



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI**

**DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE**

**SINTESI E IMPIEGO DELLA TITANIOSILICALITE-1 COME CATALIZZATORE  
PER REAZIONI DI IDROSSILAZIONE DI COMPOSTI AROMATICI CON  
ACQUA OSSIGENATA**

**Relatore:** Prof. Paolo Centomo

**Laureando:** Matteo Azzalin

**n. matricola:** 2000339



## Indice

<b>1. Introduzione.....</b>	<b>pag</b>	<b>1</b>
<b>2. Scopo della Tesi.....</b>	<b>pag</b>	<b>2</b>
<b>3. Sintesi della Titaniosilicalite-1.....</b>	<b>pag</b>	<b>3</b>
<b>3.1 Protocollo sintetico sviluppato da ENI.....</b>	<b>pag</b>	<b>3</b>
<b>3.2 Protocollo sintetico per una TS-1 più economica.....</b>	<b>pag</b>	<b>5</b>
<b>3.3 Protocollo sintetico per una TS-1 con più siti attivi.....</b>	<b>pag</b>	<b>11</b>
<b>4. Reazione di idrossilazione di composti aromatici.....</b>	<b>pag</b>	<b>15</b>
<b>4.1 Siti attivi della TS-1.....</b>	<b>pag</b>	<b>16</b>
<b>4.2 Idrossilazione del fenolo.....</b>	<b>pag</b>	<b>17</b>
<b>4.3 Idrossilazione del benzene e di alcuni suoi derivati.....</b>	<b>pag</b>	<b>19</b>
<b>4.4 Idrossilazione dell'anisolo e del toluene.....</b>	<b>pag</b>	<b>20</b>
<b>5. Conclusioni.....</b>	<b>pag</b>	<b>25</b>



## 1. Introduzione

La titanniosilicalite-1 (TS-1) è un solido con una struttura molto simile a quella della zeolite ZSM-5, la quale è un alluminosilicato dal basso contenuto di alluminio. Dal punto di vista della composizione chimica, però, la TS-1 è composta da unità tetraedriche  $\text{SiO}_4^{4-}$  legate tra loro da atomi di ossigeno a ponte, in cui alcuni centri di Si(IV) sono sostituiti da centri di Titanio (IV). Il  $\text{Ti}^{4+}$  nella TS-1, in particolare, è presente all'interno del *framework* della struttura e solo in minima parte depositato sulla superficie del solido sotto forma di  $\text{TiO}_2$ , forma che, per altro, tipicamente ostacola l'attività catalitica della TS-1. Più nello specifico, la formula generale della TS-1 può essere scritta come:  $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ , dove  $x$  varia da 0.0005 a 0.04, in quanto, sperimentalmente, si nota che se  $x > 0.04$  la quantità di Ti in *framework* rimane praticamente invariata, mentre aumenta la quantità di biossido di titanio depositato sulla superficie. Una rappresentazione della struttura della TS-1 è riportata in Figura 1<sup>[4]</sup>.

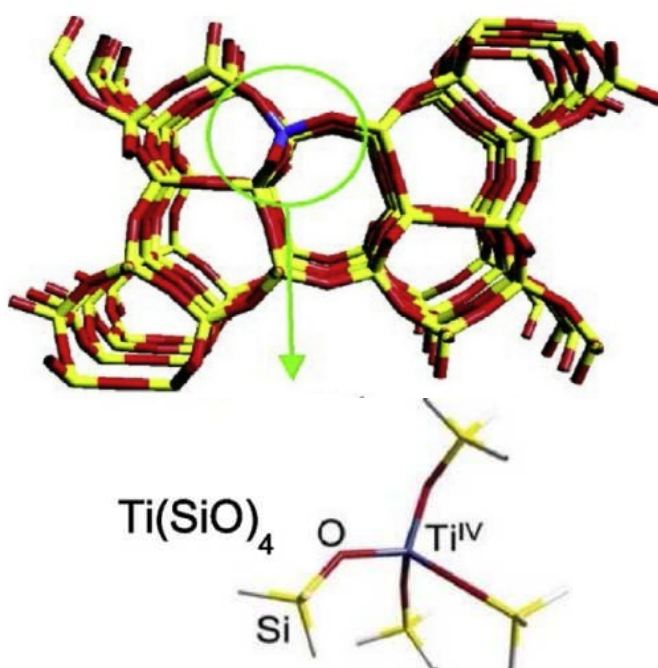


Figura 1: struttura della TS-1. In rosso gli atomi di O, in blu Ti e in giallo Si.

L'interesse per la produzione della TS-1 nasce principalmente dal suo possibile impiego come catalizzatore per una vasta gamma di reazioni, che includono anche l'idrossilazione di composti aromatici, che rappresenta il processo di interesse in questa Tesi. In particolare, le reazioni promosse dalla TS-1 qui esposte sono quattro, ovvero la conversione di benzene in fenolo, la quale è di minor interesse ed è solitamente presentata come reazione modello, la conversione di fenolo in catecolo e idrochinone, l'idrossilazione dell'anisolo a idrossianisolo e quella del toluene a cresolo, reazioni sicuramente di maggior interesse rispetto alla prima. Per quanto riguarda la reazione di idrossilazione del fenolo, infatti, i prodotti ottenuti trovano diversi impieghi: in particolare, l'idrochinone viene impiegato nell'industria cosmetica e viene anche studiato per la sua possibile attività antitumorale. L'idrochinone, inoltre, è un *carrier* di elettroni e protoni: pertanto è uno dei composti più studiati in assoluto dal punto di vista elettrochimico. Il catecolo, invece, è un isomero strutturale

dell'idrochinone: in particolare l'idrochinone è p-idrossifenolo, mentre il catecolo è o-idrossifenolo. Tale molecola è presente come unità attiva in molti composti, tra cui i flavonoidi, ovvero dei polifenoli con attività antiossidante presenti naturalmente in molti alimenti.

Dalla reazione d'idrossilazione del toluene, per portare un ulteriore esempio, si ottengono invece i due isomeri para-cresolo e orto-cresolo, entrambi composti importanti per l'industria; in particolare, l'isomero orto è un utile precursore per la sintesi di alcuni farmaci.

Per quanto riguarda l'agente ossidante, invece, in tutte le possibili reazioni di idrossilazione di composti aromatici, e in generale in molte reazioni catalizzate dalla TS-1, viene utilizzata l'acqua ossigenata. Tale composto in passato era tipicamente ottenuto attraverso il processo all'isopropanolo, in cui l'isopropanolo reagisce con  $O_2$  per formare  $H_2O_2$  e acetone attraverso un meccanismo radicalico. Oggi, invece, la sintesi più diffusa è quella ottenuta tramite il processo all'antrachinone, in cui il mediatore redox viene inizialmente idrogenato al corrispondente idrochinone, che viene quindi ossidato con aria, con liberazione di acqua ossigenata.

## 2. Scopo della Tesi

La reazione d'interesse è l'idrossilazione di composti aromatici con acqua ossigenata. Tale reazione viene promossa tipicamente con la TS-1, che, tuttavia, non è l'unico catalizzatore noto per la suddetta tipologia di reazioni. Nel caso dell'idrossilazione del fenolo, infatti, è possibile utilizzare come catalizzatori anche ioni  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  oppure ioni  $H^+$  (quindi una catalisi acida). Sperimentalmente, però, si nota che in condizioni di catalisi acida, la conversione del fenolo a idrochinone e catecolo è del 5%, mentre utilizzando ioni ferro e cobalto come catalizzatori si raggiunge il 9%. Con TS-1, d'altra parte, la conversione del fenolo raggiunge il 30%, rendendolo, pertanto, un catalizzatore migliore <sup>[1]</sup> rispetto agli altri sopra citati.

L'idrossilazione del fenolo, inoltre, è possibile anche in maniera stechiometrica con agenti ossidanti come  $O_2$  senza l'impiego di catalizzatori. Tuttavia, in queste condizioni, la selettività risulta molto limitata, a differenza della reazione catalitica con acqua ossigenata, che viene perciò preferita.

Alla luce dell'applicazione della TS-1 come catalizzatore, quindi, in questa Tesi saranno presentate, oltre al primo protocollo sintetico per la sintesi della TS-1, anche altre due strategie innovative: una più economica e potenzialmente applicabile su larga scala rispetto a quella sviluppata da ENI <sup>[3]</sup>, l'altra con il fine di ottenere una TS-1 con un maggior numero di siti attivi rispetto a quella sintetizzata da Taramasso e collaboratori <sup>[4]</sup>. Esposti questi tre protocolli sintetici, la presente Tesi si concentrerà sulla reazione d'idrossilazione dei composti aromatici, introducendo il funzionamento dei siti attivi della TS-1, per trattare quattro possibili reazioni di ossidazione, ovvero l'idrossilazione del benzene, del fenolo, dell'anisolo e del toluene.

Per concludere, è bene ricordare che la TS-1 non è sfruttata solo come catalizzatore nella reazione sopra citata, ma ha una vasta gamma di applicazioni ulteriori, tra cui si annoverano l'alchilazione di toluene, l'isomerizzazione di n-paraffine e naftalene, la polimerizzazione di composti che contengono olefine, la metanazione, alcune reazioni di ossidazione e molte altre <sup>[2]</sup>.

### 3. Sintesi della titaniosilicalite-1

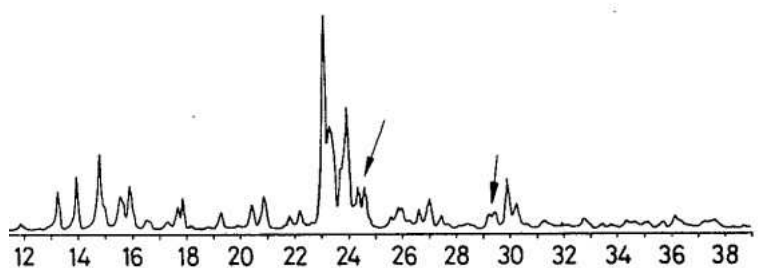
#### 3.1 Protocollo sintetico sviluppato da ENI

Nel 1983<sup>[2]</sup> Taramasso, Perego e Notari hanno descritto in un brevetto la sintesi, la struttura e la composizione della TS-1. La procedura prevede una fonte di ossido di silicio, una di ossido di titanio, una base organica contenente azoto e possibilmente un ossido alcalino. Come fonte di silice si possono usare tetraalchilortosilicati, tipicamente tetraetilortosilicati; come fonte di ossido di titanio, invece, è possibile usare il  $TiCl_4$  o anche alcossidi come  $Ti(OC_2H_5)_4$ . La base organica, infine, è tipicamente l'idrossido di tetrapropilammonio (TPAOH). La miscela di reagenti, quindi, viene scaldata per 6-30 giorni tra 130°C e 200°C in ambiente acquoso, in condizioni idrotermali, fino alla formazione di cristalli di precursore di TS-1. Tali cristalli vengono separati dalle acque madri, lavati con acqua e asciugati. Per eliminare la base organica, i cristalli vengono calcinati a 550°C per un tempo che si protrae fino a 3 giorni. La composizione della TS-1 ottenuta secondo questo protocollo sintetico è presentata in Tabella 1<sup>[2]</sup>.

