

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Sintesi e applicazioni catalitiche di nanoparticelle ibride a base di oxocluster
metallici ottenute tramite polimerizzazione in miniemulsione**

Relatore: Prof.ssa Silvia Gross

Correlatore: Prof. Mauro Carraro

Controrelatore: Prof. Christian Durante

Laureando: Davide Vendrame

ANNO ACCADEMICO 2021/2022

Sommario

1. Introduzione	3
1.1. Introduzione e obiettivi della Tesi.....	3
1.2. Articolazione della Tesi in capitoli	6
2. Oxocluster di metalli di transizione	9
2.1. Oxocluster monometallici di zirconio [Zr ₄]	11
2.2. Oxocluster monometallici di titanio [Ti ₄ , Ti ₆]	11
2.3. Oxocluster bimetallici di zirconio e titanio [Ti ₂ Zr ₄ , Ti ₄ Zr ₄]	12
3. Materiali ibridi organici-inorganici.....	13
3.1. Materiali ibridi basati su oxocluster	15
3.2. Approcci di sintesi.....	15
4. Miniemulsioni	19
4.1. Stabilità delle miniemulsioni.....	21
4.1.1. Coalescenza.....	21
4.1.2. Ostwald ripening	23
4.2. Polimerizzazione in miniemulsione	24
5. Reazioni di ossidazione catalizzate da oxocluster	27
5.1. Reazione di desolforazione ossidativa	33
6. Risultati e discussione	39
6.1. Sintesi di materiali ibridi	39
6.2. Prove di ossidazione catalitica	52
6.2.1. Ossidazione di metil p-tolil solfuro.....	52
6.2.2. Ossidazione di alcol benzilico e cicloottene	57
6.3. Analisi dell'integrità dei catalizzatori	64
7. Parte sperimentale	67

7.1. Reagenti e materiali	67
7.2. Sintesi e caratterizzazione di oxocluster	69
7.2.1. $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ [Zr_4].....	69
7.2.2. $Ti_4O_2(O^iPr)_6(OMc)_6$ [Ti_4]	71
7.2.3. $Ti_6O_4(O^nBu)_8(OMc)_8$ [Ti_6]	72
7.2.4. $Ti_2Zr_4O_4(O^nBu)_2(OMc)_{14}$ [Ti_2Zr_4].....	74
7.2.5. $Ti_4Zr_4O_6(O^nBu)_4(OMc)_{16}$ [Ti_4Zr_4].....	76
7.3. Polimerizzazione in miniemulsione.....	79
7.3.1. Zr_4 -MMA.....	79
7.3.2. Ti_4 -MMA.....	81
7.3.3. Ti_6 -MMA.....	83
7.3.4. Ti_2Zr_4 -MMA.....	85
7.3.5. Ti_4Zr_4 -MMA.....	87
7.4. Reazioni di ossidazione catalizzate da nanoparticelle ibride.....	90
8. Tecniche di caratterizzazione	93
8.1. Spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (ATR)	93
8.2. Spettroscopia Raman	94
8.3. Indice di <i>swelling</i>	95
8.4. Diffrazione di raggi X su cristallo singolo	96
8.5. <i>Dynamic light scattering</i> (DLS)	97
8.6. Microscopia a scansione elettronica (SEM)	98
9. Conclusioni e prospettive future.....	99
10. Bibliografia	103
11. Acronimi e simboli.....	119

1. Introduzione

1.1. Introduzione e obiettivi della Tesi

Secondo la definizione IUPAC, una sostanza che aumenta la velocità di una reazione chimica senza alterare la variazione di energia libera standard di Gibbs del processo è detta “catalizzatore” mentre il processo è chiamato “catalisi”.¹ La catalisi è un settore della chimica che ha mostrato una significativa evoluzione negli ultimi decenni oltre a rappresentare un "pilastro fondamentale" della chimica verde.²⁻⁴ La crescente esigenza di utilizzare processi chimici industriali in condizioni sempre più sostenibili dal punto di vista ambientale sta generando un crescente interesse verso lo sviluppo di catalizzatori sempre più selettivi, attivi, economici e stabili, che possano ridurre al minimo l'impiego di grandi quantità di reagenti e che permettano la sostituzione di reagenti più reattivi ma più tossici e/o dannosi per l'ambiente con reagenti più sicuri ma che necessitano di attivazione tramite catalisi. Inoltre, i catalizzatori consentono di ridurre il fabbisogno energetico, la formazione di prodotti secondari indesiderati e, in alcuni processi, permettono l'utilizzo di materie prime rinnovabili spesso non utilizzabili in reazioni non catalizzate.^{3,5} Oltre all'aspetto ambientale, i processi catalitici rivestono anche un importante ruolo dal punto di vista economico: ad oggi, delle prime 50 sostanze chimiche prodotte annualmente con i maggiori volumi, 30 di esse sono sintetizzate tramite processi catalitici.⁵ Lo studio di catalizzatori sempre più efficienti rappresenta quindi un settore di ricerca di crescente importanza sia sotto l'aspetto della *green chemistry*, un ambito sempre più attuale al giorno d'oggi, sia per l'aspetto economico, in un'ottica di sostenibilità in termini di risorse ambientali ed economiche.

Tra i diversi campi di applicazione dei catalizzatori, particolarmente rilevanti sono le reazioni di ossidazione che rappresentano un settore di ricerca di fondamentale importanza per l'industria chimica e farmaceutica.⁶ In particolare, metodi catalitici di ossidazione che fanno uso di ossidanti come O_2 e H_2O_2 , selettivi verso i prodotti generati e che generano una minima quantità di sottoprodotti/scarti attirano un interesse sempre maggiore nel settore della ricerca scientifica che si occupa dello sviluppo di nuovi processi catalitici. Infatti, questi processi rientrano nel campo della *green chemistry* dato che

permettono di ottenere rese elevate e un'efficienza dell'agente ossidante maggiore rispetto ai processi stechiometrici non catalizzati, consentendo, quindi, di ridurre il consumo sia in termini energetici che di risorse.^{6,7}

Rispetto ai catalizzatori omogenei, la più facile separazione, recupero e riciclo dei catalizzatori eterogenei hanno reso quest'ultima classe di catalizzatori particolarmente interessante in tutti i processi catalitici industriali. In questo contesto, una nuova frontiera di ricerca nel campo dei catalizzatori eterogenei in reazioni di ossidazione che fanno uso di H₂O₂ è rappresentata dai materiali ibridi.^{8,9} I materiali ibridi possono essere definiti come una classe di materiali che derivano dalla combinazione, su scala molecolare, di elementi strutturali inorganici e organici. La combinazione di componenti dotati di diverse proprietà porta alla formazione di materiali ibridi che possono presentare proprietà derivanti da entrambi i componenti, organico e inorganico, o possono manifestare proprietà completamente nuove risultanti dall'interazione a livello molecolare delle due controparti.^{9,10}

Lo scopo di questo lavoro di Tesi è stato quello di sintetizzare dei materiali ibridi organico-inorganici basati su oxocluster di metalli di transizione (Zr^{IV} e Ti^{IV}) con lo scopo di esplorarne l'attività catalitica come catalizzatori eterogenei in reazioni di ossidazione in presenza di H₂O₂. I materiali ibridi sintetizzati sono classificati come di classe II, ovvero dotati di interazioni forti (legami covalenti), tra la componente organica, il polimetilmetacrilato, e la componente inorganica, oxocluster di zirconio e titanio, questi ultimi effettivi siti catalitici del materiale, possedendo la capacità di attivare la molecola di H₂O₂.¹¹ A tale scopo, sono stati sintetizzati diversi oxocluster già noti in letteratura: tre monometallici, Zr₄O₂(OMc)₁₂ [**Zr₄**], Ti₄O₂(OⁱPr)₆(OMc)₆ [**Ti₄**], Ti₆O₄(OⁿBu)₈(OMc)₈ [**Ti₆**], e due bimetallici, Ti₂Zr₄O₄(OⁿBu)₂(OMc)₁₄ [**Ti₂Zr₄**] e Ti₄Zr₄O₆(OⁿBu)₄(OMc)₁₆ [**Ti₄Zr₄**] (OMc: metacrilato, OⁱPr: isopropossido, OⁿBu: normalbutossido), seguendo delle procedure sviluppate precedentemente a questo lavoro di Tesi.¹²⁻¹⁴ L'incorporazione degli oxocluster nella matrice polimerica è avvenuta tramite un processo di polimerizzazione radicalica tra i doppi legami C=C presenti sia negli oxocluster sia nel comonomero organico, il metilmetacrilato. Possedendo dei gruppi funzionali che partecipano alla polimerizzazione, gli oxocluster agiscono come centri di reticolazione (*cross-linking*) per il materiale ibrido ottenuto. Come conseguenza, polimeri a catena lineare, normalmente solubili in una vasta varietà di solventi organici, vengono trasformati in polimeri

reticolati dalla presenza dell'oxocluster durante la sintesi e non manifestano più una completa solubilizzazione in solventi organici, ma solo rigonfiamento (*swelling*). La capacità dei polimeri ibridi di dare rigonfiamento in solvente organico può essere sfruttata in reazioni catalitiche per permettere ai substrati e agli intermedi di reazione, solubili nel solvente, l'accesso al sito catalitico.

In questo lavoro di Tesi, con l'obiettivo di ottenere delle nanoparticelle ibride, la polimerizzazione è stata condotta nello spazio confinato di gocce in miniemulsione diretta. La tecnica della polimerizzazione in miniemulsione è nota per permettere la sintesi di nanoparticelle polimeriche o di materiali ibridi di varia composizione chimica.^{15,16} Le elevate forze di taglio (*shear forces*) a cui è sottoposto il sistema per formare la miniemulsione permettono di generare delle nanogocce, composte dai precursori del materiale ibrido, disperse in una fase acquosa immiscibile (soluzione di tensioattivo). La polimerizzazione delle gocce disperse permette di ottenere un materiale ibrido finale dotato di un'elevata area superficiale.^{15,16}

In seguito all'ottenimento dei materiali ibridi tramite polimerizzazione tra gli oxocluster e metilmetacrilato, è stata esplorata la loro attività catalitica come catalizzatori eterogenei in reazioni di ossidazione utilizzando il perossido di idrogeno come agente ossidante. Inizialmente è stata testata la reazione di ossidazione del metil p-tolil solfuro, come esempio di una possibile applicazione industriale riguardante la desolfurazione ossidativa dei carburanti. La reazione di ossidazione del metil p-tolil solfuro utilizzando perossido di idrogeno come agente ossidante e l'ibrido Zr_4 -MMA, basato sull'oxocluster di zirconio $Zr_4(OMc)_{12}$, come catalizzatore è stata utilizzata come riferimento essendo già stata studiata precedentemente ottenendo un elevato valore di resa e un'alta selettività verso il prodotto più ossidato.⁸ Con questo lavoro di Tesi, rispetto agli studi svolti precedentemente, per la prima volta è riportata l'applicazione di ibridi basati su oxocluster monometallici di titanio e bimetallici di zirconio-titanio come catalizzatori eterogenei in grado di attivare la molecola di H_2O_2 in reazioni di ossidazione.

Oltre all'ossidazione del metil p-tolil solfuro, l'attività catalitica dei materiali ibridi ottenuti è stata testata anche nell'ossidazione dell'alcol benzilico, come esempio di ossidazione di alcoli, e nell'ossidazione del cicloottene, come esempio di ossidazione di olefine. La scelta di testare i catalizzatori nell'ossidazione di questi due substrati deriva dal

fatto che l'ossidazione degli alcoli primari e secondari¹⁷⁻²⁰ e l'eossidazione delle olefine²¹ sono tra le reazioni più importanti in chimica organica. I prodotti ottenuti, aldeidi, acidi carbossilici ed epossidi, rappresentano importanti intermedi nella sintesi di molti prodotti della chimica fine e dei prodotti farmaceutici.²² Al termine delle reazioni i catalizzatori, in fase eterogenea rispetto alla miscela di reazione, sono stati separati e analizzati per valutare se l'incorporazione degli oxocluster, strutture molto sensibili all'idrolisi¹¹, nella matrice polimerica avesse permesso di evitare la decomposizione del componente inorganico, che non renderebbe possibile l'applicazione del catalizzatore in cicli di catalisi successivi.

1.2. Articolazione della Tesi in capitoli

Questa Tesi si suddivide in nove capitoli:

Capitolo 1: descrizione degli obiettivi della Tesi e articolazione in capitoli.

Capitolo 2: descrizione delle proprietà degli oxocluster di metalli di transizione, componenti inorganici utilizzati in questo lavoro di Tesi come precursori per materiali ibridi organici-inorganici. Ne vengono descritte le proprietà chimiche, la struttura e la via di sintesi convenzionale.

Capitolo 3: descrizione delle caratteristiche generali dei materiali ibridi organici-inorganici. Ne vengono trattati la classificazione e le possibili strategie di sintesi utilizzando gli oxocluster di metalli di transizione come precursori inorganici.

Capitolo 4: descrizione delle caratteristiche e delle proprietà delle miniemulsioni. Ne vengono descritte le possibili classificazioni, le variabili che ne influenzano la stabilità, il metodo di preparazione e, infine, i vantaggi dell'ottenere delle nanoparticelle ibride tramite polimerizzazione in miniemulsione.

- Capitolo 5:** disamina delle proprietà catalitiche degli oxocluster e dei materiali ibridi basati su oxocluster nelle reazioni di ossidazione, in particolare nella reazione di desolforazione ossidativa. Viene inoltre descritta la capacità degli oxocluster di attivare la molecola di perossido di idrogeno, i benefici dell'impiego di quest'ultimo come agente ossidante e i vantaggi dell'eterogenizzazione del catalizzatore in campo industriale. La possibile applicazione in campo industriale in reazioni di desolforazione ossidativa dei catalizzatori sintetizzati è altresì discussa.
- Capitolo 6:** discussione dei dati sperimentali ottenuti dalle la sintesi dei materiali ibridi e dalle prove di ossidazione catalitica.
- Capitolo 7:** descrizione delle procedure sperimentali utilizzate nelle sintesi degli oxocluster e dei materiali ibridi. Sono inoltre descritte le procedure utilizzate nelle prove di ossidazione catalitica.
- Capitolo 8:** descrizione delle tecniche di caratterizzazione utilizzate nel corso di questo lavoro di Tesi.
- Capitolo 9:** conclusioni tratte dai risultati ottenuti e possibili prospettive future in questo campo di ricerca.

2. Oxocluster di metalli di transizione

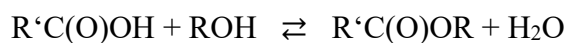
Gli oxocluster di metalli di transizione sono dei complessi polinucleari neutri composti da un nucleo (*core*) inorganico formato da ponti M-O-M (dove M è un atomo di un metallo di transizione tipicamente del quarto o del quinto gruppo nel suo stato di ossidazione più alto, per esempio, Ti^{IV} , Zr^{IV} , Hf^{IV} , V^V) circondato da gruppi alcossido e/o carbossilati.^{10-14,23} Il numero di coordinazione degli atomi metallici e il tipo di interconnessione delle strutture poliedriche che formano i *core* inorganici (tramite condivisione di facce, angoli o spigoli) dipendono dalla natura dei centri metallici e dalla struttura del cluster. Gli oxocluster possono presentare diverse nuclearità ed essere composti da un numero variabile di atomi metallici per struttura (per esempio, Zr_4^{24} , Ti_4^{12} , Ti_6^{25} , $Ti_2Zr_4^{13}$, $Ti_4Zr_4^{13}$).

Il metodo di sintesi più comune degli oxocluster consiste in un processo sol-gel controllato nel quale avviene la reazione tra un alcossido di un metallo di transizione del quarto o del quinto gruppo ed un acido carbossilico. La reazione che porta alla formazione della struttura finale dell'oxocluster avviene tramite una sequenza di tre passaggi:²⁶⁻²⁸

1) Sostituzione



2) Esterificazione



3) Idrolisi e condensazione



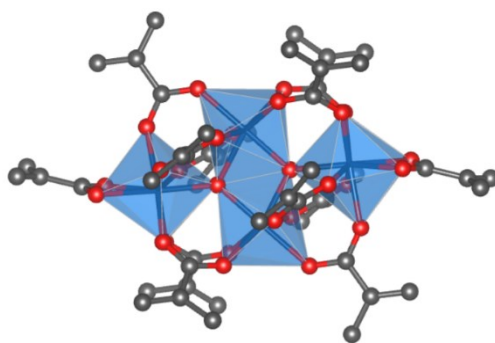
- **sostituzione:** parziale sostituzione del gruppo alcossido coordinato al centro metallico da parte dell'acido carbossilico con conseguente formazione di molecole di alcol in numero pari ai gruppi alcossido sostituiti;
- **esterificazione:** formazione di acqua dovuta dalla reazione di molecole di alcol, derivanti dallo step di sostituzione, con l'eccesso di acido carbossilico presente;
- **idrolisi e condensazione:** idrolisi e conseguente condensazione del complesso metallico parzialmente sostituito con conseguente formazione di alcol e della struttura polinucleare finale dell'oxocluster.

La struttura finale dell'oxocluster dipende dell'alcossido metallico e dal rapporto molare di questo con l'acido carbossilico. La natura del gruppo alcossido, in relazione alle proprietà elettroniche e steriche, influenza la velocità di sostituzione, mentre il rapporto molare tra l'alcossido e l'acido carbossilico influenza la struttura dell'oxocluster agendo sullo stadio di esterificazione e sulla quantità d'acqua prodotta. La reazione di esterificazione, infatti, essendo lo stadio più lento, ha un ruolo fondamentale in quanto determina la quantità di acqua che si forma *in situ* e, di conseguenza, il grado di condensazione e la struttura finale del *core* inorganico.²⁶⁻²⁹

In questo lavoro di Tesi sono stati sintetizzati oxocluster monometallici di zirconio e titanio, $Zr_4O_2(OMc)_{12}^{24}$ [**Zr₄**], $Ti_4O_2(O^iPr)_6(OMc)_6^{12}$ [**Ti₄**], $Ti_6O_4(O^nBu)_8(OMc)_8^{12}$ [**Ti₆**], e due oxocluster bimetallici di zirconio e titanio, $Ti_2Zr_4O_4(O^nBu)_2(OMc)_{14}^{13}$ [**Ti₂Zr₄**] e $Ti_4Zr_4O_6(O^nBu)_4(OMc)_{16}^{13}$ [**Ti₄Zr₄**].

2.1. Oxocluster monometallici di zirconio [Zr₄]

Inizialmente è stato sintetizzato un oxocluster monometallico di zirconio (Zr^{IV}) di formula Zr₄O₂(OMc)₁₂ [**Zr₄**] (OMc: metacrilato) seguendo una procedura riportata in letteratura.^{14,24} L'oxocluster, la cui struttura è riportata in Figura 2.1, viene sintetizzato a partire da una soluzione di n-butossido di zirconio (Zr(OⁿBu)₄ e acido metacrilico. Il rapporto molare tra i due precursori è 1:7.



*Figura 2.1. Rappresentazione della struttura dell'oxocluster Zr₄O₂(OMc)₁₂ [**Zr₄**].*

2.2. Oxocluster monometallici di titanio [Ti₄, Ti₆]

Due oxocluster monometallici di titanio (Ti^{IV}) di formula Ti₄O₂(OⁱPr)₆(OMc)₆ [**Ti₄**] e Ti₆O₄(OⁿBu)₈(OMc)₈ [**Ti₆**] (OⁱPr: isopropossido; OMc: metacrilato; OⁿBu: butossido) sono stati sintetizzati seguendo delle procedure riportate in letteratura.¹² Gli oxocluster, la cui struttura è riportata in Figura 2.2, vengono sintetizzati a partire da un alcossido di titanio, Ti(OⁱPr)₄ per il **Ti₄** e Ti(OⁿBu)₄ per il **Ti₆**, e acido metacrilico. Il rapporto molare tra i due precursori è 1:2 per la sintesi dell'oxocluster **Ti₄** e 1:2.3 per la sintesi dell'oxocluster **Ti₆**.

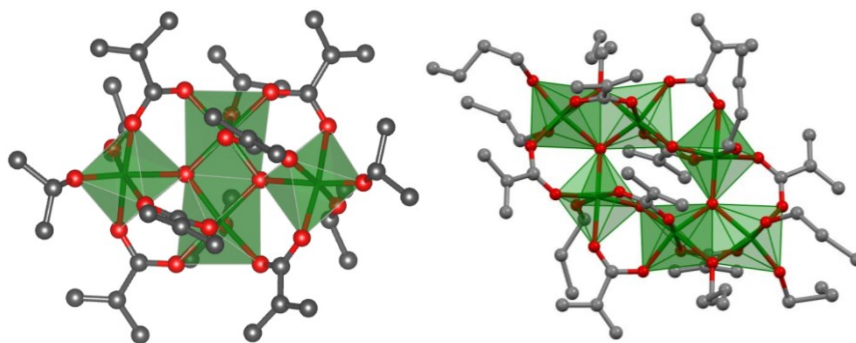


Figura 2.2. Rappresentazione della struttura degli oxocluster $Ti_4O_2(O^iPr)_6(OMc)_6$ [**Ti₄**] (immagine a sinistra) e $Ti_6O_4(O^nBu)_8(OMc)_8$ [**Ti₆**] (immagine a destra).

2.3. Oxocluster bimetallici di zirconio e titanio [**Ti₂Zr₄**, **Ti₄Zr₄**]

Due oxocluster bimetallici di zirconio e titanio di formula $Ti_2Zr_4O_4(O^nBu)_2(OMc)_{14}$ [**Ti₂Zr₄**] e $Ti_4Zr_4O_6(O^nBu)_4(OMc)_{16}$ [**Ti₄Zr₄**] sono stati sintetizzati seguendo delle procedure riportate in letteratura.¹³ Gli oxocluster, la cui struttura è riportata in Figura 2.3, vengono sintetizzati a partire da n-butossido di titanio, n-butossido di zirconio e acido metacrilico. Per la sintesi dell'oxocluster **Ti₂Zr₄** il rapporto molare tra $Ti(O^nBu)_4$ e $Zr(O^nBu)_4$ è 1:2 mentre per la sintesi di **Ti₄Zr₄** il rapporto molare tra $Ti(O^nBu)_4$ e $Zr(O^nBu)_4$ è 1:1. In entrambe le sintesi l'acido metacrilico viene utilizzato in quantità tale da essere presente in 4.2 moli per mole di alcossido metallico.

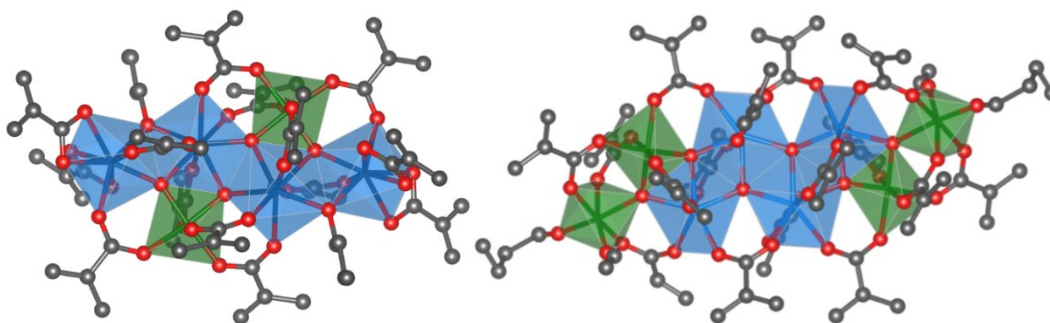


Figura 2.3. Rappresentazione della struttura degli oxocluster $Ti_2Zr_4O_4(O^nBu)_2(OMc)_{14}$ [**Ti₂Zr₄**] (immagine a sinistra) e $Ti_4Zr_4O_6(O^nBu)_4(OMc)_{16}$ [**Ti₄Zr₄**] (immagine a destra).

3. Materiali ibridi organici-inorganici

I materiali ibridi inorganici-organici sono una tipologia di materiali estremamente ampia che deriva dalla combinazione su scala molecolare di componenti organici ed inorganici.^{9,10,30-34} I componenti inorganici possono essere cluster, nanoparticelle, fibre, lamelle, mentre la componente organica può consistere in polimeri, piccole molecole, macromolecole o coloranti.^{9,27} A seconda del rapporto tra i due componenti può essere individuato un *host*, presente in maggior quantità, ed un *guest*, presente in minor quantità. L'interazione chimica che si genera tra *host-guest* influenza la distribuzione del guest all'interno del *host* e le proprietà finali del materiale ibrido stesso, tra cui le proprietà chimiche, la stabilità termica e fotochimica e l'omogeneità. In base alla diversa interazione i materiali ibridi possono essere suddivisi in due classi, come riportato in Figura 3.1:^{9,10,27,31}

- **materiali ibridi di classe I:** tra i componenti si generano delle interazioni deboli, come interazioni elettrostatiche deboli, legami idrogeno e interazione di van der Waals;
- **materiali ibridi di classe II:** tra i componenti si instaurano delle interazioni forti come legami covalenti o interazioni elettrostatiche forti.

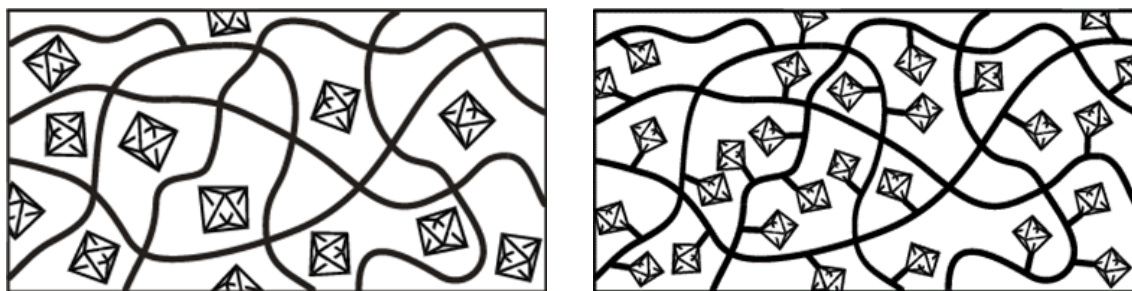


Figura 3.1. Materiali ibridi di classe I (a sinistra): dispersione di componenti inorganiche in una matrice polimerica. Materiali ibridi di classe II (a destra): incorporazione di gruppi inorganici tramite legami covalenti con la matrice organica.⁹

Un importante svantaggio dei materiali ibridi di classe I risiede nel fatto che il componente presente in quantità minore (*guest*) può essere soggetto a fenomeni quali migrazione e agglomerazione, che possono portare alla separazione tra le due fasi. Tali fenomeni sono causati dall'assenza di legami forti con il componente *host*.¹⁰ Tuttavia, questi problemi possono essere evitati adottando una strategia di sintesi che permetta di ottenere un materiale ibrido di classe II in cui sono presenti legami covalenti. I materiali ibridi di classe II, a causa dell'interazione che si genera all'interfaccia tra i due componenti, presentano delle proprietà finali che sono difficilmente definibili *a priori*, in quanto sono diverse dalla semplice somma delle proprietà intrinseche dei singoli componenti organici e inorganici.^{9,27}

Uno dei vantaggi più considerevoli dei materiali ibridi risiede nella loro quasi illimitata variabilità composizionale, limitata solamente dalla possibilità di progettare dei componenti organici e inorganici adatti ad interagire tra loro. I principali vantaggi dei materiali ibridi riguardano:^{9,10}

- la possibilità di superare alcuni dei limiti fisici intrinseci ai materiali convenzionali (polimeri, metalli, ceramiche, ecc.);
- la regolazione delle proprietà finali del materiale, controllando il rapporto tra *host* e *guest* in fase di sintesi;
- la possibilità di ottenere dei materiali multifunzionali.

L'incorporazione di cluster metallici o oxocluster di metalli di transizione in una matrice polimerica, per esempio, può conferire al materiale ibrido finale delle proprietà funzionali (per esempio proprietà ottiche, magnetiche, catalitiche o elettroniche), consentendo di ottenere materiali multifunzionali dotati delle proprietà meccaniche e della bassa densità dei polimeri organici.^{9,10,27,30,31,33} Tra i vari *building block* inorganici, una sempre maggiore attenzione è rivolta ai cluster basati su legami metallo-ossigeno, tra i quali si annoverano i silsesquiossani poliedrici,³⁵ poliossometallati,^{27,36,37} e gli oxocluster^{10,23,27}.

3.1. Materiali ibridi basati su oxocluster

Grazie alla possibilità di variare facilmente molte proprietà degli oxocluster (composizione, nuclearità, arrangiamento dei poliedri, ecc.), essi risultano di grande interesse nello sviluppo di nuovi materiali ibridi organici-inorganici.^{10,14,23,27,34,38-41} Affinché un oxocluster risulti un buon candidato per la sintesi di un materiale ibrido di classe II, si utilizzano, come precursori della sintesi, un alcossido metallico e un acido carbossilico che contenga un gruppo polimerizzabile. In questo modo, l'oxocluster ottenuto potrà agire da co-monomero nella successiva reazione di polimerizzazione in presenza di un opportuno co-monomero organico. In questo modo, si ottiene un materiale polimerico finale caratterizzato da un elevato grado di reticolazione, maggiore di quello del polimero lineare ottenuto dal solo monomero organico.^{12,14,42-44} Una conseguenza dell'effetto reticolante dell'oxocluster risiede nel fatto che il polimero reticolato non è più solubile in solventi organici ma subisce un fenomeno di rigonfiamento.¹⁴ Inoltre, è stato evidenziato come la presenza dell'oxocluster migliori le proprietà termiche e meccaniche del materiale ibrido finale.^{23,32,39,42,45,46}

In questo lavoro di Tesi sono stati sintetizzati dei materiali ibridi di classe II ottenuti per incorporazione, tramite legami covalenti, di oxocluster di zirconio e/o titanio in una matrice polimerica costituita da polimetilmetacrilato.^{10,14,43}

3.2. Approcci di sintesi

Per ottenere degli oxocluster dotati di funzionalità polimerizzabili è necessario ancorare sulla superficie del *core* inorganico opportuni gruppi organici bi- o multidentati, come carbossilati, solfonati, fosfonati e β -dichetonati³⁸. In generale, esistono due possibili metodi per funzionalizzare un *building block* inorganico:^{9,26}

- funzionalizzazione post-sintesi, che consiste nell'ancorare i gruppi funzionali polimerizzabili al *core* inorganico preformato;
- funzionalizzazione *in situ* del *building block*, che viene dotato di funzionalità polimerizzabili durante la sintesi dello stesso.

Il primo metodo prevede la formazione in situ dei componenti strutturali del materiale ibrido tramite la trasformazione chimica dei precursori. Un esempio di funzionalizzazione post-sintesi riguarda la sintesi di *building block* inorganici a base di ossido di manganese, di formula generale $Mn_{12}O_{12}(OOCR)_{16}$ (dove R: alchile o arile), ottenuti a partire da acetato di manganese, un acido carbossilico (HOOCR) e permanganato di potassio.⁴⁷ In questo esempio, l'incorporazione di molecole insature nella struttura del cluster non è possibile a causa dell'ambiente ossidante in cui avviene la sintesi; per tale motivo, la funzionalizzazione della struttura del cluster con gruppi polimerizzabili deve avvenire in un momento successivo alla sintesi.⁴⁷ Un secondo esempio consiste nella sintesi di materiali basati su catene di polisilossani tramite processo di tipo sol-gel.^{48,49} Questa strategia di sintesi di materiali ibridi ha lo svantaggio di non rendere possibile fare delle previsioni affidabili sulle proprietà finali del materiale dato che i precursori vengono completamente trasformati durante il processo.

Per quanto riguarda il secondo metodo, invece, un esempio di funzionalizzazione *in situ* del componente inorganico riguarda gli oxocluster di metalli di transizione, i *building block* inorganici utilizzati in questo lavoro di Tesi nella sintesi di materiali ibridi. In questo approccio, durante la sintesi stessa degli oxocluster, descritta nel Capitolo 7 (Parte sperimentale), si utilizzano dei precursori chelanti bidentati (acidi carbossilici) dotati di gruppi funzionali polimerizzabili, per esempio funzionalità viniliche. Gli acidi carbossilici, quindi, agiscono contribuendo alla formazione del *core* inorganico, dato che il gruppo carbossilato si coordina ai centri metallici fornendo alla struttura finale dell'oxocluster un certo numero di gruppi funzionali che possono essere sfruttati nella successiva reazione di copolimerizzazione.^{10,23,27,38}

In questo caso, le proprietà del materiale ibrido finale sono il risultato della combinazione a livello molecolare dei due componenti. Il componente inorganico non subisce variazioni chimiche durante la formazione del materiale ibrido; pertanto, la previsione delle proprietà del materiale finale è più affidabile.⁹ Tutto ciò si riflette in un miglior controllo della struttura locale dell'ibrido³³ ed una migliore dispersione del *building block* inorganico.⁵⁰

In questo lavoro di Tesi sono stati sintetizzati materiali ibridi di classe II basati su oxocluster e metilmetacrilato seguendo una metodologia ben nota in letteratura. In

particolare, la sintesi di materiali ibridi a base di oxocluster prevede l'iniziale solubilizzazione dell'oxocluster funzionalizzato con gruppi vinilici in un appropriato monomero organico.²⁷ In seguito, la reazione di copolimerizzazione radicalica può essere attivata termicamente^{10,38,51} o fotochimicamente^{45,52,53} da opportuni iniziatori, anch'essi solubili nel monomero organico.

Come già accennato nel Capitolo 1 (Introduzione e obiettivi della Tesi), in questo lavoro di Tesi sono stati sintetizzati materiali ibridi basati su oxocluster metallici in forma di nanoparticelle. Questo è stato possibile effettuando la polimerizzazione nello spazio confinato di gocce in miniemulsione diretta. La reazione di polimerizzazione è stata attivata tramite luce UV ed opportuno iniziatore, come estensivamente descritto del Capitolo 7 (Parte sperimentale).

4. Miniemulsioni

Il termine “emulsione” si riferisce ad un sistema eterofasico composto da una fase liquida dispersa sotto forma di gocce in una seconda fase immiscibile con la prima (fase dispersa e fase continua, rispettivamente) in presenza di un tensioattivo. Le emulsioni possono essere classificate in tre categorie sulla base alle dimensioni delle gocce della fase dispersa: macroemulsioni, miniemulsioni e microemulsioni.⁵⁴

- Le **macroemulsioni** sono dei sistemi cineticamente stabili solamente per brevi periodi (nell'ordine di grandezza delle ore) che presentano gocce della fase dispersa di diametro compreso tra 1 e 100 μm .
- Le **miniemulsioni** sono dei sistemi metastabili che presentano una dimensione delle gocce della fase dispersa compresa tra 50 e 500 nm. Sono sistemi cineticamente stabili generalmente per periodi di tempo maggiori rispetto alle macroemulsioni. Esse presentano valori elevati di tensione superficiale a causa della non completa copertura delle gocce di fase dispersa da parte delle molecole di tensioattivo, in quanto la concentrazione di quest'ultimo è inferiore alla concentrazione micellare critica. La formazione di una miniemulsione richiede che al sistema bifasico siano applicate elevate forze di taglio (*shear forces*) per indurre la formazione delle gocce. Idealmente, lo scambio di materia tra le gocce di fase dispersa di una miniemulsione è assente; pertanto, le gocce possono essere considerate come dei nanoreattori indipendenti.^{15,55-57}
- Le **microemulsioni**, invece, sono dei sistemi termodinamicamente stabili, al contrario delle macro- e miniemulsioni, e pertanto possono formarsi spontaneamente. Il sistema è altamente dinamico dato che lo scambio di materia tra le gocce di fase dispersa è importante. Il diametro delle gocce della fase dispersa è compreso tra 10 e 100 nm.

Un'ulteriore classificazione delle emulsioni può essere fatta considerando la natura chimica delle fasi dispersa e continua:⁵⁴

- **emulsioni dirette** (olio-in-acqua, *o/w*): presentano una fase dispersa idrofobica ed una fase continua idrofilica;
- **emulsioni inverse** (acqua-in-olio, *w/o*): al contrario delle emulsioni dirette, presentano una fase dispersa idrofilica ed una fase continua idrofobica.

