



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

OSSIDAZIONE DELL'ALCOL BENZILICO MEDIATA
DA CATALIZZATORI METALLICI SUPPORTATI

Relatore: PROF. MARCO ZECCA

Controrelatore: PROF. LEONARD PRINS

Laureando: STEFANO GHELLER

ANNO ACCADEMICO: 2013-2014

Alla mia famiglia

Indice

Introduzione	1
1.1 La benzaldeide.....	1
1.2 Ossidazione catalitica dell'alcol benzilico a benzaldeide.....	5
1.3 Ossidazione fotocatalitica dell'alcol benzilico a benzaldeide	9
1.4 Catalizzatori metallici supportati su polimeri funzionali	11
1.3.1 Polimeri organici funzionali.....	12
1.3.2 Template-controlled-synthesis	17
Scopo della Tesi	19
Risultati e discussione	21
3.1 Determinazione del grado di solfonazione	21
3.2 Prove di estrazione/recupero	22
3.3 Test catalitici	23
3.3.1 Reazione a pressione atmosferica	24
3.3.2 Reazione a bassa pressione.....	28
3.3.3 Reazione fotocatalitica.....	36
Conclusioni	39
Parte sperimentale	41
5.1 Reagenti, Solventi, Apparecchiature.....	41
5.1.1 Strumentazione.....	41
5.1.2 Reagenti e solventi.....	41
5.2 Determinazione del grado di solfonazione	42
5.3 Sintesi dei catalizzatori metallici supportati	43
5.3.1 Preparazione del catalizzatore Pd/HGT	43
5.3.2 Preparazione dei catalizzatori Pd/MN502	43
5.3.3 Preparazione dei catalizzatori Pd/DAE 26-4 e 26-40	44
5.3.4 Preparazione del catalizzatore Pd/K2621	45
5.3.5 Preparazione dei catalizzatori Pd/K2621/Asn.....	46
5.3.6 Preparazione del catalizzatore Ag(1.0%)-Pd(0.5%) /TiO ₂	46
5.4 Test catalitici	47
5.4.1 Ossidazione catalitica dell'alcol benzilico a pressione atmosferica.....	48

5.4.2 Ossidazione catalitica dell'alcol benzilico in pressione	49
5.4.3 Ossidazione fotocatalitica dell'alcol benzilico a pressione atmosferica ...	54
5.5 Impostazione dell'analisi quantitativa	56
5.5.1 Metodo cromatografico	56
5.5.2 Calibrazione	57
5.5.3 Pretrattamento del campione.....	59
Bibliografia.....	61

Capitolo 1

Introduzione

1.1 La benzaldeide

L'ossidazione selettiva degli alcoli nei corrispondenti chetoni ed aldeidi è stata oggetto di molti studi negli ultimi anni, sia in ambito accademico sia in quello industriale. I motivi di ciò sono la versatilità del gruppo carbonilico e la sua grande utilità come intermedio nella sintesi organica. In questo contesto risulta interessante la ricerca di un sistema catalitico che consenta di ottenere in maniera selettiva la benzaldeide a partire dall'alcol benzilico. L'utilità di questo processo è duplice, infatti la benzaldeide è il più semplice composto aromatico contenente un gruppo carbonilico, aspetto importante per quanto detto precedentemente, ma è anche molto utilizzata tal quale in profumeria e cosmetica (seconda solo alla vanillina tra i composti aromatici) e nell'industria alimentare per il suo caratteristico odore di mandorle amare. [1] È infatti presente in esse in grandi quantità sotto forma di amigdalina, della quale costituisce parte dell'aglicone. È una sostanza molto diffusa in natura infatti si trova anche in mele, pesche, ciliegie, albicocche ed oli essenziali; [2] infine può essere trovata in meloni, grappe, the e whisky. [3] È utilizzata anche per la sintesi di coloranti, come ad esempio il verde malachite e altri suoi derivati appartenenti alla categoria dei trifenilmetani. Per reazione di condensazione tra due molecole di *n,n*-dimetilaniлина e una di benzaldeide si ottiene il leucomalachite (1), forma incolore e solubile in acqua, che viene poi ossidato in ambiente acido con PbO_2 per ottenere il verde malachite (2). [4] , [5]

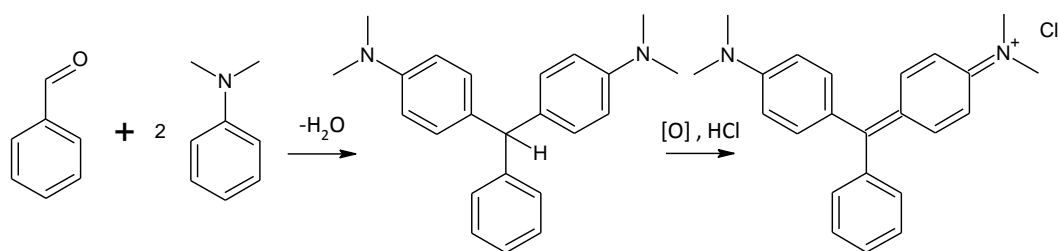


Figura 1.1: reazione di sintesi del colorante verde malachite.

Un altro colorante è la benzaldeide-2-sodio solfonata, utilizzabile nel campo delle materie plastiche, dei detergenti e del cuoio. [6] Nelle materie plastiche da imballaggio, ad esempio LDPE e PS, la benzaldeide o i suoi derivati (es.

Benzaldeide 3,4-dimethyl-Methylpalmitate) sono utilizzati come lubrificanti e migliorano la resistenza meccanica del materiale oltre a modificare le proprietà reologiche del polimero fuso. [7]

L'utilizzo della benzaldeide come additivo alimentare è approvato a livello europeo dalla EFSA e a livello mondiale dal JECFA. La benzaldeide (1) può infatti essere assorbita dal corpo umano per via cutanea o respiratoria e successivamente distribuita nel sistema circolatorio, ma viene poi metabolizzata dall'aldeide deidrogenasi in acido benzoico (2), il quale viene espulso attraverso l'urina come acido ippurico (3), dopo essere stato derivatizzato con la glicina, oppure come estere dell'acido glucuronico (4); non si accumula quindi nei tessuti e non mostra effetti cancerogeni, mutageni o teratogeni. [8]

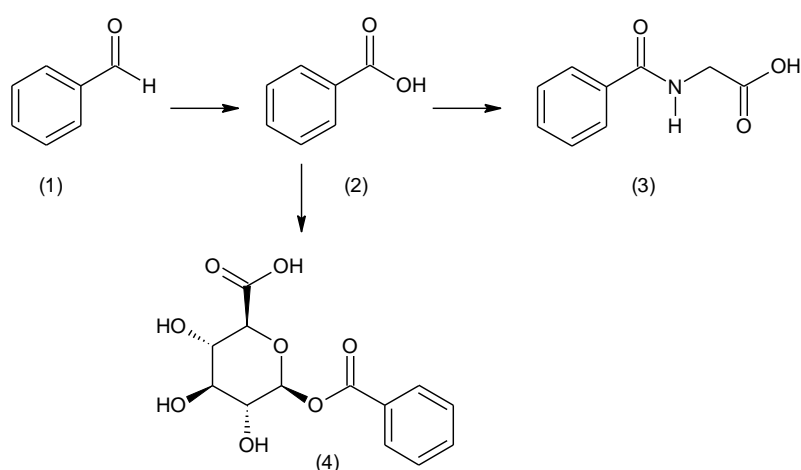


Figura 1.2: reazioni coinvolte nel metabolismo della benzaldeide.

La benzaldeide fu uno dei primi composti organici ad essere scoperti; fu inconsapevolmente isolata per la prima volta nel 1803 e solo intorno al 1830 si capì che i semi delle mandorle amare contenevano l'amigdalina che, se idrolizzata, formava benzaldeide, acido cianidrico e zucchero. Nel 1860 la benzaldeide è stata sintetizzata per la prima volta mediante idrolisi basica a caldo del cloruro di benzale ma solo intorno al 1900 questa reazione fu utilizzata su larga scala. In quegli anni, infatti, ci fu una grande richiesta di benzil cloruro da parte delle industrie produttrici di coloranti e il sottoprodotto cloruro di benzale divenne disponibile per la produzione di benzaldeide. [9]

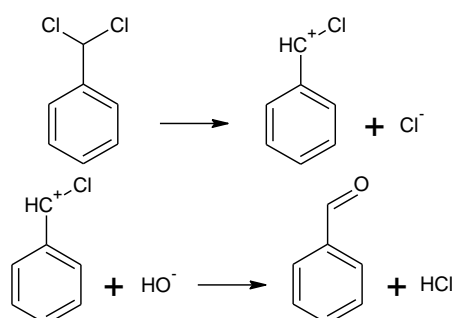


Figura 1.3: sintesi della benzaldeide per idrolisi del cloruro di benzale.

Quando la presenza di derivati clorurati in essa iniziò a destare preoccupazione, si cercò di mettere a punto un processo alternativo 'chlorine free'; dapprima si passò all'ossidazione del toluene mediante ossidanti stechiometrici, ad esempio una miscela di anidride cromica e acido solforico. [10]

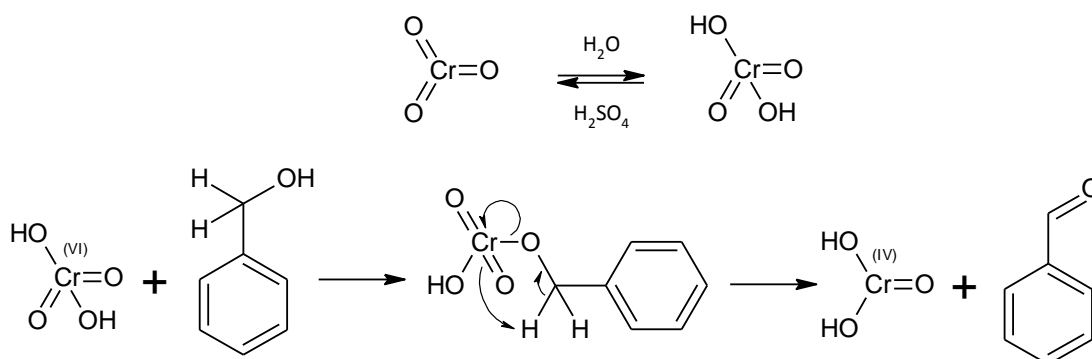


Figura 1.4: ossidazione dell'alcol benzilico a benzaldeide con anidride cromica (acido cromico).

Successivamente l'ossidazione del toluene venne condotta in fase liquida utilizzando aria come ossidante; lo svantaggio di questo processo consiste nel fatto che la benzaldeide è solamente un intermedio della reazione, la quale tende a procedere verso l'ossidazione completa ad acido benzoico. La resa della reazione in benzaldeide è quindi abbastanza bassa.

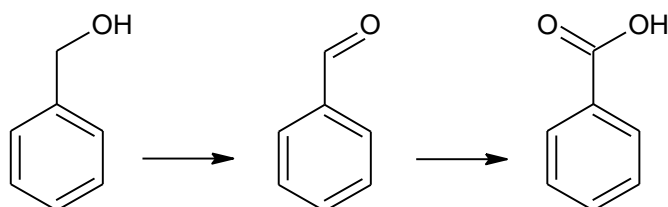


Figura 1.5: prodotti di ossidazione dell'alcol benzilico.

In un momento storico in cui si fa sempre più importante il concetto di sviluppo sostenibile, sta ricevendo particolare attenzione la messa a punto di processi che soddisfino i principi fondamentali della green chemistry [11]:

- Diminuzione dei rifiuti;
- Efficienza atomica;
- Reazioni e prodotti chimici più sicuri;
- Efficienza energetica;
- Materie prime rinnovabili;
- Catalisi.

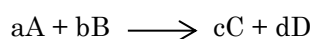
Nessuno dei tre processi visti soddisfa, però, tali principi in quanto producono una grande quantità di rifiuti a causa della scarsa selettività della reazione e/o dell'utilizzo di reagenti stechiometrici che sono peraltro tossici e molto costosi. Per misurare l'impatto che una reazione chimica ha sull'ambiente esistono diversi indici.

Uno dei più importanti è l'E-factor, introdotto da Roger Sheldon nel 1994. [11] L'E-factor di una generica reazione è definito come la quantità di rifiuti prodotta (in chilogrammi) per chilogrammo di prodotto ottenuto, dove per rifiuti si intende qualsiasi sostanza che non sia il prodotto desiderato. Dalla tabella 1.1 si può vedere che l'E-factor dipende fortemente da quale settore della chimica industriale si considera. È infatti molto basso nel caso della petrolchimica perché il petrolio è una materia prima preziosa quindi la maggior parte dei sottoprodotti ottenuti viene riutilizzata; ciò è importante anche per riuscire a diminuire i costi del prodotto finale, aspetto fondamentale nella petrolchimica e, in generale, nella produzione di commodities. Nel caso della produzione di fine chemicals, invece, si ha una crescita dell'E-factor in parte perché la sintesi di questi composti avviene generalmente attraverso diversi passaggi e con una resa che è complessivamente bassa, in parte perché si utilizzano reagenti stechiometrici. L'elevato valore aggiunto del prodotto finale rispetto alla materia prima di partenza è però tale da non richiedere che i sottoprodotti ottenuti vengano riutilizzati, bensì vengono scartati come rifiuti. Poiché non tutti i rifiuti hanno lo stesso impatto negativo sull'ambiente, per tenere in considerazione questo aspetto Sheldon ha successivamente introdotto il fattore di rischio Q che, moltiplicato per l'E-factor, fornisce il quoziente ambientale (EQ).

Settore industriale	Produzione (ton/anno)	E-factor
Petrolchimica	10^6 - 10^8	<0,1
Commodities	10^4 - 10^6	1-5
Fine chemicals	10^2 - 10^4	5-50
Specialità	10 - 10^3	20-100

Tabella 1.1: valori di E-factor in funzione del settore chimico

Un altro indice è l'efficienza atomica, la quale esprime quanti degli atomi costituenti i reagenti utilizzati sono presenti nel prodotto desiderato. Data la generica reazione:



in cui C è il prodotto desiderato, si definisce efficienza atomica:

$$E.A. = \frac{c * MM_C}{a * MM_A + b * MM_B}$$

dove MM_i è la massa molecolare della specie i-esima.

Considerando quanto appena detto, risulta evidente l'importanza di trovare un catalizzatore attivo nell'ossidazione selettiva dell'alcol benzilico a benzaldeide; infatti il suo impiego consente di utilizzare ossidanti più semplici (ad esempio ossigeno molecolare) e più sicuri dal punto di vista ambientale. In questo modo si ottiene quindi un aumento dell'efficienza mentre la selettività della reazione fa sì che l'EQ diminuisca. Non è un caso che il numero di indagini svolte nel settore delle ossidazioni catalitiche sia in continua crescita da quasi 30 anni, come dimostra una semplice ispezione delle banche dati bibliografiche internazionali (Figura 1.6).

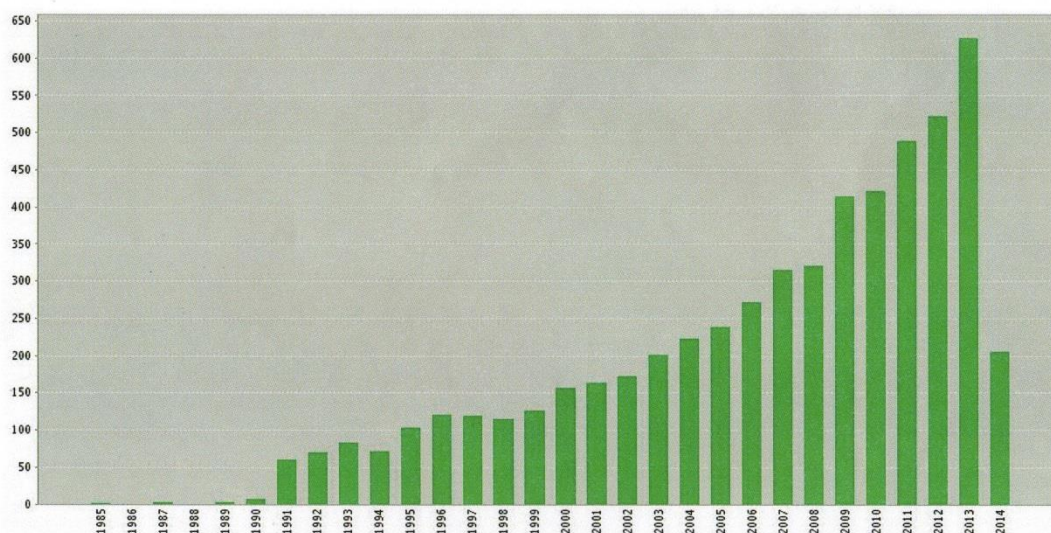


Figura 1.6: andamento del n° di pubblicazioni annuali nel campo delle ossidazioni catalitiche (a febbraio 2014).

1.2 Ossidazione catalitica dell'alcol benzilico a benzaldeide

Negli ultimi decenni c'è stato un continuo aumento di studi relativi a questa reazione, in particolare con l'intento di sviluppare un catalizzatore che permetta di utilizzare l'ossigeno molecolare come ossidante e di ottenere solamente acqua come sottoprodotto. I primi studi furono compiuti utilizzando catalizzatori metallici, basati soprattutto su complessi di palladio, rutenio e rame. Blackburn e Schwartz ottennero nel 1977 i primi risultati interessanti utilizzando PdCl_2 come catalizzatore in presenza di acetato di sodio, ed etilene carbonato come solvente.

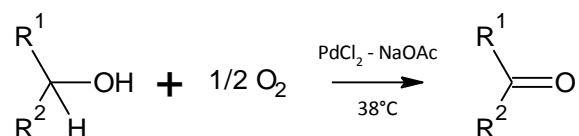


Figura 1.7: reazione di sintesi della benzaldeide secondo Blackburn e Schwartz ($\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{H}$).

Nel loro studio, Blackburn e Schwartz hanno utilizzato come substrato alcol benzilico, ottenendo una resa dell'89 % in un tempo di reazione di 51 ore, e alcoli secondari come ad esempio il 2-propanolo e il 2-ottanolo. [12] L'uso della catalisi omogenea su scala industriale è però limitato dalla difficoltà nel recuperare i composti metallici, molto costosi, che costituiscono il catalizzatore, dalla miscela di reazione. Per questo motivo, la ricerca si focalizzò successivamente sullo sviluppo di catalizzatori eterogenei che possedano buone caratteristiche di efficienza ed attività, oltre che poter essere rigenerati e riutilizzati più volte.

Più recentemente sono stati condotti degli studi dal gruppo di Choudhary [13] basati sull'utilizzo di nanoparticelle d'oro supportate su ossidi metallici; le reazioni sono state condotte in un reattore del volume di 10 mL ponendovi 29 mmoli di alcol benzilico e 0,1 g di catalizzatore ed operando ad una temperatura di 130 °C per 5 ore. Come ossidante è stato impiegato ossigeno molecolare, la cui pressione nell'ambiente di reazione era di 1,5 atm, mentre non è stato utilizzato alcun solvente.

Osservando i risultati riportati in tabella 1.2, nonostante la concentrazione di Au sia sempre diversa, si può vedere che le prestazioni dei catalizzatori sono fortemente influenzate dal tipo di supporto che li costituisce. Si può anche notare come, in alcuni casi, l'attività diminuisca all'aumentare della concentrazione di Au, diversamente da quanto normalmente ci si aspetterebbe. Ciò può essere dovuto alle minori dimensioni delle particelle. Il catalizzatore che mostra nel complesso le migliori prestazioni è Au/U₃O₈ il quale vanta anche il pregio di fornire le stesse prestazioni anche dopo essere stato riutilizzato più volte; è stata infatti ottenuta una resa del 50,1% in benzaldeide dopo il primo riutilizzo, del 50,3% dopo il terzo e del 49,8% dopo il quinto. L'unico sottoprodotto della reazione è il benzilbenzoato, diversamente da quanto visto in altri studi nei quali si otteneva anche (o solamente) acido benzoico. [14], [15], [16] Ciò può essere dovuto al fatto che non appena l'acido benzoico si forma, esso reagisce immediatamente con l'alcol benzilico formando appunto benzilbenzoato.

Catalizzatore	Conc. Au (% w/w)	Dimensione nanoparticelle (nm)	Conversione %	Selettività %		Resa % benzaldeide
				Benzaldeide	Benzil benzoato	
Au/MgO	7,5	8,7±0,7	51,0	86,0	14,0	43,9
Au/CaO	4,7	9,6±1,2	33,3	91,3	8,6	30,4
Au/BaO	5,3	7,1	43,5	81,5	18,5	35,5
Au/Al ₂ O ₃	6,4	3,6±1,1	68,9	65,0	35,0	44,8
Au/ZrO ₂	3,0	4,5±1,20	50,7	87,0	13,0	44,1
Au/La ₂ O ₃	6,5	n.d.	51,6	68,8	31,3	35,5
Au/Sm ₂ O ₃	4,2	7,9±0,5	44,4	75,0	25,0	33,3
Au/Eu ₂ O ₃	6,6	n.d.	37,5	87,5	12,5	32,4
Au/U ₃ O ₈	8,0	9,4±3,2	53,0	95,0	5,0	50,4
Au/MnO ₂	4,1	6,1±1,7	39,7	88,8	11,1	34,5
Au/Fe ₂ O ₃	6,1	5,8±0,3	16,2	100	-	16,2
Au/CoO	7,1	5,7±1,3	28,3	95,2	4,8	26,7
Au/NiO	6,2	23,1±3,7	32,0	78,0	22,0	25,0
Au/CuO	6,8	11,7±2,6	27,0	69,0	31,0	18,6
Au/ZnO	6,6	5,9	40,5	92,8	7,2	37,6

Tabella 1.2: risultati ottenuti da Choudhary et al. [13]

Un altro studio interessante è quello compiuto dal gruppo di Villa [17] nel quale sono stati utilizzati dei catalizzatori bimetallici a base di oro e palladio supportati su carbone attivo; inoltre sono stati studiati il ruolo e l'effetto svolti da una base nella reazione di ossidazione dell'alcol benzilico a benzaldeide. I catalizzatori sono stati preparati variando il rapporto Au/Pd e sono poi stati testati in assenza e in presenza di base nella miscela di reazione. La preparazione consiste nello sciogliere $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in acqua e PVA e nel ridurre Au mediante NaBH_4 . Successivamente è stato aggiunto il carbone attivo e la miscela è stata lasciata sotto agitazione per ottenere la deposizione di Au. Dopodiché il sistema Au/C è stato disperso in acqua e alla miscela è stato aggiunto Na_2PdCl_4 disciolto in PVA, infine Pd è stato ridotto facendo gorgogliare H_2 nella miscela.

