



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI SCIENZE MM.FF.NN.

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

TESI DI LAUREA

SINTESI DI POLIMERI FUNZIONALI CONTENENTI
COMPLESSI POLIOSSOMETALLATI PER OSSIDAZIONI
CATALITICHE ETEROGENEE

Relatore: Dr. Mauro Carraro

Controrelatore: Prof. Antonino Morvillo

LAUREANDO:
Lorenzo Mognon

Anno Accademico 2010/2011

INDICE

Abbreviazioni ed acronimi.....	iii
1 Introduzione	1
1.1 Ossidazioni catalitiche	1
1.2 Introduzione generale sui poliossometallati.....	4
1.3 Poliossometallati ibridi come catalizzatori resistenti e building blocks per aggregati supramolecolari.....	11
1.3.1 Poliossometallati ibridi in catalisi ossidativa.....	12
1.3.2 Poliossometallati come catalizzatori per l'attivazione dell'acqua ossigenata.....	12
1.4 Introduzione di poliossometallati in matrici polimeriche organiche	14
1.4.1 Intrappolamento fisico	15
1.4.2 Interazioni elettrostatiche.....	16
1.4.3 Legame covalente	17
2 Scopo del Lavoro di Tesi	19
3 Risultati e discussione	20
3.1 Sintesi e caratterizzazione di poliossotungstati vacanti come precursori	21
3.1.1 $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$	21
3.1.2 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$	22
3.1.3 $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$	23
3.2 Preparazione di polimeri ibridi contenenti poliossotungstati polimerizzabili	24
3.2.1 Sintesi e caratterizzazione di poliossotungstati funzionalizzati ibridi come monomeri 24	
3.2.2 Poliossotungstati ibridi in matrici polimeriche	31
3.3 Attività catalitica dei poliossotungstati in matrici polimeriche.....	37
3.3.1 Studi dell'attività catalitica e ottimizzazione delle condizioni di reazione.....	37
3.3.2 Ossidazione di dibenzotiofene.....	42
3.4 Preparazione di POM contenenti cationi polimerizzabili	46
3.4.1 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4+}$	46
3.5 Conclusioni.....	48
4 Parte sperimentale	50
4.1 Solventi e reagenti.....	50
4.2 Strumentazione utilizzata	51

4.3	<i>Sintesi di polioossometallati</i>	52
4.3.1	Sintesi di complessi polioossometallati lacunari	52
4.3.2	Sintesi di decatungstato $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$	53
4.4	<i>Sintesi di complessi polioossometallati ibridi polimerizzabili</i>	53
4.4.1	Sintesi di $\text{TBA}_3\text{H}[(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_2\text{OSiW}_{11}\text{O}_{39}]$	53
4.4.2	Sintesi di $\text{TBA}_3\text{H}[(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_2\text{OSiW}_{10}\text{O}_{36}]$	54
4.4.3	Sintesi di $\text{TBA}_3\text{H}[(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_4\text{OSiW}_9\text{O}_{34}]$	55
4.4.4	Sintesi dei sali polimerizzabili di $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$	56
4.5	<i>Sintesi dei materiali polimerici</i>	57
4.5.1	Procedura generale di copolimerizzazione	57
4.5.2	Misura dell'indice di rigonfiamento	58
4.6	<i>Procedure per la catalisi</i>	58
4.6.1	Ossidazione omogenea di metil <i>p</i> -tolil solfuro	58
4.6.2	Ossidazione eterogenea di metil <i>p</i> -tolil solfuro	58
4.6.3	Analisi GC	59
4.6.4	Fattori di risposta e analisi quantitative	60
4.6.5	Ossidazione omogenea di dibenzotiofene	62
4.6.6	Ossidazione eterogenea di dibenzotiofene.....	62
4.6.7	Sintesi di dibenzotiofene 5-ossido	62
4.6.8	Analisi HPLC	63
4.6.9	Fattori di risposta e analisi quantitative	64
5	Bibliografia	67
6	Spettri FT-IR e NMR	70
	Ringraziamenti	81