In questo lavoro di Tesi sono state ottenute delle miniemulsioni di tipo diretto per permettere di svolgere la reazione di copolimerizzazione di monomeri idrofobici (metilmetacrilato e oxocluster) all'interno delle gocce della fase dispersa. La scelta del tensioattivo, iniziatore e agente idrofobico si basa sulla natura dell'emulsione che si desidera ottenere (diretta o inversa).

4.1. Stabilità delle miniemulsioni

Le miniemulsioni sono dei sistemi metastabili che, contrariamente alle microemulsioni, non si formano spontaneamente, in quanto necessitano di energia per la loro formazione (solitamente tramite ultrasonificazione).^{15,55-57} La stabilizzazione delle miniemulsioni avviene limitando e/o impedendo la collisione delle gocce, che provoca il fenomeno di coalescenza, e la diffusione di materiale tra le gocce di fase dispersa (*Ostwald ripening*), come schematizzato in Figura 4.1.^{55,58}

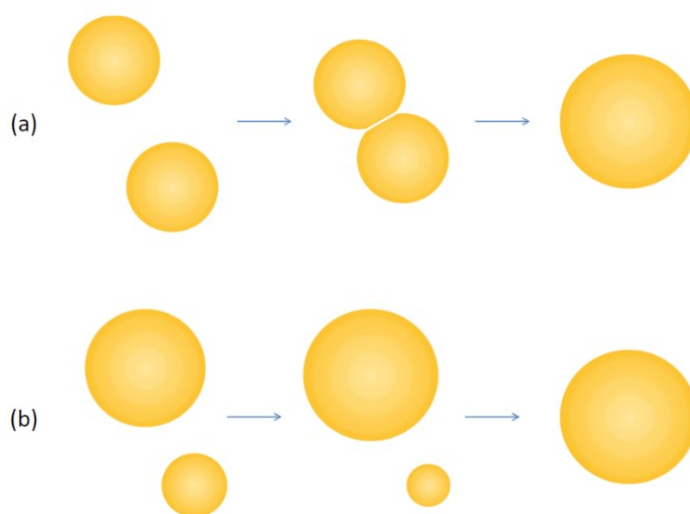


Figura 4.1. Rappresentazione schematica del fenomeno di coalescenza (a) e Ostwald ripening (b) in un sistema in miniemulsione.⁵⁹

4.1.1. Coalescenza

La coalescenza è un fenomeno che prevede la progressiva fusione di gocce di un liquido in seguito a collisione. La *driving force* di questo fenomeno è la diminuzione dell'area superficiale della fase dispersa. La stabilizzazione delle gocce nei confronti della coalescenza avviene ad opera di tensioattivi, ionici o non ionici, che, disponendosi all'interfaccia delle due fasi, per effetto elettrostatico e/o sterico impediscono la collisione e, di conseguenza, la coalescenza delle gocce della fase dispersa.⁵⁸ I tensioattivi sono molecole anfifiliche in quanto dotate di gruppi idrofobici (coda) e idrofilici (testa) nella stessa molecola.

I tensioattivi possono essere classificati in due categorie:⁶⁰⁻⁶²

- I tensioattivi ionici (o zwitterionici) sono dotati di una testa che presenta una carica netta (positiva o negativa). In questo caso la stabilizzazione deriva da fattori sterici e da interazioni repulsive elettrostatiche tra la superficie delle gocce. Esempi tipici di questa classe sono tensioattivi contenenti gruppi solfati, fosfati, carbossilati o ammonio.
- I tensioattivi non-ionici agiscono fornendo una stabilizzazione di tipo sterico. Esempi di questa classe di composti sono catene polimeriche di glicole polietilenico o copolimeri come il poli(etilene/butilene).

La scelta del tensioattivo avviene considerando la tipologia di miniemulsione da stabilizzare: tensioattivi con maggior carattere idrofilico o idrofobico verranno utilizzati rispettivamente per stabilizzare miniemulsioni dirette o inverse.

La concentrazione di tensioattivo scelta durante la preparazione di una miniemulsione è correlata alla concentrazione micellare critica (CMC), che indica la soglia di concentrazione oltre la quale si formano micelle di tensioattivo.⁶³ Come conseguenza di ciò, a concentrazioni inferiori alla CMC, il tensioattivo si comporta come un normale soluto mentre a concentrazioni superiori alla CMC, il tensioattivo forma le micelle. Nel primo caso, quando la concentrazione di tensioattivo è al di sotto del valore di CMC, si osserva una diminuzione della tensione superficiale con il progressivo aumento della concentrazione di tensioattivo. Quando la concentrazione di tensioattivo raggiunge e supera il valore di CMC si osserva che il valore di tensione superficiale rimane costante. La stabilizzazione cinetica di un sistema in miniemulsione è causata da una concentrazione di tensioattivo inferiore al valore di CMC che comporta una copertura incompleta delle gocce di fase dispersa da parte delle molecole di tensioattivo.^{56,60} In tali condizioni, il sistema non presenta micelle di tensioattivo libere perché la maggior parte delle molecole di tensioattivo si trovano all'interfaccia tra gocce di fase dispersa e fase continua.^{56,60}

4.1.2. Ostwald ripening

Il secondo fenomeno che porta alla degradazione delle gocce e, quindi, alla destabilizzazione della miniemulsione è chiamato “Ostwald ripening” e consiste nella diffusione di materia dalle gocce più piccole alle gocce più grandi della fase dispersa.⁵⁶ L’origine di tale fenomeno, spontaneo e termodinamicamente favorito, è la pressione di Laplace (Δp_L), ovvero la differenza di pressione tra l’interno e l’esterno delle gocce.⁶⁴ Essendo la pressione di Laplace inversamente proporzionale al raggio di curvatura, essa assume valori elevati in sistemi nanodimensionali come le gocce di una miniemulsione. La pressione di Laplace può essere calcolata considerando il valore della tensione all’interfaccia γ tra le due fasi e il raggio r della goccia con la seguente equazione (Equazione. 4.1):⁶⁵

$$\Delta p_L = \frac{2\gamma}{r} \quad (4.1)$$

Gocce più piccole presentano un raggio molto piccolo e, pertanto, un valore elevato della pressione di Laplace; ciò induce il trasferimento di massa verso gocce più grandi che presentano un valore di Δp_L minore.⁶⁴ Per contrastare il fenomeno dell’*Ostwald ripening* si utilizza un agente osmotico solubile nella fase dispersa e completamente insolubile nella fase continua. Per esempio, nel caso di una miniemulsione diretta (olio-in-acqua), l’esadecano viene spesso utilizzato come agente osmotico in quanto solubile nella fase dispersa apolare e insolubile nella fase continua acquosa.¹⁵ L’assoluta insolubilità dell’agente osmotico nella fase continua è un requisito fondamentale perché gli permette di non essere coinvolto nel trasferimento di massa tra le gocce di fase dispersa, che quindi riguarda solamente gli altri componenti presenti all’interno delle gocce. Quando avviene la diffusione di massa, l’agente osmotico dà origine ad una pressione osmotica (Π_{osm}) che si oppone alla pressione di Laplace. Infatti, il trasferimento di materia dalle gocce più piccole a quelle più grandi provoca un aumento della concentrazione dell’agente osmotico all’interno delle gocce più piccole; di conseguenza, la differenza di concentrazione tra le gocce piccole (C_1) e quelle grandi (C_2) origina una differenza di pressione osmotica (Equazione. 4.2):

$$\Pi_{osm} = P_1 - P_2 = R \cdot T \cdot (C_1 - C_2) \quad (4.2)$$

dove P_1 e P_2 indicano rispettivamente la pressione delle gocce piccole e grandi; C_1 e C_2 indicano rispettivamente la concentrazione dell'agente osmotico all'interno delle gocce piccole e grandi. R è la costante universale dei gas ($8.31 J/(mol \cdot K)^{-1}$) e T la temperatura (K). Gli effetti contrapposti di Δp_L e Π_{osm} evitano quindi la scomparsa delle gocce piccole a favore delle gocce grandi causata dal fenomeno di *Ostwald ripening*.^{56,65}

4.2. Polimerizzazione in miniemulsione

La polimerizzazione in miniemulsione è una tecnica che permette la sintesi di materiali polimerici in forma di nanoparticelle o nanocapsule.^{15,55,56} La prima applicazione della polimerizzazione in miniemulsione per la preparazione di un materiale ibrido in forma di nanoparticelle a base di oxocluster risale al 2011 in un lavoro di Pablico et al. In questo lavoro, è stata studiata la copolimerizzazione in miniemulsione diretta di due oxocluster a base di manganese, $Mn_{12}O_{12}(4\text{-vinilbenzoato})_{16}(H_2O)_4$ e $Mn_8Fe_4O_{12}(4\text{-vinilbenzoato})_{16}(H_2O)_4$, con stirene.⁶⁶

Nanoparticelle ibride a base di oxocluster metallici possono essere preparate tramite un processo di polimerizzazione in miniemulsione diretta che si suddivide in due step.^{53,67} In un primo momento, la fase continua, costituita dalla soluzione acquosa di tensioattivo, e la fase dispersa, composta dall'oxocluster, dal comonomero, dall'iniziatore e dall'agente osmotico, vengono omogeneizzate tramite elevate forze di taglio (*shear forces*), solitamente tramite ultrasonificazione, portando così alla formazione della miniemulsione. In un secondo momento, la polimerizzazione all'interno delle gocce disperse è attivata termicamente o fotochimicamente tramite un opportuno iniziatore. Le gocce di fase dispersa in miniemulsione agiscono come nanoreattori indipendenti dove la reazione di polimerizzazione procede nello spazio confinato della goccia. Idealmente, in ogni singola goccia la polimerizzazione viene attivata, si propaga e termina in modo completamente indipendente alle altre gocce di fase dispersa. Nel caso in cui la polimerizzazione viene attivata tramite irraggiamento con radiazione UV è fondamentale assicurare una buona agitazione della miniemulsione per permettere l'irraggiamento omogeneo di ogni goccia.⁶⁷ Infatti, la miniemulsione può causare lo *scattering* della luce UV incidente provocando una diminuzione della luce che effettivamente raggiunge l'interno delle gocce.^{53,67}

In questo lavoro di Tesi sono state condotte delle reazioni di polimerizzazione in miniemulsione diretta (olio-in-acqua), con l'obiettivo di ottenere nanoparticelle ibride composte da oxocluster monometallici o bimetallici di zirconio e titanio inglobati in una matrice polimerica di polimetilmetacrilato. Lo schema di preparazione di una miniemulsione e successiva polimerizzazione fotoattivata è riportato in (Figura 4.2).

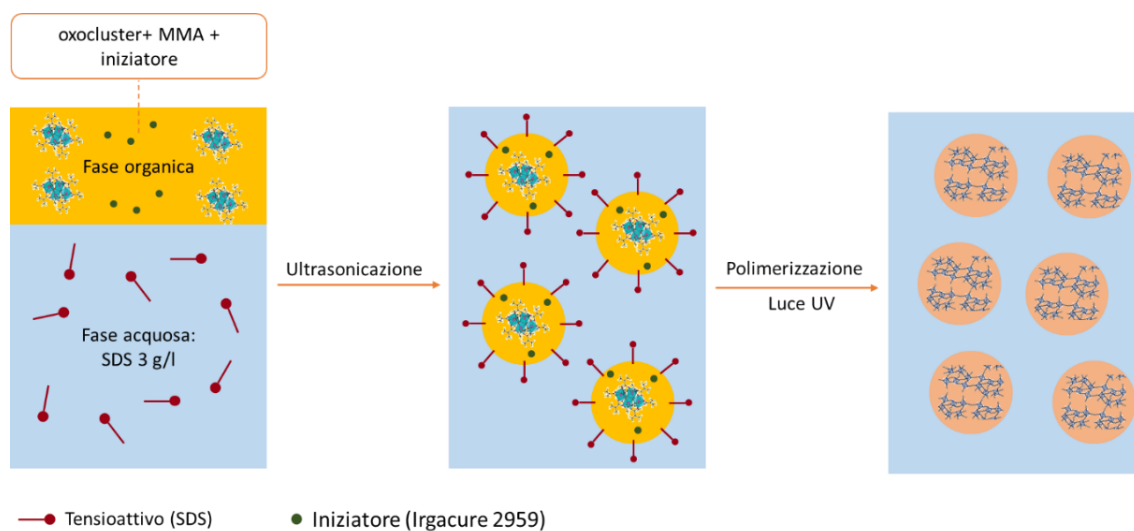


Figura 4.2. Rappresentazione schematica della sintesi di nanoparticelle ibride di oxocluster-polimetilmetacrilato tramite la tecnica della polimerizzazione in miniemulsione attivata per via fotochimica.

5. Reazioni di ossidazione catalizzate da oxocluster

Le reazioni di ossidazione fanno parte di processi chimici di primaria importanza nell'industria chimica e farmaceutica.⁶⁸⁻⁷¹ Esempi di processi industriali di ossidazione riguardano la conversione di materie grezze derivanti dal petrolio in prodotti di chimica fine, come prodotti farmaceutici, o la conversione di inquinanti in sostanze meno dannose.^{3,18,71,72} Lo sviluppo di nuovi catalizzatori rientra tra i principi della *green chemistry* in quanto, rispetto alle reazioni stechiometriche, permettono di ridurre la produzione di scarti e prodotti secondari indesiderati, di svolgere le reazioni in condizioni più blande e di utilizzare reagenti più sostenibili e/o meno pericolosi per la salute umana e per l'ambiente.^{2,3,18,69,71,73}

Generalmente, nelle reazioni di ossidazione l'agente ossidante preferibile è l'ossigeno molecolare, data la sua abbondanza e facilità di reperimento. La molecola di ossigeno, inoltre, possiede una frazione di ossigeno attivo* molto alta e non porta alla formazione di sottoprodotti indesiderati. Il problema principale dell'utilizzo di tale agente ossidante risiede nell'inerzia cinetica che trova origine nello stato fondamentale di tripletto, che non permette all'ossigeno molecolare di reagire con la maggior parte dei substrati che si trovano, solitamente, nello stato fondamentale di singoletto.^{3,72,74,75}

Una valida alternativa all'ossigeno molecolare è rappresentata dal perossido di idrogeno (H_2O_2), che possiede un'elevata percentuale di ossigeno attivo (47% in massa), è economico e non porta alla formazione di sostanze inquinanti o pericolose, essendo l'acqua l'unico sottoprodotto della sua decomposizione.^{3,18,72} Sfortunatamente, l'utilizzo del perossido di idrogeno come agente ossidante comporta necessariamente la presenza di acqua nel sistema, dato che questa è il sottoprodotto della decomposizione di H_2O_2 ma anche il solvente delle soluzioni commerciali di H_2O_2 .⁷⁶ Questa caratteristica può rappresentare un limite nell'impiego del perossido di idrogeno nei sistemi in cui sono presenti

* Definito come rapporto in massa tra gli atomi di ossigeno dell'ossidante trasferibili al substrato e la massa dell'ossidante stesso.

specie soggette a idrolisi o idrofobiche. Inoltre, l'acqua presente potrebbe causare il deterioramento del catalizzatore metallico, se sensibile all'idrolisi. Un ulteriore svantaggio di H_2O_2 come agente ossidante riguarda la sua bassa stabilità verso il processo di decomposizione radicalica che potrebbe essere indotto dallo stesso catalizzatore che attiva la molecola di H_2O_2 per la reazione di ossidazione.⁷²

Il perossido di idrogeno non presenta un'elevata reattività in condizioni di temperatura ambiente e a pH neutro; pertanto, deve subire attivazione per essere utilizzato come agente ossidante. In questo modo, si genera *in situ* una specie molto più reattiva capace di ossidare il substrato della reazione. Una strategia per l'attivazione di H_2O_2 prevede l'utilizzo di atomi metallici. In relazione al tipo di catalizzatore metallico utilizzato si possono distinguere tre possibili meccanismi di attivazione:^{3,72}

- con atomi metallici in configurazione d^0 (Ti^{IV} , Zr^{IV} , V^{V} , Mo^{VI}) o d^8 (Pd^{II} , Pt^{II}), con i quali si ottiene la formazione della specie perossidica o idroperossidica in cui il legame perossidico è inalterato. Si ottiene, però, un aumento del carattere elettrofilico e nucleofilo degli atomi di ossigeno;
- con sistemi a base di Fe^{II} , Ru^{II} , Mn^{II} , in cui si osserva la formazione della specie ossometallica in seguito alla donazione di un atomo di ossigeno al metallo da parte di H_2O_2 ;
- con coppie redox come $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ o $\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$, in cui si ottiene la decomposizione radicalica del perossido di idrogeno con la conseguente formazione di radicali ossidrilici.

Mentre con l'ultimo meccanismo si ottiene una reazione radicalica poco controllabile, con i primi due, che differiscono per la specie attiva ossidante (perosso-/idroperossometallica o ossometallica), si possono progettare sistemi di ossidazione catalitica dove il catalizzatore metallico dona un atomo di ossigeno al substrato, come riportato in Figura 5.1.^{3,72} In seguito al trasferimento di ossigeno, la specie metallica torna allo stato iniziale chiudendo il ciclo catalitico.⁶⁹

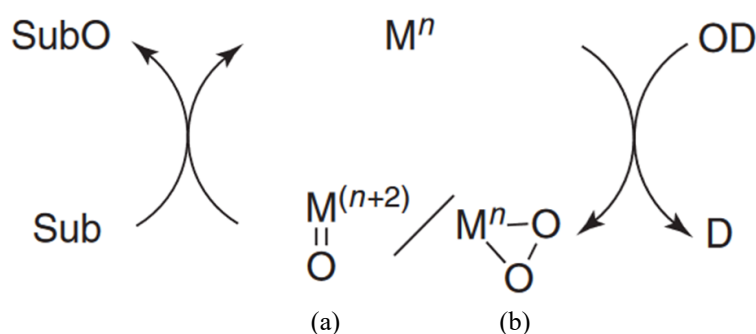


Figura 5.1. Ciclo catalitico di ossidazione di un substrato (Sub) utilizzando un donatore di ossigeno (OD) perossidico. La reazione prevede la formazione della specie attiva ossometallica (a) o perossometallica (b).⁶⁹

Nel caso del secondo meccanismo, che porta alla formazione della specie ossometallica, si ottengono delle velocità di reazione maggiori a causa dell'elevata reattività del complesso del metallo in alto stato di ossidazione. Va considerato, tuttavia, che la maggior reattività della specie attiva catalizza anche la dismutazione del perossido di idrogeno, in competizione con la reazione di ossidazione del substrato. Nel primo meccanismo di reazione, che porta alla formazione della specie attiva perossometallica, la decomposizione del perossido di idrogeno è meno importante, con la conseguente minor competizione con l'ossidazione del substrato. Per tale motivo, metalli di inizio serie di transizione che formano la specie attiva perossometallica risultano catalizzatori più efficienti in reazioni di ossidazione che utilizzano H_2O_2 come agente ossidante.⁷⁰

Il meccanismo di ossidazione tramite specie attiva perossometallica è riportato in Figura 5.2 e consiste in due stadi:⁷⁷

- 1) inizialmente il perossido di idrogeno si coordina al metallo tramite un processo con equilibrio molto spostato verso il prodotto. Il metallo non varia il proprio numero di ossidazione, dato che si trova già nel suo stato di ossidazione più elevato;
- 2) la specie attiva generata, contenente il legame perossidico, è un ossidante molto più forte del perossido di idrogeno e costituisce l'effettivo ossidante della reazione, formando la specie ossidata del substrato.

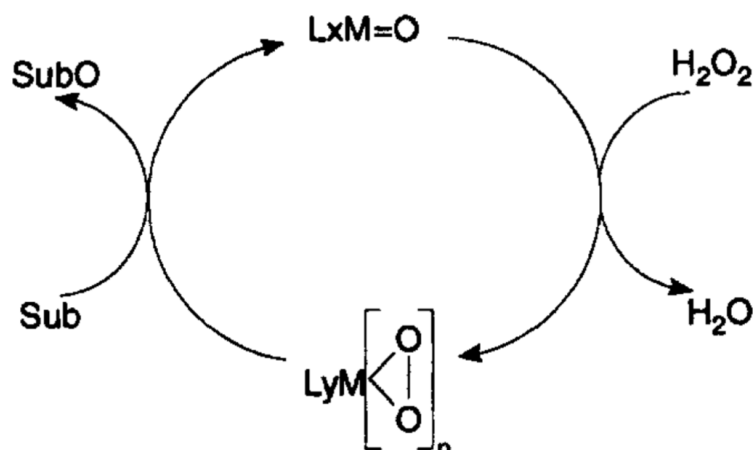


Figura 5.2. Ciclo catalitico di ossidazione di un substrato (Sub) tramite attivazione di H_2O_2 e formazione della specie attiva perossometallica.⁷⁷

Evidenze sperimentali hanno dimostrato che l'affinità di H_2O_2 verso il metallo (dove il perossido di idrogeno agisce come legante bidentato, coordinandosi tramite l'ossigeno, allo ione metallico) è molto maggiore rispetto ai perossidi alchilici dotati della stessa nucleofilità.⁷² Conferme di questo meccanismo di reazione sono state ottenute grazie alla possibilità di isolare e caratterizzare la specie attiva perossometallica generata nel processo.⁷⁰

I meccanismi appena descritti sono alla base dei processi catalitici che fanno uso di metalli e composti organometallici in fase omogenea. Questi processi catalitici hanno il vantaggio di richiedere, generalmente, una minor quantità di catalizzatore a causa del miglior trasporto di massa in soluzione e del fatto che ogni singola molecola di catalizzatore può agire da sito attivo grazie all'elevato grado di dispersione nell'ambiente di reazione. Lo svantaggio principale riguarda la difficoltà, nella maggior parte dei sistemi, nel recuperare il catalizzatore al termine della reazione per impiegarlo in un nuovo ciclo catalitico.⁷⁸ La catalisi eterogenea, al contrario, permette un facile recupero e riciclo del catalizzatore al termine del processo. Quest'ultimo, solitamente, è supportato su una matrice di materiale inerte che permette di aumentare la stabilità e la durata del catalizzatore stesso; inoltre, può contribuire in modo importante alla selettività del processo. La matrice nella quale sono inglobati o supportati i siti attivi del catalizzatore ha un ruolo fondamentale riguardo l'adsorbimento e penetrazione dei reagenti/intermedi di reazione sulla superficie del sito catalitico.³⁶

Recentemente, è stata studiata l'applicazione di materiali ibridi contenenti oxocluster monometallici di Zr e Hf come catalizzatori eterogenei. In particolare, grazie alla capacità degli atomi Zr^{IV} e Hf^{IV} attivare la molecola di perossido di idrogeno, questi materiali sono stati utilizzati nella reazione di ossidazione di composti solforati (metil p-tolil solfuro e dibenzotiofene).^{8,11,67,79} Infatti, in letteratura è ampiamente riportato che i complessi formati da metalli di dei primi gruppi di transizione nel loro più alto stato di ossidazione (d^0) manifestano interessanti proprietà catalitiche⁸⁰⁻⁸² attivando il perossido di idrogeno (o perossidi organici) promuovendo l'ossidazione di diversi substrati, come olefine, solfuri, solfossidi e alcoli.^{76,83-87}

L'applicazione di oxocluster a base di zirconio come catalizzatori omogenei nella reazione di ossidazione del metil p-tolil solfuro, in presenza di perossido di idrogeno, è stata riportata da Faccioli et al.¹¹ Tuttavia, gli oxocluster hanno manifestato una bassa stabilità verso l'idrolisi nelle condizioni di reazione testate. Pertanto, nello studio successivo di Vigolo et al., gli oxocluster di Zr sono stati incorporati in una matrice polimerica con il fine di migliorare la stabilità intrinseca delle specie cataliticamente attive. In seguito, i materiali ibridi ottenuti sono stati testati come catalizzatori eterogenei nella reazione di ossidazione del metil p-tolil solfuro, in presenza di H_2O_2 , dimostrando che l'eterogenizzazione degli oxocluster di zirconio in una matrice polimerica aumenta la loro stabilità, aumentandone le prestazioni catalitiche e consentendo il recupero e il riciclo del catalizzatore al termine della reazione.⁸

Il presente lavoro di Tesi ha come obiettivo la sintesi e lo studio di nuovi catalizzatori eterogenei da applicare in reazioni di ossidazione. In particolare, è stata studiata l'attività catalitica di oxocluster metallici a base di Zr^{IV} e Ti^{IV} inglobati in una matrice polimerica di polimetilmetacrilato. L'eterogenizzazione del catalizzatore è stata eseguita per poter effettuare il riciclo del catalizzatore al termine del ciclo catalitico e per migliorare la stabilità chimica degli oxocluster (centri attivi del catalizzatore) nell'ambiente di reazione. Inizialmente, lo studio di applicazioni catalitiche di materiali ibridi ha riguardato sistemi composti da poliossometallati legati a catene polimeriche³⁶ e più recentemente sono state studiate le applicazioni in catalisi di oxocluster metallici inglobati in matrici polimeriche.^{8,67,79} L'applicazione di materiali ibridi di classe II ha consentito di applicare in processi catalitici oxocluster di metalli di transizione salvaguardandone le proprietà

intrinseche, chimiche e chimico-fisiche, tra le quali la capacità di attivare la molecola di perossido di idrogeno.¹¹

Questo lavoro di Tesi ha avuto l'obiettivo di correlare l'attività catalitica degli ibridi di classe II sintetizzati tramite polimerizzazione in miniemulsione con la loro composizione in termini di atomi metallici coinvolti. In particolare, è stato studiato come diversi ibridi a base di oxocluster di zirconio (**Zr₄**), titanio (**Ti₄**, **Ti₆**) e loro combinazioni (**Ti₂Zr₄**, **Ti₄Zr₄**) manifestino una diversa attività catalitica in relazione alla natura del metallo, composizione chimica e nuclearità dell'oxocluster stesso. Il comonomero utilizzato nella sintesi degli ibridi è stato il metilmetacrilato, dato che studi precedenti hanno dimostrato l'efficacia di questo monomero nel fornire una matrice polimerica in grado di migliorare sensibilmente la stabilità idrolitica dell'oxocluster di Zr^{IV}.⁸

Essendo l'oxocluster un centro di reticolazione durante il processo di polimerizzazione, un'elevata concentrazione di tale composto nel polimero organico determina un grado di reticolazione elevato del materiale ibrido finale. Infatti, mentre il polimero lineare di polimetilmetacrilato si discioglie completamente in una vasta varietà di solventi organici, i materiali ibridi, grazie alla presenza dell'oxocluster che funge da agente reticolante, presentano il fenomeno di rigonfiamento (*swelling*). In vari studi è stato osservato come il grado di rigonfiamento sia inversamente proporzionale alla concentrazione di oxocluster (agente reticolante) presente nella matrice polimerica.^{14,44} Infatti, un materiale ibrido molto reticolato, ovvero contenente una concentrazione elevata di oxocluster, in solvente organico si rigonfia meno dello stesso materiale ibrido ottenuto con una quantità di oxocluster minore. Il grado di reticolazione, correlato al valore di *swelling*, influenza la cinetica di ossidazione perché permette una maggiore o minore accessibilità dei reagenti, trasportati dal solvente capace di rigonfiare l'ibrido, al sito attivo del catalizzatore, ovvero l'oxocluster.

5.1. Reazione di desolforazione ossidativa

La reazione di desolforazione è un processo chimico di notevole importanza tecnologica che riguarda, in particolare, i carburanti. Infatti, i composti solforati presenti nel petrolio greggio producono per combustione anidride solforosa (SO_2) e particolato a base di solfati, composti estremamente pericolosi per la salute umana e per l'ambiente. Per questo motivo negli anni sono stati sviluppati vari metodi per abbattere il contenuto di zolfo contenuti nei carburanti.⁸⁸⁻⁹⁴ L'anidride solforosa, per esempio, contribuisce alla formazione di piogge acide: SO_2 viene convertita ad acido solforico tramite reazione con l'acqua che infine viene trasportato a terra dalle precipitazioni (deposizione umida).⁹⁵ Inoltre, i composti di zolfo presenti nei gas di scarico degli autoveicoli causano l'avvelenamento del catalizzatore facente parte del sistema di controllo degli ossidi di azoto e del particolato emesso.⁹⁴

Il processo industriale attualmente più diffuso per l'eliminazione dei composti di zolfo presenti nel petrolio greggio (mercaptani, solfuri, disolfuri e tiofeni) è l'idrodesolforazione catalitica (HDS).⁹⁶ Questo metodo consiste nella conversione dei composti organici contenenti zolfo in acido solfidrico (H_2S) e nei corrispondenti idrocarburi facendo uso di idrogeno molecolare e di un catalizzatore, a base di cobalto e molibdeno o nichel e molibdeno, supportato su allumina. L'acido solfidrico generato viene in seguito separato e ossidato cataliticamente a zolfo elementare. Il processo avviene ad alta temperatura, tra 300 e 400°C, e ad alta pressione, tra 30 e 100 bar. L'alta temperatura e pressione richieste rendono il processo molto oneroso in termini di costi operativi e di reattori capaci di resistere alle condizioni di esercizio.⁹⁷ In Figura 5.3 è riportato lo schema di un tipico impianto di idrodesolforazione.⁹⁸

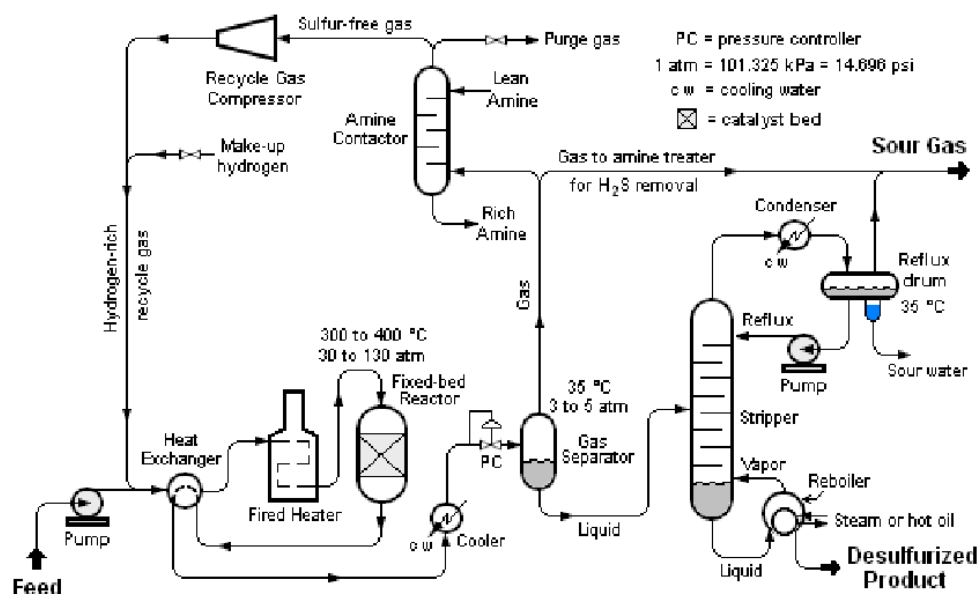


Figura 5.3. Schema di un tipico impianto industriale di idrodesolforazione (HDS).⁹⁸

Questo processo industriale è molto efficace nella desolforazione di solfuri alifatici e acilici, ma non è in grado di idrogenare composti aromatici come il benzotiofene e composti del dibenzotiofene variamente alchilati (Figura 5.4).⁹⁰ L'inerzia di questi composti verso l'idrodesolforazione ha origine dall'ingombro sterico presente sull'atomo di zolfo e l'idrogenazione diventa possibile solamente applicando condizioni di lavoro drastiche, che inevitabilmente comportano un aumento dei costi d'esercizio, la riduzione della vita utile del catalizzatore e l'aumento del consumo di idrogeno a causa delle reazioni secondarie di idrogenazione dei composti organici insaturi.^{91-93,96,99}

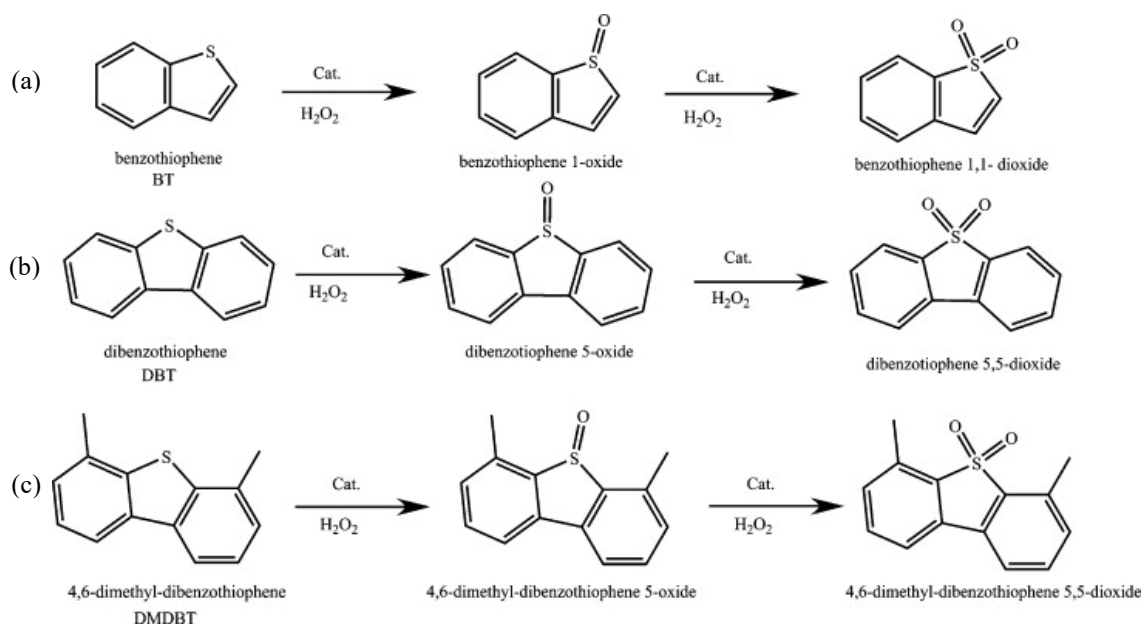


Figura 5.4. Esempi di reazioni di ossidazione di tre composti solforati: a) BT: benzotiofene; b) DBT: dibenzotiofene; c) DMDBT: 4,6-dimetildibenzotiofene.¹⁰⁰

Per superare i limiti e gli svantaggi dell'idrodesolforazione, sono stati sviluppati altri metodi di desolforazione. Il metodo di desolforazione ossidativa (ODS), per esempio, è quello che negli ultimi anni ha attirato la maggior attenzione dato che è considerato tra i più promettenti processi per ottenere prodotti con basso contenuto di solfuri.⁹⁶ Il processo di ODS prevede che i solfuri siano ossidati inizialmente a solfossidi ed in seguito a solfoni. Infine, i composti ossidati vengono selettivamente separati dall'ambiente di reazione tramite estrazione liquida o adsorbimento su solido sfruttando la maggior polarità dei composti ossidati, solfossidi e solfoni, rispetto ai solfuri, che presentano una polarità appena superiore ai corrispondenti idrocarburi.¹⁰⁰ In letteratura sono riportati esempi di sistemi bifasici composti da una fase apolare formata da n-ottano o esano e acetonitrile come solvente immiscibile, maggiormente polare, adatto a estrarre i composti ossidati. Il sistema bifasico è stato utilizzato anche con liquidi ionici come solventi di estrazione di solfossidi e solfoni.¹⁰¹

Il meccanismo di ossidazione di un derivato del tiofene prevede due stadi: nel primo stadio la specie attiva del catalizzatore ossida il solfuro donando un atomo di ossigeno e formando il solfossido; nel secondo stadio l'ossidazione del solfossido è facilitata dalla perdita di aromaticità del solfossido.¹⁰² Il processo di ODS ha il vantaggio, rispetto alla HDS, di non causare la possibile idrogenazione di composti organici insaturi e di

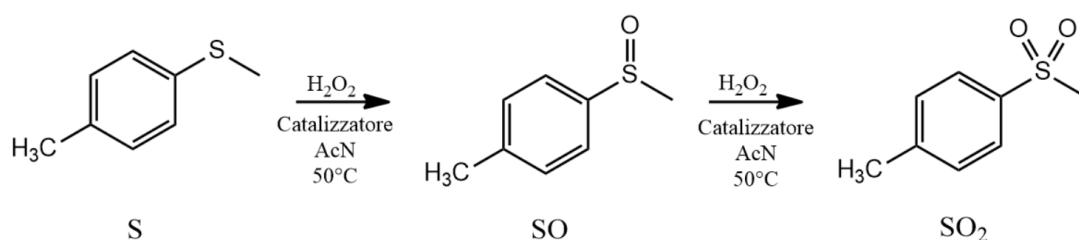
richiedere delle condizioni di reazione più blande, come temperatura ambiente e pressione atmosferica.⁹¹

L'agente ossidante ha un ruolo fondamentale nei processi ODS:⁹¹ deve permettere di ottenere elevati gradi di desolforazione e non deve portare alla formazione di sottoprodotti tossici e/o inquinanti. In passato sono stati testati vari agenti ossidanti, tra gli altri acido nitrico, t-butilidroperossido, supersossido, peracidi e ozono.¹⁰³ Tra i vari ossidanti quello maggiormente preferibile è il perossido di idrogeno (H_2O_2) data la sua sostenibilità ambientale. Lo svantaggio che presenta H_2O_2 riguarda la sua bassa reattività che rende necessario attivare la molecola tramite un catalizzatore; al contrario, in reazioni stechiometriche, si renderebbe necessario utilizzare grandi quantità di H_2O_2 per spostare l'equilibrio della reazione verso il prodotto ossidato.⁹⁴ Nel tempo sono stati sviluppati vari metodi di ODS utilizzando H_2O_2 e vari catalizzatori, in forma omogenea o eterogenea, come acidi inorganici e organici, eteropoliacidi, zeoliti a base di titanio, ossidi di tungsteno, zirconio e vanadio e tungsteno, rutenio e molibdeno in forma metallica.^{92,96,100,103} Le criticità principali dell'applicazione industriale dei metodi catalitici attuali di ODS riguardano la bassa attività catalitica, la bassa selettività verso l'ossidazione dei solfuri (possono essere ossidati anche composti organici insaturi di diversa natura), la difficoltà nel separare il catalizzatore al termine della reazione (nei processi di catalisi omogenea), la bassa efficienza dell'utilizzo di H_2O_2 (che comporta un elevato consumo di H_2O_2) e, infine, gli elevati costi operativi.⁹²

Idealmente, un buon catalizzatore per la reazione di ODS deve essere solido (eterogeneo) e fornire una buona selettività e resa verso il processo di ossidazione per essere un candidato per una possibile applicazione in campo industriale. In passato è stata data particolare attenzione ai catalizzatori basati su polioossometallati (POM), data la loro capacità di combinare l'alta selettività di un catalizzatore omogeneo con la stabilità e facilità di separazione di un catalizzatore eterogeneo.^{91,101} Sfortunatamente, tali sistemi presentano un'elevata decomposizione di H_2O_2 , che causa una diminuzione dell'efficienza del processo, e richiedono tempi di reazione lunghi. Per tali motivi l'applicazione di sistemi catalitici per ODS basati su POM non è pratica in contesti industriali.⁹³

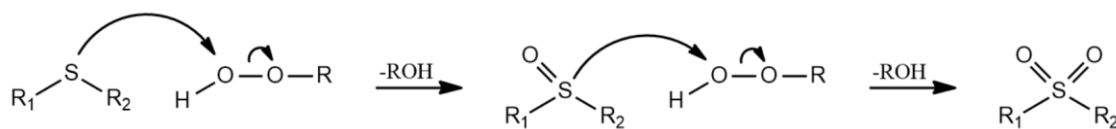
In questo contesto, recentemente, materiali ibridi a base di oxocluster di Zr^{IV} e poli-metilmetacrilato sono stati testati come catalizzatori eterogenei nella reazione di desolfurazione ossidativa usando perossido di idrogeno come agente ossidante.^{8,11} Il substrato testato è stato il p-metil tolil solfuro e, dopo una reazione della durata di 24 ore alla temperatura di $65^{\circ}C$, la concentrazione di solfuro si è ridotta da 300 ppm a 25-65 ppm.⁸

Il meccanismo generale di ossidazione di un solfuro organico è composto da due step, dove nel primo si forma il solfossido e nel secondo il solfone (Schema 5.1).^{77,104,105}



Schema 5.1. Schema della reazione di ossidazione del metil p-tolil solfuro (S) a metil p-tolil solfossido (SO) e metil p-tolil solfone (SO₂) in presenza di H_2O_2 come agente ossidante e con ACN come solvente.