Il motivo per cui è stato preparato un sistema bimetallico è che in diversi studi si è riscontrato che l'aggiunta di oro a catalizzatori a base di palladio o platino non solo aumenta l'attività catalitica e la selettività verso il prodotto desiderato, ma rende il sistema più resistente all'avvelenamento e alla disattivazione. Per questo sono stati preparati diversi catalizzatori variando il rapporto Au-Pd nell'intervallo 90:10 – 20:80. Il ruolo della base invece è ancora materia di studio e sembra che sia coinvolta nel primo stadio del processo di ossidazione, cioè la deprotonazione dell'alcol, ma anche nell'idratazione dell'aldeide seguita dalla formazione del corrispondente acido carbossilico. I risultati riportati in tabella mostrano che i catalizzatori bimetallici sono più attivi, in termini di TOF, di quelli monometallici; in particolare, quello che mostra la maggiore attività è $\text{Pd}_{20}\text{Au}_{80}/\text{AC}$. Sia Pd/AC che Au/AC sono poco attivi, in particolare quest'ultimo che non riesce a deprotonare l'alcol; in presenza di NaOH, infatti, l'attività di Au/AC aumenta seppur di poco. La selettività, in assenza di base, sembra invece non dipendere dal rapporto Au/Pd. In condizioni basiche, infine, si osserva un generale aumento dell'attività dei catalizzatori bimetallici, ma anche una drastica diminuzione della selettività ed entrambi gli effetti risultano più evidenti per alti contenuti di Au.

Catalizzatore	Base	TOF (h^{-1})	Selettività ad una conversione del 90 %		
			Benzaldeide	Acido benzoico	Benzil benzoato
1% Au/AC	-	2	>99	-	-
1% Pd₁₀Au₉₀/AC	-	780	>99	-	-
1% Pd₂₀Au₈₀/AC	-	1021	>99	-	-
1% Pd₄₀Au₆₀/AC	-	985	>99	-	-
1% Pd₈₀Au₂₀/AC	-	716	>99	-	-
1% Pd/AC	-	15	>99	-	-
1% Au/AC	1 eq NaOH	78	26	41	33
1% Pd₁₀Au₉₀/AC	1 eq NaOH	1140	28	40	32
1% Pd₂₀Au₈₀/AC	1 eq NaOH	1189	46	32	22
1% Pd₄₀Au₆₀/AC	1 eq NaOH	1071	45	31	24
1% Pd₈₀Au₂₀/AC	1 eq NaOH	776	50	26	24
1% Pd/AC	1 eq NaOH	16	58	28	18

Tabella 1.3: risultati ottenuti da Villa et al. [17]

In questo lavoro di Tesi si è cercato di mettere a punto un sistema catalitico attivo nell'ossidazione parziale dell'alcol benzilico a benzaldeide impiegando ossigeno molecolare come ossidante, e acqua come solvente. Sono stati utilizzati diversi catalizzatori accomunati dalla presenza di nanoparticelle di palladio quale componente attivo, supportate su diversi tipi di polimeri organici funzionali.

Il meccanismo con cui avviene la reazione di ossidazione sulla superficie metallica è stato oggetto di studio per anni ed è ormai accertato che si tratti di una deidrogenazione ossidativa. [18], [19] Il primo stadio della reazione consiste nell'addizione ossidativa del legame O-H dell'alcol benzilico ad un atomo superficiale di Pd⁰ su uno spigolo, e quindi particolarmente coordinativamente insaturo. In questo stadio avviene una prima deprotonazione dell'alcol, con formazione della specie alcossido – Pd^{II}. Successivamente si ha una reazione di β-eliminazione che comporta un'ulteriore deprotonazione del substrato, con formazione dell'aldeide e della specie Pd^{II}H₂; infine, gli atomi di H adsorbiti sulla superficie metallica vengono rimossi per reazione con l'ossigeno adsorbito in maniera dissociativa sul metallo e si ottiene H₂O₂ che dismuta formando H₂O e O₂.

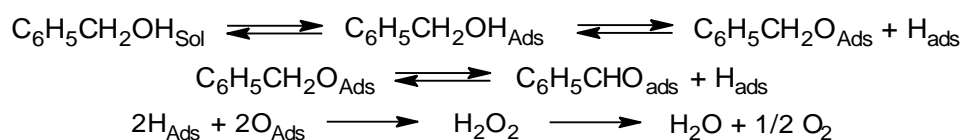


Figura 1.8: schema generale della reazione.

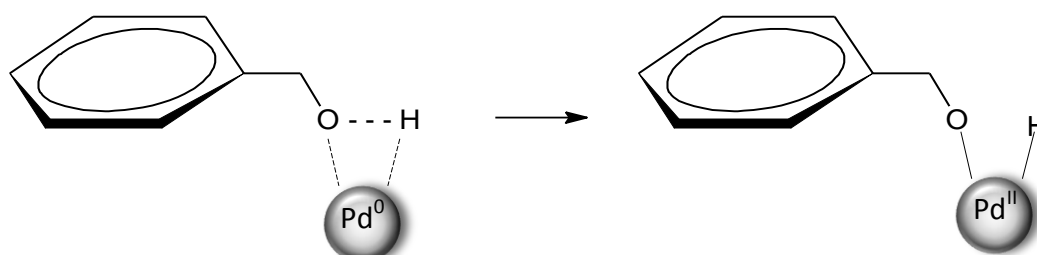


Figura 1.9: meccanismo intimo della reazione di addizione ossidativa.

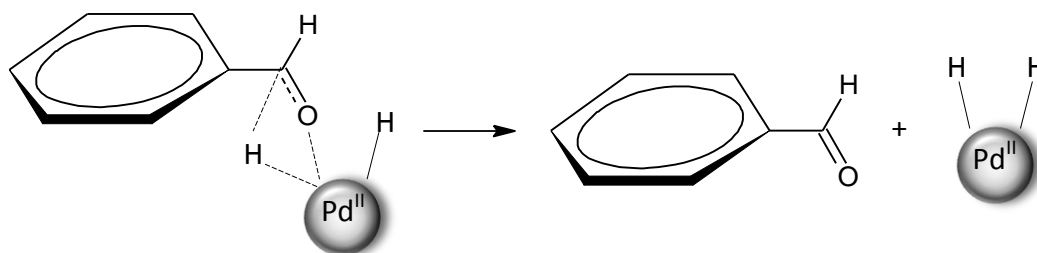


Figura 1.10: meccanismo intimo della reazione di β-eliminazione.

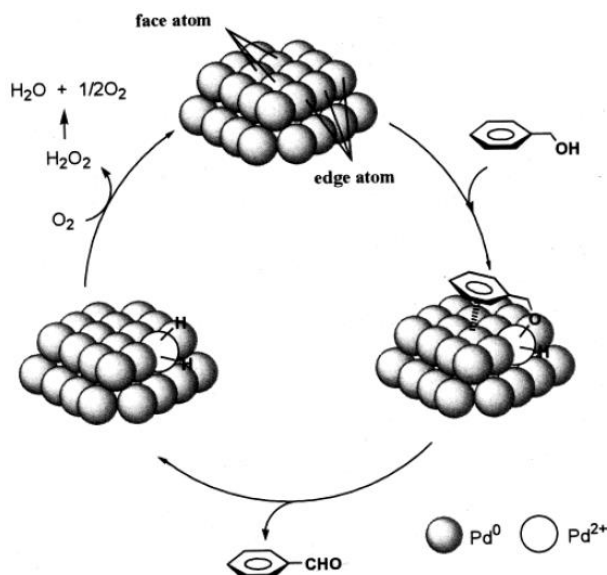


Figura 1.11: schema generale del meccanismo catalitico. [18]

Adapted with permission from K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani e K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 10657-10666, 2004. Copyright 2014 American Chemical Society.

In presenza di acqua, l'aldeide subisce l'idratazione con formazione del diolo geminale che subisce un'ulteriore deidrogenazione formando così acido benzoico. Quest'ultimo, infine, può reagire con l'alcol benzilico residuo e formare benzil benzoato.

1.3 Ossidazione fotocatalitica dell'alcol benzilico a benzaldeide

Un altro approccio, più recente, applicabile all'ossidazione dell'alcol benzilico a benzaldeide consiste nell'utilizzo di catalizzatori basati su materiali semiconduttori che esercitano la loro azione se irradiati da una radiazione elettromagnetica avente lunghezza d'onda opportuna. Alcuni esempi sono TiO_2 e WO_3 i quali, se irradiati dalla luce, producono coppie lacuna-elettrone [20] e, in presenza di specie contenenti ossigeno attivo, diventano dei forti ossidanti; per questo motivo sono utilizzati nella purificazione dell'acqua e dell'aria, nella degradazione dei composti organici volatili (VOCs), come catalizzatori nella sintesi organica e per altre applicazioni fotochimiche come ad esempio lo water splitting. [21], [22] TiO_2 ha però una banda proibita ("band-gap") elevata, pari a circa 3,2 eV, energia alla quale corrisponde una lunghezza d'onda di circa 387 nm e quindi una radiazione UV. I raggi solari sono però costituiti solo per il 5% da radiazione UV mentre per il 50% circa sono costituiti dalla luce visibile; per questo motivo risulta importante sviluppare fotocatalizzatori che siano sensibili a lunghezze d'onda comprese tra 400 e 700 nm.

Il gruppo di Tanaka, in uno dei suoi numerosi studi a riguardo, si è basato sull'utilizzo di TiO_2 per mettere a punto un catalizzatore attivo nella deidrogenazione (“reforming”) del 2-propanolo ad acetone. [23] Il catalizzatore è costituito da TiO_2 nanocristallino sul quale è stato depositato prima un cocatalizzatore mediante PH (photodeposition) (M, 0.5% in peso) e successivamente nanoparticelle d'oro mediante CPH (colloid photodeposition) (1.0% in peso), formando così il sistema $\text{Au}(1.0)/\text{TiO}_2\text{-M}(0.5)$. I test catalitici sono stati effettuati ponendo circa 50 mg di catalizzatore in una miscela al 50% di 2-propanolo e acqua alla temperatura di 25°C mentre come sorgente luminosa è stata utilizzata una lampada allo xeno; la quantità di H_2 formatasi è stata misurata mediante GC utilizzando una colonna MS-5A, mentre per quantificare l'acetone è stata utilizzata una colonna in silice fusa HiCap-CBP20, impiegando toluene come standard interno. Come cocatalizzatori sono stati utilizzati Ir, Cu, Ag, Au, Rh, Ru, Pd e Pt e si vede che in ogni caso la velocità di formazione di H_2 con il catalizzatore $\text{Au}(1.0)/\text{TiO}_2\text{-M}(0.5)$ è maggiore di quella che si ottiene in assenza di cocatalizzatore. La velocità più alta si ottiene con $\text{Au}(1.0)/\text{TiO}_2\text{-Pt}(0.5)$ e decresce nell'ordine $\text{M} = \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ru} > \text{Rh} > \text{Au} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Ir}$. È da notare che il catalizzatore $\text{Au}(1.0)/\text{TiO}_2\text{-Au}(0.5)$, in cui sono presenti due tipi di nanoparticelle d'oro che sono tra loro diverse per dimensione e preparazione, mostra una velocità di formazione di H_2 maggiore di quella mostrata da $\text{Au}(1.0)/\text{TiO}_2$. Ciò significa, quindi, che esse svolgono una funzione diversa: quelle più grandi, ottenute mediante CPH, contribuiscono all'assorbimento della radiazione luminosa, mentre quelle più piccole, ottenute mediante PH, sono coinvolte nel processo di formazione di H_2 .

In questo lavoro di Tesi sono stati utilizzati catalizzatori, preparati dal gruppo di ricerca del prof. Granozzi, concettualmente simili a quelli descritti precedentemente. Sono infatti costituiti da TiO_2 nanocristallino sul quale sono depositate nanoparticelle di Pd (0,5% in peso), come cocatalizzatore, e di Ag in sostituzione di Au. I test catalitici sono stati condotti a pressione ambiente e a 30°C in un reattore di vetro contenente una soluzione acquosa 0,06 M di alcol benzilico, nella quale è stato fatto gorgogliare O_2 . Come sorgente di luce è stata utilizzata una lampada Philips a luce fredda (flusso luminoso 1450 lumen, potenza 100 W).

Il meccanismo con cui avviene la reazione è ancora oggetto di studio, ma si crede che il primo passaggio sia l'adsorbimento delle molecole di alcol benzilico sulla superficie di TiO_2 mediante interazione con gli atomi di Ti e forse anche con i gruppi terminali -OH di TiO_2 . Contemporaneamente avviene l'assorbimento dei fotoni da parte di Ag mediante eccitazione dei plasmoni di superficie (LSPR, localized Surface Plasmon Resonance); tale fenomeno comporta lo spostamento degli elettroni di Ag verso la banda di conduzione di TiO_2 . Le particelle di Ag elettrone-deficienti ritornano allo stato metallico iniziale ossidando l'alcol benzilico a benzaldeide, mentre gli elettroni rimasti nella banda di conduzione di TiO_2 vengono trasferiti al

cocatalizzatore (Pd) che riduce O_2 a ioni O^{2-} . Questi reagiscono infine con gli ioni H^+ ceduti dall'alcol benzilico formando H_2O .

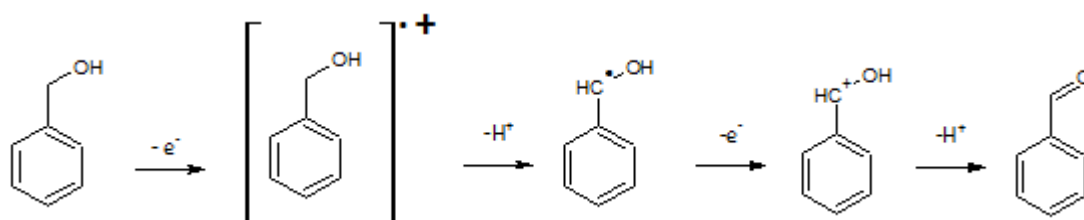


Figura 1.12: schema della reazione di ossidazione dell'alcol benzilico a benzaldeide fotocatalizzata. [21]

1.4 Catalizzatori metallici supportati su polimeri funzionali

La preparazione di catalizzatori costituiti da nanoparticelle metalliche supportate su polimeri può essere effettuata in diversi modi. In ogni caso la preparazione comporta tre passaggi cioè la sintesi di polimeri opportunamente funzionalizzati, l'introduzione nel polimero di un opportuno precursore metallico e la generazione delle nanoparticelle a partire dal precursore. I primi due possono essere però raggruppati in uno unico utilizzando monomeri che contengano già il metallo di interesse.

I supporti polimerici possono essere preparati mediante copolimerizzazione dei monomeri non funzionalizzati seguita dalla funzionalizzazione del polimero ottenuto oppure, in maniera diretta, mediante copolimerizzazione dei monomeri funzionalizzati. La scelta della natura e della quantità di gruppi funzionali da introdurre nel polimero dipende dal ruolo che essi rivestono. In generale la loro funzione più importante è quella di legare gli ioni o i complessi metallici, i quali sono i composti maggiormente utilizzati come precursori. Possono dunque essere gruppi scambiatori di ioni (anionici es. $-NR_3^+$, oppure cationici es. $-SO_3^-$, $-COO^-$) oppure gruppi in grado di coordinare i centri metallici (es. ammine o fosfine). Per preparare i supporti polimerici, una certa quantità di agente reticolante, cioè una molecola che contenga più di un gruppo insaturo (es. divinilbenzene, etilene dimetacrilato, ecc.), viene aggiunta alla miscela di monomeri; in questo modo, durante la reazione di polimerizzazione, i due o più gruppi insaturi presenti nell'agente reticolante reagiscono con diverse catene polimeriche formando una struttura reticolata. La quantità di reticolante aggiunta alla miscela di reazione è un parametro fondamentale poiché influenza profondamente la morfologia del prodotto ottenuto, e si possono ottenere resine di tipo gel, macroreticolari o iper-reticolate.

I supporti disponibili commercialmente in genere vengono preparati a partire da monomeri non funzionalizzati. Un esempio è quello delle resine PS/DVB le quali, dopo essere state sintetizzate, vengono solfonate oppure clorometilate e

successivamente trattate con ammine terziarie per ottenere gruppi tetralchilammonio. La preparazione a partire da monomeri funzionalizzati è invece molto meno usata a causa del loro elevato costo; il vantaggio di questo approccio consiste nel poter controllare in maniera accurata il grado di funzionalizzazione del polimero e ciò è utile quando si desidera una bassa concentrazione di gruppi funzionali. Anche l'approccio che sfrutta monomeri che già in partenza contengono il metallo è poco utilizzato ed è limitato ad alcuni casi in cui si desidera ottenere un catalizzatore che possieda caratteristiche e proprietà ben precise. [24]

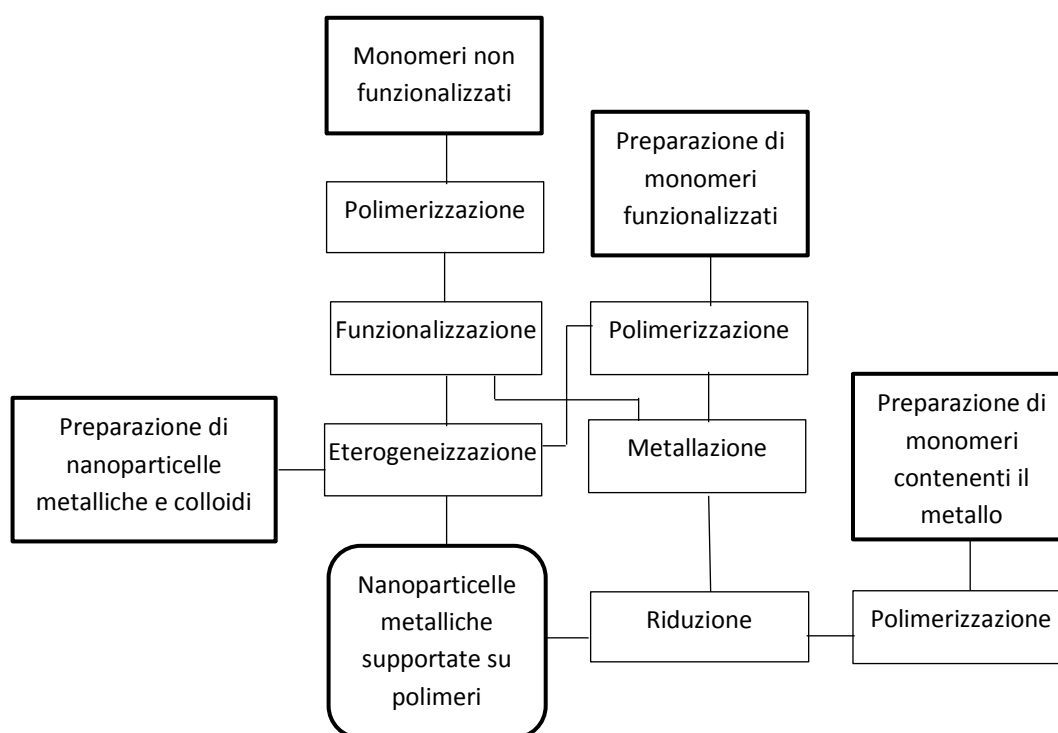


Figura 1.13: principali vie di preparazione di nanoparticelle metalliche supportate su polimeri funzionali.

1.3.1 Polimeri organici funzionali

I polimeri organici funzionali, noti anche come organic cross-linked polymers o più semplicemente come resine, sono dei materiali isotropi costituiti da catene chimicamente interconnesse mediante legami covalenti o forti legami ad idrogeno. Le resine sono generalmente costituite da tre monomeri: uno strutturale, uno reticolante e uno funzionale. [25] Il monomero strutturale è quello che di solito è presente in maggiore quantità e costituisce lo scheletro della resina; la polimerizzazione avviene mediante reazione di poliaddizione sfruttando il gruppo vinilico del monomero. Le catene polimeriche in crescita vengono legate tra loro dal monomero reticolante, il quale contribuisce quindi alla formazione dello scheletro della resina. Questo monomero è in genere costituito da una molecola contenente due funzioni insature, ad esempio due gruppi vinilici. Il monomero funzionale è invece quello che permette di introdurre nella resina un particolare gruppo

funzionale il quale svolge la specifica azione chimica per la quale la resina è stata progettata; un esempio di funzionalizzazione di una resina è la sua solfonazione, cioè l'introduzione di gruppi $-SO_3H$ che rendono tale materiale ottimo come scambiatore ionico utilizzabile nella depurazione delle acque ma anche come catalizzatore acido in reazioni di idratazione di olefine, disidratazione di alcoli, alchilazione di fenoli, idrolisi di esteri e altre reazioni acido-catalizzate. [26], [27] L'utilità della solfonazione delle resine è duplice infatti, oltre a permettervi la deposizione di nanoparticelle metalliche mediante scambio ionico, impartisce al materiale un carattere idrofilo rendendolo più affine ai solventi polari e facilitando così la diffusione dei reagenti al suo interno.

Le resine, a seconda della loro morfologia, possono essere classificate in gel (o microporose), macroreticolari (o macroporose) e iper-reticolate (o hyper-cross-linked resins, HYPRs). La differente morfologia dipende soprattutto dalla diversa quantità di monomero reticolante utilizzata nella sintesi della resina rispetto a quella del monomero strutturale. Le resine di tipo gel sono infatti caratterizzate da un contenuto da un basso contenuto di reticolante, generalmente compreso tra il 2 e l'8% in moli e ciò comporta l'assenza di porosità nelle resine di tipo gel allo stato secco. Se poste in un solvente opportuno avviene però il rigonfiamento della resina: questo è un processo dovuto alla solvatazione delle catene polimeriche da parte del solvente, il quale penetra nel materiale generando una pressione osmotica diretta verso l'esterno; a tale fenomeno si oppone una pressione contraria alla precedente dovuta alla deformazione elastica subita dalla resina in seguito al rigonfiamento; il processo termina quando si raggiunge l'equilibrio dinamico tra le due pressioni. La solvatazione delle catene da parte di uno specifico solvente è funzione dell'affinità che la resina ha per quel solvente e quindi anche il volume dei pori sviluppatosi dipende dal tipo di solvente. Lo svantaggio delle resine di tipo gel, proprio per quanto detto, è che esse sono relativamente impenetrabili allo stato secco o in presenza di un cattivo solvente.

Le resine macroreticolari invece contengono una maggiore quantità di reticolante, di solito compresa tra l'8 e il 60%, e per questo motivo possiedono una porosità anche allo stato secco, ma di tipo micrometrico. Se poste in un opportuno solvente, anch'esse si rigonfiano sviluppando una porosità nanometrica, ma il maggior contenuto di reticolante fa sì che la resina abbia una struttura più rigida e il solvente penetri con maggiore difficoltà attraverso le catene; per questo motivo la nanoporosità nelle resine macroreticolari allo stato rigonfiato è limitata alla zona superficiale dei pori e di conseguenza il volume di rigonfiamento delle resine macroreticolari è minore di quelle di tipo gel. [28], [29]

Le resine iper-reticolate si possono ottenere da entrambi i tipi di resine appena descritti, mentre esse si trovano allo stato rigonfiato, creando ulteriori connessioni tra le catene. Aumentando il grado di reticolazione si rendono accessibili tutti i pori e si aumenta la rigidità del sistema cosicché dopo la rimozione del solvente, cioè

allo stato secco, la resina mantenga la stessa struttura e porosità che possedeva allo stato rigonfiato senza collassare su se stessa.

