



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE**

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE**

**CATALIZZATORI METALLICI SUPPORTATI SU RESINE RETICOLATE  
PER L'OSSIDAZIONE SELETTIVA DELL'ALCOL BENZILICO CON  
DIOSSIGENO**

Relatore: Prof. Marco Zecca

Controrelatore: Prof. Giulia Licini

Laureando: Franco Mirko 1179643

Anno Accademico 2018/2019



*“The optimist sees the glass half full. The pessimist sees the glass half empty. The chemist sees the glass completely full, half in liquid state and half in gaseous state, both of which are probably poisonous”.*

**Weike Wang**



# INDICE

INTRODUZIONE.....	1
1.1 L'ossidazione degli alcol nell'industria chimica .....	1
1.2 La catalisi eterogenea.....	2
1.3 I supporti polimerici reticolati .....	3
1.4 Il polidivinilbenzene (PDVB) mesoporoso.....	9
1.5 Uso di polimeri reticolati come templanti per la crescita di cluster metallici.....	11
1.6 Catalizzatori di Pd, Au e Pd/Au per l'ossidazione selettiva dell'alcol benzilico.....	13
SCOPO DELLA TESI.....	17
RISULTATI E DISCUSSIONE.....	19
3.1 Sintesi e solfonazione del polidivinilbenzene .....	19
3.2 Caratterizzazioni del PDVB e del PDVBS.....	21
3.2.1 analisi FT-IR .....	21
3.2.2 Analisi elementari .....	25
3.2.3 Determinazione della capacità di scambio .....	27
3.2.4 Analisi del polidivinilbenzene solfonato al microscopio elettronico a scansione (SEM) .....	28
3.3 Preparazione dei catalizzatori.....	31
3.3.1 Catalizzatori monometallici.....	32
3.3.2 Catalizzatori bimetallici supportati su resine commerciali.....	32
3.3.3 Catalizzatori bimetallici supportati su divinilbenzene solfonato ....	35
3.4 Ossidazione dell'alcol benzilico .....	37
3.4.1 Pretrattamento dei catalizzatori .....	37
3.4.2 Sistema e condizioni di reazione .....	38

3.4.3 Prove di estrazione .....	39
3.4.4 Analisi della miscela di reazione .....	40
3.5 Risultati catalitici.....	41
3.5.1 Risultati catalitici ottenuti con catalizzatori monometallici .....	42
3.5.2 Risultati catalitici ottenuti con catalizzatori bimetallici.....	43
3.6 Analisi ICP delle miscele di reazione.....	49
CONCLUSIONI.....	51
PARTE SPERIMENTALE .....	55
5.1 Solventi e reagenti.....	55
5.2 Strumentazione .....	57
5.3 Sintesi di $[Au(en)_2]Cl_3$ ( $en=H_2NCH_2CH_2NH_2$ ) .....	57
5.4 Sintesi del PDVB .....	58
5.5 Solfonazione del PDVB .....	58
5.6 Determinazione della capacità di scambio di PDVBS .....	59
5.7 Trasformazione in forma sodica delle resine solfonate .....	60
5.8 Preparazione dei catalizzatori bimetallici mediante impregnazione delle resine a scambio ionico.....	61
5.9 Pre-trattamento dei catalizzatori con diidrogeno .....	63
5.10 Test catalitico in reattore semi-batch.....	64
5.11 Determinazione delle rese di estrazione ed estrazione dei prelievi ...	68
5.12 Analisi della miscela di reazione di ossidazione dell'alcol benzilico ..	70
5.13 Campioni per l'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)	72
5.14 Preparazione dei campioni per le analisi ICP .....	72
APPENDICE.....	75
6.1 Rapporto tra conversione percentuale e moli totali di metallo dei diversi catalizzatori .....	75
6.2 Andamento del numero di moli di alcol benzilico, benzaldeide e acido benzoico durante i test catalitici con i catalizzatori bimetallici .....	76

6.3 Immagini SEM .....	78
BIBLIOGRAFIA.....	79









# CAPITOLO 1

## INTRODUZIONE

### 1.1 L'ossidazione degli alcol nell'industria chimica

Le reazioni di ossidazione di alcol ai rispettivi composti carbonilici e carbossilici ricopre un ruolo fondamentale nell'industria chimica. Questi composti infatti sono importanti intermedi chimici per la sintesi di farmaci, vitamine, aromi e altri prodotti della chimica fine a partire da prodotti derivanti da biomasse o petrolio [1,2]. Nel corso degli anni le norme per il rispetto dell'ambiente hanno reso l'utilizzo di forti ossidanti come  $K_2Cr_2O_7$  e  $KMnO_4$  sempre meno sostenibile, a causa della formazione di grandi quantità di sali pesanti come sottoprodotti, poiché trattasi di reagenti usati in quantità stechiometrica. Per questo, con il passare del tempo, è aumentato notevolmente lo studio di metodi catalitici che prevedono l'uso di ossidanti più benigni per l'ambiente, in particolare l' $O_2$ . Negli ultimi anni lo studio si è concentrato su catalizzatori (sia omogenei e sia eterogenei) a base di metalli come palladio, oro, platino, rutenio e rame. Grazie a questi è possibile condurre la reazione di interesse non solo sfruttando come reagenti aria o diossigeno, ma anche ottenere solamente acqua come sottoprodotto. Inoltre, anche con condizioni piuttosto blande (pressioni di pochi bar e temperature comprese tra 50 °C e 100 °C) è possibile far avvenire la reazione, in ambiente acquoso, in ambiente organico o in assenza di solvente con buoni valori di conversioni rese e selettività [2–7]. Il substrato più utilizzato come riferimento per l'ossidazione degli alcol aromatici è l'alcol benzilico. Questo può portare a diversi prodotti di ossidazione come la benzaldeide, l'acido benzoico ed il benzil benzoato. In *figura 1* è riportato lo schema di ossidazione dell'alcol benzilico con  $O_2$  e tutti i prodotti possibili. Le quantità ottenibili dei diversi prodotti variano al variare delle condizioni di reazione e del tipo di catalizzatore utilizzato [8]. Tra i vari prodotti la benzaldeide è una sostanza di estrema importanza (seconda solo alla vanillina) nelle industrie alimentari, della cosmesi e dei profumi per via del suo intenso aroma di mandorla e amaretto.

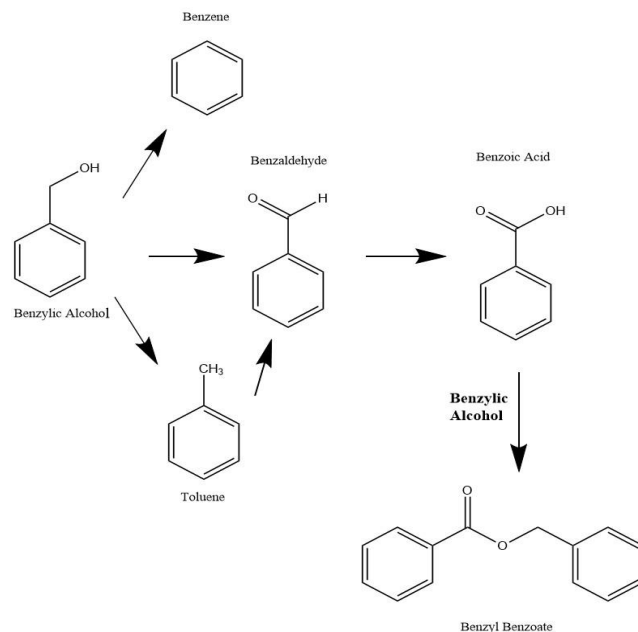


Figura 1. Schema di ossidazione dell'alcol benzilico.

Al giorno d'oggi essa viene prodotta per ossidazione del toluene, di cui è solo un sottoprodotto in quanto il prodotto maggioritario risulta essere l'acido benzoico [7].

## 1.2 La catalisi eterogenea

A livello industriale la catalisi eterogenea è preferita rispetto alla catalisi omogenea, dove reagenti e catalizzatori si trovano in fase diverse (generalmente la prima liquida o gassosa mentre la seconda solida), soprattutto per la facilità del recupero del catalizzatore a fine reazione, fatto che si traduce in un risparmio sia dal punto di vista economico e sia dal punto di vista energetico. Una classe di catalizzatori eterogenei sono i catalizzatori supportati. Questi prevedono l'utilizzo di un supporto, ovvero di un materiale in grado di trattenere sulla sua superficie il catalizzatore. Generalmente i più utilizzati su scala industriale sono il carbone attivo, ossidi di metalli, SiO<sub>2</sub> e zeoliti. Al giorno d'oggi l'uso di polimeri organici funzionalizzati e reticolati dotati di diversa porosità (resine) per intrappolare il materiale cataliticamente attivo è piuttosto raro [8–14]. I supporti possono sia essere inerti e sia incrementare l'attività del catalizzatore, il tutto senza promuovere reazioni secondarie che ne modifichino la natura e/o comportino il consumo

indesiderato di reagente. L'utilizzo di questi materiali comporta principalmente due vantaggi. Il primo riguarda l'immobilizzazione sulla superficie del catalizzatore, per cui è possibile utilizzarlo sotto forma di nanoparticelle diminuendo notevolmente la probabilità che queste aggregino a causa di fenomeni come la sinterizzazione. Il secondo riguarda un vantaggio economico in quanto non occorre che il catalizzatore sia formato al 100% da materiale attivo, ma solo da una piccola percentuale che si va a depositare sulla superficie. Tuttavia, la catalisi eterogenea presenta anche lo svantaggio del difficile studio del meccanismo di reazione. Le nanoparticelle infatti, a differenza dei catalizzatori omogenei di tipo single-site, possono reagire in maniera diversa al variare della loro forma e dimensioni. Nel caso di supporti porosi inoltre non solo c'è da considerare l'aspetto chimico della reazione, ma anche l'aspetto fisico riguardante la diffusione dei reagenti all'interno delle cavità.

### **1.3 I supporti polimerici reticolati**

Le resine (polimeri organici reticolati a diverso grado di porosità) sono materiali che si possono prestare molto bene all'utilizzo come supporto sia per via della loro inerzia meccanica e sia per la loro struttura. Tuttavia, a causa di tensioni interne delle catene polimeriche e di atomi di carbonio con diversa reattività (benzilici, carbonilici, ecc...), la loro stabilità risulta inferiore rispetto a quella dei supporti di natura inorganica. La reazione che porta alla reticolazione del polimero ("cross-linking") è estremamente importante in quanto ne influenza non solo le proprietà meccaniche, ma anche l'area superficiale. Il materiale in questione, a seconda del diametro medio dei pori che si vengono a formare, può essere definito: microporoso ( $d < 2 \text{ nm}$ ), mesoporoso ( $2 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$ ) o macroporoso ( $d > 50 \text{ nm}$ ). Il volume e il diametro medio dei pori vanno ad influenzare il processo cineticamente determinante della reazione. Quando la velocità di diffusione verso o all'interno del materiale è minore di quella della reazione ci si trova in regime diffusivo. In caso contrario il regime viene definito cinetico. Chiaramente il regime operativo di un catalizzatore dipenderà anche dalle dimensioni dei pori. Nel caso della diffusione di un gas in un solido si

possono verificare tre condizioni diverse, ognuna caratterizzata da un diverso valore del numero di Knudsen ( $K_n$ ). Questo valore viene definito come  $K_n = \frac{\lambda}{d_p}$  dove  $\lambda$  è il cammino libero medio e  $d_p$  è il diametro medio dei pori. Se  $K_n > 10$  le collisioni con le pareti sono più probabili di quelle tra le molecole (diffusione viscosa), se  $K_n < 0,1$  le collisioni tra molecole gassose sono più probabili di quelle con le pareti (diffusione molecolare), quando  $0,1 < K_n < 10$  la situazione è intermedia rispetto alle due precedenti (diffusione di Knudsen) [15]. In base alle loro caratteristiche morfologiche le resine sono suddivise nelle seguenti classi, che differiscono per la loro porosità:

- Resine di tipo gel

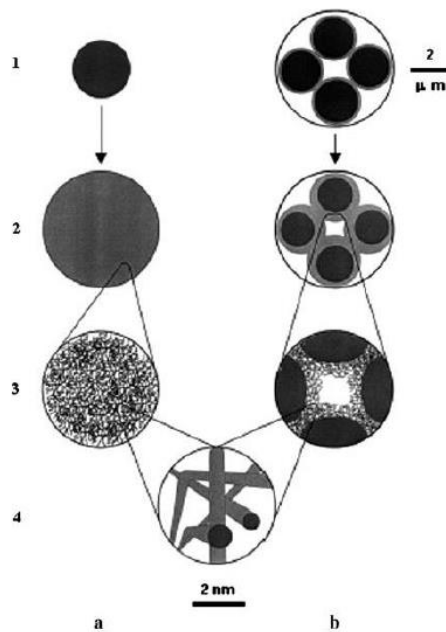
Questa tipologia di resina è caratterizzata da un basso grado di reticolazione (generalmente inferiore all'8 %) e da una conseguente bassa area superficiale, la quale è solitamente di una decina di  $m^2/g$  o minore [16]. La loro peculiarità è quella di poter rigonfiarsi notevolmente in presenza di opportuni reagenti in grado di diffondere all'interno del sistema poroso mediante un processo osmotico. A rigonfiamento completo l'area superficiale è in grado di raggiungere le migliaia di  $m^2/g$ . Questo fenomeno è reversibile. In *figura 2* è illustrato il processo di rigonfiamento di una resina di tipo gel [17].



*Figura 2.* Processo di rigonfiamento caratteristico di una resina di tipo gel [17].

- Resine macroreticolari

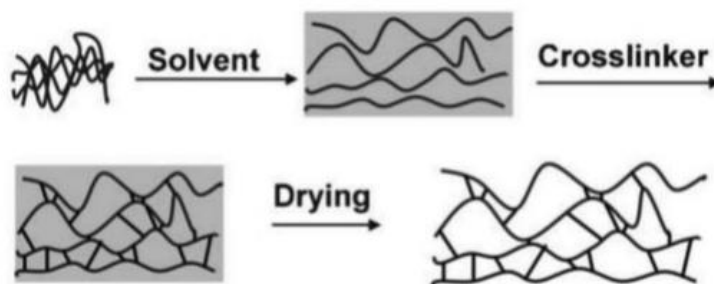
Sono resine che presentano un grado di reticolazione maggiore del 10 %. Si differenziano dalle precedenti perché presentano porosità permanente anche allo stato secco. La loro area superficiale è generalmente di alcune decine di  $m^2/g$  [18]. A causa dell'alto grado di reticolazione, durante la polimerizzazione tendono a formarsi nuclei polimerici molto densi verso l'interno piuttosto che un gel polimerico esteso. Quest'ultimo risulta limitato solo agli strati più esterni dei nuclei. Questi poi formano aggregati tra i quali rimangono degli spazi vuoti, da cui derivano i pori permanenti. Sono anche esse in grado di rigonfiare se messe a contatto con un opportuno liquido, ma in misura notevolmente minore rispetto a quelle di tipo gel (fenomeno limitato alla parte sottostante la superficie dei pori permanenti) [17]. In *figura 3* è rappresentato il confronto tra il rigonfiamento di una resina di tipo gel con una macroreticolare [19].



*Figura 3.* Confronto tra il processo di rigonfiamento di una resina di tipo gel (a) con quello di una resina macroreticolare (b). 1) materiale allo stato secco; 2) materiale rigonfiato; 3) rigonfiamento completo della resina di tipo gel mentre solo superficiale per la resina macroreticolare; 4) struttura interna della parte rigonfiata [19].

- Resina iper-reticolata

Sono resine ottenute a partire da uno dei due tipi precedenti dopo ulteriore aggiunta di reticolante nel momento in cui si trovano allo stato rigonfiato. In questo modo la struttura rigonfiata viene “consolidata” e mantenuta anche dopo l’allontanamento del solvente. In *figura 4* è rappresentato schematicamente il meccanismo di formazione [17]. Questo tipo di resine presentano un’alta area superficiale che può superare il migliaio di  $m^2/g$  anche allo stato non rigonfiato. Le cavità che si formano sono generalmente micropori o piccoli mesopori. Per queste loro proprietà sono largamente usati per l’assorbimento di inquinanti dall’acqua, per la cattura di gas nocivi, come fasi stazionarie delle colonne cromatografiche, sensori e per il trasporto di farmaci [20–22].

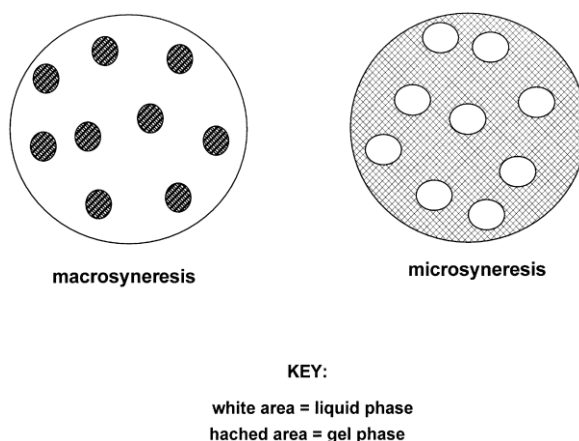


*Figura 4.* Schema riassuntivo di formazione di una resina iper-reticolata [20].

Nelle polimerizzazioni da cui vengono ricavate le resine dopo un determinato tempo di reazione si forma un reticolo che, all’aumentare delle sue dimensioni, porta il sistema alla separazione di una fase liquida da una solida, in qualche misura rigonfiata. Se il grado di reticolazione è basso, la separazione di fase avviene solo alla fine della polimerizzazione o non del tutto. In queste condizioni il polimero è tanto poco reticolato da poter accomodare al suo interno solvente e rimanere nello stato di gel [17,23,24]. In queste condizioni le resine che si formano sono di tipo gel. Viceversa, la separazione di fase può avvenire prima della gelazione e ne sono possibili due tipi diversi. Può avvenire il fenomeno della macrosineresi, in cui nuclei polimerici molto reticolati poco o per nulla rigonfiati si formano e si disperdono in una fase liquida continua,



oppure il fenomeno della microsineresi, in cui piccole gocce di una fase liquida vengono espulse e si disperdono all'interno del reticolo polimerico, che forma una fase solida continua in buona misura rigonfiata [23–25]. Nel caso della macrosineresi la matrice polimerica si forma infine per aggregazione dei nuclei polimerici in particelle più grandi ed eventualmente di queste ultime in aggregati secondari e i pori saranno costituiti dagli spazi vuoti che restano fra di essi e permanenti. Nel caso della microsineresi i pori saranno costituiti dagli spazi vuoti lasciati dalle gocce di liquido espulse durante la separazione di fase, dopo la rimozione del solvente ammesso che ciò non comporti il collasso del reticolo polimerico [18,23,24,26,27]. In *figura 5* è rappresentata la diversa separazione di fase nelle due casistiche sopra descritte.



*Figura 5.* Rappresentazione della separazione di fase nel caso della macrosineresi e della microsineresi [24].

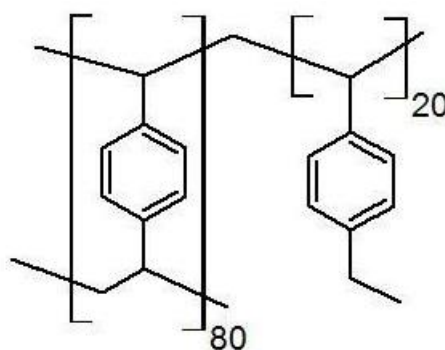
I fattori che determinano il tipo di separazione sono molteplici, fra i più importanti vi sono il rapporto tra la quantità di solvente o cosolventi (l'uso di miscele è comune) e quella di reticolante e la natura dei (co)solventi e in particolare la loro miscibilità con i monomeri e la loro capacità di solvatare le catene polimeriche. Nelle condizioni che favoriscono a mantenere le molecole dei monomeri vicine in soluzione (per esempio se il rapporto volumetrico solventi/monomeri è minore di 5) la reticolazione risulta favorita rispetto all'allungamento della catena. Di conseguenza tenderanno a formarsi nuclei polimerici altamente reticolati e la separazione di fase avverrà per macrosineresi. Al contrario (per esempio se il rapporto solventi/monomeri è maggiore di 5) le molecole dei monomeri saranno lontane le une dalle altre in soluzione e quindi risulterà favorito in questo caso l'allungamento della catena

rispetto alla reticolazione. In questo modo si forma un reticolo polimerico rigonfiato che per microsineresi espelle gocce di solvente quando il grado di reticolazione è cresciuto abbastanza. Nel caso di polimeri costituiti quasi interamente da reticolante la microsineresi porta alla formazione di pori permanenti, perché il reticolo polimerico è molto rigido e quindi più stabile in quanto i monomeri presenti nelle gocce intrappolate possono reagire con la matrice polimerica irrigidendone la struttura. Se invece il grado di reticolazione è relativamente basso la rimozione dei (co)solventi porta al collasso del reticolo polimerico e non si osservano pori permanenti allo stato secco [23]. In generale è stato osservato che per quanto riguarda la natura del solvente di polimerizzazione, se questo presenta buone capacità di solvatazione delle catene polimeriche in crescita la gelazione risulta favorita. Al contrario uno con scarsa capacità di solvatazione tende a favorire la separazione di fase. Per un controllo migliore del sistema vengono quindi spesso utilizzate miscele di liquidi con diversa capacità di solvatare le catene polimeriche, uno dei quali svolge il ruolo di porogeno. Se questo presenta una buona capacità di solvatare le catene allora tenderà a formarsi un sistema micro/meso poroso con pori poco voluminosi e area superficiale potrà variare generalmente da 50 m<sup>2</sup>/g a 500 m<sup>2</sup>/g [24]. Se invece si utilizza un solvente con scarsa tendenza a solvatare le catene polimeriche si formerà un sistema meso/macro poroso con pori più voluminosi rispetto al caso precedente, ma con area superficiale generalmente variabile da 10 m<sup>2</sup>/g a 100 m<sup>2</sup>/g [24]. Come porogeni sono utilizzabili anche polimeri (polistirene lineare, ecc.), i quali portano alla formazione di pori a diametro estremamente elevato (in alcuni casi nell'ordine dei μm). Per quanto riguarda la temperatura di reazione più sarà elevata, minore sarà il diametro medio dei pori. Questa conseguenza è dovuta al fatto che l'incremento della temperatura causa un aumento dei radicali generati per unità di tempo con conseguente formazione di un numero maggiore di nuclei polimerici. Aumentando il loro numero diminuiranno le loro dimensioni e di conseguenza diminuirà anche lo spazio tra questi nel polimero finale. Per le ragioni opposte a bassa temperatura il diametro medio dei pori risulterà maggiore [24]. Generalmente i polimeri non presentano porosità elevata. Questo è dovuto al fatto che nel bulk a causa di increspamenti, incroci e

contatti con altre catene in crescita si vengono a creare delle interazioni intra- e intermolecolari che tendono a compattare le diverse macromolecole. Tali interazioni molecolari saranno più o meno intense in base a diversi fattori come la conformazione del polimero e alla presenza e alla tipologia di gruppi funzionali [28]. Solo nel caso di reticoli polimerici resi particolarmente rigidi da elevati gradi di reticolazione, come nelle resine iper-reticolate [29], è possibile avere aree superficiali molto elevate. Ciò è stato riscontrato anche per i polimeri ad alto grado di reticolazione ottenuti per mezzo di microsineresi [23].