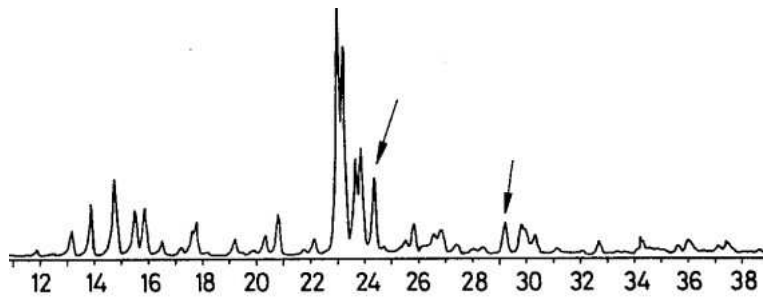
Tabella 1: intervalli di composizione della TS-1 ottenuta con il protocollo sintetico di Taramasso et al [2]. Con Me vengono indicati gli ioni alcalini, tipicamente Na e K, introdotti, per esempio, usando silicati come fonte di ossido di silicio. RN<sup>+</sup>, invece, indica il catione derivante dalla base organica.

	Molar reagent ratio	Preferably
$SiO_2/TiO_2$	5-200	35-65
$OH^-/SiO_2$	0.1-1.0	0.3-0.6
$H_2O/SiO_2$	20-200	60-100
$Me/SiO_2$	0.0-0.5	0
$RN^+/SiO_2$	0.1-2.0	0.4-1.0

La morfologia dei campioni di TS-1 ottenuti è stata determinata mediante diffrazione dei raggi X; per confronto è stata caratterizzata anche la silicalite corrispondente, ovvero di una zeolite composta esclusivamente da  $SiO_2$  (Figura 2)<sup>[2]</sup>.



a)



b)

Figura 2. Pattern di diffrazione dei composti caratterizzati, in particolare a) è la silicalite, mentre b) la TS-1

Malgrado i pattern siano molto simili tra loro, è possibile notare che dove la TS-1 presenta un riflesso singolo, la silicalite ne mostra uno doppio (indicati con le frecce in nero). Tale variazione è imputabile alla diversa simmetria della struttura, in particolare monoclina per la silicalite e ortorombica per la TS-1. Si nota, inoltre, che il passaggio dalla struttura monoclina a quella ortorombica è apprezzabile solo se la concentrazione di titanio supera l'1%.

Una tecnica di caratterizzazione particolarmente utile per questa tipologia di materiali è la spettroscopia infrarossa, in quanto lo spettro di assorbimento della TS-1 presenta alcune bande, assenti in quello della silicalite. In particolare, lo studio [2] indica che il titanio presente nella TS-1 è all'interno del *framework*, ovvero sostituisce alcuni centri di Si(IV) all'interno della struttura. Si riportano in Figura 3<sup>[2]</sup> gli spettri IR della silicalite (A) e quelli di tre diversi campioni di TS-1 (B, C, D) con una diversa quantità di biossido di titanio nella struttura. Nello specifico, la percentuale molare di TiO<sub>2</sub> nei campioni di TS-1 è 5%, 8% e 2.3% rispettivamente per B, C e D.



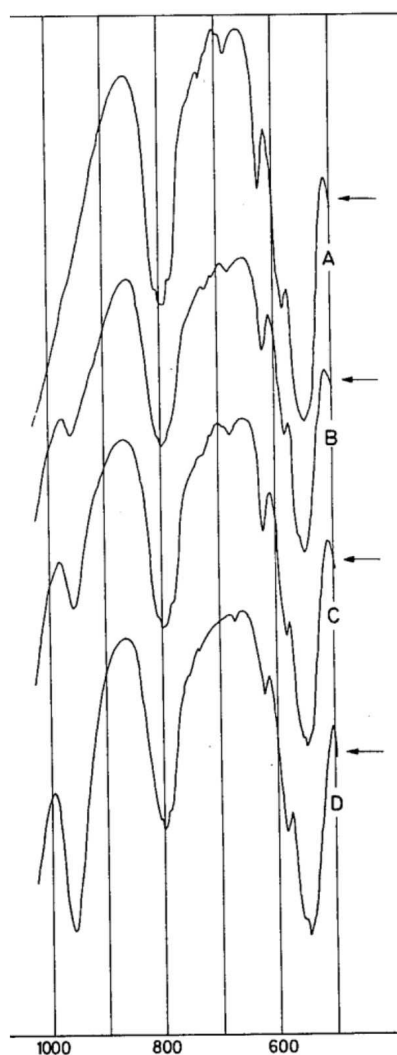


Figura 3: spettri di assorbimento IR; A è la silicalite (A), mentre B, C e D sono le TS-1 sintetizzate da Taramasso et al con diverse percentuali molari di  $\text{TiO}_2$ , rispettivamente 5%, 8% e 2.3%

Gli spettri dei campioni di TS-1 presentano un picco di assorbimento caratteristico a  $950\text{cm}^{-1}$ , assente negli spettri della silicalite (A) e di altri composti del titanio, in particolare il biossido di titanio. Tra le tre TS-1 è, inoltre, possibile notare che l'intensità del segnale a  $950\text{cm}^{-1}$  aumenta con il contenuto di  $\text{TiO}_2$ , ovvero all'aumentare del grado di sostituzione dei centri di Si(IV) con Ti(IV).

In studi successivi<sup>[3]</sup> rispetto alla pubblicazione [2], in effetti, tale banda di assorbimento viene sempre imputata alla presenza di Ti nella struttura, con coordinazione tetraedrica.

### 3.2 Protocollo sintetico per una TS-1 più economica

Nel 2011 viene proposta una nuova strategia sintetica per la TS-1<sup>[3]</sup>, per ridurre il costo dei reagenti utilizzati nella sintesi originale. In particolare, il TPAOH, il quale fornisce lo ione tetrapropilammonio ( $\text{TPA}^+$ ) che funge da templante strutturale per la formazione della morfologia porosa di TS-1, è un reagente piuttosto costoso. Nello specifico, in letteratura è riportato che la presenza di ioni metallici può favorire la formazione degli ossidi<sup>[3]</sup>, in particolare di titanio; pertanto è necessario che l'agente templante sia privo di tali ioni. Il problema del costo elevato non si limita solo all'agente templante, ma si

estende anche ad alcuni precursori di titanio, come per esempio il tetraetilortotitanato, proposto come alternativa nella prima sintesi, che risulta essere ben più costoso e sensibile all'umidità rispetto ad altre fonti. Spesso, quindi, si opta per altri composti di Ti(IV), come il  $TiCl_4$ , ovvero uno dei reagenti presentati nel brevetto del 1983. Nel tentativo di abbassare il costo di produzione della TS-1 per renderla più facilmente sintetizzabile su scala industriale, Vasile e Busuioc-Tomoiaga hanno variato alcuni reagenti, quali la fonte di silice, la fonte di titanio e il TPAOH<sup>[3]</sup>. Il metodo proposto sfrutta la silice pirogenica (*fumed silica*) come fonte di silice, il butossido di Ti(IV) (TBOT) come fonte di titanio, il bromuro di tetrapropilammonio (TPABr) come agente templante, l'acetilacetone (Hacac) come precursore dell'agente chelante, acqua demineralizzata e acido fluoridrico al 40%. Inoltre, è necessario utilizzare anche una base di Bronsted, per sostituire il TPAOH utilizzato nella sintesi originale. Per questo scopo sono stati utilizzati alternativamente l'ammoniaca e l'idrossido di sodio. Quando è stata utilizzata l'ammoniaca, è stata preparata una soluzione acquosa di TPABr alla quale viene aggiunta lentamente e sotto agitazione la silice pirogenica, fino ad ottenere una soluzione omogenea. Successivamente una soluzione contenente TBOT e Hacac viene aggiunta sotto agitazione alla soluzione di TPABr. Infine, viene aggiunta l'ammoniaca sino a raggiungere pH=11.3. Stabilizzato il pH, viene mantenuta l'agitazione per circa un'ora a temperatura ambiente.

L'altra sintesi proposta nello studio [3] prevede la preparazione di una soluzione di acqua demineralizzata con NaOH. Una volta disciolto completamente l'idrossido di sodio, mantenendo la soluzione sotto agitazione, vengono aggiunti prima TPABr e poi la silice pirogenica. A questo punto si forma un gel che viene ancora tenuto sotto agitazione per un'ora. Successivamente, analogamente alla sintesi con ammoniaca, alla miscela silice-TPABr viene aggiunta una soluzione di TBOT e Hacac precedentemente preparata. Se il pH non dovesse essere 11.3, è necessario aggiustarlo. Stabilizzato il pH, si continua ad agitare la soluzione ottenuta per un'ora a temperatura ambiente.

Le soluzioni omogenee ottenute da entrambi i protocolli sintetici vengono scaldate a 443K in condizioni statiche per 1-3 giorni. I cristalli bianchi risultanti vengono recuperati per filtrazione, lavati con acqua demineralizzata e asciugati all'aria prima a temperatura ambiente per 12 ore e poi a 378K per 6 ore. Infine, i cristalli vengono calcinati a 823K per 5 ore per eliminare l'agente templante. I prodotti ottenuti dalle sintesi con ammoniaca e NaOH vengono codificati rispettivamente con le lettere A e B. Per ogni serie sono stati prodotti cinque diversi campioni di TS-1 (A1, A2, A3, A4, A5 e B1, B2, B3, B4, B5) variando le quantità dei reagenti, in particolare i rapporti TPABr:SiO<sub>2</sub> e Ti:Si. Le condizioni sintetiche utilizzate per la preparazione dei campioni di TS-1 sono riportate in Tabella 2<sup>[3]</sup>.

Tabella 2: In tabella sono presenti le 10 TS-1 sintetizzate con il protocollo sintetico descritto in [3]. La serie A segue la sintesi con ammoniaca, mentre la B quella con NaOH. Le TS-1 si differenziano in base al rapporto Ti:Si che hanno e al rapporto TPABr:SiO<sub>2</sub> presente nella soluzione di sintesi del gel. Le sintesi sono state condotte in 48 ore, con Hacac:Ti=4 e H<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>=35

Sample	Molar composition of initial reaction mixture <sup>a</sup>	
	Ti:Si	TPABr:SiO <sub>2</sub>
<i>Procedure A: using ammonia as a source of HO<sup>-</sup> ions</i>		
A1	0.020	0.125
A2	0.025	0.125
A3	0.0416	0.100
A4	0.0416	0.125
A5	0.050	0.125
<i>Procedure B: using sodium hydroxide as a source of HO<sup>-</sup> ions</i>		
B1	0.020	0.125
B2	0.025	0.125
B3	0.0416	0.100
B4	0.0416	0.125
B5	0.050	0.125

I campioni di TS-1 sono stati caratterizzati mediante diffrazione dei raggi X, microscopia elettronica a scansione, fisisorbimento di azoto e spettroscopie IR e UV-Vis. La caratterizzazione mediante diffrazione dei raggi X porta alle medesime conclusioni riportate da Taramasso e collaboratori nel brevetto del 1983: la simmetria ortorombica dei materiali suggerisce l'incorporazione del titanio nella struttura. La caratterizzazione SEM (microscopia elettronica a scansione) permette di determinare la morfologia dei cristalli, che risultano di forma più allungata rispetto a quella dei cristalli presentati da Taramasso e collaboratori. Tale evidenza è imputata alla diversa fonte di Si utilizzata. La lunghezza dei cristalli, inoltre, diminuisce all'aumentare del contenuto di titanio nei materiali. Esempi di immagini SEM delle TS-1 A4 e TS-1 B4 sono riportati rispettivamente in Figure 4<sup>[3]</sup> e 5<sup>[3]</sup>.