Indipendentemente dal tipo di resina utilizzata, quando essa è impiegata a scopi catalitici è importante che sia allo stato rigonfiato affinché possa aver luogo una qualsiasi attività catalitica, in quanto i reagenti devono poter diffondere in essa e raggiungere anche i gruppi funzionali e/o le particelle metalliche presenti nei pori oltre a quelli sulla superficie. Il fenomeno diffusivo dei reagenti e dei prodotti nel catalizzatore è infatti molto importante, soprattutto nel caso in cui il catalizzatore sia eterogeneo perché richiede più tempo. In particolare può essere necessario che le reazioni nei test catalitici avvengano in regime cinetico e non in regime diffusivo perché altrimenti quella che si misurerebbe non sarebbe la velocità della reazione ma quella del processo diffusivo. A tal proposito risulta molto importante poter preparare catalizzatori basati su resine aventi la morfologia desiderata.

A seconda dei monomeri utilizzati nella reazione di polimerizzazione per la preparazione delle resine, si possono distinguere diversi tipi di materiali. Tra le più utilizzate vi sono sicuramente le resine polistirene-divinilbenzene (PS-DVB) in cui lo stirene è il monomero strutturale mentre il divinilbenzene può essere utilizzato come agente reticolante grazie ai due gruppi vinilici.

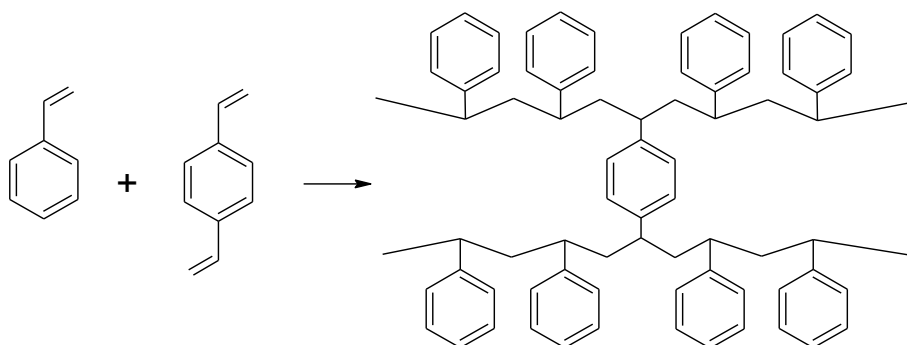


Figura 1.14: reazione di copolimerizzazione tra stirene e divinilbenzene.

Questo tipo di resina viene di solito preparato mediante polimerizzazione radicalica in sospensione utilizzando come solvente l'acqua. La miscela di reazione è quindi costituita dai due monomeri insolubili in acqua, da un iniziatore radicalico anch'esso insolubile in acqua ma solubile nei monomeri, come ad esempio il perossido di benzoile o il 2,2'-azo-bis-isobutirronitrile (AIBN), e da un agente disperdente come ad esempio polivinil alcol. Lavorando in condizioni di vigorosa agitazione si ottiene una dispersione delle gocce di monomero in acqua; ciascuna goccia, contenente anche l'iniziatore radicalico, può essere assimilata ad un piccolo reattore all'interno del quale avviene la polimerizzazione in massa e il calore sviluppato dalla reazione fortemente esotermica viene disperso dall'acqua circostante. [28], [30]

Le resine PS-DVB possono essere sia di tipo gel, sia macroreticolari (come ad esempio la resina K2621, utilizzata in questo lavoro di Tesi). In quest'ultimo caso però, oltre ad aumentare la quantità di reticolante può essere necessario l'uso di un

agente porogeno, la cui funzione è quella di controllare la separazione di fase tra la fase liquida dei monomeri e quella solida del polimero, fattore che influenza la morfologia del materiale finale. L'agente porogeno può essere un buon solvente nei confronti del polimero oppure un non-solvente. Come buon solvente si può utilizzare ad esempio il toluene: in questo modo la catena polimerica in crescita viene solvatata dal solvente e la reticolazione aumenta fino a quando si ha la precipitazione del prodotto sotto forma di granuli; il materiale ottenuto possiede un'alta area superficiale, ma bassi valori volumetrici dei pori. Utilizzando, invece, un non-solvente come ad esempio il n-eptano, si ottiene la precipitazione del prodotto in tempi più brevi ed esso possiede un grande volume dei pori, ma bassa area superficiale. La morfologia del materiale dipende anche dalla temperatura di polimerizzazione, al cui aumento corrisponde una dimensione dei pori minore. Ciò è dovuto al fatto che aumentando la temperatura aumenta il numero di radicali generati per unità di tempo in seguito alla decomposizione dell'iniziatore quindi si ha la formazione di un maggior numero di nuclei di polimerizzazione. Di conseguenza le particelle che si formeranno a partire da ciascun nucleo avranno una dimensione minore e anche i pori tra esse saranno più piccoli. [31]

A partire dalle resine PS-DVB di tipo gel o macroreticolari si possono ottenere le resine iper-reticolate, come ad esempio la HGT o la MN502 (solfonata). Un possibile metodo per creare l'iper-reticolazione è quello messo a punto per la prima volta da Tsyurupa and Davankov, e successivamente perfezionato da Veverka e Jeřábek; il metodo consiste nel rigonfiare una resina in 1,2-dicloroetano, nell'effettuare la clorometilazione con clorometil metil etere o 1,4 bis(clorometossi)butano in presenza di SnCl_4 e, in seguito, trasformarne i gruppi clorometilici in ponti metilenici tra gli anelli aromatici mediante reazione di alchilazione di Friedel-Craft, a caldo e in presenza di un acido di Lewis come ad esempio SnCl_4 . [32], [33], [34]

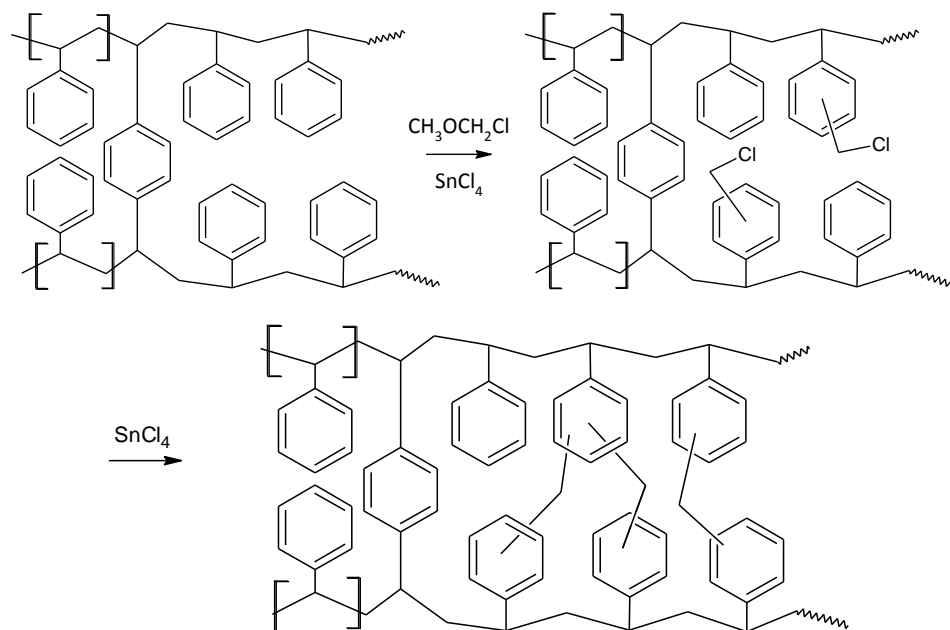


Figura 1.15: reazione di clorometilazione della resina e successiva iper-reticolazione.

In alternativa, la resina clorometilata può essere ottenuta utilizzando, per la reazione di polimerizzazione, monomeri che siano già funzionalizzati con gruppi clorometilici. [35]

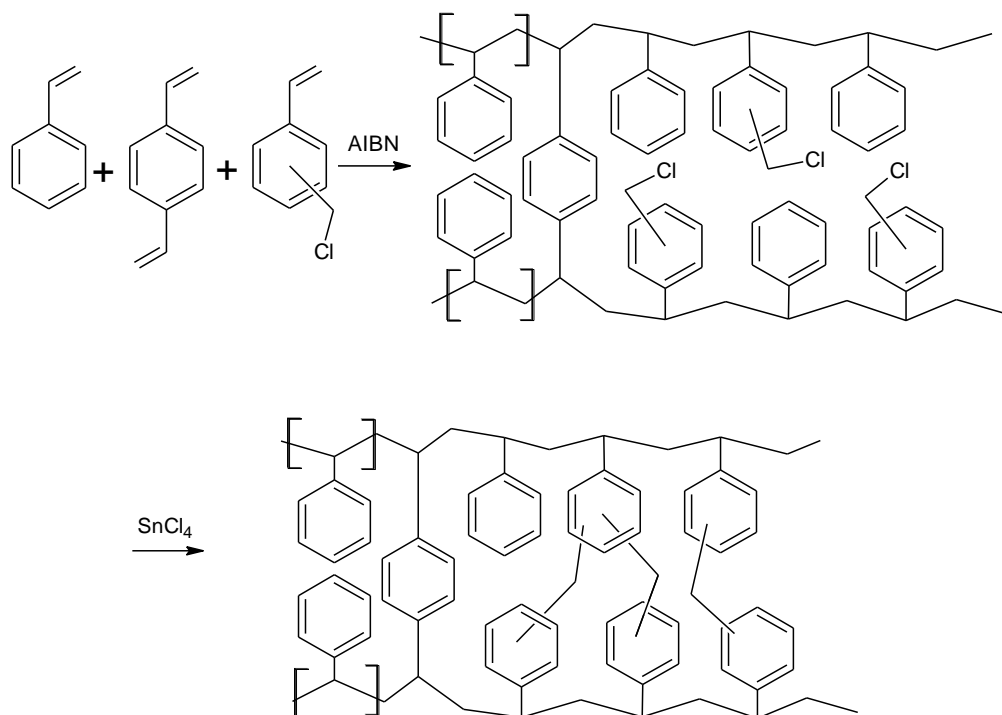


Figura 1.16: reazione di copolimerizzazione tra stirene, divinilbenzene e clorometil stirene e successiva iper-reticolazione.

Le resine PS-DVB possono essere facilmente solfonate per ottenere dei catalizzatori acidi. Nel caso di quelle di tipo gel e macroreticolari è sufficiente rigonfiarle in un solvente opportuno e successivamente farle reagire a caldo con acido solforico. Le resine iper-reticolate, invece, in queste condizioni subiscono un collasso della struttura quindi si sfruttano i gruppi clorometilici residui: facendo reagire la resina clorometilata con tiourea si introducono dei gruppi imminiotiocarbamidici i quali possono essere trasformati in gruppi tiolici; questi ultimi vengono poi ossidati a gruppi solfonici utilizzando acqua ossigenata. [36], [37]

Un'altra classe di materiali è quella costituita dalle resine acrilammidiche (DAE). In esse il monomero strutturale è l'*N,N*-dimetilacrilammide (DMMA), il monomero reticolante è l'etilene dimetacrilato (EDMA) mentre il monomero funzionale è l'acido 2-acrilammido-2-metilpropano solfonico (AMPS). Anche le resine acrilammidiche possono essere di tipo gel o macroreticolari. La loro sintesi avviene mediante una reazione di polimerizzazione radicalica in soluzione. I tre monomeri (DMAA, EDMA e AMPS) vengono sciolti in DMF ed alla soluzione viene poi aggiunto l'azobisisobutirronitrile (AIBN) che ha la funzione di iniziatore radicalico. La miscela

viene poi riscaldata ottenendo la decomposizione dell'AIBN con conseguente formazione di radicali liberi che danno inizio alla reazione di polimerizzazione.

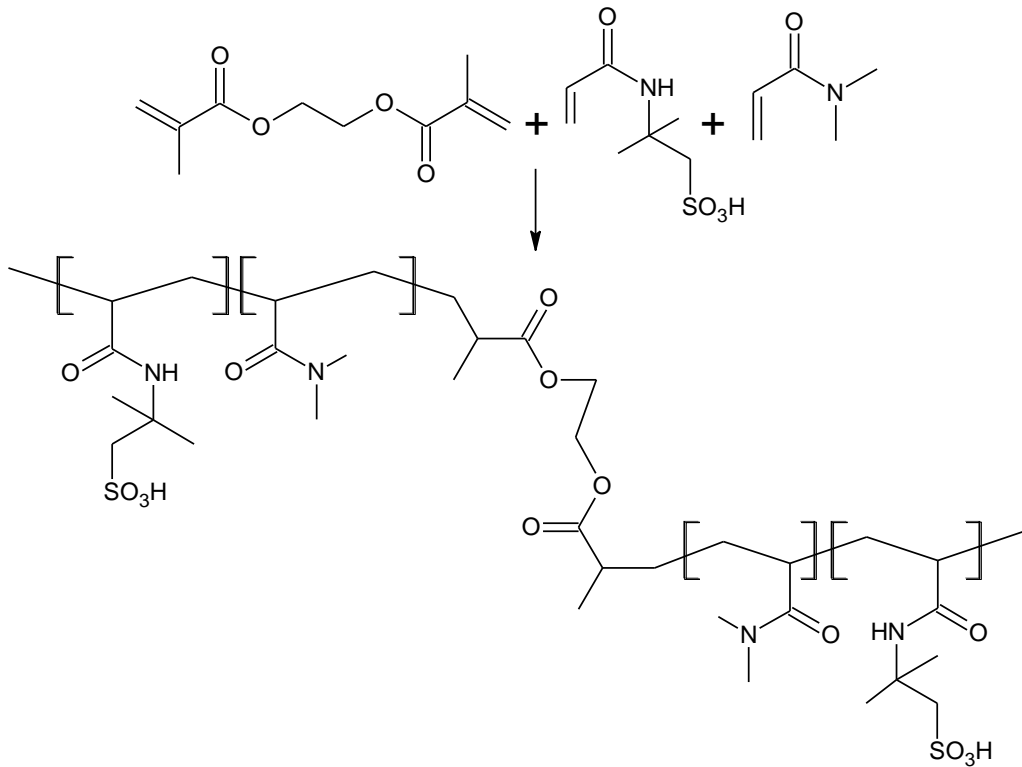


Figura 1.17: reazione di copolimerizzazione tra EDMA, AMPS e DMMA

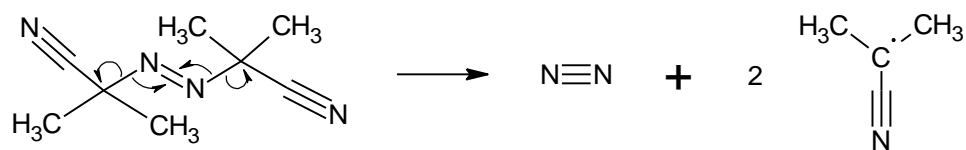


Figura 1.18: reazione di decomposizione dell'iniziatore radicalico AIBN.

1.3.2 Template-controlled-synthesis

I catalizzatori metallici eterogenei sono generalmente costituiti da un metallo, che è il componente attivo nella reazione catalitica, e da un supporto che ha la funzione di disperdere le particelle ed evitarne la sinterizzazione che causerebbe una diminuzione della loro area superficiale. Il supporto, quindi, apparentemente non ha alcuna influenza nel processo catalitico ma spesso il suo ruolo non si limita a questo e può essere considerato un vero e proprio co-catalizzatore.

Un metodo per preparare questi sistemi consiste nel rigonfiare la resina in un opportuno solvente, in modo che tutti i pori siano raggiungibili, e successivamente aggiungere il precursore metallico il quale reagirà con i siti attivi della resina formando dei legami covalenti oppure mediante scambio ionico.

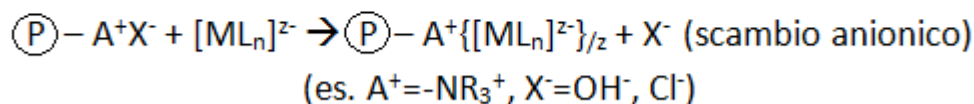
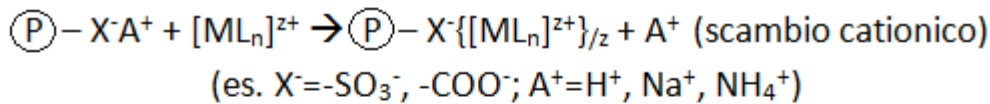
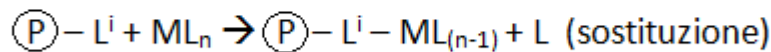
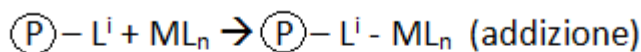


Figura 1.19: possibili tipi di interazione tra il precursore metallico e il polimero. [38]

Dopo che gli ioni metallici sono stati dispersi all'interno della resina e hanno reagito con i gruppi funzionali (a), essi vengono ridotti ad atomi metallici zero-valenti (b) e a questo punto iniziano ad aggregarsi formando dei nuclei (c); questi primi nuclei continuano a crescere finché i pori in cui si trovano esercitano un controllo dimensionale non permettendone un eccessivo accrescimento (d). La resina, quindi, non svolge solamente la funzione di supporto, ma contribuisce anche a determinare la dimensione delle nanoparticelle metalliche, confinandole all'interno dei pori e impedendone l'ulteriore aggregazione. Ad esempio, le resine di tipo gel, contenenti quindi una quantità di reticolante compresa tra il 2 e l'8%, sono ottime per la sintesi di nanoclusters di Pd^0 aventi dimensioni di 2-4 nm. [39]

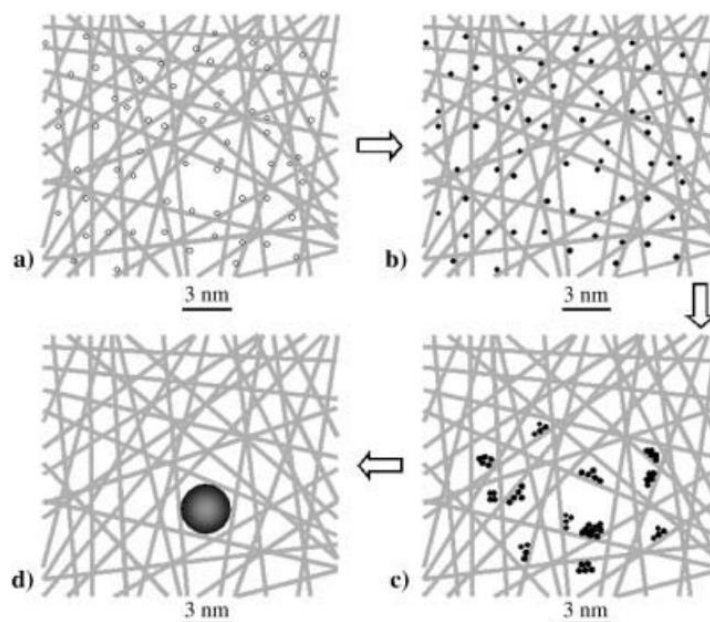


Figura 1.20: meccanismo di aggregazione delle nanoparticelle metalliche nei pori di una resina. [39]

Capitolo 2

Scopo della Tesi

L'obiettivo di questo lavoro di Tesi è lo studio di catalizzatori metallici supportati a base di palladio utilizzando come supporto diversi polimeri organici funzionali, chiamati anche resine, che si differenziano tra loro sia per la morfologia (resine di tipo gel, macroreticolari o iper-reticolate) in funzione del contenuto di agente reticolante, sia per la loro composizione chimica (PS-DVB, DAE), sia per gli eventuali gruppi funzionali introdotti in essi. Dopo la preparazione ne è stata l'attività nell'ossidazione selettiva dell'alcol benzilico a benzaldeide al fine di determinare le condizioni di esercizio in cui ciascun catalizzatore fornisce le prestazioni migliori, e di razionalizzare i risultati ottenuti sulla base della morfologia dei catalizzatori utilizzati.

Inoltre, di alcuni catalizzatori metallici a base di palladio supportato su ossido di titanio nanocristallino, preparati dal gruppo di ricerca del Prof. Granozzi, è stata testata l'attività nell'ossidazione fotocatalitica dell'alcol benzilico a benzaldeide promossa da luce visibile, attraverso la mediazione di nanoparticelle "antenna" di argento.

Per valutare le prestazioni di ciascun catalizzatore verranno eseguiti dei prelievi della miscela di reazione durante e/o al termine dei test catalitici i quali saranno successivamente analizzati mediante gascromatografia dopo aver subito un opportuno trattamento, tale da renderli idonei all'analisi con questa tecnica. Obiettivo di questo lavoro di Tesi è stata, quindi, anche la messa a punto ex novo del metodo analitico da utilizzare per l'analisi dei campioni, che comprende la preparazione dei campioni all'analisi gascromatografica, l'ottimizzazione del metodo gascromatografico e la calibrazione dello strumento.

Capitolo 3

Risultati e discussione

3.1 Determinazione del grado di solfonazione

La maggior parte dei catalizzatori utilizzati erano costituiti da resine solfonate commercialmente disponibili oppure da resine la cui solfonazione è stata effettuata in altri lavori di tesi. Tale operazione non è stata necessaria nella preparazione delle resine DAE poiché i gruppi solfonici erano già presenti in uno dei monomeri, l'AMPS (acido 2-acrilammido-2-metil-propansolfonico); in questo modo è stato possibile controllare in maniera più accurata il grado di solfonazione della resina. Per quanto riguarda, invece, le resine di tipo PS-DVB, molte di esse sono disponibili commercialmente in forma solfonata; tra queste ci sono anche la Lewatit® K2621 [40] e la Purolite® MN-502 [41], utilizzate in questo lavoro di Tesi. La solfonazione di questo tipo di resine viene in genere effettuata trattandole con acido solforico concentrato previo rigonfiamento in un opportuno solvente lipofilo (ad esempio 1,2-dicloroetano) per rendere accessibili tutti i pori, cosa che l'acido solforico non è in grado di fare. In presenza di solo acido solforico, infatti, inizialmente avviene la solfonazione sulla superficie delle particelle polimeriche, le quali hanno carattere lipofilo; man mano che la reazione procede dall'esterno verso l'interno si ha la formazione di uno strato idrofilo suscettibile al rigonfiamento da parte dell'acido solforico, mentre nella parte più interna la resina non è solfonata e quindi nemmeno rigonfiata. La coesistenza della parte solfonata e rigonfiata, all'esterno, e di quella rimasta inalterata, all'interno, può generare uno stress osmotico che può causare la frantumazione della resina.

Il grado di solfonazione di una resina non è determinabile mediante una titolazione acido-base diretta perché la reazione richiede un certo tempo dovuto alla diffusione dei reagenti all'interno del materiale; è stata invece effettuata una titolazione indiretta lasciando a rigonfiare la resina in un volume noto di una soluzione di NaOH 0,1 M e titolando successivamente con HCl la base in eccesso, non reagita con i gruppi solfonici. È stato preparato anche un "bianco" di riferimento per tenere conto del possibile consumo della base da parte della CO₂ atmosferica (carbonatazione).

Il grado di solfonazione delle resine utilizzate, espresso come mmoli di gruppi acidi per grammo di resina, è riportato in tabella 3.1.