#### 1.4 Il polidivinilbenzene (PDVB) mesoporoso

Il Polidivinilbenzene è un polimero che, in opportune condizioni reazione (quantità e tipologia di solvente e temperatura), può essere ottenuto in forma mesoporosa. Il reagente di partenza è il divinilbenzene (DVB), commercialmente disponibile con grado tecnico pari all'80 % (la restante percentuale è costituita da etilstirene). In *figura 6* è riportata la sua struttura.



*Figura 6.* Struttura del divinilbenzene (DVB).

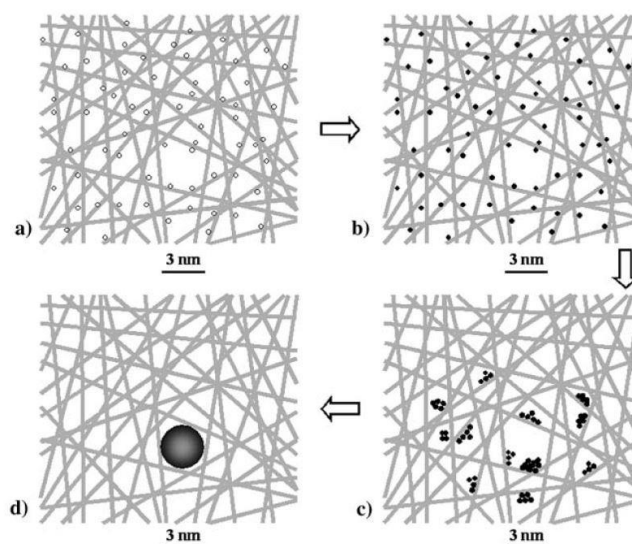
In forma mesoporosa il polimero è in grado di sviluppare un'area superficiale che può superare i 600 m<sup>2</sup>/g già allo stato secco. Questa può arrivare anche a 2000 m<sup>2</sup>/g facendo avvenire una seconda reticolazione dopo la polimerizzazione. Ad esempio, è possibile far avvenire una cloro-metilazione degli anelli aromatici e poi trasformare questi gruppi in ponti metilenici [30]. In alternativa si possono creare ponti alchilici sfruttando la reazione di alchilazione di Friedels Craft [31]. In questi casi però quello che viene ottenuto è un polimero microporoso che risulta essere un ottimo

materiale assorbente, ma non un buon candidato come supporto, perché l'ingombro sterico impedirebbe l'introduzione in pori molto piccoli dei gruppi funzionali usati per ancorare il catalizzatore [32]. Nel PDVB volume dei mesopori può variare da circa 3 cm<sup>3</sup>/g a circa 10 cm<sup>3</sup>/g una volta rigonfiato, mentre il loro diametro medio varia da circa 6 a circa 15 nm, insieme ai quali possono essere presenti anche piccoli macropori, a seconda della miscela di reazione utilizzata [33,34]. Entrambi questi dati possono subire notevoli variazioni cambiando la quantità di DVB usato per la sintesi del polimero. I numeri sopra scritti infatti sono riferiti all'uso del 100 % di divinilbenzene tecnico come monomero (con un grado di reticolazione nominale dell'80%). Diminuendo la percentuale al 60 % si riscontra un notevole abbassamento dei valori di area superficiale (circa un centinaio di m<sup>2</sup>/g) e di volume dei pori (circa compreso tra 0,15 e 0,35 cm<sup>3</sup>/g), mentre non si verifica una variazione rilevante del diametro medio dei pori. Il fattore infatti che più influisce su questa proprietà sembrerebbe essere non la quantità di reticolante, ma la miscela di solventi usata durante la polimerizzazione [34]. Queste sue caratteristiche lo rendono un ottimo candidato come supporto per la catalisi eterogenea. Il PDVB viene sintetizzato mediante una reazione di polimerizzazione radicalica a catena. Questa viene condotta in condizioni solvotermali, ovvero all'interno di un'autoclave a 100 °C a pressione autogena. Come solvente si utilizza una miscela di THF e H<sub>2</sub>O (porogeno) e l'azobisisobutirronitrile come iniziatore [33]. Le rispettive quantità sono estremamente importanti in quanto, come scritto precedentemente, sono in grado di far variare notevolmente la morfologia del polimero ottenuto e di favorire o il processo di microsineresi o quello di macrosineresi. È stato infatti riscontrato che è sufficiente cambiare il rapporto dei cosolventi per aumentare il diametro medio dei pori dall'ordine della decina a quello del centinaio di nanometri [23,32,33]. Il PDVB mesoporoso (i cui pori sono formati dall'allontanamento delle gocce di solvente rimaste intrappolate al suo interno per microsineresi durante la polimerizzazione) è in grado di rigonfiarsi una volta a contatto con diversi liquidi, ma in questo caso il fenomeno avviene diversamente rispetto a quanto si verifica nelle resine di tipo gel e macroreticolari. In queste due il liquido diffonde nel reticolo formando un gel più o meno esteso. Per questo motivo è

necessario l'utilizzo di un solvente che sia in grado di solvatare le catene polimeriche della resina in questione. Per il PDVB invece si verifica prevalentemente un riempimento e un'espansione dei pori permanenti. Il bagnamento interessa la loro superficie, per cui la natura del solvente influisce solo in maniera limitata (fatta eccezione dell'acqua, in quanto il PDVB risulta essere superidrofobico) [35]. Quello che si verifica è comunque un fenomeno di rigonfiamento, visto che il volume di solvente assorbito è decisamente più grande del volume dei pori determinato allo stato secco [32,35,36].

### 1.5 Uso di polimeri reticolati come templanti per la crescita di cluster metallici

I polimeri reticolati, soprattutto quelli di tipo gel, grazie alla loro morfologia possono essere utilizzati come templanti per la crescita di nanoparticelle metalliche. Queste infatti tendono a crescere fino a dimensioni compatibili con quella del poro in cui sono inserite. In *figura 7* è riportato il processo di crescita delle nanoparticelle metalliche, il quale prende il nome di "Template Controlled Synthesis" (TCS) [37,38].

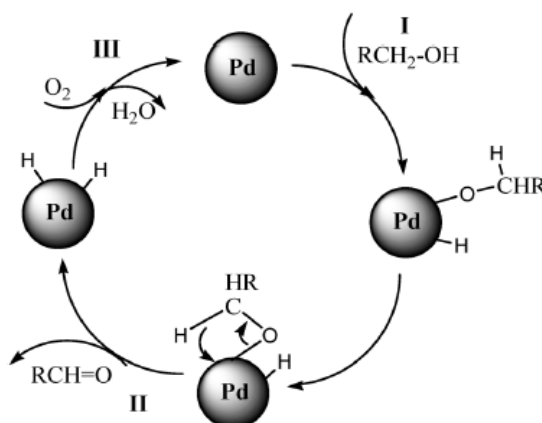


*Figura 7.* Processo di crescita controllata di cluster metallici: a) il precursore metallico si trova disperso nel sistema poroso in maniera omogenea; 2) riduzione del metallo da  $M^{n+}$  a  $M^0$ ; 3) formazione di nanoparticelle per aggregazione degli atomi del metallo; 4) formazione del cluster metallico di dimensioni controllate [37].

Esse si formano a partire da appositi precursori (generalmente complessi metallici), ovvero molecole in grado di liberare il metallo a seguito di una semplice reazione (generalmente una riduzione). Di estrema importanza è la funzionalizzazione della resina con gruppi scambiatori. In questo elaborato sono state trattate tutte resine con il gruppo scambiatore acido forte  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Questo garantisce l'aggancio al supporto del complesso metallico mediante una reazione di scambio ionico, dove gli ioni idrogeno  $\text{H}^+$  vengono sostituiti da ioni metallici centro metallico  $\text{M}^{nZ+}$ , o loro complessi cationici  $[\text{ML}_n]^{Z+}$ . Talvolta si verifica la necessità di avere il materiale cataliticamente attivo solo nella parte superficiale del poro o viceversa. Nel primo caso il catalizzatore è detto "egg-shell" e viene utilizzato quando il reagente diffonde con estrema difficoltà nel sistema poroso. Nel secondo caso invece il catalizzatore è detto "egg-yolk" e viene usato quando il materiale cataliticamente attivo è facilmente soggetto all'avvelenamento [39]. In alcuni casi è conveniente che tutti i gruppi solfonici siano trasformati in forma sodica. Per esempio questo permette di utilizzare precursori metallici relativamente instabili in ambiente acido (per esempio con leganti ammoniacali) e/o la reazione collaterale di riduzione degli ioni  $\text{H}^+$  da parte dei riducenti. L'aggancio del precursore è estremamente importante in quanto, se questo non fosse ancorato al supporto, una volta iniziata la riduzione tenderebbe ad uscire spontaneamente dal polimero per diffusione. Infatti, appena la superficie del supporto entra in contatto con il riducente iniziano a formarsi nanoparticelle metalliche. Si crea quindi un gradiente di concentrazione di precursore, in quanto questa risulta essere minore nella zona superficiale, che lo porterebbe a diffondere fuori dal sistema poroso. Per evitare che questo fenomeno avvenga sono quindi necessari i gruppi scambiatori. L'attività del catalizzatore dipenderà non solo dalle dimensioni delle nanoparticelle metalliche, ma anche dalla sua natura e struttura cristallina e da quanto questo risulta accessibile ai reagenti. Le resine acide possono fungere sia da supporto e sia esse stessa da catalizzatori solidi acidi per diverse reazioni come idrogenazioni idratazioni, le alchilazioni le condensazioni e processi di depurazione dell'acqua [40,41].

## 1.6 Catalizzatori di Pd, Au e Pd/Au per l'ossidazione selettiva dell'alcol benzilico

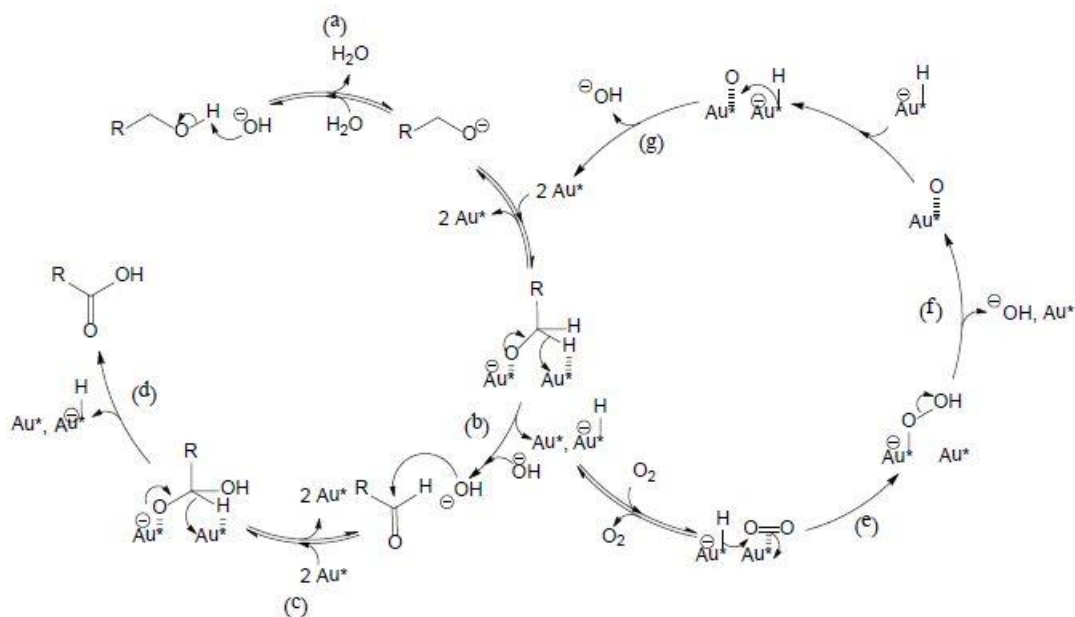
Il palladio e l'oro sono due metalli appartenenti rispettivamente al gruppo 10 e 11. Sebbene entrambi siano metalli nobili, in forma di nanocluster mostrano particolari attività catalitiche per quanto riguarda le reazioni di ossidazione degli alcol. L'oro risulta non solo migliore del palladio (e degli altri elementi del gruppo 10) in termini di conversione e selettività [3,4,7,42–44], ma anche per via della resistenza all'ossigeno. Questo infatti reagisce molto facilmente con il palladio ricoprendolo di uno strato di  $\text{PdO}_x$  che impedisce il contatto tra il reagente ed il catalizzatore [45]. I due metalli differiscono anche per il meccanismo di reazione. Nel caso del palladio non è necessario l'intervento di alcun reagente per innescare il ciclo catalitico, il quale è riportato in *figura 8*. Questa però ne rappresenta solo una versione semplificata. La rappresentazione completa con tutti i possibili sottoprodotti risulta particolarmente complicata [46].



*Figura 8.* Meccanismo semplificato di ossidazione selettiva dell'alcol ad aldeide catalizzato dal Pd: I) inserimento del Pd nel legame O-H; II) reazione di  $\beta$ -eliminazione con formazione dell'aldeide; III) rigenerazione del catalizzatore per azione dell'ossigeno [1].

Nel caso dell'oro invece il meccanismo risulta diverso, in quanto l'addizione ossidativa dell'alcol risulta un processo non spontaneo, e quindi lo stadio determinante della reazione [47]. È invece spontanea l'addizione ossidativa (adsorbimento) dello ione alcossido. Per questo motivo risulta necessario l'uso di una base in grado di deprotonare l'alcol [44,48,49]. Questa però favorisce

la formazione di sottoprodotti indesiderati come l'acido benzoico ed il benzil benzoato con reazioni di attacco nucleofilo al carbonio carbonilico ed esterificazioni. Di conseguenza la selettività dei catalizzatori a base di Au risulta inferiore rispetto a quelli di Pd [49,50]. In *figura 9* è riportato l'ipotetico meccanismo di reazione.



*Figura 9.* Meccanismo di ossidazione selettiva dell'alcol ad aldeide catalizzato dall' Au: a) formazione dell'alcossido; b) attacco nucleofilo dell' $\text{OH}^-$  al carbonio carbonilico; c) adsorbimento del nuovo ione; d) formazione dell'acido carbossilico; e) formazione dell'idroperossido adsorbito; f) e g) eliminazione di uno ione  $\text{OH}^-$  con liberazione di un sito attivo [50]

È stato verificato che catalizzatori bimetallici costituiti da entrambi i metalli sopra citati presentano attività catalitica nettamente migliore rispetto a quelli costituiti da solo Pd o da solo Au. Questo si verifica non solo nel caso dell'ossidazione selettiva dell'alcol benzilico a benzaldeide, ma anche nel caso di altri alcol come ad esempio il glicerolo, l'1-ottanolo, l'alcol cinnamico e diversi zuccheri [44,51,52]. Con questi catalizzatori bimetallici, cambiando anche le proporzioni dei due componenti, si possono raggiungere valori di conversione del 95% con una selettività nei confronti della benzaldeide dell'83%. Il migliore risulta essere quello contenente Pd e Au in rapporto rispettivamente 24:76 supportato su carbone attivo [44,49,50]. Le nanoparticelle bimetalliche presentano una maggiore irregolarità superficiale rispetto a quelle monometalliche [53]. Su queste si possono distinguere bordi, spigoli e vacanze. L'unione dell'oro e del palladio, nel caso di leghe, porta alla



formazione di una soluzione solida in cui i due componenti risultano completamente miscibili [54]. Nel caso di nanoparticelle è stato visto che sulla superficie di queste è presente maggiormente l'oro, il quale circonda i singoli atomi di palladio [53]. Solitamente, l'aumento dell'attività catalitica rispetto ai catalizzatori monometallici è da attribuirsi ad una modificazione dello stato elettronico dei due metalli nel momento in cui si vengono a trovare in contatto l'uno con l'altro. Tuttavia, nel caso di leghe bimetalliche costituite come in questo caso da metalli con struttura elettronica simile, l'effetto predominante non è di natura elettronica ("ligand effect"), ma di natura fisica. In particolare, il metallo meno attivo modifica la struttura dei siti attivi presenti sulla superficie ("ensemble effect") portando ad una variazione dell'attività catalitica [53,54].



## CAPITOLO 2

### SCOPO DELLA TESI

Lo scopo di questo lavoro di Tesi è quello di testare l'efficacia di alcuni catalizzatori mono e bimetallici supportati su polimeri funzionalizzati per la reazione di ossidazione selettiva dell'alcol benzilico a benzaldeide con diossigeno. Lo studio è stato focalizzato più sull'effetto del supporto polimerico rispetto a quello del tipo di metallo utilizzato. La resina di nostro interesse è il polidivinilbenzene. Questo, grazie alla sua morfologia, si presta ad essere un ottimo materiale da usare come supporto per una serie di fattori. Il principale è la sua struttura mesoporosa con pori permanenti, la quale garantisce non solo alti valori di area superficiale, ma anche dovrebbe favorire il regime cinetico rispetto a quello diffusivo. Un altro importante fattore è la possibilità di funzionalizzarlo grazie alla presenza di anelli aromatici, i quali possono essere soggetti a semplici reazioni di sostituzione elettrofila aromatica. Inoltre non deve essere sottovalutata, soprattutto dal punto di vista industriale, la semplicità con cui questo può essere sintetizzato. Per verificare l'effetto del supporto quindi sono stati testati catalizzatori supportati sia sulla resina di nostro interesse, sia su resine commerciali. I catalizzatori mono metallici sono a base di palladio e sono stati preparati dal Dr. Claudio Evangelisti, del CNR di Milano, con la tecnica SMAD ("Solvated Metal Atoms Dispersion") [55,56]. Per questi, come supporti, sono stati utilizzati il polidivinilbenzene (DVB), il polidivinilbenzene solfonato (PDVBS) e altre due resine a base di monomeri acrilici, ovvero il polietilendimetacrilato (PEDMA) e il politrimetilolpropantrimetacrilato (PTMPTMA). I catalizzatori bimetallici invece sono a base di palladio e oro. Come supporti sono stati utilizzati il SPDVB e altre 4 resine commerciali, ovvero la A46, la MN502, la K2621 e la K1221. Tutte queste sono a base di stirene e divinilbenzene e presentano gruppi solfonici. Tutti i catalizzatori utilizzati sono stati preparati con il metodo dell'impregnazione usando un quantitativo di precursore tale da garantire la presenza di un quantitativo totale di metallo nella resina pari all'1% in peso. Nel corso dell'elaborato sono stati eseguiti diversi test al fine di verificare se il metodo di deposizione del materiale catalitico, la proporzione di palladio e oro,

i pretrattamenti subiti dalla resina e i reagenti usati per la sintesi influenzano in qualche modo l'attività catalitica.

## CAPITOLO 3

### RISULTATI E DISCUSSIONE

#### 3.1 Sintesi e solfonazione del polidivinilbenzene

Sono stati sintetizzati diversi lotti di polidivinilbenzene (PDVB), tutti partendo da divinilbenzene (DVB) con grado tecnico 80%. Il solvente porogenico utilizzato è una miscela di THF e acqua in rapporto 10:1 in volume. La quantità di monomero utilizzata (circa 6 g) garantisce che questo si trovi estremamente diluito nell'ambiente di reazione. Tale fatto, durante la polimerizzazione, favorisce inizialmente l'allungamento delle catene polimeriche portando alla formazione di un gel continuo. In un secondo momento però il progressivo aumento del grado di reticolazione fa sì che, il solido si irrigidisca fino al punto che non riesce più a contenere al suo interno il liquido. Il solvente rimane nel polimero sottoforma di piccole gocce segregate le quali, una volta allontanate, genereranno un sistema mesoporoso. Tale fenomeno prende il nome di microsineresi. La sintesi è condotta in autoclave d'acciaio lasciato in stufa a 100 °C per 3 giorni. In questo modo vengono raggiunte le condizioni "solvotermali", ovvero si generano pressioni superiori a quella atmosferica all'interno dell'ambiente di reazione a causa dell'evaporazione del solvente. Il polimero così ottenuto si presenta come un monolita bianco, il quale è riportato in *figura 10*.



*Figura 10.* Monolita di PDVB ottenuto in condizioni solvotermali.

Successivamente il polimero è stato funzionalizzato introducendo al suo interno gruppi solfonici mediante reazione di solfonazione dell'anello aromatico. La resina è stata inizialmente lasciata a rigonfiare per 2 ore con un solvente, in modo tale da favorire il più possibile l'accesso dell'acido solforico all'interno del sistema poroso. Come rigonfianti sono stati usati l'1,2-dicloroetano ed il diclorometano. Il pre-rigonfiamento è necessario per evitare che la resina venga sottoposta a forti stress osmotici causati dal veloce aumento dell'idrofilicità (e quindi dalla veloce diffusione della fase organica all'interno del polimero secco) durante la solfonazione. È noto che entrambi causano un buon rigonfiamento della resina, fatto che dovrebbe portare i gruppi funzionali a formarsi in profondità nel polimero. Tuttavia, quelli interni potrebbero non essere facilmente raggiungibili dal precursore metallico in fase di metallazione, oppure dai reagenti durante la reazione a causa di problemi legati alla diffusione nel sistema poroso. Per questo motivo è stato deciso di provare sia l'utilizzo di una minore quantità di rigonfiante e sia il diclorometano. Questo infatti, alle condizioni di solfonazione (80 °C), evapora velocemente e potrebbe garantire un rigonfiamento limitato rispetto all'altro solvente (e quindi una solfonazione più limitata allo strato superficiale). Durante la solfonazione è stato visto un notevole cambiamento di colore da bianco ad arancione subito dopo il contatto con l'acido. Nel corso della reazione il polimero è passato poi da rosso intenso a marrone estremamente scuro. *In figura 11* sono riportati i cambiamenti di colore durante la solfonazione.



*Figura 11.* Cambiamento di colore del PDVB durante la solfonazione. Rispettivamente da sinistra verso destra: rigonfiamento, aggiunta dell'acido solforico, metà solfonazione e fine solfonazione.