Figura 4: immagine SEM della TS-1 A4



Figura 5: immagine SEM della TS-1 B4

Le immagini mostrano chiaramente che i cristalli hanno la forma di un prisma allungato.

La caratterizzazione mediante adsorbimento di azoto permette di misurare l'area superficiale specifica del materiale e le dimensioni dei pori e serve perciò a dimostrare che i materiali sono porosi. Per entrambe le serie di materiali si nota una leggera diminuzione di area superficiale specifica all'aumentare del contenuto di titanio: tale diminuzione, però, risulta particolarmente evidente per le TS-1 A5 e B5, ovvero i materiali con il rapporto Ti:Si più elevato. L'ipotesi più plausibile è che i materiali contengano una certa quantità di  $\text{TiO}_2$  *extra-framework* all'interno dei pori. In particolare, quindi, un rapporto Ti:Si inferiore a 0.05 viene ritenuto ottimale per la produzione di un solido poroso con pori liberi privi di  $\text{TiO}_2$  *extra-framework*. È interessante notare che, malgrado sia stato usato NaOH per rendere basico l'ambiente delle sintesi B1-B5, l'introduzione di metalli alcalini in soluzione non promuove in modo significativo la formazione di ossido di titanio *extra-framework*. In accordo, le caratteristiche strutturali dei materiali delle serie A e B risultano molto simili: verosimilmente il complessamento del precursore di titanio(IV) con il legante acetilacetato, ostacola la formazione di  $\text{TiO}_2$  al di fuori della struttura della titaniosilicalite-1.

La caratterizzazione mediante spettroscopia IR risulta particolarmente interessante, a causa della banda di assorbimento tra  $960\text{cm}^{-1}$  e  $970\text{cm}^{-1}$ , attribuita al titanio presente nel *framework*, che può essere rilevata in tutti i campioni di TS-1 ed è assente nella silicalite-1. L'intensità di tale banda, inoltre, aumenta all'aumentare del rapporto Ti:Si, in accordo con quanto riportato anche da Taramasso e collaboratori [2]. Gli spettri infrarossi dei campioni di TS-1 preparati con le due diverse strategie sintetiche sono riportati in Figura 6<sup>[3]</sup>.

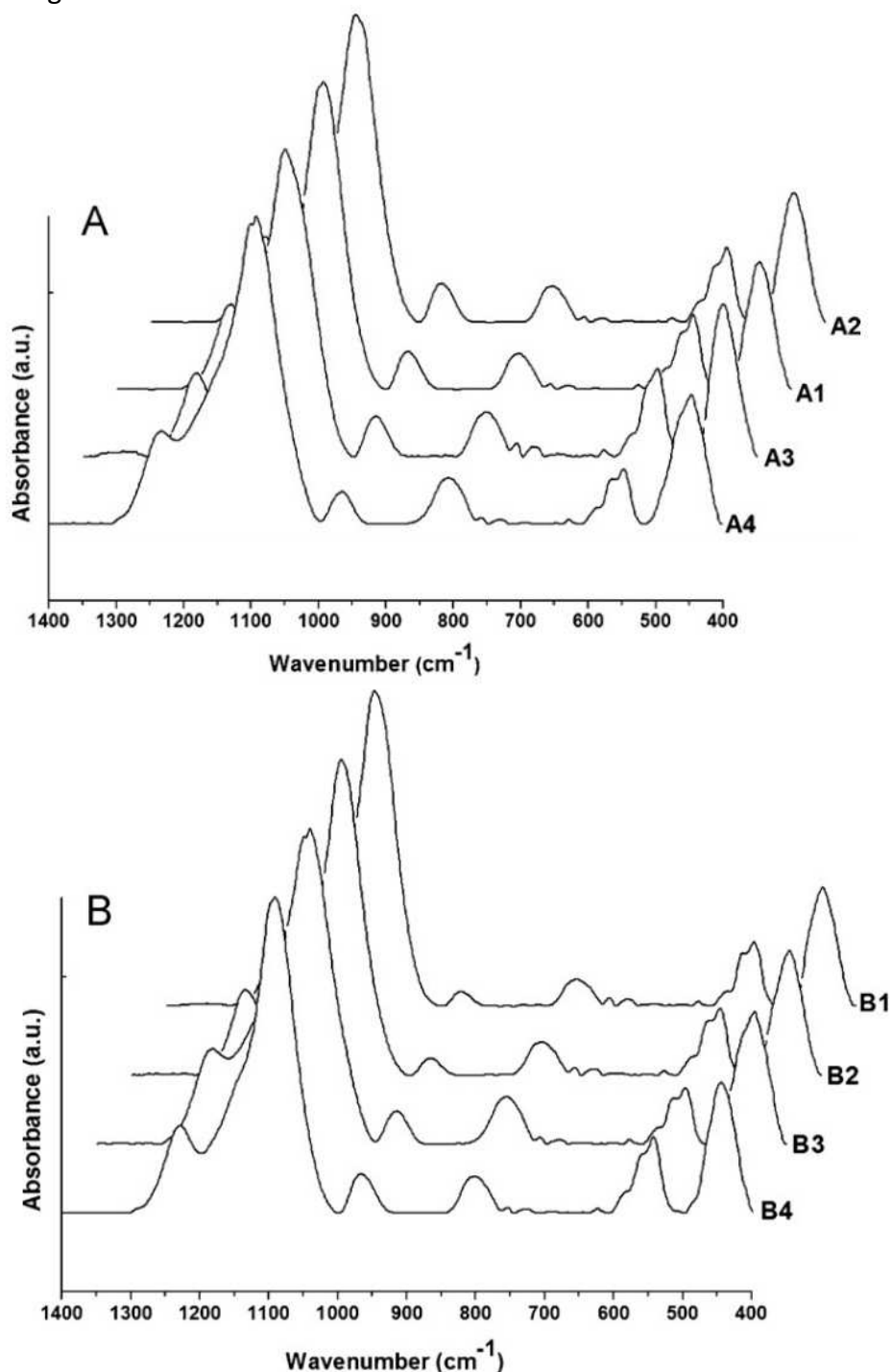


Figura 6: spettri di assorbimento IR rispettivamente della serie A (A1, A2, A3 e A4) e B (B1, B2, B3 e B4)

La caratterizzazione mediante spettroscopia UV-vis mostra segnali di assorbimento in tre diverse regioni spettrali: a  $220\text{nm}$ , riconducibile al trasferimento di carica tra

ossigeno e titanio *in framework*, a 280nm, attribuibile a specie di titanio con coordinazione ottaedrica, e infine a 330nm dovuta a ossidi *extra-framework* simili all'anatasio. Gli spettri delle due serie di TS-1 sono riportati in Figura 7<sup>[3]</sup>.

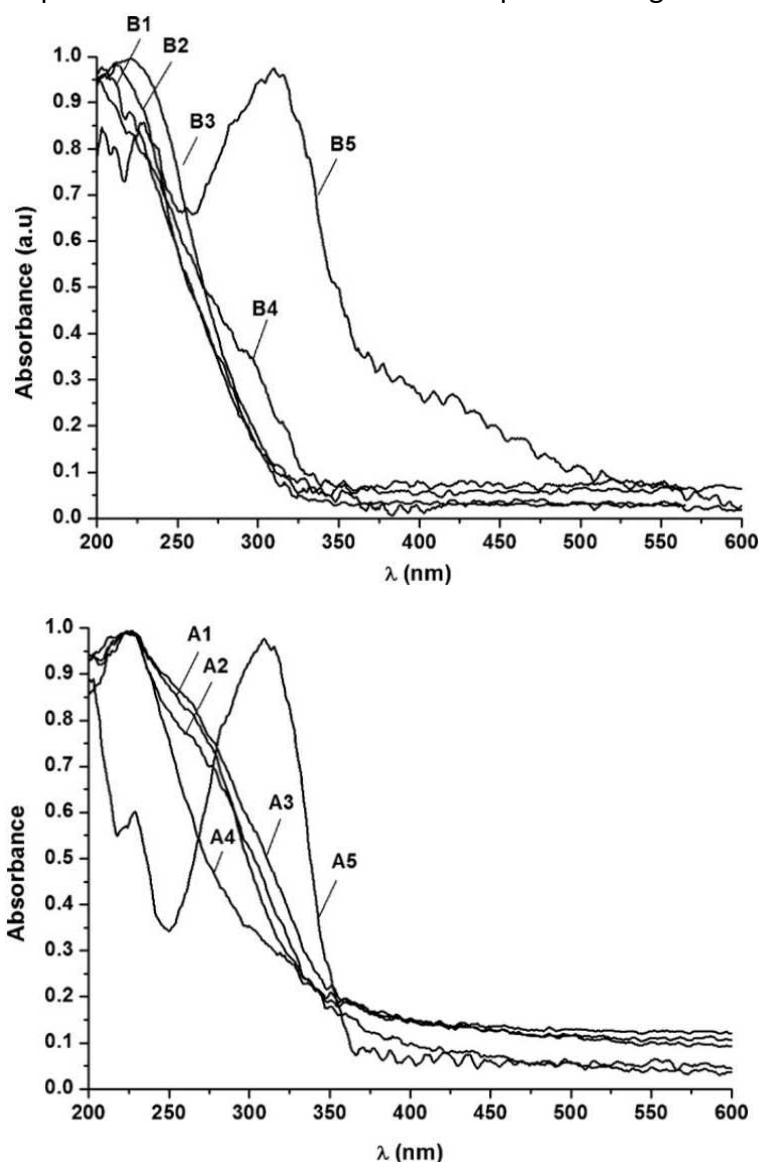


Figura 7: assorbimento UV-vis delle serie B e A

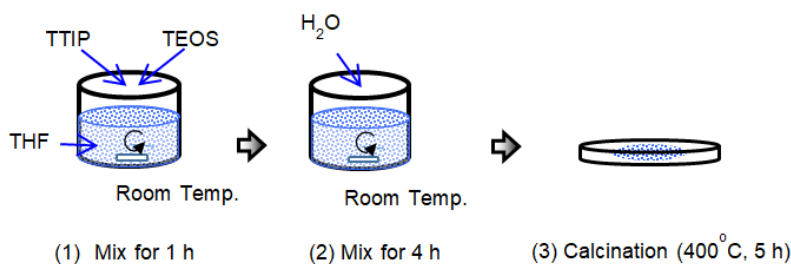
Si nota che gli unici materiali che presentano un assorbimento a 330nm sono A5 e B5. Ciò conferma l'ipotesi circa la presenza di ossidi di titanio *extra-framework* quando la sintesi viene condotta con un rapporto Ti:Si pari o superiore a 0.05. Inoltre, la spalla a 280nm nello spettro del campione A3, assente in quello del campione A4, indica che il titanio del campione A4 presenta solo coordinazione tetraedrica. Nel campione A3, invece, il Ti presenta sia coordinazione tetraedrica che ottaedrica, malgrado le sintesi dei due materiali siano state effettuate usando lo stesso rapporto Ti:Si (Tabella 2<sup>[3]</sup>). Di conseguenza, è necessario concludere che anche il rapporto TPABr:SiO<sub>2</sub> influisce sulla polimerizzazione del titanio.

Questo studio<sup>[3]</sup>, perciò, fornisce un protocollo sintetico per la produzione di TS-1 più economico di quello originariamente proposto nel 1983.