Campione	Grado di solfonazione (mmoli H ⁺ /g resina)
DAE 26-4	1,98
DAE 26-40	1,56
K2621	4,06
MN-502	3,73

Tabella 3.1: grado di solfonazione delle resine utilizzate

3.2 Prove di estrazione/recupero

La messa a punto di sana pianta di un metodo analitico ottimale è stata uno degli aspetti più impegnativi di questo lavoro di Tesi. La reazione catalitica avviene, infatti, in fase acquosa mentre le analisi gascromatografiche richiedono l'utilizzo di un solvente organico, soprattutto perché la colonna è poco tollerante alla presenza di acqua; è stato quindi necessario estrarre la fase organica dalla miscela di reazione e verificare che l'estrazione avvenisse in modo quantomeno riproducibile e, possibilmente, in maniera completa. Lo strumento utilizzato è un gascromatografo Shimadzu – GC 2014 sul quale era montata una colonna innowax 19095N-126; la fase stazionaria è costituita da glicole polietilenico e risulta quindi adatta per sostanze polari, soprattutto alcoli ma anche aldeidi ed acidi carbossilici. Il principale fattore che determina l'ordine di eluizione degli analiti è la temperatura di ebollizione di ciascuno di essi. Per questo motivo, il principale parametro su cui si è agito per ottimizzare il metodo cromatografico è la temperatura di esercizio della colonna e si è lavorato in gradiente di temperatura. La calibrazione e le successive analisi sono state eseguite adottando il metodo dello standard interno ed è stato individuato l'anisolo come composto idoneo a svolgere tale funzione.

Per verificare l'efficacia e la riproducibilità del processo di estrazione e delle altre fasi di trattamento del campione che precedono l'analisi gascromatografica, è stata preparata una soluzione acquosa degli analiti di interesse in concentrazione nota che potesse essere rappresentativa di una generica miscela di reazione; la soluzione è poi stata trattata come descritto nel paragrafo 5.5.3 e infine analizzata mediante gascromatografia secondo il metodo riportato nel paragrafo 5.5.1.

I risultati delle prove di estrazione sono riportati in tabella 3.2

Analita	Concentrazione iniziale	Concentrazione nell'estratto	% di recupero
Alcol benzilico	0,0080	0,0075	93,8±0,5%
Benzaldeide	0,0030	0,0028	93,5±1,1%
Acido benzoico	0,0010	0,00097	96,2±4,3%

Tabella 3.2: efficienza del processo di estrazione

Si può vedere che in generale l'estrazione degli analiti dalla soluzione acquosa avviene in maniera quasi completa. Nel caso dell'acido benzoico i risultati sono un soggetti a un errore maggiore: ciò è dovuto innanzitutto al fatto che il tempo di ritenzione è il più elevato e ciò comporta una maggiore diluizione dell'analita durante l'eluizione a causa della diffusione longitudinale che determina il naturale allargamento del picco cromatografico, la cui integrazione diventa quindi meno accurata. [42] Inoltre ad alti tempi di ritenzione è presente una deriva della linea di base che contribuisce a rendere difficile l'integrazione di tale picco.

3.3 Test catalitici

I test catalitici, e le relative analisi delle miscele di reazione, sono stati effettuati per valutare l'attività nell'ossidazione selettiva dell'alcol benzilico a benzaldeide dei catalizzatori preparati. Per ciascun catalizzatore sono stati svolti diversi test variando di volta in volta le condizioni operative, in particolare parametri quali la temperatura e la durata della reazione. Il parametro più importante che è stato variato è però la pressione perché ciò ha avuto anche importanti conseguenze sul set-up utilizzato per effettuare la reazione. I test a pressione atmosferica sono infatti stati compiuti in un reattore di tipo semi-batch (o semi-continuo) costituito da un pallone in vetro contenente la miscela di reazione e il catalizzatore e nel quale veniva continuamente inviato O₂. In alcuni casi, con questo tipo di set-up è anche stato possibile effettuare dei prelievi nel corso della reazione al fine di valutare le concentrazioni delle specie in soluzione in funzione del tempo. I test in pressione sono invece stati condotti in un'autoclave in vetro costituita da un pallone a tenuta stagna e progettato per resistere fino ad una pressione di 10 bar. Il reattore in questo caso è di tipo batch (discontinuo), nel quale tutti i reagenti sono stati caricati nell'autoclave prima di iniziare la reazione; questa configurazione non ha permesso di effettuare prelievi della miscela di reazione durante il test. Con entrambi i set-up è stato eseguito un test in assenza di catalizzatore per verificare che in tale condizione la reazione non avvenga o comunque avvenga in maniera trascurabile.

Le analisi gas-cromatografiche hanno permesso di determinare le concentrazioni delle specie presenti nel campione al tempo t in cui è stato effettuato il prelievo, cioè benzaldeide ($[C_6H_5CHO]_t$), acido benzoico ($[C_6H_5COOH]_t$) e alcol benzilico ($[C_6H_5CH_2OH]_t$); con tali dati, e conoscendo la concentrazione iniziale di alcol benzilico introdotta nel reattore ($[C_6H_5CH_2OH]_0$) sono poi stati calcolati i valori di conversione (C %), selettività (S %), resa (R %) e bilancio di massa % definiti come segue:

$$\text{conversione \%} = \frac{[C_6H_5CH_2OH]_0 - [C_6H_5CH_2OH]_t}{[C_6H_5CH_2OH]_0} \cdot 100$$

$$\text{selettività \%} = \frac{[C_6H_5CHO]_t}{[C_6H_5CH_2OH]_0 - [C_6H_5CH_2OH]_t} \cdot 100$$

$$\text{resa \%} = \frac{[C_6H_5CHO]_t}{[C_6H_5CH_2OH]_0} \cdot 100 = \frac{\text{conversione \%} \cdot \text{selettività \%}}{100}$$

$$\text{bilancio di massa \%} = \frac{[C_6H_5CHO]_t + [C_6H_5COOH]_t + [C_6H_5CH_2OH]_t}{[C_6H_5CH_2OH]_0}$$

3.3.1 Reazione a pressione atmosferica

In tabella 3.3 sono riportati i risultati dei test catalitici effettuati a pressione atmosferica:

Catalizzatore	C %	S %		R %	Bilancio di massa %
		benzaldeide	acido benzoico		
/	7,3	17,6	-	1,2	93,9
Pd/HGT (1)	19,3	21,4	21,2	4,1	88,9
Pd/HGT (2)	12,2	36,3	29,5	4,4	95,8
Pd/DAE 26-4	18,2	25,0	25,7	4,5	91,0
Pd/DAE 26-40	25,7	20,9	18,9	5,4	84,5

Tabella 3.3: risultati ottenuti nei test eseguiti a pressione atmosferica.

Dai dati ottenuti si può vedere che il bilancio di massa non è mai del 100 % ma diminuisce all'aumentare della conversione; poiché nei cromatogrammi non vengono rivelati altri sottoprodotti, si può pensare che i prodotti ottenuti non vengano totalmente recuperati. Ciò non è dovuto a un problema intrinseco del processo di estrazione, del quale è stata dimostrata l'efficacia, ma può essere causato dalla permanenza di una parte dei prodotti all'interno del catalizzatore. Per questo motivo è stato deciso di ricalcolare i valori di conversione, selettività e resa normalizzandoli rispetto ad un bilancio di massa del 100%, ottenendo così i dati

riportati in tabella 3.4. Anche i risultati relativi ai test successivi verranno presentati già normalizzati.

Catalizzatore	T (°C)	Durata (h)	C %	S%		R %
				benzaldeide	acido benzoico	
/	80	6	1,3	100,0	0,0	1,3
Pd/HGT (1)	80	6	9,2	50,3	49,7	4,6
Pd/HGT (2)	80	6	8,4	55,1	44,9	4,6
Pd/DAE 26-4	80	6	10,1	49,2	50,8	5,0
Pd/DAE 26-40	80	6	12,1	52,6	47,4	6,4

Tabella 3.4: risultati ottenuti nei test eseguiti a pressione atmosferica.

I risultati ottenuti mostrano che la reazione non catalizzata avviene in maniera trascurabile; osservando in letteratura valori di conversione e selettività, relativi anche a processi diversi da quello considerato, si vede che spesso tali parametri variano in maniera inversamente proporzionale l'uno rispetto all'altro: in particolare si osservano valori di selettività tendenti al 100% in corrispondenza di conversioni pressoché nulle, valore che poi diminuisce all'aumentare della conversione. Ciò è presumibilmente dovuto al fatto che all'aumentare della conversione aumenta la probabilità che si formi un prodotto diverso da quello desiderato. Per questo motivo il valore di selettività del test effettuato in assenza di catalizzatore è poco significativo. La proporzionalità inversa esistente tra conversione e selettività può essere in parte osservata nei seguenti grafici, nei quali sono riportati gli andamenti di conversione, selettività e resa in funzione del tempo per ciascun test.

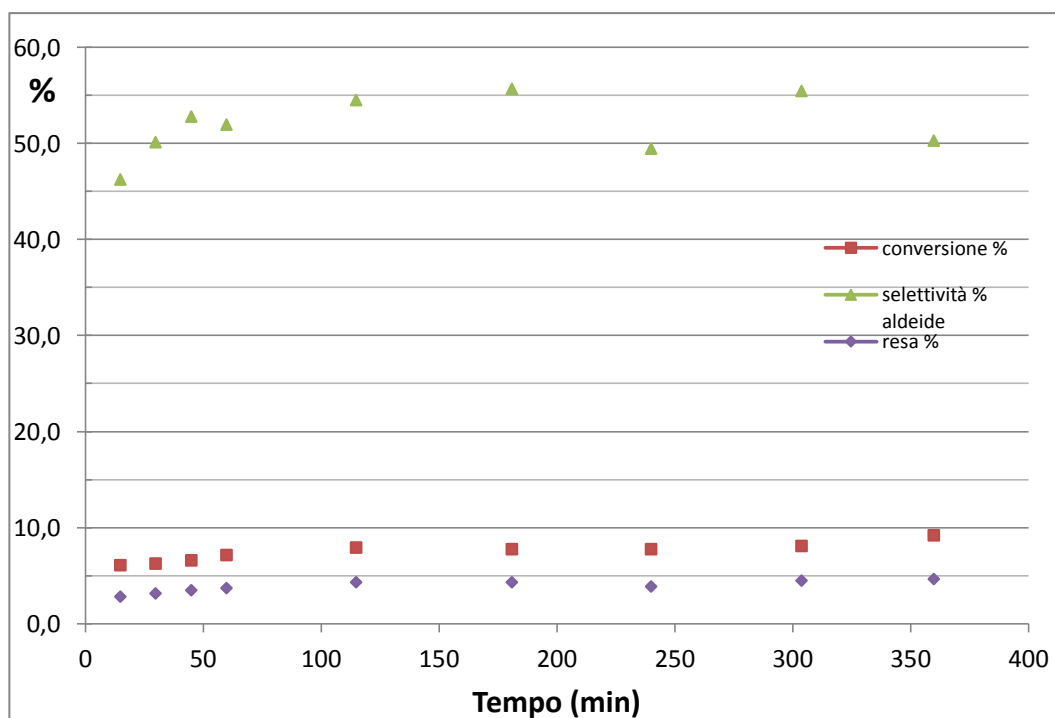


Figura 3.1: andamento di conversione, selettività e resa nel test n° 1 con Pd/HGT.

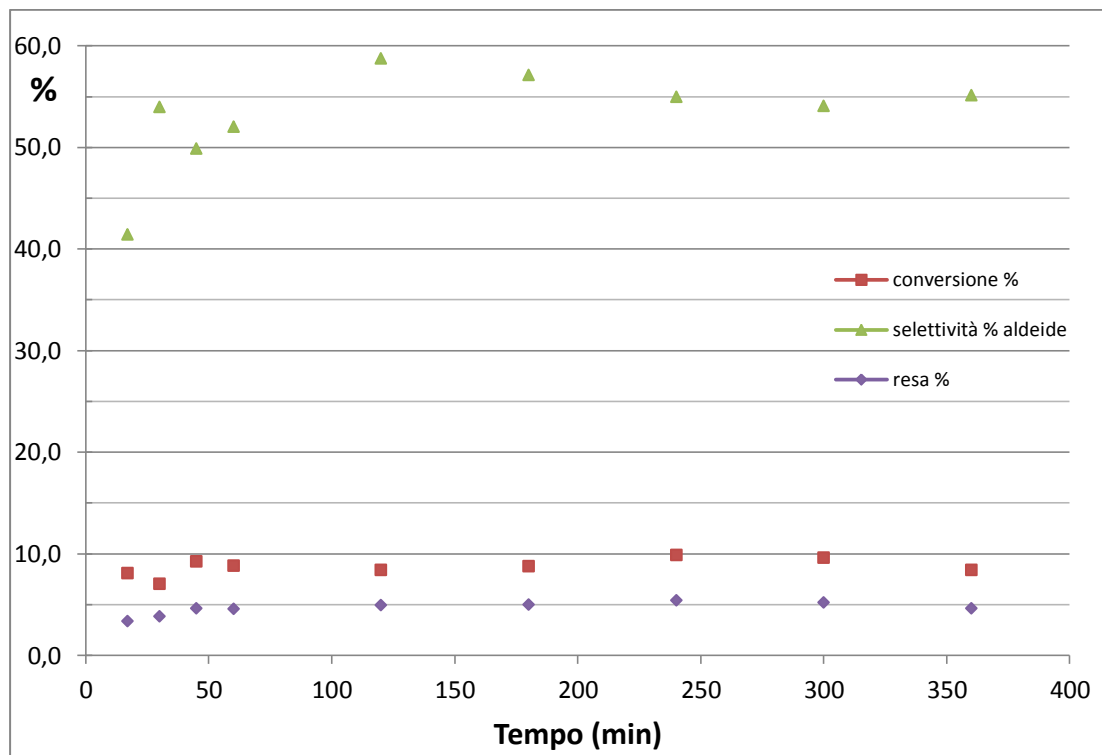


Figura 3.2: andamento di conversione, selettività e resa nel test n° 2 con Pd/HGT.

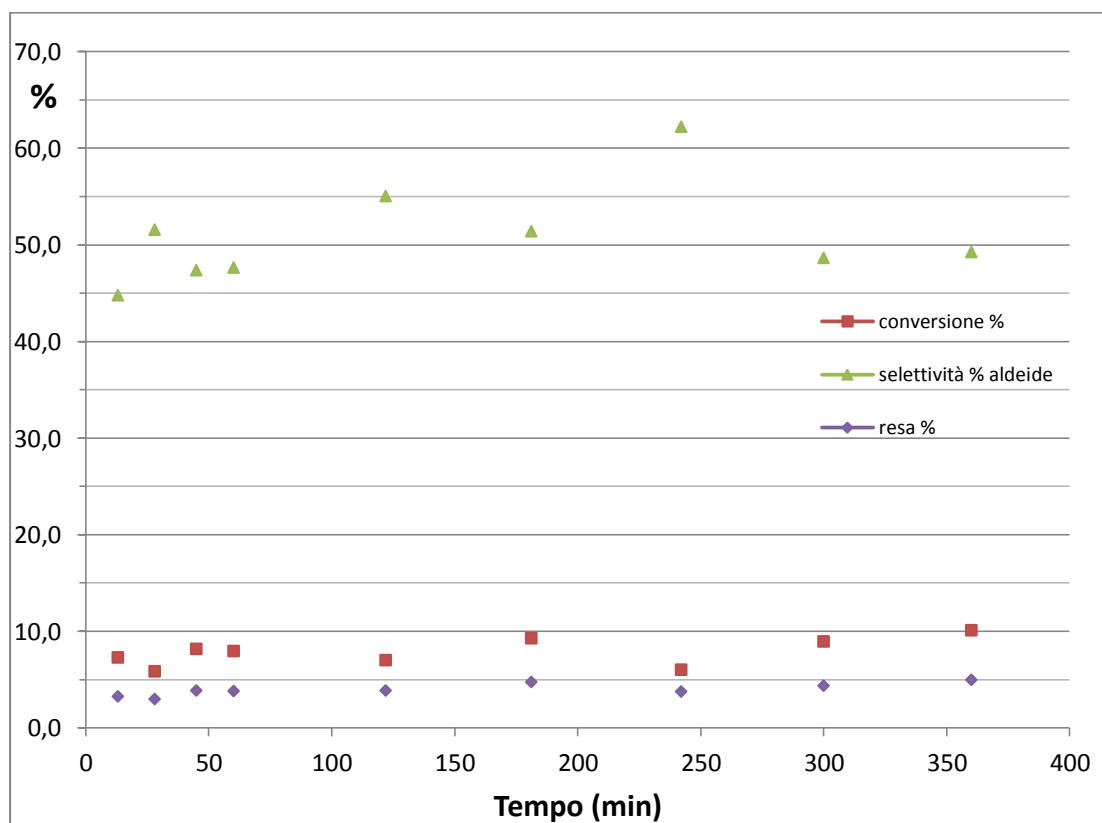


Figura 3.3: andamento di conversione, selettività e resa nel test con Pd/DAE 26-4.

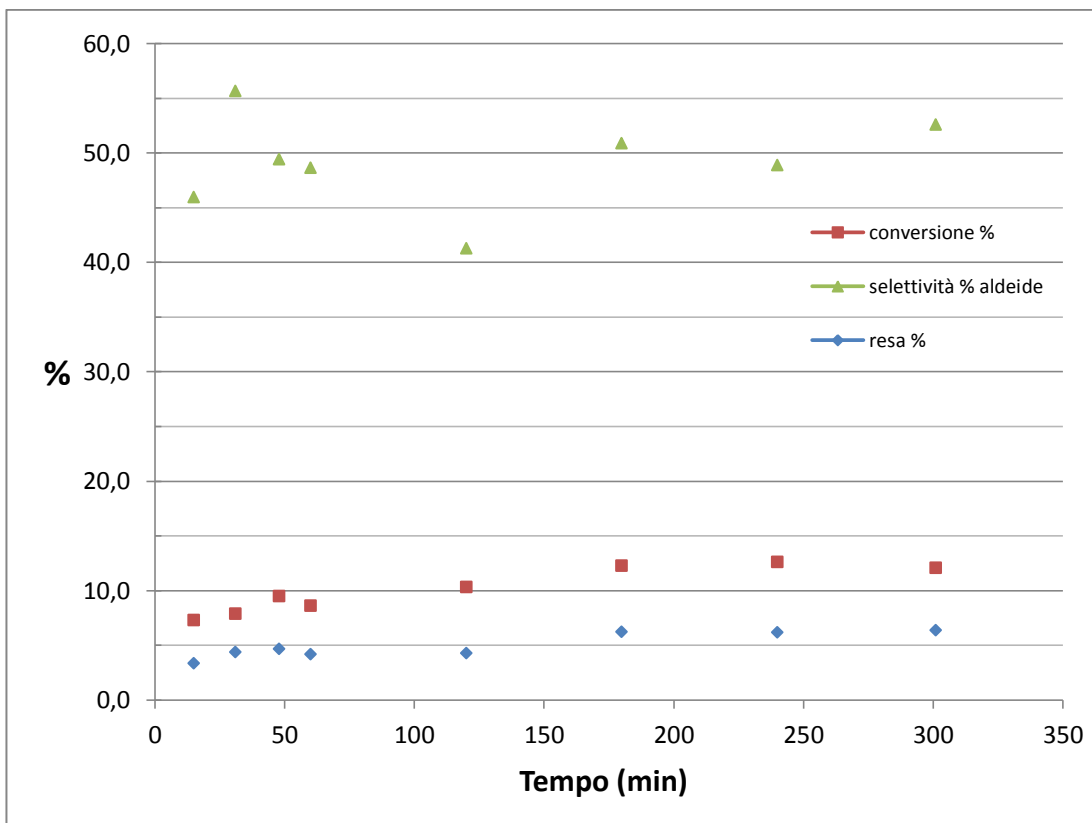


Figura 3.4: andamento di conversione, selettività e resa nel test con Pd/DAE 26-40.

Nei grafici si può osservare un aumento, seppur piccolo, della conversione nel corso della reazione. In tutti i test catalitici la conversione dopo 6 ore è significativamente maggiore rispetto alla prova di riferimento, anche se tutti i catalizzatori danno basse rese. Quelli supportati sulle resine DAE sembrano dare i risultati migliori, anche se le differenze rispetto agli altri sono poco significative viste le scarse prestazioni; in particolare, quello più attivo sia in termini di conversione che di selettività risulta essere Pd/DAE 26-40.

3.3.2 Reazione a bassa pressione

Con l'obiettivo di ottenere risultati migliori, i successivi test sono stati svolti in autoclave ad una pressione di O₂ di circa 4 bar variando la temperatura e la durata della reazione. I valori di conversione (C %), selettività (S %) e resa (R %) ottenuti in tali test sono riportati in tabella 3.5:

Catalizzatore	T (°C)	Durata (h)	C %	S%		R %
				benzaldeide	acido benzoico	
/	80	4	1,8	100,0	0,0	1,8
Pd/HGT (1)	80	4	23,4	43,0	57,0	10,1
Pd/HGT (2)	80	4	10,0	40,1	59,9	4,0
Pd/DAE 26-4 (1)	80	4	82,7	10,4	89,6	8,6
Pd/DAE 26-40 (1)	80	4	85,9	16,2	83,8	13,9
Pd/DAE 26-4 (2)	80	2	83,1 ¹	16,8 ¹	83,2 ¹	14,0 ¹
			82,4 ²	17,5 ²	82,5 ²	14,5 ²
Pd/DAE 26-40 (2)	80	2	84,3 ¹	36,5 ¹	63,5 ¹	30,8 ¹
			83,8 ²	38,4 ²	61,6 ²	32,1 ²
Pd/DAE 26-4 (3)	60	4	23,0	10,0	90,0	2,3
Pd/DAE 26-40 (3)	60	4	15,8	14,4	85,6	2,3
Pd/DAE 26-4 (4)	80	1	21,3	10,8	89,2	2,3
Pd/DAE 26-40 (4)	80	1	19,8	24,7	75,3	4,9
Pd/DAE 26-4 (5)	70	4	13,7	15,5	84,5	2,1
Pd/DAE 26-40 (5)	70	4	24,1	15,8	84,2	3,8

⁽¹⁾ Estrazione eseguita con acetato di etile.

⁽²⁾ Estrazione eseguita con cloroformio.

Tabella 3.5: risultati ottenuti nei test eseguiti in pressione con Pd/HGT e Pd/DAE.

I dati ottenuti mostrano che anche in questo caso la reazione non catalizzata avviene in maniera trascurabile e che una pressione maggiore di quella atmosferica, a parità di altre condizioni, tende a migliorare le prestazioni fornite da tutti i catalizzatori. L'aumento della pressione comporta, innanzitutto, un aumento della solubilità di O₂ che si riflette in una maggiore concentrazione del gas stesso nella miscela di reazione e, com'è risaputo, al crescere della concentrazione dei reagenti in genere aumenta la velocità della reazione. Dal punto di vista del meccanismo intimo della reazione, le migliori prestazioni ottenute possono essere dovute al fatto che una maggiore pressione di O₂, quale accettore di atomi di H, favorisce la rigenerazione di Pd⁰ dalla forma ossidata Pd^{II}. I due catalizzatori Pd/HGT mostrano efficienza diversa in termini di conversione, nonostante siano stati preparati seguendo la stessa procedura, mentre la selettività è simile. È possibile che il catalizzatore usato nel test n° 2, preparato molto tempo prima rispetto al n° 1, abbia subito processi di disattivazione che ne hanno compromesso l'attività catalitica.

