



DALLE MOLECOLE AI MATERIALI E DAI MATERIALI ALLE MOLECOLE: UN FANTASTICO MONDO DA ESPLORARE CON LE SPETTROSCOPIE

Il contributo illustrerà due esempi in cui l'uso combinato di spettroscopie e modellistica molecolare ha aiutato la comprensione di catalizzatori complessi, basati su unità molecolari che si formano in catalizzatori eterogenei in ambienti chimici molto specifici o specie molecolari introdotte in materiali tridimensionalmente organizzati, come "linker misti MOF", per riprodurre sofisticati siti attivi identificati in enzimi attivi per la reazione di interesse.

La stragrande maggioranza dei prodotti dell'industria chimica e non solo, deriva da processi che fanno uso di catalizzatori. Fu Berzelius a formalizzarne la definizione, intuendo l'esistenza di sostanze in grado di influire sulla velocità delle reazioni chimiche. Nel 1836 Berzelius (chimico Svedese) ideò il termine catalisi combinando due parole Greche κατά (giù) e λύσις (sciogliere), intendendo porre l'accento sulla capacità del catalizzatore di portare a compimento una reazione che, in sua assenza, non sarebbe avvenuta, perché troppo lenta. Secondo Berzelius il catalizzatore è una sostanza che permette una reazione senza consumarsi poiché è restituito "integro" al termine dell'intero ciclo catalitico. A partire dall'intuizione di Berzelius, molte generazioni di scienziati, prevalentemente chimici ma non solo, hanno sviluppato un'enorme gamma di molecole, materiali e sistemi biologici, noti come catalizzatori. Nella Fig. 1a) sono messi a confronto due cammini per la

stessa reazione. La curva nera percorre il profilo di reazione in assenza del catalizzatore, mentre la curva grigia illustra il percorso di reazione in presenza del catalizzatore [1].

Tipicamente, in una reazione catalizzata, la barriera di attivazione si riduce e questo comporta un aumento di velocità. In Fig. 1c) è schematizzato il modo con cui agisce un catalizzatore. I reagenti interagiscono con il catalizzatore (simbolo A, gial-

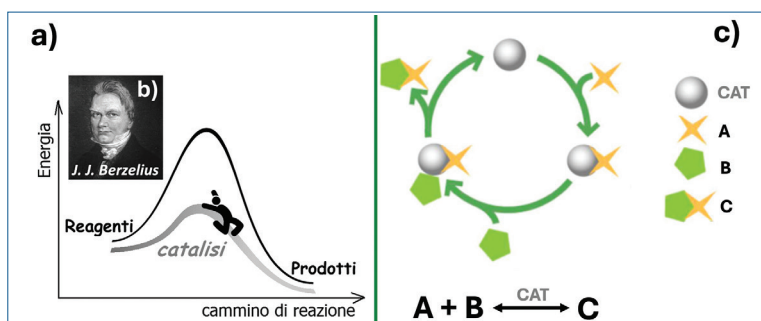


Fig. 1 - a) Profilo di reazione senza il catalizzatore (linea nera) e con il catalizzatore (linea grigia); b) Fotografia di Jöns Jacob Berzelius; c) schema di un ciclo catalitico: la sfera grigia rappresenta il catalizzatore, i simboli giallo e verde sono i reagenti, mentre il simbolo giallo/verde è il prodotto

lo e simbolo B, verde) dando origine al prodotto (simbolo C, giallo e verde) ripristinando il catalizzatore (simbolo grigio), che sarà pronto per un nuovo ciclo. I catalizzatori hanno permesso la sintesi di una straordinaria piattaforma di molecole e materiali che hanno dato un contributo sostanziale alla nostra crescita, facilitando e allungando la nostra vita. Lo sviluppo dei catalizzatori, soprattutto quelli conosciuti come catalizzatori eterogenei, è stato in gran parte condotto con approcci empirici (*trial and error*) e facendo ricorso soprattutto all'esperienza pregressa. Le ragioni per cui si è riscontrata una certa difficoltà nell'applicare approcci di sviluppo razionali è dovuta al fatto che fino a tempi piuttosto recenti non si avevano molte possibilità per correlare la struttura del catalizzatore con le sue proprietà catalitiche. Questo, in primo luogo, perché gli strumenti disponibili per monitorare un catalizzatore nelle sue reali condizioni di operatività (in genere alta temperatura ed alta pressione) erano molto limitati. Negli ultimi trent'anni, il raggiungimento di una serie di avanzamenti scientifici e tecnologici ha dato un impulso straordinario sia agli approcci sperimentali che computazionali ed ora la distanza fra ciò che siamo in grado di osservare e quanto avviene in un reattore si è di molto ridotta. Nell'ambito delle spettroscopie, le tecniche di cui mi occupo, si sono osservati miglioramenti molto rilevanti in molti ambiti ed in particolare:

- i) *Crescita di sensibilità*: pensiamo al passaggio dagli spettrofotometri infrarossi che lavoravano con un'ottica tradizionale, all'ottica che ricorre all'interferometro di Michelson (FFT-IR) o alle camere CCD per gli spettrofotometri Raman, o gli strumenti NMR ed EPR ad alto campo, le sorgenti di luce di sincrotrone, tanto per citare alcuni esempi. Questo ha permesso di sviluppare studi risolti nel tempo e nello spazio.
- ii) *Sviluppo di celle di misura per studi "in situ" ed in condizioni "operando"*: attualmente il mercato offre una vasta gamma di prodotti che permettono di effettuare le misure di caratterizzazione in condizioni di temperatura e pressione controllate e vicine a quelle di esercizio delle reazioni di interesse. Inoltre, in alcuni casi, l'uso di fibre ottiche inserite direttamente nei reattori, permette di acquisire dati spettroscopici (*i.e.* UV-vis; Raman) direttamente dentro i reattori.
- iii) *Avanzamento negli strumenti (hardware) ed approcci (programmi) per la modellizzazione*: pensiamo a come sono cresciuti i modelli che ora si possono trattare, sia in numero di atomi che li compongono, che in complessità, rendendoli direttamente confrontabili con i dati raccolti sperimentalmente, per esempio informazioni sia sulle proprietà strutturali, anche di specie molto diluite e reattive, o di profili di reazione. Questo punto ha favorito lo sviluppo di lavori che com-