### 3.3 Protocollo sintetico per una TS-1 con più siti attivi

Nel 2020 è stato riportato un ulteriore approccio sintetico, alternativo ai precedenti, che risulta particolarmente interessante perché permette di incrementare la quantità di Ti *in framework* e, perciò, di aumentare l'attività catalitica del materiale<sup>[4]</sup>. La sintesi sfrutta la tecnica sol-gel: la miscela ottenuta sciogliendo 1.4g di tetraisopropossido di titanio (TTIP) e 1.03g di tetraetilortosilicato (TEOS) in 30g di tetraidrofurano (THF) viene lasciata sotto agitazione per 1 ora. È stata aggiunta H<sub>2</sub>O goccia a goccia sempre sotto agitazione ed è stata mantenuta la miscela sotto agitazione per 4 ore. La fase liquida è stata separata per centrifugazione e il solido è stato seccato per una notte e calcinato a 400°C per 5 ore. Il prodotto è stato sospeso in una miscela formata da 21g di H<sub>2</sub>O e da 7.16g di una soluzione 20.3% in peso di TPAOH. Quest'ultimo, come descritto nello studio di Taramasso e collaboratori [2], funge da agente templante per la morfologia della TS-1. La soluzione è stata mantenuta sotto agitazione per un'ora e il solvente è stato fatto evaporare per ottenere un gel secco. Il prodotto è stato trattato con vapore a 180°C per altre 6 ore e calcinato a 550°C per 5 ore. La TS-1 così ottenuta viene denominata TS-1-DGC (DGC sta per Dry Gel Conversion, in quanto la prima soluzione preparata serviva per produrre un gel secco da convertire in TS-1). Il metodo seguito per la sintesi della TS-1-DGC è schematizzato in Figura 8<sup>[4]</sup>:

#### The sol-gel method



#### The dry gel conversion (DGC) method

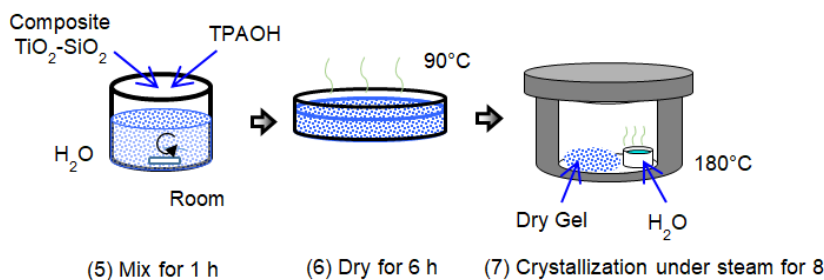


Figura 8: stadi sintetici necessari per produrre la TS-1-DGC

Nello studio [4] sono proposte anche le sintesi di altre TS-1 utilizzate come confronto con la TS-1-DGC, ovvero TS-1-HT-1%, TS-1-HT-3% (HydroThermal method, HT, con un contenuto di Ti pari rispettivamente a 1% e 3%), TS-1-DGC\* e TS-1-DGC\*\*, che sono preparate per confronto [4].

I materiali TS-1-HT-1% e TS-1-HT-3% sono stati prodotti sospendendo in acqua silice colloidale, TBOT (diverse quantità per le due), TPAOH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e mantenendo la miscela sotto agitazione per 30 minuti a temperatura ambiente e, successivamente, per 5 ore a 50°C. Alla sospensione è stato aggiunto carbonato d'ammonio. La miscela è stata riscaldata a 180°C per 72 ore in un contenitore chiuso. Infine, il solido ottenuto è stato lavato con acqua e calcinato a 650°C per 10 ore.

La titanio-silicalite TS-1-DGC\* è stata preparata in modo simile a TS-1-DGC: la soluzione

di TTIP e TEOS è stata mescolata per un'ora, prima di aggiungere H<sub>2</sub>O e TPAOH e mantenere la miscela sotto agitazione per altre 4 ore. La soluzione è stata tirata a secco per una notte e il gel ottenuto (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-TPAOH) è stato trattato con vapore come per TS-1-DGC. TS-1DGC\*\*, invece, è stata preparata come TS-1-DGC, senza effettuare la prima calcinazione a 400°C per 5 ore.

I materiali sono stati caratterizzati mediante diffrazione dei raggi X, SEM, EDX, spettroscopia IR e spettroscopia UV-Vis. La caratterizzazione XRD indica che tutti i materiali hanno la stessa morfologia, che corrisponde a quella attesa per la TS-1 [2]. Inoltre, la composizione dei materiali, con particolare attenzione al rapporto Ti:Si (espresso come Ti:(Ti+Si) e Si:(Ti+Si), Tabella 3)<sup>[4]</sup> è stato determinato mediante l'analisi EDX su diversi punti del campione.

Tabella 3: Composizione delle TS-1 presentate nello studio di Soekiman e collaboratori [4]. Vengono espressi i rapporti molari di titanio e silicio, calcolati rispetto alla totalità di centri presenti nel framework.

Sample	Ti/(Si + Ti)	Si/(Si + Ti)
TS-1-HT-1%	1.2%	98.8%
TS-1-HT-3%	3.0%	97.0%
TS-1-DGC*	2.9%	97.1%
TS-1-DGC**	3.7%	96.3%
TS-1-DGC	8.8%	91.2%

Sulla base dei risultati di Tabella 3 appare evidente che il contenuto di Ti in TS-1-DGC risulta decisamente superiore a quello di TS-1-DGC\*\*. Questa evidenza è imputabile alla formazione di legami Ti-O-Si già durante la calcinazione del composto TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Inoltre, in termini assoluti, il valore di Ti:(Ti+Si) pari all'8.8% ottenuto per TS-1-DGC è particolarmente elevato, in quanto quello più alto mai ottenuto sino a quel momento era del 3%<sup>[4]</sup>.

La caratterizzazione mediante spettroscopia IR rivela, come atteso, per la silicalite-1 l'assenza della banda di assorbimento a 960cm<sup>-1</sup>, associata allo stretching del legame Si-O-Ti. Gli spettri di silicalite-1, TS-1-DGC, TS-1-HT-1% e TS-1-HT-3% sono riportati in Figura 9<sup>[4]</sup>.

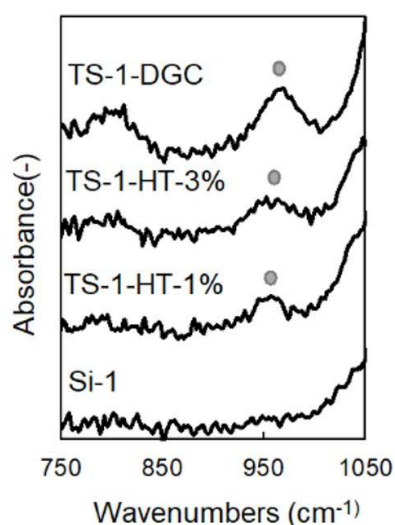


Figura 9: spettri di assorbimento IR di silicalite-1, TS-1-DGC, TS-1-HT-1% e TS-1-HT-3% (Si-1 è la silicalite-1). Con il pallino viene indicata la banda a 960cm<sup>-1</sup>

I materiali TS-1-HT 1% e 3% sono stati caratterizzati mediante spettroscopia UV-Vis



(Figure 10)<sup>[4]</sup>.

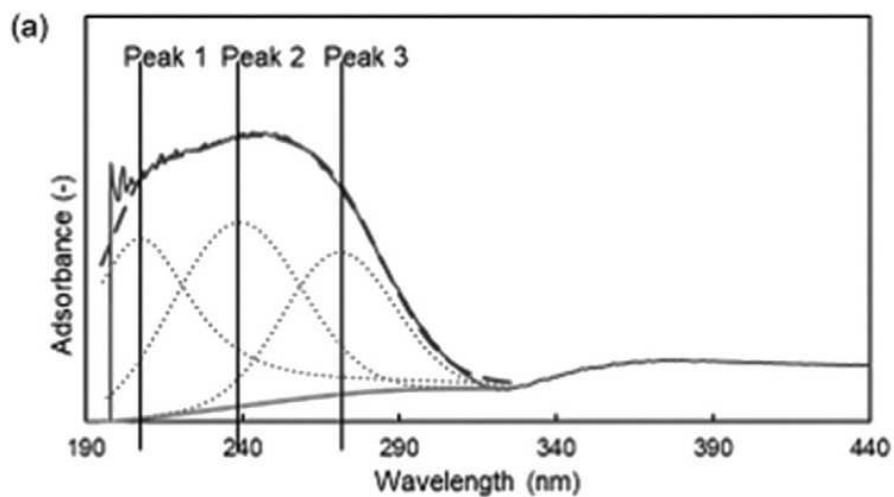


Figura 10a: spettro UV-Vis di TS-1-HT-1%

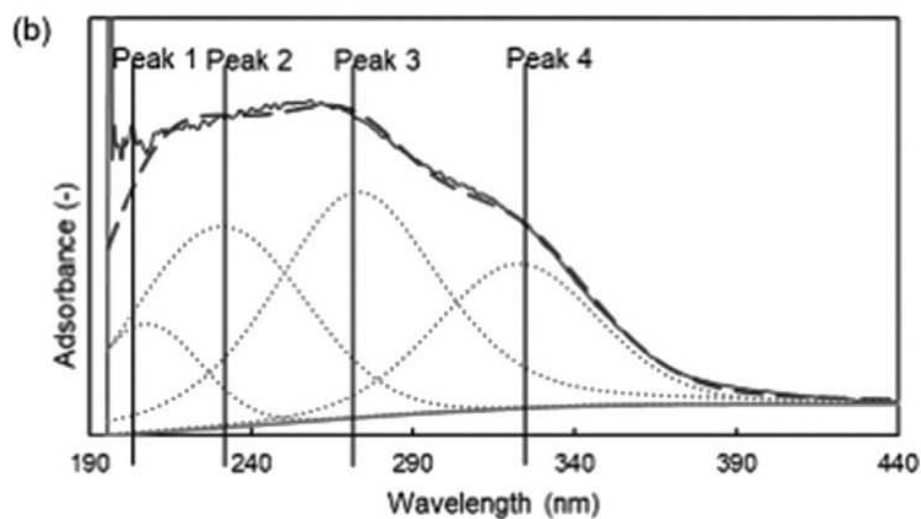


Figura 10b: spettro UV-Vis di TS-1-HT-3%

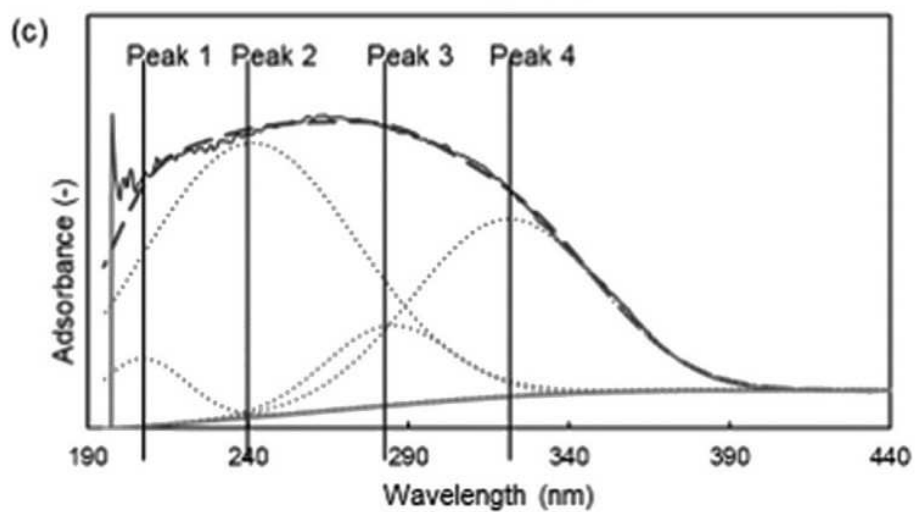


Figura 10c: spettro UV-Vis di TS-1-DGC

Gli spettri mostrano i picchi di assorbimento a circa 210nm (picchi 1), che indicano la

presenza di Ti *in-framework*, e quelli a 330nm circa (picchi 4) correlabili a forme di ossido di titanio *extra-framework*. Poiché i picchi 1 e 2 identificano i siti attivi delle TS-1<sup>[4]</sup>, è interessante notare che il materiale TS-1-DGC ne contiene la quantità più elevata (Tabelle 4 e 5)<sup>[4]</sup>.