Una volta recuperato, lavato ed essiccato, il polimero è stato lasciato a rigonfiare in eccesso di NaOH. In questo modo i gruppi solfonici sono passati dalla forma acida ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) a quella sodica ( $-\text{SO}_3\text{Na}^+$ ). In *figura 12* sono riportati i cambiamenti di colore della resina a seguito dei lavaggi.



*Figura 12.* Cambiamento di colore della resina da inizio lavaggio (sinistra) a fine lavaggio (destra).

L'utilizzo della forma sodica comporta una serie di vantaggi. Il primo riguarda lo scambio ionico durante la metallazione, il quale viene facilitato. Infatti, grazie alla doppia o tripla carica positiva del complesso metallico, lo spostamento degli ioni sodio monovalenti è favorito. Il secondo invece riguarda la possibile protonazione dei leganti amminici dei precursori, i quali potrebbero staccarsi dal complesso causando reazioni incontrollate del centro metallico fino alla possibile precipitazione avventizia del centro metallico. In assenza di  $\text{H}^+$  la protonazione non può avvenire.

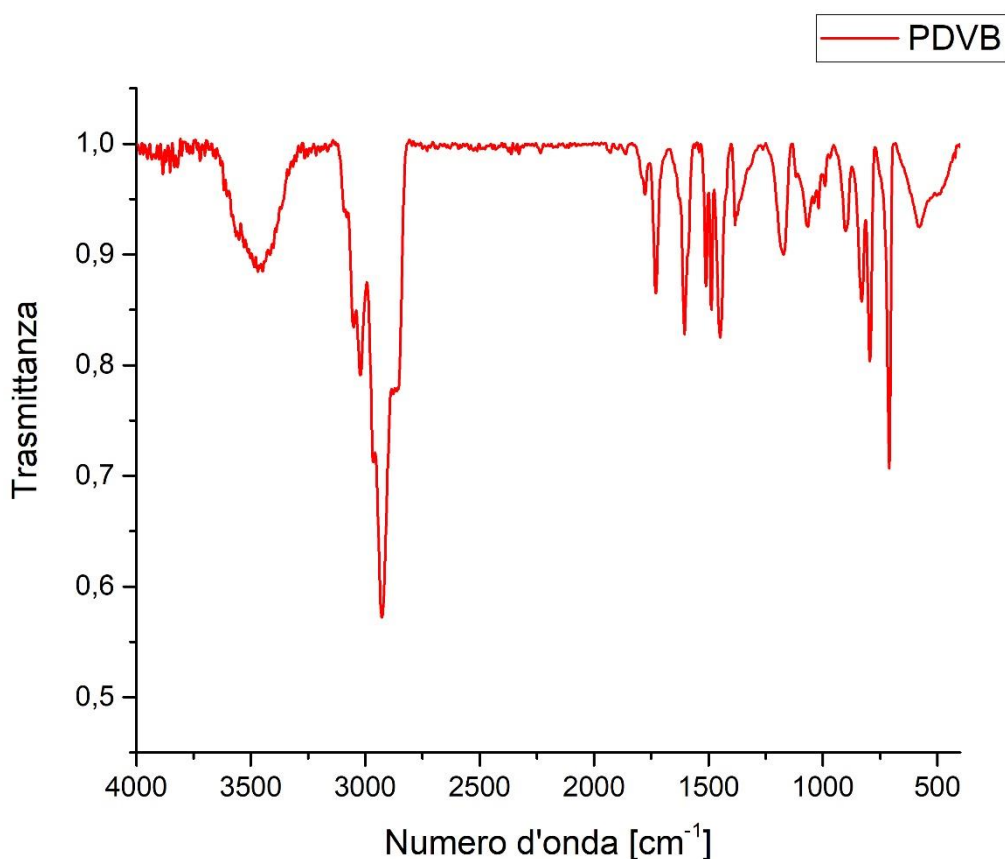
### **3.2 Caratterizzazioni del PDVB e del PDVBS**

Le due diverse forme del polimero sono state caratterizzate con analisi FT-IR, analisi elementari e con titolazioni acido base per la determinazione della capacità di scambio. Queste hanno principalmente lo scopo di verificare se la reazione di sintesi ed in particolare quella di solfonazione sono avvenute con successo.

#### **3.2.1 analisi FT-IR**

Sia il PDVB e sia il PDVBS sono stati caratterizzati con la spettroscopia infrarossa al fine di verificare l'avvenuta solfonazione.

In *figura 13* ed in *figura 14* sono riportati gli spettri ottenuti rispettivamente della resina non solfonata e solfonata. In *tabella 1* sono riportate le assegnazioni dei picchi principali. La zona che consente di distinguere le due resine è compresa tra  $1230\text{ cm}^{-1}$  e  $1162\text{ cm}^{-1}$  e a circa  $1032\text{ cm}^{-1}$ . Tuttavia, la distinzione non risulta immediata visto che tali segnali sono molto vicini ai picchi generati dai modi normali vibrazionali che coinvolgono metili, anelli sostituiti, atomi di idrogeno e di carbonio (aromatici e non). Dagli spettri ottenuti è comunque possibile confermare l'avvenuta solfonazione della resina. In tutti è ben visibile la banda larga centrata rispettivamente a  $3461\text{ cm}^{-1}$  e  $3452\text{ cm}^{-1}$  caratteristica dell'acqua. Questo fatto è dovuto a tracce di  $\text{H}_2\text{O}$  rimaste o nel KBr usato per fare le pastiglie oppure nel polimero analizzato.



*Figura 13.* Spettro FT-IR del PDVB.



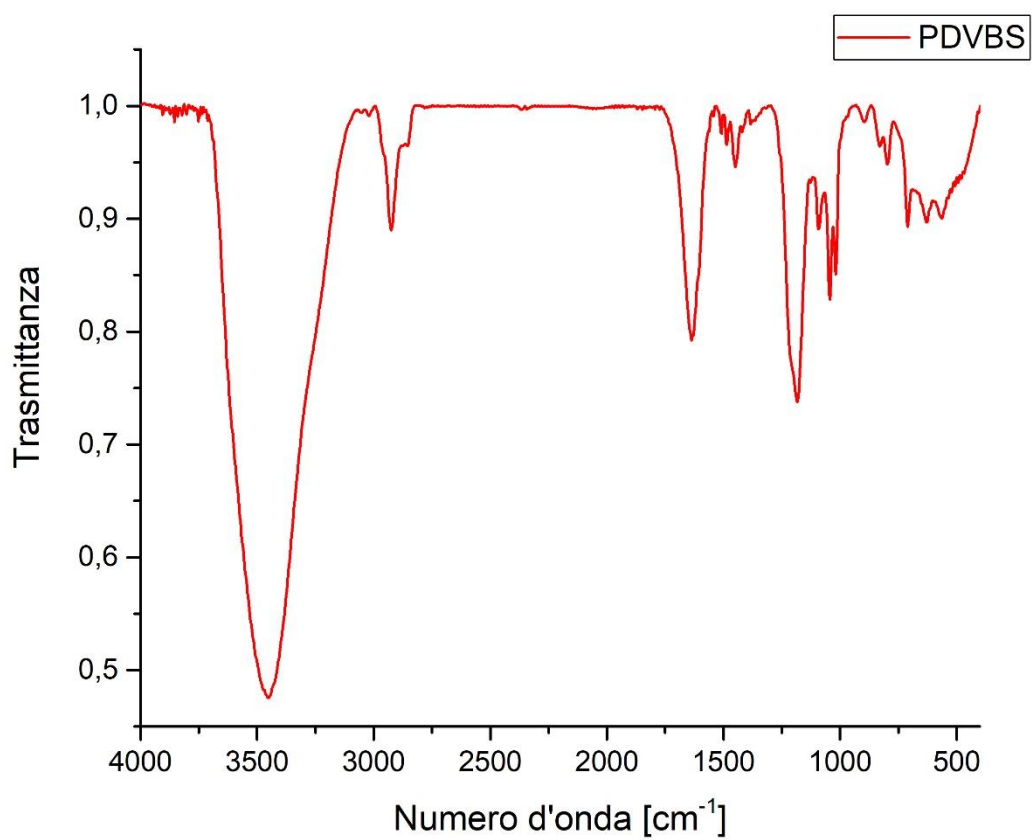


Figura 14. Spettro FT-IR del SPDVB in forma sodica.

Tabella 1. Assegnazione dei principali picchi degli spettri FT-IR e rispettivo confronto con la letteratura.

<i>Numero d'onda PDVB [cm<sup>-1</sup>]</i>	<i>Numero d'onda PDVBS [cm<sup>-1</sup>]</i>	<i>Numero d'onda letteratura [cm<sup>-1</sup>] [57,58]</i>	<i>Modo normale vibrazionale</i>
3050 3023	3052 3019	3050-3000	Stretching C–H carbonio sp <sup>2</sup> di alcheni interni (=CH–)
3013	X		
2926	2926	2940-2915	Stretching simmetrico e asimmetrico C-H carbonio sp <sup>3</sup>
2865	2861	2870-2840	stretching C=C anello
1604	1629	1625-1575	stretching C-CH <sub>3</sub> simmetrico
1449	1448	1450	Deformazione simmetrica CH <sub>3</sub>
1382	1381	1385-1370	Stretching simmetrico SO <sub>3</sub>
1370	X		
X	1208	1230-1160	C aromatico-H nel piano
X	1183		"
1172	X	1170-1150	Stretching asimmetrico SO <sub>3</sub>
1116	1127	1150-1110	Stretching C-C
X	1091	1120-1025	C aromatico-CH <sub>3</sub> in plane
1068	X	1090-1025	
1037	1036	1070-1010	
1017	1016		
902	897*	950-650	Deformazione fuori dal piano C–H aromatici diversamente sostituiti
830	829		
795	796		
709	709		

\* possibile stretching S-OH (letteratura 895 cm<sup>-1</sup>) [59].

### 3.2.2 Analisi elementari

Tutti i lotti di PDVB solfonato sono stati sottoposti all'analisi elementare al fine di determinare il grado di solfonazione. Per il calcolo teorico delle percentuali di C, H e S è stata assunta per unità monomerica la formula stechiometrica  $C_{10}H_9SO_3H$ , corrispondente ad un gruppo solfonico per anello aromatico, il cui peso formula è 210 g/mol. In *tabella 2* sono riportati i valori teorici e quelli realmente trovati.

*Tabella 2.* Analisi elementari dei diversi lotti di PDVBS.

<i>Lotto</i>	<i>C [%]</i>	<i>H [%]</i>	<i>S [%]</i>
Teorico	57.12	4.8	15.25
1	55.52	5.70	6.57
2	55.53	6.10	6.68
3 <sup>a</sup>	53.23	5.45	5.81
4 <sup>b</sup>	53.69	6.30	6.40
5 <sup>c</sup>	50.80	5.56	4.73

<sup>a</sup> campione in forma sodica (valori teorici C: 51.7%, H: 3.91%, S: 13.80%); <sup>b</sup> solfonazione con 10 mL di 1,2-dicloroetano; <sup>c</sup> solfonazione con 10 mL di diclorometano.

Dai dati ottenuti è facilmente intuibile che non è avvenuta una solfonazione completa di tutti gli anelli presenti nel polimero. Questo vuol dire che l'unità monomerica è meglio rappresentata dalla formula stechiometrica  $C_{10}H_{10-x}(SO_3H)_x$  dove x è compreso tra 0 e 1. Chiaramente le unità monomeriche reali sono almeno due,  $C_{10}H_{10}$  e  $C_{10}H_9(SO_3H)$ , corrispondenti rispettivamente alla parte non solfonata e a quella solfonata della resina. Il valore di x rappresenta il grado di solfonazione ed è facilmente calcolabile dalla percentuale di zolfo. Dopo aver calcolato x è possibile ricalcolare anche le percentuali di C e di H, le quali sono riportate in *tabella 3*.

Tabella 3. Percentuali teoriche di C e H ricalcolate sulla base del grado di solfonazione trovato.

Lotto	x	C [%]	H [%]	S [%]
1	0.32	77.50	6.01	6.57
2	0.32	77.50	6.01	6.68
3	0.29	75.53	5.67	5.81
4	0.31	77.87	6.04	6.40
5	0.22	81.73	6.23	4.73

Dai valori ottenuti del grado di solfonazione è possibile vedere che in tutti i primi quattro lotti sono stati in media solfonati un terzo degli anelli aromatici presenti nel polimero. Apprezzabilmente minore è invece quello ottenuto nel lotto numero 5. Tale fatto è in accordo con quanto scritto nel paragrafo 3.1. Il diclorometano usato come rigonfiante per questo lotto, nelle condizioni di reazione evapora facilmente. Questo allontanamento potrebbe provocare un parziale collasso del sistema poroso dato dall'instaurarsi di forti stress osmotici causati dalla diffusione dell'acido, lasciando la possibilità a questo di funzionalizzare solo gli anelli aromatici facilmente accessibili, ovvero quelli in superficie (o comunque poco in profondità nei pori del polimero). Confrontando i dati riportati nelle due tabelle è possibile notare la percentuale di idrogeno sperimentale risulti leggermente inferiore a quello teorico in tutti i casi tranne che per il lotto 4, mentre quella di carbonio risulta sempre nettamente inferiore rispetto a quella teorica. Ciò suggerisce la presenza di una specie chimica con contenuto ponderale di carbonio e idrogeno rispettivamente minore e maggiore della resina solfonata. Fra le sostanze impiegate nei vari passaggi della solfonazione l'unica ad avere queste caratteristiche è il solvente clorurato, la cui presenza può essere verificata mediante analisi termogravimetrica. Le analisi sono in corso e i risultati non sono disponibili al momento della scrittura di questo elaborato.

### 3.2.3 Determinazione della capacità di scambio

Di ogni lotto di PDVBS è stata determinata la capacità di scambio ionico espressa come millimoli di gruppi solfonici per grammo di resina. Per fare ciò è stata eseguita una titolazione di ritorno di ciascuna resina in forma acida, aggiungendo prima un eccesso di base. Successivamente la quantità rimanente è stata titolata con acido cloridrico standard. Questo tipo di titolazione è stato preferito rispetto ad una titolazione diretta per evitare problemi legati alla diffusione del titolante all'interno del sistema poroso per reagire con i gruppi acidi formati in profondità nel polimero. In *tabella 4* sono riportati i dati ottenuti e il confronto con quelli ottenuti dalle analisi elementari.

*Tabella 4.* Dati relativi alla capacità di scambio.

<i>Lotto</i>	<i>Capacità di scambio dalla titolazione [mmol/g]</i>	<i>Capacità di scambio dall'analisi elementare [mmol/g]</i>
1	2.332	2.053
2	2.211	2.088
3	1.907	1.816
4	2.140	2.000
5	1.780	1.470

I dati ottenuti con i due metodi relativi ai lotti 1, 2 e 4 non sono troppo diversi l'uno dall'altro e simili ai dati riportati in letteratura [34,60]. In ogni caso, tutti i valori di capacità di scambio dei primi quattro lotti sono in buon accordo con le rispettive analisi elementari. La capacità di scambio dell'ultimo lotto risulta, come atteso, inferiore rispetto a quella degli altri.

### 3.2.4 Analisi del polidivinilbenzene solfonato al microscopio elettronico a scansione (SEM)

Per le analisi SEM sono stati preparati tre diversi campioni di PDVBS (uno per ogni modalità di rigonfiamento) sottoforma di piccole sfere dal diametro compreso tra 140 e 100  $\mu\text{m}$  ottenute per polimerizzazione in emulsione. I tre campioni (A, B e C) sono stati ottenuti con le stesse modalità di solfonazione dei lotti 3, 4 e 5 rispettivamente, allo scopo di andare ad indagare quanto in profondità nel polimero avviene la solfonazione. In *tabella 5* sono riportate le percentuali ottenute dalle analisi elementari dei campioni preparati per le analisi.

*Tabella 5.* Analisi elementari dei campioni per l'analisi SEM.

Lotto	C [%]	H [%]	S [%]
Teorico	57.12	4.8	15.25
A <sup>a</sup>	58.56	6.65	6.56
B <sup>b</sup>	58.00	6.71	7.20
C <sup>c</sup>	61.01	6.61	6.70

Durante la solfonazione il rigonfiamento è avvenuto con: <sup>a</sup> 30 mL di 1,2-dicloroetano, <sup>b</sup> 10 mL di 1,2-dicloroetano e <sup>c</sup> 10 mL di diclorometano.

Le percentuali ottenute dai lotti A e B risultano essere leggermente maggiori, ma sostanzialmente confrontabili, rispetto a quelle trovate nei lotti 3 e 4 di PDVBS (ottenuto per solfonazione dal monolita di PDVB sintetizzato in condizioni solvotemrali). Sostanziali differenze invece si notano confrontando il lotto C con il lotto 5, nel quale le percentuali di C e S sono nettamente minori (rispettivamente del 17 e del 30 % circa). In pratica il lotto C è molto più simile in composizione a quelli A e B di quanto il lotto 5 lo sia rispetto a quelli 3 e 4. Ciò ovviamente risulta anche dai gradi di solfonazione, riportati in *tabella 6* dai quali sono state ricavate le percentuali teoriche di C e H. Il loro confronto con i valori sperimentali mostrano anche in questo caso che le resine potrebbero aver trattenuto il solvente clorurato usato nella solfonazione.

Tabella 6. Percentuali di C e H ricalcolate sulla base del grado di solfonazione trovato.

Lotto	x	C [%]	H [%]	S [%]
A	0.32	77.50	6.01	6.56
B	0.35	76.26	5.94	7.20
C	0.33	77.01	5.99	6.70

Per determinare con il microscopio elettronico a scansione quanto in profondità è avvenuta la solfonazione, dopo aver introdotto i campioni nella camera di misura del microscopio, sono stati cercati frammenti di sfera di polimero che esponessero una sezione interna abbastanza piana. Successivamente è stata misurata, mediante analisi EDX, la sua composizione chimica in diversi punti su tale superficie sempre più lontani dal bordo esterno e sempre più vicini al centro del frammento. In *tabella 7* sono riportati i dati ottenuti per i lotti A, B e C.

Tabella 7. Analisi della percentuale atomica di S negli spot indagati nei campioni A, B e C.

Punto*	A [%S]	B [%S]	C [%S]
1	10.51	7.5	10.22
2	10.09	10.86	10.77
3	9.34	11.92	15.92
4	9.55	11.02	11.68
5	9.36	10.75	8.94
6	9.23	11.96	-
7	9.89	14.49	-
Distanza approssimativa fra due punti consecutivi [ $\mu\text{m}$ ]	~8.5	~7	~10

\*Lo spot numero 1 è quello più esterno, ovvero quello che rappresenta la parte più esterna della sfera.

Dalle evidenze sperimentali si nota che la percentuale di zolfo è tendenzialmente costante nel caso del lotto A, sembra crescere leggermente nel campione B ed un andamento prima crescente e poi decrescente nel caso del campione C. Questi dati suggeriscono che nel caso del rigonfiamento con 30 mL di 1,2-dicloroetano la solfonazione avviene in maniera sostanzialmente

uniforme scendendo verso l'interno del polimero. Nel campione rigonfiato con 10 mL di 1,2-dicloroetano si ottiene un risultato simile, sebbene il livello di solfonazione sembri un po' più basso e un po' più alto verso la superficie e verso il centro, rispettivamente. Ciò potrebbe essere compatibile con l'ipotesi che man mano la solfonazione procede dall'esterno verso l'interno, il fronte di acido solforico spinga l'1,2-dicloroetano, usato in quantità relativamente piccola, verso l'interno anziché espellerlo verso l'esterno, in modo tale che le zone interne possano essere rigonfiate e solfonate. Il campione rigonfiato con 10 mL di diclorometano mostra invece un quadro diverso. In particolare, il solvente utilizzato è più bassobollente rispetto al precedente, e può allontanarsi facilmente alla temperatura di solfonazione, superiore al suo punto di ebollizione. Poiché esso è usato in piccola quantità, nelle fasi iniziali della solfonazione esso viene spinto verso l'interno dall'acido solforico e quindi il livello di solfonazione tende a crescere, come detto sopra, fino ad una certa profondità. Successivamente il diclorometano riesce ad abbandonare anche grazie alla sua evaporazione le zone interne dei grani di resina e il collasso del sistema poroso che ne segue impedisce la diffusione dell' $H_2SO_4$  oltre una certa profondità nel polimero. Di conseguenza nel lotto C la solfonazione di fatto non è avvenuta nelle regioni più vicine al centro dei grani di resina. In *figura 15* è riportato l'istogramma che mostra la variazione della percentuale atomica di zolfo al variare della distanza indagata nei campioni A, B e C.

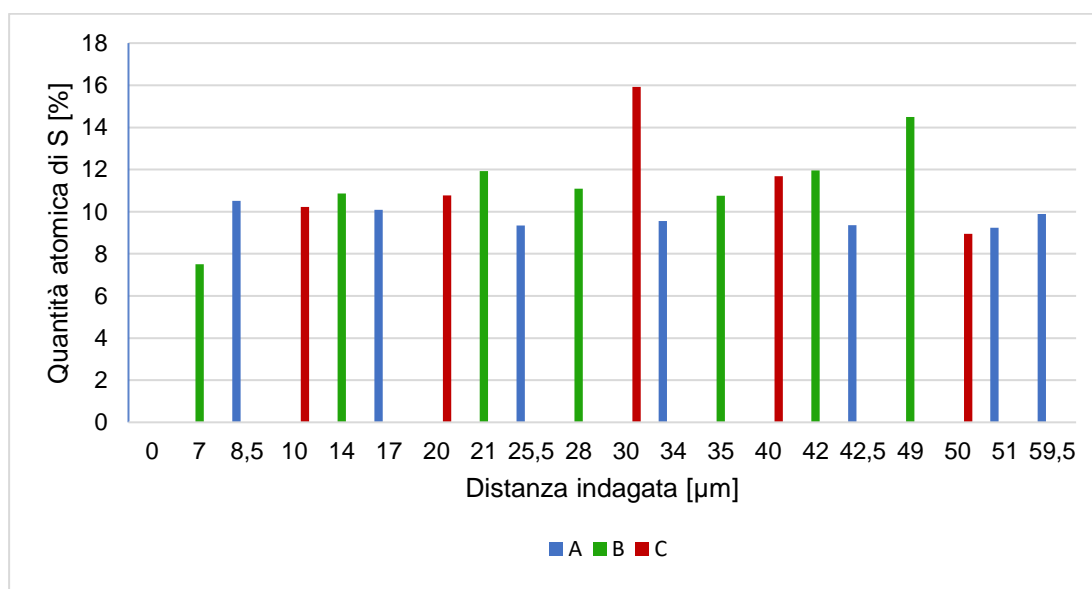


Figura 15. Iistogramma relativo alla variazione della percentuale atomica di zolfo al variare della distanza indagata.