Da studi cinetici è stato osservato che l'intermedio perossometallico, originato da specie metalliche in configurazione d^0 , agisce come ossidante elettrofilico nei confronti del solfuro e solfossido. Il meccanismo di reazione prevede quindi due attacchi nucleofili successivi dal solfuro al perossido, come indicato in Schema 5.2.^{105,106} Entrambi i processi di ossidazione sono reazioni bimolecolari del secondo ordine con costanti cinetiche k_1 per l'ossidazione del solfuro e k_2 per l'ossidazione del solfossido.



Schema 5.2. Schema generale della reazione di ossidazione di un solfuro tramite attacco nucleofilo del su H_2O_2 .

La velocità di reazione dipende dalla nucleofilicità del solfuro che attacca il complesso perossometallico elettrofilico. Conseguentemente, il solfuro presenta una velocità di reazione maggiore del solfossido; infatti, si osserva che $k_1 > k_2$.

In questo lavoro di Tesi è stato approfondito lo studio della reazione di ossidazione del p-metil tolil solfuro, come reazione modello di ODS, utilizzando H₂O₂ come agente ossidante e testando vari materiali ibridi come catalizzatori. In particolare, è stato studiato come la composizione degli ibridi, variando la natura degli oxocluster copolimerizzati con il metilmetacrilato, potesse variare l'attività del catalizzatore e quindi la conversione del p-metil tolil solfuro nei prodotti ossidati.

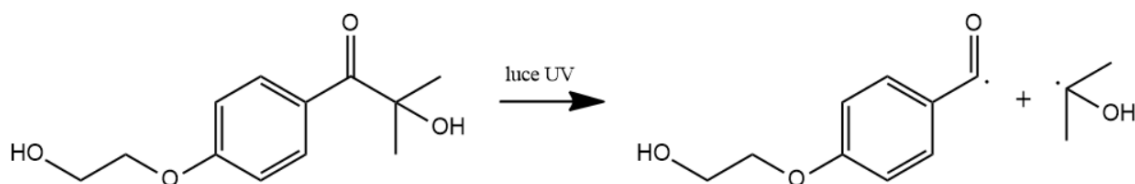
6. Risultati e discussione

6.1. Sintesi di materiali ibridi

Per la sintesi dei materiali ibridi oggetto di studio di questo lavoro di Tesi è stato necessario, inizialmente, ottenere gli oxocluster tramite procedure già riportate in letteratura.^{12-14,43} In particolare, sono stati sintetizzati gli oxocluster di formula chimica $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ [**Zr4**], $Ti_4O_2(O^iPr)_6(OMc)_6$ [**Ti4**], $Ti_6O_4(O^nBu)_8(OMc)_8$ [**Ti6**], $Ti_2Zr_4O_4(O^nBu)_2(OMc)_{14}$ [**Ti2Zr4**] e $Ti_4Zr_4O_6(O^nBu)_4(OMc)_{16}$ [**Ti4Zr4**]. I dettagli relativi alle sintesi sono riportati nel capitolo “Parte sperimentale” (Capitolo 7). Successivamente, gli oxocluster ottenuti sono stati utilizzati per la preparazione di materiali ibridi organico-inorganici di classe II tramite copolimerizzazione radicalica con un monomero organico, il metilmetacrilato. Il processo di polimerizzazione è avvenuto all’interno dello spazio confinato delle gocce in miniemulsione diretta (olio-in-acqua), con l’obiettivo di ottenere un buon controllo sulla dimensione e distribuzione dimensionale delle nanoparticelle ottenute.

La presenza di legami covalenti tra la componente inorganica e la matrice polimerica permette di ottenere un’elevata stabilità strutturale e migliora la distribuzione dell’oxocluster all’interno del polimero; in questo modo, è possibile evitare problemi legati alla lisciviazione e migrazione che possono verificarsi in materiali ibridi di classe I, nei quali sono presenti solamente interazioni deboli (legami idrogeno, forze di van der Waals) tra componente inorganica e organica.⁹ La presenza di vari gruppi con funzioni polimerizzabili (come il legame C=C) sulla superficie degli oxocluster permette a tali strutture di essere degli efficienti centri di reticolazione (*cross-linking*) per materiali polimerici. Gli oxocluster, inoltre, essendo formati da metalli in alto stato di ossidazione, possono essere utilizzati come sito catalitico in reazioni di ossidazione, dato che possiedono la capacità di attivare il perossido di idrogeno, quest’ultimo utilizzato come agente ossidante nelle prove di catalisi effettuate nel presente lavoro di Tesi.

La sintesi delle nanoparticelle è avvenuta tramite un processo di polimerizzazione radicalica fotoattivata tra i gruppi metacrilato dell'oxocluster ed il metilmetacrilato. La reazione è stata attivata utilizzando una lampada UV operante a una potenza di 400 W e utilizzando il fotoiniziatore Irgacure 2959, la cui decomposizione radicalica fotoattivata è riportata in Schema 6.1. Per tutte le sintesi è stata utilizzata una quantità di fotoiniziatore pari al 3% in peso rispetto alla massa di monomero impiegata.



Schema 6.1. Decomposizione radicalica fotoattivata della molecola di Irgacure 2959.

Il rapporto molare tra oxocluster e metilmetacrilato è stato mantenuto costante a 1:100 per tutte le prove. Studi precedenti, infatti, hanno dimostrato che tale rapporto migliora le proprietà catalitiche dell'ibrido Zr₄-MMA, aumentandone il grado di *swelling* in solventi organici e dunque migliorando l'accesso dei reagenti ai siti catalitici situati sulla superficie dell'oxocluster.^{8,67,79} Varie prove di sintesi sono state svolte variando il tempo di polimerizzazione con l'obiettivo di ottenere il maggior grado di polimerizzazione tra i monomeri. Sono state preparate varie miniemulsioni modificando il rapporto in massa tra fase idrofobica (oxocluster disciolto in metilmetacrilato) e fase acquosa (soluzione di tensioattivo sodio dodecilsolfato), per valutare l'influenza sulla stabilità della miniemulsione e sulla morfologia delle nanoparticelle. Nella Tabella 6.1 sono riportati i dettagli sperimentali di tutte le sintesi di materiali ibridi effettuate.

La nomenclatura dei campioni di materiali ibridi sintetizzati è composta dalla sigla dell'oxocluster utilizzato (**Zr₄**, **Ti₄**, **Ti₆**, **Ti₂Zr₄** o **Ti₄Zr₄**), dalla sigla del comonomero organico (MMA: metilmetacrilato), dal rapporto in massa tra fase organica e acquosa utilizzato nella preparazione della miniemulsione (1:4, 1:4.5 o 1:5) e dal il tempo di polimerizzazione (5, 10, 20, 30, 40, 50 minuti).

Ibrido	Oxocluster	Rapporto in massa fase organica/acquosa della miniemulsione	Tempo di polimerizzazione (min)
Zr ₄ -MMA-1:4-5	Zr₄	1:4	5
Zr ₄ -MMA-1:4-10			10
Zr ₄ -MMA-1:4-20			20
Zr ₄ -MMA-1:4-30			30
Zr ₄ -MMA-1:4-40			40
Zr ₄ -MMA-1:4-50			50
Zr ₄ -MMA-1:4.5-20		1:4.5	20
Zr ₄ -MMA-1:5-20		1:5	20
Ti ₄ -MMA-1:4-20	Ti₄	1:4	20
Ti ₆ -MMA-1:4-20	Ti₆		
Ti ₂ Zr ₄ -MMA-1:4-20	Ti₂Zr₄		
Ti ₄ Zr ₄ -MMA-1:4-20	Ti₄Zr₄		

Tabella 6.1. Materiali ibridi sintetizzati in questo lavoro di Tesi.

Per la preparazione della miniemulsione inizialmente è stata valutata l'influenza di due variabili:

- rapporto in massa tra fase organica, costituita dall'oxocluster e metilmetacrilato in rapporto molare 1:100, e fase acquosa, una soluzione di sodio dodecilsolfato (SDS);
- tempo di sonicazione.

Partendo dall'oxocluster di zirconio (**Zr₄**), sono stati testati diversi rapporti in massa (1:4, 1:4.5, 1:5) tra la fase organica e la fase acquosa, con lo scopo di ottenere una miniemulsione stabile e valutare la possibile influenza di tale rapporto sulla morfologia delle nanoparticelle. La scelta di utilizzare il sodio dodecilsolfato (SDS) come tensioattivo nella preparazione della miniemulsione diretta è stata giustificata dai risultati ottenuti in uno studio precedente, nel quale è stato dimostrato che tale tensioattivo permette di ottenere elevati gradi di reticolazione (*cross linking*) durante il processo di polimerizzazione ed una buona dispersione dell'oxocluster all'interno della matrice polimerica di metilmetacrilato.^{67,107}

La concentrazione di tensioattivo nella fase acquosa è stata scelta sulla base dei risultati riportati nello studio di Hecht et al., nel quale è stata studiata la correlazione tra la concentrazione di tensioattivo (SDS) e la dimensione delle gocce di fase dispersa (fase dispersa composta da metilmetacrilato).⁶³ Una distribuzione dimensionale di gocce nel regime della miniemulsione è stata ottenuta con una concentrazione di tensioattivo pari a 3 g/l, dato ulteriormente confermato nel successivo lavoro di Benedetti et al. nel quale sono state ottenute nanoparticelle ibride a base di oxocluster **Zr₄** e MMA sfruttando la tecnica della polimerizzazione in miniemulsione diretta con una soluzione di SDS di concentrazione pari a 3 g/l.⁵³

I dettagli sperimentali della preparazione della miniemulsione sono riportati nel capitolo "Parte sperimentale" (Capitolo 7). Lo schema di preparazione di una miniemulsione è riportato in Figura 6.1.

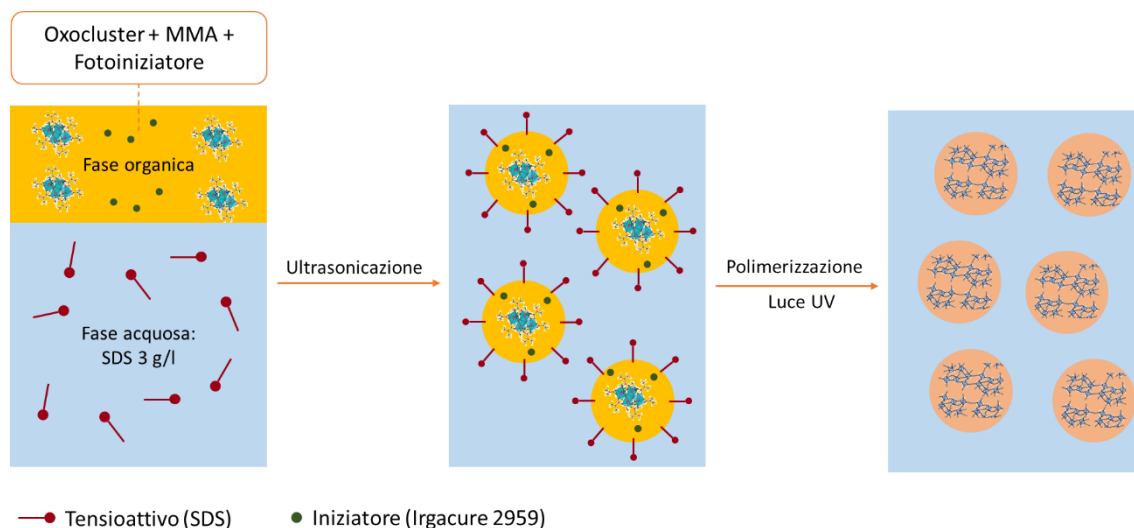


Figura 6.1. Schema di sintesi delle nanoparticelle ibride organico-inorganiche tramite polimerizzazione fotoattivata all'interno dello spazio confinato di gocce in miniemulsione diretta.

La miniemulsione più stabile è stata ottenuta con un rapporto in massa di 1:4 tra fase organica e fase acquosa. Con tale rapporto, la miniemulsione è rimasta stabile fino a 72 h; oltre tale periodo è stato osservato l'inizio della separazioni tra le fasi. Dopo una settimana, è stato osservato che la separazione delle fasi era quasi completa. Le miniemulsioni ottenute presentavano un colore bianco e un aspetto opalescente e lattiginoso uniforme in tutto il volume della miniemulsione ottenuta.

In seguito alla polimerizzazione delle emulsioni, le nanoparticelle ottenute presentano morfologia sferica, come si osserva dalle immagini SEM in Figura 6.2(a), 6.2(b). Utilizzando un rapporto in massa 1:4.5 tra fase organica e fase acquosa le nanoparticelle ottenute hanno evidenziato una morfologia sferica ma non completamente uniforme, a differenza delle nanoparticelle perfettamente sferiche ottenute con il rapporto 1:4; inoltre, sono presenti delle porzioni con formazione di agglomerati, come si osserva dalle Figure 6.2(c) e 6.2(d). Con un rapporto in massa pari a 1:5, invece, sono stati ottenuti degli aggregati non sferici, come si osserva nelle Figure 6.2(e) e 6.2(f).

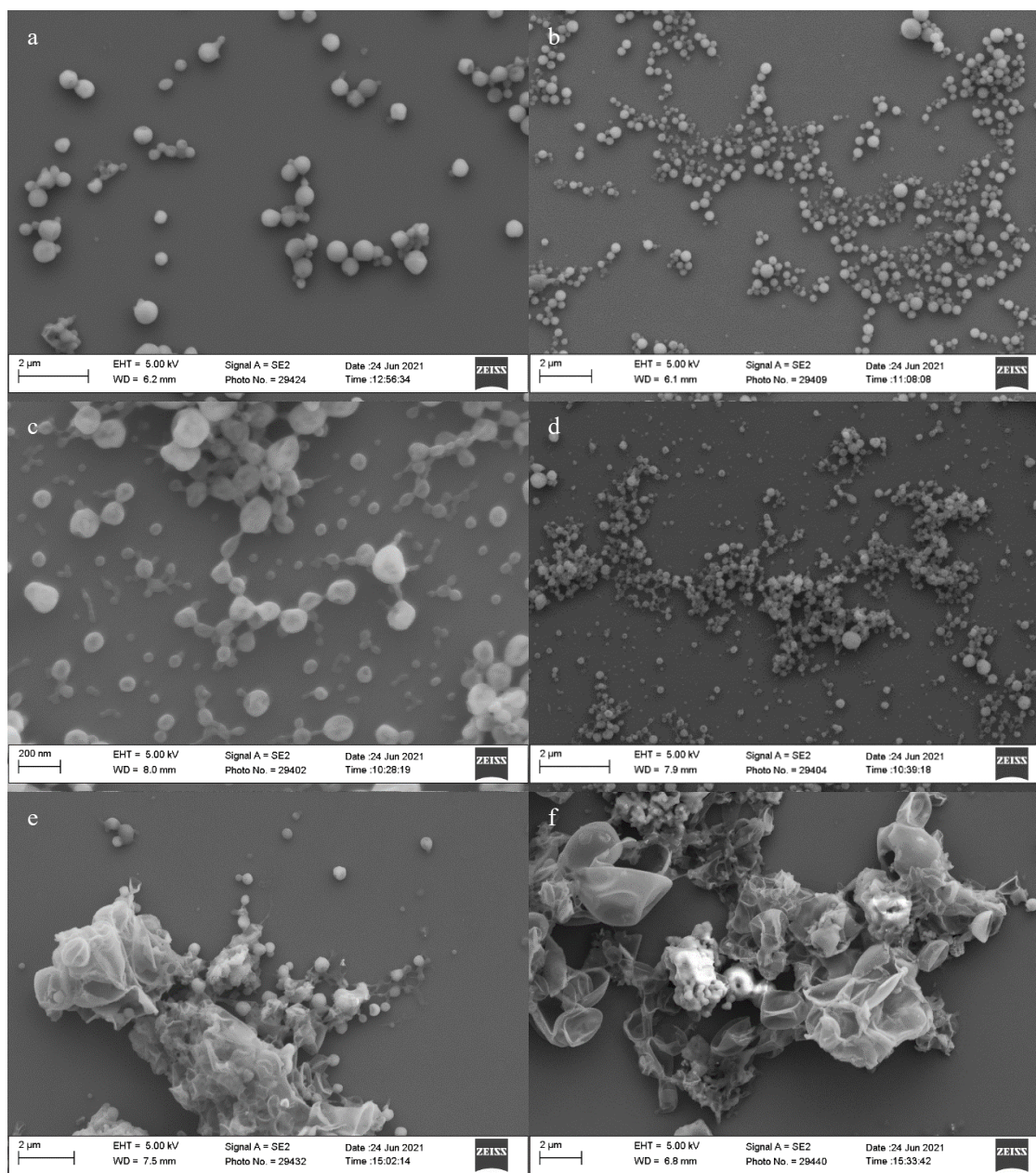


Figura 6.2. Immagini SEM dei materiali ibridi contenenti l'oxocluster Zr_4 ottenuti tramite polimerizzazione di una miniemulsione ottenuta con rapporto in massa tra fase organica e acquosa pari a 1:4 (a, b), 1:4.5 (c, d) e 1:5 (e, f).

L'analisi del raggio idrodinamico delle nanoparticelle in sospensione in acqua è stata eseguita tramite DLS. Dal grafico riportato in Figura 6.3 è possibile osservare che la distribuzione dimensionale delle nanoparticelle è compresa tra 40 e 300 nm. Questo dato indica, inoltre, che la miniemulsione dalla quale sono state ottenute le nanoparticelle è formata da gocce che rientrano nel regime di dimensioni della miniemulsione (50-500 nm).⁵⁶

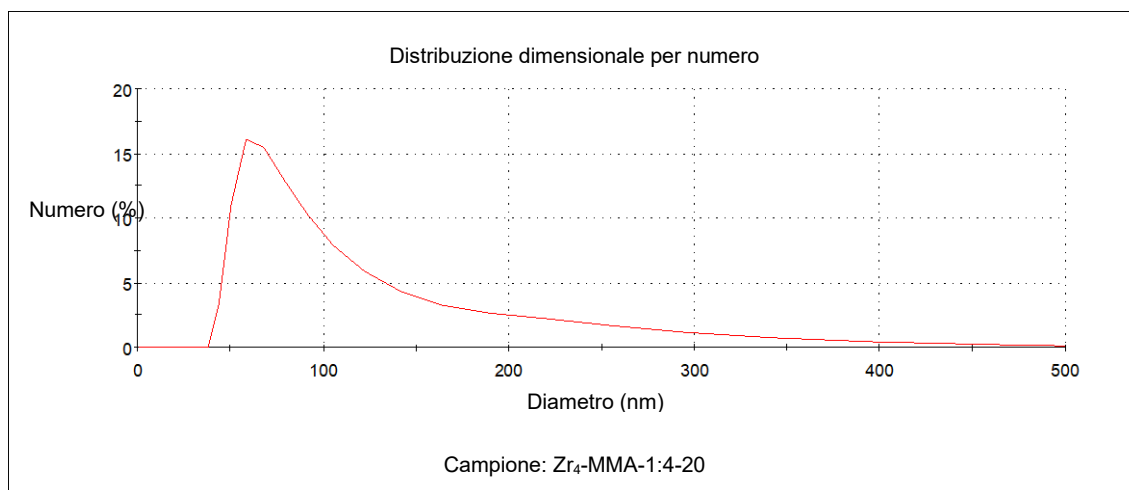


Figura 6.3. Analisi DLS del campione Zr₄-MMA-1:4-20 ottenuto tramite polimerizzazione di una miniemulsione ottenuta con un tempo di sonicazione di 3 minuti

Nella sintesi delle nanoparticelle di ibrido Zr₄-MMA sono stati testati due tempi di sonicazione per la preparazione della miniemulsione, 3 e 6 minuti (potenza del sonicatore pari a 366 W), che non hanno tuttavia evidenziato differenze nella stabilità della miniemulsione e nelle dimensioni delle nanoparticelle rilevate tramite analisi DLS.

Alla luce di questi risultati emerge che il parametro che più influenza la stabilità e morfologia delle nanoparticelle ottenute per polimerizzazione radicalica della miniemulsione è il rapporto in massa tra la fase organica e la fase acquosa. Come conseguenza, nelle prove di copolimerizzazione successive utilizzando gli oxocluster Ti₄, Ti₆, Ti₂Zr₄ e Ti₄Zr₄ e metilmetacrilato (mantenendo il rapporto molare pari a 1:100) è stato utilizzato un rapporto in massa 1:4 tra fase organica e fase acquosa. Il tempo di sonicazione è stato mantenuto per tutte le prove a 3 minuti (366 W).

In seguito alla polimerizzazione, le nanoparticelle ibride ottenute sono state inizialmente caratterizzate mediante spettroscopia infrarossa (ATR). Gli assorbimenti nello spettro IR caratteristici dell'oxocluster cadono nella regione intorno ai 1500 cm⁻¹: di particolare rilevanza sono lo *stretching* asimmetrico (1560-1540 cm⁻¹) e simmetrico (1500-1450 cm⁻¹) del gruppo carbossilato coordinato al metallo.¹⁰⁸ Negli ibridi, a causa del maggior contributo della matrice polimerica di polimetilmetacrilato (PMMA), i segnali relativi all'oxocluster risultano meno intensi e l'analisi IR fornisce informazioni principalmente sulla componente polimerica del materiale ibrido. Ciò è chiaramente

rappresentato nella Figura 6.4, dove gli spettri di Zr_4 -MMA-1:4-20 e PMMA vengono confrontati con lo spettro IR dell'oxocluster Zr_4 . Come è possibile osservare dal confronto degli spettri, i segnali dell'oxocluster relativi allo *stretching* asimmetrico ($1566-1544\text{ cm}^{-1}$) e simmetrico ($1500-1456\text{ cm}^{-1}$) del gruppo carbossilato sono più deboli nello spettro ibrido rispetto a quello dell'oxocluster, fatto causato dalla "diluizione" dell'oxocluster all'interno del polimero polimetilmetacrilato. Infatti, è possibile notare la somiglianza tra lo spettro del PMMA e dell'ibrido.

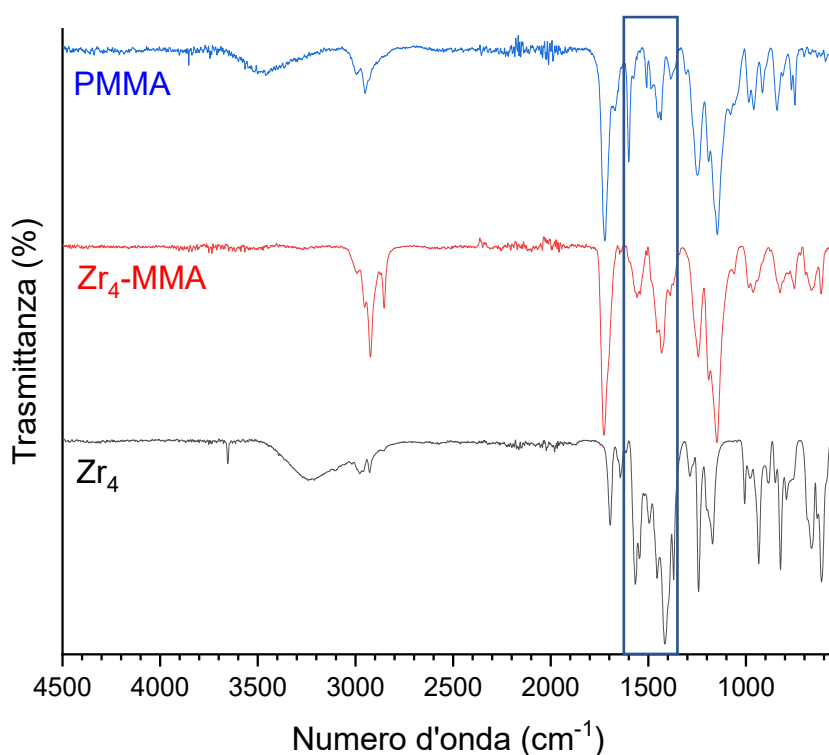


Figura 6.4. Confronto tra spettri ATR dell'oxocluster Zr_4 , dell'ibrido Zr_4 -MMA-1:4-20 e del polimetilmetacrilato (PMMA). Il riquadro evidenzia la zona degli *stretching* simmetrici e asimmetrici dei gruppi metacrilato coordinati all'oxocluster.

Le analisi ATR sono state utilizzate per quantificare in modo relativo il grado di polimerizzazione dei campioni. Per farlo sono stati presi in considerazione i picchi relativi ai doppi legami C=C (visibili a 1642 cm^{-1}), appartenenti sia all'oxocluster che ai monomeri, e al doppio legame C=O (visibili a 1720 cm^{-1}), relativo ai gruppi carbossilato e ai gruppi carbonilici dell'oxocluster e del monomero. Il rapporto delle aree relative ai segnali dei gruppi C=C e C=O è indice di un grado di polimerizzazione più o meno elevato; in particolare, un segnale debole relativo a C=C indica la scarsa presenza di doppi legami

alchilici e di conseguenza un processo di polimerizzazione quasi completo. Un metodo per stimare qualitativamente il grado di polimerizzazione consiste quindi nel confrontare l'area del picco relativo al C=O e quello relativo allo *stretching* C=C:^{109,110} durante la polimerizzazione, i doppi legami C=C del metacrilato subiscono la reazione di polimerizzazione e, conseguentemente, la relativa intensità di banda cala, mentre l'intensità del picco relativo al carbonile rimane inalterata. Sono state svolte varie prove di sintesi di nanoparticelle ibride Zr₄-MMA testando vari tempi di polimerizzazione (5, 10, 20, 30, 40, 50 minuti), in modo da ottenere il massimo grado di polimerizzazione. I valori ottenuti sono riportati in Tabella 6.2.

Campione	Tempo di polimerizzazione (min)	Area C=C	Area C=O	Rapporto (C=C/C=O) %
Zr ₄ -MMA-1:4-5	5	0.15	0.63	24
Zr ₄ -MMA-1:4-10	10	0.11	0.98	11
Zr ₄ -MMA-1:4-20	20	0.07	0.99	7
Zr ₄ -MMA-1:4-30	30	0.07	0.97	7
Zr ₄ -MMA-1:4-40	40	0.06	0.68	8
Zr ₄ -MMA-1:4-50	50	0.07	0.89	8

Tabella 6.2. Campioni di materiali ibridi ottenuti variando il tempo di polimerizzazione; sono riportate le relative aree dei picchi associati agli *stretching* dei legami C=C e C=O.

I valori ottenuti dal rapporto $C=C/C=O$ mostrano che non è presente una significativa differenza nel grado di polimerizzazione ottenuto nelle reazioni di polimerizzazione della durata superiore a 20 minuti. Alla luce di questo risultato, in tutte le prove di polimerizzazione successive, utilizzando gli oxocluster Ti_4 , Ti_6 , Ti_2Zr_4 e Ti_4Zr_4 , la reazione di polimerizzazione è stata condotta con un tempo di 20 minuti. A titolo di esempio, in Figura 6.5 è riportato il confronto tra gli spettri ATR degli ibridi ottenuti dopo una polimerizzazione della durata di 5 minuti per il campione Zr_4 -MMA-1:4-5 e 20 minuti per il campione Zr_4 -MMA-1:4-20. Come è possibile osservare dal confronto tra i due spettri, l'intensità del segnale relativo allo *stretching* del legame $C=C$ del polimero ottenuto in seguito a una polimerizzazione della durata di 5 minuti è maggiore di quella del polimero ottenuto dopo una polimerizzazione di 20 minuti.

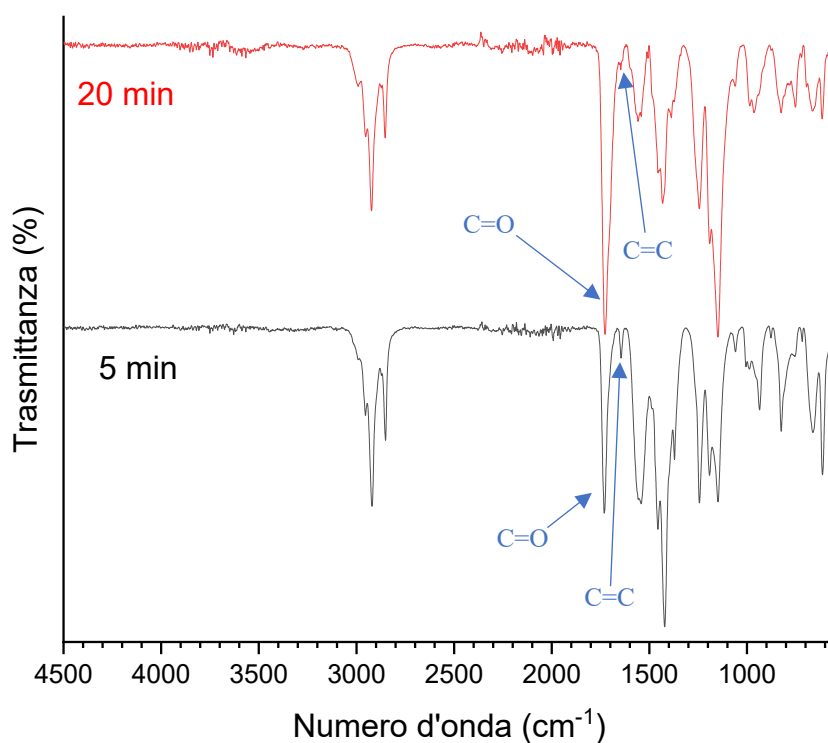


Figura 6.5. Confronto tra spettri ATR dei campioni Zr_4 -MMA-1:4-5 e Zr_4 -MMA-1:4-20 ottenuti, rispettivamente, in seguito a una polimerizzazione della durata di 5 e 20 minuti.

La presenza di oxocluster all'interno dei materiali ibridi è stata verificata tramite spettroscopia Raman, con la quale è possibile rilevare i segnali a bassi numeri d'onda (tra 210 e 230 cm^{-1}) associati ai moti vibrazionali del legame M-O-M (M: Zr, Ti).¹¹ Ciò è chiaramente rappresentato nella Figura 6.6, dove, a titolo di esempio, è riportato il confronto

degli spettri Raman nella regione 400-150 cm^{-1} dell'oxocluster Zr_4 e del relativo ibrido $\text{Zr}_4\text{-MMA-1:4-20}$. Il riquadro evidenzia i segnali relativi allo *stretching* del legame Zr-O-Zr nell'oxocluster e nell'ibrido a 215 cm^{-1} .