Tabella 4: rapporti percentuali di assorbanza relativi ai quattro segnali principali, per ognuno dei campioni di TS-1. Sono, inoltre, riportati il rapporto percentuale  $Ti/(Si+Ti)$  e la frazione effettiva di siti attivi di Titanio

Sample	Peak 1 (200–210 nm)	Peak 2 (220–250 nm)	Peak 3 (250–290 nm)	Peak 4 (310–330 nm)
TS-1-HT-1%	43%	34%	23%	–
TS-1-HT-3%	10%	30%	38%	22%
TS-1-DGC	5.6%	55%	9%	30%

Tabella 5: contenuto di titanio, espresso come rapporto percentuale  $Ti/(Si+Ti)$ , e di siti attivi dei campioni di TS-1

Sample	Total Ti content	Total Ti active site
TS-1-HT-1%	1.2%	0.94%
TS-1-HT-3%	3.0%	1.53%
TS-1-DGC	8.8%	5.32%

L'attribuzione dei picchi 2 e 3 è tutt'ora oggetto di dibattito. Lo studio [4] attribuisce il picco 2 a siti di Ti incorporati in una struttura a sito aperto, attivi nelle reazioni di ossidazione, mentre il picco 3 viene associato a centri di Ti collegati da un ponte a ossigeno, Ti-O-Ti.

In conclusione, la titanio-silicalite TS-1-DGC è stata impiegata per promuovere la reazione di epossidazione di 1-esene con perossido di idrogeno, i cui prodotti sono 1,2-epossiesano e 1-esanolo.

La miscela di reazione è stata preparata aggiungendo 4.25g di 1-esene, 5,65g di acqua ossigenata e 2g di toluene, il cui scopo è fungere da standard interno per il calcolo della conversione di esene, in 50ml di etanolo. Di questa miscela ne sono stati prelevati 5ml, in cui sono stati aggiunti 0.02g di catalizzatore. La reazione è stata fatta avvenire a 50°C con mescolamento continuo per 2 ore. La stessa procedura è stata seguita altre volte modificando i tempi di reazione. Al termine di ogni reazione la miscela è stata raffreddata con bagno a ghiaccio e filtrata, così da rimuovere il catalizzatore. I prodotti sono stati analizzati tramite GC.

L'esperimento permette di ottenere in modo totalmente selettivo solo il prodotto di epossidazione, 1,2-epossiesano. I profili di reazione ottenuti con il catalizzatore TS-1-DGC e, per confronto, con le titanio-silicaliti TS-1-HT, sono riportati in Figura 11<sup>[4]</sup>.

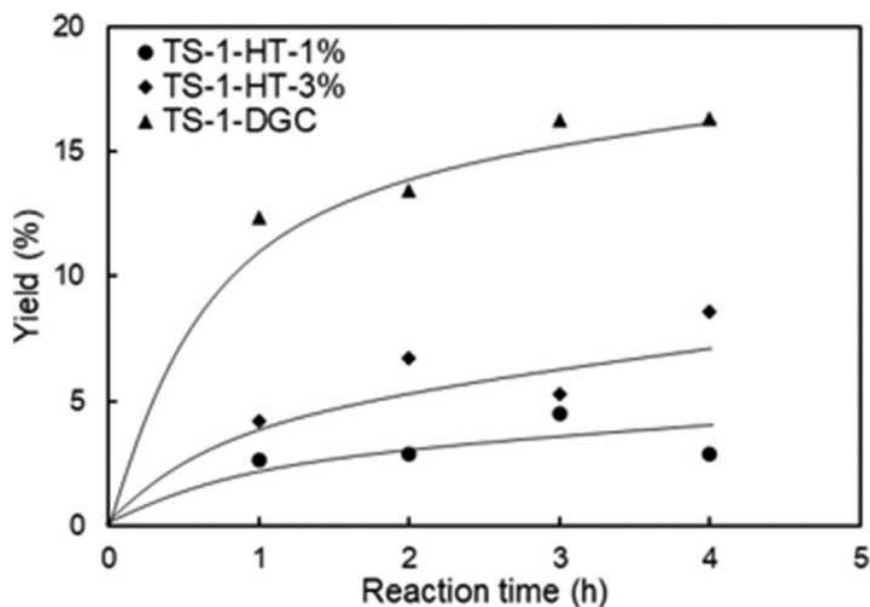


Figura 11: resa di 1,2-epossiano per la reazione di epossidazione di 1-esene promossa da TS-1-DGC, TS-1-HT-1% e TS-1-HT-3% (reazione condotta a 50°C)

La resa con TS-1-DGC risulta significativamente più elevata, a parità di tempo di reazione, rispetto alle rese ottenute con le TS-1-HT. La conversione di  $H_2O_2$  segue un andamento analogo, riportato in Figura 12<sup>[4]</sup>.

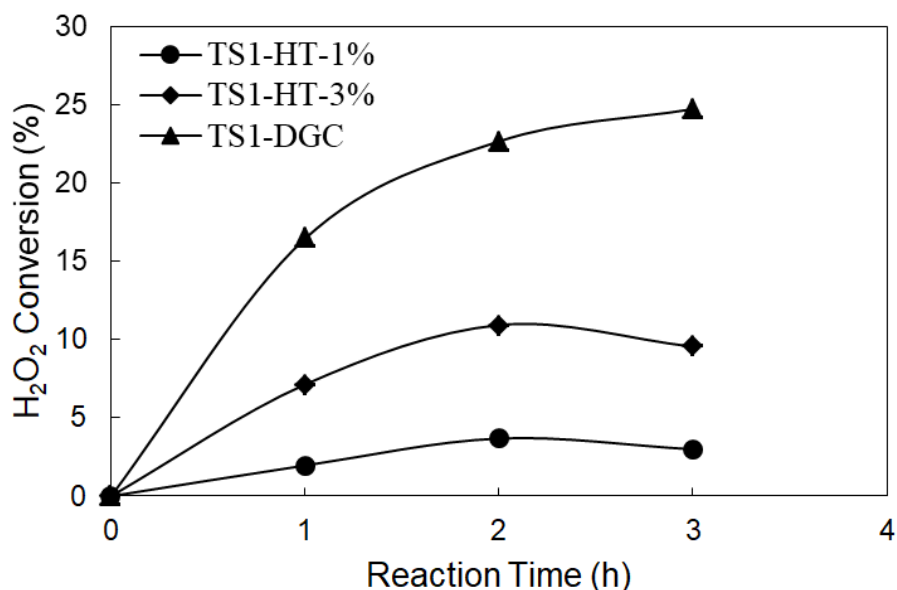


Figura 12: Conversione di acqua ossigenata per la reazione di epossidazione di 1-esene promossa da TS-1-DGC, TS-1-HT-1% e TS-1-HT-3% (reazione condotta a 50°C)

Anche qui i valori più elevati si ottengono con il materiale TS-1-DGC durante tutto il test. L'attività significativamente più elevata registrata per il materiale TS-1-DGC suggerisce che questa titanio-silicalite presenti un numero di siti attivi più elevato rispetto a TS-1-HT-1% e TS-1-HT-3%.

#### 4 Reazione di idrossilazione di composti aromatici

La TS-1 viene utilizzata come catalizzatore in molte reazioni di rilevanza tecnologica. Tra queste, questa Tesi si concentra sull'idrossilazione di composti aromatici con

l'acqua ossigenata.  $H_2O_2$ , in particolare, risulta essere un reagente piuttosto costoso per la sintesi di *fine chemicals*. Infatti, il processo all'antrachinone, con il quale viene prodotta pressoché la totalità dell'acqua ossigenata disponibile sul mercato, necessita di impianti molto costosi: conseguentemente, tali impianti sono adatti per produzioni su larga scala e non possono essere utilizzati in modo conveniente per produzioni limitate tipiche delle produzioni di *fine chemicals*. Inoltre, i costi di trasporto e stoccaggio di soluzioni concentrate di  $H_2O_2$  sono particolarmente elevati, in quanto reagiscono violentemente con sostanze organiche e dismutano facilmente ad acqua ed ossigeno molecolare, in presenza di ioni metallici. Di conseguenza,  $H_2O_2$  attualmente viene prodotta in quantità molto elevate e viene impiegata in impianti localizzati a breve distanza, per applicazioni su larga scala (sbiancamento della polpa di cellulosa e della lana grezza, produzione di percarbonato e perborato di sodio e di ossido di propilene). Pertanto, l'acqua ossigenata utilizzata per la reazione d'idrossilazione e in generale per molte applicazioni in chimica organica industriale, risulta particolarmente costosa. Per rendere disponibile questo ossidante ecocompatibile a costi limitati, sono stati proposti diversi approcci sintetici alternativi per la produzione su piccola scala e *on demand*, il più promettente dei quali è considerato attualmente la sintesi diretta<sup>[1]</sup>.

#### 4.1 Siti attivi della TS-1

Prima di entrare nel dettaglio della reazione, tuttavia, è necessario descrivere i siti attivi del catalizzatore. Nella TS-1, infatti, le proprietà strutturali e chimiche dei siti attivi sono strettamente legate al fatto che i centri di titanio *in-framework* sono forzati a stare in una conformazione tetraedrica, malgrado di per sé essi preferiscano quella ottaedrica. La conformazione ottaedrica, tuttavia, può essere ottenuta grazie all'adsorbimento di molecole polari o alla rottura reversibile di uno dei legami Ti-OSi per l'azione di una molecola protica. Tale situazione si verifica, per esempio, in presenza di acqua e acqua ossigenata, le quali portano alla formazione di rispettivamente Ti-OH e Ti-OOH (Figura 13<sup>[1]</sup>).

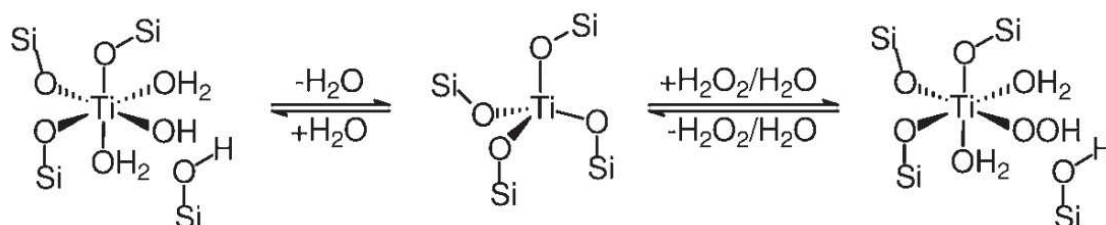


Figura 13: dal centro a sinistra, adsorbimento e reazione dei siti di titanio con acqua.  
Dal centro verso destra, adsorbimento e reazione dei siti di titanio con acqua ossigenata

A partire da questi siti, si ottengono le vere e proprie specie attive,<sup>[1]</sup> che corrispondono alle specie Ti-O $\cdot$ , in accordo con lo schema proposto riportato in Figura 14<sup>[1]</sup>.