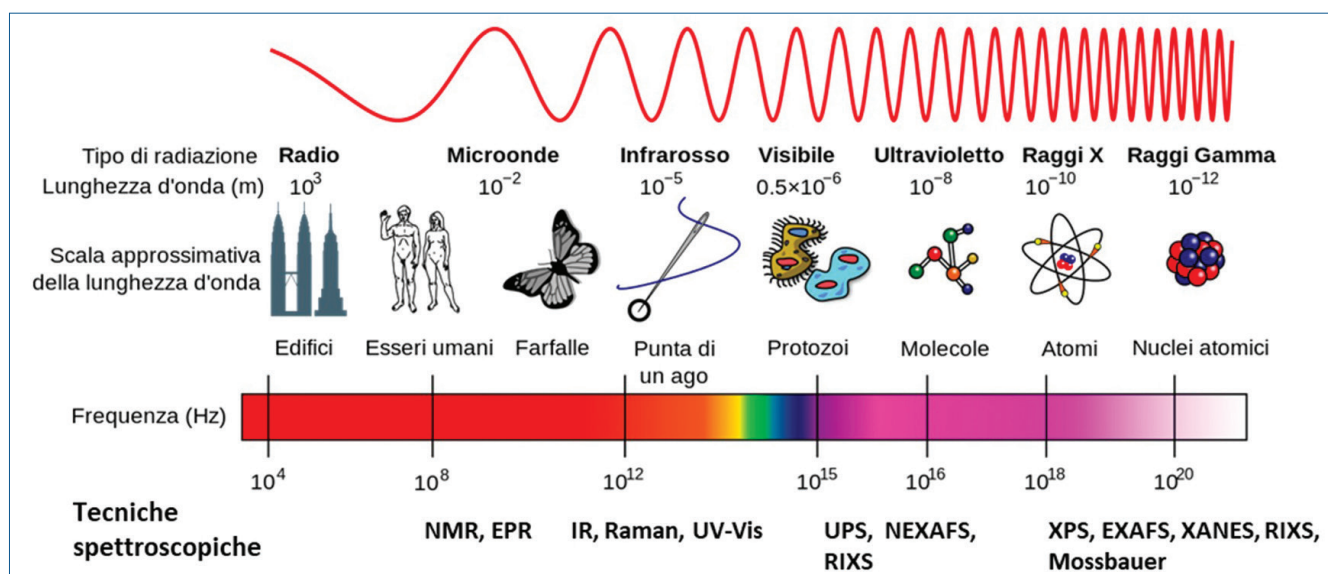


Fig. 2 - Scala delle energie dello spettro della radiazione elettromagnetica, dal basso verso l'alto: tecniche sperimentali, energia, scala approssimativa delle lunghezze d'onda ed infine i valori delle lunghezze d'onda

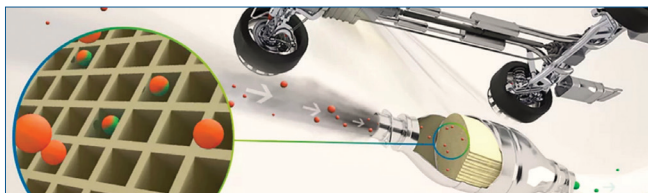


Fig. 3 - Schema di una marmitta catalitica con un ingrandimento della struttura alveolare che supporta il catalizzatore.

binano studi computazionali a studi sperimentali.
 iv) *Utilizzo di metodi statistici, machine learning e di intelligenza artificiale*: la disponibilità di acquisire e condividere una quantità massiccia di dati, sta favorendo lo sviluppo di approcci statistici che si stanno rivelando estremamente potenti nel descrivere sistemi complessi e la loro evoluzione durante le reazioni che li coinvolgono. In questo ambito si constata una mancanza sia di linee guida per la standardizzazione dei formati con cui i dati sono salvati e resi disponibili alla comunità, sia di risorse, visto che in genere al momento non sono allocati specifici finanziamenti per l'organizzazione e stoccaggio dei dati acquisiti.

Le importanti innovazioni tecnologiche ed i nuovi sviluppi metodologici, vanno sommati all'intrinseca ricchezza dello spettro della radiazione elettromagnetica, composto da: i) onde radio (da 3 Hz a 3 THz - comprese le microonde), ii) radiazioni ottiche (da 300 GHz a 3 PHz - compresa la radiazione visibile "luce") e iii) radiazioni ad alta energia (da 30 PHz ad oltre 300 EHz - Raggi X e Raggi Gamma), come illustrato schematicamente in Fig. 2. A seconda dell'energia posseduta dai fotoni di una certa famiglia di radiazioni, questi sono in grado di interferire con le molecole ed i materiali, in maniere specifiche, capaci di fornire informazioni sulla natura chimica delle specie coinvolte. L'analisi della radiazione che emerge dal campione, è quanto è oggetto di misura nelle spettroscopie, dando delle informazioni utili per risalire alla composizione e reattività delle specie presenti nel campione ed alla loro evoluzione, nel caso partecipino ad una reazione [2, 3].

In questo contributo, illustrerò brevemente come le tecniche spettroscopiche siano state fondamentali allo sviluppo di nuovi catalizzatori per uno sviluppo sostenibile, facendo riferimento ad alcuni casi specifici, affrontati negli ultimi anni, insieme a molti colleghi e studenti [4-6].

Il primo esempio trattato, riguarda uno dei catalizzatori che elimina gli ossidi di azoto dagli scarichi dei motori diesel, grazie al processo conosciuto come "NH₃ SCR DeNOx" (riduzione selettiva degli ossidi di azoto usando NH₃ come agente riducente, Fig. 3) e si basa su materiali zeolitici (silico-aluminati, cristallini porosi) scambiati con ioni rame. Le attività che ci hanno coinvolto si sono rivolte a comprendere al meglio la reazione in combinazione al catalizzatore che la rende possibile, in modo da poter sviluppare catalizzatori che siano attivi e selettivi in un ampio intervallo di temperature e per tempi lunghi, senza disattivarsi [7-9].