I dati ottenuti confermano quindi che usando un volume ridotto di diclorometano nel corso della solfonazione essa tende ad avvenire prevalentemente verso l'esterno. Dall'altro lato, tuttavia anche nel lotto C la resina risulta apprezzabilmente solfonata fino a circa 50  $\mu\text{m}$  di distanza dal bordo. Ovviamente va considerato che, vista la diversa morfologia e dimensioni dei campioni ottenuti per polimerizzazione "solvotermale" (lotti 3, 4 e 5) e in emulsione (lotti A, B e C), l'entità della solfonazione può essere diversa per i materiali in sferette rispetto alle polveri ottenute dai monoliti. Inoltre, le percentuali atomiche possono anche essere soggette a variazioni causate dallo spessore analizzato variabile e dalla presenza di movimento di polveri fini di polimero all'interno dello strumento. La solfonazione simile per i campioni A e B e diversa per il campione C è in accordo con i dati ottenuti nei test catalitici (attività molto simile per i catalizzatori Pd,Au(24:76)/PDVBS e Pd,Au(24:76)/PDVBS-10DCE e diversa per Pd,Au(24:76)/PDVBS-10DCM) riportati nella sezione 3.5.1. In appendice 6.3 sono riportate le immagini dei campioni ottenute al microscopio elettronico a scansione.

### **3.3 Preparazione dei catalizzatori**

Tutti i catalizzatori usati in questo elaborato sono costituiti da nanoparticelle mono e bimetalliche supportate su resine in quantità tali da contenere l'1% in peso totale di metallo. I bimetallici usati in questo elaborato sono stati preparati con il metodo dell'impregnazione. I monometallici invece sono stati preparati con la tecnica SMAD (Solvated Metal Atoms Dispersion) dal Dr. Claudio Evangelisti del CNR di Milano. I catalizzatori bimetallici sono stati preparati sia con proporzioni diverse di Pd e Au e sia con modalità diverse di deposizione, per verificare se i due fattori influenzano in qualche modo l'attività catalitica.

### 3.3.1 Catalizzatori monometallici

Il reattore utilizzato per la produzione di questi catalizzatori mediante SMAD è costituito da un cilindro cavo di vetro raffreddato esternamente con azoto liquido. All'interno di questo viene fatto fluire un solvente inerte (solitamente acetone) allo stato gassoso. Questo a contatto con le pareti fredde solidifica creando un film sottile che va a coprirle. Successivamente vengono fatti fluire all'interno i vapori del metallo che si vuole depositare sul supporto. I vapori a contatto con il film di solvente solidificano formando nanoparticelle, le quali rimangono attaccate a questo. Infine, il reattore viene riportato a temperatura ambiente. In questo modo il solvente liquefa formando una soluzione contenente piccoli aggregati di atomi metallici ("solvated metal atom"). Questa viene lasciata a contatto con il supporto sotto agitazione per favorire la diffusione degli aggregati all'interno del sistema poroso del polimero [55,56]. Come metallo è stato utilizzato il Pd e come supporti il polidivinilbenzene (PDVB), il polidivinilbenzene solfonato (PDVBS), il polietilendimetacrilato (PEDMA) ed il politrimetilolpropanotriimetacrilato (PTMPTMA). I monomeri utilizzati per la sintesi di questi ultimi due sono riportati in *figura 16*.

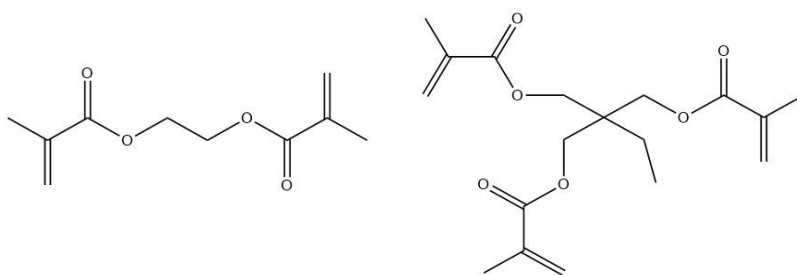


Figura 16. Monomeri utilizzati per la polimerizzazione del PEDMA (sinistra) e del PTMPTMA (destra).

### 3.3.2 Catalizzatori bimetallici supportati su resine commerciali

In questo lavoro di Tesi sono state utilizzate quattro diverse resine di scambio ionico solfonate commerciali e la loro efficacia come supporto per nanoparticelle metalliche è stata confrontata con quella del divinilbenzene solfonato da noi prodotto. La caratteristica che accomuna i polimeri acquistabili

commercialmente sono i monomeri che li costituiscono (stirene e divinilbenzene) e la presenza di gruppi solfonici. Prima dell'utilizzo, per gli stessi motivi e con la stessa modalità riportata nella sezione 3.1, le resine commerciali sono state trasformate in forma sodica. In *tabella 8* sono riportate le caratteristiche principali di ognuna di queste confrontate con quelle del polidivinilbenzene. La metallazione è stata eseguita lasciando ad agitare la resina in una soluzione acquosa contenente l'esatta quantità di precursore metallico in modo tale da ottenere un catalizzatore all'1% in peso. Per verificare se lo scambio tra lo ione sodio ed il catione metallico è avvenuto sono state raccolte ed analizzate le acque di metallazione con l'ICP-OES. I dati ottenuti da quest'analisi sono riportati in *tabella 9*.

*Tabella 8.* Caratteristiche delle resine utilizzate.

<i>Nome</i>	<i>Caratteristiche</i>	<i>Monomeri</i>
MN502	Iper-reticolata microporosa ( $A_s$ 600 $m^2/g$ , $d_p$ 2 nm) [61]	stirene - divinilbenzene
A46	Macro-reticolare (gruppi solfonici "egg-shell")	stirene - divinilbenzene
K1221	Tipo gel	stirene - divinilbenzene
K2621	Macro-reticolare ( $A_s$ 40 $m^2/g$ , $d_p$ 65 nm) [62]	stirene - divinilbenzene
PDVBS	Polimero mesoporoso ( $A_s$ 500-600 $m^2/g$ ) [34]	divinilbenzene

Tabella 9. Calcolo della percentuale in peso reale di metallo sulla resina commerciale dopo l'analisi ICP-OES.

Catalizzatore	Au usato per lo scambio ionico [mg]	Pd usato per lo scambio ionico [mg]	Au trovato [mg]	Pd trovato [mg]*	metallo sulla resina [% p/p]
Pd,Au/MN502	4.70	6.83	0.0902	0.0663	1.20
Pd,Au/A46	4.88	4.85	0.0581	0.0663	0.99
Pd,Au/K1221	5.21	5.45	0.0472	0.0663	1.01
Pd,Au/K2621	5.02	5.09	0.0627	0.0663	0.99

\*tutti i campioni analizzati all'ICP contenevano una quantità di Pd inferiore ai 13.25 ppb, di conseguenza è stato assunto che la quantità presente nel campione fosse esattamente pari a 13.25 ppb.

Dai dati ottenuti è possibile vedere che lo scambio del catione sodio con quello metallico è avvenuto. I catalizzatori ottenuti sono quasi esattamente all'1% in peso fatta eccezione per la resina MN502, la quale risulta avere una percentuale in peso di metallo pari all'1.2% a causa di un errore di pesata. Va comunque considerato che i polimeri reticolati non hanno una struttura interna riproducibile. Quindi ci possono essere zone dove i gruppi solfonici sono più difficilmente raggiungibili di altri e di conseguenza si ha una variazione della cinetica di scambio. Inoltre, la selettività verso un catione od un altro, dipende anche da fattori sia entalpici, come la forza di interazione catione - anione, sia entropici, come l'aumento e la diminuzione della molarità [63]. Dopo la fase di metallazione è stata aggiunta una piccola quantità di soluzione riducente di NaBH<sub>4</sub> (250 mg circa per grammo di resina disciolti nella minima quantità di acqua) per far avvenire la riduzione dell'Au(III) ad Au(0) e del Pd(II) a Pd(0). Subito dopo l'aggiunta il colore della resina è diventato grigio scuro/nero. In figura 17 sono rappresentati i polimeri commerciali con i metalli supportati.



Figura 17. resine commerciali dopo la riduzione dei precursori metallici.

### 3.3.3 Catalizzatori bimetallici supportati su divinilbenzene solfonato

La stessa procedura utilizzata per la preparazione dei catalizzatori bimetallici supportati su resine commerciali è stata utilizzata per preparazione di quelli supportati sul polidivinilbenzene solfonato. In questo caso è stato deciso di utilizzare anche diverse proporzioni in peso dei due metalli e diversi metodi di riduzione dei precursori, al fine di verificare se questi fattori influenzano in qualche modo l'attività catalitica. Per quanto riguarda le proporzioni sono stati preparati catalizzatori con rapporto in peso dei due metalli (rispettivamente palladio e oro) pari a 50:50 e 24:76. Per la riduzione dei complessi metallici invece sono state utilizzate due strategie diverse: la prima è la stessa utilizzata con le resine commerciali, ovvero la riduzione simultanea dei precursori dei due metalli con  $\text{NaBH}_4$ . La seconda invece prevede prima la riduzione dell'oro con lo stesso riducente e successivamente quella del palladio con l'utilizzo dell' $\text{H}_2$ . La decisione di operare con queste diverse modalità è stata presa basandosi sui lavori pubblicati dalla prof.ssa Laura Prati e i suoi collaboratori [44], riconosciuti esperti internazionali in questo campo. In *figura 18* sono riportati alcuni dei catalizzatori supportati su PDVBS utilizzati in questo lavoro di Tesi.



Figura 18. Catalizzatori supportati su PDVBS.

Con la stessa modalità utilizzata per i catalizzatori supportati su resine commerciali sono state eseguite le analisi icp-oes delle acque di metallazione. I dati ottenuti da queste sono riportati in *tabella 10*.

Tabella 10. Calcolo della percentuale in peso reale di metallo sul PDVBS dopo l'analisi ICP-OES.

<i>Catalizzatore</i>	<i>Au usato per lo scambio ionico [mg]</i>	<i>Pd usato per lo scambio ionico [mg]</i>	<i>Au trovato [mg]</i>	<i>Pd trovato [mg]*</i>	<i>metallo sulla resina [% p/p]</i>
PDVBS (50 Au : 50 Pd) lotto 1	4.74	4.76	0.2788	0.0663	0.97
PDVBS (50 Au : 50 Pd) lotto 2	5.12	4.76	0.2000	0.0663	0.99
PDVBS-P (50 Au : 50 Pd) lotto 2	4.98	4.93	0.3512	0.0663	0.96
PDVBS (76 Au : 24 Pd) lotto 3	7.63	2.61	0.2398	0.0663	1.01
PDVBS-P (76 Au : 24 Pd) e Pd,Au(24:76)/PDVBS-V	7.58	2.22	0.1596	0.0663	0.96
PDVBS (76 Au : 24 Pd) 10 DCE lotto 4	3.30	1.14	0.0472	0.0663	0.99
PDVBS (76 Au : 24 Pd) 10 DCM lotto 5	3.53	1.14	0.0427	0.0663	0.95

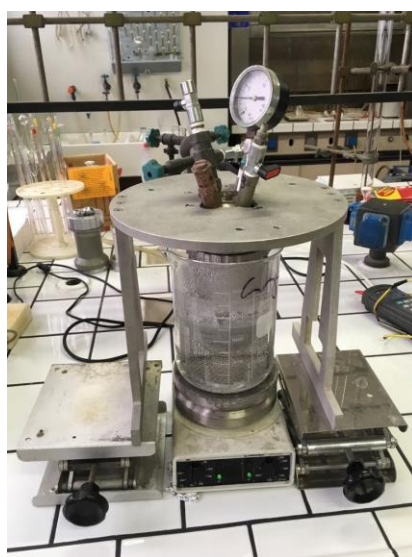
\*tutti i campioni analizzati all'ICP contenevano una quantità di Pd inferiore ai 13.25 ppb, di conseguenza è stato assunto che la quantità presente nel campione fosse esattamente pari a 13.25 ppb

Anche i catalizzatori supportati su PDVBS risultano essere quasi all'1% in peso. Si nota però una perdita di oro (sebbene non significativa) molto minore per il PDVBS preparato con rigonfiamento con 10 mL di 1,2-dicloroetano e per quello rigonfiato con 10 mL di diclorometano. Queste modalità infatti portano probabilmente ad una solfonazione a livello più superficiale nel polimero, rendendo quindi i gruppi funzionali più accessibili al complesso metallico facilitando l'interazione con questo. Tuttavia, dalle analisi EDX questo è stato verificato solo per il PDVBS con 10 mL di diclorometano.

### 3.4 Ossidazione dell'alcol benzilico

#### 3.4.1 Pretrattamento dei catalizzatori

Tutti i catalizzatori utilizzati in questo elaborato, una volta ridotti, sono stati trattati con  $H_2$  in un reattore di tipo batch a 3 bar riscaldato da un bagno ad acqua a 60 °C per circa un'ora. Come solvente sono stati usati 50 mL circa di xilene. Questo passaggio ha lo scopo di "rigenerare" il catalizzatore per lo stesso motivo riportato nel paragrafo 1.6, ovvero quello di eliminare gli eventuali strati di ossido di palladio che facilmente si formano per contatto tra questo e l'ossigeno dell'aria nell'intervallo di tempo trascorso fra la preparazione dei catalizzatori ed il loro uso [45]. In *figura 19* è riportato il reattore utilizzato.

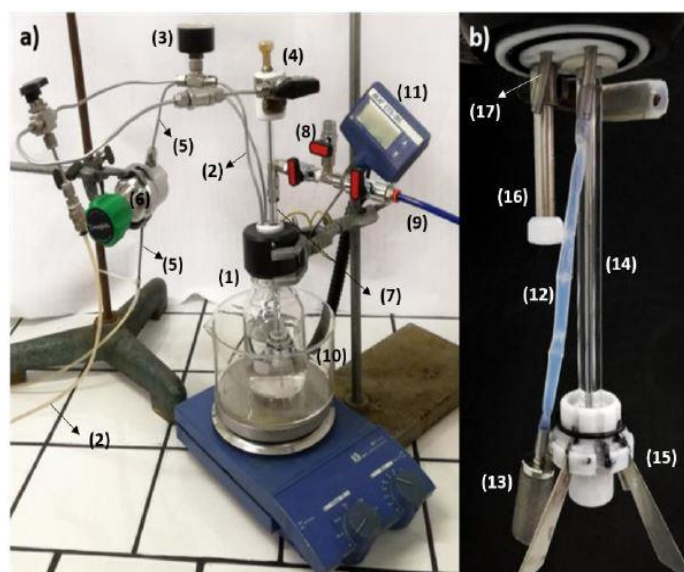


*Figura 19.* Reattore batch per la rigenerazione del catalizzatore.

Le resine sono state poi recuperate per filtrazione su filtro gooch G3. I catalizzatori a base di polidivinilbenzene solfonato hanno subito un ulteriore trattamento prima di essere utilizzati. Questi sono stati riscaldati con bagno ad olio a 50 °C e mantenuti sottovuoto per circa 2 ore. Questo ulteriore passaggio ha lo scopo di essiccare il meglio possibile il polimero, in quanto anche un minimo grado di rigonfiamento può rendere estremamente difficile l'introduzione nel reattore per i test catalitici.

### 3.4.2 Sistema e condizioni di reazione

Il reattore utilizzato per eseguire i test catalitici è di tipo semi batch. L'ossigeno gassoso è alimentato continuamente al suo interno attraverso un "mass flow controller" (MFC). Anche la pressione interna al reattore rimane costante grazie alla presenza di un "back pressure regulator" (BPR). Per poter controllare la composizione della miscela di reazione durante il suo decorso è presente un canale attraverso il quale si possono eseguire prelievi agendo manualmente su un'apposita valvola. Per l'inserimento del catalizzatore nel reattore in pressione è stato sfruttato un sistema pneumatico. Il catalizzatore è stato inserito all'interno di un canale presente nella testa del reattore, chiuso verso l'interno con un tappino di teflon e collegato alla linea dell'azoto. Il gas inerte, una volta portato a pressione maggiore rispetto a quella interna al reattore, spinge il catalizzatore ed il tappo di teflon al suo interno. Con questa procedura è possibile cogliere esattamente il momento iniziale della reazione ( $t_0$ ), corrispondente al momento in cui il catalizzatore entra in contatto con la fase liquida. In *figura 20* è riportata l'immagine del reattore con tutti i suoi componenti principali: 1) corpo del reattore, 2) linea dell'O<sub>2</sub>, 3) manometro della pressione interna, 4) valvola per i prelievi, 5) uscita dell'O<sub>2</sub>, 6) BPR, 7) linea di prelievo, 8) rubinetti di ammissione/intercettazione dell'N<sub>2</sub>, 9) linea dell'N<sub>2</sub>, 10) bagno ad acqua, 11) sonda termometrica, 12) linea ingresso O<sub>2</sub>, 13) gorgogliatore, 14) linea dei prelievi, 15) frangiflutti, 16) canale per l'introduzione del catalizzatore, 17) linea uscita O<sub>2</sub>.





La miscela di reazione utilizzata è costituita da una soluzione acquosa di alcol benzilico 0.2 M in soluzione basica per NaOH in modo tale da avere un rapporto molare alcol : base unitario. L'ossigeno è stato introdotto nel reattore a flusso costante di 10 mL/min. La pressione interna di O<sub>2</sub> è stata fatta salire fino a 3 bar e mantenuta costante a quel valore impostando il BPR. Il reattore è stato mantenuto sotto agitazione e riscaldato con bagno ad acqua a 60 °C. La reazione è stata lasciata procedere per 4 ore. Come inizio della reazione è stato preso l'istante in cui è stato inserito il catalizzatore (dopo aver raggiunto le condizioni di pressione e temperatura volute). Tutte queste condizioni sono state scelte sulla base di quelle impiegate nei lavori pubblicati dalla Prof.ssa Laura Prati e dai suoi collaboratori [44,64,65].

### 3.4.3 Prove di estrazione

La maggior parte dei test catalitici effettuati in questo lavoro di Tesi è stata condotta in ambiente acquoso basico. Poiché l'acqua potrebbe danneggiare la colonna cromatografica usata per l'analisi della miscela di reazione, è stato deciso di estrarre da questa i prodotti di reazione in fase organica. Come solvente estraente è stato utilizzato lo xilene, già impiegato anche per la costruzione delle rette di taratura, secondo una procedura descritta in un lavoro di Tesi precedente [66]. Per la determinazione delle rese di estrazione riferite ad ogni analita sono state preparate 4 diverse soluzioni a concentrazione nota di alcol benzilico, NaOH (rispettivamente in rapporto 1:1), benzaldeide e acido benzoico. Attraverso l'analisi GC sono state quindi determinate le rese di estrazione dei singoli analiti, le quali sono riportate in *tabella 11*. Come standard interno per l'analisi GC è stato utilizzato l'anisolo.

*Tabella 11.* Determinazione delle rese di estrazione.

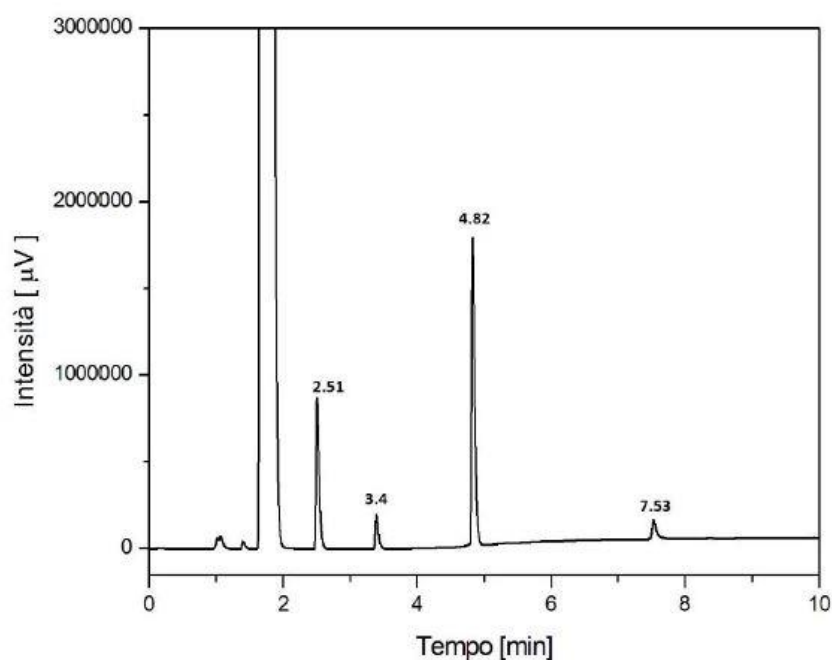
<i>Analita</i>	<i>Resa estrazione [%]</i>
Alcol benzilico	64.24 ± 1.25
Benzaldeide	76.49 ± 1.45
Acido benzoico	57.52 ± 0.76 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> media di tre misure anziché quattro.

Per tutti e tre gli analiti sono stati ottenuti valori di resa abbastanza riproducibili. La procedura di estrazione non è stata applicata nel caso dei test condotti in xilene, per i quali la miscela di reazione è stata analizzata tale e quale.

### 3.4.4 Analisi della miscela di reazione

Per l'analisi della miscela di reazione (dopo opportuna estrazione in solvente organico) è stata utilizzata la GC con rivelatore FID. Come standard interno è stato utilizzato l'anisolo. Tale metodo di analisi è stato messo a punto durante un lavoro di Tesi magistrale precedente [66]. In *figura 21* è rappresentato un tipico cromatogramma di una generica miscela di reazione.



*Figura 21.* Cromatogramma di una generica miscela di reazione costituita da: xilene (tr: 1.70 min circa), anisolo (tr: 2.51 min), benzaldeide (tr: 3.40 min), alcol benzilico (4.82 min) ed acido benzoico (7.53 min).

Ogni analita è riconoscibile dal suo caratteristico, dipendente dalle proprietà della colonna cromatografica, dalla affinità verso la fase stazionaria e dalla temperatura. In *tabella 12* sono riportati i tempi di ritenzione caratteristici dei componenti della miscela di reazione.

Tabella 12. Tempi di ritenzione dei componenti della miscela di reazione.

<i>Componente</i>	<i>Tempo di ritenzione (t<sub>r</sub>) [min]</i>
Xylene	1.70
Anisolo	2.51
Benzaldeide	3.40
Alcol benzilico	4.82
Acido benzoico	7.53

I due picchi presenti poco prima di quello del solvente (rispettivamente a t<sub>r</sub> circa 1.04 min e 1.40 min) sono relativi ad impurezze presenti in questo. Per determinare la concentrazione degli analiti sono state utilizzate le rette di taratura precedentemente costruite [66].