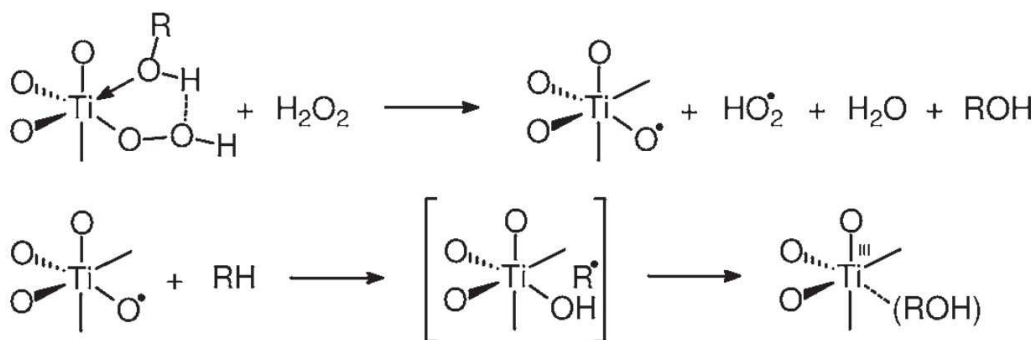


Figura 14: schema proposto per la generazione delle specie attive della TS-1 (Ti-O•). L'esempio di reazione seguita è l'idrossilazione di un legame C-H

È necessario, quindi, rigenerare la specie attiva, dopo che ha reagito con il substrato per formare il prodotto. L'ipotesi proposta<sup>[1]</sup> prevede una rigenerazione mediata dall'acqua ossigenata, nello specifico l'ossidazione del Ti(III) a Ti-O•, senza formare radicali OH• liberi. La reazione è schematizzata in Figura 15<sup>[1]</sup>.

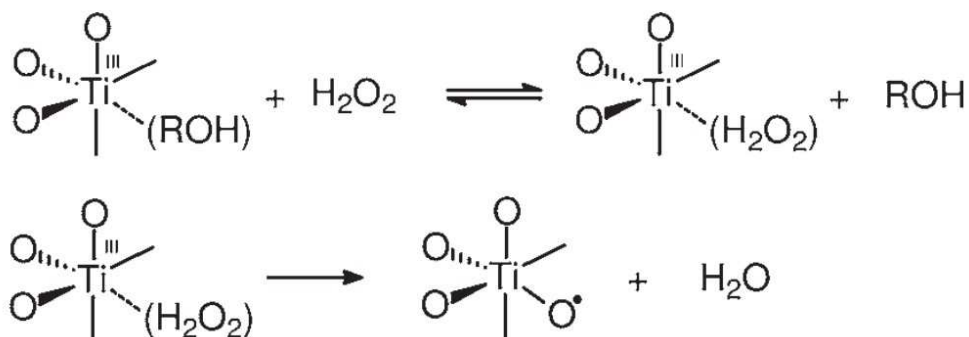


Figura 15: schema proposto per la rigenerazione della specie attiva Ti-O• tramite l'ossidazione di Ti(III) con acqua ossigenata

Questo tipo di specie attiva è in accordo con l'ipotesi per cui la reazione avvenga con la rottura omolitica del legame O-H. Sono stati promossi, tuttavia, anche meccanismi alternativi che prevedono la rottura eterolitica di uno dei legami durante la reazione. È ragionevole affermare<sup>[1]</sup>, quindi, che la TS-1 possa promuovere processi di ossidazione di substrati aromatici attraverso meccanismi di reazione sia omolitici che eterolitici, in competizione tra loro.

#### 4.2 Idrossilazione del fenolo<sup>[1]</sup>

Nell'idrossilazione del fenolo i prodotti che si ottengono sono catecolo e idrochinone; questi, però, possono ossidarsi ulteriormente a prodotti di scarso interesse (indicati come catrame, *tar*, nello studio [1]). Viene, pertanto, proposto di mantenere una bassa conversione del fenolo, così da limitare il processo ai primi prodotti di idrossilazione. Questa condizione è ottenibile utilizzando per la reazione un rapporto fenolo:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> basso. La reazione è schematizzata in Figura 16<sup>[1]</sup>.

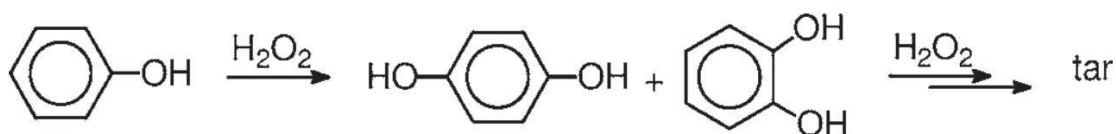


Figura 16: schema di reazione dell'idrossilazione del fenolo. Il primo prodotto è idrochinone, mentre il secondo catecolo

Di primaria importanza risulta essere la natura del solvente di reazione. Infatti, le prestazioni della TS-1 sono migliori in solventi come metanolo o in una miscela acetone/acqua, rispetto a quelle che si osservano in acqua o t-butanolo. Anche le selettività, inoltre, cambiano a seconda del solvente di reazione. L'ipotesi sostenuta per spiegare tale fenomeno<sup>[1]</sup> prevede che idrochinone e catecolo siano sintetizzati in siti attivi presenti in zone diverse della stessa TS-1: nello specifico, il catecolo sarebbe sintetizzato principalmente sui siti attivi posti sulla superficie esterna del catalizzatore, mentre l'idrochinone sui siti attivi presenti all'interno delle porosità della TS-1. In questo modo, il diverso rapporto catecolo:idrochinone che si osserva in metanolo (rapporto di 0.5) e in acetone (rapporto di 1.3) è legato alla solubilità dei prodotti di sovraossidazione in essi, che risultano solubili in acetone, ma non in metanolo. Di conseguenza, la superficie esterna del catalizzatore, sulla quale si forma il tar per sovraossidazione di catecolo e idrochinone, viene continuamente ripulita quando l'acetone viene utilizzato come solvente, mantenendo disponibili i siti attivi. In questo modo, utilizzando l'acetone come solvente, i siti attivi esterni sintetizzano più catecolo di quanto non sia possibile in metanolo.

La resa, invece, aumenta all'aumentare della temperatura fino a 100°C, temperatura alla quale raggiunge un valore dell'83%, per diminuire rapidamente a temperature superiori. Oltre alla temperatura, anche la concentrazione della TS-1 gioca un ruolo fondamentale sulla resa: infatti, poiché l'acqua ossigenata è presente in largo eccesso rispetto ai cristalli di TS-1, la reazione di idrossilazione risulta in competizione con diverse reazioni secondarie. Nello studio [1], infatti, è stato notato che il titanio *extra-framework* promuove alcune reazioni parassite, prima fra tutte la decomposizione dell'acqua ossigenata, che deve essere tenuta in considerazione alla luce delle temperature elevate alle quali solitamente viene condotta la reazione di idrossilazione del fenolo.

Industrialmente, pertanto, la reazione viene condotta a circa 100°C, con un largo eccesso di fenolo rispetto all'acqua ossigenata, in una sospensione di TS-1 in una miscela acetone/acqua. Man mano che la conversione dell'ossidante aumenta, il fenolo in eccesso viene recuperato tramite distillazione e riciclato all'interno dell'ambiente di reazione. In tali condizioni, il catalizzatore risulta stabile, disattivandosi solo a seguito dell'occlusione dei pori. La sua rigenerazione viene condotta per via termica, fluendo aria calda.

Il meccanismo di reazione, infine, non è del tutto noto. Per questa ragione vengono proposti due possibili schemi di reazione<sup>[1]</sup>, uno omolitico e uno eterolitico (Figura 17<sup>[1]</sup> e Figura 18<sup>[1]</sup>).

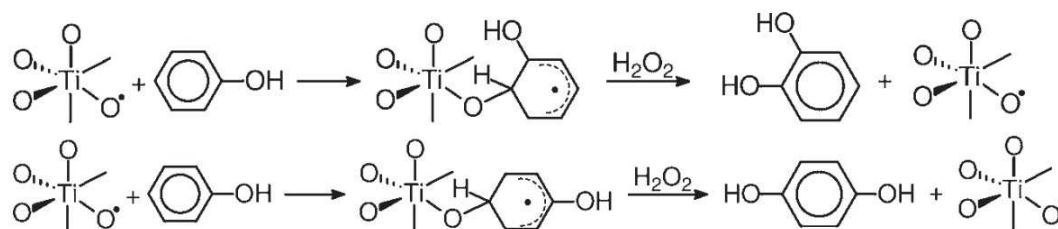


Figura 17: schema proposto per l'idrossilazione omolitica di fenolo in catecolo (sopra) e idrochinone (sotto) tramite le specie Ti-O•

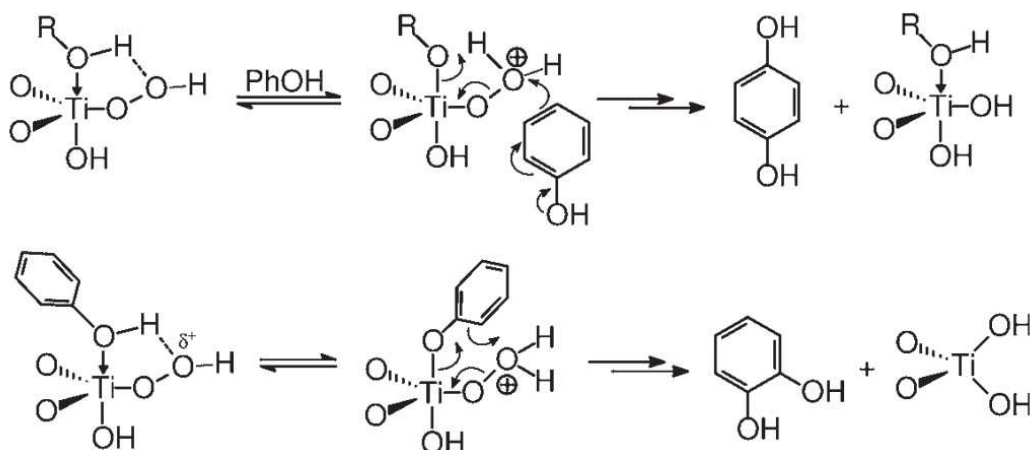


Figura 18: schema proposto per l'idrossilazione eterolitica di fenolo in idrossichinone (sopra) e catecolo (sotto) tramite le specie Ti-OOH

Nel caso del meccanismo omolitico la specie attiva nella TS-1 è Ti-O·, la quale viene rigenerata nell'ultimo stadio della reazione, attraverso l'ossidazione dell'intermedio cicloesadienile con acqua ossigenata, liberando il difenolo. Nel meccanismo eterolitico, invece, la specie attiva è Ti-OOH e l'intermedio è una specie cationica. È necessario, tuttavia, ribadire che questi due modelli sono al momento ipotetici e necessitano di ulteriori validazioni sperimentali.

#### 4.3 Idrossilazione del benzene e di alcuni suoi derivati<sup>[1]</sup>

Idrossilando il benzene con TS-1 come catalizzatore, si ottiene principalmente il fenolo, insieme a prodotti di sovraossidazione, quali catecolo, idrochinone, benzochinone e tar. Lo schema di reazione è riportato in Figura 19<sup>[1]</sup>.