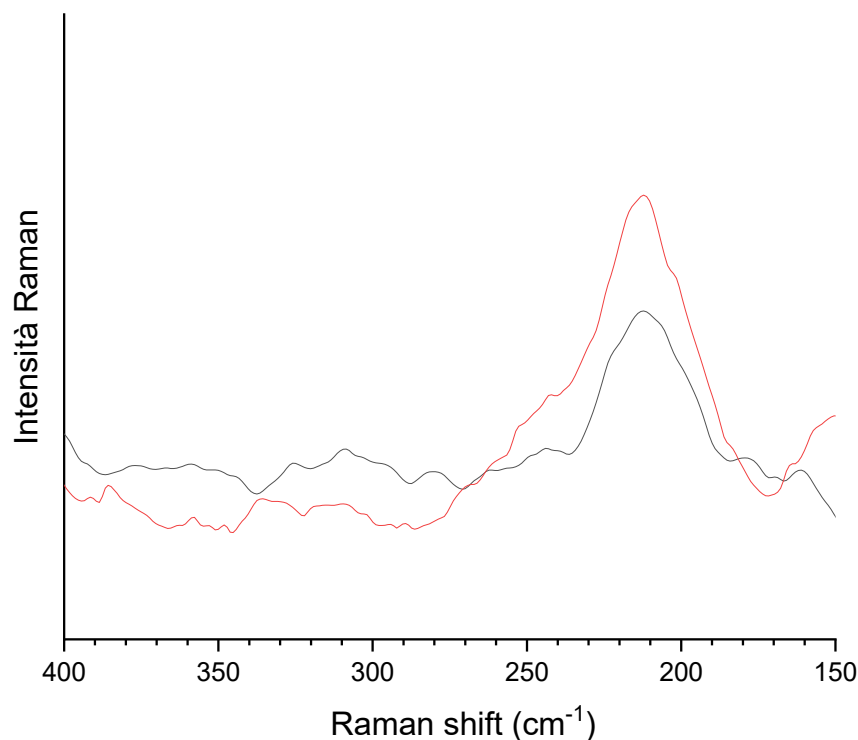


Figura 6.6. Confronto tra spettri Raman dell'oxocluster Zr_4 (linea rossa) e dell'ibrido $\text{Zr}_4\text{-MMA-1:4-20}$ (linea nera)

L'interazione tra catalizzatore e solvente di reazione ha un ruolo fondamentale per comprendere le proprietà catalitiche di un materiale. L'oxocluster agisce come agente reticolante durante il processo di polimerizzazione; infatti, mentre il polimero lineare di polimetilmetacrilato si discioglie completamente in una vasta varietà di solventi organici, i materiali ibridi, grazie alla presenza dell'oxocluster che funge da agente reticolante, presentano il fenomeno del rigonfiamento (*swelling*). In vari studi è stato osservato come il grado di rigonfiamento è inversamente proporzionale al grado di reticolazione e, di conseguenza, alla concentrazione di oxocluster (agente reticolante) presente nella matrice polimerica.^{14,44}

Con il fine di determinare il grado di reticolazione dei materiali ibridi ottenuti, sono state svolte delle prove di *swelling* in acetonitrile, solvente delle successive reazioni di

catalisi. Il fenomeno di *swelling*, o rigonfiamento, permette di valutare l'accesso ai siti catalitici da parte del substrato trasportato dal solvente, influenzando così la cinetica della reazione. Mentre il polimero lineare di polimetilmetacrilato si scioglie completamente in acetonitrile (ACN), i materiali ibridi, grazie alla presenza dell'oxocluster che funge da agente reticolante, non si disciolgono ma si rigonfiano.

La prova di *swelling* consiste nel pesare accuratamente un frammento di materiale ibrido secco (sintetizzato in *bulk*) e immergerlo in acetonitrile per un tempo di 72 ore. Al termine, si ripete la pesata dell'ibrido e si calcola la differenza tra le due masse, normalizzate sulla massa iniziale dell'ibrido secco, che permette di determinare il valore di *swelling* I_{sw} , come riportato nell'Equazione 6.1.

$$I_{sw} = \frac{(wt_{wet} - wt_{dry})}{wt_{dry}} \times 100 \quad (6.1)$$

La scelta di utilizzare l'acetonitrile è dovuta alla polarità intermedia di tale solvente ($E_T(30) = 46^\dagger$)^{111,112} che consente, nelle successive prove di catalisi, l'accesso ai siti catalitici degli ibridi da parte sia dei substrati ossidabili che dell'agente di ossidazione H₂O₂. Infatti, in studi recenti, è stato dimostrato che l'acetonitrile è un buon solvente nella reazione di ossidazione del metil p-tolil solfuro catalizzata da materiali ibridi a base di oxocluster di Zr.^{8,67,79} I valori di *swelling* ottenuti per gli ibridi sintetizzati sono riportati in Tabella 6.3.

Cam- pione	Zr ₄ -MMA- 1:4-20	Ti ₄ -MMA- 1:4-20	Ti ₆ -MMA- 1:4-20	Ti ₂ Zr ₄ -MMA- 1:4-20	Ti ₄ Zr ₄ -MMA- 1:4-20
I_{sw} (%)	59	73	67	55	49

Tabella 6.3. Valori di *swelling* in acetonitrile ottenuti per i vari materiali ibridi sintetizzati.

[†] $E_T(30)$ è uno dei parametri spettroscopici empirici, che si basano sull'uso di determinati cromofori sensibili al solvente, che possono essere usati per stabilire la polarità di un solvente. In particolare, $E_T(30)$ è definito sulla base dell'energia di transizione per la banda di assorbimento $\pi-\pi^*$ di trasferimento di carica intramolecolare del colorante N-fenolato di piridinio, misurata in kilocalorie per mole (kcal/mole), a temperatura ambiente (25° C) e pressione normale.^{112,136}

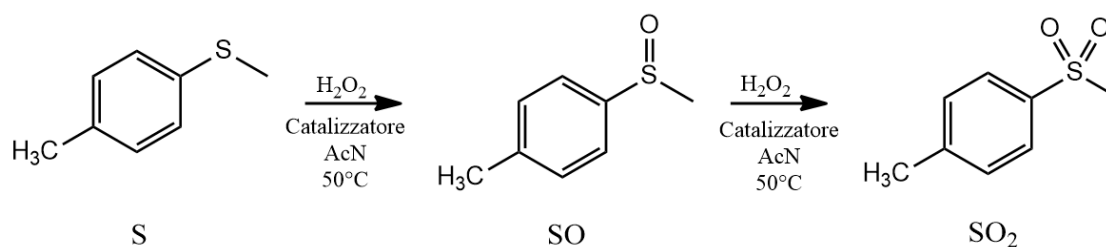
Dai dati riportati in Tabella 6.3 è possibile osservare che i valori maggiori di *swelling* in acetonitrile sono stati ottenuti con gli ibridi a base degli oxocluster **Ti4** e **Ti6**. Questo risultato è ragionevole considerando il fatto che sono gli oxocluster che presentano il minor numero di gruppi funzionali polimerizzabili, ovvero i gruppi metacrilato, che circondano il *core* inorganico; quindi, possono essere considerati come agenti reticolanti meno efficaci rispetto agli altri oxocluster che presentano un numero maggiore di gruppi metacrilato.

Ricordando che la formula del cluster **Ti4** è $\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6(\text{OMc})_6$ (dove O^iPr è isopropossido e OMc è metacrilato) e quella per **Ti6** è $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OBu})_8(\text{OMc})_8$ (dove OBu è butossido e OMc è metacrilato) si può notare come queste due strutture contengano rispettivamente 6 e 8 funzionalità polimerizzabili. Si noti infatti che gli oxocluster **Zr4** ($\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{OMc})_{12}$), **Ti2Zr4** ($\text{Ti}_2\text{Zr}_4\text{O}_4(\text{OBu})_2(\text{OMc})_{14}$) e **Ti4Zr4** ($\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{O}_6(\text{OBu})_4(\text{OMc})_{16}$) contengono rispettivamente 12, 14 e 16 gruppi funzionali polimerizzabili, con conseguenti valori di *swelling* minori dovuti al maggior grado di reticolazione che si ottiene durante la reazione di polimerizzazione con il metilmetacrilato.

6.2. Prove di ossidazione catalitica

6.2.1. Ossidazione di metil p-tolil solfuro

Gli ibridi sintetizzati sono stati testati come catalizzatori eterogenei in diverse reazioni di ossidazione, utilizzando il perossido di idrogeno come agente ossidante. Inizialmente è stata studiata la reazione di ossidazione del metil p-tolil solfuro (**S**) con H_2O_2 (Schema 6.2). La reazione in oggetto prevede due stadi consecutivi di trasferimento di ossigeno: nel primo stadio si ottiene il solfossido (**SO**) e nel secondo il solfone (**SO₂**). La legge cinetica è bimolecolare del secondo ordine totale, per entrambi gli stadi.¹¹³



*Schema 6.2. Schema della reazione di ossidazione del metil p-tolil solfuro (**S**) a metil p-tolil solfossido (**SO**) e metil p-tolil solfone (**SO₂**), con H_2O_2 come agente ossidante, ACN come solvente e a 50°C.*

Per tutte le prove catalitiche le condizioni sperimentali sono state:

- rapporto molare tra oxocluster e substrato pari a 0.28 %;
- rapporto molare tra substrato e H_2O_2 pari a 1:2;
- solvente di media polarità: acetonitrile (ACN);
- temperatura di 50 °C;
- tempo di reazione di 24 ore.

I siti catalitici interni all'ibrido sono accessibili grazie al rigonfiamento della matrice polimerica in acetonitrile (solvente di catalisi), che consente la diffusione all'interno del polimero sia del substrato che di H_2O_2 . Il profilo cinetico delle reazioni è stato seguito tramite gascromatografia, attraverso prelievi periodici dalla miscela di reazione, come

descritto nel Capitolo 7 (Parte sperimentale). I valori ottenuti di resa, selettività e le costanti cinetiche k_1 e k_2 , rispettivamente del primo e secondo stadio, sono riportate nella Tabella 6.4. Durante le prove di catalisi, è stata riscontrata una marcata selettività verso la formazione del solfone con gli ibridi basati sugli oxocluster **Zr₄**, **Ti₄** e **Ti₆**, mentre una minor selettività verso il prodotto più ossidato è stata osservata con gli ibridi basati sui due oxocluster misti **Ti₂Zr₄** e **Ti₄Zr₄**. In Figura 6.7 sono riportati i profili cinetici dell'ossidazione del metil p-tolil solfuro (**S**) al solfossido (**SO**) e solfone (**SO₂**) ottenute tramite *fitting* ai minimi quadrati di una cinetica del secondo ordine con l'ausilio del programma SCIENTIST MICROMATH.

Catalizzatore	Conversione % 1 h	Conversione % 4 h	Conversione % 24 h	SO: SO ₂ 1 h	SO: SO ₂ 4 h	SO: SO ₂ 24 h	R ₀ μM/s	k ₁ , k ₂ M ⁻¹ s ⁻¹	$\frac{k_1}{k_2}$
No cat.	18	36	69	89:11	87:13	57:43	949	1.3 x 10 ⁻⁴ 3.7 x 10 ⁻⁵	3.5
Zr ₄ -MMA	96	96	99	4:96	2:98	1:99	1228	1.5 x 10 ⁻² 9.5 x 10 ⁻³	1.5
Ti ₄ -MMA	98	99	99	3:97	3:97	2:98	1328	1.2 x 10 ⁻¹ 9.2 x 10 ⁻²	1.3
Ti ₆ -MMA	98	99	99	3:97	3:97	2:98	1312	1.2 x 10 ⁻¹ 9.0 x 10 ⁻²	1.3
Ti ₂ Zr ₄ -MMA	82	83	83	28:72	28:72	28:72	1275	8.8 x 10 ⁻² 4.8 x 10 ⁻²	1.8
Ti ₄ Zr ₄ -MMA	77	77	78	40:60	40:60	39:61	1262	7.9 x 10 ⁻² 3.4 x 10 ⁻²	2.4

Tabella 6.4. Condizioni di reazione: 2.4 ml di acetonitrile, 1 mmol di metil *p*-tolil solfuro, 2 mmol di H₂O₂ (da soluzione acquosa 35% in peso). Quantità di catalizzatore tale da fornire un rapporto molare tra oxocluster contenuto nell'ibrido e *S* pari a 0.28%. Temperatura di reazione pari a 50°C. Valore di velocità iniziale (R₀) calcolato nei primi 5 minuti di reazione. La conversione è riferita al rapporto molare tra prodotti ossidati (SO e SO₂) e *S* iniziale.

I dati riportati in Tabella 6.4 mostrano un netto incremento della velocità di reazione in presenza dei materiali ibridi rispetto alla reazione non catalizzata. Innanzitutto, è possibile osservare come il rapporto tra k_1 e k_2 , rispetto alla reazione non catalizzata, subisca un netto calo in tutte le reazioni catalizzate, indice di una maggior tendenza a formare il prodotto completamente ossidato. Tutte le reazioni catalizzate si presentano veloci e selettive nei confronti del solfene finale.

Si può notare come i valori di conversione e selettività verso il metil p-tolil solfene (SO_2) nelle reazioni catalizzate da $\text{Ti}_4\text{-MMA}$ e $\text{Ti}_6\text{-MMA}$ non mostrano sostanziali differenze. Infatti, è stata ottenuta una conversione del solfuro quasi quantitativa (98%) in entrambi i casi dopo solamente un'ora di reazione. Inoltre, anche la selettività verso il prodotto più ossidato (SO_2), è identica per entrambi i catalizzatori ed è molto elevata: dopo un'ora, il 97% dei prodotti ossidati è composto da SO_2 . Infine, con i catalizzatori $\text{Ti}_4\text{-MMA}$ e $\text{Ti}_6\text{-MMA}$ sono state ottenute le velocità iniziali R_0 (calcolate nei primi 5 minuti di reazione) più elevate tra tutti i catalizzatori testati ($R_0 > 1300 \mu\text{M/s}$).

Il catalizzatore $\text{Zr}_4\text{-MMA}$ ha permesso anch'esso di ottenere un valore di conversione molto elevato già dopo un'ora di reazione (96%) con una marcata selettività verso SO_2 (il rapporto tra SO e SO_2 dopo un'ora di reazione è 1:96). La velocità iniziale di reazione R_0 è risultata essere leggermente inferiore rispetto alle prove in cui sono stati utilizzati i catalizzatori a base degli oxocluster monometallici di titanio Ti_4 e Ti_6 (1228 $\mu\text{M/s}$). Dopo 24 ore di reazione la conversione del metil p-tolil solfuro ai prodotti ossidati è quasi totale: pari al 99% con rapporto molare tra SO e SO_2 pari a 1:99.

La conversione e la selettività verso il solfene sono, invece, minori nel caso delle reazioni catalizzate da $\text{Ti}_2\text{Zr}_4\text{-MMA}$ e $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{-MMA}$. I valori di conversione ottenuti dopo 24 ore per i catalizzatori $\text{Ti}_2\text{Zr}_4\text{-MMA}$ e $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{-MMA}$ sono stati pari a 83% e 78% rispettivamente. I valori di selettività verso il prodotto più ossidato (SO_2) ottenuti dopo 24 ore sono stati 71% e 69% rispettivamente per le reazioni catalizzate da $\text{Ti}_2\text{Zr}_4\text{-MMA}$ e $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{-MMA}$. I valori delle velocità iniziali R_0 ottenuti sono stati pari a 1275 $\mu\text{M/s}$ per la reazione con $\text{Ti}_2\text{Zr}_4\text{-MMA}$ e 1262 $\mu\text{M/s}$ per la reazione con $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{-MMA}$, risultati molto simili al valore di R_0 dalla reazione catalizzata dall'ibrido $\text{Zr}_4\text{-MMA}$.

La maggior conversione e selettività per i catalizzatori $\text{Ti}_4\text{-MMA}$ e $\text{Ti}_6\text{-MMA}$ rispetto a tutti gli altri catalizzatori testati è in linea con i valori di *swelling* ottenuti per questi due

composti; infatti, gli ibridi Ti_4 -MMA e Ti_6 -MMA sono stati quelli che hanno manifestato un grado di rigonfiamento in acetonitrile maggiore tra tutti gli ibridi sintetizzati. Un grado di rigonfiamento maggiore indica una minor reticolazione del polimero e, quindi, una maggior facilità per substrati e intermedi di reazione di raggiungere, per mezzo del solvente di reazione, la superficie dell'oxocluster, sito attivo del catalizzatore. La minor reticolazione (e quindi il maggior rigonfiamento in acetonitrile) degli ibridi Ti_4 -MMA e Ti_6 -MMA rispetto agli altri ibridi ottenuti è causata dalla presenza negli oxocluster Ti_4 e Ti_6 di un numero minore di gruppi metacrilato polimerizzabili (6 per Ti_4 e 8 per Ti_6) rispetto agli oxocluster Zr_4 , Ti_2Zr_4 e Ti_4Zr_4 . Infatti, questi ultimi possiedono un numero maggiore di gruppi metacrilato polimerizzabili (12 per Zr_4 , 14 per Ti_2Zr_4 e 16 per Ti_4Zr_4) che hanno permesso di ottenere gradi di *swelling* minori con i relativi ibridi.

Inoltre, la reattività più elevata dei composti di Ti^{IV} nell'attivazione della molecola di perossido di idrogeno rispetto ai composti di Zr^{IV} è in linea con i risultati di precedenti studi, nei quali catalizzatori a base di metalli di transizione d^0 (Mo, W, V)^{18,114-116}, tra cui il titanio¹¹⁷, hanno dimostrato avere un maggior potere ossidante per i solfuri rispetto a composti mononucleari di zirconio¹¹⁸.

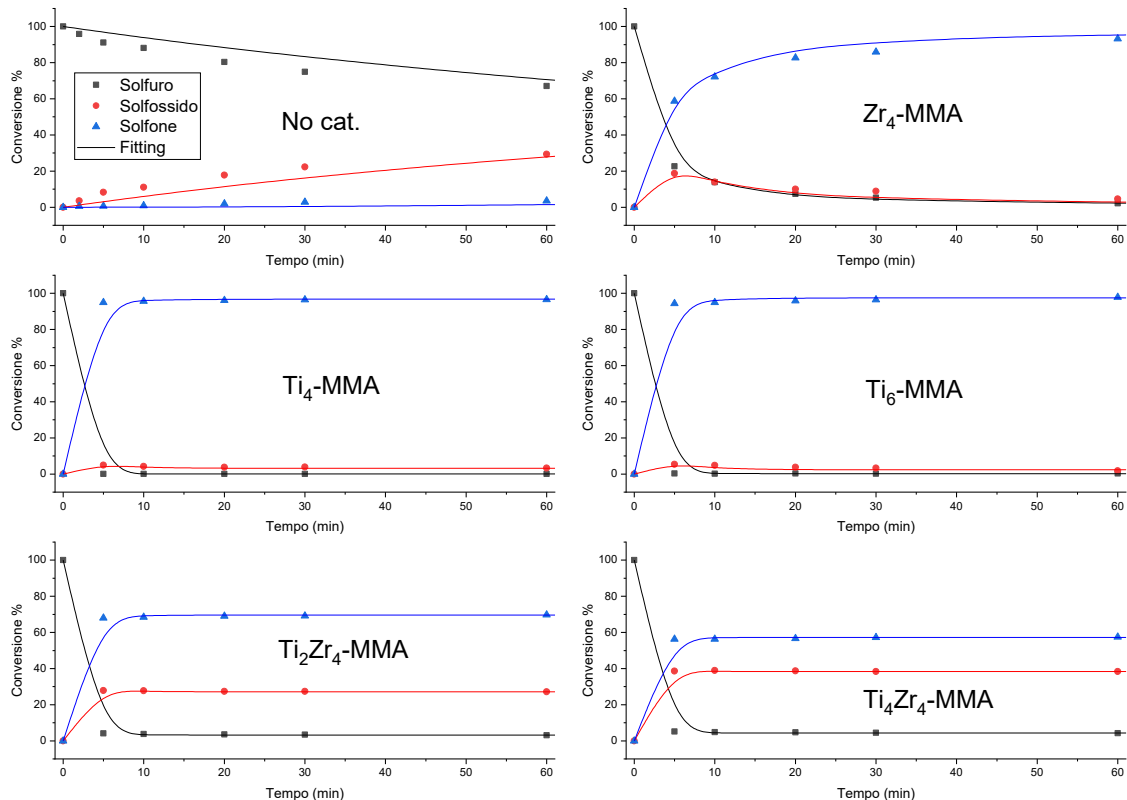


Figura 6.7. Tracce cinetiche della reazione di ossidazione di S (punti neri) a SO (punti rossi) e a SO_2 (punti blu) catalizzata da ibridi a base di oxocluster in presenza di H_2O_2 . La linea continua indica il fitting della cinetica di secondo ordine.

6.2.2. Ossidazione di alcol benzilico e cicloottene

Poiché tutte le nanoparticelle ibride testate hanno evidenziato una buona attività catalitica attivando la molecola del perossido di idrogeno nella reazione di ossidazione del metil p-tolil solfuro, è stata ampliata l'esplorazione della loro attività catalitica con delle prove preliminari di ossidazione dell'alcool benzilico (**BzOH**) a benzaldeide (**BzO**) acido benzoico (**BzOOH**) e nell'ossidazione del cicloottene (**C**) a cicloottene ossido (**CO**). Gli schemi dell'ossidazione delle due reazioni sono riportati in Figura 6.8 e 6.9, rispettivamente.

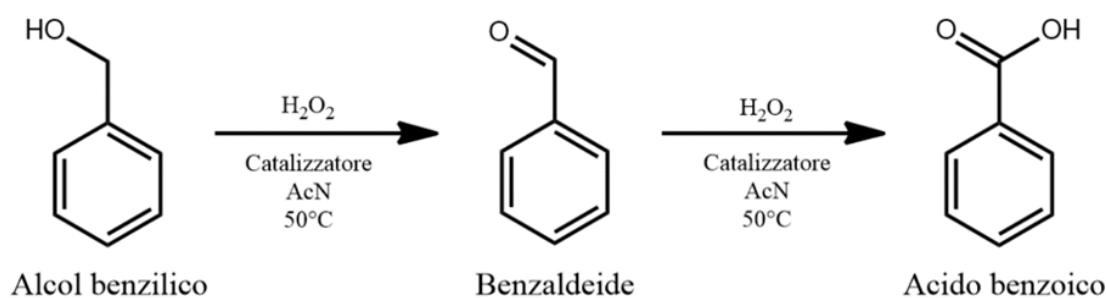


Figura 6.8. Schema della reazione di ossidazione dell'alcol benzilico (**BzOH**) a benzaldeide (**BzO**) e acido benzoico (**BzOOH**), con H_2O_2 come agente ossidante, ACN come solvente e alla temperatura di 50°C .

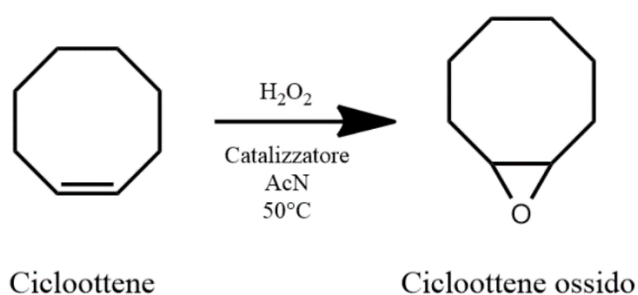


Figura 6.9. Schema della reazione di ossidazione del cicloottene (**C**) a ossido di cicloottene (**CO**) con H_2O_2 come agente ossidante, ACN come solvente e alla temperatura di 50°C .

L'ossidazione degli alcoli primari e secondari^{17,18,20,68,70} e l'eossidazione delle olefine²¹ sono considerate tra le reazioni più importanti in chimica organica. Infatti, i prodotti ottenuti, ovvero aldeidi, acidi carbossilici ed epossidi, rappresentano importanti intermedi nella sintesi di molti prodotti della chimica fine e dei prodotti farmaceutici.^{17,22}

La benzaldeide (**BzO**), ottenuta per ossidazione dell'alcol benzilico, è un composto di notevole interesse industriale; infatti, è ampiamente utilizzata come additivo nella sintesi di materiali plastici e come substrato per la sintesi di vari prodotti farmaceutici.³⁴ Inoltre, la **BzO** è comunemente utilizzata nella manifattura di prodotti agrochimici.^{119,120}

Gli epossidi sono una classe di intermedi chimici molto versatile che trova impiego in svariati processi industriali. Tra i vari prodotti ottenuti a partire da epossidi si possono trovare tensioattivi,¹²¹ resine epossidiche¹²² e prodotti farmaceutici.¹²³ Il metodo di sintesi convenzionale degli epossidi consiste nell'ossidazione di olefine, tra cui il cicloottene.¹²⁴ Il cicloottene può essere ottenuto mediante idrogenazione selettiva del cicloottadiene, che

a sua volta è prodotto dalla dimerizzazione selettiva del butadiene, un precursore molto economico.¹²⁵ Per tale motivo, il cicloottene è considerato un precursore molto conveniente per la sintesi di vari intermedi. Di particolare interesse è l'epossidazione del cicloottene che permette di ottenere ossido di cicloottene, un prodotto versatile che può essere convertito nel corrispondente 1,2-diolo, a sua volta ossidabile per la sintesi di acido dicarbossilico C8.¹²⁵

Nelle Tabelle 6.5 e 6.6 sono riportate le rese e le costanti cinetiche ottenute rispettivamente nella reazione di ossidazione dell'alcol benzilico e del cicloottene. Nelle figure 6.10 e 6.11 sono riportati i profili cinetici delle reazioni di ossidazione dell'alcol benzilico e del cicloottene, rispettivamente. Per tutte le prove sono state utilizzate le stesse condizioni di reazione testate nelle prove di ossidazione del metil p-tolil solfuro.

Catalizzatore	Conversione % 1 h	Conversione % 4 h	Conversione % 24 h	R ₀ (μM/s)	k (M ⁻¹ s ⁻¹)
No cat.	5	5	5	36	2.8 x 10 ⁻⁵
Zr ₄ -MMA	6	8	11	52	6 x 10 ⁻⁵
Ti ₄ -MMA	11	17	19	57	8 x 10 ⁻⁴
Ti ₆ -MMA	8	10	13	50	9.3 x 10 ⁻⁴
Ti ₂ Zr ₄ -MMA	5	8	11	51	3.2 x 10 ⁻⁴
Ti ₄ Zr ₄ -MMA	6	8	10	48	4.3 x 10 ⁻⁴

Tabella 6.5. Condizioni di reazione: 2.4 ml di acetonitrile, 1 mmol di **BzOH**, 2 mmol di H₂O₂ (da soluzione acquosa 35% in peso). Quantità di catalizzatore tale da fornire un rapporto molare tra oxocluster contenuto nell'ibrido e **BzOH** pari a 0.28%. Temperatura di reazione pari a 50°C. Valore di velocità iniziale (R₀) calcolato nei primi 5 minuti di reazione. La resa è riferita alla formazione di benzaldeide.

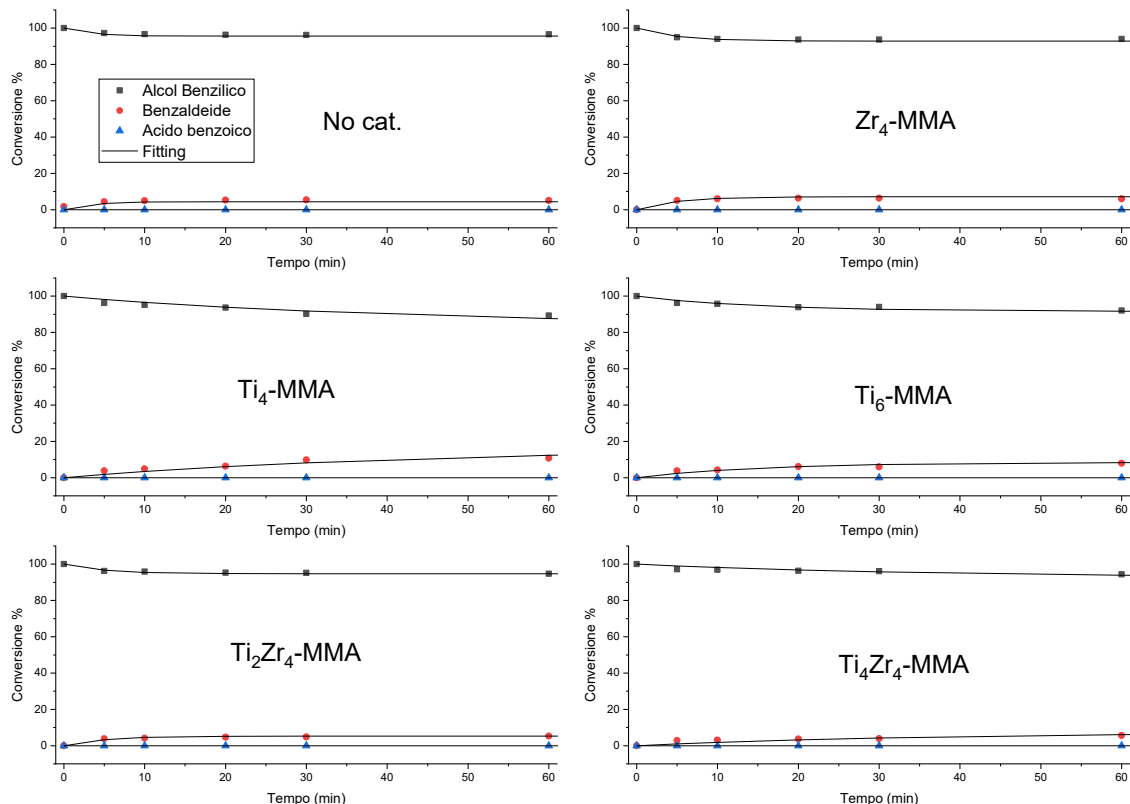


Figura 6.10. Tracce cinetiche della reazione di ossidazione di **BzOH** (punti neri) a **BzO** (punti rossi) e a **BzOOH** (punti blu) catalizzata da ibridi a base di oxocluster in presenza di H_2O_2 . La linea continua indica il fitting della cinetica di secondo ordine.

In tutte le prove di ossidazione dell'alcol benzilico condotte, in nessuna di esse è stata ottenuta l'ossidazione ad acido benzoico e l'unico prodotto di ossidazione è stato la benzaldeide. Ciò è in linea con un precedente studio nel quale è stata testata l'efficacia dell'oxocluster $Ti_9O_8(OPr)_4(OMc)_{16}$ come catalizzatore omogeneo nell'ossidazione dell'alcol benzilico in presenza di H_2O_2 . In questo studio, dopo 24 ore di reazione, è stato ottenuto un valore di conversione pari al 20% relativa alla conversione di alcol benzilico a benzaldeide senza ottenere la formazione di acido benzoico.⁵⁹

Nell'ossidazione dell'alcol benzilico (**BzOH**) a benzaldeide (**BzO**), il catalizzatore che ha permesso di ottenere la conversione più elevata è stato il **Ti₄-MMA** con un valore pari a 19% dopo 24 ore di reazione. Inoltre, il catalizzatore a base di **Ti₄** è stato quello che ha permesso di ottenere il valore di conversione più elevato (11%) anche dopo un'ora di reazione. Nelle prove di ossidazione di **BzOH** con gli altri ibridi sono stati ottenuti valori di conversione molto simili tra loro: 5-8% dopo 1 ora e 10-11% dopo 24 ore.

Catalizzatore	Conversione % 1 h	Conversione % 4 h	Conversione % 24 h	R ₀ (μM/s)	k (M ⁻¹ s ⁻¹)
No cat.	0	0	0	0	0
Zr ₄ -MMA	0	2	6	2	1.9 x 10 ⁻⁶
Ti ₄ -MMA	21	31	40	46	1.2 x 10 ⁻⁴
Ti ₆ -MMA	16	18	22	42	1.3 x 10 ⁻⁴
Ti ₂ Zr ₄ -MMA	4	9	12	29	1.7 x 10 ⁻⁵
Ti ₄ Zr ₄ -MMA	5	8	9	14	2.4 x 10 ⁻⁵

Tabella 6.6. Condizioni di reazione: 2.4 ml di acetonitrile, 1 mmol di **C**, 2 mmol di H₂O₂ (da soluzione acquosa 35% in peso). Quantità di catalizzatore tale da fornire un rapporto molare tra oxocluster contenuto nell'ibrido e **C** pari a 0.28%. Temperatura di reazione pari a 50°C. Valore di velocità iniziale (R₀) calcolato nei primi 5 minuti di reazione.

Dai dati riportati in Tabella 6.6 è possibile osservare che l'ossidazione del cicloottene (**C**) al corrispondente epossido (**CO**) non avviene in assenza del catalizzatore mentre ha luogo in presenza di tutti i catalizzatori testati. Questa prima osservazione fornisce una conferma sulla capacità degli ibridi basati sugli oxocluster di attivare la molecola di H₂O₂ utilizzata come agente ossidante.

Nella prova di ossidazione del cicloottene (**C**) a ossido di cicloottene (**CO**) il valore di conversione maggiore dopo 24 ore di reazione è stato ottenuto con il catalizzatore Ti₄-MMA (40%). Inoltre, lo stesso catalizzatore ha permesso di ottenere il valore di conversione maggiore dopo un'ora di reazione (21%) e il massimo valore di velocità iniziale R₀ (46 μM/s) tra tutti i catalizzatori testati. Valori minori di conversione e di velocità iniziale, rispetto a Ti₄-MMA, sono stati ottenuti con il catalizzatore Ti₆-MMA, fatto riconducibile al minor grado di *swelling* che presenta l'ibrido basato sull'oxocluster **Ti₆** rispetto all'ibrido basato sull'oxocluster **Ti₄** (ricordando che **Ti₄** porta alla formazione di materiali

ibridi meno reticolati di Ti_6 e che un maggior grado di rigonfiamento comporta una più facile accessibilità del sito attivo del catalizzatore).

Una reattività molto simile è stata ottenuta nelle due reazioni catalizzate dagli ibridi basati sui due oxocluster bimetallici Ti_2Zr_4 e Ti_4Zr_4 . L'ibrido a base dell'oxocluster Zr_4 è stato quello che ha portato al valore di conversione minore dopo 24 ore di reazione (6%).

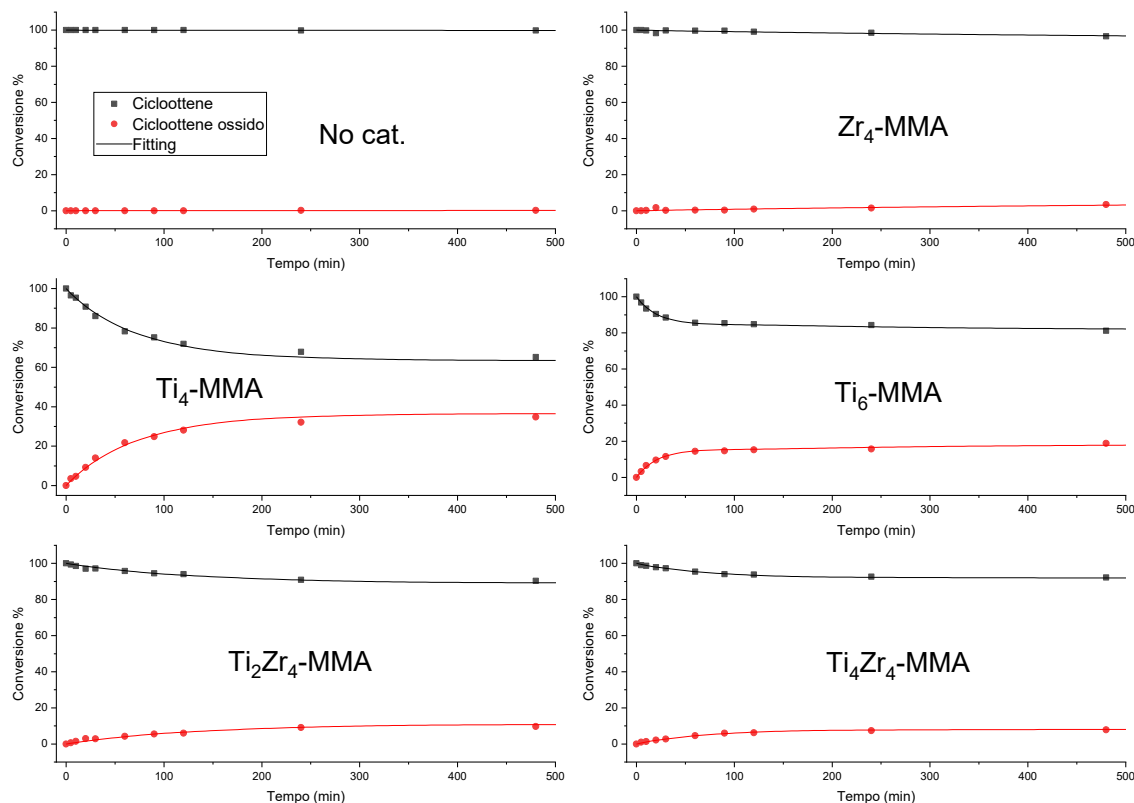


Figura 6.11. Tracce cinetiche della reazione di ossidazione di C (punti neri) a CO catalizzata da ibridi a base di oxocluster in presenza di H_2O_2 . La linea continua indica il fitting della cinetica di secondo ordine.