I test in pressione hanno permesso di confermare la maggiore attività dei catalizzatori supportati sulle resine DAE rispetto a quelli supportati sulle HGT; tale ipotesi era già stata avanzata sulla base dei risultati ottenuti nei test a pressione atmosferica ma in quel caso la differenza nelle prestazioni era molto meno marcata; da ciò si deduce che le condizioni più appropriate per il confronto dei sistemi catalitici siano quelle batch a bassa pressione. Visti i buoni risultati ottenuti da ciascuno dei due catalizzatori Pd/DAE nella prima prova a bassa pressione, successivamente sono stati effettuati con essi altri test variando temperatura e durata della reazione al fine di determinare le condizioni sperimentali migliori.

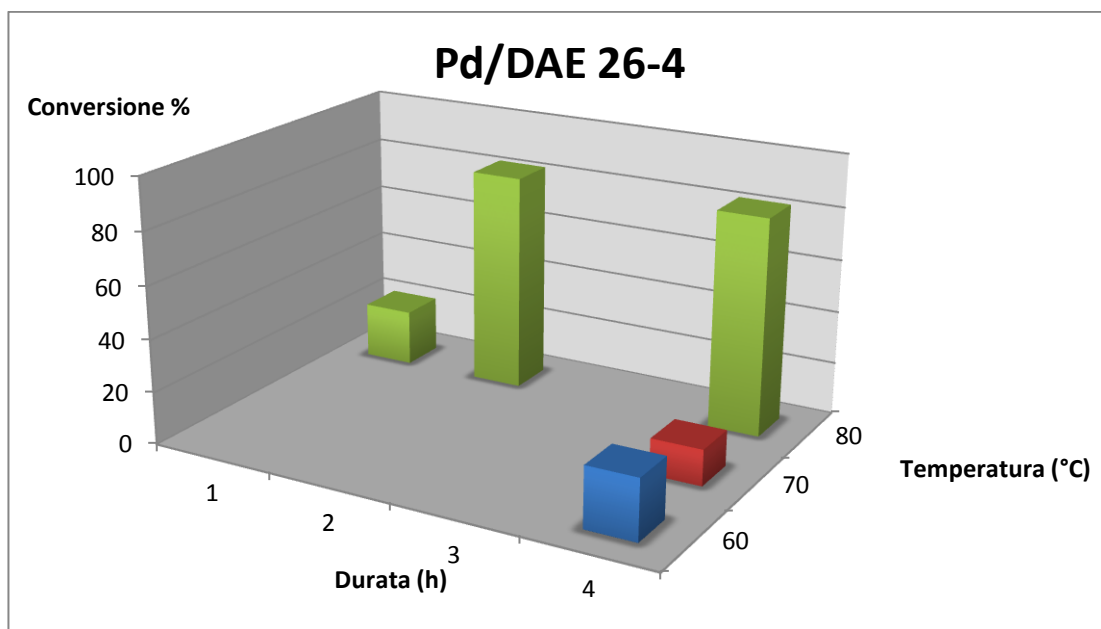


Figura 3.5: andamento della conversione in funzione della temperatura e della durata della reazione per il catalizzatore Pd/DAE 26-4.

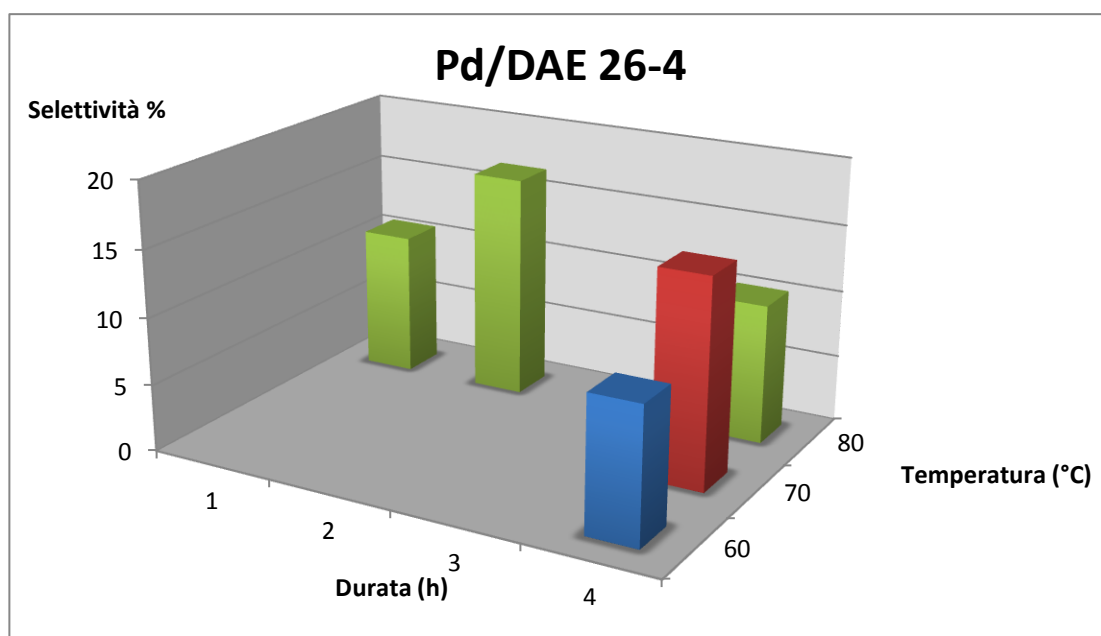


Figura 3.6: andamento della selettività a benzaldeide in funzione della temperatura e della durata della reazione per il catalizzatore Pd/DAE 26-4.

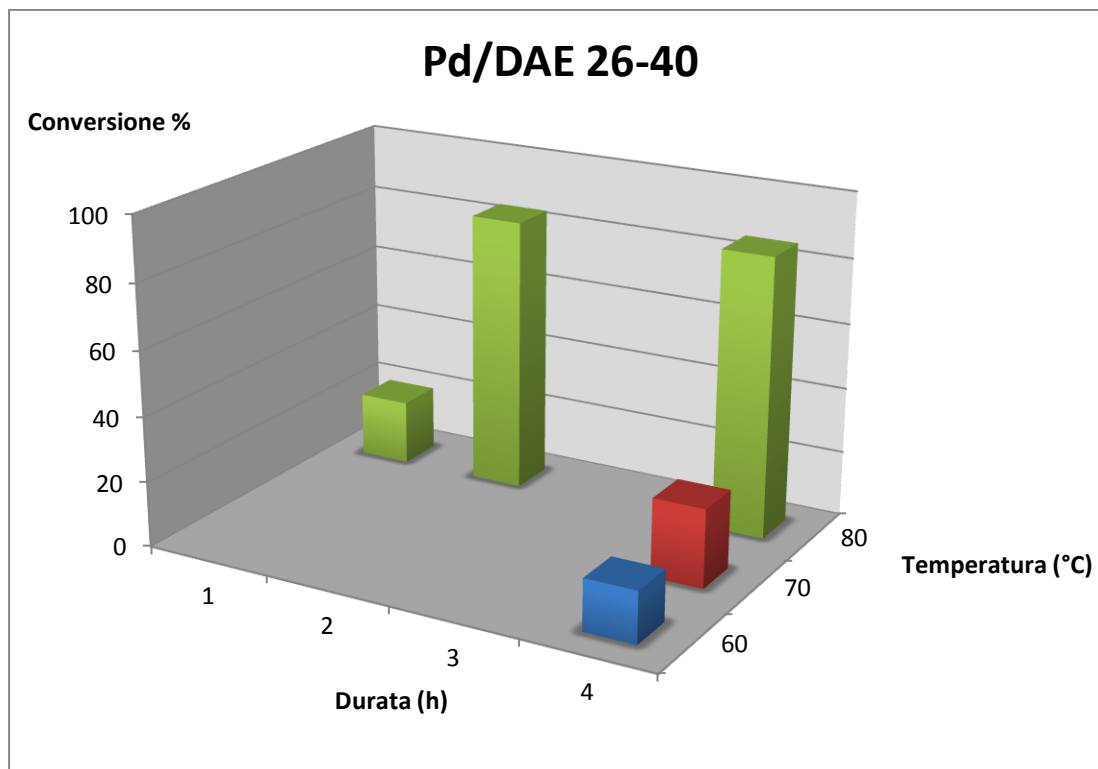


Figura 3.7: andamento della conversione in funzione della temperatura e della durata della reazione per il catalizzatore Pd/DAE 26-40.

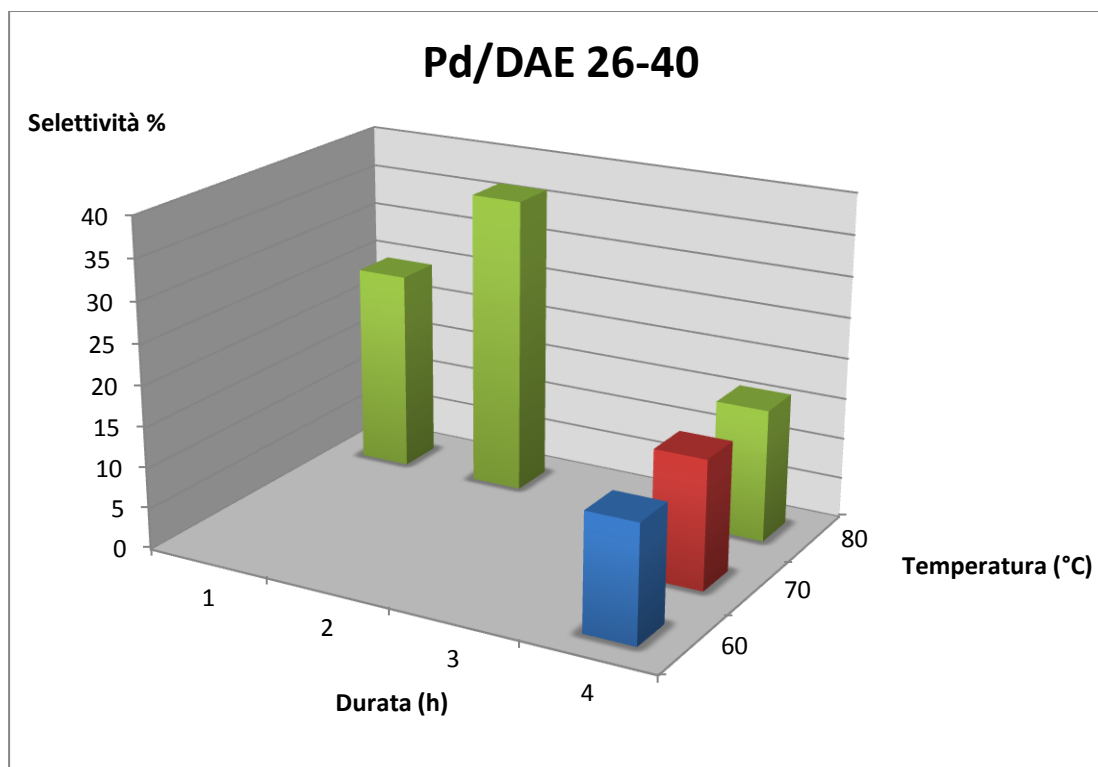


Figura 3.8: andamento della selettività a benzaldeide in funzione della temperatura e della durata della reazione per il catalizzatore Pd/DAE 26-40.

Dai risultati sopra riportati si può osservare che la conversione dipende fortemente sia dalla temperatura a cui viene condotta la reazione, sia dalla durata della stessa. La temperatura deve necessariamente essere di circa 80 °C per ottenere buone conversioni, che comunque non sono mai totali. A 80°C le conversioni con i due catalizzatori sono, a parità di tempo, praticamente le stesse e quindi non è sufficiente il loro confronto per stabilire quale sia più attivo. Il fatto che entrambi i catalizzatori, basati su resine di ben diversa morfologia, siano ugualmente attivi a questa temperatura suggerisce che la velocità della reazione (in termini di consumo del substrato) sia indipendente tanto dalle proprietà del supporto, e che essa stia avvenendo in regime cinetico, quanto dalle proprietà della fase del componente attivo, e che essa sia “structure-insensitive”. Tuttavia, riguardo a quest’ultimo punto, sarebbe necessario caratterizzare la fase metallica, verosimilmente nanostrutturata, almeno al fine di determinarne le dimensioni e la loro distribuzione. Le confrontabili attività catalitiche a 80°C dei catalizzatori del tipo Pd/DAE sono quindi probabilmente dovute anche al fatto che entrambe le resine utilizzate come supporto sono molto idrofile [43], come del resto tutti i copolimeri dell’AMPS, e garantiscono un buon accesso dell’alcol benzilico ai siti catalitici.

Per tentare di stabilire quale dei due catalizzatori sia più attivo è dunque necessario valutare i risultati a temperature minori. Per Pd/DAE 26-40 la diminuzione della temperatura (a 4 ore) comporta l’abbassamento monotono della conversione dall’84% (80°C) al 24% (70°C) fino al 16% a 60°C. Al contrario, Pd/DAE 26-4 a 60°C (dopo 4 ore) risulta più attivo (conversione del 23%) che a 70°C (14%). Questo risultato è alquanto insolito e attualmente non ne abbiamo una spiegazione plausibile. Il dato a 70°C comunque suggerisce che Pd/DAE 26-40 sia il più attivo tra i due catalizzatori. Per quanto riguarda la durata, è plausibile che esista un periodo di induzione pari a circa un’ora durante il quale la conversione è molto bassa e che essa cresca velocemente nell’ora successiva fino a raggiungere un massimo (~82-85%), oltre il quale non aumenta più. La selettività, invece, sembra dipendere non tanto dalla temperatura quanto dalla durata della reazione. Infatti con il catalizzatore Pd/DAE 26-40, dopo 2 ore, è circa del 37 % mentre dopo 4 ore crolla al 16 %. Una dimostrazione pratica del crollo della selettività in condizioni di alta temperatura e lunga durata della reazione si è avuta, con entrambi i catalizzatori supportati sulle resine DAE, nella fase di trattamento del campione prelevato. Durante l’aggiunta di HCl è infatti precipitato un solido cristallino bianco che si è poi ridisciolto in seguito all’aggiunta di acetato di etile. Si trattava molto probabilmente di acido benzoico il quale era solubile come benzoato nella miscela di reazione a causa della basicità della stessa; in seguito all’aggiunta di acido è poi precipitato in forma neutra ed è stato infine sciolto dall’acetato di etile.

A 80°C il catalizzatore Pd/DAE 26-40 si è rivelato essere quello che ha fornito complessivamente le migliori prestazioni, grazie alla sua selettività. La differenza delle selettività potrebbe dipendere dalla diversa morfologia dei supporti. Infatti la

resina DAE 26-40, essendo di tipo macroreticolare [43], nello stato rigonfiato possiede verosimilmente un'area superficiale minore della DAE 26-4, di tipo gel. [43] In quest'ultima, infatti, il rigonfiamento interessa l'intera massa polimerica mentre la resina macroreticolare, a causa della maggiore reticolazione, è difficilmente penetrabile. Pertanto solamente lo strato superficiale dei suoi pori subisce il rigonfiamento e ciò comporta che l'area superficiale totale sia minore. Questo comporta anche che in Pd/DAE 26-40 le molecole di reagenti e prodotti diffondano in strati del supporto più sottili che in Pd/DAE 26-4 e dunque siano meno soggette a restrizioni del trasporto di massa. La maggiore selettività fornita dal catalizzatore Pd/DAE 26-40 è probabilmente dovuta a questo fatto e alla presenza, nel supporto macroreticolare, di pori permanenti relativamente grandi, che favoriscono l'allontanamento della benzaldeide dai siti catalitici prima che essa sia ossidata ad acido benzoico. In accordo con questa ipotesi, a tempi lunghi (4 ore) la differenza fra le selettività di Pd/DAE 26-40 e Pd/DAE 26-4 tende a diminuire rispetto a tempi più brevi (2 ore).

Il gruppo di Villa [17] ha eseguito dei test utilizzando catalizzatori bimetallici a base di palladio e oro supportati su carbone attivo, conducendo la reazione ad una temperatura di 60 °C e ad una pressione di 1,5 atm, in presenza o in assenza di base. I risultati da loro ottenuti confermano le supposizioni fatte relativamente al ruolo svolto dalla base: essa, infatti, da una parte è coinvolta nel primo stadio della reazione cioè la deprotonazione dell'alcol benzilico, ma dall'altra favorisce l'idratazione dell'aldeide seguita dalla formazione di acido benzoico, con conseguente diminuzione della selettività. Si vede che in assenza di base, al 90% di conversione, praticamente si forma la sola benzaldeide mentre in presenza di base l'attività dei catalizzatori, in termini di TOF, aumenta circa del 16% nel caso del catalizzatore più attivo a scapito della selettività che diminuisce di molto. Essa, infatti, al diminuire della quantità di oro presente nel catalizzatore bimetallico, varia dal 26 al 58 % e il valore massimo si ha con il catalizzatore contenente solamente palladio. I risultati da noi ottenuti in presenza di base sono in alcuni casi confrontabili con quelli ricavati dal gruppo di Villa nella stessa condizione, anche se altri parametri sperimentali quali temperatura, pressione, concentrazione di alcol e rapporto molare alcol/catalizzatore sono abbastanza diversi quindi non è possibile stabilire con certezza quale catalizzatore sia più attivo. Non sono stati effettuati test in assenza di base, ma è possibile che in questo modo si riesca ad ottenere una maggiore selettività, presumibilmente a scapito dell'attività del catalizzatore.

A differenza dei catalizzatori supportati sulle resine DAE, quelli del tipo Pd/HGT hanno fornito scarse prestazioni anche in queste condizioni. La resina HGT è una resina iper-reticolata del tipo PS-DVB ottenuta a partire da una di tipo gel clorometilata contenente il 6% di reticolante che successivamente è stata sottoposta a iper-reticolazione in presenza di SnCl_4 ; [44] il catalizzatore è stato infine ottenuto mediante impregnazione del supporto in una soluzione di $\text{Pd}(\text{dba})_2$

sciolto in THF e successiva essiccazione in stufa per 30 minuti a 150 °C, temperatura alla quale avviene la decomposizione del precursore metallico con eliminazione dei leganti e formazione delle nanoparticelle di Pd(0); [45] la resina risulta invece essere stabile a tale temperatura. La bassa attività mostrata da questi catalizzatori è probabilmente imputabile principalmente alla scarsa idrofilicità della resina, dovuta all'assenza di gruppi acidi e dimostrata dai bassi valori di SAV in acqua, ma anche alla presenza di pori piccoli, aventi dimensione di 2,2 nm. [44] Gli scarsi risultati ottenuti con la resina HGT hanno fatto propendere per l'utilizzo di alcuni catalizzatori del tipo Pd/MN-502 preparati in un altro lavoro di Tesi. [46] La resina MN-502, come la HGT, è una resina del tipo PS-DVB iper-reticolata caratterizzata dalla presenza di micropori e mesopori permanenti di piccole dimensioni. Ciò che la caratterizza e la distingue dalla HGT è la presenza di gruppi acidi $-SO_3H$. La presenza dei gruppi solfonici e la prevedibile maggiore affinità per l'acqua dovrebbe contribuire ad ottenere risultati migliori di quelli mostrati dai catalizzatori Pd/HGT. Utilizzando questo supporto sono stati preparati tre diversi tipi di catalizzatori: quelli utilizzati nei primi due test si differenziano per il contenuto di palladio e la metallazione è stata effettuata utilizzando tetrammino palladio dicloruro come precursore metallico ed acqua come solvente; quello utilizzato nel terzo test è stato invece preparato impiegando palladio acetato come precursore e THF come solvente. I test (1) e (2) sono stati effettuati utilizzando come solvente una soluzione acquosa di DMF mentre per i test (3) e (4) è stata utilizzata una soluzione acquosa di asparagina. I valori di conversione (C %), selettività (S %) e resa (R %) acquisiti nei test effettuati sono riportati in tabella 3.6:

Catalizzatore	T (°C)	Durata (h)	C %	S%		R%
				benzaldeide	acido benzoico	
Pd 1%/MN502/H ₂ O	80	4	12,7	28,0	72,0	3,6
Pd 2%/MN502/H ₂ O	80	4	18,2	42,1	57,9	7,9
Pd 1%/MN502/THF	80	4	25,9	39,1	60,9	10,1
Pd 1%/MN502/H ₂ O (2)	80	2	4,2	41,7	58,3	1,8
Pd 1%/MN502/H ₂ O (3)	80	4	5,1	39,0	61,0	2,0
Pd 1%/MN502/H ₂ O (4)	80	4	2,8	33,6	66,4	1,0
Pd 1%/MN502/H ₂ O (5)	45	4	2,1	100,0	0,0	0,7

(1), (2); test effettuati in presenza di DMF nella miscela di reazione.

(3), (4): test effettuati in presenza di asparagina nella miscela di reazione.

Tabella 3.6: risultati ottenuti nei test eseguiti in pressione con Pd/MN-502.

I dati ricavati mostrano una forte dipendenza delle prestazioni fornite da ciascun catalizzatore dal metodo con cui essi sono stati preparati. Il più attivo risulta infatti essere quello la cui metallazione è stata effettuata utilizzando $[Pd(OAc)_2]$ come precursore metallico e THF come solvente, nonostante esso dia volumi di rigonfiamento minori rispetto all'acqua. Confrontando i dati ottenuti nei primi due test si vede che aumentando il contenuto di Pd si ottiene un incremento di

conversione e selettività; inoltre, osservando la distribuzione dimensionale delle nanoparticelle di Pd riportata in figura 3.7, si può vedere che la resina svolge in maniera efficace la funzione di template cioè la metallazione con una maggiore quantità di palladio non dà origine a nanoparticelle di dimensioni maggiori, ma piuttosto a un maggior numero di particelle. Il controllo dimensionale da parte dei micropori sui nanoclusters è quasi totale salvo qualche eccezione per alcune particelle aventi dimensione maggiore di 10 nm. Per quanto riguarda, invece, il catalizzatore preparato in THF, si vede che la distribuzione dimensionale copre un intervallo maggiore, che si estende con continuità fino ad un diametro di circa 25 nm. La distribuzione sembra assumere un carattere trimodale, con tre famiglie di nanoparticelle dalle dimensioni centrate intorno a 3, 10 e 16 nm corrispondenti agli asterischi in figura 3.7. Si può pensare che la minore accessibilità della resina da parte del solvente organico rispetto all'acqua comporti la formazione di un minor numero di nanoclusters aventi però dimensioni maggiori.