La reazione sembra piuttosto semplice, ma non lo è, e vede coinvolti sia gli ioni rame, che passano da ioni Cu(I) a ioni Cu(II), che gruppi ossidrilici acidi che garantiscono la disponibilità di NH₃ per la reazione di riduzione:



Studi spettroscopici, combinati con studi computazionali hanno messo in evidenza che a tem-

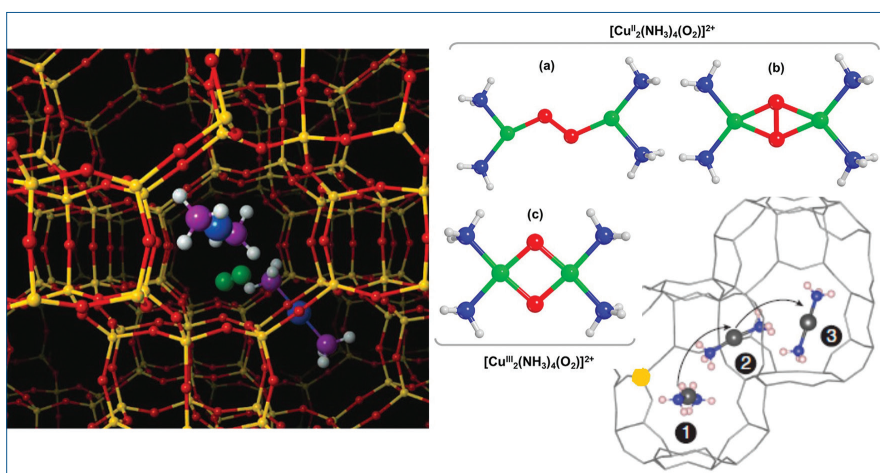


Fig. 4 - A sinistra: rappresentazione grafica di una cavità zeolitica che contiene due complessi [Cu(NH₃)₂]⁺ ed una molecola di O₂. A destra in basso: schema della posizione del complesso [Cu(NH₃)₂]⁺, mentre si muove da una cavità all'altra. A destra in alto: le tre possibili specie (a), (b) e (c) che si formano quando coppie di specie del tipo [Cu(NH₃)₂]⁺, reagiscono con molecole di O₂.

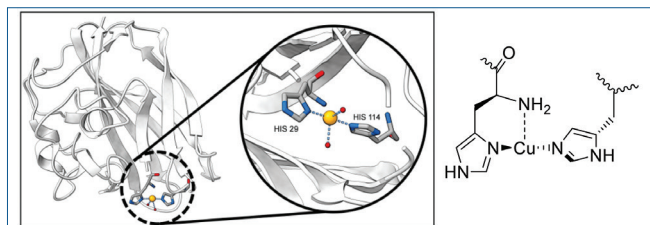


Fig. 5 - Modello schematico del sito attivo dell'enzima LPMO. Protein Data Bank ID: 4alc. [16]

temperature moderate, intorno ai 200 °C, la specie cataliticamente attiva è una specie che si forma a partire da due complessi di $\text{Cu(I)(NH}_3)_2$ [10], che reagiscono con una molecola di ossigeno per dare una specie molecolare che è in grado di convertire l'NO in N_2 . In tutto il corso della reazione, molte sono le specie che si formano, sia coinvolgendo il rame come Cu(I) che come Cu(II), ma, tra tutte, la specie che sembra essere determinante per il buon esito della reazione a temperature modeste (intorno ai 200 °C) è $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{O}_2)]^{2+}$, una specie molecolare prevista per la prima volta da studi di tipo computazionali [11] e poi riconosciuta da misure sperimentali [12].

In Fig. 4 sono rappresentate le specie che si formano quando il materiale è messo in contatto con una miscela NH_3/NO a temperature intorno ai 200 °C. La miscela riduce gli ioni rame e porta alla formazione di complessi $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2]$. Queste specie si comportano come vere e proprie molecole che si muovono all'interno delle cavità del materiale, come è mostrato dal disegno, dove i numeri 1, 2 e 3 ci permettono di seguire la traiettoria di una specie molecolare che parte dalla posizione 1) in una cavità, si muove nella posizione 2), all'intersezione di due cavità ed entra nell'altra cavità 3). Nella parte alta dell'immagine sono infine riportate le tre possibili

specie (a), (b) e (c) che si formano quando coppie di specie del tipo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2]$, reagiscono con molecole di ossigeno. Uno studio modellistico [11] aveva predetto che la specie più stabile fosse la specie c), mentre un insieme di dati raccolti con la spettroscopia UV-visibile e le spettroscopie di assorbimento di raggi X (XANES ed EXAFS), hanno indicato che la specie predominante sia la specie b). In questo ambito ora la sfida è essere in grado di capire i processi di invecchiamento dei catalizzatori, in modo da riuscire a prevenire la disattivazione dei catalizzatori o, per lo meno, a permettere una loro efficace rigenerazione.