Dai risultati delle prove di ossidazione dell'alcol benzilico e del cicloottene, si può notare che i catalizzatori a base di Ti (ibridi $\text{Ti}_4\text{-MMA}$ e $\text{Ti}_6\text{-MMA}$) risultano essere i catalizzatori più attivi con entrambi i substrati testati. Questo fatto può essere correlato al maggior grado di rigonfiamento (*swelling*) in acetonitrile ottenuto per questi catalizzatori rispetto a quello ottenuto per gli ibridi basati sugli oxocluster Zr_4 , Ti_2Zr_4 e Ti_4Zr_4 . Infatti, un maggior grado di rigonfiamento nel solvente di reazione (ACN) comporta un più facile accesso all'oxocluster, sito attivo del catalizzatore, da parte dei substrati e intermedi. In

generale, è stata osservata una reattività maggiore del catalizzatore **Ti₄-MMA** rispetto a **Ti₆-MMA**. Anche questo fatto può essere ricondotto al grado di reticolazione e rigonfiamento dei due ibridi. Infatti, l'oxocluster **Ti₄** è un peggior agente reticolante possedendo 6 gruppi metacrilato contro gli 8 gruppi metacrilato dell'oxocluster **Ti₆**. Dai risultati delle prove di ossidazione del cicloottene è possibile notare una maggior reattività dei catalizzatori contenenti titanio rispetto al catalizzatore **Zr₄-MMA**.

Nel caso della reazione di ossidazione del cicloottene, la maggior attività catalitica degli ibridi ottenuti con gli oxocluster monometallici di titanio e bimetallici di zirconio-titanio rispetto all'ibrido contenente ottenuto con l'oxocluster monometallico di zirconio può essere spiegata con il maggior potenziale di riduzione di **Ti^{IV}** rispetto a **Zr^{IV}**. Infatti, la maggior facilità con cui **Ti^{IV}** può subire riduzione, rispetto a **Zr^{IV}**, conferisce al titanio una maggior capacità di catalizzare reazioni di ossidazione:⁵⁹



L'elevato potenziale di riduzione del **Ti^{IV}** è il fattore che ha reso possibili varie applicazioni di poliossometallati basati su **Ti^{IV}** in diverse reazioni di ossidazione sfruttando l'attivazione della molecola **H₂O₂** da parte del centro metallico.^{87,127,128}

Per la prima volta, con questo lavoro di Tesi, è riportata l'efficace applicazione di materiali ibridi basati sugli oxocluster monometallici **Zr₄**, **Ti₄** e **Ti₆** e bimetallici **Ti₂Zr₄** e **Ti₄Zr₄** come catalizzatori eterogenei nelle reazioni di ossidazione del alcol benzilico e del cicloottene in presenza di **H₂O₂** come agente ossidante. In particolare, il catalizzatore basato sull'oxocluster **Ti₄** inglobato in una matrice di polimetilmetacrilato è risultato essere il più reattivo tra tutti i catalizzatori testati. Questo risultato è riconducibile alla minor reticolazione dell'ibrido ottenuto con **Ti₄** (e di conseguenza un maggior grado di rigonfiamento in acetonitrile, solvente di reazione delle catalisi) e al maggior potenziale di riduzione di **Ti^{IV}** rispetto a **Zr^{IV}**.

6.3. Analisi dell'integrità dei catalizzatori

Un requisito fondamentale per un catalizzatore è la sua stabilità chimica nell'ambiente di reazione in modo tale da permettere il suo riutilizzo in cicli di catalisi successivi. In questo lavoro di Tesi, la valutazione della stabilità dei catalizzatori testati è stata condotta tramite spettroscopia infrarossa (ATR) e Raman.

In seguito alle varie prove di ossidazione catalitica, i catalizzatori sono stati filtrati e hanno subito un primo lavaggio tramite centrifugazione con acqua e, successivamente, un secondo lavaggio con acetonitrile. Infine, sono stati posti in vuoto per 12 ore per eliminare il solvente residuo. Tramite spettroscopia infrarossa (ATR) è stata ricercata la presenza di segnali a 1600 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} , associabili alla presenza di specie originate dall'idrolisi del *core* inorganico dell'oxocluster.¹¹ Assorbimenti a questi numeri d'onda non sono stati osservati in nessuno dei catalizzatori recuperati in seguito alla catalisi. Dal confronto degli spettri IR degli ibridi pre-catalisi rispetto a quelli post-catalisi, in Figura 6.12 è riportato l'esempio dell'ibrido $\text{Ti}_4\text{-MMA}$, è stato possibile osservare che i segnali caratteristici degli oxocluster di *stretching* asimmetrico ($1539\text{-}1514\text{ cm}^{-1}$) e simmetrico ($1501\text{-}1463\text{ cm}^{-1}$) del gruppo carbossilato coordinato al metallo dell'oxocluster sono presenti anche negli ibridi recuperati dopo la catalisi (seppur notevolmente più deboli rispetto allo spettro del solo oxocluster Ti_4 , sono comunque visibili).

Anche l'analisi Raman dei catalizzatori recuperati al termine delle reazioni di ossidazione ha confermato la ritenzione della struttura degli oxocluster all'interno della matrice polimerica. A titolo di esempio, in Figura 13 è riportato il confronto degli spettri Raman dell'ibrido $\text{Ti}_4\text{-MMA}$ pre- e post-catalisi. Come è possibile osservare, gli spettri sono praticamente identici e si nota il segnale a 215 cm^{-1} associato al moto di *stretching* del legame Ti-O-Ti è presente anche nell'ibrido post-catalisi.

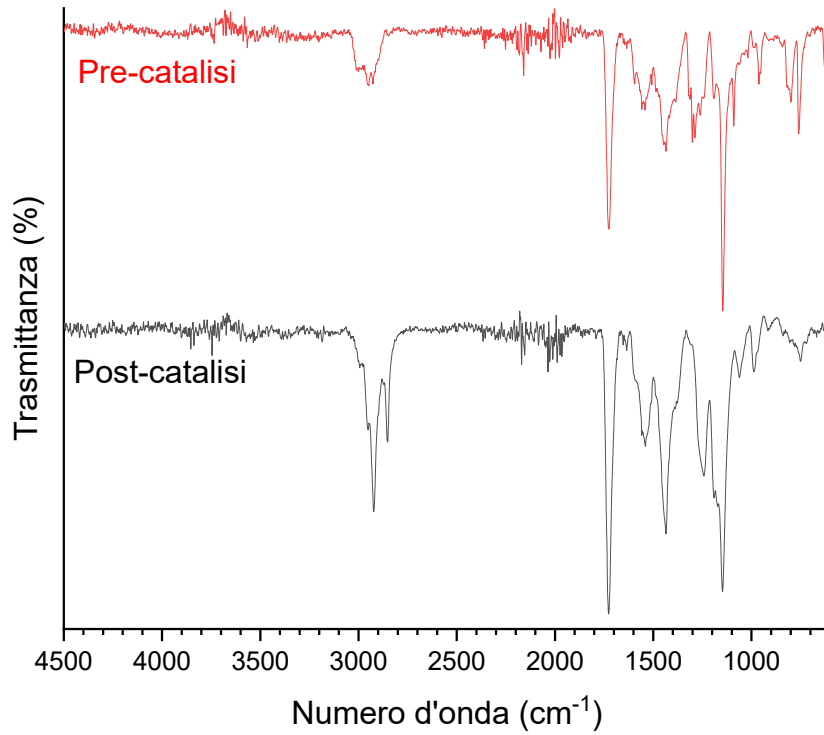


Figura 6.12. Confronto degli spettri ATR relativi alle nanoparticelle ibride Ti_4 -MMA pre-catalisi e Ti_4 -MMA post-catalisi.

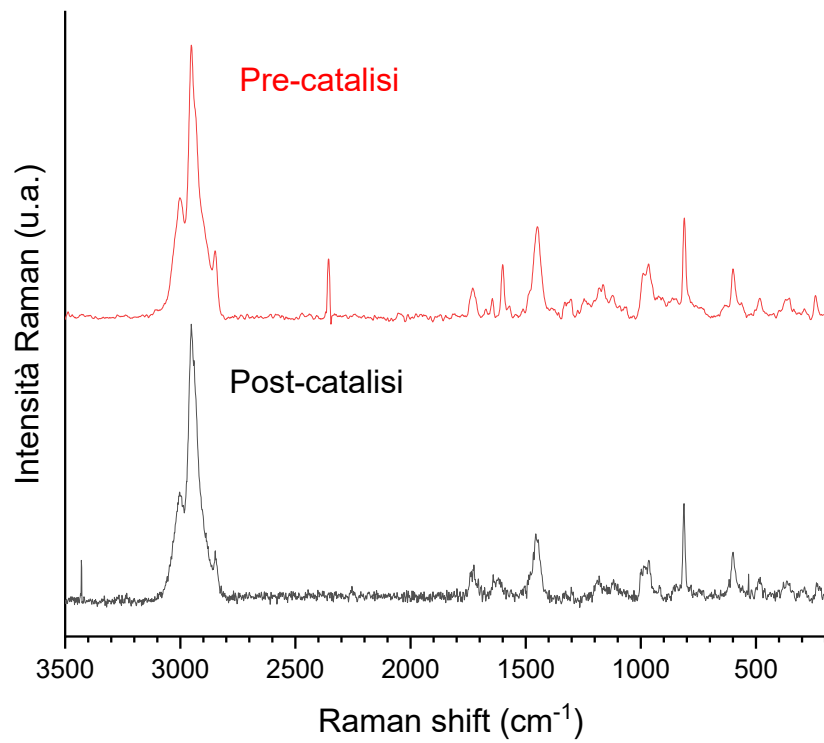


Figura 6.13. Confronto degli spettri Raman relativi alle nanoparticelle ibride Ti_4 -MMA pre-catalisi e Ti_4 -MMA post-catalisi.

Alla luce di questi risultati, è stato possibile affermare che l'inglobamento degli oxocluster nella matrice polimerica è efficace nello stabilizzare tali strutture inorganiche verso l'idrolisi e nell'impedire il rilascio (fenomeno di *leaching*) dei nell'ambiente di reazione. Ciò comporta, inoltre, il notevole vantaggio di poter recuperare il catalizzatore al termine della reazione e poterlo sfruttare in cicli di catalisi successivi.

7. Parte sperimentale

7.1. Reagenti e materiali

Sostanza	Purezza	numero CAS	Fornitore
Zirconio butossido	Soluzione 80% in n-BuOH	1071-76-7	Sigma-Aldrich
Titanio isopropossido	97%	546-68-9	Sigma-Aldrich
Titanio butossido	98%	5593-70-4	Sigma-Aldrich
Acido metacrilico	99%	79-41-4	Sigma-Aldrich
Metilmetacrilato	99%	80-62-6	Sigma-Aldrich
Undecano	≥99%	1120-21-4	Sigma-Aldrich
Trifenilfosfina supportata su polistirene		603-35-0	Sigma-Aldrich
Metil p-tolil solfuro	99%	623-13-2	Sigma-Aldrich
Metil p-tolil solfosido	97%	934-72-5	Sigma-Aldrich

Metil p-tolil solfone	97%	3185-99-7	Sigma-Aldrich
Cicloottene	95%	931-88-4	Sigma-Aldrich
Ossido di cicloottene	99%	286-62-4	Sigma-Aldrich
Alcol benzilico	99%	100-51-6	Sigma-Aldrich
Benzaldeide	99%	100-52-7	Sigma-Aldrich
Acido benzoico	≥99.5%	65-85-0	Sigma-Aldrich
Acetonitrile	≥99.8%	75-05-8	Sigma-Aldrich
Diclorometano	≥99.9%	75-09-2	Sigma-Aldrich
Perossido di idrogeno	35% p/p in H ₂ O	7722-84-1	Sigma-Aldrich
Sodio n-dodecilsolfato	99%	151-21-3	Alfa Aesar
Irgacure 2959	98%	106797-53-9	Ciba
Esadecano	99%	544-76-3	Alfa Aesar

Tabella 7.5. Reagenti e materiali utilizzati in questo lavoro di Tesi.

7.2. Sintesi e caratterizzazione di oxocluster

Data la forte sensibilità all'umidità e all'ossigeno degli alcossidi di titanio e zirconio utilizzati, tutte le operazioni di seguito riportate sono state operate in atmosfera di Argon utilizzando una linea di Schlenk e dei Kolben precedentemente essiccati.

7.2.1. $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ [Zr_4]

L'oxocluster Zr_4 è stato sintetizzato seguendo una procedura precedentemente nota in letteratura.¹⁴ In un Kolben anidrificato e in controflusso di Argon sono stati aggiunti 1.83 g di $Zr(O^iBu)_4$ 80% p/p in butanolo (3.82 mmol) e 2.30 ml di acido metacrilico (2.33 g, 27.06 mmol) ottenendo un rapporto molare tra alcossido e acido metacrilico pari a 1:7. Dopo aver ermeticamente chiuso il Kolben la miscela è stata omogeneizzata e il Kolben è stato lasciato in posizione orizzontale per 48 ore. Trascorse le 48 ore è stata osservata la formazione di cristalli trasparenti che sono stati isolati dalle acque madri per decantazione. Infine, il solvente residuo è stato rimosso in vuoto per tre ore. Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR (Figura 7.1) e Raman (Figura 7.2).

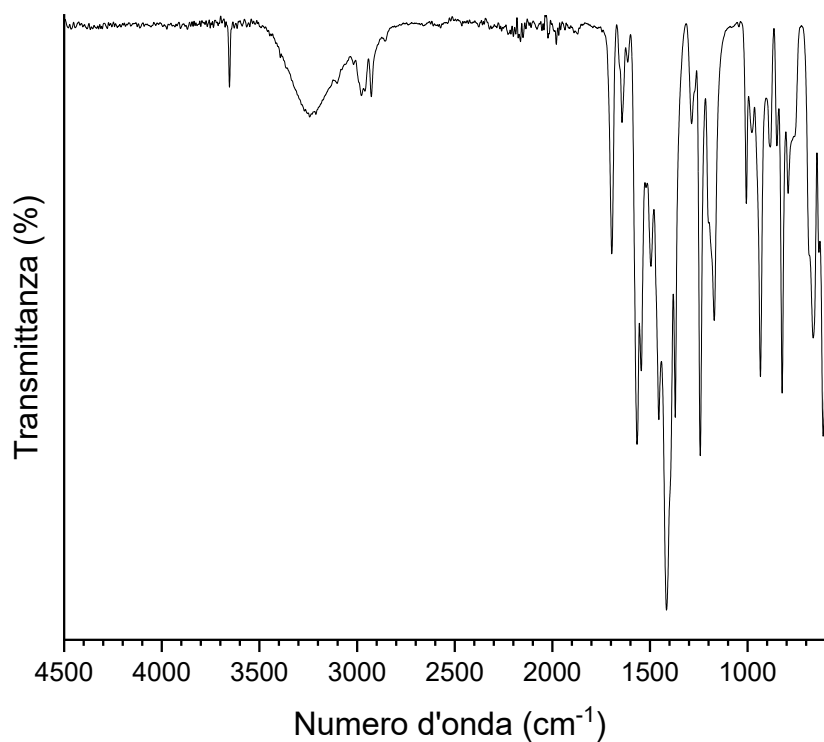


Figura 7.4. Spettro ATR dell'oxocluster Zr_4 .

Le bande sono state classificate nel modo seguente: “s” *strong*, “m” *medium*, “w” *weak*, “br” *broad*, “ ν_s ” *stretching* simmetrico, “ ν_{as} ” *stretching* asimmetrico, “ δ ” *bending*, “ δ_{oop} ” *bending* fuori dal piano, “p” *rocking*.

ATR (cm^{-1}): 3100 [w, ν (=C-H)]; 2977 [w, ν_{as} (C-H)]; 2957 [w, ν_{as} (CH_3)]; 2927 [w, ν_{as} (C-H)]; 1696 [m, ν (O=COH)]; 1643 [m, ν (C=C)]; 1566 [s, ν_{as} (COO^-)]; 1544 [s, ν_{as} (COO^-)]; 1500 [m, ν_s (COO^-)]; 1456 [s, δ_{as} (CH_3)]; 1416 [s, ν_s (COO^-)]; 1370 [s, δ_s (CH_3)]; 1286 (w); 1243 [s, δ (C-H)]; 1171 (w); 1006 [m, δ (C-H)]; 978 (w); 935 [m, δ_{oop} ($\text{CH}(\text{C}=\text{CH}_2)$)]; 884 (w); 824 [m, δ (C-H)]; 792 (w); 665 (m); 613 [s, br, δ (OCO)].

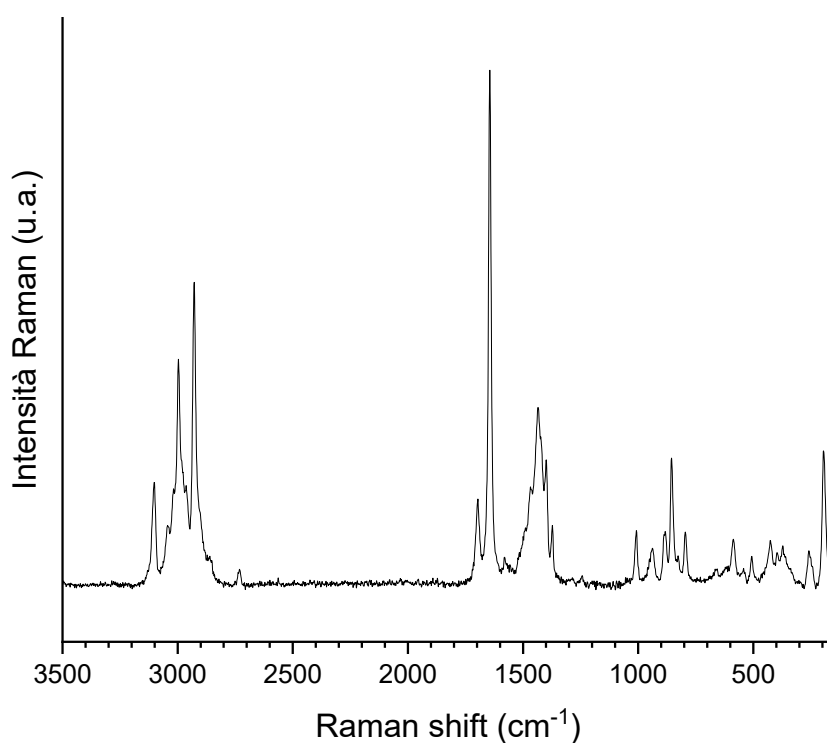


Figura 7.5. Spettro Raman dell'oxocluster Zr_4 .

Raman (cm^{-1}): 3100 [m, ν (=C-H)]; 2995 [m, ν_{as} (C-H)]; 2955 [m, ν_{as} (CH_3)]; 2928 [m, ν_{as} (C-H)]; 1697 [m, ν (O=COH)]; 1644 [s, ν (C=C)]; 1434 (m, br); 1399 (m); 1373 (w); 1008 (w); 938 (w, br); 884 (w); 854 (m); 794 (w); 587 (w); 507 (w); 425 [w, ν (Zr-O)]; 373 (w); 256 [w, ν (Zr-O-Zr)]; 194 [m, ν (Zr-O-Zr)]

7.2.2. $\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6(\text{OMe})_6$ [Ti_4]

L'oxocluster Ti_4 è stato sintetizzato seguendo una procedura precedentemente nota in letteratura.¹² In un Kolben anidrificato e in controflusso di Argon sono stati aggiunti 2.40 g di $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 97% p/p (8.19 mmol) e 1.42 ml di acido metacrilico (1.42 g, 16.54 mmol) ottenendo un rapporto molare tra alcossido e acido metacrilico pari a 1:2. Dopo aver ermeticamente chiuso il Kolben la miscela è stata omogeneizzata e il Kolben è stato lasciato in posizione orizzontale per tre settimane. Trascorse tre settimane è stata osservata la formazione di cristalli gialli aghiformi che sono stati isolati dalle acque madri per decantazione. Infine, il solvente residuo è stato rimosso in vuoto per tre ore. Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR (Figura 7.3) e Raman (Figura 7.4).

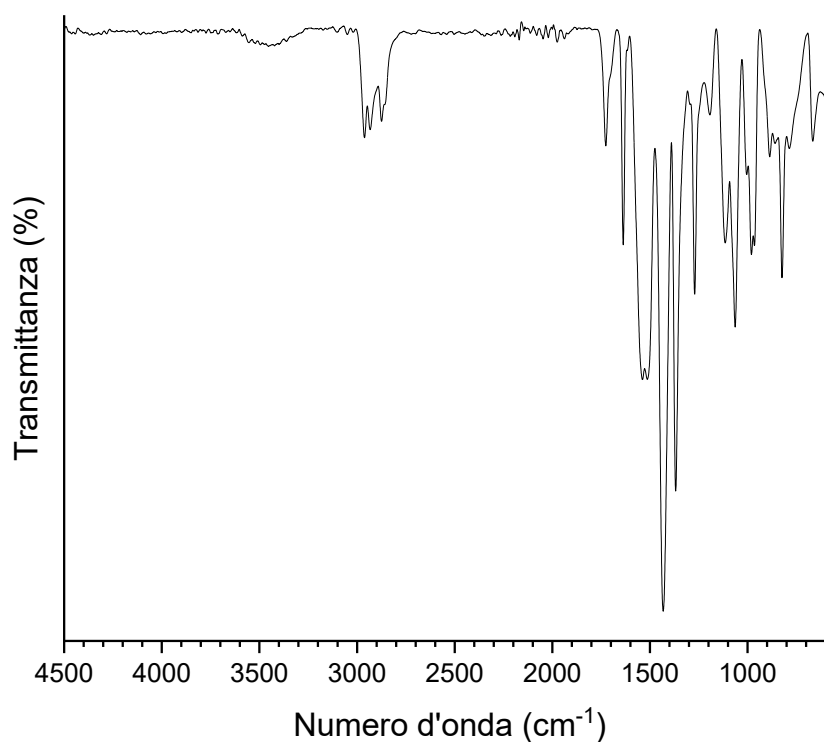


Figura 7.6. Spettro ATR dell'oxocluster Ti_4 .

ATR (cm^{-1}): 2965 [w, ν_{as} (C-H)]; 2954 [w, ν_{as} (CH_3)]; 2917 [w, ν_{as} (C-H)]; 1701 [m, ν (O=COH)]; 1639 [m, ν (C=C)]; 1539 [s, ν_{as} (COO^-)]; 1514 [s, ν_{as} (COO^-)]; 1432 [s, δ_{as} (CH_3)]; 1369 [s, δ_{s} (CH_3)]; 1270 [s, δ (C-H)]; 1193 (w); 1116 (m); 1006 [m, δ (C-H)]; 960 [m, δ_{oop} ($\text{CH}(\text{C}=\text{CH}_2)$)]; 888 (w); 823 [m, δ (C-H)]; 786 (w); 666 (w); 606 [w, br, δ (OCO)].

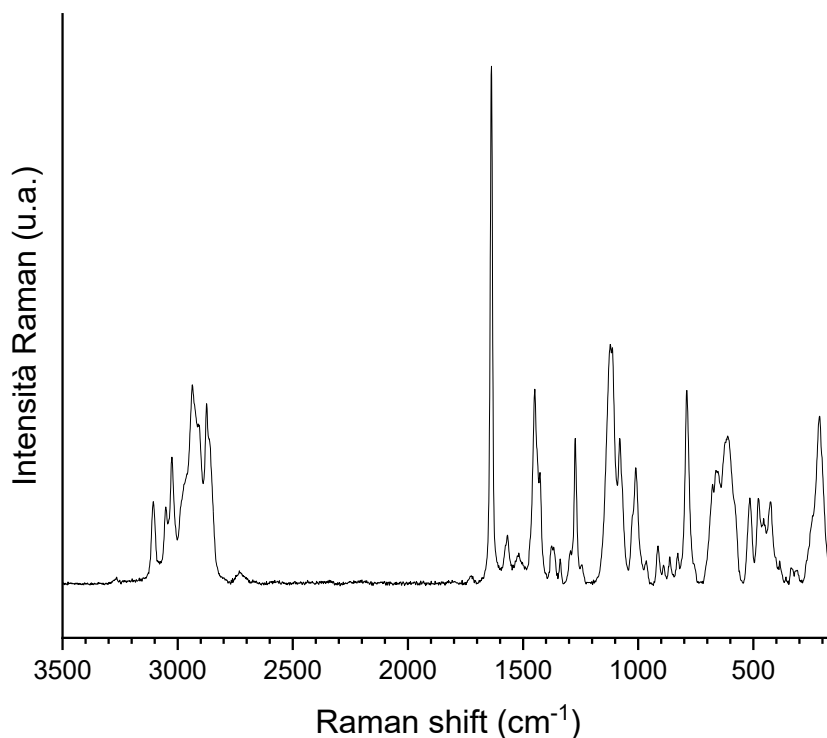


Figura 7.7. Spettro Raman dell'oxocluster Ti_4 .

Raman (cm^{-1}): 3105 [m, ν (=C-H)]; 3005 [m, ν_{as} (C-H)]; 2940 [m, ν_{as} (CH_3)]; 2910 [m, ν_{as} (C-H)]; 1638 [s, ν (C=C)]; 1568 (w, br); 1520 (w, br); 1444 (m, br); 1373 (w, br); 1272 (m); 1117 (m, br); 1080 (m); 1009(m); 794 (w); 658 (m, br); 611 (m, br); 514 (w); 477 (w); 426 [w, ν (Ti-O)]; 213 [w, ν (Ti-O-Ti)].

7.2.3. $Ti_6O_4(O^iBu)_8(OMc)_8$ [Ti_6]

L'oxocluster Ti_6 è stato sintetizzato seguendo una procedura precedentemente nota in letteratura.¹² In un Kolben anidrificato e in controflusso di Argon sono stati aggiunti 3.03 g di $Ti(O^iBu)_4$ 97% p/p (8.64 mmol) e 1.79 ml di acido metacrilico (1.79 g, 20.58 mmol) ottenendo un rapporto molare tra alcossido e acido metacrilico pari a 1:2.3. Dopo aver ermeticamente chiuso il Kolben la miscela è stata omogeneizzata e il Kolben è stato lasciato in posizione orizzontale per tre settimane. Trascorse tre settimane è stata osservata la formazione di cristalli gialli aghiformi che sono stati isolati dalle acque madri per decantazione. Infine, il solvente residuo è stato rimosso in vuoto per tre ore. Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR (Figura 7.5) e Raman (Figura 7.6).

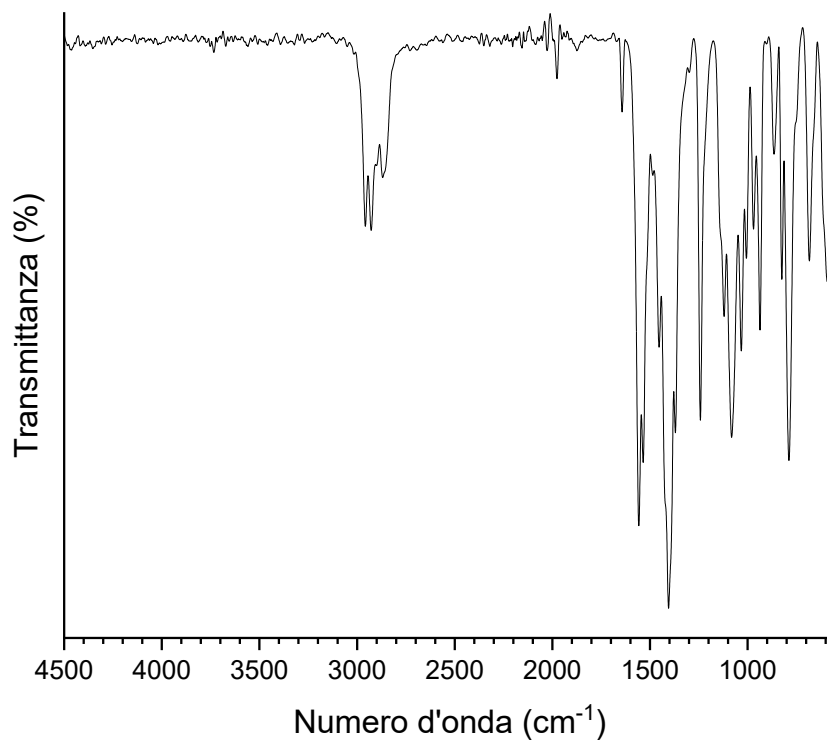


Figura 7.8. Spettro ATR dell'oxocluster Ti₆.

ATR (cm⁻¹): 2958 [m, ν_{as} (C-H)]; 2927 [m, ν_{as} (CH₃)]; 2869 [w, br]; 1643 [w, ν (C=C)]; 1557 [s, ν_{as} (COO⁻)]; 1535 [s, ν_{as} (COO⁻)]; 1454 [m, ν_{s} (COO⁻)]; 1414 [s, ν_{s} (COO⁻)]; 1370 [s, δ_{s} (CH₃)]; 1242 [s, δ (C-H)]; 1122 (m); 1082 (s); 1006 [m, δ (C-H)]; 970 (w); 937 [m, δ_{oop} (CH(C=CH₂))]; 863 (w); 824 [m, δ (C-H)]; 788 (m); 685 (m); 598 [s, br, δ (OCO)].

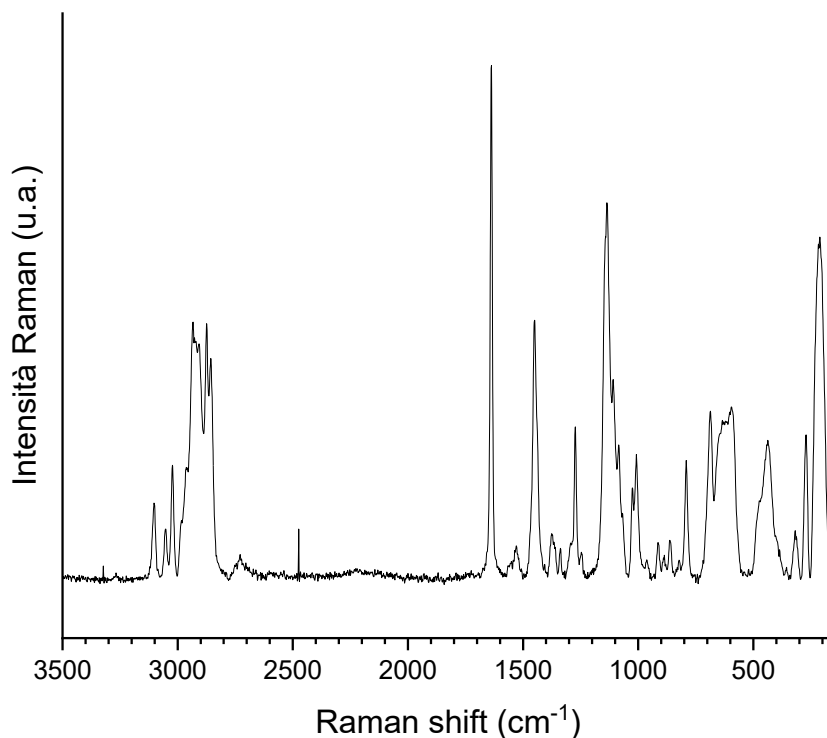


Figura 7.9. Spettro Raman dell'oxocluster Ti₆.

Raman (cm⁻¹): 3102 [w, ν (=C-H)]; 3052 (w); 3004 [w, ν_{as} (C-H)]; 2943 [m, br, ν_{as} (CH₃)]; 2874 (m); 1637 [s, ν (C=C)]; 1529 (w, br); 1450 (m); 1399 (m); 1373 (w, br); 1272 (m); 1135 (m, br); 1008 (w); 914 (w); 862 (w); 791 (m); 686 (m); 594 (m, br); 430 [m, br, ν (Ti-O)]; 319 (w); 212 [m, ν (Ti-O-Ti)].

7.2.4. Ti₂Zr₄O₄(OⁿBu)₂(OMc)₁₄ [Ti₂Zr₄]

L'oxocluster **Ti₂Zr₄** è stato sintetizzato seguendo una procedura precedentemente nota in letteratura.¹³ In un Kolben anidrificato e in controflusso di Argon sono stati aggiunti 2.65 g di Ti(OⁿBu)₄ 97% p/p (7.55 mmol) e 7.30 g di Zr(OⁿBu)₄ 80% p/p (15.20 mmol) ottenendo un rapporto molare tra i due alcossidi pari a 1:2. Alla miscela di alcossidi sono stati aggiunti 7.73 ml di acido metacrilico (8.31g, 96.53 mmol) ottenendo un rapporto tra la somma delle moli due alcossidi e le moli di acido metacrilico pari a 1:4.2. Dopo aver ermeticamente chiuso il Kolben la miscela è stata omogeneizzata e il Kolben è stato lasciato in posizione orizzontale per tre settimane. Trascorsa una settimana è stata osservata la formazione di cristalli gialli che sono stati isolati dalle acque madri per decantazione.

Infine, il solvente residuo è stato rimosso in vuoto per tre ore. Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR (Figura 7.7) e Raman (Figura 7.8).

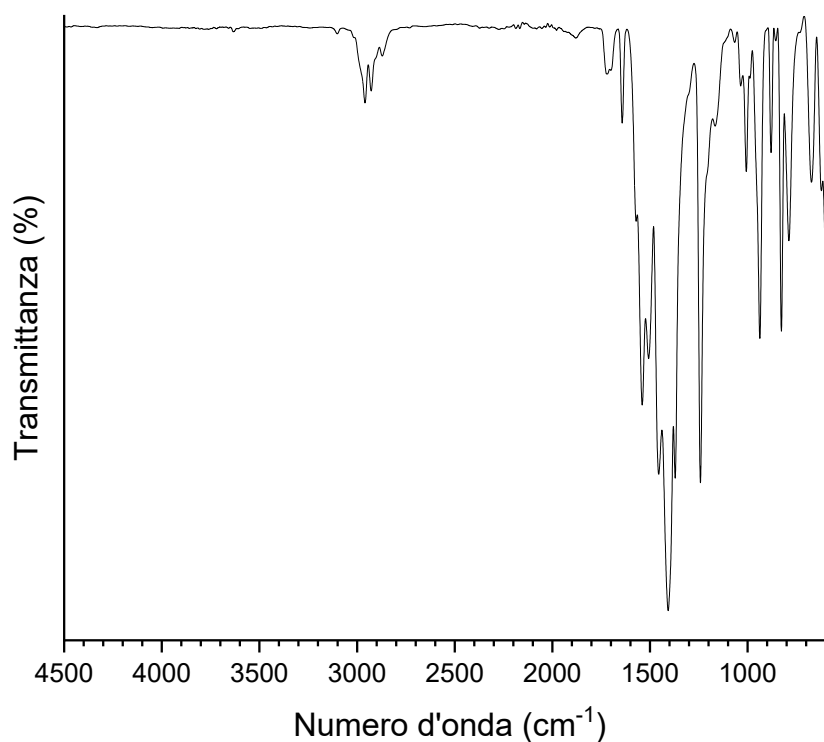


Figura 7.10. Spettro ATR dell'oxocluster Ti_2Zr_4 .

ATR (cm^{-1}): 3102 [w, ν ($=C-H$)]; 2960 [w, ν_{as} ($C-H$)]; 2928 [w, ν_{as} ($C-H$)]; 2872 [w, br]; 1700 [w, br, ν ($O=COH$)]; 1643 [w, ν ($C=C$)]; 1540 [s, ν_{as} (COO^-)]; 1506 [s, ν_{as} (COO^-)]; 1456 [s, ν_s (COO^-)]; 1407 [s, ν_s (COO^-)]; 1370 [s, δ_s (CH_3)]; 1241 [s, δ ($C-H$)]; 1166 (w); 1008 [m, δ ($C-H$)]; 937 [m, δ_{oop} ($CH(C=CH_2)$)]; 880 (w); 827 [m, δ ($C-H$)]; 788 (m); 673 (m); 608 [m, br, δ (OCO)].

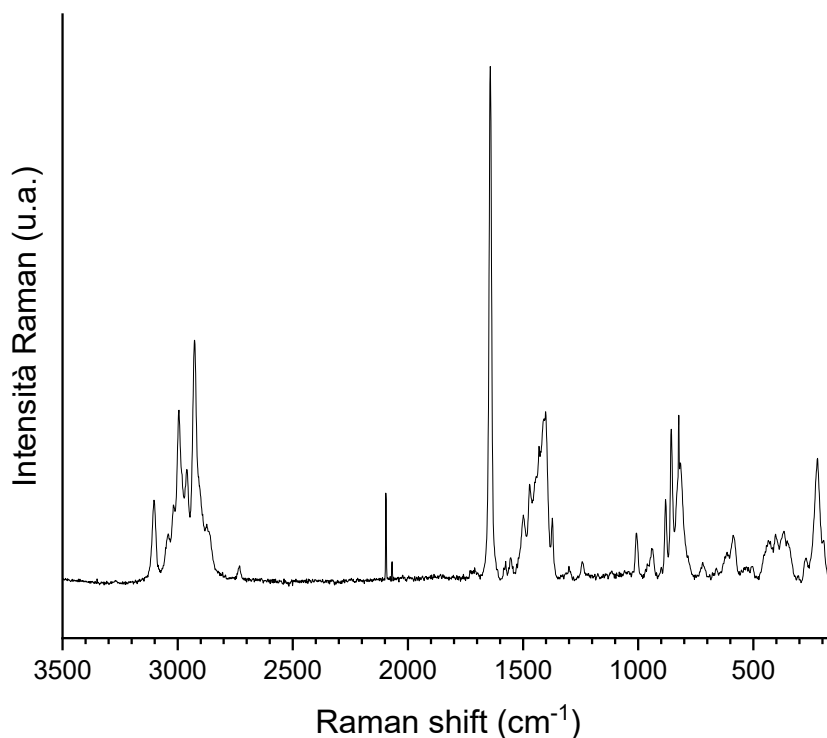


Figura 7.11. Spettro Raman dell'oxocluster Ti_2Zr_4 .