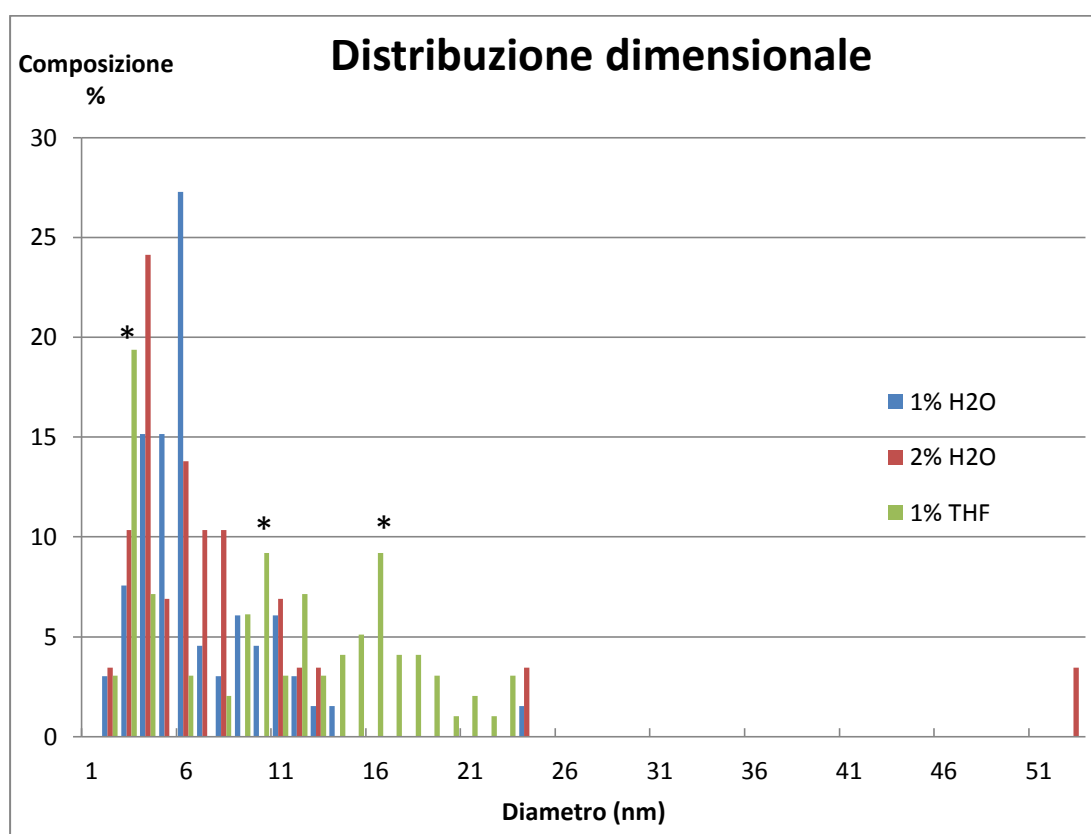


Figura 3.9: distribuzione dimensionale dei nanoclusters di Pd nei catalizzatori Pd/MN-502. [46]

L'idea comune che ha portato all'utilizzo di ammidi nei test (1), (2), (3) e (4) è che le resine DAE non agiscano solamente da supporto per i nanoclusters, bensì contribuiscano attivamente alla reazione mediante i gruppi ammidici che agiscono in qualche modo da promotori. L'azione di promozione su catalizzatori di palladio supportati da resine funzionalizzate con gruppi ammidici è peraltro già stata

ipotizzata in reazioni di idrogenazione di alcheni. [47] Aggiungendo DMF o asparagina alla miscela di reazione è stato quindi tentato di simulare tale effetto. I risultati ottenuti non sono però buoni, anzi sono pari a quelli ottenuti nel test di riferimento e in alcuni casi perfino peggiori.

Basandosi sempre sullo stesso principio, oltre al catalizzatore Pd/K2621, ne sono stati preparati altri due dello stesso tipo in cui la resina è stata funzionalizzata con asparagina; la differenza tra i due sta nel n° 1 è stata effettuata prima la metallazione e successivamente la funzionalizzazione mentre nel n° 2 l'ordine delle due operazioni è stato invertito. I risultati ottenuti dai test di questi due catalizzatori, e di quello in cui la resina non è stata funzionalizzata, sono riportati in tabella 3.7:

Catalizzatore	T (°C)	Durata (h)	C %	S%		R%
				benzaldeide	acido benzoico	
Pd 1%/K2621	80	4	13,7	100,0	0,0	13,7
Pd 1%/K2621/Asn (1)	80	4	1,4	100,0	0,0	1,4
Pd 1%/K2621/Asn (2)	80	4	4,8	82,9	17,1	4,0

(1): ottenuto per funzionalizzazione con asparagina di un catalizzatore Pd/K2621 preparato con lo stesso batch di quello utilizzato nel primo test.

(2): ottenuto per funzionalizzazione con asparagina della resina K2621 e successiva metallazione con $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ come precursore metallico.

Tabella 3.7: risultati ottenuti nei test eseguiti con Pd/K2621.

Anche in questo caso non sono stati ottenuti i risultati sperati, infatti le prestazioni migliori, in termini di conversione e selettività, sono quelle del catalizzatore Pd/K2621, nel quale la resina non è stata funzionalizzata. Anche con (1) si ottiene una selettività del 100% ma tale valore è privo di significato data la conversione pressoché nulla, la quale è quasi sicuramente imputabile alla reazione termica piuttosto che a quella catalitica. Con (2) si ottiene una conversione maggiore di quella vista nel test precedente, e può essere considerata significativamente diversa da quella fornita dalla reazione termica. Va però notata la minore selettività di questo catalizzatore rispetto a Pd/K2621, nonostante anche la conversione sia minore. Si può quindi pensare che la funzionalizzazione con asparagina abbia in qualche modo disattivato il catalizzatore o comunque inibito la reazione, producendo risultati opposti a quelli sperati. Infatti, nessun altro catalizzatore a questa conversione è stato così selettivo come Pd/K2621, per cui non solo la morfologia ma anche la funzionalizzazione è importante, dato che le DAE sono più attive ma molto meno selettive. Questi risultati dimostrano dunque che i gruppi amidici in questa reazione di ossidazione potrebbero avere in realtà un effetto negativo sulla selettività.

3.3.3 Reazione fotocatalitica

I test di fotocatalisi sono stati condotti utilizzando i catalizzatori Pd-Ag/TiO₂ e adottando la stessa procedura generale precedentemente descritta per i test a pressione atmosferica, con la differenza che accanto al pallone è stata posta, come sorgente di luce, una lampada a luce fredda e il tutto è stato poi ricoperto con dei fogli di alluminio. Inoltre la reazione è avvenuta in assenza di base e a temperature inferiori per inibire le possibili reazioni termica e catalitica, che sarebbero competitive con quella fotocatalitica, e favorire quest'ultima, che ovviamente avviene con meccanismo diverso. Il metodo utilizzato per preparare questi catalizzatori, descritto in paragrafo 5.3.6, permette di produrne soltanto piccole quantità quindi ciascuno di essi è stato ottenuto con un batch diverso, cioè in maniera indipendente l'uno dall'altro; l'utilizzo di piccole quantità di reagenti comporta un maggior errore che, insieme alla preparazione di ciascun catalizzatore con un batch diverso, può portare ad una scarsa riproducibilità dei risultati. Nei test (1), (2), (4), (5) e (8) il trattamento della miscela impiegata nella preparazione del sistema Pd/TiO₂, anziché in bagno ad acqua ad 80°C (80°C+UV), è stato effettuato irradiando la miscela con raggi UV (UV+UV). Il secondo trattamento UV si riferisce invece a quello effettuato in tutte le preparazioni sul sistema Pd-Ag/TiO₂. Un ulteriore trattamento con lampada UV è stato effettuato nei test (4) e (6) prima di iniziare il test per assicurarsi che il palladio fosse completamente ridotto. Negli ultimi tre test sono stati utilizzati catalizzatori caratterizzati da un contenuto nominale di palladio pari all'1,0% anziché dello 0,5%. Prima dei test veri e propri sono anche stati effettuati dei test di riferimento: il primo in assenza di catalizzatore per verificare la trascurabilità della reazione termica, il secondo e il terzo in presenza di catalizzatore ma in assenza di luce per verificare la trascurabilità della reazione catalitica.

I risultati ottenuti nei test di fotocatalisi sono riportati in tabella 3.8:

Catalizzatore	T (°C)	Durata (h)	C %	S %		R %
				benzaldeide	acido benzoico	
nessuno	30	6	1,1	100,0	0,0	1,1
Pd 0.5%-Ag 1%/TiO ₂ UV+UV (1) ¹	30	6	2,3	37,4	62,6	0,9
Pd 0.5%-Ag 1%/TiO ₂ 80°C+UV (2) ¹	30	6	0,9	100,0	0,0	0,9
Pd 0.5%-Ag 1%/TiO ₂ 80°C+UV (3)	30	6	1,6	100,0	0,0	1,6
Pd 0.5%-Ag 1%/TiO ₂ UV+UV (4) ²	30	6	3,5	35,7	64,3	1,2
Pd 0.5%-Ag 1%/TiO ₂ UV+UV (5)	30	6	3,1	52,6	47,4	1,6
Pd 1.0%-Ag 1%/TiO ₂ 80°C+UV (6) ²	30	6	1,6	100,0	0,0	1,6

Pd 1.0%-Ag 1%/TiO₂ 80°C+UV (7)	30	6	2,0	100,0	0,0	2,0
Pd 1.0%-Ag 1%/TiO₂ UV+UV (8)	30	6	2,3	100,0	0,0	2,3

¹ Test eseguito in assenza di luce.

² Catalizzatore irradiato con raggi UV prima di iniziare il test.

UV+UV: trattamento con lampada UV, anziché in bagno ad acqua ad 80°C, della miscela impiegata nella preparazione del sistema Pd/TiO₂.

Tabella 3.8: risultati ottenuti nei test eseguiti con Pd-Ag/TiO₂.

Dai primi tre test si può vedere che le entità della reazione termica e di quella catalitica ma non fotocatalitica sono trascurabili. I risultati ottenuti nei test successivi sono però alquanto modesti, infatti i valori non sono solo appena superiori a quelli ottenuti nei primi due. Va osservato che la selettività, in alcuni casi, non è molto elevata nonostante le reazioni fotocatalitiche siano state condotte ad una temperatura molto minore di quelle catalitiche; inoltre, si osserva anche in questo caso un crollo della selettività all'aumentare della conversione ma, rispetto alle prove catalitiche, ciò avviene ad una conversione molto minore.

I risultati riportati nella tabella 3.8 sono piuttosto diversi da quelli di alcuni test preliminari per i quali è stata possibile solo un'analisi parzialmente quantitativa e che erano risultati compatibili con livelli di attività e selettività molto migliori. Questo rafforza l'idea che qualche parametro critico non sia del tutto controllato, o nella sintesi o nell'esecuzione delle prove catalitiche o in entrambi gli stadi, per cui finora non siamo riusciti a ottenere prestazioni catalitiche significative in modo riproducibile.

Capitolo 4

Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati studiati diversi tipi di catalizzatori metallici supportati a base di palladio, utilizzando come supporto polimeri organici funzionali, o più semplicemente resine, di tipo acrilammidico (DAE), aventi diversa morfologia, composizione chimica e funzionalizzazione; altri catalizzatori, preparati dal gruppo di ricerca del prof. Granozzi, erano invece costituiti da palladio supportato su ossido di titanio nanocristallino. Di tali catalizzatori è stata testata l'attività nell'ossidazione selettiva dell'alcol benzilico a benzaldeide.

I catalizzatori di palladio supportati sulla resina iper-reticolata HGT, non funzionalizzata e non idrofilica, sono scarsamente attivi nella reazione di interesse, sia a pressione atmosferica in reattore semi-continuo che a bassa pressione (4 bar) in reattore chiuso.

I catalizzatori di palladio supportati sulla resina MN502, iper-reticolata e solfonata, dunque maggiormente idrofilica, sono quasi altrettanto poco attivi a bassa pressione in reattore chiuso e dunque sembra che la particolare morfologia delle resine iper-reticolate non permetta di ottenere buone attività catalitiche, probabilmente a causa delle restrizioni diffusive.

I catalizzatori basati sulle resine DAE 26-4 e DAE 26-40 sono più attivi, soprattutto a bassa pressione in reattore chiuso. A 80°C le attività di Pd/DAE 26-4 e Pd/DAE 26-40 sono confrontabili, mentre i risultati ottenuti a temperature minori indicano che Pd/DAE 26-40 sia più attivo.

La buona attività osservata a 80°C potrebbe derivare dall'elevata idrofilicità delle resine che ne garantisce una buona accessibilità nel mezzo di reazione acquoso.

Pd/DAE 26-40 risulta nettamente più selettivo di Pd/DAE 26-4 grazie alla sua morfologia macroreticolare che favorisce l'allontanamento della benzaldeide prima che sia successivamente ossidata ad acido benzoico.

L'ipotesi che le buone prestazioni catalitiche ottenute con i catalizzatori supportati su DAE 26-4 e DAE 26-40 siano attribuibili anche ad un effetto di promozione da parte dei gruppi ammidici presenti nelle resine non è confermata dai risultati ottenuti con altri catalizzatori in presenza di specie ammidiche in soluzione.

Lo studio preliminare di fotocatalizzatori per l'ossidazione dell'alcol benzilico, basati su Pd e Ag nanostrutturati depositati su TiO₂, ha mostrato l'esistenza di problemi di riproducibilità dei materiali e di scarsa attività. È necessario approfondire l'indagine per verificare se l'origine dei problemi risieda nelle procedure preparative dei catalizzatori o di esecuzione delle prove catalitiche.

Capitolo 5

Parte sperimentale

5.1 Reagenti, Solventi, Apparecchiature

5.1.1 Strumentazione

Gli strumenti utilizzati sono riportati in tabella 5.1:

Gas Cromatografo-FID	Shimadzu GC-2014 Colonna capillare INNOWAX 19095N-126; 60 m, I.D. 0,53 mm, film 1 μm
Spettrometro NMR	Bruker avance 300 MHz

Tabella 5.1: strumentazione utilizzata.

5.1.2 Reagenti e solventi

I reagenti e i solventi utilizzati sono riportati in tabella 5.2:

Sostanza	Formula chimica	Fornitore
Acetato di etile	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Sigma-Aldrich
Tetraidrofurano (THF)	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Sigma-Aldrich
Cloroformio	CHCl_3	Sigma-Aldrich
Dimetilformamide (DMF)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$	Carlo Erba Reagenti
Metanolo	CH_3OH	Sigma-Aldrich
Anisolo	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	Alfa Aesar
Acido cloridrico	HCl	Sigma-Aldrich
Acido solforico	H_2SO_4	Sigma-Aldrich
Acido nitrico	HNO_3	Sigma-Aldrich
Irossido di sodio	NaOH	VWR-BDH Prolabo
Asparagina monoidrata	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Acido 2-acril-ammido-2-metil-1-propan-solfonico (AMPS)	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}_4\text{S}$	Sigma-Aldrich
Etilene dimetacrilato	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$	ABCR GmbH&Co.

N,N'-dimetilacrilammide (DMAA)	C_5H_9ON	Fluka
Azobisisobutirronitrile (AIBN)	$C_8H_{12}N_4$	Fluka AG
HGT (6% DVB)	-	Proflex
MN502	-	Purolite
Tetramminopalladio (II) cloruro monoidrato	$[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$	Alfa Aesar
Palladio (II) acetato	$[Pd(CH_3CO_2)_2]$	Aldrich
Palladio (0) bis- dibenzilidenacetone	$[Pd(C_{17}H_{14}O)_2]$	Aldrich
Alcol benzilico	C_7H_8O	Janssen Chimica
Benzaldeide	C_7H_6O	Janssen Chimica
Acido benzoico	$C_7H_6O_2$	J. T. Baker Chemicals
Sodio boro idruro	$NaBH_4$	Aldrich
Sodio trietil boroidruro (STEBI)	$NaB(CH_2CH_3)_3$	Aldrich
Ossigeno	O_2	Air liquide
Azoto	N_2	Air liquide
Ossigeno-azoto 20%-80%	$O_2 - N_2$	Air liquide
Idrogeno	H_2	Air liquide
Argon	Ar	Air liquide

Tabella 5.2: reagenti e solventi utilizzati.

5.2 Determinazione del grado di solfonazione

Una quantità nota (circa 0,1 g) della resina di cui si è voluto determinare il grado di solfonazione è stata posta a rigonfiare per tutta la notte in una beuta contenente un volume noto di una soluzione di NaOH 0,1 M. Contemporaneamente è stata preparata un'altra beuta contenente la stessa quantità di NaOH 0,1 M, nella quale però non è stata posta alcuna resina. Il giorno successivo è stata effettuata la retrotitolazione della base in eccesso con HCl 0,1 M utilizzando un pHmetro munito di un elettrodo a vetro per determinare il punto di fine della titolazione; anche la soluzione contenuta nell'altra beuta è stata titolata ed ha costituito il bianco di riferimento. Il grado di solfonazione della resina è stato espresso come mmoli gruppi acidi per grammo di resina.

5.3 Sintesi dei catalizzatori metallici supportati

5.3.1 Preparazione del catalizzatore Pd/HGT

La resina HGT 6% DVB è stata posta in una soluzione di THF contenente una quantità di palladio bis-dibenzilidenacetone tale che il palladio fosse all'1% in peso rispetto alla resina. Si è formata una miscela avente una colorazione molto scura, tendente al rosso, ed è stata lasciata reagire sotto lieve agitazione a temperatura e pressione ambiente. Dopo poco meno di 2 ore tutto il THF è evaporato e il solido residuo è stato lasciato ad asciugare sotto cappa per tutta la notte. Infine il solido è stato sottoposto a trattamento termico in stufa a 150°C e in condizioni di vuoto per 30 minuti; in queste condizioni si ha la decomposizione del complesso con formazione di nanoparticelle di Pd. In tabella 5.3 sono riportate le quantità utilizzate:

Catalizzatore	Peso resina (g)	Peso complesso metallico (g)	% nominale metallo in peso
Pd/HGT	2,0002	0,1093	1,0

Tabella 5.3: quantità dei reagenti utilizzati per preparazione del catalizzatore Pd/HGT.

5.3.2 Preparazione dei catalizzatori Pd/MN502

Utilizzando come supporto la resina commerciale Hypersol-Macronet® MN502, in un precedente lavoro di Tesi di Laurea [46] sono stati preparati i seguenti catalizzatori: Pd1%/H₂O/MN502, Pd2%/H₂O/MN502 e Pd1%/THF/MN502. Per tutte e tre le preparazioni la resina è stata lasciata a rigonfiare in 15 mL di solvente (acqua nei primi due casi, THF nel terzo) per 2 ore; successivamente è stata aggiunta la soluzione contenente il precursore metallico (tetrammino palladio dicloruro nel caso delle soluzioni acquose, palladio acetato nel caso della soluzione organica). Successivamente la miscela è stata lasciata reagire per 20 ore sotto agitazione mediante agitatore orbitale. In tabella 5.4 Sono riportate le quantità utilizzate:

Catalizzatore	Peso resina (g)	Peso complesso metallico (g)	% nominale metallo in peso
Pd/H ₂ O/MN502	0,8272	0,0242	1,0%
Pd/H ₂ O/MN502	0,8276	0,0396	2,0%
Pd/THF/MN502	0,6996	0,0177	1,0%

Tabella 5.4: quantità dei reagenti utilizzati per la preparazione dei catalizzatori Pd/MN502.

Il solido ottenuto è poi stato posto in un solvente opportuno (acqua o THF a seconda di come si è operato in precedenza) ed è stato trattato con una soluzione riducente (3 mL di una soluzione acquosa di NaBH_4 oppure 6 mL di una soluzione 1M di STEBI in THF a seconda dei casi). Il prodotto infine è stato filtrato su gooch e seccato in stufa a 70°C per 72 ore.

5.3.3 Preparazione dei catalizzatori Pd/DAE 26-4 e 26-40

Questi catalizzatori sono stati preparati in un precedente lavoro di Tesi di Laurea. [48] Prima di tutto sono stati sintetizzati i polimeri alchilsolfonici sciogliendo in DMF diverse quantità dei tre monomeri cioè l'AMPS (monomero funzionale), l'EDMA (monomero reticolante) e il DMMA (monomero strutturale). Infine è stato aggiunto l'azobisisobutirronitrile (agente reticolante) e la miscela è stata posta in stufa a 70°C per 48 ore per far avvenire la polimerizzazione. Le quantità utilizzate di ciascun reagente sono riportate in tabella 5.5 e 5.6:

DAE 26-4	Quantità	Quantità (mol)	% molare	% in peso sul totale
AMPS	4,10 g	$1,98 \cdot 10^{-2}$	26,0	40,6
EDMA	0,62 g	$3,11 \cdot 10^{-3}$	4,1	6,1
DMMA	5,27 g	$5,32 \cdot 10^{-2}$	69,9	52,2
DMF	20 mL	/	/	/
AIBN	0,10 g	/	/	1,0

Tabella 5.5: quantità dei reagenti utilizzati per la sintesi del polimero DAE 26-4.

DAE 26-40	Quantità	Quantità (mol)	% molare	% in peso sul totale
AMPS	3,66 g	$1,98 \cdot 10^{-2}$	26,0	32,0
EDMA	5,39 g	$3,11 \cdot 10^{-3}$	40,0	47,1
DMMA	2,29 g	$5,32 \cdot 10^{-2}$	34,0	20,0
DMF	10 mL	/	/	/
AIBN	0,10 g	/	/	0,9

Tabella 5.6: quantità dei reagenti utilizzati per la sintesi del polimero DAE 26-40.

I polimeri sono poi stati frantumati, vagliati e lavati, prima con metanolo, poi con acido solforico 0,15 M e infine con acqua. Dopodiché sono stati filtrati su gooch e posti in stufa a 110°C fino a che si è raggiunta una massa costante.

Per effettuare la metallazione del polimero, la resina secca è stata posta in una soluzione di THF contenente il 2,5% in peso di palladio (come palladio acetato) rispetto alla resina. La miscela è stata poi riscaldata ad 80°C per alcune ore, dopodiché è stata filtrata su gooch e lavata con THF.

In tabella 5.7 sono riportate le quantità utilizzate:

Catalizzatore	Peso resina (g)	Peso complesso metallico (g)	% nominale metallo in peso
Pd/DAE 26-4	0,4601	0,0221	2,5
Pd/DAE 26-40	0,5160	0,0268	2,5

Tabella 5.7: quantità dei reagenti utilizzati per la preparazione dei catalizzatori Pd/DAE.

5.3.4 Preparazione del catalizzatore Pd/K2621

La resina K2621 è stata preventivamente seccata in stufa ventilata a 90°C per 17 ore; successivamente 3,9180 g di resina sono stati posti a rigonfiare in 25 mL d'acqua per 2 ore e sotto agitazione mediante agitatore orbitale. Terminato il rigonfiamento è stato aggiunto il tetrammino palladio dicloruro monoidrato, precedentemente sciolto in 8 mL d'acqua, in una quantità tale che il palladio fosse il 1,0% in peso rispetto alla resina secca. La miscela è stata lasciata reagire per circa 15 ore sotto agitazione mediante agitatore orbitale, poi è stata filtrata su gooch G3 e lavata prima con tre aliquote da 10 mL di acqua, poi con tre aliquote da 10 mL di THF.

In tabella 5.8 sono riportate le quantità utilizzate:

Catalizzatore	Peso resina (g)	Peso complesso metallico (g)	% nominale metallo in peso
Pd/K2621	3,9180	0,0975	1,0

Tabella 5.8: quantità dei reagenti utilizzati per la preparazione del catalizzatore Pd/K2621.