### 3.5 Risultati catalitici

In questa sezione sono riportati i risultati ottenuti dai test catalitici eseguiti sia con i catalizzatori monometallici e bimetallici. I relativi dati di conversione, selettività e resa sono stati calcolati con le seguenti formule:

$$C \% = \frac{\text{moli alcol consumate}}{\text{moli alcol iniziali}} \times 100$$

$$S \% \text{ aldeide} = \frac{\text{moli aldeide prodotte}}{\text{moli aldeide prodotte} + \text{moli acido prodotte}} \times 100$$

$$S \% \text{ acido} = \frac{\text{moli acido prodotte}}{\text{moli aldeide prodotte} + \text{moli acido prodotte}} \times 100$$

$$R \% \text{ aldeide} = \frac{\text{moli aldeide prodotte}}{\text{moli alcol iniziali}} \times 100$$

$$R \% \text{ acido} = \frac{\text{moli acido prodotte}}{\text{moli alcol iniziali}} \times 100$$

### 3.5.1 Risultati catalitici ottenuti con catalizzatori monometallici

In *tabella 13* sono riportati i risultati dei test catalitici ottenuti usando i catalizzatori monometallici a base di palladio preparati con la tecnica SMAD presso il CNR di Milano. Il metallo in questione è noto per essere scarsamente attivo nei confronti dell'ossidazione selettiva degli alcol con diossigeno [41 – 45]. Tuttavia, il palladio risulta totalmente selettivo nei confronti del prodotto voluto, ovvero della benzaldeide. Il motivo di questa serie di esperimenti è quello di verificare se il particolare metodo di deposizione del metallo sul supporto influisce in qualche modo con l'attività catalitica. I test sono stati condotti in xilene. Da lavori di Tesi precedenti, è stato visto che i polimeri in questione sono in grado di assorbire più o meno la stessa quantità di solvente a prescindere dalla natura di quest'ultimo, in quanto il fenomeno di assorbimento è in questo caso praticamente dovuto al riempimento dei pori (per parte di essi associato all'incremento di volume) [67,68]. Lo xilene garantisce due vantaggi rispetto all'acqua: il primo è la maggiore solubilità del diossigeno nell'ambiente di reazione [69] ed il secondo è la possibilità di analizzare con la GC direttamente il campione prelevato dal reattore, senza dover eseguire nessuna estrazione. Lo svantaggio è il fatto che è un peggior solvente dal punto di vista salvaguardia ambientale.

*Tabella 13.* Dati ottenuti dai test catalitici con catalizzatori monometallici a base di Pd.

<i>Catalizzatore</i>	<i>C [%]</i>	<i>R [%]</i>	<i>S [%]</i>	<i>PhCHO [mmol]</i>	<i>Bilancio mol. [%]</i>
Pd/PDVb 1%	6.23	0.82	100	0.15	93.7
Pd/PDVBS 1%	15.76	1.49	100	0.25	85.49
Pd/PEDMA 1%	7.40	0.62	100	0.11	90.86
Pd/TMPTMA 1%	8.30	0.82	100	0.16	96.89
Pd/AC 1%	11.96	1.60	100	0.25	91.78

[alcol]=0.2M, pO<sub>2</sub>=3 bar, mol alcol/mol metallo=2000, T=60 °C, t reazione=4h

Dai dati ottenuti è possibile vedere che tutti i catalizzatori monometallici utilizzati sono scarsamente attivi: dal punto di vista dell'attività (conversione di alcol a 4 h), i migliori catalizzatore sono quello supportato su PDVBS e su carbone attivo. Sono tutti completamente selettivi, in linea con quanto già noto in letteratura, per cui è quindi possibile concludere che l'uso di supporti polimerici mesoporosi ed il metodo SMAD di deposizione del metallo non comportano significativi vantaggi. Si può osservare che i bilanci di massa non risultano normalmente chiusi al 100 %, ma il motivo non è ancora chiaro. L'ipotesi che si formino prodotti non rilevati all'analisi gascromatografica non si può escludere, sebbene nei cromatogrammi non siano mai stati osservati prodotti diversi dalla benzaldeide e dall'acido, anche nel caso di analisi specificatamente mirate ad individuare acetali della benzaldeide o il benzoato di benzile. La formazione di prodotti volatili di basso peso molecolare sembra poco plausibile, in quanto questi potrebbero derivare solo dalla ossidazione dell'anello aromatico, processo non particolarmente favorito nelle condizioni di reazione [70].

### 3.5.2 Risultati catalitici ottenuti con catalizzatori bimetallici

In *tabella 14* sono riportati i risultati dei test catalitici relativi a conversione, selettività e resa percentuali ottenute con i catalizzatori contenenti Pd e Au in rapporto ponderale 50:50.

*Tabella 14.* Dati relativi ai valori percentuali di C, S e R ottenuti dai test catalitici.

<i>Catalizzatore</i>	<i>C [%]</i>	<i>S<sub>PhCHO</sub></i> [%]	<i>S<sub>PhCOOH</sub></i> [%]	<i>R<sub>PhCHO</sub></i> [%]	<i>R<sub>PhCOOH</sub></i> [%]
Pd,Au/MN502	30.08	62.96	37.04	7.50	4.41
Pd,Au/A46	21.17	63.04	36.96	2.43	14.23
Pd,Au/K1221	25.99	71.32	28.68	21.87	8.80
Pd,Au/K2621	74.84	42.97	57.03	24.06	31.93
Pd,Au/SPDVB	46.81	50.63	49.37	18.48	18.03

[alcol]=0.2M, pO<sub>2</sub>=3 bar, mol alcol/ mol metallo=500, mol alcol/ mol NaOH=1, T=60 °C, t reazione=4h

Le attività non sembrano significativamente diverse da quelle dei catalizzatori monometallici, forse con l'eccezione di Pd,Au/K2621. Infatti, sebbene le conversioni siano apparentemente maggiori rispetto a quelle riportate in *tabella 13* per esempio, dei catalizzatori bimetallici è stata utilizzata una quantità quattro volte maggiore. Quindi, normalizzando le conversioni alla quantità molare totale di metallo impiegata in ciascun test, i valori ottenuti per i catalizzatori bimetallici e per quelli monometallici risultano confrontabili. A differenza dei catalizzatori monometallici, i bimetallici risultano tuttavia essere notevolmente meno selettivi nei confronti della benzaldeide. In particolare, quello supportato sulla K2621 (il quale è risultato essere il più attivo), a fine reazione presenta una selettività maggiore verso l'acido benzoico. La principale causa è l'utilizzo della base. Gli ioni idrossido infatti possono dar luogo all'attacco nucleofilo all'atomo di carbonio carbonilico portando alla formazione di un anione, il quale può essere nuovamente adsorbito sul sito attivo e subire un'ulteriore ossidazione [50]. In *tabella 15* sono riportati i dati relativi al bilancio di massa e alle quantità assolute di benzaldeide e di acido benzoico prodotte.

*Tabella 15.* Dati relativi al bilancio di massa e alle mmol prodotte di aldeide e acido

<i>Catalizzatore</i>	<i>PhCHO</i> [mmol]	<i>PhCOOH</i> [mmol]	<i>Bilancio</i> mol. [%]
Pd,Au/MN502	1.34	0.93	85.19
Pd,Au/A46	3.53	2.33	94.94
Pd,Au/K1221	3.98	1.54	101.47
Pd,Au/K2621	4.81	6.58	82.95
Pd,Au/PDVBS	2.05	1.76	64.20

Come si vede, il catalizzatore supportato su PDVBS ha prodotto una quantità di benzaldeide piuttosto piccola rispetto a quelle prodotte dagli altri catalizzatori, anche se ha una selettività migliore rispetto a quello supportato su K2621, per esempio. Ciò è tuttavia coerente con il bilancio di massa nettamente inferiore per Pd,Au/PDVBS rispetto agli altri catalizzatori. Ciò suggerisce che per questo materiale siano effettivamente sfuggiti all'analisi alcuni sottoprodotti, perché essa ha individuato solo il 63% circa della quantità

di materia posta a reagire. Da questi dati è possibile, in prima approssimazione, ipotizzare che il polidivinilbenzene solfonato non risulta essere un buon supporto per questi catalizzatori eterogenei bimetallici. È stata comunque condotta un'altra serie di test per verificare se modificando la modalità di deposizione del metallo o il rapporto ponderale di Pd e Au possa migliorare l'attività catalitica dei catalizzatori supportati su PDVBS. I dati relativi a conversione, selettività e rese percentuali sono riportati in *tabella 16*.

*Tabella 16.* Dati relativi ai valori percentuali di C, S e R ottenuti dai test catalitici con catalizzatori supportati su PDVBS contenenti diverse proporzioni di Pd e Au e con diversa modalità di deposizione di questi sul supporto.

<i>Catalizzatore</i>	<i>C [%]</i>	<i>S<sub>PhCHO</sub> [%]</i>	<i>S<sub>PhCOOH</sub> [%]</i>	<i>R<sub>PhCHO</sub> [%]</i>	<i>R<sub>PhCOOH</sub> [%]</i>
Pd,Au(24:76)/PDVBS	50.57	57.67	42.32	26.10	19.15
Pd,Au(50:50)/PDVBS-P	22.48	66.42	33.58	5.28	2.67
Pd,Au(24:76)/PDVBS-P	29.81	55.61	44.38	11.88	9.48

[alcol]=0.2M, pO<sub>2</sub>=3 bar, mol alcol/ mol metallo=500, mol alcol/ mol NaOH=1, T=60 °C, t reazione=4h, (x : x)=rapporto ponderale di Pd e Au, P=riduzione prima del complesso di Au con NaBH<sub>4</sub> e poi di del complesso di Pd con H<sub>2</sub>.

Come si vede Pd,Au(24:76)/PDVBS risulta leggermente più attivo e selettivo del suo analogo Pd,Au(50:50)/PDVBS. Tuttavia, se si guarda anche al bilancio di massa (*tabella 17*), si nota che la sua prestazione è nettamente migliore, sia in termini di bilancio di massa che di quantità assolute di prodotti. Mentre questi due catalizzatori sono stati ottenuti per riduzione e deposizione contemporanea dei metalli, Pd,Au(50:50)/PDVBS-P e Pd,Au(24:76)/PDVBS-P sono stati ottenuti per deposizione sequenziale. In questo caso le conversioni risultano essere circa la metà o poco più rispetto a quelle ottenute con i catalizzatori co-depositati (Pd,Au(50:50)/PDVBS e Pd,Au(24:76)/PDVBS). Per entrambi i metodi di deposizione, comunque, il catalizzatore più ricco di palladio risulta più attivo rispetto all'altro. Questo prova il fatto che anche con i supporti polimerici la quantità relativa dei due metalli influisce sull'attività catalitica, in accordo con quanto riportato in letteratura [44]. In *tabella 17* sono riportati i dati relativi al bilancio di massa e

alle quantità assolute di benzaldeide e di acido benzoico prodotte in questa seconda serie di test.

Tabella 17. Dati relativi alle mmol prodotte di aldeide e acido e al bilancio di massa della seconda serie di test.

<i>Catalizzatore</i>	<i>PhCHO</i> [mmol]	<i>PhCOOH</i> [mmol]	<i>Bilancio</i> mol. [%]
Pd,Au(24:76)/PDVBS	4.02	3.18	78.91
Pd,Au(50:50)/PDVBS-P	0.87	0.25	85.59
Pd,Au(24:76)/PDVBS-P	1.86	1.57	82.78

È stata infine condotta una terza serie di test per verificare se il pretrattamento subito dal catalizzatore prima della reazione la quantità di e la tipologia di rigonfiante usati durante la solfonazione influiscano sull'attività catalitica. Per la prima verifica una quantità di Pd,Au(24:76)/PDVBS è stata mantenuta sotto vuoto per 5 ore (invece di 2) e poi in atmosfera inerte di argon fino al giorno successivo, prima di essere utilizzata per il test. L'effetto del pre-trattamento porta ad una diminuzione dell'attività catalitica: il catalizzatore Pd,Au(24:76)/PDVBS -V dà infatti una conversione del 30% circa dopo 4h (tabella 18), ma con una selettività nettamente maggiore (80%) ed un significativo miglioramento del bilancio di massa (tabella 19). Per la seconda verifica sono stati preparati altri due catalizzatori, sempre a base di Pd e Au in rapporto ponderale 24:76, usando resine distinte per la quantità e per la tipologia di rigonfiante usato nella fase di solfonazione. In un caso il PDVB è stato solfonato usando 10 mL di 1,2-dicloroetano al posto di 30 mL Pd,Au(24:76)/PDVBS -10DCE). Poiché ci si aspetta la formazione di gruppi fino a minore profondità nel supporto, le nanoparticelle di Au e Pd dovrebbero essere distribuite più vicino alla superficie e quindi accessibili ai reagenti durante la reazione. In un secondo caso invece il PDVB è stato solfonato utilizzando 10 mL di diclorometano (Pd,Au(24:76)/PDVBS-10DCM). L'effetto atteso è quindi una solfonazione (e quindi una metallazione) ancora più superficiale rispetto a quella ottenuta con il caso precedente. In tabella 18 sono riportati i dati relativi a conversione, selettività e resa percentuali ottenuti in questa terza serie di test.



Tabella 18. Dati relativi ai valori percentuali di C, S e R ottenuti dai test catalitici con catalizzatori supportati su PDVBS dopo pretrattamento sottovuoto e con diverso rigonfiamento del DVB prima della solfonazione.

<i>Catalizzatore</i>	<i>C [%]</i>	<i>S<sub>PhCHO</sub></i> [%]	<i>S<sub>PhCOOH</sub></i> [%]	<i>R<sub>PhCHO</sub></i> [%]	<i>R<sub>PhCOOH</sub></i> [%]
Pd,Au(24:76)/PDVBS -V	29.74	80.46	19.15	13.88	3.29
Pd,Au(24:76)/PDVBS -10DCE	51.71	59.29	40.71	23.65	16.24
Pd,Au(24:76)/PDVBS -10DCM	68.35	49.48	50.52	20.09	20.52

[alcol]=0.2M, pO<sub>2</sub>=3 bar, mol alcol/ mol metallo=500, mol alcol/ mol NaOH=1, T=60 °C, t reazione=4h, (x : x)=rapporto ponderale di Pd e Au, V=pretrattato sottovuoto il giorno prima per 5 ore e mantenuto in atmosfera di Argon fino al momento del test, 10DCE=rigonfiato il DVB con 10 mL di 1,2-dicloroetano prima della solfonazione, 10DCM=rigonfiato il DVB con 10 mL di diclorometano prima della solfonazione.

Come si nota dai dati ottenuti, l'attività catalitica sembra effettivamente aumentare man mano la prevista distribuzione del metallo risulta (presumibilmente) sempre più periferica. Infatti, il catalizzatore più attivo in questa serie di test è Pd,Au(24:76)/PDVBS-10DCM, il quale dopo 4 ore raggiunge un valore di conversione prossimo a quello massimo ottenuto in questo lavoro di Tesi con Pd,Au/K2621. Ciò è compatibile con il fatto che le nanoparticelle metalliche risultano più facilmente accessibili al reagente al diminuire della profondità a cui si trovano, sfavorendo l'instaurarsi di un regime di tipo diffusivo e favorendo quello di tipo cinetico. Tuttavia, anche in questa serie di test, l'aumento di attività è accompagnato dalla diminuzione della selettività verso la benzaldeide, per cui a fine reazione Pd,Au(24:76)/PDVBS-10DCM ha prodotto quantità pressochè uguali di benzaldeide e di acido. In *tabella 19* sono riportati i dati relativi al bilancio di massa e alle quantità assolute di benzaldeide e di acido benzoico prodotte in questa terza serie di test.

Tabella 19. Dati relativi alle mmol prodotte di aldeide e acido e al bilancio di massa della terza serie di test.

<i>Catalizzatore</i>	<i>PhCHO</i> [mmol]	<i>PhCOOH</i> [mmol]	<i>Bilancio</i> mol. [%]
Pd,Au(24:76)/PDVBS-V	2.59	0.66	87.03
Pd,Au(24:76)/PDVBS- 10DCE	3.73	2.78	79.51
Pd,Au(24:76)/PDVBS- 10DCM	4.17	4.57	79.69

È stato infine deciso di effettuare un ultimo test utilizzando il catalizzatore che più si è dimostrato attivo, ovvero il Pd,Au/K2621. In questo caso però non è stato utilizzato l'equivalente di base presente invece in tutti gli altri casi. Lo ione idrossido attiva il ciclo di reazioni riguardante l'oro, ma allo stesso tempo diminuisce la selettività nei confronti della benzaldeide aumentando quella per l'acido benzoico [50]. È stato quindi deciso di effettuare questo test per verificare se la reazione è in grado di avvenire con la stessa conversione, ma con una selettività maggiore nei confronti del prodotto voluto. In *tabella 20* sono riportati i dati relativi a conversione, selettività e resa percentuali, alle quantità assolute di benzaldeide prodotta e al bilancio di massa ottenuti con quest'ultimo catalizzatore.

Tabella 20. Dati ottenuti dal test catalitico con Pd,Au/K2621 senza l'equivalente di base.

<i>Catalizzatore</i>	<i>C [%]</i>	<i>R [%]</i>	<i>S [%]</i>	<i>PhCHO</i> [mmol]	<i>Bilancio</i> mol. [%]
Pd,Au/K2621-NB	16.26	4.87	100	0.99	89.51

[alcol]=0.2M, pO<sub>2</sub>=3 bar, mol alcol/mol metallo=2000, T=60 °C, t reazione=3.5h

Dai dati ottenuti è possibile vedere come in assenza di base, contrariamente a quanto riportato in letteratura [44], il catalizzatore risulti essere estremamente meno attivo. In particolare, la quantità di benzaldeide prodotta risulta essere quasi cinque volte inferiore rispetto a quella prodotta con il medesimo catalizzatore in presenza di NaOH. Tuttavia, l'assenza dell'equivalente di base garantisce una selettività del 100% nei confronti del

prodotto desiderato. Nella maggior parte dei test eseguiti il bilancio di massa finale risulta compreso tra l'80% ed il 90% circa (solo nel caso del Pd,Au/K1221 e del Pd,Au/PDVBS tale valore risulta particolarmente lontano da questo intervallo) . Tuttavia, in ogni esperimento, l'andamento del bilancio non risulta né costante e né monotono, ma altalenante. Questo, in alcuni casi, risulta essere superiore al 100% anche dopo diverse ore dall'inizio del test. Da questi dati è possibile concludere che l'intero metodo di analisi, a causa di passaggi come i campionamenti dal reattore e le estrazioni, è soggetto ad errori prevalentemente di tipo casuale. In appendice 7.1 sono riportati i rapporti tra le conversioni percentuali e il numero di moli di catalizzatore usate, mentre in appendice 7.2 sono riportati i grafici che rappresentano l'andamento del numero di moli di alcol benzilico, benzaldeide e acido benzoico durante il decorso di tutti i test catalitici con i catalizzatori bimetallici.

### **3.6 Analisi ICP delle miscele di reazione**

Tutte le miscele di reazione, dopo filtrazione e opportuna diluizione, sono state analizzate all'ICP-OES al fine di verificare quanto metallo viene perso durante i test catalitici. In *tabella 21* sono riportati i dati ottenuti. Da questi è possibile vedere che tutti i catalizzatori durante le 4 ore di test perdono una notevole quantità di metallo, la quale può variare all'incirca dal 5 al 20 %. Il "leaching" risulta quindi favorito nelle condizioni di reazione (ambiente ossidante e solvente acquoso). Le perdite maggiori, intorno al 20 % di metallo, si sono verificate per i catalizzatori supportati su PDVBS. Il pretrattamento sottovuoto e l'uso di quantità limitate di solvente clorurato durante la solfonazione migliorano la resistenza al "leaching". Nel primo caso questo può essere dovuto al fatto che l'allontanamento forzato del solvente abbia portato ad un parziale collasso del sistema poroso. In questo modo, il metallo depositato in profondità nel supporto non è in grado di uscire e di disperdersi nell'ambiente di reazione (fatto che spiegherebbe anche la scarsa attività catalitica).

Tabella 21. Calcolo della percentuale in peso di metallo persa dopo il test catalitico mediante 'analisi ICP-OES.

<i>Catalizzatore</i>	<i>Au sulla resina [mg]</i>	<i>Pd sulla resina [mg]</i>	<i>Au trovato [mg]</i>	<i>Pd trovato [mg]*</i>	<i>Metallo perso [% p/p]</i>
Pd,Au/MN502 1%	1.34	1.97	0.1851	0.1325	9.60
Pd,Au/A46 1%	1.38	1.36	0.1932	0.1325	11.89
Pd,Au/K1221 1%	1.35	1.41	0.01037	0.1325	5.16
Pd,Au/K2621 1%	1.36	1.38	0.1697	0.1325	11.06
Pd,Au(50:50)/SPDVB 1%	1.39	1.31	0.04085	0.1325	6.36
Pd,Au(50:50)/SPDVB- P 1%	1.29	1.34	0.3881	0.1325	19.86
Pd,Au(24:76)/SPDVB 1%	2.45	0.844	0.4176	0.1325	16.68
Pd,Au(24:76)/SPDVB- P 1%	2.44	0.712	0.4888	0.1325	19.96
Pd,Au(24:76)/SPDVB- V	2.42	0.844	0.1188	0.1325	7.70
Pd,Au(24:76)/SPDVB- 10DCE 1%	2.41	0.794	0.09438	0.1325	7.09
Pd,Au(24:76)/SPDVB- 10DCM 1%	2.37	0.792	0.01203	0.1325	4.66
Pa,Au/K2621-NB	1.38	1.39	0.15751	0.1325	10.47

\*tutti i campioni analizzati all'ICP contenevano una quantità di Pd inferiore ai 13.25 ppb, di conseguenza è stato assunto che la quantità presente nel campione fosse esattamente pari a 13.25 ppb

Negli altri due casi invece è possibile che la diversa distribuzione dei gruppi solfonici favorisca il trattenimento delle nanoparticelle di metallo. Anche le resine di tipo commerciale perdono durante il test una quantità di metallo rilevante, sebbene inferiore a quella persa dal PDVBS. Questi dati ci portano a concludere che un riutilizzo del catalizzatore dovrebbe portare a valori di attività catalitica inferiori vista la perdita di materiale cataliticamente attivo. Inoltre, dopo l'ottenimento del prodotto, è necessaria una fase di separazione e recupero delle tracce di metallo disperse nella miscela ottenuta.