Abbreviazioni ed acronimi

ACCN	1,1'-Azobis Cicloesano CarboNitrile
DBT	DiBenzoTiofene
EDM	EtilenglicoleDiMetacrilato
EDX	Analisi a dispersione di energia dei raggi X
ESI-MS	Spettroscopia di massa con ionizzazione electron spray
FT-IR	Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier
HPLC	Cromatografia Liquida ad alta pressione
IL	Liquidi ionici
<i>m</i> -CPBA	Acido metacloroperbenzoico
MMA	MetilMetAcrilato
MW	Irraggiamento con microonde
NMR	Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare
PMMA	PoliMetilMetAcrilato
POM	PoliOssoMetallato
SEM	Microscopia a scansione elettronica
SEP	Surfactant Encapsulated POM
TBA	TetraButil Ammonio $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{N}^+$
TBHP	Tetrabutildidroperossido
TEA	TetraEsil Ammonio $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5)_4\text{N}^+$
TGA	Analisi termo gravimetrica
THF	Tetraidrofurano
TOF	Frequenza di turnover (cicli catalitici nell'unità di tempo)
TON	Numero di turnover (cicli catalitici)
VBTA	VinilBenzilTrimetil Ammonio $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$

1 Introduzione

1.1 Ossidazioni catalitiche

Le reazioni di ossidazione hanno da sempre un ruolo fondamentale nella chimica organica, infatti nella maggior parte dei processi chimici (sia naturali che artificiali) sono presenti una o più reazioni di ossidazione.^{1,2} I processi ossidativi sono stati studiati sistematicamente dal XIX secolo, partendo da osservazioni sperimentali sulla degradazione di materiali organici come gomme, oli e grassi ad opera dell'ossigeno atmosferico. La prima teoria riguardo l'autossidazione di idrocarburi semplici con ossigeno (attraverso un meccanismo radicalico)^{3,4} risale agli anni '40 del secolo scorso. Lo studio delle reazioni di ossidazione è proseguito quindi a ritmo costante e, negli ultimi decenni, si è concentrato su processi catalitici selettivi, con particolare accento sullo sviluppo di processi regio- ed enantioselettivi, e sull'utilizzo di ossidanti blandi.⁵

Tra le reazioni di ossidazione attualmente più sfruttate dal punto di vista industriale ci sono quelle che portano alla sintesi di intermedi ad alto valore aggiunto, sia in ambito chimico sia farmaceutico, come l'idrossilazione di idrocarburi saturi e l'eossidazione di olefine.^{6,7}

Un altro interessante campo di applicazione della catalisi ossidativa è quello della purificazione da inquinanti: grazie agli *Advanced Oxidation Processes* (AOPs), si ottiene la degradazione ossidativa di molecole aromatiche ed alifatiche, quali fenoli, alcoli, ammine e acidi carbossilici, composti inorganici (ammoniaca e nitriti), zolfuri e pesticidi.^{8,9,10}

Le reazioni di ossidazione, oltre ad essere efficienti devono essere sostenibili. La sostenibilità è diventato un criterio fondamentale per lo sviluppo di nuovi processi ed il miglioramento di processi già esistenti (sia su scala di laboratorio, sia su scala industriale), ed ha portato allo sviluppo del concetto di "green chemistry".¹¹ Nelle reazioni di ossidazione, una maggior sostenibilità può essere ottenuta con l'utilizzo di ossidanti "environmentally friendly" (o "green oxidants"). Poiché l'ossidante viene spesso utilizzato in quantità stechiometrica (o maggiore), è infatti opportuno sceglierlo in modo da soddisfare alcuni criteri:

- facile reperibilità e basso costo;

- riduzione/eliminazione di sottoprodotti tossici e/o di difficile smaltimento;
- elevato contenuto di ossigeno attivo, per garantire *l'atom economy* del processo.

Una misura della sostenibilità degli ossidanti è, infatti, quella di misurarne la percentuale di ossigeno attivo, definita come il rapporto in peso fra gli atomi di ossigeno dell'ossidante che possono essere trasferiti al substrato e il peso dell'ossidante stesso. In Tabella 1.1 sono riportati gli ossidanti più utilizzati, la loro percentuale di ossigeno attivo e gli eventuali sottoprodotti che vengono a formarsi in seguito alla reazione di ossidazione.

