Ed. J. Wiley and Sons e articoli ivi contenuti.
- [13] A. CERIOTTI, F. DEMARTIN, G. LONGONI, M. MANASSERO, M. MARCHIONNA, G. PIVA e M. SANSONI, 1985, «Angew. Chem. Int. Ed. Engl.», 24, 697.
- [14] E. L. MUETTERTIES, T. N. RHODIN, E. BOND, C. F. BRUKER e W. R. PRETZER, 1979, «Chem. Rev.», 79, 91.
- [15] J. M. BASSET e R. UGO, in R. UGO, 1977, *Aspects of Homogeneous Catalysis*. Vol. 3, 137, Ed. Reidel; G. PACCHIONI in G. BENEDEK, T. P. MARTIN and G. PACCHIONI, 1988, *Elemental and Molecular Clusters*, 364, Ed. Springer Verlag.
- [16] B. C. GATES, L. GUZZI e H. KNOZINGER, 1986, *Metal Clusters in Catalysis*. Ed. Elsevier e articoli ivi contenuti; H. H. LAMB, B. C. GATES e H. KNOZINGER, 1988 «Angew. Chem. Int. Ed. Engl.», 27, 1127.
- [17] G. SCHMID, 1985, «Struct. and Bonding», 62, 51.
- [18] J. R. ANDERSON, 1975, *Structure of Metallic Catalysts*. Chap. 5, 244, Ed. Academic Press.
- [19] G. PACCHIONI e J. KOUTECKY 1984, «J. Chem. Phys.», 81, 3588; D. A. GARLAND e D. M. LINDSAY, 1983, «J. Chem. Phys.», 78, 2813.

- [20] J. KOUTECKY e P. C. FANTUCCI, 1986, «Chem. Rev.», 86, 539; R. C. BAETZOLD e J. F. HAMITTON, 1983, «Prog. Solid State Chem», 15, 1.
- [21] D. C. JOHNSON, R. E. BENFIELD, P. P. EDWARDS, W. J. H. NELSON e M. B. VARGAS, 1985, «Nature», 314, 231.
- [22] R. UGO e R. PSARO, 1983, «J. Mol. Catal.», 20, 53 e riferimenti ivi contenuti.
- [23] R. PSARO e R. UGO in B. C. GATES, L. GUZCI e H. KNOZINGER, 1986, *Metal Clusters in Catalysis*. 427, Ed. Elsevier.
- [24] S. D. JACKSON, R. B. MOYES, P. B. WELLS e R. WHYMAN, 1984, «J. Catal.», 84, 342.
- [25] J. M. BASSET, B. BESSON, A. CHOPLIN, F. HUGUES, M. LECONTE, D. ROJAS, A. K. SMITH, A. THEOLIER, Y. CHAUVIN, D. COMMEREUC, R. PSARO, R. UGO e G. M. ZANDERIGHI, in M. GRAZIANI e M. GIONGO, 1984, *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*. 19, Ed. Plenum Press.
- [26] R. PSARO, C. DOSSI, A. FUSI, R. UGO, G. M. ZANDERIGHI, P. DOLDI, V. RAGAINI e R. ZANONI, in YU. YERMAKOV e V. LIKHOLOBOV, 1986, *Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*. 1093, Ed. VNU Science Press; C. DOSSI, A. FUSI, R. GRILLI, R. PSARO, R. UGO e R. ZANONI, 1990, «J. Catalysis», in corso di stampa.
- [27] P. CHINI, 1980, «J. Organomet. Chem.», 200, 37 e riferimenti ivi contenuti.
- [28] S. MARTINENGO, G. CIANI e A. SIRONI, 1980, «J. Am. Chem. Soc.», 102, 7564.
- [29] P. F. JACKSON, B. F. G. JOHNSON e J. LEWIS, 1980, «J. Chem. Soc. Chem. Comm.», 224.
- [30] A. CERIOTTI, F. DEMARTIN, G. LONGONI, M. MANASSERO, M. MARCHIONNA, G. PIVA e M. SANSONI, 1985, «Angew. Chem. Int. Ed. Engl.», 24, 697.
- [31] J. L. VIDAL, L. A. KAPICAK e J. W. TROUP, 1981, «J. Organomet. Chem.», 275, C11.
- [32] C. E. BRIANT, B. R. C. THEOBALD, J. W. WHITE, L. K. BELL, D. M. P. MINGOS e A. J. WELK, 1981, «J. Chem. Soc. Chem. Comm.», 201.
- [33] D. M. WASHECHECK, E. J. WUCHERER, L. F. DAHL, A. CERIOTTI, G. LONGONI, M. MANASSERO, M. SANSONI e P. CHINI, 1979, «J. Am. Chem. Soc.», 101, 6110.
- [34] B. K. TEO e K. KEATING, 1984, «J. Am. Chem. Soc.», 106, 2224.
- [35] G. LONGONI, A. CERIOTTI, R. DELLA PERGOLA, M. MANASSERO, M. PEREGO, G. PIRO e M. SANSONI, 1982, «Phil. Trans. Royal Soc. London», A, 308, 47.