## CAPITOLO 4

### CONCLUSIONI

In questo lavoro di Tesi sono stati preparati catalizzatori misti all'1% in peso supportati su resine reticolate funzionalizzate e testati per studiarne l'attività nei confronti della reazione di ossidazione selettiva dell'alcol benzilico a benzaldeide. Per questo studio è stato utilizzato un reattore di tipo semi-batch, messo appunto durante un lavoro di Tesi precedente [36]. Questo ha permesso di lavorare ad una pressione maggiore di quella atmosferica e di eseguire prelievi della miscela di reazione a diversi tempi. In questo modo è stato possibile studiare la reazione durante il suo decorso. Inizialmente però sono stati testati diversi catalizzatori monometallici di palladio supportati su polimeri reticolati e su carbone attivo, preparati con la tecnica SMAD dal Dr. Claudio Evangelisti, del CNR di Milano. La finalità di questi test iniziali è stata quella di verificare se la particolare modalità di deposizione del metallo influisce sulla sua attività catalitica. Tuttavia, tutti i catalizzatori monometallici a base di palladio si sono rivelati assai poco attivi nei confronti della reazione di ossidazione dell'alcol benzilico con diossigeno, sebbene completamente selettivi verso il prodotto desiderato, in linea con quanto riportato in letteratura [43 – 46]. Anche i catalizzatori bimetallici utilizzati durante questo lavoro di Tesi si sono generalmente dimostrati poco o solo moderatamente attivi. Per quanto riguarda quelli supportati su resine commerciali, tutti con un rapporto ponderale Pd:Au = 50:50, quello che è risultato relativamente più attivo è il Pd,Au/K2621. Tuttavia, questo si è dimostrato essere tra tutti il catalizzatore meno selettivo, avendo prodotto a fine reazione una quantità di benzaldeide inferiore rispetto a quella di acido benzoico. Per tutti gli altri catalizzatori supportati su resine commerciali, normalizzando la conversione al numero di moli di metallo impiegate si può comunque concludere che non risultano significativamente più reattivi di quelli monometallici. I catalizzatori bimetallici supportati di PDVBS sono stati impiegati per la prima volta nell'ossidazione dell'alcol benzilico con diossigeno in questo lavoro di Tesi. Quello caratterizzato dal rapporto ponderale 50:50 fra i due metalli Pd,Au/K2621, ma

comunque più attivo degli altri supportati su resine commerciali. Al fine di verificare l'attività catalitica di altri catalizzatori a base di PDVBS sono stati poi eseguiti altri test catalitici con metalli che si differenziano l'uno dall'altro per il rapporto ponderale fra i due metalli, per il metodo di deposizione di questi ultimi e per le modalità di rigonfiamento del supporto durante la sua solfonazione. Per quanto riguarda il rapporto ponderale, tutti i catalizzatori con rapporto Pd:Au pari a 24:76 si sono dimostrati più attivi rispetto a quelli con rapporto 50:50. Questo significa che la quantità relativa dei due metalli ha un'influenza sulla attività catalitica, come già proposto in letteratura [44]. In particolare, vista la somiglianza di oro e palladio dal punto di vista elettronico, la loro diversa proporzione probabilmente comporta una modificazione fisica del sito attivo ("ensemble effect") piuttosto che una modificazione di tipo elettronico ("ligand effect") [54]. Anche la modalità di deposizione dei metalli sul supporto ha avuto influenza sull'attività catalitica. In particolare, i catalizzatori in cui la riduzione dei metalli è stata eseguita sequenzialmente e non in un unico passaggio (co-deposizione) si sono rilevati meno attivi rispetto agli altri. Infine anche la modalità di rigonfiamento del supporto prima della solfonazione ha mostrato effetti significativi sulle prestazioni dei catalizzatori. In particolare, l'attività catalitica apparentemente è tanto aumentata quanto il rigonfiamento del supporto durante la solfonazione è risultato sfavorito. Sembra che questo effetto si possa attribuire alla formazione dei gruppi solfonici a livello molto più superficiale (e di conseguenza anche ad una metallazione dei supporti). In questo modo i metalli potrebbero risultare molto più facilmente accessibili al reagente, e quindi maggiormente disponibili all'interazione con i reagenti. Per avere conferma di questo diversi campioni (a forma di piccole sfere ottenute per polimerizzazione in emulsione) sono stati osservati al microscopio elettronico a scansione (SEM) e studiati con l'analisi EDX. I dati ottenuti hanno confermato che la distribuzione dello zolfo varia al variare del metodo di rigonfiamento e sembrano essere in accordo con quelli ottenuti a seguito dei test catalitici. L'ultimo test catalitico, eseguito con il Pd,Au/K2621 precedentemente utilizzato, è stata provata l'importanza della base nell'ambiente di reazione. Dai dati ottenuti questa sembra essere necessaria per il raggiungimento di buone attività catalitiche, a scapito però della

selettività nei confronti della benzaldeide. Sulla base di quanto riportato in letteratura questo risultato è inatteso, poiché i catalizzatori bimetallici dovrebbero essere attivi anche senza l'ausilio della base o addirittura anche in presenza. Ciò è stato verificato non solo per i catalizzatori a base di palladio e oro per l'ossidazione selettiva dell'alcol benzilico, ma anche ad altri come catalizzatori a base di oro e platino per l'ossidazione del glicerolo [42,52]. L'uso delle basi è un problema perché esse tendono a ridurre la selettività, il che dal punto di vista industriale comporterebbe anche il problema della purificazione dei carbossilati che si vengono a formare. Per far fronte al problema della selettività, potrebbe essere utilizzata una base non ossidrilica specifica per la cattura di ioni idrogeno ("proton-sponge"). Un esempio è l'1,8-dimetilammino naftalene, che a causa dell'ingombro sterico sugli atomi di azoto dovrebbe avere difficoltà a dare attacco nucleofilo all'atomo di carbonio carbonilico dell'aldeide prodotta, evitando la serie di reazioni che porta alla formazione dell'acido benzoico. Tuttavia, non è da escludere che tale base possa essere ossidata, o in genere alterata, dall'ossigeno durante la reazione. Per evitare questa serie di problematiche lo studio dovrebbe essere focalizzato sullo sviluppo non più di catalizzatori supportati che lavorano in ambiente acquoso (o generalmente liquido), ma in ambiente gassoso. Questi si sono già dimostrati essere un'eccellente alternativa [8].





## CAPITOLO 5

### PARTE SPERIMENTALE

#### 5.1 Solventi e reagenti

In *tabella 22* sono riportati tutti i reagenti ed i solventi utilizzati senza pretrattamenti di purificazione se non espressamente specificato.

*Tabella 22.* Reagenti e solventi utilizzati

<i>Nome</i>	<i>Formula</i>	<i>MM</i> <i>[g/mol]</i>	<i>Densità</i> <i>[g/mL]</i>	<i>Produttore</i>
1,2-dicloroetano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	98.97	1.25	Fluka, Aldrich
Acetone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.08	0.79	Honeywell
Acetonitrile	CH <sub>3</sub> CN	41.05	0.786	Sigma- Aldrich
Acido benzoico	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122.13	-	Carlo Erba
Acido cloridrico ≥37%	HCl	84.46	1.2	Merck
Acido nitrico ≥65%	HNO <sub>3</sub>	63.01	1.37	Merck
Acido solforico ≥95- 98%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.09	1.84	Merck
Acido tetracloroaurico	HAuCl <sub>4</sub>	393.83	-	Sigma- Aldrich
Alcol benzilico	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108.15	1.04	Janssen
Anisolo	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108.15	1.02	Alfa Aesar
Azobisisobutirronitrile	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CN)] <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	164.21	-	Janssen
Azoto compresso	N <sub>2</sub>	-	-	Air liquid
Benzaldeide	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O	106.13	1.04	Sigma- Aldrich
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84.93		
Dietiletere	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	74.12	0.731	Sigma- Aldrich

Divinilbenzene 80%	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	130.18	0.91	Sigma- Aldrich
Etanolo	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.07	0.789	Sigma- Aldrich
Etilendiammina	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	60.1	0.899	Sigma- Aldrich
Fenoltaleina	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	318.33	-	Merk
Idrogeno compresso	H <sub>2</sub>	2.02	-	Air Liquid
Idrossido di sodio	NaOH	40		VWR, Merck
Metanolo	CH <sub>3</sub> OH	32.04	0.791	Honeywell
Bis-etilendiammino oro(III) tricloruro	[Au(en) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub>	423.56	-	-
Ossigeno compresso	O <sub>2</sub>	32.00	-	Air Liquid
Tetraammino palladio(II) dicloruro	[Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	263.5	-	Alfa Aesar
Tetraammino palladio(II) solfato	[Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub>	261.42	-	Alfa Aesar
Palladio(II) diacetato	[Pd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ]	224.5	-	Acros
Polidivinilbenzene	[C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> ] <sub>n</sub>	[130.27] <sub>n</sub>	-	-
Polidivinilbenzene solfonato	[C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	[210.27] <sub>n</sub>	-	-
p-Xilene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.16	1.1	VWR
Sodioboroidruro	NaBH <sub>4</sub>	37.83	-	Sigma- Aldrich
Tetraidrofurano*	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.11	0.889	Prolabo
p-Xilene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.16	1.1	Sigma- Aldrich, Hoechst
Xilene (miscela di isomeri)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.16	1.1	Sigma- Aldrich
Resina A46	-	-	-	Rohm and Haas

Resina K1221	-	-	-	Lanxess
Resina K2621	-	-	-	Lanxess
Resina MN502	-	-	-	Purolite

\*prima dell'utilizzo il THF è stato purificato facendolo passare in una colonna riempita con allumina al fine di eliminare dal solvente tutte le tracce di perossidi.

## 5.2 Strumentazione

In *tabella 23* sono riportati tutti gli strumenti utilizzati in questo elaborato per diverse analisi.

Tabella 23. Strumenti utilizzati.

<i>Strumento</i>	<i>Modello</i>
Gascromatografo GC-FID	Schimadzu GC2014
Spettrometro FT-IR	Bruker, Tensor 27
ICP-OES	Ametek Spectro Genesis
SEM	FEI Quanta 200

## 5.3 Sintesi di $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ ( $\text{en}=\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ )

Per la sintesi del bis-dienammino oro(III) tricloruro sono stati disciolti in un becker 0.5205 g di  $\text{HAuCl}_4$  in 50 mL di dietilere ottenendo una soluzione gialla. A parte è stata preparata una seconda soluzione incolore costituita da 0.5 mL di etilendiammina (en) e 3 mL di dietilere. Questa è stata poi unita alla prima. A causa della veloce reazione tra centro metallico e il legante entrante è stata osservata una vigorosa evaporazione del solvente con conseguente formazione di un solido di colore grigio e dall'aspetto gommoso. Sono stati poi aggiunti circa 2 mL di acqua, la quale ha sciolto il solido ed ha portato alla formazione di una soluzione color giallo acceso. Questa è stata trasferita in un pallone da 25 mL, nel quale sono stati aggiunti 10 mL di etanolo. La soluzione è stata mantenuta in frigo a 4 °C per una notte in frigorifero in modo da favorire la precipitazione del prodotto. Il giorno successivo il solido è

stato recuperato per filtrazione su filtro gooch, trasferito in un flaconcino e conservato sempre in frigorifero.

#### 5.4 Sintesi del PDVB

Per la sintesi del polidivinilbenzene sono stati introdotti in un bicchiere di teflon circa 6 g di DVB (monomero), 0.1650 g di AIBN (iniziatore), 60 mL di THF e 6 mL di acqua distillata. La miscela ottenuta è stata mantenuta sotto agitazione con ancorotta magnetica per 4 ore. Successivamente il bicchiere è stato posto in un'autoclave d'acciaio la quale è stata mantenuta in stufa a 100 °C per tre giorni. Successivamente il monolita bianco di polimero è stato spezzettato grossolanamente con una spatola e lasciato essiccare all'aria sotto cappa per qualche giorno. In *tabella 24* sono riportate le quantità esatte di reagenti utilizzati per la polimerizzazione.

*Tabella 24.* Quantità esatte dei reagenti.

<i>m DVB [g]</i>	<i>m AIBN [g]</i>	<i>V THF [mL]</i>	<i>V H<sub>2</sub>O [mL]</i>
6.0090	0.1652	60.0	6.0
6.1472	0.1651	60.0	6.0

#### 5.5 Solfonazione del PDVB

In una bottiglia incamiciata sono stati introdotti circa 2 g di PDVB ed un solvente clorurato (normalmente 30 mL di 1,2-dicloroetano, salvo che per il lotto 4, 10 mL, e del lotto 5, 10 mL di diclorometano). Il polimero è stato lasciato a rigonfiare per 2 ore. Successivamente è stata introdotta un'ancoretta magnetica e versati lentamente 100 mL di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrato. Durante quest'ultimo passaggio è stato notato un cambiamento di colore da bianco a rosso scuro. Successivamente la camicia esterna è stata collegata ad un bagno ad olio e la bottiglia ad un refrigerante a bolle. Il tutto è stato lasciato ad agitare su agitatore magnetico ad 80 °C per 3 ore. Durante la reazione la

resina si sposta dalla fase organica (superiore) a quella inorganica (inferiore). Trascorse le 3 ore il reattore è stato lasciato raffreddare a temperatura ambiente. Successivamente la fase organica è stata allontanata per decantazione, mentre quella inorganica è stata trasferita su un filtro gooch G4 e allontanata dal polimero per filtrazione. Il solido è stato lavato con porzioni di 25 mL derivanti da soluzioni di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a concentrazione decrescente (rispettivamente 10, 5, 2.5, 1.25 e 0.5 M) ed infine con aliquote di acqua distillata fino alla neutralità del liquido di lavaggio. Il solido è stato quindi essiccato in stufa per una notte a 110 °C. In *tabella 25* sono riportate le quantità di PDVB usate per le solfonazioni.

*Tabella 25.* Masse del DVB usate nelle diverse solfonazioni.

<i>n° lotto</i>	<i>m PDVB [g]</i>
1	2.0206
2	2.0449
3	1.9888
4	1.8483
5	2.0592

## 5.6 Determinazione della capacità di scambio di PDVBS

Per la determinazione della capacità di scambio, espressa in millimoli di gruppi solfonici per grammo di resina, sono state eseguite diverse titolazioni di ritorno acido forte – base forte. Inizialmente una piccola quantità di polimero (precedentemente essiccata in stufa a 110 °C per una notte) è stata macinata e vagliata in modo tale da ottenere una frazione con diametro delle particelle inferiore a 180 µm. Circa 0.1 g esattamente pesati di questa sono stati sospesi in 25 mL di una soluzione acquosa di NaOH a titolo noto prossimo a 1 M (0.1 M nel caso dei lotti 4 e 5) e lasciati reagire per una notte su un agitatore orbitalico. La soluzione di base è stata standardizzata prima di ogni utilizzo mediante titolazione con HCl 0.1 M standard preparato da una fiala normex concentrata, usando la fenolftaleina come indicatore. Il giorno seguente la sospensione è stata titolata con le stesse modalità di standardizzazione della

soluzione basica. L'equazione 1 mostra la formula utilizzata per la determinazione della capacità di scambio ed in *tabella 26* sono riportati i dati relativi per il calcolo delle capacità di scambio dei diversi PDVBS.

$$\text{Capacità di scambio (mmol/g)} = 10^3 \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{m_{\text{resina}}}$$

*Equazione 1.* Formula per il calcolo della capacità di scambio.  $C_{\text{NaOH}}$  e  $V_{\text{NaOH}}$  sono la concentrazione reale della soluzione di NaOH e il volume in cui si sospende la resina,  $C_{\text{HCl}}$  e  $V_{\text{HCl}}$  la concentrazione e il volume equivalente di acido e  $m_{\text{resina}}$  la massa della resina.

*Tabella 26.* Dati relativi al calcolo della capacità di scambio.

<i>Lotto PDVBS</i>	<i>m PDVBS [g]</i>	<i>C NaOH [mol/L]*</i>	<i>V HCl [mL]</i>	<i>Capacità di scambio [mmol/g]</i>
1	0.1081	0.08708	19.25	2.332
2	0.1074	0.1122	25.65	2.211
3	0.0983	0.1188	27.90	1.907
4	0.1004	0.1020	8.35	2.1400
5	0.1013	0.0995	8.15	1.7800

\* la concentrazione dell'NaOH è il risultato della media di 3 titolazioni con HCl 0.1 M per la standardizzazione.

## 5.7 Trasformazione in forma sodica delle resine solfonate

Per la trasformazione in forma sodica le resine solfonate sono state sospese in 50 mL di una soluzione acquosa di NaOH circa 1 M per una notte su agitatore orbitalico. Il giorno seguente sono state filtrate su filtro gooch per separarle dalla fase acquosa e lavate con acqua distillata fino al raggiungimento della neutralità. Successivamente sono state essiccate in stufa a 110 °C per una notte.

## 5.8 Preparazione dei catalizzatori bimetallici mediante impregnazione delle resine a scambio ionico

Circa 1 g di polimero solfonato è stato inizialmente sospeso in 20 mL di acqua e lasciato rigonfiare per circa 2 ore in una beuta posta su un agitatore orbitalico. Per i catalizzatori preparati per co-deposizione di palladio e oro è stata successivamente introdotta una soluzione contenente  $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$  e di  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  (o  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ) disciolti nella minima quantità di acqua nelle quantità esatte per ottenere catalizzatori all'1% in peso di metalli totali e il rapporto ponderale Pd:Au desiderato (50:50 o 24:76). La miscela è stata lasciata agitare su agitatore orbitalico per una notte. Il giorno dopo è stata introdotta nella beuta una soluzione acquosa di  $\text{NaBH}_4$  contenente 0.25 g di riducente per grammo di resina metallata e disciolto nella minima quantità possibile di acqua. Infine, il catalizzatore è stato separato dalla fase liquida per filtrazione su filtro gooch, lavato fino a neutralità dell'acqua di lavaggio ed essiccato in stufa a 110 °C per una notte. Nel caso dei catalizzatori supportati su PDVBS la resina è stata preventivamente vagliata in modo tale da isolare una frazione con diametro delle particelle compreso tra 180 e 400  $\mu\text{m}$ . Nel caso di catalizzatori preparati per deposizione sequenziale (Pd,Au(50:50)PDVBS-P e Pd,Au(24:76)PDVBS-P), dopo il rigonfiamento notturno del supporto esso è stato trattato come descritto sopra con una soluzione del solo precursore di oro. Terminato il trattamento, l'oro è stato depositato mediante riduzione secondo la procedura descritta sopra. Il materiale solido, dopo lavaggio con acqua fino a neutralità del liquido, è stato nuovamente sospeso in 20 mL di acqua per circa 2 ore ed è stata quindi aggiunta la soluzione di precursore di palladio con le stesse modalità descritte sopra. Il giorno seguente il supporto contenente le nanoparticelle di oro ed il palladio non ridotto è stato filtrato, lavato con circa 10 mL di THF purificato su allumina e sospeso in 50 mL di tale solvente per circa 2 ore. La sospensione è stata quindi trasferita in un'autoclave di vetro per basse pressioni (fino a 10 bar), del volume di 500 mL contenente un'ancoretta magnetica, la quale è stata immersa in un bagno caldo a 62 °C. Il reattore è stato avvinato con  $\text{H}_2$  per tre volte fino al raggiungimento di 3 bar di pressione e poi sfiatando. Esso è stato poi riempito di  $\text{H}_2$  fino a 5 bar e mantenuto per 5 ore a tale pressione per ridurre

il palladio. La resina è stata infine filtrata, lavata con diverse aliquote di acqua distillata ed essiccata in stufa a 110 °C per una notte. In alcune metallazioni è stato necessario utilizzare  $[Pd(OAc)_2]$  come precursore di palladio. In tal caso la resina è stata sospesa dapprima in una soluzione acquosa del complesso di oro come descritto in precedenza, recuperata per filtrazione e nuovamente sospesa in 20 mL di acetonitrile per due ore. Successivamente è stata aggiunta una soluzione di  $[Pd(OAc)_2]$  disciolto nella minima quantità di acetonitrile e la miscela è stata reagire per una notte su un agitatore orbitalico. Il giorno seguente il solvente è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta a 45 °C con un rotavapor. Successivamente la resina è stata sospesa nuovamente in 20 mL di acqua per due ore. I precursori metallici sono stati infine co-ridotti come descritto precedentemente. In *tabella 27* sono riportati i dati relativi alle quantità di complessi utilizzati per le metallazioni.



Tabella 27. Dati relativi alle masse dei complessi usati nelle metllazioni. Le resine contrassegnate con “-P” sono quelle che hanno subito la riduzione del complesso di Au con NaBH<sub>4</sub> e quella del complesso di Pd con H<sub>2</sub>.

<i>Resina</i>	<i>m resina</i> [g]	<i>m complesso</i> Au [g]	<i>m complesso</i> Pd [g]
MN502	0.9417	0.0101	0.0169*
A46	0.9661	0.0105	0.0120*
K1221	1.0487	0.0112	0.0135*
K2621	1.0012	0.0108	0.0126*
PDVBS (50 Au : 50 Pd) lotto 1	0.9422	0.0102	0.0117*
PDVBS (50 Au : 50 Pd) lotto 2	0.9713	0.0110	0.0117**
PDVBS -P (50 Au : 50 Pd) lotto 2	0.9862	0.0107	0.0121**
PDVBS (76 Au : 24 Pd) lotto 3	0.9851	0.0164	0.0055***
PDVBS -P (76 Au : 24 Pd) e Pd,Au(24:76)/ PDVBS -V	0.9930	0.0163	0.0047***
PDVBS (76 Au : 24 Pd) 10 DCE lotto 4	0.4375	0.0071	0.0028**
PDVBS (76 Au : 24 Pd) 10 DCM lotto 5	0.4780	0.0076	0.0028**

\*[Pd(NH<sub>3</sub>)]Cl<sub>2</sub>, \*\*[Pd(NH<sub>3</sub>)]SO<sub>4</sub>, \*\*\*Pd(OAc)<sub>2</sub>

## 5.9 Pre-trattamento dei catalizzatori con diidrogeno

La quantità esatta di catalizzatore da pre-trattare immediatamente prima dell'uso nei test catalitici è stata introdotta all'interno di un'autoclave di vetro per basse pressioni (fino a 10 bar) del volume di 250 mL insieme a 50 mL di xilene e ad un'ancoretta magnetica. Il reattore è stato avvinato con H<sub>2</sub> riempiendolo per tre volte con il gas fino a 3 bar di H<sub>2</sub> e poi sfiatando. Infine, è stato portato alla pressione di 3 bar H<sub>2</sub>. L'autoclave è stata quindi inserita in

un bagno caldo a 62 °C e mantenuta sotto agitazione magnetica per un'ora. Trascorso questo lasso di tempo il reattore è stato estratto dal bagno e lasciato sfiatare lentamente. Successivamente è stato aperto e, per filtrazione su gooch G3, è stato recuperato il catalizzatore. Prima di essere utilizzati per il test catalitico tutti i catalizzatori supportati su PDVBS sono stati essiccati sottovuoto. Dopo la filtrazione il catalizzatore è stato trasferito in un tubo di Schlenk. Questo è stato mantenuto sottovuoto mediante l'utilizzo di una pompa da vuoto ad olio e riscaldato a 50 °C in bagno ad olio per circa 2 ore. Trascorso questo lasso di tempo è stata ridata aria al tubo di Schlenk agendo lentamente sul rubinetto presente su questo.