La riduzione del palladio è stata condotta in autoclave introducendovi il prodotto lavato, 20 mL di THF ed idrogeno fino al raggiungimento di una pressione di 3 bar. La reazione è stata fatta avvenire a 60°C per 5 ore; nella fase iniziale della reazione, per effetto dell'aumento di temperatura rispetto a quella ambiente e per effetto della tensione di vapore del THF, la pressione all'interno dell'autoclave è aumentata fino a circa 4 bar. Al termine della reazione il prodotto ottenuto è stato filtrato su gooch G3 e lavato con tre porzioni di THF da 10 mL ciascuna. Infine è stato posto a seccare in stufa ventilata a 70°C per circa 72 ore.

5.3.5 Preparazione dei catalizzatori Pd/K2621/Asn

Di questi catalizzatori sono state effettuate due diverse preparazioni che differiscono tra loro per l'ordine in cui sono state eseguite la metallazione e la funzionalizzazione con asparagina della resina, con l'obiettivo di valutare se tale differenza abbia ripercussioni sulle prestazioni dei catalizzatori.

Nel primo caso, 1,0041 g del catalizzatore preparato secondo la procedura descritta nel paragrafo 5.3.4 sono stati posti a rigonfiare per tutta la notte in 20 mL d'acqua; la miscela è stata mantenuta in agitazione mediante agitatore orbitale. Successivamente sono stati aggiunti 0,9180 g di asparagina precedentemente sciolti in 35 mL d'acqua; tale quantità corrisponde ad un eccesso del 50 % rispetto al numero di siti acidi presenti nella resina, determinati secondo la procedura descritta nel paragrafo 5.2.1. La miscela è stata lasciata in agitazione mediante agitatore orbitale per 17 ore, successivamente è stata filtrata su gooch G3 e lavata con tre porzioni d'acqua da 10 mL ciascuna. Infine il catalizzatore è stato seccato in stufa sottovuoto a 70°C per 24 ore.

Anche nell'altro caso la resina K2621 è stata preventivamente seccata in stufa ventilata a 90°C per 17 ore; poi ne sono stati pesati 0,9320 g e sono stati posti a rigonfiare in 25 mL d'acqua per 15 ore sotto agitazione mediante agitatore orbitale. Successivamente sono stati aggiunti 0,8514 g di asparagina precedentemente sciolti in 25 mL d'acqua e la miscela è stata lasciata in agitazione per 24 ore. È poi stata filtrata su gooch G3, lavata con 3 porzioni da 10 mL d'acqua ciascuna e posta in 30 mL d'acqua insieme a 0,0255 g di $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; la miscela è stata lasciata sotto agitazione per 24 ore, poi filtrata su gooch G3 e lavata prima con tre porzioni da 10 mL ciascuna d'acqua, poi con tre porzioni di THF. Il prodotto è stato quindi posto in 30 mL di THF all'interno dell'autoclave per effettuare la riduzione del metallo con idrogeno; la reazione è stata effettuata ad 60°C e a 4 bar di idrogeno per una durata di 5 ore. Il prodotto è stato poi filtrato su gooch G3 e lavato con tre porzioni da 10 mL d'acqua ciascuna; infine è stato seccato in stufa sottovuoto a 70°C per 28 ore.

5.3.6 Preparazione del catalizzatore Ag(1.0%)-Pd(0.5%)/TiO₂

Questo catalizzatore è stato sintetizzato da un altro gruppo di ricerca. In un primo momento è stato preparato il sistema Pd/TiO₂ sciogliendo in 40 mL d'acqua 1,8 g di glucosio e disperdendovi 0,043 g di TiO₂ mediante agitazione con ancoretta magnetica. Sono poi stati aggiunti 1,01 mL di una soluzione contenente PdSO₄ mM ed H₂SO₄ 0,1M. La miscela è stata posta in un bagno ad acqua a 80°C finché il colore della soluzione è passato da bianco a grigio, indice dell'avvenuta riduzione di Pd^{II} a Pd⁰; infine la sospensione è stata lasciata a decantare per una notte. A parte è stato preparato il reattivo di Tollens, punto di partenza per ottenere una soluzione

contenente nanoparticelle d'argento. Alcune gocce di NaOH sono state aggiunte ad una soluzione acquosa contenente 0,17 g di AgNO_3 , ottenendo la formazione di un precipitato bruno costituito da Ag_2O ; sono state poi aggiunte 19 gocce di NH_4OH , quantità sufficiente a sciogliere il precipitato, ottenendo il complesso $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. 75 μL di reattivo di Tollens sono stati successivamente aggiunti ad una soluzione costituita da 40 mL d'acqua e 1,8 g di glucosio. La miscela è stata posta, sotto agitazione, in un bagno ad acqua a 45°C . La terza fase consiste nella preparazione del sistema Pd-Ag-TiO₂: dalla miscela contenente Pd/TiO₂, dopo che è stata lasciata a decantare, è stata rimossa l'acqua in eccesso ed è stata aggiunta la soluzione di $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; tale miscela è poi stata irradiata con lampada UV per 2 ore, successivamente è stata lasciata decantare per una notte. Il surnatante è stato rimosso, sono stati aggiunti 20 mL d'acqua e la soluzione ottenuta è stata trasferita in 2 tubi e centrifugata per 10 minuti alla velocità di 10000 rpm. Dopodiché è stata rimossa l'acqua in eccesso, sono stati aggiunti 7 mL d'acqua e la miscela è stata mescolata e poi trasferita in un becher; i tubi da centrifuga sono stati lavati con 3 mL d'acqua, poi vi è stata rimessa la miscela che è stata nuovamente centrifugata come descritto in precedenza. I tubi sono stati ulteriormente lavati e la miscela è stata centrifugata per la terza volta. Infine è stato rimosso il surnatante.

5.4 Test catalitici

I test catalitici sono serviti a valutare l'attività dei materiali preparati nell'ossidazione selettiva dell'alcol benzilico a benzaldeide. La procedura seguita per il loro svolgimento è dipesa fortemente dal fatto che si lavorasse a pressione atmosferica oppure ad una pressione maggiore. Questo parametro ha infatti fortemente influenzato il tipo di apparecchiature utilizzate, ma anche le concentrazioni dei reagenti e la durata dei test.

Con i dati ottenuti dall'analisi di ciascun prelievo sono poi stati calcolati i valori di conversione, selettività e resa; la conversione è stata espressa come rapporto tra le moli di substrato reagite e quelle immesse nel reattore, la selettività come rapporto tra le moli di prodotto desiderato formatesi e quelle di substrato reagite, la resa come prodotto di conversione e selettività. È stato inoltre calcolato il bilancio di massa, espresso come rapporto tra la somma delle moli di substrato non reagito e quelle dei prodotti formatesi, e le moli di substrato inizialmente immesse nel reattore.

5.4.1 Ossidazione catalitica dell'alcol benzilico a pressione atmosferica

La reazione è stata condotta in un reattore semi-batch (o semicontinuo) cioè nel quale alcuni reagenti venivano caricati in esso all'inizio della reazione mentre altri venivano continuamente alimentati; i prodotti della reazione invece si accumulavano al suo interno. Il reattore è costituito da un pallone in vetro a cinque colli. Dopo aver misurato 250 mL d'acqua utilizzando un matraccio tarato, una parte di essa è stata posta nel reattore e vi è stato sciolto l'idrossido di sodio; successivamente sono stati aggiunti prima l'alcol benzilico e poi una quantità di catalizzatore tale che il rapporto molare tra palladio e substrato fosse 1:1000. Infine è stata aggiunta acqua finché la miscela di reazione ha raggiunto un volume di 250 mL. La miscela di reazione è stata mantenuta sotto agitazione utilizzando un magnete al neodimio, la cui velocità di rotazione era di circa 1000 giri/min. Tramite il collo centrale è stato inviato un flusso di O_2 di 25 NmL/min il quale veniva fatto passare attraverso un setto poroso immerso nella soluzione in modo da diminuire la dimensione delle bolle e favorire il contatto con i siti attivi del catalizzatore. Il flusso di O_2 era costante nel tempo e controllato in maniera accurata mediante l'utilizzo di un Mass Flow Controller - Bronkhorst EL-FLOW® che riceveva il gas da una bombola e lo inviava al reattore. Sopra il setto era inoltre presente un disco in teflon, concentrico al setto, il quale supportava dei frangiflutti verticali (baffles) necessari ad evitare la formazione del vortice in seguito all'agitazione vigorosa; in questo modo si migliora la diffusione del gas nella fase liquida. La miscela di reazione è stata mantenuta alla temperatura di 80°C ponendo il pallone in una vaschetta collegata ad un bagno ad acqua a circolazione esterna, la temperatura era inoltre controllata mediante una sonda a termocoppia inserita nel reattore attraverso uno dei colli rimanenti. Ad uno degli altri colli del reattore è stato collegato un refrigerante a serpentina, necessario per condensare le sostanze che evaporano in seguito al riscaldamento; il refrigerante era raffreddato alla temperatura di 0°C da un flusso di alcol etilico denaturato controllato da un criostato Thermo Haake DC30-K20. I gas incondensabili in uscita dal refrigerante, cioè l' O_2 non reagito, venivano scaricati sotto cappa. Questo set-up ha consentito di effettuare prelievi, oltre che alla fine del test, anche quando la reazione era ancora in corso; all'ultimo collo del reattore era infatti collegato un rubinetto a tre vie, delle quali una riceveva il flusso di O_2 , una era chiusa con un tappo in silicone mentre l'altra era collegata ad un altro setto poroso anch'esso immerso nella miscela di reazione. Per effettuare il prelievo, prima si faceva passare il flusso di O_2 attraverso il setto poroso per rinnovare la soluzione contenuta in esso e poi, commutando il rubinetto in maniera opportuna, si eseguiva il prelievo con una siringa penetrando il tappo in silicone.

Di seguito è riportato l'elenco dei test effettuati utilizzando questo set-up.

- **Reazione in assenza di catalizzatore**

Sulla base della procedura appena descritta, nel pallone sono stati messi 0,0733 g di NaOH, 0,1957 g di alcol benzilico, e 30 mL d'acqua; la miscela è stata riscaldata a 80°C e infine è stato fatto fluire O₂ alla velocità di 25 NmL/min per tutta la durata del test (6 ore);

- **Reazione 1 con Pd/HGT**

Sulla base della procedura appena descritta, nel pallone sono stati messi 0,6023 g di NaOH, 1,6191 g di alcol benzilico, 0,1635 g di Pd/HGT e 250 mL d'acqua; la miscela è stata riscaldata a 80°C e infine è stato fatto fluire O₂ alla velocità di 25 NmL/min per tutta la durata del test (6 ore);

- **Reazione 2 con Pd/HGT**

Sulla base della procedura appena descritta, nel pallone sono stati messi 0,5982 g di NaOH, 1,6259 g di alcol benzilico, 0,1647 g di Pd/HGT e 250 mL d'acqua; la miscela è stata riscaldata a 80°C e infine è stato fatto fluire O₂ alla velocità di 25 NmL/min per tutta la durata del test (6 ore). Il catalizzatore è diverso da quello utilizzato nella reazione 1 ma è stato preparato seguendo la stessa procedura (paragrafo 5.2.1);

- **Reazione con Pd/DAE 26-4**

Sulla base della procedura appena descritta, nel pallone sono stati messi 0,6031 g di NaOH, 1,6284 g di alcol benzilico, 0,0650 g di Pd/DAE 26-4 e 250 mL d'acqua; la miscela è stata riscaldata a 80°C e infine è stato fatto fluire O₂ alla velocità di 25 NmL/min per tutta la durata del test (6 ore);

- **Reazione con Pd/DAE 26-40**

Sulla base della procedura appena descritta, nel pallone sono stati messi 0,6031 g di NaOH, 1,6284 g di alcol benzilico, 0,0650 g di Pd/DAE 26-4 e 250 mL d'acqua; la miscela è stata riscaldata a 80°C e infine è stato fatto fluire O₂ alla velocità di 25 NmL/min per tutta la durata del test (6 ore);

5.4.2 Ossidazione catalitica dell'alcol benzilico in pressione

La reazione è stata condotta in un reattore batch (discontinuo) cioè nel quale tutti i reagenti venivano caricati all'inizio della reazione mentre i prodotti si accumulavano al suo interno. Il reattore è costituito da un'autoclave in vetro, cioè da un recipiente del volume di 100 mL il quale veniva riempito con i reagenti e poi attaccato ad un piedistallo in acciaio, necessario per la chiusura a tenuta stagna. Anche in questo caso nel reattore è stata posta una parte dei 10 mL d'acqua precedentemente misurati utilizzando un matraccio tarato, e l'idrossido di sodio; dopo che quest'ultimo si è sciolto completamente sono stati aggiunti prima l'alcol benzilico e

poi una quantità di catalizzatore tale che il rapporto molare tra palladio e substrato fosse 1:1000. Infine è stata aggiunta acqua finché la miscela di reazione ha raggiunto un volume di 10 mL ed è stata poi messa sotto agitazione mediante un'ancoretta magnetica al neodimio. Successivamente l'autoclave è stata chiusa e pressurizzata con O₂ finché è stata raggiunta la pressione di 3 bar e infine è stata posta nel bagno ad acqua a circolazione esterna (Lauda-Thermostat) per aumentare la temperatura della miscela di reazione fino alla temperatura desiderata. Durante la fase iniziale della reazione, la pressione interna aumentava fino a circa 4 bar per effetto della tensione di vapore dell'acqua e dell'aumento di temperatura. Al termine della reazione l'autoclave è stata posta in un bagno di acqua e ghiaccio per raffreddare la miscela finché la pressione interna è scesa al valore iniziale di 3 bar. Questo set-up ha consentito di effettuare un solo prelievo alla fine della reazione. Di seguito è riportato l'elenco dei test effettuati utilizzando questo set-up.

- **Reazione senza catalizzatore (bianco)**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,1001 g di NaOH, 0,2615 g di alcol benzilico, e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata ad 80°C. La durata del test è stata di 4 ore;

- **Reazione 1 con Pd/HGT**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,0970 g di NaOH, 0,2592 g di alcol benzilico, 0,0255 g di Pd/HGT (lo stesso che è stato utilizzato nella reazione 1 a pressione atmosferica) e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata ad 80°C. La durata del test è stata di 4 ore;

- **Reazione 2 con Pd/HGT**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,0765 g di NaOH, 0,1954 g di alcol benzilico, 0,0199 g di Pd/HGT (lo stesso che è stato utilizzato nella reazione 1 a pressione atmosferica) e 30 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata ad 80°C. La durata del test è stata di 4 ore;

- **Reazione 1 con Pd/DAE 26-4**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,1008 g di NaOH, 0,2598 g di alcol benzilico, 0,0255 g di Pd/DAE 26-4 e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata ad 80°C. La durata del test è stata di 4 ore;

- **Reazione 1 con Pd/DAE 26-40**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,0962 g di NaOH, 0,2598 g di alcol benzilico, 0,0255 g di Pd/DAE 26-40 e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata ad 80°C. La durata del test è stata di 4 ore;

- **Reazione 2 con Pd/DAE 26-4**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,0972 g di NaOH, 0,2600 g di alcol benzilico, 0,0260 g di Pd/DAE 26-4 e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata ad 80°C. La durata del test è stata di 2 ore, dopodiché sono stati eseguiti due prelievi della miscela di reazione dei quali uno è stato poi estratto con acetato di etile, secondo la normale procedura, mentre l'altro con cloroformio;

- **Reazione 2 con Pd/DAE 26-40**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,0958 g di NaOH, 0,2571 g di alcol benzilico, 0,0257 g di Pd/DAE 26-40 e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata ad 80°C. La durata del test è stata di 2 ore, dopodiché sono stati eseguiti due prelievi della miscela di reazione dei quali uno è stato poi estratto con acetato di etile, secondo la normale procedura, mentre l'altro con cloroformio;

- **Reazione 3 con Pd/DAE 26-4**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,0985 g di NaOH, 0,2568 g di alcol benzilico, 0,0262 g di Pd/DAE 26-4 e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata a 60°C. La durata del test è stata di 4 ore;

- **Reazione 3 con Pd/DAE 26-40**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,0960 g di NaOH, 0,2573 g di alcol benzilico, 0,0257 g di Pd/DAE 26-40 e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata a 60°C. La durata del test è stata di 4 ore;

- **Reazione 4 con Pd/DAE 26-4**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,0982 g di NaOH, 0,2582 g di alcol benzilico, 0,0263 g di Pd/DAE 26-4 e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata a 80°C. La durata del test è stata di 1 ora;

- **Reazione 4 con Pd/DAE 26-40**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,0971 g di NaOH, 0,2579 g di alcol benzilico, 0,0259 g di Pd/DAE 26-40 e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata a 80°C. La durata del test è stata di 1 ora;

- **Reazione 5 con Pd/DAE 26-4**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,0976 g di NaOH, 0,2593 g di alcol benzilico, 0,0256 g di Pd/DAE 26-4 e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata a 70°C. La durata del test è stata di 4 ore;

- **Reazione 5 con Pd/DAE 26-40**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,0998 g di NaOH, 0,2596 g di alcol benzilico, 0,0263 g di Pd/DAE 26-40 e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata a 70°C. La durata del test è stata di 4 ore;

- **Reazione 1 con Pd 1%/MN502/H₂O**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,0972 g di NaOH, 0,2574 g di alcol benzilico, 0,0254 g di Pd 1%/MN502/H₂O e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata a 80°C. La durata del test è stata di 4 ore;

- **Reazione con Pd 2%/MN502/H₂O**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,0965 g di NaOH, 0,2598 g di alcol benzilico, 0,0260 g di Pd 2%/MN502/H₂O e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata a 80°C. La durata del test è stata di 4 ore;

- **Reazione con Pd 1%/MN502/THF**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,0962 g di NaOH, 0,2582 g di alcol benzilico, 0,0261 g di Pd 1%/MN502/H₂O e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata a 80°C. La durata del test è stata di 4 ore;

- **Reazione 2 con Pd 1%/MN502/H₂O**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,0972 g di NaOH, 0,2574 g di alcol benzilico, 0,0254 g di Pd 1%/MN502/H₂O e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata a 80°C. La durata del test è stata di 2 ore;

- **Reazione 3 con Pd 1%/MN502/H₂O**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,1005 g di NaOH, 0,2588 g di alcol benzilico, 0,0268 g di Pd 1%/MN502/H₂O, 0,6999 g di DMF e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata a 80°C. La durata del test è stata di 4 ore;

- **Reazione 4 con Pd 1%/MN502/H₂O**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,4808 g di NaOH, 0,2588 g di alcol benzilico, 0,0277 g di Pd 1%/MN502/H₂O, 1,4418 g di asparagina e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata a 80°C. La durata del test è stata di 4 ore;

- **Reazione 5 con Pd 1%/MN502/H₂O**

Sulla base della procedura appena descritta, nell'autoclave sono stati messi 0,4808 g di NaOH, 0,2588 g di alcol benzilico, 0,0277 g di Pd 1%/MN502/H₂O, 1,4418 g di asparagina e 10 mL d'acqua; poi l'autoclave è stata pressurizzata con O₂ finché la pressione ha raggiunto il valore di 3 bar ed infine la miscela è stata riscaldata a 45°C. La durata del test è stata di 4 ore.

5.4.3 Ossidazione fotocatalitica dell'alcol benzilico a pressione atmosferica

Il reattore era anche in questo caso di tipo semi-batch e costituito da un pallone in vetro a due colli incamiciato. Al suo interno, prima di iniziare il test, vengono posti l'alcol benzilico in concentrazione 0,06 M, una quantità di catalizzatore tale che il rapporto molare tra palladio e substrato sia 1:1000, e 30 mL d'acqua. Tramite uno dei due colli viene inviato un flusso di O₂ alla velocità di 25 NmL/min il quale viene fatto passare attraverso un setto poroso immerso nella soluzione in modo da diminuire la dimensione delle bolle e favorire il contatto con i siti attivi del catalizzatore. Il flusso di O₂ è costante nel tempo e controllato in maniera accurata mediante l'utilizzo di un Mass Flow Controller - Bronkhorst EL-FLOW® che riceve il gas da una bombola e lo invia al reattore. La miscela di reazione è mantenuta sotto agitazione mediante ancoretta magnetica in neodimio, la cui velocità di rotazione è di circa 1000 giri/min. L'incamiciatura del reattore consente, mediante un bagno ad acqua Haake – Fisons DC3, di mantenere la temperatura della miscela di reazione a 30°C. All'altro collo del reattore è collegato un refrigerante a serpentina, necessario per condensare le sostanze che evaporano in seguito al riscaldamento; il refrigerante è raffreddato alla temperatura di 0°C da un flusso di alcol etilico denaturato controllato da un criostato Thermo Haake DC30-K20. I gas incondensabili in uscita dal refrigerante, cioè l'O₂ non reagito, viene inviato sotto cappa. La sorgente di luce utilizzata era una lampada Philips a luce fredda (flusso luminoso 1450 lumen) che veniva posta accanto al reattore e il tutto veniva isolato dall'ambiente esterno con carta di alluminio.

Di seguito è riportato l'elenco dei test effettuati utilizzando questo set-up.