Raman (cm^{-1}): 3102 [w, ν ($=C-H$)]; 2995 [m, ν_{as} ($C-H$)]; 2957 [w, ν_{as} (CH_3)]; 2927 [m, ν_{as} ($C-H$)]; 1641 [s, ν ($C=C$)]; 1405 (m, br); 1008 (w); 941 (w); 880 (w); 855 (m); 822 (w); 585 (w); 420 [w, ν ($Ti-O$) ($Zr-O$)]; 230 [w, ν ($Ti-O-Ti$) ($Zr-O-Zr$)].

7.2.5 $Ti_4Zr_4O_6(O^nBu)_4(OMc)_{16}$ [Ti_4Zr_4]

L'oxocluster Ti_2Zr_4 è stato sintetizzato seguendo una procedura precedentemente nota in letteratura.¹³ In un Kolben anidrificato e in contro flusso di Argon sono stati aggiunti 2.46 g di $Ti(O^nBu)_4$ 97% p/p (7.01 mmol) e 3.43 g di $Zr(O^nBu)_4$ (7.10 mmol) ottenendo un rapporto molare tra i due alcossidi pari a 1:1. Alla miscela di alcossidi sono stati aggiunti 5.54 ml di acido metacrilico (5.15 g, 59.86 mmol) ottenendo un rapporto molare tra i due alcossidi e l'acido metacrilico pari a 1:4.2. Dopo aver ermeticamente chiuso il Kolben la miscela è stata omogeneizzata e il Kolben è stato lasciato in posizione orizzontale per tre settimane. Trascorsa una settimana è stata osservata la formazione di cristalli gialli che sono stati isolati dalle acque madri per decantazione. Infine, il solvente residuo

è stato rimosso in vuoto per tre ore. Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR (Figura 7.9) e Raman (Figura 7.10).

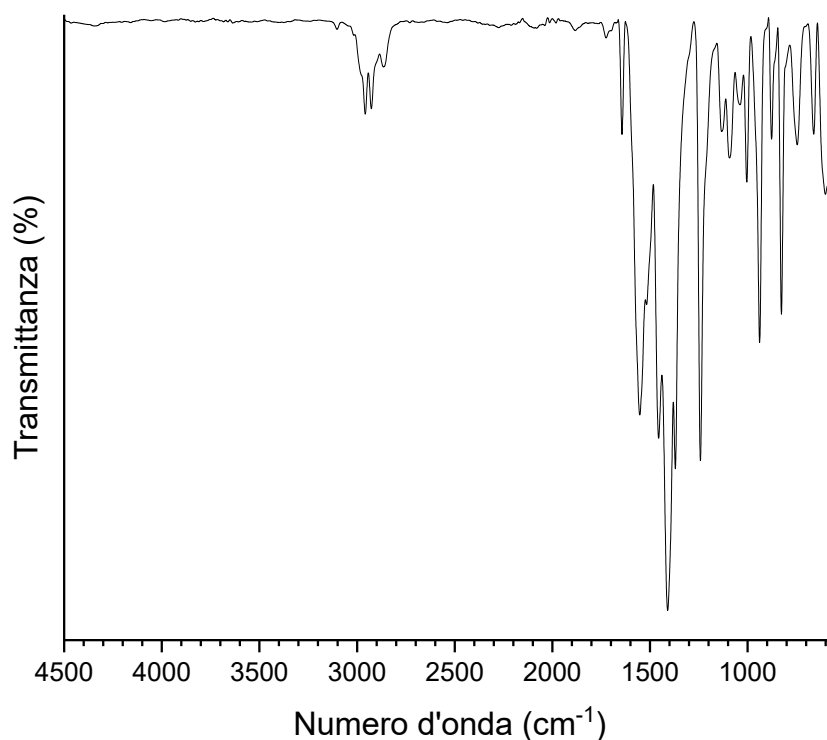


Figura 7.12. Spettro ATR dell'oxocluster Ti_4Zr_4 .

ATR (cm^{-1}): 3103 [w, ν (=C-H)]; 2958 [w, ν_{as} (CH_3)]; 2927 [w, ν_{as} (C-H)]; 2860 [w, br]; 1720 [w, ν (O=COH)]; 1643 [m, ν (C=C)]; 1553 [s, ν_{as} (COO^-)]; 1517 [s, ν_{as} (COO^-)]; 1457 [m, ν_s (COO^-)]; 1410 [s, ν_s (COO^-)]; 1370 [s, δ_s (CH_3)]; 1243 [s, δ (C-H)]; 1133 (w); 1091 (w); 1004 [w, δ (C-H)]; 938 [m, δ_{oop} ($CH(C=CH_2)$)]; 877 (w); 826 [m, δ (C-H)]; 746 (w); 661 (m); 605 [m, br, δ (OCO)].

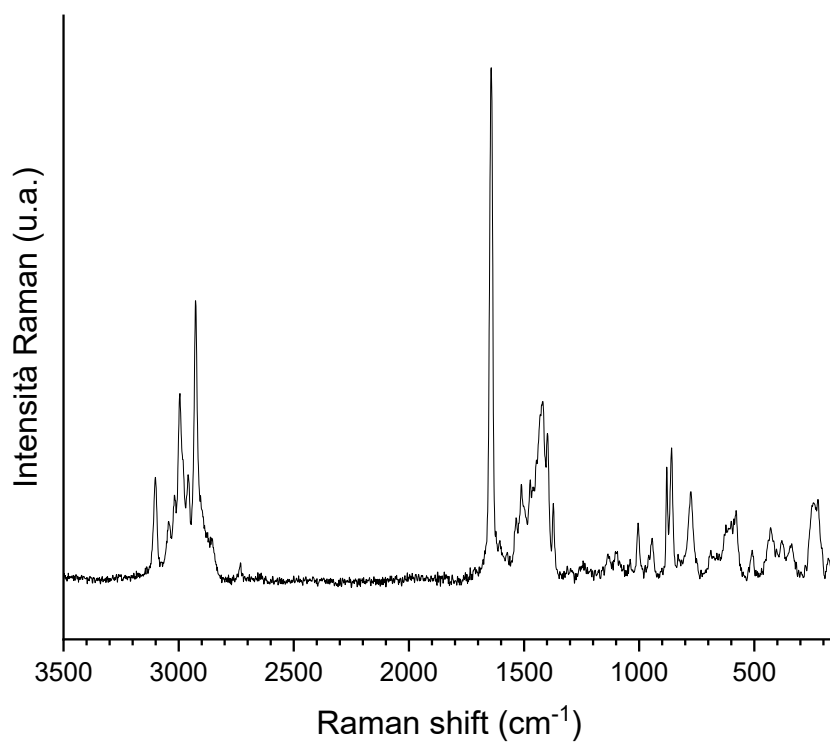


Figura 7.13. Spettro Raman dell'oxocluster Ti_4Zr_4 .

Raman (cm^{-1}): 3101 [w, ν ($=C-H$)]; 2995 [m, ν_{as} ($C-H$)]; 2926 [m, ν_{as} ($C-H$)]; 1642 [s, ν ($C=C$)]; 1420 (m, br); 1004 (w); 859 (w); 822 (w); 775 (w, br); 581 (w, br); 424 [w, ν ($Ti-O$) ($Zr-O$)]; 226 [w, ν ($Ti-O-Ti$) ($Zr-O-Zr$)].

7.3. Polimerizzazione in miniemulsione

Le nanoparticelle ibride formate dagli oxocluster e da metilmetacrilato sono state sintetizzate tramite polimerizzazione radicalica fotoattivata di una miniemulsione diretta (*o/w*). Per la preparazione della miniemulsione sono stati testati vari rapporti in massa tra la fase idrofobica e acquosa. Per tutte le prove di polimerizzazione il rapporto molare tra oxocluster e metilmetacrilato è stato pari a 1:100; inoltre, sono stati testati vari tempi di polimerizzazione.

7.3.1. Zr₄-MMA

La fase idrofobica (dispersa) della miniemulsione diretta è stata preparata dissolvendo 0.7079 g di oxocluster Zr₄ (0.50 mmol) in 5.42 ml di metilmetacrilato (50.67 mmol, 5.01 g). Alla soluzione sono stati aggiunti 0.1716 g di fotoiniziatore (Irgacure 2959) (3% p/p rispetto alla massa dei comonomeri) e 0.2397 g di esadecano come agente idrofobico (4.2% p/p rispetto alla massa dei comonomeri). La massa della fase acquosa (continua), composta da una soluzione 3 g/l di SDS, è stata pari a 22.86 g, 25.72 g o 28.57 g per ottenere rispettivamente un rapporto in massa 1:4, 1:4.5, 1:5 con la fase dispersa.

Le due fasi sono state unite e agitate a 1300 rpm per un tempo di 20 minuti per un' iniziale omogenizzazione della miscela. Successivamente, la miscela omogenizzata ha subito ultrasonificazione (3 min, 644 W) ottenendo una miniemulsione stabile. In seguito, la miniemulsione è stata posta sotto lampada UV (400 W) per attivare la polimerizzazione. Durante il processo di polimerizzazione la miniemulsione è stata mantenuta in agitazione per permettere un omogeneo irraggiamento delle gocce di fase dispersa. La distanza della miniemulsione dalla lampada è stata mantenuta costante a 15 cm. I tempi di polimerizzazione testati sono stati 5, 10, 20, 30, 40 e 50 minuti. Le nanoparticelle ottenute sono state separate dalla soluzione tramite centrifugazione e hanno subito tre lavaggi con acqua deionizzata per rimuovere eventuali residui di tensioattivo; infine, sono state essiccate in vuoto per 12 ore. Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR (Figura 7.11) e Raman (Figura 7.12) e la morfologia è stata studiata tramite analisi SEM.

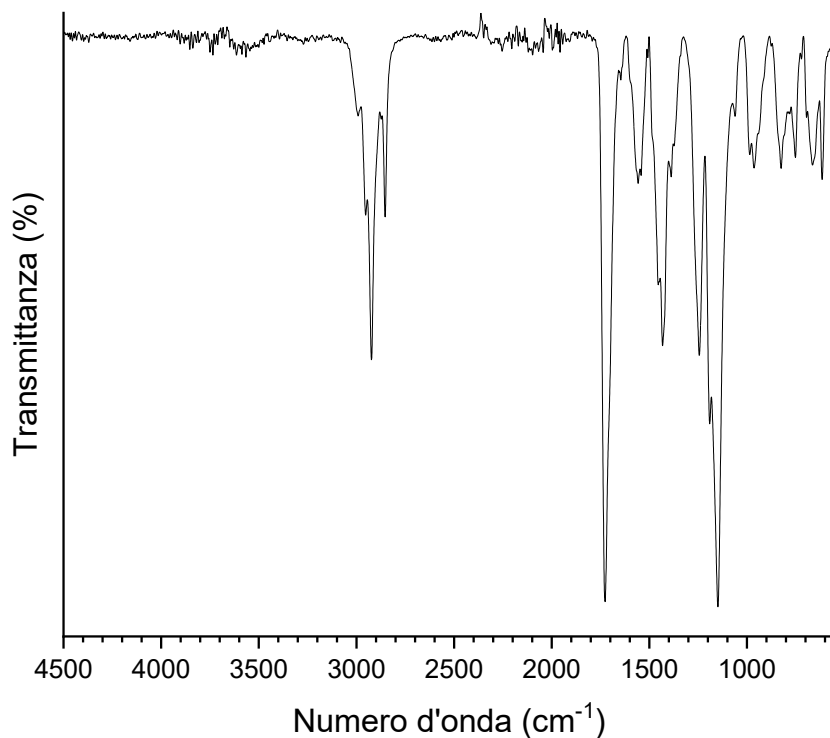


Figura 7.14. Spettro ATR del campione *Zr₄-MMA-1:4-20*.

ATR (cm⁻¹): 2993 [w, ν_{as} (C-H)]; 2953 [s, ν_{s} (CH₃) + ν_{as} (CH₂)]; 2855 [m, (ν_{s} (C-H))]; 1727 [s, ν (C=O)]; 1643 [w, ν (C=C)]; 1558 [w, br, ν (C=O oxocluster)]; 1432 [s, δ_{as} (CH₃)]; 1388 [m, δ_{s} (CH₃)]; 1244 [m, ν (C-C(=O)-O)]; 1191 [m, ν_{as} (C-O-C)]; 1148 [s, ν_{as} (C-O-C)]; 1062 [w, ν (C-C)]; 986 [w, ρ (O-CH₃)]; 963 [w, br, δ_{oop} (CH(C=CH₂))]; 825 [w, ν_{s} (C-O-C)]; 752 [w, ν (C-C)]; 664 (m); 615 [m, δ (OCO)].

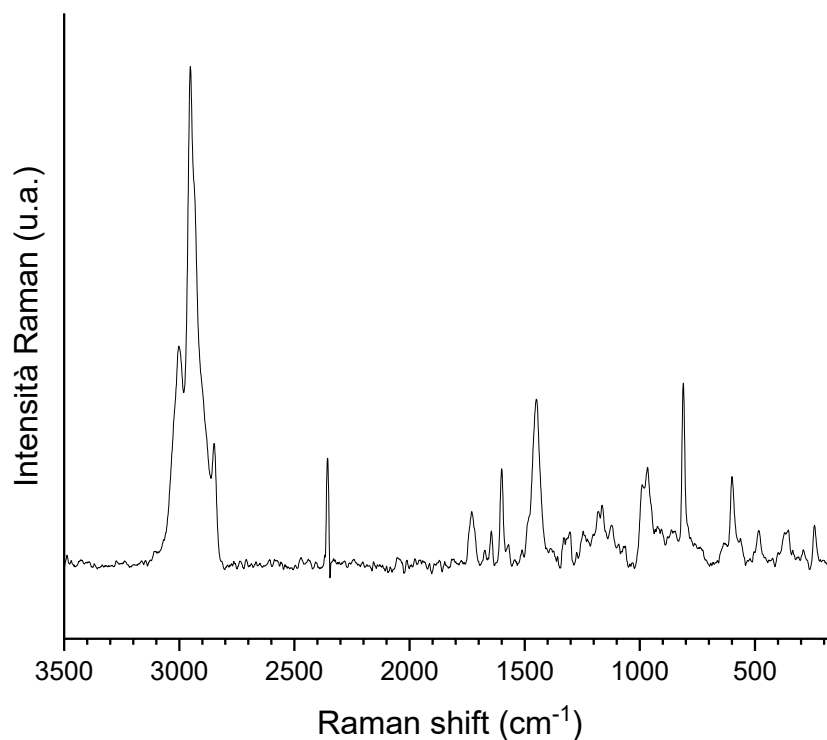


Figura 7.15. Spettro Raman del campione Zr₄-MMA-1:4-20.

Raman (cm⁻¹): 3002 [s, ν_{as} (C-H)]; 2953 [s, ν_{s} (CH₃) + ν_{as} (CH₂)]; 2849 [w, ν_{s} (C-H)]; 2356 (m); 1730 [w, ν (C=O estere)]; 1644 [w, ν (C=C)]; 1600 [w, ν_{s} (C=C) aromatico]; 1449 [m, br, δ_{as} (CH₃)]; 1358 [w, δ_{s} (CH₃)]; 1245 (w, br); 1180 [w, ν_{as} (C-O-C)]; 1164 [w, ν_{as} (C-O-C)]; 1123 (w); 965 (w, br); 810 [m, ν_{s} (C-O-C)]; 598 (w); 521 (m); 483(w); 354 (w, br); 248 [w, ν (Zr-O-Zr)].

7.3.2. Ti₄-MMA

La fase idrofobica (dispersa) della miniemulsione è stata preparata dissolvendo 0.5023 g di oxocluster **Ti₄** (0.50 mmol) in 5.40 ml di metilmetacrilato (50.48 mmol, 5.05 g). Alla soluzione sono stati aggiunti 0.1652 g di fotoiniziatore (Irgacure 2959) (3% p/p rispetto alla massa dei comonomeri) e 0.2337 g di esadecano come agente idrofobico (4.2% p/p rispetto alla massa dei comonomeri). La massa della fase acquosa (continua), composta da una soluzione 3 g/l di SDS, è stata pari a 22.03 g ottenendo un rapporto in massa pari a 1:4 con la fase dispersa.

Le due fasi sono state unite e agitate a 1300 rpm per un tempo di 20 minuti per un' iniziale omogenizzazione della miscela. Successivamente, la miscela omogenizzata ha subito ultrasonificazione (3 min, 644 W) ottenendo una miniemulsione stabile. In seguito, la miniemulsione è stata posta sotto lampada UV (400 W) per attivare la polimerizzazione. Durante il processo di polimerizzazione la miniemulsione è stata mantenuta in agitazione per permettere un omogeneo irraggiamento delle gocce di fase dispersa. La distanza della miniemulsione dalla lampada è stata mantenuta costante a 15 cm e il tempo di polimerizzazione è stato pari a 20 minuti. Le nanoparticelle ottenute sono state separate dalla soluzione tramite centrifugazione e hanno subito tre lavaggi con acqua deionizzata per rimuovere eventuali residui di tensioattivo; infine, sono state essiccate in vuoto per 12 ore. Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR (Figura 7.13) e Raman (Figura 7.14) e la morfologia è stata studiata tramite analisi SEM.

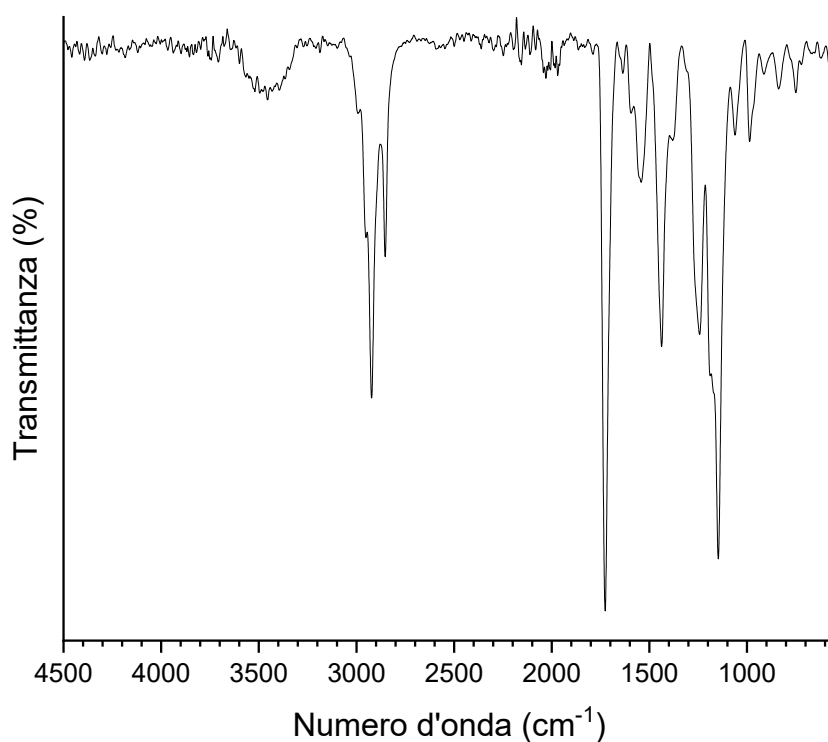


Figura 7.16. Spettro ATR del campione Ti_4 -MMA-1:4-20.

ATR (cm^{-1}): 3400 [w, br, ν (O-H)]; 2930 [s, ν_s (CH_3) + ν_{as} (CH_2)]; 2853 [m, (ν_s (C-H))]; 1726 [s, ν (C=O)]; 1638 [w, ν (C=C)]; 1544 [w, br, ν (C=O oxocluster)]; 1438 [s, δ_{as} (CH_3)]; 1379 [w, δ_s (CH_3)]; 1240 [m, ν (C-C(=O)-O)]; 1148 [s, ν_{as} (C-O-C)]; 1062 [w, ν (C-C)]; 986 [w, ρ (O- CH_3)]; 838 [w, ν_s (C-O-C)]; 750 [w, ν (C-C)].

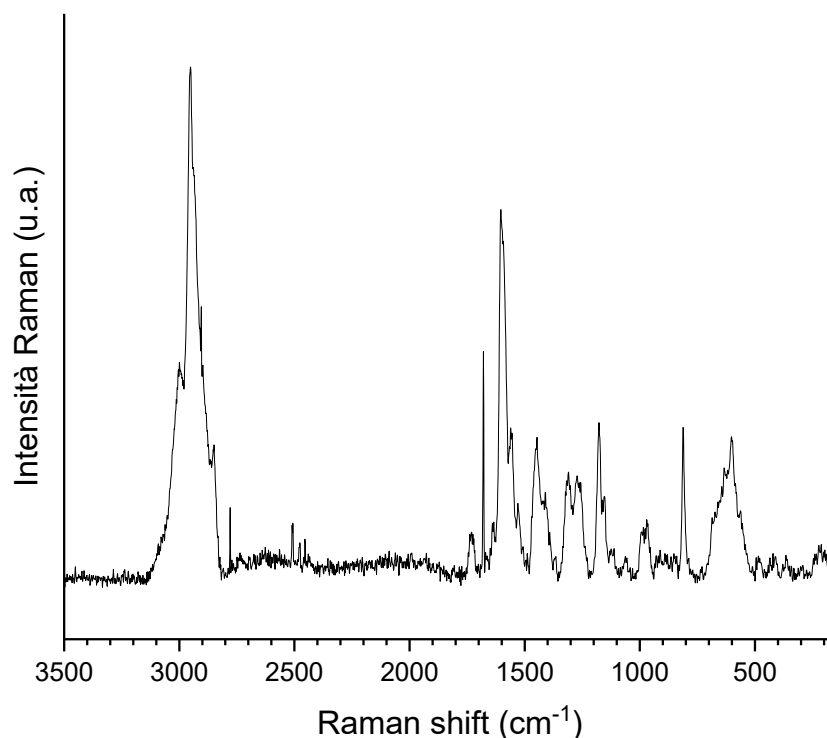


Figura 7.17. Spettro Raman del campione Ti_4 -MMA-1:4-20.

Raman (cm^{-1}): 3000 [m, ν_{as} (C-H)]; 2950 [s, ν_s (CH_3) + ν_{as} (CH_2)]; 2849 [m, ν_s (C-H)]; 1730 [w, ν (C=O estere)]; 1678 (m); 1641 [w, ν (C=C)]; 1603 [s, ν_s (C=C) aromatico]; 1561 (m); 1446 [m, br, δ_{as} (CH_3)]; 1320 [w, δ_s (CH_3)]; 1180 [m, ν_{as} (C-O-C)]; 970 (w, br); 812 [m, ν_s (C-O-C)]; 601 (m, br); 212 [w, ν (Ti-O-Ti)].

7.3.3. Ti_6 -MMA

La fase idrofobica (dispersa) della miniemulsione è stata preparata dissolvendo 0.8088 g di oxocluster Ti_6 (0.51 mmol) in 5.40 ml di metilmetacrilato (50.48 mmol, 5.05 g). Alla soluzione sono stati aggiunti 0.1744 g di fotoiniziatore (Irgacure 2959) (3% p/p rispetto alla massa dei comonomeri) e 0.2467 g di esadecano come agente idrofobico (4.2% p/p rispetto alla massa dei comonomeri). La massa della fase acquosa, composta da una soluzione 3 g/l di SDS, è stata pari a 23.2576 g per ottenere un rapporto in massa pari a 1:4 con la fase dispersa.

Le due fasi sono state unite e agitate a 1300 rpm per un tempo di 20 minuti per un' iniziale omogenizzazione della miscela. Successivamente, la miscela omogenizzata ha

subito ultrasonificazione (3 min, 644 W) ottenendo una miniemulsione stabile. In seguito, la miniemulsione è stata posta sotto lampada UV (400 W) per attivare la polimerizzazione. Durante il processo di polimerizzazione la miniemulsione è stata mantenuta in agitazione per permettere un omogeneo irraggiamento delle gocce di fase dispersa. La distanza della miniemulsione dalla lampada è stata mantenuta costante a 15 cm e il tempo di polimerizzazione è stato pari a 20 minuti. Le nanoparticelle ottenute sono state separate dalla soluzione tramite centrifugazione e hanno subito tre lavaggi con acqua deionizzata per rimuovere eventuali residui di tensioattivo; infine, sono state essiccate in vuoto per 12 ore. Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR (Figura 7.15) e Raman (Figura 7.16) e la morfologia è stata studiata tramite analisi SEM.

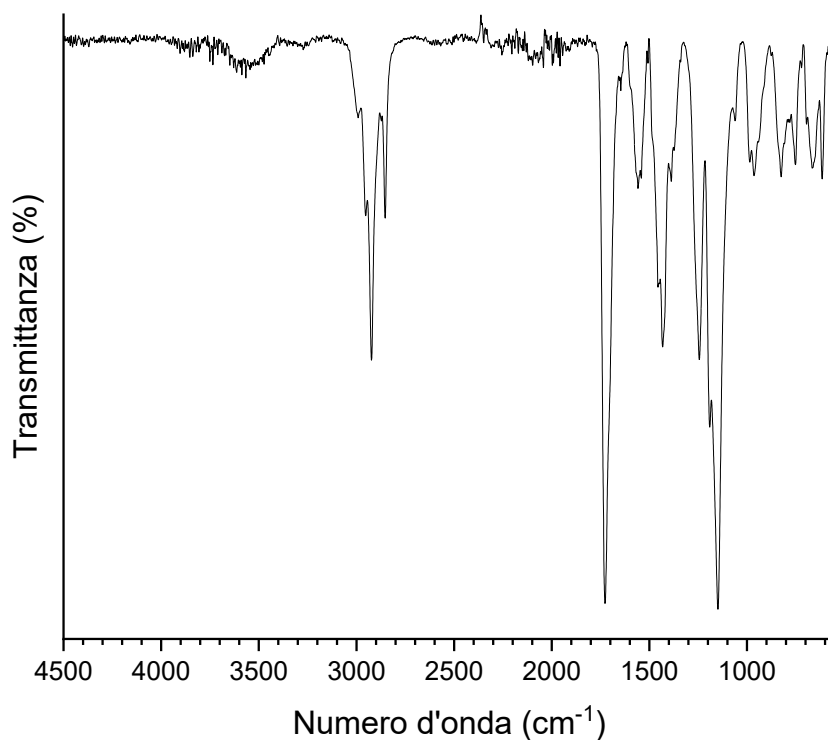


Figura 7.18. Spettro ATR del campione Ti_6 -MMA-1:4-20.

ATR (cm^{-1}): 3400 [w, br, ν (O-H)]; 2995 [w, ν_{as} (C-H)]; 2923 [s, ν_s (CH₃) + ν_{as} (CH₂)]; 2853 [m, (ν_s (C-H))]; 1726 [s, ν (C=O)]; 1646 [w, ν (C=C)]; 1549 [w, br, ν (C=O oxoclu-ster)]; 1431 [s, δ_{as} (CH₃)]; 1388 [m, δ_s (CH₃)]; 1245 [m, ν (C-C(=O)-O)]; 1193 [m, ν_{as} (C-O-C)]; 1149 [s, ν_{as} (C-O-C)]; 1060 [w, ν (C-C)]; 986 [w, ρ (O-CH₃)]; 963 [w, br, δ_{oop} (CH(C=CH₂))]; 825 [w, ν_s (C-O-C)]; 752 [w, ν (C-C)]; 662 (w); 612 [m, δ (OCO)].

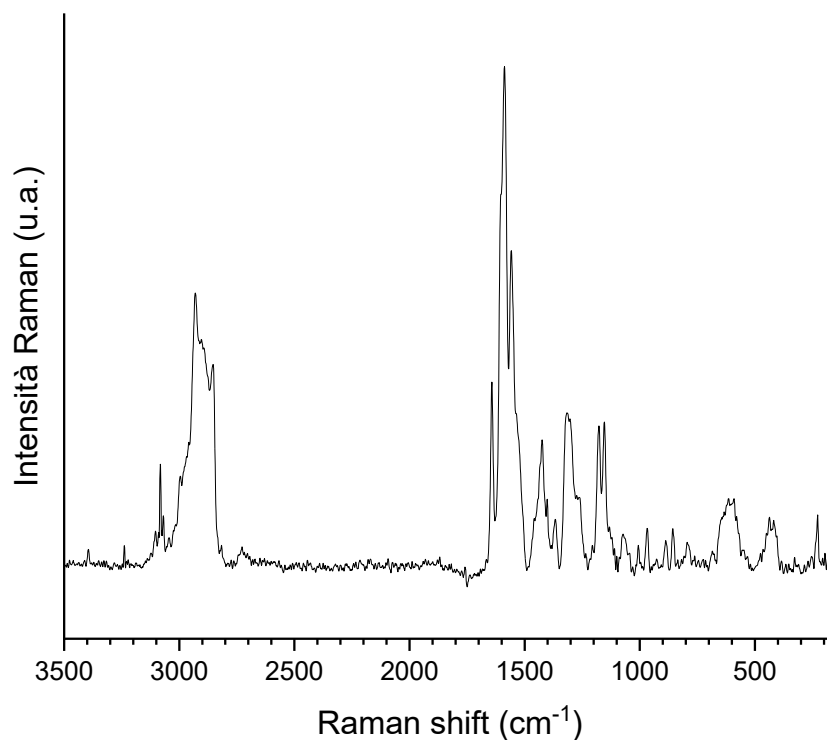


Figura 7.19. Spettro Raman del campione Ti_6 -MMA-1:4-20.

Raman (cm^{-1}): 3082 [w, ν (=C-H)]; 2935 [s, ν_s (CH_3) + ν_{as} (CH_2)]; 2852 [2, ν_s (C-H)]; 1730 [w, ν (C=O estere)]; 1642 [m, ν (C=C)]; 1598 [s, ν_s (C=C) aromatico]; 1557 (2); 1453 [m, br, δ_{as} (CH_3)]; 1315 [w, δ_s (CH_3)]; 1177 [m, ν_{as} (C-O-C)]; 1150 (m); 1072 (w); 967 (w); 832 [w, ν_s (C-O-C)]; 614 (w, br); 436 (w, br); 222 [w, ν (Ti-O-Ti)].

7.3.4. Ti_2Zr_4 -MMA

La fase idrofobica (dispersa) della miniemulsione è stata preparata dissolvendo 0.9310 g di oxocluster Ti_2Zr_4 (0.50 mmol) in 5.40 ml di metilmetacrilato (50.48 mmol, 5.05 g). Alla soluzione così preparata sono stati aggiunti 0.1781 g di fotoiniziatore (Irgacure 2959) (3% p/p rispetto alla massa dei comonomeri) e 0.2519 g (4.2% p/p rispetto alla massa dei comonomeri) di esadecano come agente idrofobico. La massa della fase acquosa, composta da una soluzione 3 g/l di SDS, è stata pari a 23.7480 g ottenendo un rapporto in massa pari a 1:4 con la fase dispersa.

Le due fasi sono state unite e agitate a 1300 rpm per un tempo di 20 minuti per un' iniziale omogenizzazione della miscela. Successivamente, la miscela omogenizzata ha

subito ultrasonificazione (3 min, 644 W) ottenendo una miniemulsione stabile. In seguito, la miniemulsione è stata posta sotto lampada UV (400 W) per attivare la polimerizzazione. Durante il processo di polimerizzazione la miniemulsione è stata mantenuta in agitazione per permettere un omogeneo irraggiamento delle gocce di fase dispersa. La distanza della miniemulsione dalla lampada è stata mantenuta costante a 15 cm e il tempo di polimerizzazione è stato pari a 20 minuti. Le nanoparticelle ottenute sono state separate dalla soluzione tramite centrifugazione e hanno subito tre lavaggi con acqua deionizzata per rimuovere eventuali residui di tensioattivo; infine, sono state essiccate in vuoto per 12 ore. Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR (Figura 7.17) e Raman (Figura 7.18) e la morfologia è stata studiata tramite analisi SEM.

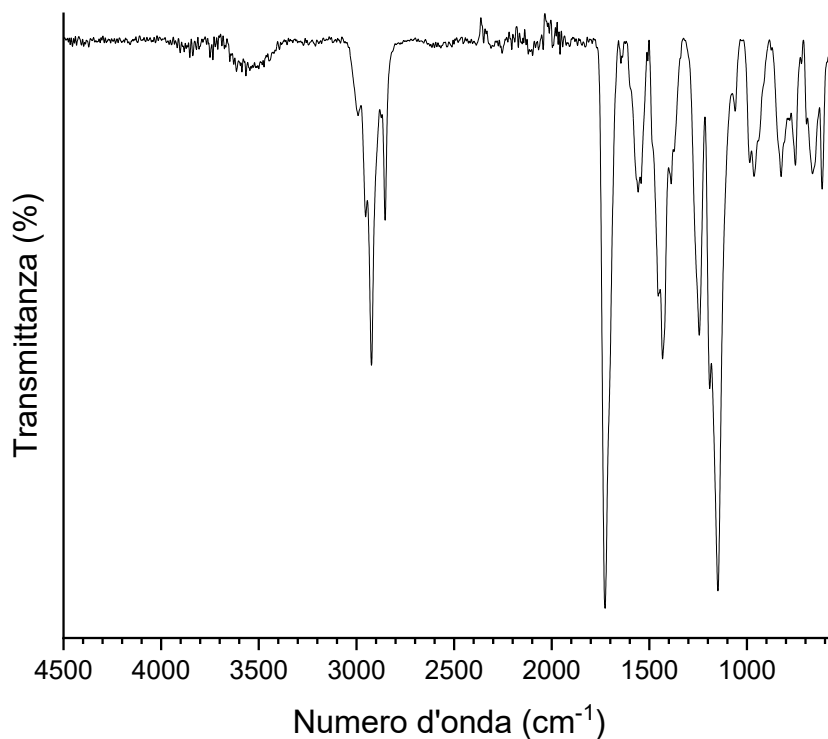


Figura 7.20. Spettro ATR del campione Ti_2Zr_4 -MMA-1:4-20.

ATR (cm^{-1}): 3400 [w, br, ν (O-H)]; 2999 [w, ν_{as} (C-H)]; 2927 [s, ν_s (CH₃) + ν_{as} (CH₂)]; 2851 [m, (ν_s (C-H))]; 1732 [s, ν (C=O)]; 1644 [w, ν (C=C)]; 1551 [w, br, ν (C=O oxocluster)]; 1431 [s, δ_{as} (CH₃)]; 1391 [m, δ_s (CH₃)]; 1244 [m, ν (C-C(=O)-O)]; 1195 [m, ν_{as} (C-O-C)]; 1150 [s, ν_{as} (C-O-C)]; 1062 [w, ν (C-C)]; 986 [w, ρ (O-CH₃)]; 963 [w, br, δ_{oop} (CH(C=CH₂))]; 825 [w, ν_s (C-O-C)]; 752 [w, ν (C-C)]; 662 (w); 617 [m, δ (OCO)].