Il secondo esempio, invece, si propone di seguire l'inserimento di una specie molecolare all'interno di una struttura tridimensionalmente organizzata di natura ibrida (organica ed inorganica) nota come Metal Organic Framework (MOF) [13-15].

I motivi strutturali da inserire possono essere delle modifiche di specie molecolari di origine sintetica oppure essere costituiti da un piccolo insieme di atomi presenti nel centro attivo dell'enzima che svolge la reazione di nostro interesse. Più nello specifico, le monoossigenasi sono una classe di enzimi che aggiungono un singolo gruppo idrossile al substrato con cui sono messe in contatto. La metano monoossigenasi particellare (pMMO) e la polisaccaride monoossigenasi litica (LPMO) presentano entrambe un motivo strutturale noto come "istidina brace", che coordina un atomo di rame (Fig. 5). La coordinazione tridentata del rame a forma di T da parte dell'istidina, in letteratura è stato identificato come un elemento chiave per la reattività di LPMO. Per questa ragione si sono sviluppati dei complessi molecolari che riproducessero quel motivo strut-

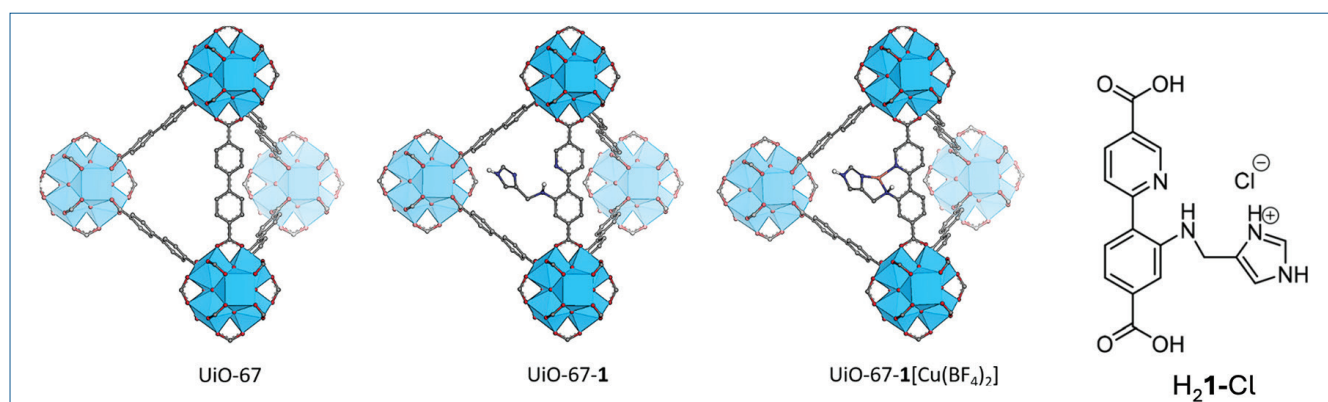


Fig. 6 - Rappresentazione schematica dell'incorporazione del complesso 1 nel MOF UiO 67. Da sinistra verso destra: UiO-67, UiO-67 con l'inserimento di 1 nel reticolo e successiva metallazione con $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ per dare: $\text{UiO-67-[1Cu][BF}_4\text{]}_2$