### 5.10 Test catalitico in reattore semi-batch

I test catalitici sono stati condotti in un reattore di tipo semi-batch, nel quale il flusso e la pressione di O<sub>2</sub> sono mantenuti costanti rispettivamente mediante un "mass-flow controller" (MFC) ed un "back pressure regulator (BPR). In figura 22 è riportato lo schema del reattore utilizzato.

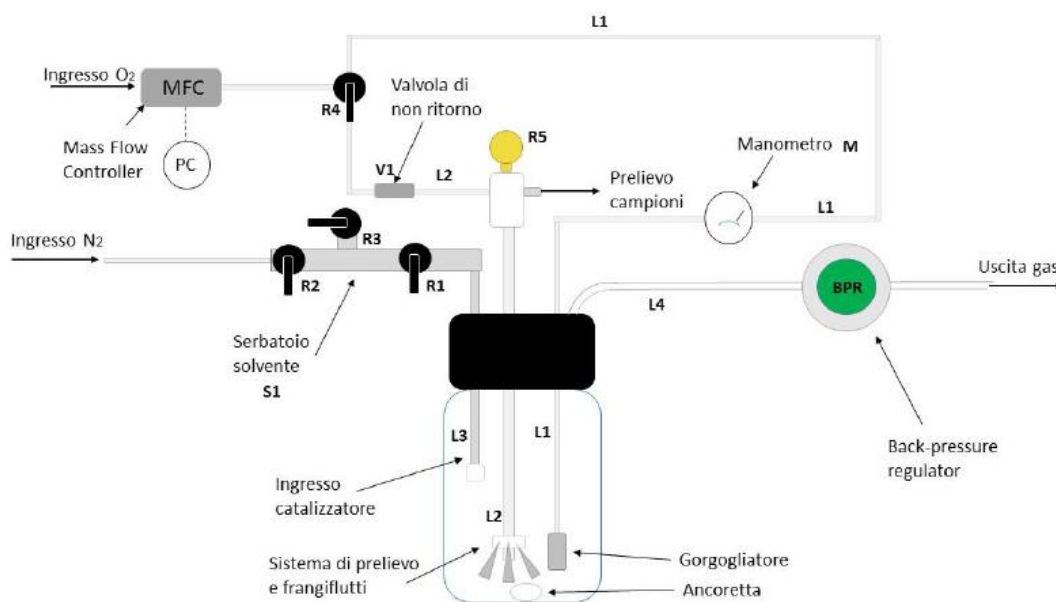


Figura 22. Schema del reattore semi-batch utilizzato. Legenda: L1 linea principale di ingresso dell'ossigeno, L2 sistema di prelievo della miscela di reazione, L3 linea di inserimento del catalizzatore, L4 linea di uscita del gas, R rubinetti, V valvole, M manometro, MFW mass flow controller, BPR back pressure regulator.

Periodicamente il reattore è stato passivato mediante trattamento delle pareti metalliche secondo la seguente procedura [71]:

- Trattamento con NaOH 5% per un'ora;
- Trattamento con HNO<sub>3</sub> al 35% per due ore;
- Trattamento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% per 24 ore.

Nel caso in cui il processo di passivazione non sia andato a buon fine, dopo 24 ore di trattamento, si nota la formazione di bolle di ossigeno sulle superfici delle parti metalliche del reattore. Per ogni test catalitico sono stati preparati 100 mL di miscela di reazione circa 0.2 M di alcol benzilico e 0.2 M di NaOH in acqua (o xilene). La base è stata aggiunta solamente nel caso di test con catalizzatori contenenti oro in ambiente acquoso. La soluzione è stata poi trasferita nel reattore, il quale è stato poi chiuso avvitandolo alla testa con gli appositi raccordi già installati. Successivamente la quantità esatta di catalizzatore da utilizzare è stata introdotta nel tubo L3 chiuso sul fondo con un tappo di teflon. La linea è stata poi collegata a quella dell'azoto mantenendo i rubinetti R1, R2 ed R3 chiusi. Il reattore è stato riempito di O<sub>2</sub> lasciando fluire il gas attraverso L1 con flusso costante di 10 mL/min regolato da MFL. Una volta raggiunta la pressione interna desiderata (3 bar) è stato regolato il BPR in modo da mantenerne inalterato il valore. Il reattore è stato inoltre riscaldato con un bagno ad acqua posto sopra una piastra riscaldante con vertex. Una volta raggiunte le condizioni di reazioni desiderate sono stati aperti i rubinetti R1 ed R2. In questo modo l'azoto (a pressione maggiore di quella interna nel reattore) fluisce attraverso L3 staccando il tappo presente alla base e garantendo l'entrata del catalizzatore nel reattore. Questo istante è stato considerato come il tempo di inizio della reazione ( $t_0$ ). Subito dopo sono stati chiusi R1 ed R2 ed è stato eseguito il prelievo iniziale agendo sulla valvola R5 che chiude la linea L2. Tutti i campioni di liquido (volume variabile da 1 mL a 2 mL circa) sono stati raccolti in flaconcini precedentemente pesati. In questo modo, pesandoli anche dopo il prelievo, è stato possibile per differenza ricavare la massa del liquido e da questa, assumendo la densità pari a quella del solvente di reazione, il suo volume esatto. Sono stati eseguiti, oltre a quello iniziale, 8 campionamenti a distanza di 30 minuti l'uno dall'altro. Dopo ogni prelievo è stato necessario pulire la linea L2. Per fare ciò è stato necessario

spostare il flusso di ossigeno da L1 a L2 agendo sul rubinetto R4. Dopo la completa pulizia della linea è stato ripristinato il flusso del gas nella linea L1, riportando R4 nella sua posizione iniziale. In *tabella 28* sono riportate le quantità esatte di reagenti utilizzati nei test catalitici. Le condizioni di reazione utilizzate nei test catalitici sono le seguenti:  $P_{O_2}=3$  bar, flusso di  $O_2=10$  mL/min,  $T=60$  °C,  $PhCH_2OH/M$  (mol/mol) = 500 (2000 nel caso dei catalizzatori monometallici),  $PhCH_2OH/NaOH$  (mol/mol) = 1 (base assente nel caso dei catalizzatori monometallici e nel caso dell'ultimo test con PaAu/K2621), tempo di reazione = 4h.

Tabella 28. Dati relativi ai reagenti utilizzati nei diversi test catalitici.

<i>Catalizzatore</i>	<i>m</i> <i>catalizzatore</i> <i>[g]</i>	<i>m NaOH</i> <i>[g]</i>	<i>m alcol</i> <i>benzilico</i> <i>[g]</i>	<i>solvente</i>
Pd/PDVB 1%	0.1067	-	2.1883	p-Xilene
Pd/PDVBS 1%	0.1070	-	2.1882	p-Xilene
Pd/EDMA 1%	0.1034	-	2.1870	p-Xilene
Pd/TMPTMA 1%	0.1080	-	2.1831	p-Xilene
Pd/AC 1%	0.1010	-	2.1842	p-Xilene
Pd,Au/MN502 1%	0.2757	0.8212	2.1871	Acqua
Pd,Au/A46 1%	0.2755	0.8086	2.1856	Acqua
Pd,Au/K1221 1%	0.2751	0.8071	2.1803	Acqua
Pd,Au/K2621 1%	0.2741	0.8156	2.1801	Acqua
Pd,Au(50:50)/PDVBS 1%	0.2753	0.8140	2.1835	Acqua
Pd,Au(50:50)/ PDVBS -P 1%	0.2726	0.8212	2.1813	Acqua
Pd,Au(24:76)/ PDVBS 1%	0.3273	0.8004	2.1868	Acqua
Pd,Au(24:76)/ PDVBS -P 1%	0.3270	0.8048	2.1869	Acqua
Pd,Au(24:76)/ PDVBS -V	0.3238	0.8062	2.1817	Acqua
Pd,Au(24:76)/ PDVBS 10 DCE 1%	0.3234	0.8696	2.1777	Acqua
Pd,Au(24:76)/ PDVBS 10 DCM 1%	0.3247	0.8159	2.1853	Acqua
Pa,Au/K2621 no base	0.2778	-	2.1886	Acqua

### 5.11 Determinazione delle rese di estrazione ed estrazione dei prelievi

Le estrazioni sono state necessarie per portare i reagenti disciolti in fase acquosa in fase organica (xilene) in modo tale da poter essere analizzati alla GC senza rischiare di danneggiare la colonna. Nel flacone contenente il campione prelevato sono stati aggiunti 0.1 mL di HCl 1 M per neutralizzare la base. In questo modo si garantisce la presenza di alcol benzilico e di acido benzoico, molto più solubili in fase organica rispetto alle rispettive forme deprotonate. Il contenuto del flacone è stato versato in un imbuto separatore, dove sono state eseguite due estrazioni con 1.5 mL di xilene. La fase organica è stata trasferita poi in un matraccio da 5 mL insieme a 0.5 mL di nisololo 0.1 M in xilene. Questo è stato usato come standard interno per l'analisi GC. Successivamente il matraccio è stato portato a volume. L'operazione è stata ripetuta per ogni prelievo. Per determinare le rese di estrazione è stata inizialmente prodotta una miscela di reazione, circa 0.2 M in alcol benzilico, circa 0.025 M in benzaldeide, circa 0.009 M in acido benzoico e circa 0.2 M in NaOH. La soluzione ottenuta è stata mantenuta sotto vigorosa agitazione per qualche minuto, quindi ne è stato prelevato 1 mL e trasferito all'interno dell'imbuto separatore. La procedura di estrazione e di analisi è analoga a quella descritta precedentemente. La resa di estrazione è stata calcolata con la seguente formula:

$$\text{Resa estrazione } \% = \frac{\text{moli estratte}}{\text{moli totali}} 100$$

*Equazione 2. Formula usata per il calcolo della resa di estrazione.*

In *tabella 29* sono riportati i dati relativi alle rese di estrazione dell'alcol benzilico, in *tabella 30* quelli alla benzaldeide e in *tabella 31* quelli all'acido benzoico.

Tabella 29. Dati relativi al calcolo della resa di estrazione % dell'alcol benzilico.

<i>Miscela</i>	<i>Moli alcol benzilico</i>	<i>Moli alcol benzilico estratte</i>	<i>Resa di estrazione %</i>	<i>Resa di estrazione % media</i>
1	0,0202	0,0131	65,03	
2	0,0202	0,0132	65,08	
3				64,24
	0,0202	0,0133	65,95	
4	0,0203	0,0123	60,87	

Tabella 30. Dati relativi al calcolo della resa di estrazione % della benzaldeide.

<i>Miscela</i>	<i>Moli benzaldeide</i>	<i>Moli benzaldeide estratte</i>	<i>Resa di estrazione %</i>	<i>Resa di estrazione % media</i>
1	0,0025	0,0019	75,20	
2	0,0026	0,0021	79,44	
3				76,49
	0,0048*	0,0037	77,68	
4	0,0027	0,0020	73,65	

\*la quantità di benzaldeide introdotta nella miscela iniziale risulta quasi doppia rispetto alle altre a causa di un errore accidentale.

Tabella 31. Dati relativi al calcolo della resa di estrazione % dell'acido benzoico.

<i>Miscela</i>	<i>Moli acido benzoico</i>	<i>Moli acido benzoico estratte</i>	<i>Resa di estrazione %</i>	<i>Resa di estrazione % media</i>
1	0,0009	0,0005	56,45	
2	0,0008	0,0005	58,74	
3				57,52
	0,0008	0,0005	57,38	
4	0,0010	0,0005	48,27*	

\* non è stato utilizzato per il calcolo della media.

## 5.12 Analisi della miscela di reazione di ossidazione dell'alcol benzilico

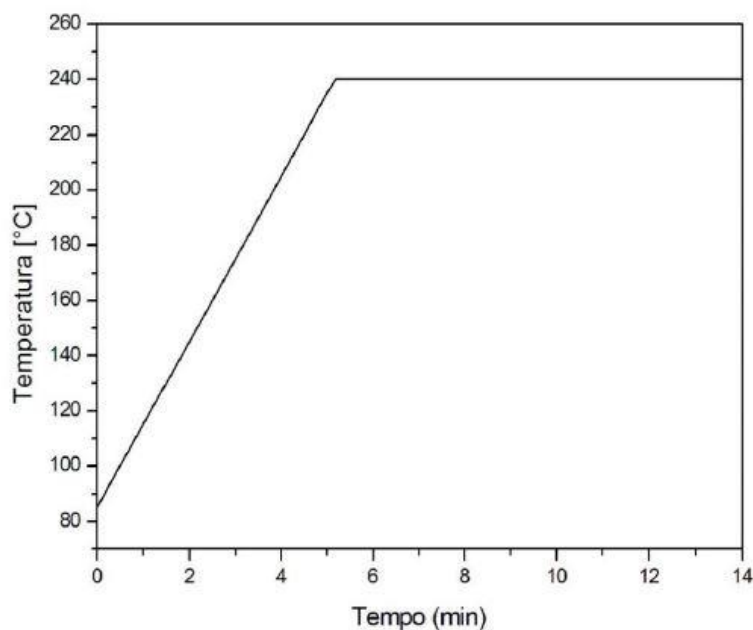
Il metodo analitico per la determinazione delle concentrazioni dei prodotti presenti nella miscela di reazione è stato messo a punto in un precedente lavoro di Tesi [36]. Da questo lavoro è risultato che la tecnica di analisi migliore è la gascromatografia sia perché gli analiti sono ben solubili in solventi organici (i quali non rischiano di alterare la colonna cromatografica come le soluzioni acquose), sia perché i segnali che si ottengono sono ben distinti l'uno dall'altro. In *tabella 32* sono riportate le condizioni di analisi cromatografica utilizzate.

*Tabella 32.* Caratteristiche e condizioni della tecnica cromatografica.

P H <sub>2</sub>	0.82	Bar
Flusso totale	113.2	mL/min
Flusso in colonna	18.2	mL/min
Velocità lineare	115.3	cm/s
Split ratio	5	
T FID	270	°C
T liner	250	°C
Gas carrier	H <sub>2</sub>	
Colonna	Agilent Innowax 19095N	
Fase stazionaria	PEG	
Diametro colonna	0.53	mm
Lunghezza colonna	60	m



Una volta eseguita l'estrazione è stata aggiunta ad ogni campione una quantità nota di anisolo 0.2 M in xylene, il quale è stato utilizzato come standard interno. In *figura 23* è riportata invece la rampa di temperatura. Questa sale da 85 °C a 240 °C con una velocità di 30 °C/min e poi rimane costante per 8 minuti.



*Figura 23.* Rampa di temperatura per la determinazione dell'alcol benzilico, della benzaldeide e dell'acido benzoico tramite analisi GC.

Per determinare la concentrazione di alcol benzilico e dei suoi prodotti di ossidazione tramite GC sono state utilizzate delle apposite rette di taratura ricavate dal lavoro di Tesi precedentemente citato [36], le cui equazioni sono riportate in *tabella 31*. I dati ricavati direttamente dalle analisi GC sono stati infine divisi per le rispettive rese di estrazione per risalire alle concentrazioni dei prodotti nei campioni di miscela di reazione prelevati dal reattore.

*Tabella 33.* Rette di calibrazione usate per l'analisi quantitativa degli analiti tramite GC.

<i>Analita</i>	<i>Intercetta (a)</i>	<i>Pendenza (b)</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
Alcol benzilico	-0.03956	1.1384	0.99888
Benzaldeide	-6.9579x10 <sup>-5</sup>	1.02384	0.99996
Acido benzoico	-0.0295	1.5135	0.9995

### 5.13 Preparazione dei campioni per l'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)

Per le analisi SEM sono stati preparati solfonati e metallati tre diversi campioni di polidivinilbenzene (A, B e C), differenti per le condizioni di solfonazione. Il PDVB di partenza è stato preparato per polimerizzazione in emulsione nell'ambito di un altro lavoro di Tesi di Laurea [72] in forma di sfere del diametro compreso tra 100 e 140  $\mu\text{m}$ , poiché i lotti di PDVB derivati dal monolita in condizioni solvotermali erano andati esauriti. È stato verificato che il polimero in questione mantiene la stessa morfologia anche se ottenuto per polimerizzazione in emulsione. In *tabella 34* sono riportati i dati relativi alla quantità di reagenti utilizzati nella solfonazione del PDVB per ottenere i lotti A, B e C secondo la procedura descritta nel paragrafo 5.5.

*Tabella 34.* Dati relativi ai reagenti utilizzati per la preparazione dei campioni per l'analisi SEM.

m PDVB [g]	V solvente [mL]	V H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mL]
0.2458	1.2*	12.0
0.1756	0.9**	9.0
0.1127	1.7**	5.6

\*diclorometano, \*\*1,2-dicloroetano

Per esporre la superficie interna dei supporti e dei catalizzatori, al fine di valutare la distribuzione radiale di zolfo e palladio mediante analisi puntuale EDX al microscopio elettronico a scansione (SEM), le particelle sferiche di solido sono state sottoposte a moderata compressione per spezzarle in frammenti di forma relativamente regolare.

### 5.14 Preparazione dei campioni per le analisi ICP

Tutte le acque di metallazione e le miscele di reazione dei test catalitici sono state sottoposte all'analisi ICP, al fine di rilevare tracce di metallo residuo. In questo modo è stato possibile determinare quanto metallo effettivamente è andato a depositarsi sul supporto durante la preparazione del catalizzatore e quanto ne è stato perso durante la reazione. Nel caso delle acque di

metallazione esse sono state raccolte e diluite con acqua deionizzata fino ad un volume finale tale che la concentrazione di metallo nella soluzione ottenuta fosse circa pari a 1 ppm nel caso che la quantità di precursore depositato sul supporto fosse nulla. Nel caso delle miscele di reazione le soluzioni da analizzare sono state trattate analogamente, in modo che la concentrazione totale del metallo fosse circa pari a 1 ppm nel caso di "leaching" completo nella fase liquida, ovvero ipotizzando che tutto il metallo sulla resina venisse liberato in soluzione. Per prevenire l'eventuale precipitazione di palladio e/o oro allo stato metallico, prima di portare a volume i campioni, vi sono stati aggiunti pochi mL di acqua regia.



## CAPITOLO 6

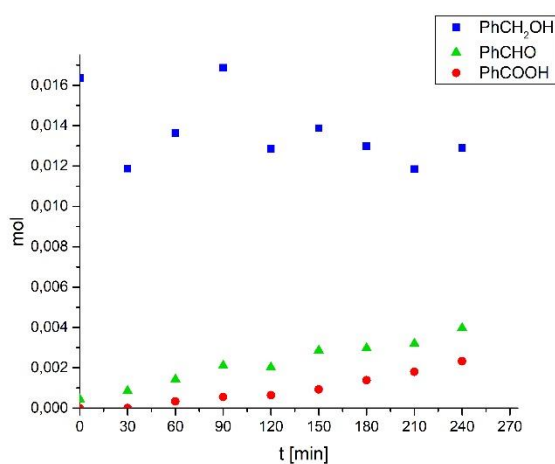
### APPENDICE

#### 6.1 Rapporto tra conversione percentuale e moli totali di metallo dei diversi catalizzatori

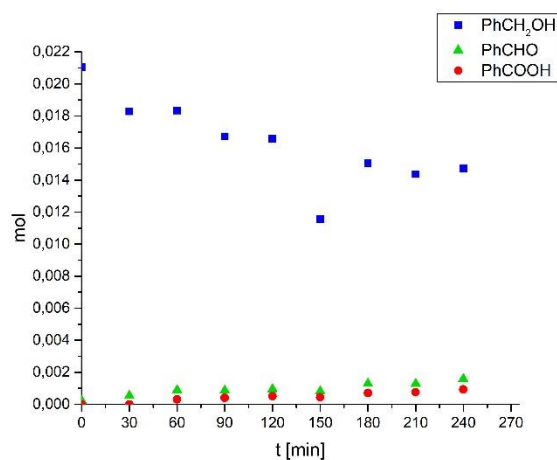
Tabella 35. Rapporto tra le conversioni ottenute dopo 4 h e le moli di metallo effettive presenti sul catalizzatore.