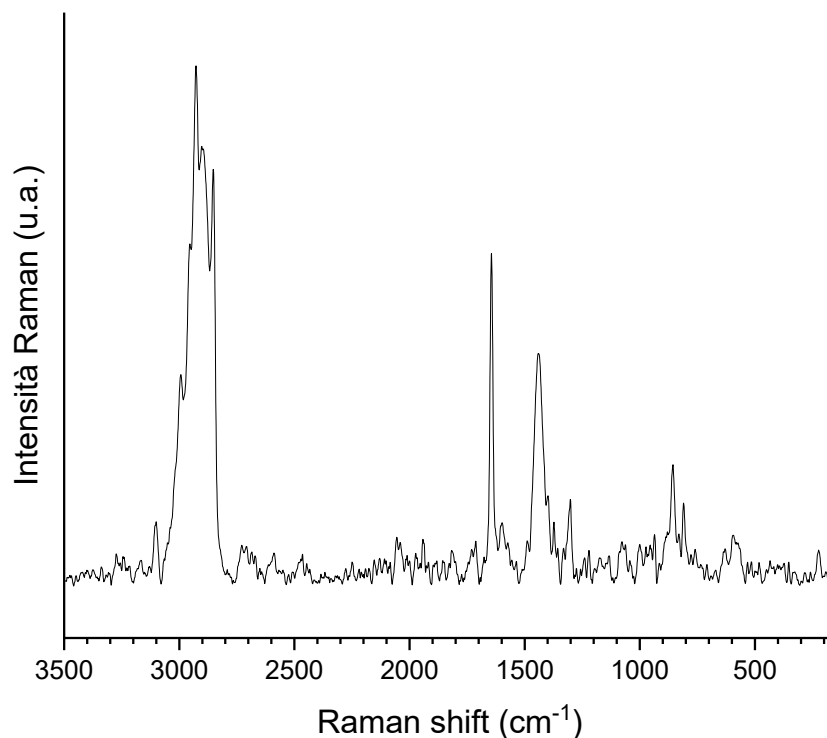


Figura 7.21. Spettro Raman del campione Ti_2Zr_4 -MMA-1:4-20.

Raman (cm^{-1}): 3101 [w, ν ($=C-H$)]; 2994 [m, ν_{as} ($C-H$)]; 2927 [s, ν_s (CH_3) + ν_{as} (CH_2)]; 2851 [s, ν_s ($C-H$)]; 1712 [w, ν ($C=O$ estere)]; 1643 [s, ν ($C=C$)]; 1597 [w, ν_s ($C=C$) aromatico]; 1440 [m, br, δ_{as} (CH_3)]; 1310 [w, δ_s (CH_3)]; 1177 [w, ν_{as} ($C-O-C$)]; 856 [w, ν_s ($C-O-C$)]; 809 (w); 593 (w, br); 230 [w, ν ($Ti-O-Ti$) ($Zr-O-Zr$)].

7.3.5. Ti_4Zr_4 -MMA

La fase organica della miniemulsione è stata preparata dissolvendo 1.1531 g di oxoclu-ster Ti_4Zr_4 (0.50 mmol) in 5.40 ml di metilmetacrilato (50.48 mmol, 5.05 g). Alla solu-zione sono stati aggiunti 0.1848 g di fotoiniziatore (Irgacure 2959) (3% p/p rispetto alla massa dei comonomeri) e 0.2613 g (4.2% p/p rispetto alla massa dei comonomeri) di esadecano come agente idrofobico. La massa della fase acquosa, composta da una solu-zione 3 g/l di SDS, è stata pari a 23.7480 g ottenendo un rapporto in massa pari a 1:4 con la fase dispersa.

Le due fasi sono state unite e agitate a 1300 rpm per un tempo di 20 minuti per un'ini-ziale omogenizzazione della miscela. Successivamente, la miscela omogenizzata ha

subito ultrasonificazione (3 min, 644 W) ottenendo una miniemulsione stabile. In seguito, la miniemulsione è stata posta sotto lampada UV (400 W) per attivare la polimerizzazione. Durante il processo di polimerizzazione la miniemulsione è stata mantenuta in agitazione per permettere un omogeneo irraggiamento delle gocce di fase dispersa. La distanza della miniemulsione dalla lampada è stata mantenuta costante a 15 cm e il tempo di polimerizzazione è stato pari a 20 minuti. Le nanoparticelle ottenute sono state separate dalla soluzione tramite centrifugazione e hanno subito tre lavaggi con acqua deionizzata per rimuovere eventuali residui di tensioattivo; infine, sono state essiccate in vuoto per 12 ore. Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR (Figura 7.19) e Raman (Figura 7.20) e la morfologia è stata studiata tramite analisi SEM.

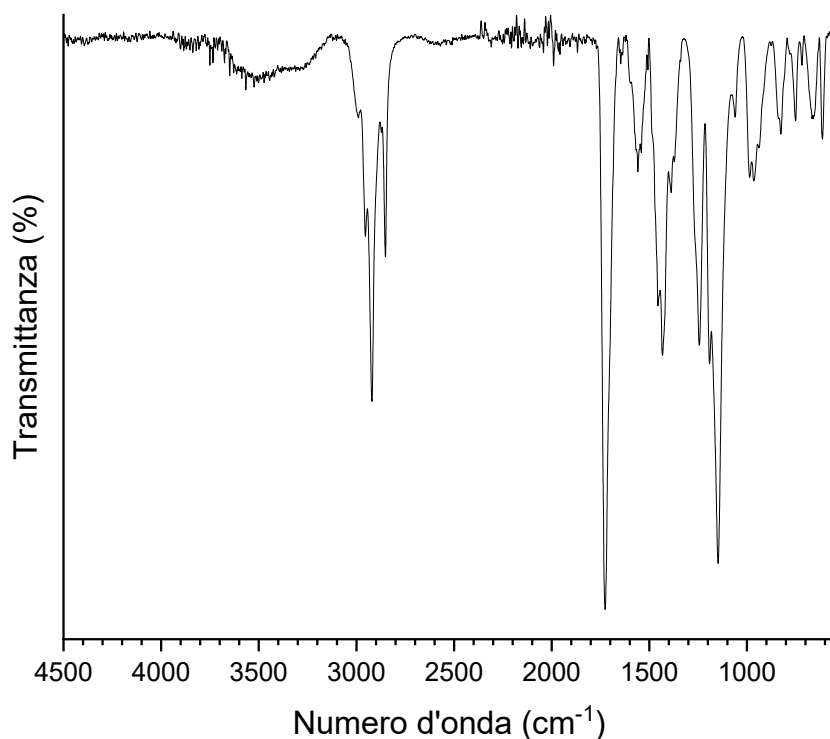


Figura 7.22. Spettro ATR del campione $Ti_4Zr_4\text{-MMA-1:4-20}$.

ATR (cm^{-1}): 3400 [w, br, ν (O-H)]; 2997 [w, ν_{as} (C-H)]; 2923 [s, ν_{s} (CH_3) + ν_{as} (CH_2)]; 2850 [m, (ν_{s} (C-H))]; 1728 [s, ν (C=O)]; 1642 [w, ν (C=C)]; 1548 [w, br, ν (C=O oxocluster)]; 1441 [s, δ_{as} (CH_3)]; 1390 [m, δ_{s} (CH_3)]; 1243 [m, ν (C-C(=O)-O)]; 1192 [m, ν_{as} (C-O-C)]; 1153 [s, ν_{as} (C-O-C)]; 1060 [w, ν (C-C)]; 986 [w, ρ (O- CH_3)]; 959 [w, br, δ_{oop} (CH(C= CH_2))]; 828 [w, ν_{s} (C-O-C)]; 750 [w, ν (C-C)]; 662 (w); 620 [m, δ (OCO)].

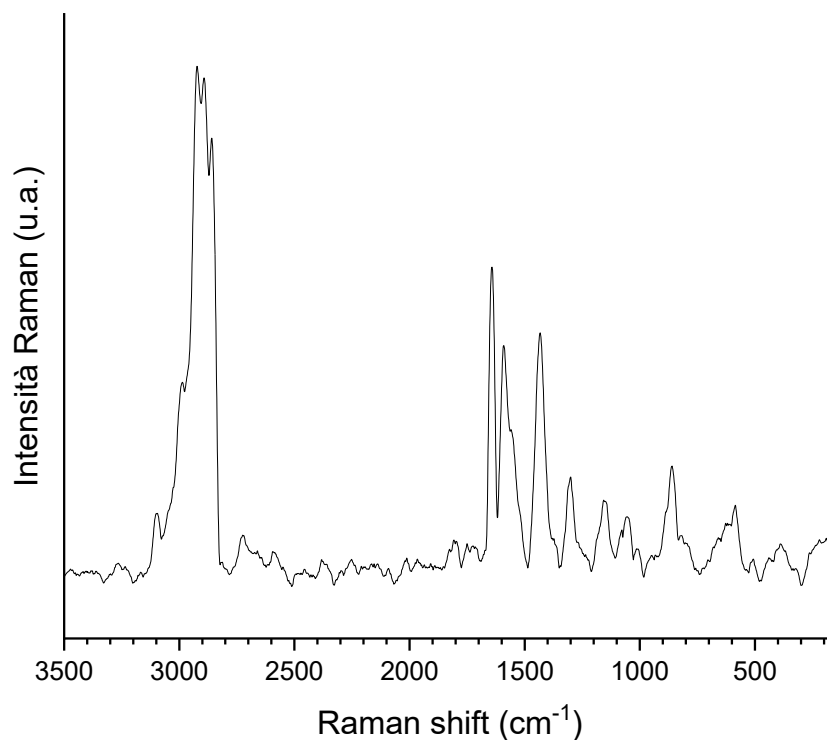


Figura 7.23. Spettro Raman del campione Ti_4Zr_4 -MMA-1:4-20.

Raman (cm^{-1}): 3100 [w, ν ($=C-H$)]; 2988 [m, ν_{as} (C-H)]; 2923 [s, ν_s (CH_3) + ν_{as} (CH_2)]; 2858 [s, ν_s (C-H)]; 1724 [w, ν (C=O estere)]; 1643 [s, ν (C=C)]; 1591 [m, ν_s (C=C) aromatico]; 1433 [m, δ_{as} (CH_3)]; 1300 [w, δ_s (CH_3)]; 1156 [w, br, ν_{as} (C-O-C)]; 1054 (w, br); 859 [w, br, ν_s (C-O-C)]; 584 (w, br); 390 (w, br); 223 [w, ν (Ti-O-Ti) (Zr-O-Zr)].

7.4. Reazioni di ossidazione catalizzate da nanoparticelle ibride

In una tipica reazione di ossidazione, condotta in un *vial* chiuso a una temperatura costante di 50°C, una quantità di nanoparticelle ibride tale da fornire un rapporto molare dello 0.28% tra oxocluster e substrato è stata aggiunta a 2.2 ml di acetonitrile e 1 mmol di substrato (p-metil tolil solfuro: 136 µl, cicloottene: 137 µl, benzil alcol: 104 µl). Infine, alla miscela di reazione sono stati aggiunte 2 mmol (172 µl) di perossido di idrogeno, agente ossidante della reazione, utilizzando una soluzione H₂O₂ 35% p/p. La reazione è stata monitorata per 24 ore tramite prelievi periodici di campioni (50 µl) della miscela di reazione a intervalli di tempo prefissati (0, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 240, 480, 1440 minuti). I campioni prelevati sono stati diluiti con 1100 µl di soluzione standard di n-undecano (10 mM in diclorometano) e trattati con trifelinfosfina supportata su polistirene per fermare la reazione (una punta di spatola, circa 20 mg). Il primo prelievo (0 minuti) è stato eseguito prima dell'aggiunta di H₂O₂.

I campioni sono stati analizzati tramite gascromatografia utilizzando uno strumento Shimadzu GC 2010 equipaggiato con rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) e colonna capillare Equity-5 (15 m x 0.1 mm) composta da poli(5% difenile / 95% dimetilsilossano) con spessore del film pari a 0.1 mm. Le concentrazioni prodotti di ossidazione (p-metil solfossido, p-metil solfone, cicloottene ossido e benzaldeide) sono state ottenute dall'integrazione delle aree dei rispettivi picchi cromatografici, noti l'area del picco dell'analita (A_x), la concentrazione dello standard (C_s), l'area del picco dello standard (A_s) ed il fattore di risposta dell'analita (F_x). Di seguito è riportata l'equazione (Equazione 7.1) utilizzata per calcolare la concentrazione di analita (C_x):

$$C_x = \frac{A_x C_s}{A_s F_x} \quad (7.1)$$

I parametri strumentali (GC) utilizzati per l'analisi dei campioni ottenuti nelle prove di ossidazione del metil p-tolil solfuro, del cicloottene e dell'alcol benzilico sono stati:

- $T_{\text{injection}} = 280 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $T_{\text{FID}} = 280 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $T_{\text{iniziale}} = 90 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ min}$
- $T_{\text{final}} = 270 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ min}$
- $\text{Rate} = 90 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- *Carrier gas*: He
- Flusso in colonna: 0.63 ml/min

I tempi di ritenzione misurati e i fattori di risposta calcolati delle varie specie chimiche analizzate sono riportati in Tabella 7.2:

Composto	Tempo di ritenzione (min)	Fattore di risposta
n-undecano	2.19	1
p-metil tolil solfuro	2.51	0.66
p-metil solfossido	3.12	0.64
p-metil solfone	3.28	0.64
cicloottene	1.59	0.73
cicloottene ossido	2.26	0.54
alcol benzilico	2.02	0.51
benzaldeide	1.78	0.53
acido benzoico	2.50	0.64

Tabella 7.6. Tempi di ritenzione e fattori di risposta dello standard e degli analiti.

Le costanti cinetiche delle varie reazioni di ossidazione sono state ricavate tramite *fit* dei punti sperimentali. A tale scopo è stato utilizzato il software SCIENTIST MICRO-MATH applicando un modello matematico relativo a una cinetica del secondo ordine.

La stabilità dei catalizzatori è stata studiata confrontando gli spettri ATR e Raman degli ibridi prima e dopo la catalisi. I catalizzatori sono stati separati dalla miscela di reazione tramite filtrazione e hanno subito un lavaggio con acetonitrile prima dell'analisi.

8. Tecniche di caratterizzazione

8.1. Spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (ATR)

La spettroscopia vibrazionale infrarossa è stata ampiamente utilizzata per la caratterizzazione di materiali polimerici, inclusi materiali ibridi organici-inorganici.^{49,129} Nel presente lavoro di Tesi la spettroscopia infrarossa è stata utilizzata per caratterizzare sia gli oxocluster sia i materiali ibridi sintetizzati. Questa tecnica è stata sfruttata per quantificare in modo relativo il grado di polimerizzazione delle nanoparticelle ibride e per confrontare i materiali ibridi prima e dopo il loro impiego come catalizzatori eterogenei con il fine di valutare possibili variazioni nella loro composizione.

I campioni sono stati analizzati nella modalità *Attenuated Total Reflectance* (ATR), direttamente su polveri del campione. La tecnica ATR prevede che il campione venga messo in contatto con un cristallo ad elevato indice di rifrazione che viene attraversato dalla radiazione IR prima che questa giunga al campione, producendo una o più riflessioni totali. Le riflessioni danno origine a un'onda evanescente che si propaga nel campione e che può essere assorbita da quest'ultimo con conseguente attenuazione della riflettanza (definita come il rapporto tra l'intensità della radiazione all'uscita del cristallo e quella incidente proveniente dalla sorgente).¹³⁰

Lo strumento utilizzato è stato un NEXUS 870 FT-IR NICOLET operante nell'intervallo $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, con una risoluzione di 4 cm^{-1} . Sono state acquisite 64 scansioni per ogni campione della durata di 1 s l'una.

8.2. Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman, spesso utilizzata complementariamente alla spettroscopia IR, è una tecnica analitica che è stata utilizzata per caratterizzare sia gli oxocluster sintetizzati sia i materiali ibridi ottenuti.

A differenza della spettroscopia IR, nella quale un fotone incidente viene assorbito provocando una transizione vibrazionale nella molecola dell'analita, nella spettroscopia Raman i fotoni che compongono la radiazione monocromatica incidente producono degli urti anelastici con l'analita provocando la diffusione della radiazione, effetto noto come "Raman".¹⁰⁸ Secondo l'approssimazione semiclassica dell'interazione tra molecole e radiazione elettromagnetica, il raggio incidente, non essendo sufficientemente energetico per provocare una transizione elettronica, provoca l'eccitazione degli elettroni della molecola a uno stato energetico "virtuale" dal quale possono originarsi tre possibili processi di decadimento radiativo che riportano la molecola nello stato fondamentale:¹³⁰

- la banda di Rayleigh, componente principale della radiazione diffusa, consiste nella diffusione di radiazione elettromagnetica di frequenza (ed energia) uguale alla radiazione incidente e, di conseguenza, non è utile alla caratterizzazione del campione. In questo caso la collisione tra fotoni incidenti ed elettroni della molecola è elastica;
- la banda Stokes, che consiste nella componente di radiazione diffusa con energia minore rispetto all'energia della radiazione incidente;
- la banda anti-Stokes, che consiste nella componente di radiazione diffusa con energia maggiore rispetto all'energia della radiazione incidente.

Il fenomeno anti-Stokes è meno probabile in quanto correlato alla minor probabilità di occupazione di livelli vibrazionali a energia superiore allo stato fondamentale (legge di Boltzmann), in particolare a temperature basse come quella ambientale. Pertanto, gli spettri Raman riportano tipicamente l'intensità della transizione di tipo Stokes in funzione della sua differenza in numero d'onda ("Raman shift") rispetto alla radiazione incidente.

Il requisito necessario affinché si verifichi la diffusione Raman della radiazione incidente da parte della molecola irradiata, consiste nella formazione di un dipolo istantaneo

dovuto all'interazione tra gli elettroni della molecola con la radiazione incidente. Tale fenomeno dipende dalla polarizzabilità dei legami presenti nelle molecole dell'analita. Infatti, negli spettri Raman sono visibili alcuni modi di vibrazione di legami non osservabili con la tecnica FT-IR la quale, invece, richiede che una transizione vibrazionale IR-attiva sia associata a una variazione del momento di dipolo. Quindi, queste due tecniche possono essere ritenute complementari esattamente perché si basano su fenomeni di diversa natura e soggetti a differenti regole di selezione. La tecnica Raman permette lo studio di transizioni vibrazionali a numeri d'onda molto bassi (fino a circa 100 cm^{-1}), tipiche dei legami metallo-legante dei complessi metallici. In questo lavoro di Tesi la spettroscopia Raman è stata utilizzata per la caratterizzazione degli oxocluster e dei materiali ibridi sintetizzati, con particolare attenzione al segnale relativo al modo di *stretching* del legame M-O-M (M: Zr, Ti) presente negli oxocluster.

Gli spettri Raman sono stati raccolti con lo strumento Thermo Scientific DXR in configurazione micro-Raman con laser a lunghezza d'onda 532 nm ed equipaggiato con rivelatore CCD. Gli spettri sono stati raccolti nell'intervallo $100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ con risoluzione 2 cm^{-1} e utilizzando un obiettivo 10X. Sono state acquisite 64 scansioni per ogni campione della durata di 1 s l'una. La potenza del fascio incidente è stata pari a 10 mW.

8.3. Indice di *swelling*

Lo studio del rigonfiamento (*swelling*) dei materiali ibridi sintetizzati consente di valutare la loro affinità chimica per diversi solventi organici; inoltre, il grado di *swelling* è correlato al grado di reticolazione del materiale ibrido. Infatti, da studi precedenti, è stato dimostrato che maggiore è la concentrazione di oxocluster, maggiore è la reticolazione del materiale ibrido ottenuto e minore è la capacità di quest'ultimo di assorbire molecole di solvente rigonfiandosi.^{9,10,14,44}

Il fenomeno di *swelling* ha origine da due processi termodinamici in competizione:¹³¹

- aumento dell'entropia del sistema causata dall'introduzione delle molecole del solvente all'interno del materiale polimerico;
- diminuzione dell'entropia delle catene polimeriche a causa dell'espansione isotropa che ne limita il numero di conformazioni possibili che possono assumere.

Gli esperimenti di rigonfiamento sui materiali ibridi sono stati effettuati immergendo in acetonitrile per 72 ore i campioni di materiale ibrido accuratamente pesati (wt_{dry}). Al termine delle 72 ore i campioni sono stati asciugati per rimuovere il solvente in eccesso ed è stata ripetuta la pesata (wt_{wet}). L'indice di *swelling* (I_{sw}) è stato calcolato tramite l'Equazione 8.1:

$$I_{sw} = \frac{(wt_{wet} - wt_{dry})}{wt_{dry}} \times 100 \quad (8.1)$$

8.4. Diffrazione di raggi X su cristallo singolo

La diffrazione di raggi X su cristallo singolo è la tecnica analitica più utilizzata per la determinazione della struttura di un cristallo.¹³² Questa tecnica si basa sul fenomeno della diffrazione, che implica una diffusione coerente della radiazione X incidente da parte di centri di diffusione disposti in modo altamente ordinato nel campione. Poiché le distanze tra i centri di scattering presenti nei cristalli sono dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda dei raggi X, la tecnica della diffrazione risulta estremamente utile per esplorare la struttura interna dei cristalli.¹³³ Questa tecnica è stata utilizzata per confermare la struttura della dell'oxocluster **Ti₆** sintetizzato.

Con la diffrazione dei raggi X è possibile ottenere informazioni strutturali qualitative e quantitative su campioni policristallini (diffrazione di raggi X) ma è anche possibile determinare la struttura 3D di un singolo cristallo (diffrazione di raggi X su cristallo singolo). Affinché si verifichi la diffrazione, deve verificarsi un'interferenza costruttiva tra i raggi X diffusi da diversi piani del reticolo cristallino; questa condizione è descritta dalla legge di Bragg (Equazione 8.2):

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (8.2)$$

n = ordine di diffrazione (numero intero)

hkl = indice di Miller che caratterizza una specifica famiglia di piani cristallografici

d_{hkl} = distanza tra i piani cristallografici di indice hkl

θ = angolo formato dalla direzione del fascio incidente e un piano reticolare

λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente

Le analisi sono state effettuate dal prof. Alessandro Dolmella del Dipartimento di Scienze del Farmaco dell'Università degli Studi di Padova. Lo strumento utilizzato è stato un Rigaku-Oxford Xcalibur Gemini EOS, equipaggiato con un rivelatore di area $2K \times 2K$ CCD e sorgente di raggi X *sealed-tube* Enhance (Mo) e (Cu). I dati grezzi di diffrazione sono stati raccolti mediante tecnica di ω -scan, a temperatura ambiente e utilizzando la radiazione Cu-K α monocromatica di grafite ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) in modalità 1024×1024 pixel e *binning* 2×2 pixel.

8.5. *Dynamic light scattering (DLS)*

Le dimensioni e la distribuzione dimensionale delle nanoparticelle possono essere misurate mediante analisi DLS. Le nanoparticelle ibride sospese in soluzione sono soggette al moto browniano; pertanto, quando un raggio laser attraversa una dispersione di nanoparticelle la luce diffusa che si genera è soggetta a fluttuazioni temporali di intensità. I moti delle particelle dipendono dalle loro dimensioni (oltre che dalla temperatura e dalla viscosità del mezzo) in modo tale che le particelle piccole abbiano una velocità di diffusione maggiore di quella delle particelle più grandi. Di conseguenza, l'intensità della radiazione diffusa subisce fluttuazioni sempre più rapide nel tempo man mano che la dimensione delle particelle in sospensione diminuisce.

Noto il valore del coefficiente di diffusione (D) si può procedere alla determinazione del valore del raggio idrodinamico delle nanoparticelle (R_h) riarrangiando l'equazione di Stokes-Einstein (Equazione 8.3):

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (8.3)$$

k_B = costante di Boltzmann

T = temperatura assoluta

η = viscosità dinamica del sistema

Il valore R_h è riferito a particelle di morfologia sferica o che si comportano come particelle sferiche di raggio R_h . Inoltre, il valore di R_h è influenzato dalla presenza di

tensioattivi o leganti sulla superficie delle particelle che modificano il raggio idrodinamico dalle particelle.¹³⁴

Lo strumento utilizzato è stato uno Zetasizer Nano prodotto da Malvern, la temperatura è stata mantenuta costante a 25°C e sono state registrate 64 acquisizioni.

8.6. Microscopia a scansione elettronica (SEM)

La principale caratteristica di un microscopio elettronico è la risoluzione nell'ordine dei nanometri e, quindi, la possibilità di permettere lo studio di strutture nanometriche come nanoparticelle. Grazie al fascio di elettroni utilizzato come sorgente di illuminazione, che ha una lunghezza d'onda 100.000 volte inferiore rispetto alla radiazione di luce visibile, è possibile ottenere una risoluzione molto più elevata rispetto a un normale microscopio ottico.¹³⁵

La microscopia a scansione elettronica (SEM) prevede che un fascio di elettroni focalizzato sulla superficie di un campione generi degli elettroni secondari che vengono rivelati. Il rivelatore del SEM è posizionato lateralmente al di sopra del campione, dando così la possibilità di generare un'immagine tridimensionale della superficie del campione. Gli elettroni secondari rilevati forniscono informazioni sulla morfologia esterna del campione analizzato. Generalmente, la qualità dell'immagine dipende dall'intensità del segnale, ovvero dal numero di elettroni emessi, e dalle proprietà del materiale.¹³⁵

Le analisi di tipo SEM sono state utilizzate per osservare la morfologia delle nanoparticelle ibride sintetizzate in questo lavoro di Tesi. Lo strumento utilizzato è stato uno Zeiss SUPRA 40VP equipaggiato con rivelatore Oxford INCA xsight X-ray. Il potenziale di accelerazione è stato pari a 5 kV ed il software utilizzato per la valutazione statistica delle dimensioni delle nanoparticelle è stato ImageJ (*National Institute of Health, Bethesda, MD, USA*).

9. Conclusioni e prospettive future

L'obiettivo principale di questo lavoro di Tesi è stato la sintesi di materiali ibridi organici-inorganici di classe II, in forma di nanoparticelle, basati su oxocluster di metalli di transizione (Zr^{IV} e Ti^{IV}) con lo scopo di esplorarne l'attività catalitica come catalizzatori eterogenei in reazioni di ossidazione. A tale scopo, sono stati inizialmente sintetizzati diversi oxocluster: tre monometallici, $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ [**Zr₄**], $Ti_4O_2(O^iPr)_6(OMc)_6$ [**Ti₄**], $Ti_6O_4(O^nBu)_8(OMc)_8$ [**Ti₆**], e due bimetallici, $Ti_2Zr_4O_4(O^nBu)_2(OMc)_{14}$ [**Ti₂Zr₄**] e $Ti_4Zr_4O_6(O^nBu)_4(OMc)_{16}$ [**Ti₄Zr₄**] (OMc: metacrilato, O^iPr : isopropossido, O^nBu : normalbutossido). Successivamente, gli oxocluster sono stati utilizzati nella preparazione di materiali ibridi tramite un processo di polimerizzazione radicalica tra i doppi legami C=C presenti sia negli oxocluster sia nel comonomero organico, il metilmetacrilato.

Con l'obiettivo di ottenere delle nanoparticelle ibride, la polimerizzazione è stata condotta nello spazio confinato di gocce in miniemulsione diretta (olio-in-acqua). Inizialmente, con il fine di ottenere delle gocce stabili e nel regime di dimensioni della miniemulsione (50-500 nm), è stata valutata l'influenza di due variabili: (I) il rapporto in massa tra fase dispersa (composta da oxocluster, metilmetacrilato, agente osmotico e iniziatore della polimerizzazione) e continua (soluzione di tensioattivo SDS 3 g/l) e (II) il tempo di sonicazione. Quest'obiettivo è stato raggiunto con un rapporto in massa tra fase dispersa e continua pari a 1:4 e con un tempo di sonicazione di 3 minuti.

In seguito allo sviluppo della procedura per la preparazione delle miniemulsioni, è stata studiata l'influenza della durata della polimerizzazione, fotoattivata tramite radiazione UV, sul grado di polimerizzazione dei materiali ibridi ottenuti. A tale scopo, sono state condotte varie polimerizzazioni in miniemulsione tra l'oxocluster **Zr₄** e il metilmetacrilato testando vari tempi di polimerizzazione da 5 a 50 minuti. Il grado di polimerizzazione è stato determinato semiquantitativamente tramite spettroscopia ATR confrontando l'area del segnale relativo al legame C=C (che cala progressivamente partecipando alla reazione di polimerizzazione) e l'area del segnale relativo al legame C=O (che invece resta costante). Dai risultati delle analisi ATR, è stato osservato che il grado di polimerizzazione non subisce variazioni oltre i 20 minuti di polimerizzazione, raggiungendo un

valore del rapporto delle aree dei segnali C=C/C=O pari a 7%. Alla luce di questo risultato, in tutte le prove di polimerizzazione successive, utilizzando gli oxocluster **Ti₄**, **Ti₆**, **Ti₂Zr₄** e **Ti₄Zr₄**, la reazione di polimerizzazione è stata condotta per un tempo di 20 minuti.

La sintesi delle nanoparticelle ibride, tramite il processo di polimerizzazione in miniemulsione diretta, ha permesso di ottenere dei materiali caratterizzati da un'elevata area superficiale e applicabili in reazioni di ossidazione, data la presenza al loro interno degli oxocluster di Zr^{IV} e/o Ti^{IV} che possiedono la capacità di attivare la molecola di perossido di idrogeno, agente ossidante utilizzato in questo lavoro di Tesi. I siti catalitici interni all'ibrido sono accessibili grazie al rigonfiamento della matrice polimerica in acetonitrile (solvente di catalisi), che consente la diffusione all'interno del catalizzatore dei substrati di reazione e di H₂O₂.

Inizialmente, i materiali ibridi sintetizzati sono stati applicati come catalizzatori eterogenei nella reazione di ossidazione del metil p-tolil solfuro (**S**) in presenza di H₂O₂. Questa reazione è stata studiata come esempio di desolfurazione ossidativa catalitica (ODS), una tipologia di reazioni chimiche di notevole importanza tecnologica in quanto rappresenta una possibile metodologia alternativa alle attuali tecniche di idrodesolfurazione dei carburanti. In particolare, è stato studiato come la natura dell'oxocluster contenuto nel materiale ibrido possa influenzare le prestazioni del catalizzatore in termini di conversione e selettività. È stato osservato che tutti i catalizzatori sono efficaci nel catalizzare l'ossidazione del metil p-tolil solfuro nei suoi prodotti ossidati e, in particolare, è stato notato che i catalizzatori a base degli oxocluster monometallici di titanio (Ti₄-MMA e Ti₆-MMA) sono risultati essere i più attivi in termini di velocità iniziale. La più rapida conversione ottenuta con i catalizzatori Ti₄-MMA e Ti₆-MMA è in linea con i valori di *swelling* ottenuti per questi due composti; infatti, gli ibridi Ti₄-MMA e Ti₆-MMA sono stati quelli che hanno manifestato il grado di rigonfiamento in acetonitrile (solvente di reazione) maggiore tra tutti gli ibridi sintetizzati. Un grado di rigonfiamento maggiore indica una minor reticolazione del polimero, quindi una maggior facilità per substrati e intermedi di reazione di raggiungere, per mezzo del solvente di reazione, la superficie dell'oxocluster, sito attivo del catalizzatore. L'incorporazione degli oxocluster nella matrice polimerica ha permesso l'eterogenizzazione dei catalizzatori e, quindi, la possibilità di separarli dalla miscela di reazione al termine della reazione, aspetto molto importante

in ottica di una possibile applicazione industriale. La matrice polimerica ha inoltre favorito l'integrità della struttura degli oxocluster, composti molto sensibili all'idrolisi, al termine della reazione. La conferma è stata ottenuta confrontando gli spettri ATR e Raman delle nanoparticelle ibride pre- e post-catalisi senza osservare la comparsa di segnali associabili alla presenza di possibili specie chimiche originate dall'idrolisi del *core* inorganico dell'oxocluster. Per la prima volta, con questo lavoro di Tesi, è riportata l'efficace applicazione degli oxocluster monometallici basati su Ti^{IV} (**Ti₄**, **Ti₆**) e bimetallici basati su Ti^{IV} e Zr^{IV} (**Ti₂Zr₄**, **Ti₄Zr₄**), incorporati in una matrice polimerica di polimetilmetacrilato, come catalizzatori eterogenei per l'ossidazione del metil p-tolil solfuro. In particolare, le reazioni catalizzate dagli ibridi **Ti₄-MMA** e **Ti₆-MMA** hanno permesso di ottenere una conversione del solfuro quasi quantitativa (98%) dopo solamente un'ora di reazione. Inoltre, i catalizzatori a base degli oxocluster **Ti₄** e **Ti₆** hanno manifestato una selettività molto elevata verso il prodotto più ossidato (**SO₂**) già dopo un'ora di reazione con il 97% (in moli) dei prodotti ossidati composto da **SO₂**. Infine, con le nanoparticelle ibride **Ti₄-MMA** e **Ti₆-MMA** sono state ottenute le velocità iniziali R_0 (calcolate nei primi 5 minuti di reazione) più elevate tra tutti i catalizzatori testati. Alla luce di questi risultati, è lecito affermare che le nanoparticelle ibride **Ti₄-MMA** e **Ti₆-MMA** sintetizzate in questo lavoro di Tesi rappresentano un'interessante e promettente applicazione come catalizzatori eterogenei in processi industriali di desolforazione ossidativa in presenza di perossido di idrogeno come agente ossidante.

In seguito allo studio dell'ossidazione del metil p-tolil solfuro, è stata ampliata l'esplorazione dell'attività catalitica dei materiali ibridi sintetizzati con delle prove preliminari di ossidazione dell'alcool benzilico (**BzOH**) a benzaldeide (**BzO**), come esempio di una possibile applicazione nell'ossidazione di alcoli, e nell'ossidazione del cicloottene (**C**) a cicloottene ossido (**CO**), come esempio di una possibile applicazione nell'ossidazione delle olefine. In entrambe le prove i valori maggiori di conversione sono stati ottenuti con il catalizzatore **Ti₄-MMA**, pari al 19% per l'ossidazione di **BzOH** e al 40% per l'ossidazione di **C**. Come per l'ossidazione di **S**, anche nelle prove di ossidazione dell'alcool benzilico e del cicloottene la maggior conversione ottenuta con il catalizzatore **Ti₄-MMA** può essere correlata al maggior grado di rigonfiamento e, di conseguenza, ad un accesso facilitato dei substrati della reazione al sito catalitico. La generale maggior attività dei catalizzatori basati sugli oxocluster di Ti^{IV} , particolarmente evidente nella reazione di

ossidazione del cicloottene, può essere ricondotta, oltre che al maggior grado di *swelling*, anche al maggior potenziale di riduzione di Ti^{IV} rispetto a Zr^{IV} , che conferisce agli ibridi contenenti il titanio una maggior capacità di catalizzare reazioni di ossidazione.

Per comprendere più a fondo la relazione tra composizione degli ibridi e attività catalitica, altri monomeri potranno essere presi in considerazione per la sintesi di materiali ibridi a base di oxocluster monometallici di titanio e bimetallici di zirconio-titanio. Come esempio, potrebbero essere utilizzati dei monomeri fluorurati; infatti, nel recente studio di Bragaglia et al.⁷⁹ è stato osservato che l'oxocluster **Zr₄** incorporato in una matrice polimerica di metilmetacrilato e 2,2,2-trifluoroetil metacrilato manifesti un'attività catalitica, nell'ossidazione del metil p-tolil solfuro in presenza di H_2O_2 , maggiore dello stesso oxocluster incorporato in una matrice di polimetilmetacrilato.

Oltre a proseguire lo studio delle reazioni di ossidazione dell'alcol benzilico e del cicloottene, con l'obiettivo di migliorare i valori di conversione ottenuti, i materiali ibridi sintetizzati in questo lavoro di Tesi potranno essere testati come catalizzatori per l'ossidazione di differenti substrati, come il dibenzotiofene (DBT), presente in quantità rilevante nelle frazioni petrolifere e particolarmente resistente all'idrodesolforazione.

La stabilità del catalizzatore, separato dalla miscela di reazione al termine della reazione, potrà essere studiata in maniera più approfondita tramite analisi di assorbimento di raggi X (XAS) per valutare l'intorno di coordinazione degli atomi metallici degli oxocluster. Invece, tramite analisi SS-NMR si potranno studiare eventuali variazioni chimiche della matrice polimerica del materiale ibrido. Le analisi XAS potranno essere effettuate anche in modalità *time-resolved*, durante la reazione di ossidazione, con il fine di studiare il meccanismo di reazione dei catalizzatori in presenza del perossido di idrogeno.