- **Reazione in assenza di catalizzatore**

Sulla base della procedura appena descritta, nel pallone sono stati messi 0,1974 g di alcol benzilico e 30 mL d'acqua; la miscela è stata riscaldata a 30°C ed è stato fatto fluire O₂ alla velocità di 25 NmL/min per tutta la durata del test (6 ore);

- **Reazione 1 con Pd 0,5% - Ag 1,0%/TiO₂ UV+UV**

Sulla base della procedura appena descritta, nel pallone sono stati messi 0,1981 g di alcol benzilico, 0,0362 g di catalizzatore e 30 mL d'acqua; la miscela è stata riscaldata a 30°C ed è stato fatto fluire O₂ alla velocità di 25 NmL/min per tutta la durata del test (6 ore);

- **Reazione 2 con Pd 0,5% - Ag 1,0%/TiO₂ UV+UV**

Sulla base della procedura appena descritta, nel pallone sono stati messi 0,1953 g di alcol benzilico, 0,0357 g di catalizzatore e 30 mL d'acqua; la miscela è stata riscaldata a 30°C ed è stato fatto fluire O₂ alla velocità di 25 NmL/min per tutta la durata del test (6 ore); infine è stata accesa la lampada posta accanto al pallone;

- **Reazione 1 con Pd 0,5% - Ag 1,0%/TiO₂ 80°C+UV**

Sulla base della procedura appena descritta, nel pallone sono stati messi 0,1969 g di alcol benzilico, 0,0350 g di catalizzatore e 30 mL d'acqua; la miscela è stata riscaldata a 30°C ed è stato fatto fluire O₂ alla velocità di 25 NmL/min per tutta la durata del test (6 ore); infine è stata accesa la lampada posta accanto al pallone;

- **Reazione 3 con Pd 0,5% - Ag 1,0%/TiO₂ UV+UV**

Sulla base della procedura appena descritta, nel pallone sono stati messi 0,1953 g di alcol benzilico, 0,0213 g di catalizzatore e 30 mL d'acqua; la miscela è stata riscaldata a 30°C ed è stato fatto fluire O₂ alla velocità di 25 NmL/min per tutta la durata del test (6 ore); infine è stata accesa la lampada posta accanto al pallone;

- **Reazione 4 con Pd 0,5% - Ag 1,0%/TiO₂ UV+UV**

Sulla base della procedura appena descritta, nel pallone sono stati messi 0,1939 g di alcol benzilico, 0,0265 g di catalizzatore e 30 mL d'acqua; la miscela è stata riscaldata a 30°C ed è stato fatto fluire O₂ alla velocità di 25 NmL/min per tutta la durata del test (6 ore); infine è stata accesa la lampada posta accanto al pallone;

- **Reazione 2 con Pd 1,0% - Ag 1,0%/TiO₂ 80°C+UV**

Sulla base della procedura appena descritta, nel pallone sono stati messi 0,1944 g di alcol benzilico, 0,0362 g di catalizzatore e 30 mL d'acqua; la miscela è stata riscaldata a 30°C ed è stato fatto fluire O₂ alla velocità di 25 NmL/min per tutta la durata del test (6 ore); infine è stata accesa la lampada posta accanto al pallone;

- **Reazione 3 con Pd 1,0% - Ag 1,0%/TiO₂ 80°C+UV**

Sulla base della procedura appena descritta, nel pallone sono stati messi 0,1944 g di alcol benzilico, 0,0349 g di catalizzatore e 30 mL d'acqua; la miscela è stata riscaldata a 30°C ed è stato fatto fluire O₂ alla velocità di 25 NmL/min per tutta la durata del test (6 ore); infine è stata accesa la lampada posta accanto al pallone;

- **Reazione 5 con Pd 1,0% - Ag 1,0%/TiO₂ UV+UV**

Sulla base della procedura appena descritta, nel pallone sono stati messi 0,1951 g di alcol benzilico, 0,0315 g di catalizzatore e 30 mL d'acqua; la miscela è stata riscaldata a 30°C ed è stato fatto fluire O₂ alla velocità di 25 NmL/min per tutta la durata del test (6 ore); infine è stata accesa la lampada posta accanto al pallone;

5.5 Impostazione dell'analisi quantitativa

5.5.1 Metodo cromatografico

- Solvente: acetato di etile;
- Eluente: H₂;
- Standard interno: anisolo;
- Temperatura iniettore: 250°C;
- Temperatura rivelatore (FID): 270°C;
- Ordine di eluizione:

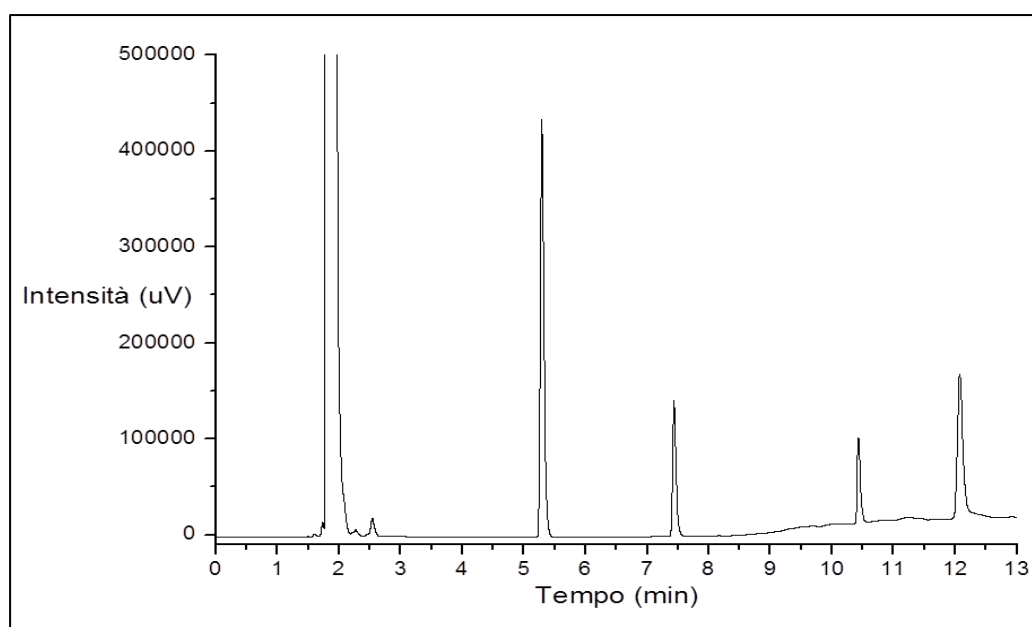
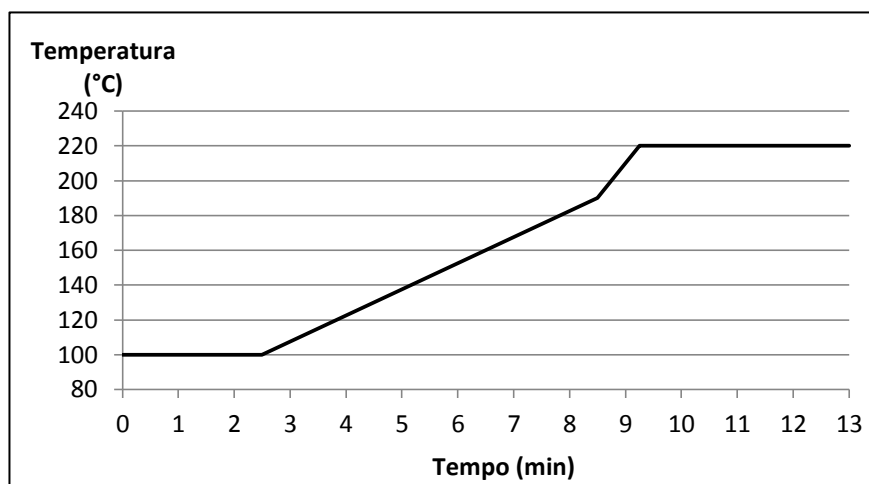


Figura 5.1: esempio di cromatogramma.

N° picco	Sostanza	T _{eb} (°C)	Tempo di ritenzione (min)
1	Acetato di etile	77,1	1,8
2	Anisolo	153,8	5,2
3	Benzaldeide	178,1	7,4
4	Alcol benzilico	205,3	10,4
5	Acido benzoico	249,2	12,1

Tabella 5.9: ordine di eluizione degli analiti.

- Programmazione della temperatura della colonna:



Velocità riscaldamento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo di permanenza alla temperatura raggiunta (min)
-	100,0	2,50
15,00	190,0	0,00
40,00	220,0	3,75

Figura 5.2 e Tabella 5.10: programma di temperatura della colonna.

5.5.2 Calibrazione

La calibrazione è stata fatta preparando varie soluzioni standard a diversa concentrazione contenenti alcol benzilico, benzaldeide, acido benzoico e anisolo sciolti in acetato di etile. Esse sono state ottenute per diluizione di una soluzione madre avente concentrazione 0,02 M in tutti gli analiti e per successiva aggiunta di una quantità costante di anisolo. Di ciascuna soluzione standard sono state fatte tre iniezioni da 1 µL ciascuna e delle aree ottenute è poi stata calcolata la media.

In tabella 5.13 sono riportate le concentrazioni degli analiti in ciascun standard:

N° standard	Conc. anisolo (mol/L)	Conc. benzaldeide (mol/L)	Conc. alcol benzilico (mol/L)	Conc. acido benzoico (mol/L)
1	0,001	0,0010	0,0010	0,0010
2	0,001	0,0020	0,0020	0,0020
3	0,001	0,0040	0,0040	0,0050
4	0,001	0,0100	0,0100	0,0100

Tabella 5.11: composizione delle soluzioni standard preparate per la calibrazione.

La retta di calibrazione di ciascun analita è stata ottenuta riportando in ascissa il rapporto tra la concentrazione dell'analita stesso e quella dello standard interno, e in ordinata il rapporto delle aree.

Di seguito sono riportate le rette di calibrazione dei vari analiti:

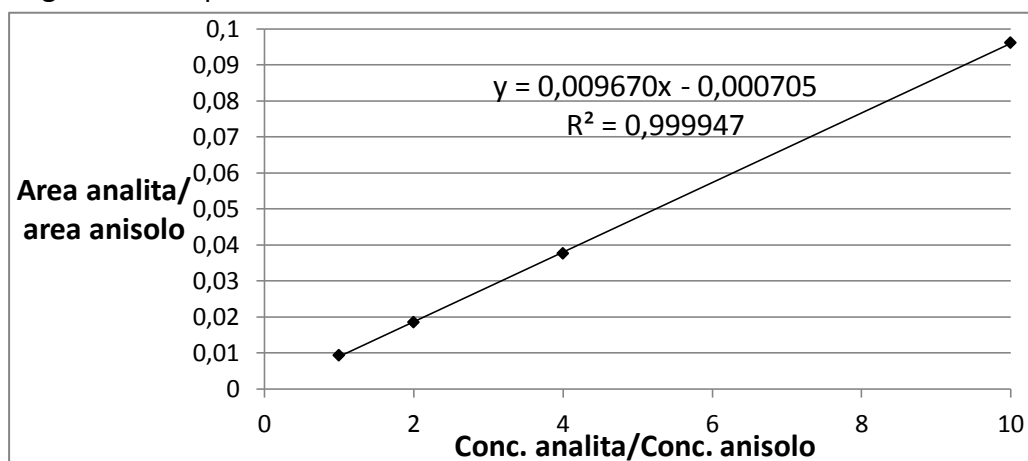


Figura 5.3: retta di calibrazione della benzaldeide.

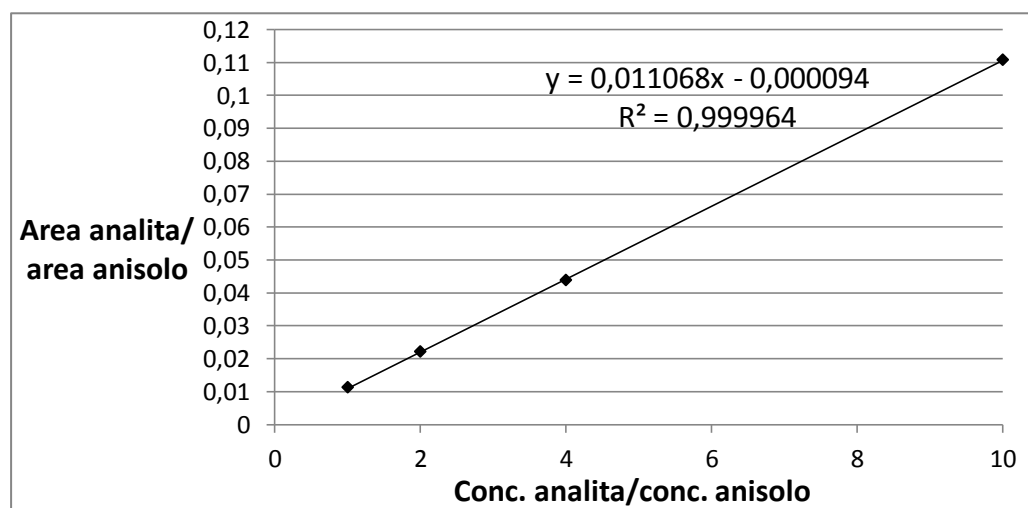


Figura 5.4: retta di calibrazione dell'alcol benzilico.

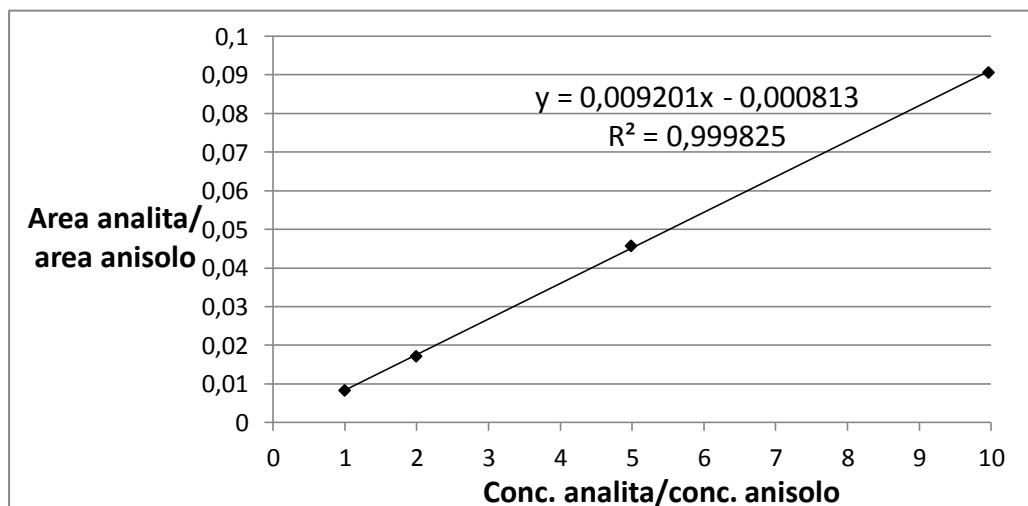


Figura 5.5: retta di calibrazione dell'acido benzoico.

5.5.3 Pretrattamento del campione

Il campione prelevato dalla miscela di reazione al termine del test catalitico è stato pesato e successivamente versato in un imbuto separatore, nel quale sono stati poi aggiunti 1 mL di HCl 1M e 15 mL di acetato di etile. In questo modo la fase organica è stata estratta da quella acquosa ed è stata trasferita in un matraccio da 50 mL nel quale sono poi stati aggiunti 2 mL di anisolo 0,05 M nel caso dei test eseguiti a pressione atmosferica, 2 mL di anisolo 0,2 M nel caso di quelli eseguiti a pressione maggiore. Infine la soluzione è stata portata a volume con acetato di etile.

Per verificare che l'estrazione avvenisse in modo quantomeno riproducibile e, possibilmente, in maniera completa, è stata preparata una soluzione che fosse rappresentativa di una generica miscela di reazione. La composizione della soluzione era alcol benzilico 0,04 M, benzaldeide 0,015 M e acido benzoico 0,005 M in 100 mL d'acqua. Di questa sono poi stati fatti, da due diversi operatori, due prelievi da 5 mL ciascuno i quali sono poi stati estratti ed analizzati secondo le procedure precedentemente descritte.

Bibliografia

- [1] C. Dalla Pina, E. Falletta e M. Rossi, *J. Catal.*, vol. 260, pp. 384-386, 2008.
- [2] G. A. Burdock, *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients*, London: CRC Press, 2004.
- [3] Leffingwell and Associates, «GRAS flavoring substance,» 1998.
- [4] A. Sethi, *Systematic Lab Experiments in Organic Chemistry*, New Age International, 2006.
- [5] K. Venkataraman, in *The Chemistry of Synthetic Dyes*, 1971, p. 116.
- [6] Parchem Fine & Specialty Chemicals, [Online]. Available: www.parchem.com/news-articles/Parchem-is-a-Leading-Supplier-of-Benzaldehyde-2-Sulfonic-Acid-N000149.aspx#.VACP2dJ_sIJ.
- [7] M. C. Lahimer, N. Ayed, J. Horriche e S. Belgaied, *Arabian J. Chem.*, 2013.
- [8] FAO/WHO, «Safety evaluation of certain food additives and contaminants,» Fifty-seventh meeting of the Joint FAO/WHO in Rome, 2001.
- [9] J. Harris e J. Opgrande, «Benzaldehyde derivatives,» IFEAT International Conference in Amelia Island, Florida, USA, 2000.
- [10] D. G. Lee e U. A. Spitzer, *J. Org. Chem.*, vol. 35, n. 10, pp. 3589-3590, 1970.
- [11] G. Rothenberg, in *Catalysis: Concepts and Green Applications*, Wiley-VCH, 2008, pp. 4-6.
- [12] T. F. Blackburn e J. Schwartz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, vol. 5, pp. 157-158, 1977.
- [13] V. R. Choudhary, A. Dhar, P. Jana, R. Jha e B. S. Upshade, *Green Chem.*, vol. 7, pp. 768-770, 2005.
- [14] J. Luo, H. Yu, H. Wang e F. Peng, *Chem. Eng. J.*, vol. 240, pp. 434-442, 2014.
- [15] V. R. Choudhary, P. A. Chaudhari e V. Narkhede, *Catal. Commun.*, vol. 4, pp. 171-175, 2003.
- [16] C. Zordevan, R. Hage e B. L. Feringa, *Chem. Comm.*, pp. 419-420, 1997.

- [17] A. Villa, N. Janjic, P. Spontoni, D. Wang, D. S. Su e L. Prati, *Appl. Catal., A*, vol. 364, pp. 221-228, 2009.
- [18] K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani e K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 10657-10666, 2004.
- [19] M. Besson e P. Gallezot, *Catal. Today*, vol. 57, pp. 127-141, 2000.
- [20] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, 1980.
- [21] S. Higashimoto, K. Okada, T. Morisugi, M. Azuma, H. Ohue, T. Kim, M. Matsuoka e M. Anpo, *Top. Catal.*, vol. 53, pp. 578-583, 2010.
- [22] A. Tanaka, K. Hashimoto e H. Kominami, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 14526-14533, 2012.
- [23] A. Tanaka, S. Sakaguchi, K. Hashimoto e H. Kominami, *ACS Catal.*, vol. 3, pp. 79-85, 2013.
- [24] M. Králik e A. Biffis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 177, pp. 113-138, 2001.
- [25] C. Dalla Valle, *Tesi di Laurea Magistrale*, Università degli Studi di Padova, 2013.
- [26] S. B. Brijmohan, S. Steven, R. A. Weiss e M. T. Shaw, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 8039-8045, 2005.
- [27] P. F. Siril, H. E. Cross e D. R. Brown, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 279, pp. 63-68, 2008.
- [28] S. M. Howdle, K. Jeřábek, V. Leocorbo, P. C. Marr e D. C. Sherrington, *Polymer*, vol. 41, pp. 7273-7277, 2000.
- [29] M. R. Buchmeiser, *Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis*, Wiley-VCH, 2005.
- [30] S. Durie, K. Jeřábek, C. Mason e D. C. Sherrington, *Macromolecules*, vol. 35, pp. 9665-9672, 2002.
- [31] O. Okay, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, pp. 735-744, 2000.
- [32] M. Bortolus, P. Centomo, M. Zecca, A. Sassi, K. Jeřábek, A. L. Maniero e B. Corain, *Chem. Eur. J.*, vol. 18, pp. 4706-4713, 2012.
- [33] M. P. Tsyurupa e V. A. Davankov, *React. Funct. Polym.*, vol. 53, pp. 193-203, 2002.

- [34] A. Ghaderi, M. Abbasian, S. Rahmani, H. Namazi, H. Baharvand e A. A. Entezami, *Iranian Polym. J.*, vol. 15, pp. 497-504, 2006.
- [35] Q. Q. Liu, L. Wang, A. G. Xiao, H. J. Yu e Q. H. Tan, *Eur. Polym. J.*, vol. 44, pp. 2516-2522, 2008.
- [36] P. Veverka e K. Jeřábek, *React. Funct. Polym.*, vol. 41, pp. 21-25, 1999.
- [37] D. H. Clemens e J. L. Raymond. Brevetto US3944507 A, 1976.
- [38] M. Zecca, P. Centomo e B. Corain, «Metal Nanoclusters Supported on Cross-Linked Functional Polymers: A Class of Emerging Metal Catalysts,» in *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*, Elsevier, 2007, pp. 201-232.
- [39] B. Corain, K. Jeřábek, P. Centomo e P. Canton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, pp. 959-962, 2004.
- [40] Lenntech, 13 Ottobre 2011. [Online]. Available: <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-K-2621-L.pdf>.
- [41] Purolite, 2006. [Online]. Available: http://www.purolite.com/Customized/CustomizedControls/Products/Resources/rid_80.pdf.
- [42] D. A. Skoog, F. J. Holler e S. R. Crouch, «Teoria dell'allargamento delle bande,» in *Chimica Analitica Strumentale*, EdISES, 2007, pp. 772-775.
- [43] P. Centomo, K. Jeřábek, D. Canova, A. Zoleo, A. L. Maniero, A. Sassi, P. Canton, B. Corain e M. Zecca, *Chem. Eur. J.*, vol. 18, pp. 6632-6643, 2012.
- [44] K. Jeřábek, M. Zecca, P. Centomo, F. Marchionda, L. Peruzzo, P. Canton, E. Negro, V. Di Noto e B. Corain, *Chem. Eur. J.*, vol. 19, pp. 9381-9387, 2013.
- [45] H. Yamato, T. Koshihara, M. Ohwa, W. Wernet e M. Matsumura, *Synthetic Met.*, vol. 87, pp. 231-236, 1997.
- [46] J. Biscaro, *Tesi di Laurea Triennale*, Università degli Studi di Padova, 2013.
- [47] M. Zecca, R. Fišera, G. Palma, S. Lora, M. Hronec e M. Králik, *Chem. Eur. J.*, vol. 6, n. 11, pp. 1980-1986, 2000.
- [48] B. Fon, *Tesi di Laurea Magistrale*, Università degli Studi di Padova, 2012.

Al termine di questo lavoro desidero ringraziare innanzitutto il mio relatore, il prof. Marco Zecca, per avermi permesso di seguire questo progetto di ricerca, per la grande disponibilità che ha dimostrato e per il prezioso aiuto offertomi.

Ringrazio anche il mio controrelatore, il prof. Leonard Prins, per gli utili confronti avuti in questi mesi e per gli spunti di riflessione che mi fornito.

Un grande grazie va anche al dott. Paolo Centomo per l'aiuto che mi ha sempre dato in laboratorio qualora ne avessi bisogno, e per i preziosi insegnamenti che mi ha trasmesso in ambito chimico e accademico ma anche relativi alla vita di tutti i giorni.

Grazie anche a Chiara per gli utili insegnamenti e consigli pratici che mi ha saputo dare e, insieme a Luca, per i momenti divertenti trascorsi in laboratorio tra un winner taco e l'altro.

Il grazie più grande lo rivolgo però alla mia famiglia che in questi cinque anni mi ha sempre sopportato e sostenuto in tutti i modi e senza la quale non avrei avuto la possibilità di portare a termine i miei studi.

Desidero poi ringraziare tutti i miei amici di Pieve e dintorni: Samuele, Cristian, Alberto, Mattia, Federico, Nicola, Daniel e Matteo per tutti i bei momenti passati insieme tra grigliate varie e infinite partite a risiko, contribuendo a distrarmi un po' soprattutto durante le sessioni di esami che sembravano non finire mai.

Grazie anche ai miei amici di Padova: Francesca, Riccardo, Elisa, Anna, Alice, Sofia e tutti gli altri compagni di corso per i vari spritz dopo il laboratorio e le belle serate passate insieme.

Infine desidero ringraziare i miei attuali coinquilini Aldo, Nicola e Nicola, i migliori avuti in questi cinque anni, per le divertenti serate passate in appartamento tra una birra e una partita a carte ma anche fuori.

Spero di non aver dimenticato nessuno; se così fosse, grazie anche a chi non ho già citato qui sopra...grazie a tutti!