turale al fine poi di inserirli all'interno di un MOF, sperando di riuscire ad ottenere un materiale cataliticamente attivo e selettivo in reazioni di ossidazione parziale. Un esempio recentemente studiato è mostrato in Fig. 6, che riporta lo studio illustrato nel recente lavoro di I. Gerz *et al.* [17]. Al momento siamo riusciti a preparare alcuni di questi materiali e a caratterizzarli con svariate tecniche spettroscopiche, per rivelare la nuclearità della specie rame ed il suo stato di ossidazione (Cu^I o Cu^{II}), la sua reattività nei confronti di semplici substrati organici come il cicloesano o il cicloesene, usando l'acqua ossigenata o il *ter*-butil-idroperossido come ossidante. I primi risultati sono incoraggianti anche se va migliorata la stabilità del rame nel complesso (poiché nelle condizioni di reazione si osserva un certo "leaching" del rame) e l'attività e la selettività, non sono ancora ottimali [17,18]. Stiamo pertanto lavorando a nuove generazioni di complessi [19, 20], opportunamente modificati per poter essere usati come leganti nei MOFs, in modo da avere a disposizione nuovi materiali MOFs, ottenuti usando leganti misti. In questo contesto, ci stiamo infine rivolgendo a materiali non solo basati su clusters a base di Zr(IV), ma anche a base di Ce(IV), anche per poter provare reazioni foto o elettro catalizzate.

Ringraziamenti

Silvia Bordiga è profondamente in debito con tutti i colleghi e studenti passati e presenti che hanno contribuito a sviluppare la ricerca illustrata nel contributo. I risultati presentati sono stati sostenuti finanziariamente dal programma di finanziamento MUR (Department of Excellence 2023-2027, CUP: D13C22003520001, CH4.0 project) e da Horizon 2020 dell'Unione Europea Marie Skłodowska-Curie n. 955839 (CHASS) e convenzione n. 847439 e dal Consiglio Europeo della Ricerca (ERC), nell'ambito del programma di ricerca e innovazione Horizon 2020 ERC-Synergy progetto n. 856446 (CUBE).

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://it.wikipedia.org/wiki/Catalisi>
- [2] Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization, Springer, I.E. Wachs, M.A. Bañares (Eds.), 2023.
- [3] E. Borfecchia, L. Mino *et al.*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2017, **177**, 221.
- [4] C. Lamberti, A. Zecchina *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**(12), 4951.

- [5] S. Bordiga, E. Groppo *et al.*, *Chem. Rev.*, 2013, **113**(3), 1736.
- [6] E. Borfecchia, D. Gianolio *et al.*, in *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*, F. Llabres i Xamena, J. Gascon (Eds.), *Catalysis Series*; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2013, 143.
- [7] T.V.W. Janssens, H. Falsig *et al.*, *ACS Catal.*, 2015, **5**(5), 2832.
- [8] E. Borfecchia, P. Beato *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 8097.
- [9] A.Y. Molokova, R.K. Abasabadi *et al.*, *Chem. Sci.*, 2023, **14**, 11521.
- [10] F. Giordanino, E. Borfecchia *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 1552.
- [11] C. Paolucci, I. Khurana *et al.*, *Science*, 2017, **357**, 898.
- [12] C. Negri, T. Sella *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2020, **142**, 15884.
- [13] <https://www.cube-synergy.eu/>
- [14] J.H. Cavka, S. Jakobsen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(42), 13850.
- [15] S. Øien-Ødegaard, B. Bouchevreau *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**(5), 1986.
- [16] M. Gudmundsson, S. Kim *et al.*, *J. Biol. Chem.* 2014, **289**(27), 18782.
- [17] I. Gerz, E.S. Aunan *et al.*, *Dalton Trans.*, 2024, **53**, 814.
- [18] L. Braglia, E. Borfecchia *et al.*, *Catal. Today*, 2017, **283**, 89.
- [19] B. Centrella, G. Deplano, *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 14439.
- [20] A. Damin, M. Bonomo *et al.*, *ACS Omega* 2024, **9**, 16610.

From Molecules to Materials and from Materials to Molecules: a Fantastic World to Explore with Spectroscopies

The contribution will illustrate two examples in which the combined use of spectroscopies and molecular modeling has helped the understanding of complex catalysts, based on molecular units that form in heterogeneous catalysts in very specific chemical environments or molecular species introduced into three-dimensionally organized materials, such as "mixed linkers MOFs", to reproduce sophisticated active sites identified in enzymes active for the reaction of interest.