10. Bibliografia

- (1) Catalyst. In *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): Research Triangle Park, NC, **2011**.
- (2) Anastas, Paul T.; Kirchhoff, Mary M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35* (9), 686–694.
- (3) Sheldon, Roger Arthur; Arends, Isabel W. C. E.; Hanefeld, Ulf. *Green Chemistry and Catalysis*; Wiley: Weinheim, **2007**.
- (4) Anastas, Paul T.; Warner, John C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: Oxford, **1998**.
- (5) Perathoner, Siglinda; Gross, Silvia; Hensen, Emiel J. M.; Wessel, Helge; Chraye, Hélène; Centi, Gabriele. Looking at the Future of Chemical Production through the European Roadmap on Science and Technology of Catalysis the EU Effort for a Long-Term Vision. *ChemCatChem* **2017**, *9* (6), 904–909.
- (6) Jiao, Ning; Stahl, Shannon S. *Green Oxidation in Organic Synthesis*; Wiley: Hoboken, **2019**.
- (7) Bäckvall, Jan Erling. *Modern Oxidation Methods*; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**.
- (8) Vigolo, Marilisa; Borsacchi, Silvia; Sorarù, Antonio; Geppi, Marco; Smarsly, Bernd M.; Dolcet, Paolo; Rizzato, Silvia; Carraro, Mauro; Gross, Silvia. Engineering of Oxoclusters-Reinforced Polymeric Materials with Application as Heterogeneous Oxydesulfurization Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *182*, 636–644.
- (9) Kickelbick, Guido. *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, **2007**.
- (10) Gross, Silvia. Oxocluster-Reinforced Organic–Inorganic Hybrid Materials: Effect of Transition Metal Oxoclusters on Structural and Functional Properties. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (40), 15853.

- (11) Faccioli, Francesco; Bauer, Matthias; Pedron, Danilo; Sorarù, Antonio; Carraro, Mauro; Gross, Silvia. Hydrolytic Stability and Hydrogen Peroxide Activation of Zirconium-Based Oxoclusters. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, 2015 (2), 210–225.
- (12) Moraru, Bogdan; Hüsing, Nicola; Kickelbick, Guido; Schubert, Ulrich; Fratzl, Peter; Peterlik, Herwig. Inorganic–Organic Hybrid Polymers by Polymerization of Methacrylate- or Acrylate-Substituted Oxotitanium Clusters with Methyl Methacrylate or Methacrylic Acid. *Chemistry of Materials* **2002**, 14 (6), 2732–2740.
- (13) Moraru, Bogdan; Kickelbick, Guido; Schubert, Ulrich. Methacrylate-Substituted Mixed-Metal Clusters Derived from Zigzag Chains of [ZrO₈]/[ZrO₇] and [TiO₆] Polyhedra. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 2001 (5), 1295–1301.
- (14) Trimmel, Gregor; Gross, Silvia; Kickelbick, Guido; Schubert, Ulrich. Swelling Behavior and Thermal Stability of Poly(Methylmethacrylate) Crosslinked by the Oxozirconium Cluster Zr₄O₂(Methacrylate)₁₂. *Applied Organometallic Chemistry* **2001**, 15 (5), 401–406.
- (15) Landfester, Katharina. Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48 (25), 4488–4507.
- (16) Hood, Matthew; Mari, Margherita; Muñoz-Espí, Rafael. Synthetic Strategies in the Preparation of Polymer/Inorganic Hybrid Nanoparticles. *Materials* **2014**, 7 (5), 4057–4087.
- (17) Davis, Sara E.; Ide, Matthew S.; Davis, Robert J. Selective Oxidation of Alcohols and Aldehydes over Supported Metal Nanoparticles. *Green Chemistry* **2013**, 15 (1), 17–45.
- (18) Noyori, Ryoji; Aoki, Masao; Sato, Kazuhiko. Green Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide. *Chemical Communications* **2003**, 3 (16), 1977–1986.
- (19) Sheldon, Roger A.; Arends, Isabel W. C. E.; Brink, Gerd Jan ten; Dijkstra, Arné. Green, Catalytic Oxidations of Alcohols. *Accounts of Chemical Research* **2002**, 35 (9), 774–781.

- (20) Romano, Diego; Villa, Raffaella; Molinari, Francesco. Preparative Biotransformations: Oxidation of Alcohols. *ChemCatChem* **2012**, *4* (6), 739–749.
- (21) Venturello, Carlo; Alneri, Enzo; Ricci, Marco. A New, Effective Catalytic System for Epoxidation of Olefins by Hydrogen Peroxide under Phase-Transfer Conditions. *The Journal of Organic Chemistry* **1983**, *48* (21), 3831–3833.
- (22) Ciriminna, Rosaria; Pandarus, Valerica; Béland, Francois; Xu, Yi Jun; Pagliaro, Mario. Heterogeneously Catalyzed Alcohol Oxidation for the Fine Chemical Industry. *Organic Process Research and Development* **2015**, *19* (11), 1554–1558.
- (23) Schubert, Ulrich. Cluster-Based Inorganic–Organic Hybrid Materials. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (2), 575–582.
- (24) Kickelbick, Guido; Schubert, Ulrich. Oxozirconium Methacrylate Clusters: $Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}$ and $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ (OMc = Methacrylate). *Chemische Berichte* **1997**, *130* (4), 473–478.
- (25) Schubert, Ulrich; Arpac, Ertugrul; Glaubitt, Walther; Helmerich, Alfred; Chau, Cathrin. Primary Hydrolysis Products of Methacrylate-Modified Titanium and Zirconium Alkoxides. *Chemistry of Materials* **1992**, *4* (2), 291–295.
- (26) Kickelbick, Guido; Feth, Martin P.; Bertagnolli, Helmut; Puchberger, Michael; Holzinger, Dieter; Gross, Silvia. Formation of Organically Surface-Modified Metal Oxo Clusters from Carboxylic Acids and Metal Alkoxides: A Mechanistic Study. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**, No. 20, 3892–3898.
- (27) Carraro, Mauro; Gross, Silvia. Hybrid Materials Based on the Embedding of Organically Modified Transition Metal Oxoclusters or Polyoxometalates into Polymers for Functional Applications: A Review. *Materials* **2014**, *7* (5), 3956–3989.
- (28) Gross, Silvia; Kickelbick, Guido; Puchberger, Michael; Schubert, Ulrich. Mono-, Di-, and Trimetallic Methacrylate-Substituted Metal Oxide Clusters Derived from Hafnium Butoxide. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **2003**, *134*:8 **2003**, *134* (8), 1053–1063.
- (29) Schubert, Ulrich; Hüsing, Nicola. *Synthesis of Inorganic Materials*, 4th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2019**.

- (30) Gómez-Romero, Pedro; Sanchez, Clément. *Functional Hybrid Materials*; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**.
- (31) Kickelbick, Guido. Hybrid Materials – Past, Present and Future. *Hybrid Materials* **2014**, *1* (1), 39–51.
- (32) Kickelbick, Guido. Concepts for the Incorporation of Inorganic Building Blocks into Organic Polymers on a Nanoscale. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28* (1), 83–114.
- (33) Sanchez, Clément; Belleville, Philippe; Popall, Michael; Nicole, Lionel. Applications of Advanced Hybrid Organic–Inorganic Nanomaterials: From Laboratory to Market. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (2), 696–753.
- (34) Schubert, Ulrich. Organofunctional Metal Oxide Clusters as Building Blocks for Inorganic–Organic Hybrid Materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2004**, *31* (1–3), 19–24.
- (35) Markovic, Elda; Constantopolous, Kristina; Matisons, Janis G. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes: From Early and Strategic Development through to Materials Application. In *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*; Springer: Dordrecht, **2011**; Vol. 3, pp 1–46.
- (36) Carraro, Mauro; Fiorani, Giulia; Mognon, Lorenzo; Caneva, Francesca; Gardan, Martino; Maccato, Chiara; Bonchio, Marcella. Hybrid Polyoxotungstates as Functional Comonomers in New Cross-Linked Catalytic Polymers for Sustainable Oxidation with Hydrogen Peroxide. *Chemistry - A European Journal* **2012**, *18* (41), 13195–13202.
- (37) Berardi, Serena; Carraro, Mauro; Sartorel, Andrea; Modugno, Gloria; Bonchio, Marcella. Hybrid Polyoxometalates: Merging Organic and Inorganic Domains for Enhanced Catalysis and Energy Applications. *Israel Journal of Chemistry* **2011**, *51* (2), 259–274.
- (38) Schubert, Ulrich. Polymers Reinforced by Covalently Bonded Inorganic Clusters. *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (10), 3487–3494.
- (39) Di Maggio, Rosa; Dirè, Sandra; Callone, Emanuela; Girardi, Fabrizio; Kickelbick, Guido. Hybrid Organic–Inorganic Materials Using Zirconium Based NBBs and

- Vinyl Trimethoxysilane: Effect of Pre-Hydrolysis of Silane. *Polymer* **2010**, *51* (4), 832–841.
- (40) Cochet, Sébastien; Rozès, Laurence; Popall, Michael; Sánchez, Clément. Titanium Oxo-Clusters as Nanobuilding Blocks for Microsystems Technology. *Materials Science and Engineering: C* **2007**, *27* (5–8), 1401–1405.
- (41) Rozes, Laurence; Sanchez, Clément. Titanium Oxo-Clusters: Precursors for a Lego-like Construction of Nanostructured Hybrid Materials. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (2), 1006.
- (42) Kogler, Franz René; Schubert, Ulrich. Crosslinking vs. Filler Effect of Carboxylate-Substituted Zirconium Oxo Clusters on the Thermal Stability of Polystyrene. *Polymer* **2007**, *48* (17), 4990–4995.
- (43) Trimmel, Gregor; Moraru, Bogdan; Gross, Silvia; Di Noto, Vito; Schubert, Ulrich. Cross-Linking of Poly(Methyl Methacrylate) by Oxozirconate and Oxotitanate Clusters. *Macromolecular Symposia* **2001**, *175* (1), 357–366.
- (44) Gross, Silvia; Trimmel, Gregor; Schubert, Ulrich; Noto, Vito di. Inorganic-Organic Hybrid Materials from Poly(Methylmethacrylate) crosslinked by an Organically Modified oxozirconium Cluster. Synthesis and characterization. *Polymers for Advanced Technologies* **2002**, *13* (3–4), 254–259.
- (45) Trabelsi, Sondes; Janke, Andreas; Hässler, Rüdiger; Zafeiropoulos, Nikolaos E.; Fornasieri, Giulia; Bocchini, Sergio; Rozes, Laurence; Stamm, Manfred; Gérard, Jean François; Sanchez, Clément. Novel Organo-Functional Titanium–oxo-Cluster-Based Hybrid Materials with Enhanced Thermomechanical and Thermal Properties. *Macromolecules* **2005**, *38* (14), 6068–6078.
- (46) Schubert, Ulrich; Gao, Yu; Kogler, Franz René. Tuning the Properties of Nanostructured Inorganic–Organic Hybrid Polymers Obtained from Metal Oxide Clusters as Building Blocks. *Progress in Solid State Chemistry* **2007**, *35* (1), 161–170.
- (47) Palacio, Fernando; Oliete, Patricia; Schubert, Ulrich; Mijatovic, Ivan; Hüsing, Nicola; Peterlik, Herwig. Magnetic Behaviour of a Hybrid Polymer Obtained from

- Ethyl Acrylate and the Magnetic Cluster $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Acrylate})_{16}$. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14* (12), 1873–1878.
- (48) Livage, Jacques; Sanchez, Clément. Sol-Gel Chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, *145*, 11–19.
- (49) Sanchez, Clément; In, Martin. Molecular Design of Alkoxide Precursors for the Synthesis of Hybrid Organic-Inorganic Gels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, *147–148*, 1–12.
- (50) Kickelbick, Guido; Schubert, Ulrich. Inorganic Clusters in Organic Polymers and the Use of Polyfunctional Inorganic Compounds as Polymerization Initiators. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2001**, *1* (132), 13–30.
- (51) Schubert, Ulrich. Inorganic-Organic Hybrid Polymers Based on Surface-Modified Metal Oxide Clusters. *Macromolecular Symposia* **2008**, *267* (1), 1–8.
- (52) Graziola, Francesco; Girardi, Fabrizio; Bauer, Matthias; Di Maggio, Rosa; Rovezzi, Mauro; Bertagnolli, Helmut; Sada, Cinzia; Rossetto, Gilberto; Gross, Silvia. UV-Photopolymerisation of Poly(Methyl Methacrylate)-Based Inorganic–Organic Hybrid Coatings and Bulk Samples Reinforced with Methacrylate-Modified Zirconium Oxocluster. *Polymer* **2008**, *49* (20), 4332–4343.
- (53) Benedetti, Cesare; Flouda, Paraskevi; Antonello, Alice; Rosenauer, Christine; Pérez-Pla, Francisco F.; Landfester, Katharina; Gross, Silvia; Muñoz-Espí, Rafael. Zirconium Oxocluster/Polymer Hybrid Nanoparticles Prepared by Photoactivated Miniemulsion Copolymerization. *Nanotechnology* **2017**, *28* (36), 365603.
- (54) Lovell, Peter A.; El-Aasser, Mohamed. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*; John Wiley & Sons: Chichester, **1997**.
- (55) Landfester, Katharina. Miniemulsions for Nanoparticle Synthesis. In *Colloid Chemistry II. Topics in Current Chemistry*; Springer: Berlin, Heidelberg, **2003**; Vol. 227, pp 75–123.
- (56) Landfester, Katharina. The Generation of Nanoparticles in Miniemulsions. *Advanced Material* **2001**, *13* (10), 765–768.

- (57) Asua, José M. Miniemulsion Polymerization. *Progress in Polymer Science* **2002**, 27 (7), 1283–1346.
- (58) Muñoz-Espí, Rafael; Weiss, Clemens K.; Landfester, Katharina. Inorganic Nanoparticles Prepared in Miniemulsion. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2012**, 17 (4), 212–224.
- (59) Benedetti Cesare. *Multifunctional Metal Oxocluster/Polymer Hybrid Nanoparticles*, Tesi di Dottorato.; Johannes Gutenberg University: Mainz, **2017**.
- (60) Cosgrove, Terence. *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, **2010**.
- (61) Tadros, Tharwat F. *Applied Surfactants: Principles and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, **2005**.
- (62) Tadros, Tharwat F. *Emulsion Science and Technology*; Wiley-VCH: Weinheim, **2009**.
- (63) Hecht, Lena Lore; Schoth, Alexander; Muñoz-Espí, Rafael; Javadi, Aliyar; Köhler, Karsten; Miller, Reinhard; Landfester, Katharina; Schuchmann, Heike Petra. Determination of the Ideal Surfactant Concentration in Miniemulsion Polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, 214 (7), 812–823.
- (64) Voorhees, Peter W. The Theory of Ostwald Ripening. *Journal of Statistical Physics* **1985**, 38 (1–2), 231–252.
- (65) Davis, S. S. Bob; Round, H. P.; Purewal, Tarlochan S. Ostwald Ripening and the Stability of Emulsion Systems: An Explanation for the Effect of an Added Third Component. *Journal of Colloid and Interface Science* **1981**, 80 (2), 508–511.
- (66) Pablico, Michele H.; Mertzman, Julie E.; Japp, Emily A.; Boncher, William L.; Nishida, Maki; van Keuren, Edward; Lofland, Samuel E.; Dollahon, Norman; Rubinson, Judith F.; Holman, K. Travis; Stoll, Sarah L. Miniemulsion Synthesis of Metal–Oxo Cluster Containing Copolymer Nanobeads. *Langmuir* **2011**, 27 (20), 12575–12584.
- (67) Benedetti, Cesare; Cazzolaro, Alessandro; Carraro, Mauro; Graf, Robert; Landfester, Katharina; Gross, Silvia; Muñoz-Espí, Rafael. Dual Role of Zirconium

- Oxoclusters in Hybrid Nanoparticles: Cross-Linkers and Catalytic Sites. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8 (39), 26275–26284.
- (68) Sheldon, Roger A.; Arends, Isabel W. C. E.; Brink, Gerd Jan ten; Dijksman, Arné. Green, Catalytic Oxidations of Alcohols. *Accounts of Chemical Research* **2002**, 35 (9), 774–781.
- (69) Andersson, Phén G. *Innovative Catalysis in Organic Synthesis: Oxidation, Hydrogenation, and C-X Bond Forming Reactions*; Wiley-VCH: Weinheim, **2012**.
- (70) Sheldon, Roger Arthur; Arends, Isabel W. C. E.; Dijksman, Arné. New Developments in Catalytic Alcohol Oxidations for Fine Chemicals Synthesis. *Catalysis Today* **2000**, 57 (1–2), 157–166.
- (71) Lanzafame, Paola; Perathoner, Siglinda; Centi, Ggabriele; Gross, Silvia; Hensen, Emiel J. M. Grand Challenges for Catalysis in the Science and Technology Roadmap on Catalysis for Europe: Moving Ahead for a Sustainable Future. *Catalysis Science & Technology* **2017**, 7 (22), 5182–5194.
- (72) Strukul, Giorgio. *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant; Catalysis by Metal Complexes*; Springer: Dordrecht, **1992**; Vol. 9.
- (73) Briens, Cedric; Piskorz, Jan; Berruti, Franco. Biomass Valorization for Fuel and Chemicals Production -- A Review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2008**, 6 (1).
- (74) S. Foote, Christopher; Valentine, Joan Selverstone; Greenberg, Arthur; Liebman, Joel F. *Active Oxygen in Chemistry*; Foote, Christopher S., Valentine, Joan Selverstone, Greenberg, Arthur, Liebman, Joel F., Eds.; Springer: Dordrecht, **1996**.
- (75) Luck, Francis C. A Review of Industrial Catalytic Wet Air Oxidation Processes. *Catalysis Today* **1996**, 27 (1–2), 195–202.
- (76) Noyori, Ryoji; Aoki, Masao; Sato, Kazuhiko. Green Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide. *Chemical Communications* **2003**, 3 (16), 1977.
- (77) Conte, Valeria; di Furia, Fulvio; Moro, Stefano. The Versatile Chemistry of Peroxo Complexes of Vanadium, Molybdenum and Tungsten as Oxidants of Organic Compounds. *Journal of Physical Organic Chemistry* **1996**, 9, 329–336.

- (78) Hagen, Jens. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 3rd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2015**.
- (79) Bragaglia, Giulia; Beghetto, Anna; Bassato, Ferdinando; Reichenbacher, Rudi; Dolcet, Paolo; Carraro, Mauro; Gross, Silvia. Tuning the Activity of a Hybrid Polymer–Oxocluster Catalyst: A Composition—Selectivity Correlation. *Polymers* **2021**, *13* (19), 3268.
- (80) Dickman, Michael H.; Pope, Michael T. Peroxo and Superoxo Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten. *Chemical Reviews* **1994**, *94* (3), 569–584.
- (81) Carraro, Mauro; Nsouli, Nadeen; Oelrich, Holger; Sartorel, Andrea; Sorarù, Antonio; Mal, Sib Sankar; Scorrano, Gianfranco; Walder, Lorenz; Kortz, Ulrich; Bonchio, Marcella. Reactive ZrIV and HfIV Butterfly Peroxides on Polyoxometalate Surfaces: Bridging the Gap between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17* (30), 8371–8378.
- (82) Holm, Richar. H. Metal-Centered Oxygen Atom Transfer Reactions. *Chemical Reviews* **1987**, *87* (6), 1401–1449.
- (83) Kaczorowska, Katarzyna; Kolarska, Zofia; Mitka, Katarzyna; Kowalski, Piotr. Oxidation of Sulfides to Sulfoxides. Part 2: Oxidation by Hydrogen Peroxide. *Tetrahedron* **2005**, *61* (35), 8315–8327.
- (84) Conte, Valeria; di Furia, Fulvio; Licini, Giulia. Liquid Phase Oxidation Reactions by Peroxides in the Presence of Vanadium Complexes. *Applied Catalysis A: General* **1997**, *157* (1–2), 335–361.
- (85) Lane, Benjamin S.; Burgess, Kevin. Metal-Catalyzed Epoxidations of Alkenes with Hydrogen Peroxide. *Chemical Reviews* **2003**, *103* (7), 2457–2474.
- (86) Jahier, Claire; Mal, Sib Sankar; Kortz, Ulrich; Nlate, Sylvain. Dendritic Zirconium-Peroxo-tungstosilicate Hybrids: Synthesis, Characterization, and Use as Recoverable and Reusable Sulfide Oxidation Catalysts. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010* (10), 1559–1566.
- (87) Antonova, Nadya S.; Carbó, Jorge J.; Kortz, Ulrich; Kholdeeva, Oxana A.; Poblet, Josep M. Mechanistic Insights into Alkene Epoxidation with H₂O₂ by Ti- and Other TM-Containing Polyoxometalates: Role of the Metal Nature and

- Coordination Environment. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (21), 7488–7497.
- (88) Capel-Sanchez, Mari Carmen; Perez-Presas, P.; Campos-Martin, Jose M.; Fierro, J. L. G. Highly Efficient Deep Desulfurization of Fuels by Chemical Oxidation. *Catalysis Today* **2010**, *157* (1–4), 390–396.
- (89) Collins, Frances M.; Lucy, Andrew R.; Sharp, Christopher. Oxidative Desulphurisation of Oils via Hydrogen Peroxide and Heteropolyanion Catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *117* (1–3), 397–403.
- (90) Di Giuseppe, Andrea; Crucianelli, Marcello; De Angelis, Francesco; Crestini, Claudia; Saladino, Raffaele. Efficient Oxidation of Thiophene Derivatives with Homogeneous and Heterogeneous MTO/H₂O₂ Systems: A Novel Approach for, Oxidative Desulfurization (ODS) of Diesel Fuel. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *89* (1–2), 239–245.
- (91) Jiang, Caiyun; Wang, Jingjing; Wang, Shengtian; Guan, Hong yu; Wang, Xiaohong; Huo, Minxin. Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene with Dioxygen and Reverse Micellar Peroxotitanium under Mild Conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *106* (3–4), 343–349.
- (92) Li, Can; Jiang, Zongxuan; Gao, Jinbo; Yang, Yongxing; Wang, Shaojun; Tian, Fuping; Sun, Fuxia; Sun, Xiuping; Ying, Pinliang; Han, Chongren. Ultra-Deep Desulfurization of Diesel: Oxidation with a Recoverable Catalyst Assembled in Emulsion. *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10* (9), 2277–2280.
- (93) Mei, Hai; Mei, B. W.; Yen, Teh Fu. A New Method for Obtaining Ultra-Low Sulfur Diesel Fuel via Ultrasound Assisted Oxidative Desulfurization☆. *Fuel* **2003**, *82* (4), 405–414.
- (94) Yazu, Kazumasa; Yamamoto, Yorihiro; Furuya, Takeshi; Miki, Keiji; Ukegawa, Koji. Oxidation of Dibenzothiophenes in an Organic Biphasic System and Its Application to Oxidative Desulfurization of Light Oil. *Energy & Fuels* **2001**, *15* (6), 1535–1536.
- (95) Seinfeld, John H.; Pandis, Spyros N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: Weinheim, **2016**.

- (96) Li, Jiarong; Yang, Zhi; Li, Siwen; Jin, Qiping; Zhao, Jianshe. Review on Oxidative Desulfurization of Fuel by Supported Heteropolyacid Catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2020**, *82*, 1–16.
- (97) Jess, Andreas; Eßer, Jochen. Deep Desulfurization of Fuels by Extraction with Ionic Liquids. *ACS Symposium Series* **2005**, *902*, 83–96.
- (98) Bose, Debajyoti. Design Parameters for a Hydro Desulfurization (HDS) Unit for Petroleum Naphtha at 3500 Barrels per Day. *World Scientific News* **2015**, *9*, 99–111.
- (99) Houda, Sara; Lancelot, Christine; Blanchard, Pascal; Poinel, Line; Lamonier, Carole. Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review. *Catalysts* **2018**, *8* (9), 344.
- (100) Capel-Sanchez, M. C.; Perez-Presas, P.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G. Highly Efficient Deep Desulfurization of Fuels by Chemical Oxidation. *Catalysis Today* **2010**, *157* (1–4), 390–396.
- (101) Zhu, Wenshuai; Zhu, Guopeng; Li, Huaming; Chao, Yanhong; Zhang, Ming; Du, Daolin; Wang, Qian; Zhao, Zhen. Catalytic Kinetics of Oxidative Desulfurization with Surfactant-Type Polyoxometalate-Based Ionic Liquids. *Fuel Processing Technology* **2013**, *106*, 70–76.
- (102) Wei, Sainan; He, Huijun; Cheng, Yan; Yang, Chunping; Zeng, Guangming; Qiu, Lu. Performances, Kinetics and Mechanisms of Catalytic Oxidative Desulfurization from Oils. *RSC Advances* **2016**, *6* (105), 103253–103269.
- (103) Di Giuseppe, Andrea; Crucianelli, Marcello; De Angelis, Francesco; Crestini, Claudia; Saladino, Raffaele. Efficient Oxidation of Thiophene Derivatives with Homogeneous and Heterogeneous MTO/H₂O₂ Systems: A Novel Approach for, Oxidative Desulfurization (ODS) of Diesel Fuel. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *89* (1–2), 239–245.
- (104) Bonchio, Marcella; Conte, Valeria; de Conciliis, Maria Assunta; di Furia, Fulvio; Ballistreri, Francesco Paolo; Toscano, Rosa Maria; Tomaselli, Gaetano Andrea. The Relative Reactivity of Thioethers and Sulfoxides toward Oxygen Transfer

- Reagents: The Oxidation of Thianthrene 5-Oxide and Related Compounds by MoO₅HMPT. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *60* (14), 4475–4480.
- (105) Bonchio, Marcella; Campestrini, Sandro; Conte, Valeria; di Furia, Fulvio; Moro, Stefano. A Theoretical and Experimental Investigation of the Electrophilic Oxidation of Thioethers and Sulfoxides by Peroxides. *Tetrahedron* **1995**, *51* (45), 12363–12372.
- (106) Campestrini, Sandro; Conte, Valeria; di Furia, Fulvio; Modena, Giorgio; Bortolini, Olga. Metal Catalysis in Oxidation by Peroxides. Electrophilic Oxygen Transfer from Anionic, Coordinatively Saturated Molybdenum Peroxo Complexes. *The Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53* (24), 5721–5724.
- (107) Benedetti, Cesare; Flouda, Paraskevi; Antonello, Alice; Rosenauer, Christine; Pérez-Pla, Francisco F.; Landfester, Katharina; Gross, Silvia; Muñoz-Espí, Rafael. Zirconium Oxocluster/Polymer Hybrid Nanoparticles Prepared by Photoactivated Miniemulsion Copolymerization. *Nanotechnology* **2017**, *28* (36), 365603.
- (108) Nakamoto, Kazuo. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B*, 6th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, **2009**.
- (109) Graziola, Francesco; Girardi, Fabrizio; Bauer, Matthias; Di Maggio, Rosa; Rozzetti, Mauro; Bertagnolli, Helmut; Sada, Cinzia; Rossetto, Gilberto; Gross, Silvia. UV-Photopolymerisation of Poly(Methyl Methacrylate)-Based Inorganic–Organic Hybrid Coatings and Bulk Samples Reinforced with Methacrylate-Modified Zirconium Oxocluster. *Polymer* **2008**, *49* (20), 4332–4343.
- (110) Sangermano, Marco; Gross, Silvia; Pracella, Luca; Priola, Aldo; Rizza, Giancarlo. Hybrid Organic-Inorganic Nanostructured Acrylic Films Based on Methacrylate Modified Zirconium Oxocluster. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208* (16), 1730–1736.
- (111) Cerón-Carrasco, José P.; Jacquemin, Denis; Laurence, Christian; Planchat, Aurélien; Reichardt, Christian; Sraïdi, Khadija. Solvent Polarity Scales: Determination of New ET(30) Values for 84 Organic Solvents. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2014**, *27* (6), 512–518.

- (112) Reichardt, Christian; Welton, Thomas. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, **2010**.
- (113) Vigolo, Marilisa; Borsacchi, Silvia; Sorarù, Antonio; Geppi, Marco; Smarsly, Bernd M.; Dolcet, Paolo; Rizzato, Silvia; Carraro, Mauro; Gross, Silvia. Engineering of Oxoclusters-Reinforced Polymeric Materials with Application as Heterogeneous Oxydesulfurization Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *182*, 636–644.
- (114) Sato, Kazuhiko; Hyodo, Mamoru; Aoki, Masao; Zheng, Xiao Qi; Noyori, Ryoji. Oxidation of Sulfides to Sulfoxides and Sulfones with 30% Hydrogen Peroxide under Organic Solvent- and Halogen-Free Conditions. *Tetrahedron* **2001**, *57* (13), 2469–2476.
- (115) Jeyakumar, Kandasamy; Chand, Dillip Kumar. Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides and Sulfones at Room Temperature Using H₂O₂ and a Mo(VI) Salt as Catalyst. *Tetrahedron Letters* **2006**, *47* (27), 4573–4576.
- (116) Gamelas, Carla A.; Lourenço, Tiago; da Costa, André Pontes; Simplicio, Ana L.; Royo, Beatriz; Romão, Carlos C. Selective and Mild Oxidation of Sulfides to Sulfoxides or Sulfones Using H₂O₂ and Cp'Mo(CO)₃Cl as Catalysts. *Tetrahedron Letters* **2008**, *49* (32), 4708–4712.
- (117) Al-Maksoud, Walid; Daniele, Stéphane; Sorokin, Alexander B. Practical Oxidation of Sulfides to Sulfones by H₂O₂ Catalysed by Titanium Catalyst. *Green Chemistry* **2008**, *10* (4), 447–451.
- (118) Bahrami, K. Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides and Sulfones Using Hydrogen Peroxide (H₂O₂) in the Presence of Zirconium Tetrachloride. *Tetrahedron Letters* **2006**, *47* (12), 2009–2012.
- (119) Göksu, Haydar; Burhan, Hakan; Mustafov, Sibel Demiroğlu; Şen, Fatih. Oxidation of Benzyl Alcohol Compounds in the Presence of Carbon Hybrid Supported Platinum Nanoparticles (Pt@CHs) in Oxygen Atmosphere. *Scientific Reports* **2020**, *10:1* **2020**, *10* (1), 1–8.
- (120) Rautiainen, Sari; Simakova, Olga; Guo, Hongfan; Leino, Anne Riikka; Kordás, Krisztián; Murzin, Dmitry; Leskelä, Markku; Repo, Timo. Solvent Controlled

- Catalysis: Synthesis of Aldehyde, Acid or Ester by Selective Oxidation of Benzyl Alcohol with Gold Nanoparticles on Alumina. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *485*, 202–206.
- (121) Liu, Yulei; Deng, Kuirong; Wang, Shuanjin; Xiao, Min; Han, Dongmei; Meng, Yuezhong. A Novel Biodegradable Polymeric Surfactant Synthesized from Carbon Dioxide, Maleic Anhydride and Propylene Epoxide. *Polymer Chemistry* **2015**, *6* (11), 2076–2083.
- (122) Su Jin Moon; Tae Jin Kang. Effects of Epoxide and Silicone Polymers on the Mechanical and Performance Properties of Wool Fabric. *Textile Research Journal* **2000**, *70* (12), 1063–1069.
- (123) Nakajima, Hidenori; Hori, Yasuhiro; Terano, Hiroshi; Okuhara, Masakuni; Manda, Toshitaka; Matsumoto, Sanae; Shimomura, Kyoichi. New Antitumor Substances, FR901463, FR901464 and FR901465. II. Activities against Experimental Tumors in Mice and Mechanism of Action. *The Journal of Antibiotics* **1996**, *49* (12), 1204–1211.
- (124) Jin, Kyoungsook; Maalouf, Joseph H.; Lazouski, Nikifar; Corbin, Nathan; Yang, Dengtao; Manthiram, Karthish. Epoxidation of Cyclooctene Using Water as the Oxygen Atom Source at Manganese Oxide Electrocatalysts. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (15), 6413–6418.
- (125) Mahajan, S. S.; Sharma, M. M.; Sridhar, T. Uncatalyzed Oxidation of Cyclooctene. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2005**, *44* (5), 1390–1395.
- (126) Rumble, John R.; Bruno, Thomas J.; Doa, Maria J. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 102nd ed.; CRC Press: Boca Rato, **2021**.
- (127) Kholdeeva, Oxana A.; Trubitsina, Tatiana A.; Maksimov, Gennadii M.; Golovin, Anatolii v.; Maksimovskaya, Raisa I. Synthesis, Characterization, and Reactivity of Ti(IV)-Monosubstituted Keggin Polyoxometalates. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44* (5), 1635–1642.
- (128) Kholdeeva, Oxana A. Titanium-Monosubstituted Polyoxometalates: Relation between Homogeneous and Heterogeneous Ti-Single-Site-Based Catalysis. *Topics in Catalysis* **2006**, *40*:1 **2006**, *40* (1), 229–243.

- (129) Nass, Ruediger; Schmidt, Helmut K.; Arpac, Ertugrul. Synthesis and Properties of Transparent ZrO₂ Containing SiO₂ Polymethacrylate Polymers. *Sol-Gel Optics* **1990**, 1328, 258.
- (130) Skoog, Douglas A.; Crouch, Stanley R.; Holler, James F. *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed.; Thomson Brooks/Cole: Belmont, **2007**.
- (131) Sperling, Leslie H. *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, **2005**.
- (132) Dinnebier, Robert E.; Billinge, Simon J. L. *Powder Diffraction: Theory and Practice*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2008**.
- (133) Guinebretière, René. *X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials*; ISTE Ltd: London, **2013**.
- (134) Goldberg, Walter I. Dynamic Light Scattering. *American Journal of Physics* **1999**, 67 (12), 1152.
- (135) Brandon, David; Kaplan, Wayne D. *Microstructural Characterization of Materials*; John Wiley & Sons: Chichester, **2008**.
- (136) Reichardt, Christian. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chemical Reviews* **1994**, 94 (8), 2319–2358.

11. Acronimi e simboli

ACN	Acetonitrile
ATR	<i>Attenuated total reflectance spectroscopy</i>
BT	Benzotiofene
BzO	Benzaldeide
BzOH	Alcol benzilico
BzOOH	Acido benzoico
C	Cicloottene
CCD	<i>Charge-coupled device</i>
CMC	Concentrazione micellare critica
CO	Cicloottene ossido
DBT	Dibenzotiofene
DCM	Diclorometano
DLS	<i>Dynamic light scattering</i>
DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofene
FID	<i>Flame ionization detector</i>
FT-IR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
GC	Gascromatografia
HDS	Idrodesolforazione
IR	Infrarosso
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MMA	2-metilpropenoato di metile
o/w	olio-in-acqua

OD	Donatore di ossigeno
ODS	Desolforazione ossidativa
PMMA	Poli(metil-2-metilpropenoato)
POM	Poliossometallati
S	Metil p-tolil solfuro
SDS	1-dodecilsolfato di sodio
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
SO	Metil p-tolil solfossido
SO ₂	Metil p-tolil solfone
SS-NMR	<i>Solid-state nuclear magnetic resonance</i>
Sub	Substrato ridotto
SubO	Substrato ossidato
Ti₂Zr₄	Ti ₂ Zr ₄ O ₄ (O ⁿ Bu) ₂ (OMc) ₁₄
Ti₄	Ti ₄ O ₂ (O ⁱ Pr) ₆ (OMc) ₆
Ti₄Zr₄	Ti ₄ Zr ₄ O ₆ (O ⁿ Bu) ₄ (OMc) ₁₆
Ti₆	Ti ₆ O ₄ (O ⁿ Bu) ₈ (OMc) ₈
u.a.	Unità adimensionale
UV	Ultravioletto
w/o	acqua-in-olio
XAS	<i>X-ray absorption spectroscopy</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>
Zr₄	Zr ₄ O ₂ (OMc) ₁₂
Π _{osm}	Pressione osmotica
I _{sw}	Indice di <i>swelling</i>
R _h	Raggio idrodinamico

d_{hkl}	Distanza tra i piani cristallografici di indice hkl
k_B	Costante di Boltzmann
$wt_{dry,wet}$	Massa
Δp_L	Pressione di Laplace
C	Concentrazione
D	Coefficiente di diffusione
F	Fattore di risposta
P	Pressione
R	Costante universale dei gas
T	Temperatura assoluta
r	Raggio
γ	Tensione superficiale
η	Viscosità dinamica
θ	Angolo tra la direzione del fascio incidente e un piano reticolare
λ	Lunghezza d'onda