<i>Catalizzatore</i>	<i>C [%]</i>	<i>Metallo totale [mol]</i>	<i>(C/M)/10<sup>4</sup> [ mol<sup>-1</sup>]</i>
Pd/PDVB	6.23	1.00E-05	62.15
Pd/PDVBS	15.76	1.01E-05	156.75
Pd/PEDMA	7.40	0.97E-05	76.16
Pd/TMPTMA	8.30	1.02E-05	81.79
Pd/AC	11.60	0.95E-05	126.02
Pd,Au/MN502	30.80	2.53E-05	118.91
Pd,Au/A46	21.70	1.98E-05	106.95
Pd,Au/K1221	25.99	2.02E-05	128.98
Pd,Au/K2621	74.84	1.98E-05	377.71
Pd,Au(50:50)/PDVBS	46.81	1.96E-05	239.05
Pd,Au(50:50)/ PDVBS -P	50.57	1.91E-05	110.23
Pd,Au(24:76)/ PDVBS	22.48	2.04E-05	264.60
Pd,Au(24:76)/ PDVBS -P	29.81	2.02E-05	147.49
Pd,Au(24:76)/ PDVBS -V	29.74	1.91E-05	155.75
Pd,Au(24:76)/ PDVBS -10DCE	51.71	1.97E-05	268.87
Pd,Au(24:76)/ PDVBS -10DCM	68.35	1.89E-05	361.75
Pd,Au/K2621 no base	16.26	2.01E-05	80.97

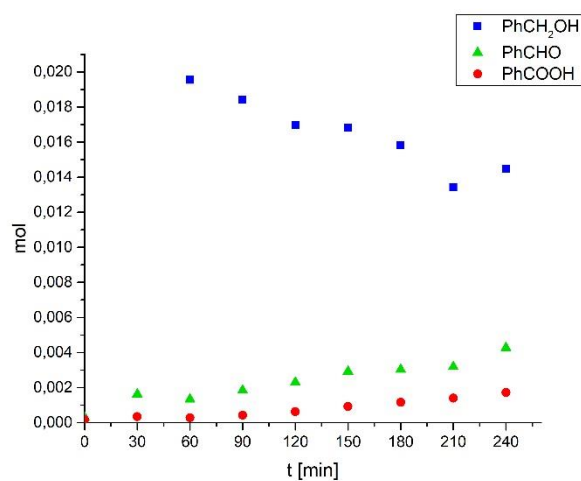
## 6.2 Andamento del numero di moli di alcol benzilico, benzaldeide e acido benzoico durante i test catalitici con i catalizzatori bimetallici



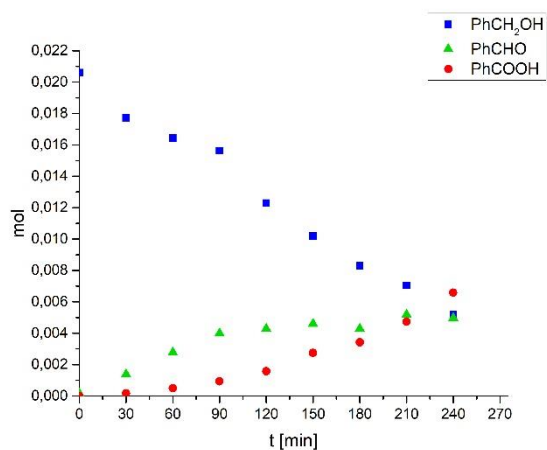
a



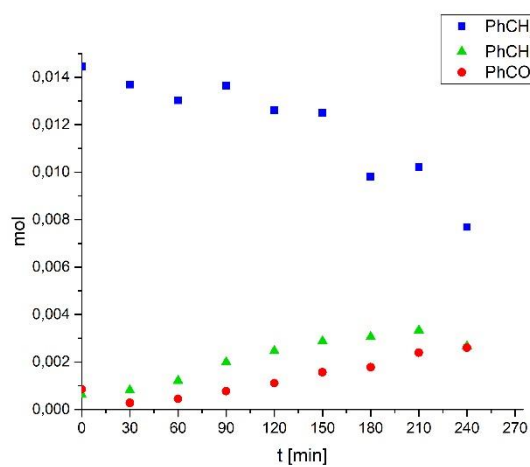
b



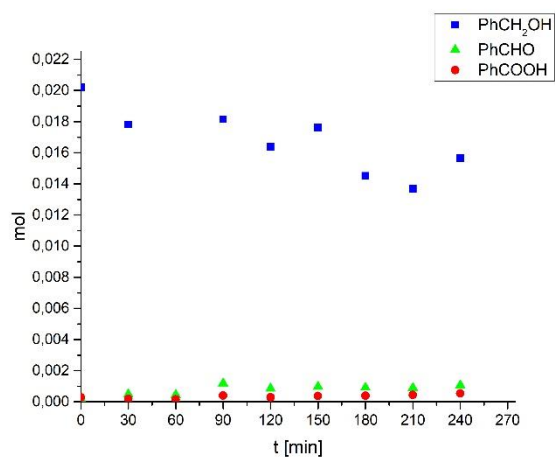
c



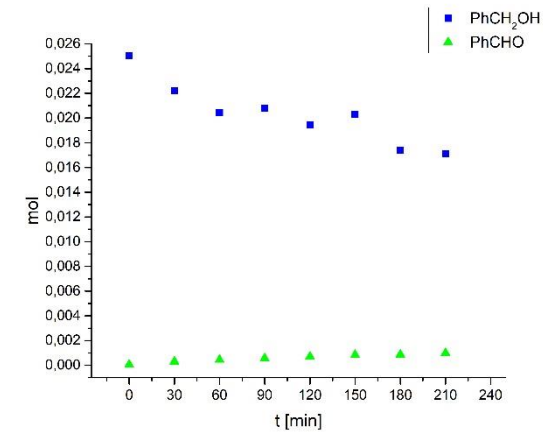
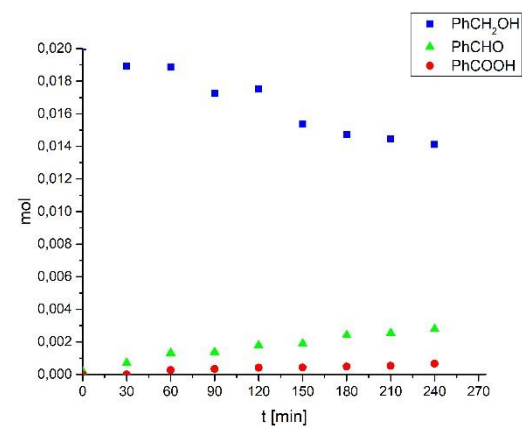
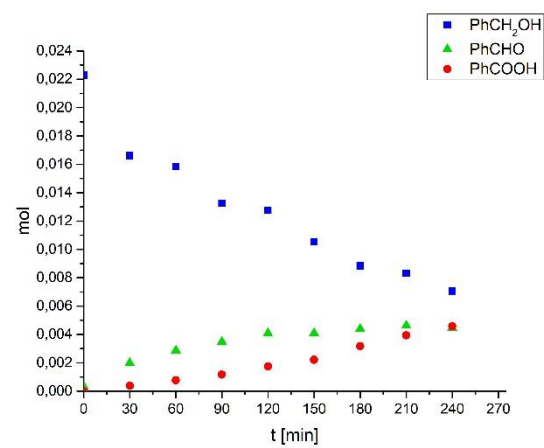
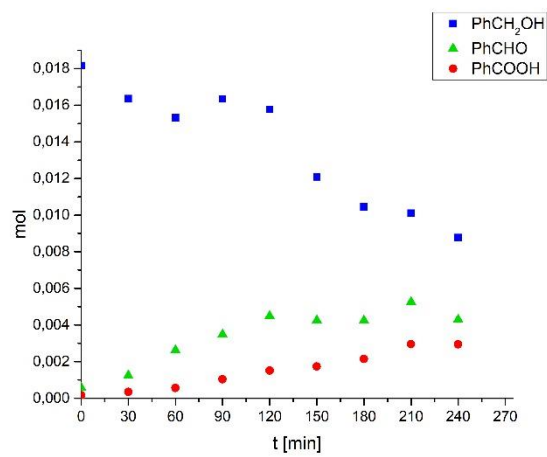
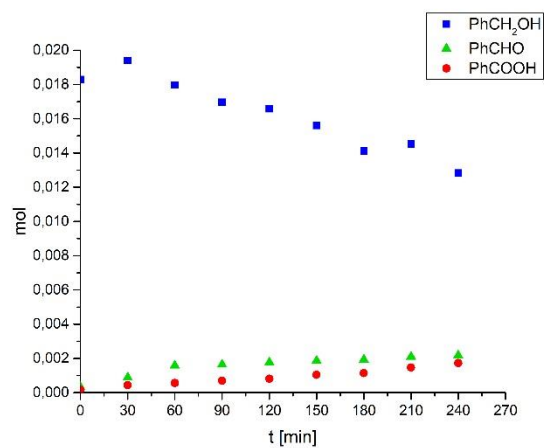
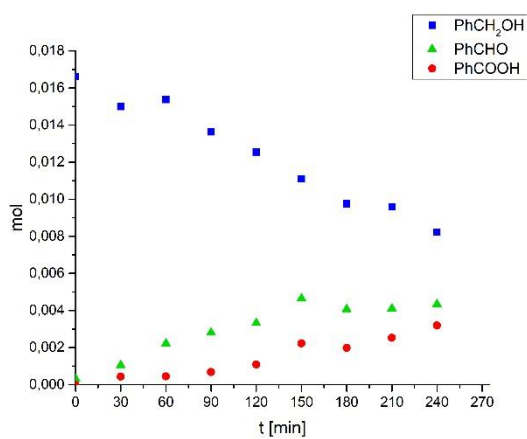
d



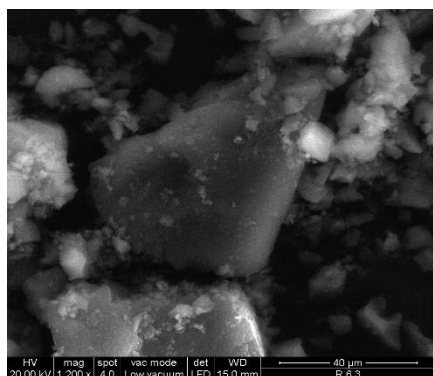
e



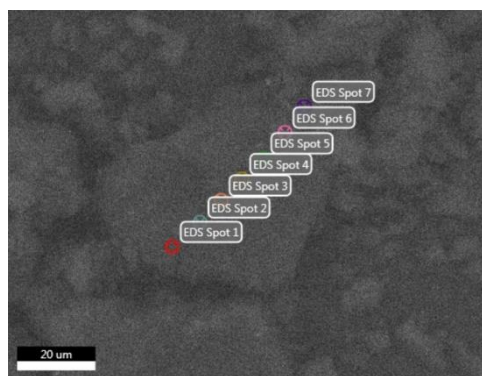
f



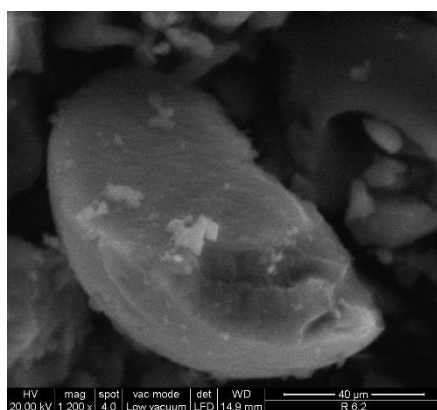
### 6.3 Immagini SEM



a



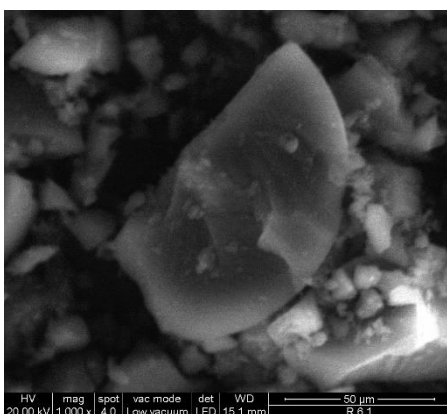
b



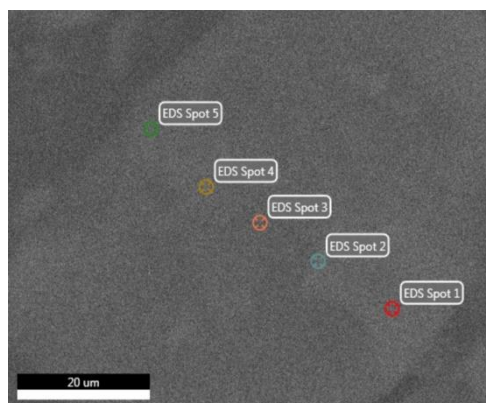
c



d



e



f

Figura 25. Immagini SEM: a) campione A; b) spot studiati campione A; c) campione B; d) spot studiati campione B; e) campione C; f) spot studiati campione C.



## CAPITOLO 7

### BIBLIOGRAFIA

- [1] Z. Guo, B. Liu, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, Y. Yang, Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 3480–3524.
- [2] R.A. Sheldon, *Industrial Catalytic Oxidations: An Overview*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 66 (1991) 573–594.
- [3] Enache Dan I., Knight David W., Hutchings Graham J., Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using supported gold catalysts, *Catal. Letters.* 103 (2005) 43–52.
- [4] N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, D. Morgan, A. Carley, L. Prati, G.J. Hutchings, Solvent free liquid phase oxidation of benzyl alcohol using Au supported catalysts prepared using a sol immobilization technique, *Catal. Today.* 122 (2007) 317–324.
- [5] C. Della Pina, E. Falletta, Gold-catalyzed oxidation in organic synthesis: A promise kept, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 1564–1571.
- [6] R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, G.J. Ten Brink, A. Dijkman, Green, catalytic oxidations of alcohols, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 774–781.
- [7] S.E. Davis, M.S. Ide, R.J. Davis, Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles, *Green Chem.* 15 (2013) 17–45.
- [8] C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi, Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by bimetallic gold-copper catalyst, *J. Catal.* 260 (2008) 384–386.
- [9] Jose Antonio Lopez-Sanchez,<sup>a</sup> Nikolaos Dimitratos,<sup>a</sup> Peter Miedziak,<sup>a</sup> Edwin Ntainjua,<sup>a</sup> Jennifer K. Edwards,<sup>a</sup> David Morgan,<sup>a</sup> Albert F. Carley,<sup>a</sup> Ramchandra Tiruvalam,<sup>b</sup> Christopher J. Kiely<sup>b</sup> and Graham J. Hutchings, Au–Pd supported nanocrystals prepared by a sol

- immobilisation technique as catalysts for selective chemical synthesis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 1921–1930.
- [10] Y. Zhang, S.N. Riduan, Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 2083–2094.
- [11] A.S. Burange, S.R. Kale, R. Zboril, M.B. Gawande, R. V. Jayaram, Magnetically retrievable MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel (M = Mn, Co, Cu, Ni, Zn) catalysts for oxidation of benzylic alcohols to carbonyls, *RSC Adv.* 4 (2014) 6597–6601.
- [12] B. Zhan, M.A. White, T. Sham, J.A. Pincock, J. Doucet, K.V.R. Rao, K.N. Robertson, T.S. Cameron, M. Li, C. Phen, (2003) 2195–2199.
- [13] D.I. Enache, D.W. Knight, G.J. Hutchings, Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using supported gold catalysts, *Catal. Letters.* 103 (2005) 43–52.
- [14] L. Prati, A. Villa, A.R. Lupini, G.M. Veith, Gold on carbon: One billion catalysts under a single label, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 2969–2978.
- [15] W. Li, A. Wang, X. Liu, T. Zhang, Silica-supported Au-Cu alloy nanoparticles as an efficient catalyst for selective oxidation of alcohols, *Appl. Catal. A Gen.* 433–434 (2012) 146–151.
- [16] W. He, W. Lv, J. Dickerson, *Gas Transport in Solid Oxide Fuel Cells*, 2005.
- [17] D.C. Sherrington, ChemInform Abstract: Preparation, Structure and Morphology of Polymer Supports, *ChemInform.* 30 (2010).
- [18] K.A. Kun, R. Kunin, Macroreticular resins. III. Formation of macroreticular styrene–divinylbenzene copolymers, *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* 6 (1968) 2689–2701.
- [19] B. Corain, M. Zecca, P. Canton, P. Centomo, Synthesis and catalytic activity of metal nanoclusters inside functional resins: An endeavour lasting 15 years, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 368 (2010) 1495–1507.

- [20] J. Huang, S.R. Turner, Hypercrosslinked Polymers: A Review, *Polym. Rev.* 58 (2018) 1–41.
- [21] B. Li, X. Yang, L. Xia, M.I. Majeed, B. Tan, Hollow microporous organic capsules, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1–6.
- [22] K. Jiang, H. Zhao, J. Dai, D. Kuang, T. Fei, T. Zhang, Excellent Humidity Sensor Based on LiCl Loaded Hierarchically Porous Polymeric Microspheres, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 25529–25534.
- [23] L. Hanková, L. Holub, K. Jeřábek, Formation of porous polymer morphology by microsineresis during divinylbenzene polymerization, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 53 (2015) 774–781.
- [24] O. Okay, *Macroporous copolymer networks*, 2000.
- [25] K. Dušek, M. Dušková-Smrčková, Network structure formation during crosslinking of organic coating systems, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 1215–1260.
- [26] D. Rabelo, F.M.B. Coutinho, Porous structure formation and swelling properties of styrene–divinylbenzene copolymers – effect of diluent nature, *Macromol. Symp.* 84 (1994) 341–350.
- [27] F.M.B. Coutinho, R.R. Souza, A.S. Gomes, Synthesis, characterization and evaluation of sulfonic resins as catalysts, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 1525–1532.
- [28] Eugenio Stocchi, *Chimica Industriale Organica vol. II*, Torino, 559–560.
- [29] M.P. Tsyurupa, V.A. Davankov, Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 768–779.
- [30] K. Aleksieva, J. Xu, L. min Wang, A. Sassi, Z. Pientka, Z. Zhang, K. Jerabek, Effects of post-crosslinking of macroreticular styrene–divinylbenzene copolymers on their morphology, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 6544–6550.

- [31] V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene-the first representative of a new class of polymer networks, *React. Polym.* 13 (1990) 27–42.
- [32] S. Sterchele, P. Centomo, M. Zecca, L. Hanková, K. Jeřábek, Dry- and swollen-state morphology of novel high surface area polymers, *Microporous Mesoporous Mater.* 185 (2014) 26–29.
- [33] L. Hanková, L. Holub, X. Meng, F.-S. Xiao, K. Jeřábek, Role of water as a coporogen in the synthesis of mesoporous poly(divinylbenzenes), *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014).
- [34] F.M.B. Coutinho, S.M. Rezende, B.G. Soares, Characterization of sulfonated poly (styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene) and its application as catalysts in esterification reaction, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 3616–3627.
- [35] P.W.G.S. A.I. Vogel, A. R. Tatchell, B. S. Furniss, A. J. Hannaford, *Practical Organic Chemistry*, 5th ed., 1989.
- [36] Giada Valentini, *Tesi di Laurea Magistrale*, 2019.
- [37] P. Centomo, M. Zecca, B. Corain, Template Controlled Synthesis ( TCS ) of size-controlled metal nanoclusters : preparation of nanostructured metals supported by inorganic supports, 18 (2007) 947–962.
- [38] R.J. White, R. Luque, V.L. Budarin, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, Supported metal nanoparticles on porous materials . *Methods and applications*, (2009) 481–494.
- [39] P. Munnik, P.E. De Jongh, K.P. De Jong, *Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts*, (2015).
- [40] M.A. Harmer, Q. Sun, Solid acid catalysis using ion-exchange resins, 221 (2001) 45–62.
- [41] M. Kràlin, B. Corain, M. Zecca, *Catalysis by Metal Nanoparticles Supported on Functionalized Polymers*, 54 (2000) 254–264.

- [42] C. Della Pina, E. Falletta, L. Prati, M. Rossi, 2008 Gold : Chemistry , Materials and Catalysis Issue Please take a look at the full table of contents to access the Selective oxidation using gold w, (2008).
- [43] W. Hou, N.A. Dehm, R.W.J. Scott, Alcohol oxidations in aqueous solutions using Au , Pd , and bimetallic AuPd nanoparticle catalysts, 253 (2008) 22–27.
- [44] N. Dimitratos, A. Villa, D. Wang, F. Porta, D. Su, L. Prati, Pd and Pt catalysts modified by alloying with Au in the selective oxidation of alcohols, 244 (2006) 113–121.
- [45] J. Grunwaldt, M. Caravati, A. Baiker, Oxidic or Metallic Palladium : Which Is the Active Phase in Pd-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation, (2006) 25586–25589.
- [46] A. Savara, C.E. Chan-thaw, I. Rossetti, A. Villa, L. Prati, Benzyl Alcohol Oxidation on Carbon-Supported Pd Nanoparticles : Elucidating the Reaction Mechanism, (2014) 3464–3473.
- [47] A. Villa, N. Janjic, P. Spontoni, D. Wang, D. Sheng, L. Prati, Applied Catalysis A : General Au – Pd / AC as catalysts for alcohol oxidation : Effect of reaction parameters on catalytic activity and selectivity, 364 (2009) 221–228.
- [48] T. Mallat, A. Baiker, Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts, (2004).
- [49] B.N. Zope, D.D. Hibbitts, M. Neurock, R.J. Davis, During Selective Oxidation Catalysis, 533 (2010) 74–79.
- [50] E. Skupien, R.J. Berger, V.P. Santos, J. Gascon, M. Makkee, M.T. Kreutzer, P.J. Kooyman, J.A. Moulijn, F. Kapteijn, Inhibition of a Gold-Based Catalyst in Benzyl Alcohol Oxidation: Understanding and Remediation, (2014) 89–115.
- [51] S. Rautiainen, Selective Oxidation of Alcohols and Aldehydes with Gold Nanoparticle Catalysts, 2016.
- [52] C.L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, Selective

- oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au , Pd and Pt metals, 103 (2005) 203–212.
- [53] S.J. Meji, C. Ferna, E. Pe, D.A. Blom, L.F. Allard, M. Jose, On the Structure of Au / Pd Bimetallic Nanoparticles, (2007) 1256–1260.
- [54] G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, Geoffrey C. Bond Catherine Louis David T. Thompson.
- [55] M.T. Franklin, K.J. Klabunde, Chapter 15 Living Colloidal Metal Particles from Solvated Metal Atoms : Clustering of Metal Atoms in Organic Media, (1987) 246–259.
- [56] A. Jouve, M. Stucchi, I. Barlocco, C. Evangelisti, F. Somodic, A. Villa, Carbon-Supported Au Nanoparticles : Catalytic Activity Ruled Out by Carbon Support, *Top. Catal.* 61 (2018) 1928–1938.
- [57] L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules.*
- [58] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Contents.*
- [59] A.A. Zagorodni, D.L. Kotova, V.F. Selemenev, *React. and Funct Pol.*, 53 (2002) 157.
- [60] T.K. Chambers, J.S. Fritz, Effect of polystyrene – divinylbenzene resin sulfonation on solute retention in high-performance liquid chromatography, 797 (1998) 139–147.
- [61] Product Datasheet of Mcronet MN502, (2019) 1–2.
- [62] Product Information of Lewatit K2621, (2013) 1–3.
- [63] R. W Grimshaw, C. E. Harland, *Iopn-Exchange: Introduction to Theory and Practice*, The Chemical Society, London (1975).
- [64] L. Prati, A. Villa, F. Porta, D. Wang, D. Su, Single-phase gold / palladium catalyst : The nature of synergistic effect, 122 (2007) 386–390.
- [65] C. Bianchi, F. Porta, L. Prati, M. Rossi, Selective liquid phase oxidation

using gold catalysts, 13 (2000) 231–236.

- [66] S. Pavan, Tesi di Laurea Magistrale, 2017.
- [67] Mirko Franco, Tesi di Laurea Triennale, 2017.
- [68] T. Telatin, Tesi di Laurea Triennale, 2017.
- [69] I. Union, O.F. Pure, A. Chemistry, OXYGEN AND OZONE.
- [70] R.G.W. Norrish, G.W. Taylor, The Oxidation of Benzene, (1956) 160–177.
- [71] P. Procedure, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Passivation Procedure, (2005) 1–8.
- [72] L. Ulliana, Tesi di Laurea Magistrale, 2019.