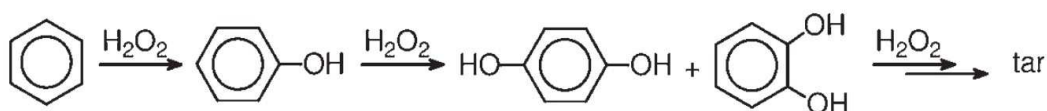


Figura 19: idrossilazione del benzene con acqua ossigenata e prodotti di sovraossidazione

Tale reazione, tuttavia, mostra una modesta selettività per il fenolo, mai al di sopra del 50%. Nel tentativo di migliorare la selettività, è stato usato solfolano come solvente<sup>[1]</sup>. Questa sostituzione ha permesso un innalzamento della selettività fino all'80% per il fenolo, mentre gli altri prodotti raggiungono selettività ben più basse, in particolare, 1% per il benzochinone, 5% per il tar, 7% per il catecolo e 4% per l'idrochinone. L'ipotesi è che il solfolano generi un addotto stabile legandosi con legami a idrogeno al fenolo sintetizzato, promuovendone il deadsorbimento dalla TS-1 e ostacolando la sua ulteriore ossidazione. La formazione dell'addotto tra fenolo e solfolano è schematizzata in Figura 20<sup>[1]</sup>.

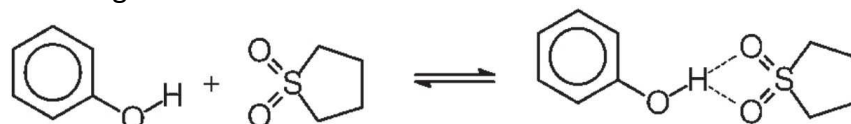


Figura 20: formazione del complesso tra fenolo e solfolano che ostacolerebbe la sovraossidazione del fenolo

Si osserva, in effetti, una variazione del rapporto tra le velocità di ossidazione del fenolo e del benzene al variare del solvente di reazione. In acetone la velocità d'idrossilazione del fenolo è 10 volte più alta rispetto a quella dell'idrossilazione del

benzene, mentre con solfolano come solvente la reazione del fenolo risulta essere appena 1.6 volte più veloce di quella del benzene. L'idrossilazione del benzene, pertanto, è un approccio sintetico potenzialmente realizzabile per preparare una *commodity* importante quale è il fenolo.

Per quanto riguarda il benzene sostituito<sup>[1]</sup>, la presenza di un sostituito elettron-attrattore diminuisce generalmente la velocità di reazione. In effetti, sperimentalmente, l'idrossilazione di clorobenzene, benzonitrile, acido benzoico, nitrobenzene e benzaldeide con TS-1 presenta rese molto basse o praticamente nulle. I risultati delle reazioni di alchilazione di alchilbenzeni, invece, sono contrastanti, in quanto possono aumentare la velocità di reazione in virtù della natura elettro-donatrice dei loro sostituenti, ma anche diminuirla a causa dell'ingombro sterico che le catene alchiliche possono portare. Per questa ragione la velocità di reazione varia come segue: toluene>p-xilene>etilbenzene>p-metiletilbenzene e così via. L'andamento generale della velocità della reazione di idrossilazione dipende anche dalla posizione in cui un eventuale secondo sostituito si trova, in particolare para>>meta>orto. Per entrambi gli andamenti, l'ingombro sterico è il fattore predominante che determina la velocità di reazione degli alchilbenzeni: nello specifico, sostituenti più ingombrati sopprimono maggiormente la velocità della reazione. Una peculiarità della reazione di idrossilazione di alchilbenzeni è la produzione anche di alcoli secondari e chetoni. Si registra, inoltre, la competizione tra la reazione di epossidazione della catena laterale e di idrossilazione dell'anello aromatico, entrambe catalizzate da TS-1, per molti alchilbenzeni, come, per esempio,  $\alpha$ -metilstirene.

#### 4.4 Idrossilazione dell'anisolo e del toluene<sup>[5]</sup>

Mukherjee e collaboratori<sup>[5]</sup> hanno condotto la reazione in condizione trifasica, ovvero con un catalizzatore eterogeneo (TS-1) e con due fasi liquide immiscibili, costituite da un solvente utile per disperdere il catalizzatore e dal substrato della reazione. La reazione è stata condotta introducendo x moli di anisolo o toluene e y moli di acqua ossigenata, dove il rapporto x:y è compreso tra 1:1 e 10:1, e z grammi di TS-1, dove z è ottenuto tenendo conto che serve una quantità di catalizzatore che va dal 5% al 20% in peso rispetto al substrato. La miscela di reazione è stata termostata a una temperatura di 30-100°C e lasciata a reagire per 1-8 ore, sotto agitazione. I prodotti sono stati, infine, analizzati mediante gascromatografia con rivelatore FID. Molti parametri di reazione non sono stati indicati dagli autori in modo preciso, ma tramite intervalli. Infatti, le reazioni sono state condotte variando alcuni parametri, come tempo e temperatura di reazione, solvente utilizzato per disperdere il catalizzatore, rapporto molare substrato:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e il rapporto Si:Ti della TS-1.

La reazione di idrossilazione dell'anisolo è schematizzata in Figura 21<sup>[5]</sup>.

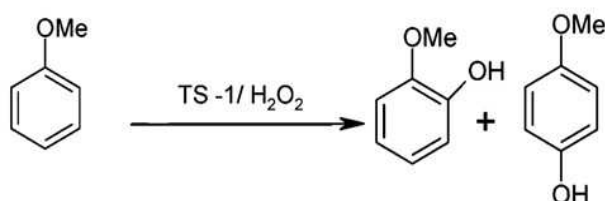


Figura 21: reazione d'idrossilazione dell'anisolo

L'effetto del solvente sulla reazione d'idrossilazione di tale substrato è riportata in Tabella 6<sup>[5]</sup>.



Tabella 6: effetto del solvente "dispertente" sull'idrossilazione dell'anisolo. Condizioni di reazione: T=80°C, catalizzatore TS-1 al 20% in peso rispetto a anisolo e con Si:Ti=33, anisolo/solvente=1:5 in peso, anisolo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=5:1 in moli, tempo di reazione di 6 ore. L'efficienza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> è la conversione dell'acqua ossigenata, ovvero del reagente limitante. La seconda colonna presenta la conversione del substrato organico. Con TOF si intendono le moli di reagente che si convertono nei prodotti per mole di siti attivi nell'unità di tempo

solvent/ dispersion medium	anisole conv. <sup>b</sup> (mol %)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> effi. <sup>c</sup> (mol %)	TOF (h <sup>-1</sup> )	product distribution, mol %	
				<i>o</i> -hydroxy- anisole	<i>p</i> -hydroxy- anisole
water	14.5	72.5	11.5	25.0	75.0
methanol	9.0	45.0	7.2	60.0	40.0
acetone	7.0	35.0	5.6	55.0	45.0
<i>t</i> -butanol	3.0	15.0	2.4	24.0	76.0

Si può notare che utilizzando acetone o metanolo come solventi, TOF, la conversione di anisolo e l'efficienza di acqua ossigenata sono relativamente bassi. La selettività verso l'isomero orto, inoltre, sembra essere maggiore rispetto a quella verso l'isomero para, contrariamente ai risultati ottenuti sfruttando come solvente acqua o *t*-butanolo. Anche in questo studio <sup>[5]</sup> si conclude che i prodotti orto e para si formano in modo preferenziale rispettivamente sulla superficie esterna del catalizzatore e sui pori della TS-1, esattamente come asserito per i prodotti dell'idrossilazione del fenolo. Conseguentemente, si può ipotizzare che in acqua e *t*-butanolo la reazione avvenga preferibilmente all'interno dei pori, mentre con acetone e metanolo sulla superficie esterna del catalizzatore. Si notano inoltre valori particolarmente limitati di TOF e conversione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con il *t*-butanolo. Questa circostanza può essere dovuta alle interazioni intermolecolari tra *t*-butanolo e anisolo, che potrebbero ostacolare la diffusione di quest'ultimo nei pori della TS-1.

È interessante osservare l'effetto della temperatura sulla reazione di idrossilazione dell'anisolo (Tabella 7<sup>[5]</sup>).

Tabella 7: effetto della temperatura nell'idrossilazione dell'anisolo. Condizioni di reazione: anisolo/acqua=1:5 in peso, catalizzatore TS-1 al 20% in peso rispetto all'anisolo e con Si:Ti=33, anisolo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:5 in moli e tempo di reazione di 6 ore. L'efficienza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> è la conversione dell'acqua ossigenata, ovvero del reagente limitante. La seconda colonna presenta la conversione del substrato organico. Con TOF si intendono le moli di reagente che si convertono nei prodotti per mole di siti attivi nell'unità di tempo

temp. (°C)	anisole conv. (mol %)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> effi. (mol %)	TOF (h <sup>-1</sup> )	product distribution, mol %	
				<i>o</i> -hydroxy- anisole	<i>p</i> -hydroxy- anisole
30	8.0	40.0	6.3	45.0	55.0
40	11.3	56.5	9.0	34.8	65.2
60	13.3	66.5	10.6	32.0	68.0
80	14.5	72.5	11.5	25.0	75.0
100	12.0	60.0	9.5	30.0	70.0

A basse temperature la conversione dell'anisolo, il TOF e la conversione di acqua ossigenata risultano relativamente bassi. Aumentando le temperature tali valori crescono fino a raggiungere il valore massimo attorno agli 80°C. A temperature più

elevate, la rottura omolitica di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diventa significativa, fino a diventare il processo favorito rispetto all'idrossilazione: in queste condizioni, la conversione dell'anisole diminuisce e, conseguentemente, anche i valori di TOF e la conversione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nei prodotti.

Anche il rapporto molare anisole/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> risulta avere un suo effetto sulla reazione (Tabella 8<sup>[5]</sup>).

Tabella 8: effetto del rapporto molare anisole/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (dato della prima colonna) sulla reazione d'idrossilazione dell'anisole. Le condizioni di reazione sono: rapporto in peso anisole/acqua=1:5, catalizzatore TS-1 con Si:Ti=33 e 20% in peso rispetto all'anisole, T=80°C, tempo di reazione di 6 ore. L'efficienza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> è la conversione dell'acqua ossigenata, ovvero del reagente limitante. La seconda colonna presenta la conversione del substrato organico. Con TOF si intendono le moli di reagente che si convertono nei prodotti per mole di siti attivi nell'unità di tempo

anisole/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mol ratio	anisole conv. (mol %)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> effi. (mol %)	TOF (h <sup>-1</sup> )	product distribution, mol %	
				<i>o</i> -hydroxy- anisole	<i>p</i> -hydroxy- anisole
1.0	60.0	60.0	9.5	35.0	65.0
3.0	23.0	69.0	11.0	32.0	68.0
5.0	14.5	72.5	11.5	25.0	75.0
10.0	7.5	75.0	11.9	24.0	76.0

Aumentando il rapporto anisole/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> si verifica un aumento del TOF; questo perché quando questo rapporto è alto le reazioni secondarie, tra cui la decomposizione dell'acqua ossigenata, sono minimizzate. Un ulteriore cambiamento che avviene aumentando il rapporto anisole/acqua ossigenata è l'aumento della selettività verso il prodotto para. Una possibile spiegazione può risiedere nella variazione del rapporto tra i siti attivi esterni e quelli nelle porosità della TS-1. In particolare tale rapporto aumenta con la concentrazione di acqua ossigenata, ovvero al diminuire del rapporto anisole/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, portando a una maggior produzione di prodotto orto, favorito dai siti attivi posti sulla superficie esterna del catalizzatore.

Un ultimo aspetto riportato per l'idrossilazione dell'anisole è l'effetto del rapporto Si:Ti presente nella TS-1 che catalizza la reazione (Tabella 9<sup>[5]</sup>).

Tabella 9: effetto del rapporto Si:Ti (dato della prima colonna) sulla reazione d'idrossilazione dell'anisole. Condizioni di reazione: T=80°C, tempo di reazione di 6 ore, catalizzatore TS-1 al 20% in peso rispetto all'anisole, anisole/acqua = 1:5 in peso. L'efficienza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> è la conversione dell'acqua ossigenata, ovvero del reagente limitante. La seconda colonna presenta la conversione del substrato organico. Con TOF si intendono le moli di reagente che si convertono nei prodotti per mole di siti attivi nell'unità di tempo

catalyst (Si/Ti)	anisole conv. (mol %)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> effi. (mol %)	TOF (h <sup>-1</sup> )	product distribution, mol %	
				<i>o</i> -hydroxy- anisole	<i>p</i> -hydroxy- anisole
A (33)	14.5	72.5	11.5	25	75
B (58)	12.0	60.0	16.5	23	77
C (80)	10.0	50.0	18.8	20	80

Mano a mano che il rapporto Si:Ti aumenta, diminuisce la conversione, in quanto diminuiscono i siti attivi, e si abbassa la selettività per il prodotto orto. Vi è, inoltre, un aumento del TOF all'aumentare del rapporto Si:Ti. Quest'ultimo risultato è

probabilmente dovuto al miglior distanziamento tra i siti attivi della TS-1 che si realizza riducendo la quantità di titanio nel catalizzatore.

Un'altra possibile reazione di ossidazione che può essere condotta con lo stesso metodo utilizzato per quella appena descritta dell'anisolo è l'idrossilazione del toluene. Tale reazione potrebbe avvenire sia al carbonio del gruppo metile sia sull'anello aromatico. Sperimentalmente, tuttavia, non vengono osservate reazioni a carico del gruppo metilico. Tale reazione porta a o-cresolo e p-cresolo come prodotti (Figura 22<sup>[5]</sup>).

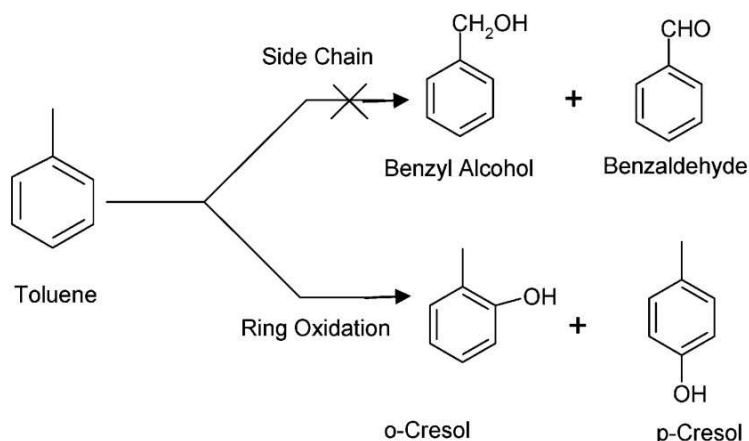


Figura 22: reazione d'idrossilazione del toluene. La reazione avviene all'anello aromatico

Anche per questa reazione sono stati svolti alcuni test<sup>[5]</sup> volti a razionalizzare gli effetti di parametri della reazione sull'andamento della stessa. L'effetto del solvente è riportato in Tabella 10<sup>[5]</sup>.

Tabella 10: effetto del solvente nella reazione d'idrossilazione del toluene. Condizioni di reazione:  $T=80^{\circ}\text{C}$ , toluene/solvente=1:5 in peso, catalizzatore TS-1 con Si:Ti=33 al 20% in peso rispetto al toluene, toluene/ $\text{H}_2\text{O}_2$ =5:1 in moli, tempo di reazione di 8 ore. L'efficienza di  $\text{H}_2\text{O}_2$  è la conversione dell'acqua ossigenata, ovvero del reagente limitante. La seconda colonna presenta la conversione del substrato organico. Con TOF si intendono le moli di reagente che si convertono nei prodotti per mole di siti attivi nell'unità di tempo

solvent/dispersion medium	toluene conv. (mol %)	$\text{H}_2\text{O}_2$ effi. (mol %)	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )	product selectivity (mol %)	
				<i>o</i> -cresol	<i>p</i> -cresol
acetone	1.0	5.0	0.7	75.0	25.0
methanol	2.0	10.0	1.4	61.5	28.5
<i>t</i> -BuOH	2.5	12.5	1.8	12.4	87.6
water	8.3	41.5	5.8	34.0	66.0

I risultati ottenuti per il toluene sono abbastanza simili a quelli ottenuti per l'anisolo; in particolare, ancora una volta acqua e t-butanolo hanno maggiore selettività verso l'isomero para piuttosto che l'orto, mentre acetone e metanolo portano ad una maggiore selettività nei confronti del o-cresolo.

Un altro importante fattore per la reazione in esame è la temperatura; all'aumentare della temperatura aumentano la conversione di toluene, il TOF e la conversione di acqua ossigenata, fino a raggiungere un massimo attorno agli  $80^{\circ}\text{C}$  (Tabella 11<sup>[5]</sup>).

Tabella 11: effetto della temperatura per la reazione d'idrossilazione del toluene. Condizioni di reazione: toluene/acqua=1:5 in peso, toluene/H<sub>2</sub>O =5:1 in moli, tempo di reazione di 8 ore, catalizzatore TS-1 con Si:Ti=33 e al 20% in peso rispetto a toluene. L'efficienza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> è la conversione dell'acqua ossigenata, ovvero del reagente limitante. La seconda colonna presenta la conversione del substrato organico. Con TOF si intendono le moli di reagente che si convertono nei prodotti per mole di siti attivi nell'unità di tempo

temp. (°C)	toluene conv. (mol %)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> effi. (mol %)	TOF (h <sup>-1</sup> )	product selectivity (mol %)	
				<i>o</i> -cresol	<i>p</i> -cresol
30	2.0	10.0	1.4	45	55
50	3.0	15.0	2.1	38	62
70	5.0	25.0	3.5	34	66
80	8.3	41.5	5.8	34	66

Da notare anche l'aumento della selettività verso il prodotto para all'aumentare della temperatura. Superando i 100°C, esattamente come riportato anche per l'anisolo, la rottura omolitica dell'acqua ossigenata comincia ad essere una reazione competitiva con l'idrossilazione, pertanto conversione di toluene, TOF e conversione di acqua ossigenata cominciano a diminuire.

Un altro effetto interessante per la reazione in esame è dato dal rapporto Si:Ti presente nella TS-1 utilizzata. La reazione, infatti, esattamente come l'idrossilazione di anisolo, è stata condotta utilizzando come catalizzatori tre TS-1 dal diverso rapporto Si:Ti (Tabella 12<sup>[5]</sup>).

Tabella 12: effetto del rapporto Si:Ti (valore tra parentesi nella prima colonna) della TS-1 sfruttata nella reazione d'idrossilazione del toluene. Condizioni di reazione: T=80°C, tempo di reazione di 8 ore, rapporto toluene/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =1:5 in moli, rapporto toluene/H<sub>2</sub>O=1:5 in peso, catalizzatore TS-1 al 20% in peso rispetto a toluene. L'efficienza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> è la conversione dell'acqua ossigenata, ovvero del reagente limitante. La seconda colonna presenta la conversione del substrato organico. Con TOF si intendono le moli di reagente che si convertono nei prodotti per mole di siti attivi nell'unità di tempo

catalyst	conv. (wt %)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> effi. (mol %)	TOF (h <sup>-1</sup> )	product selectivity (mol %)	
				<i>o</i> -cresol	<i>p</i> -cresol
A (33)	8.3	41.5	7.7	34.0	66.0
B (58)	3.5	17.5	5.6	27.4	72.6
C (80)	2.0	10.0	2.2	29.9	74.1

Da notare che, all'aumentare del rapporto Si:Ti, diminuiscono la conversione del toluene e la conversione di acqua ossigenata in prodotti, mentre aumenta la selettività verso il prodotto para. La diminuzione dei valori delle prime due colonne, in particolare, è spiegabile notando che ad un maggior rapporto Si:Ti corrisponde una minor concentrazione di siti attivi. Questa circostanza si ripercuote sulla quantità di reagenti che riescono a convertirsi in prodotti in un certo periodo di tempo.

## 5. Conclusioni

Nel corso degli anni, sono stati ipotizzati diversi protocolli sintetici alternativi per la sintesi della TS-1 rispetto a quello presentato da Taramasso e collaboratori. Nella presente Tesi, in particolare, oltre a quello sviluppato da ENI, sono stati proposti l'approccio sintetico di Vasile et al, sviluppato nel 2012, che ha portato all'ottenimento di una TS-1 tramite una sintesi meno costosa della prima; la sintesi proposta da Soekiman e collaboratori, permette di ottenere, invece, una TS-1 con un maggior numero di siti attivi rispetto a quella sintetizzata da Taramasso et al. Sulla base delle caratterizzazioni, entrambi i protocolli sintetici hanno dato buoni risultati. La presenza di questi approcci sintetici alternativi dimostra l'interesse in ambito tecnologico e della ricerca di base verso un materiale, la TS-1, in grado di promuovere numerose reazioni. Tra queste, quella trattata nella presente Tesi è l'idrossilazione di composti aromatici. Tale reazione potrebbe sembrare poco importante se si considera solo l'idrossilazione del benzene, la quale, infatti, è presentata in quasi tutti gli studi<sup>[1]</sup> principalmente come reazione modello. Il motivo della limitata utilità pratica dell'idrossilazione del benzene risiede nell'esistenza di un processo di produzione del fenolo alternativo e molto più vantaggioso, ovvero il processo al cumene. Questo, infatti, è il processo di sintesi industriale dell'acetone e produce fenolo come sottoprodotto: conseguentemente, non è necessario produrre questo composto per idrossilazione. La reazione di idrossilazione, invece, può risultare utile ed interessante nella produzione di *fine chemicals*, come per esempio la sintesi di principi attivi di farmaci che necessitano di uno stadio d'idrossilazione. Infatti, la TS-1 permette di idrossilare potenzialmente qualsiasi composto aromatico, con conversioni e velocità di reazione diverse a seconda alla natura del substrato aromatico, in particolare della posizione dei sostituenti sull'anello.

## 6. Bibliografia

- [1] Clerici, M.G. "Titanium Silicalite-1" in *Metal Oxide Catalysis*; Jackson, D. S; Hargreaves, J. S. J (Eds.); Wiley-Blackwell: Weinheim, **2009**; pp 705-717
- [2] Taramasso, M; Perego, G; Notari, B "Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides"; US patent US4.410.501, **1983**
- [3] Vasile, A; Busuioc-Tomoiaga, A. M; *Materials Research Bulletin* **2012**, 47, 35-41
- [4] Soekiman, C.N; Miyake, K; Hayashi, Y; Zhu, Y; Ota, M; Al-Jabri, H; Inoue, R; Hirota, Y; Uchida, Y; Tanaka, S; Kong, C.Y; Nishiyama, N; *Materials Today Chemistry* **2020**, 16, 100209
- [5] Mukherjee, P; Bhaumik, A; Kumar, R; *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, 46, 8657-8664