Tabella 1.1 Classificazione degli ossidanti sulla base della percentuale di ossigeno attivo e dei sottoprodotti formati.¹²

Ossidante	% Ossigeno Attivo	Sottoprodotti
O ₂	100	-
H ₂ O ₂	47	H ₂ O
N ₂ O	36.4	N ₂
O ₃	33.3	O ₂
ClO ⁻	21.6	Cl ⁻
TBHP	17.8	(CH ₃) ₃ COH
HSO ₅ ⁻	10.5	HSO ₄
<i>m</i> -CPBA	10.2	ClC ₆ H ₄ COOH
IO ₄ ⁻	7.5	IO ₃ ⁻
PhIO	7.3	C ₆ H ₅ I

Sulla base dei criteri di sostenibilità introdotti precedentemente, il migliore tra gli ossidanti riportati in Tabella 1.1 risulta essere l'ossigeno molecolare, O₂,¹³ che infatti:

- è economico e abbondante nell'atmosfera;
- presenta un'elevata percentuale di ossigeno attivo (50% o 100%, rispettivamente, per il trasferimento di uno o due atomi di ossigeno al substrato);
- non dà sottoprodotti.

L'ossigeno molecolare è comunque poco utilizzato come ossidante a causa della sua inerzia cinetica: questa molecola, infatti, ha uno stato fondamentale di tripletto e,

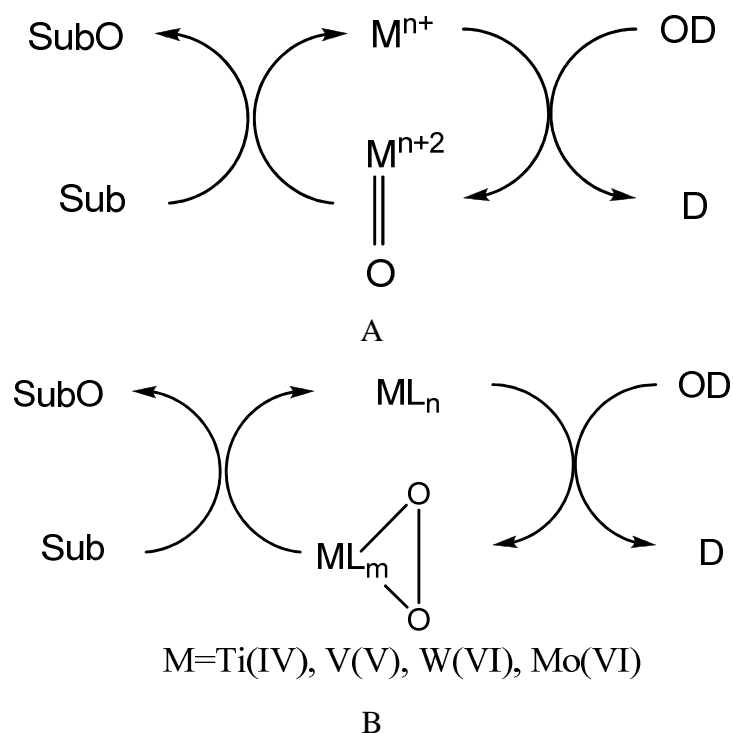
per la legge di conservazione del momento di spin, non può reagire con i substrati organici, che si trovano generalmente nello stato fondamentale di singoletto. Il suo utilizzo richiede quindi attivazioni di tipo chimico (con catalizzatori o mediante formazione di radicali organici) oppure fotochimico (con sensibilizzatori organici che promuovono la formazione di ossigeno di singoletto).

Un altro ossidante che soddisfa i criteri di sostenibilità è il perossido d'idrogeno (H_2O_2): presenta un elevato contenuto di ossigeno attivo (vedi Tabella 1.1) e, dopo la reazione, si ottiene solo acqua come sottoprodotto. Queste caratteristiche lo rendono un buon ossidante da impiegare anche in processi industriali, considerato il prezzo ormai accessibile. A livello pratico, tuttavia, ci sono alcune limitazioni riguardo all'uso dell'acqua ossigenata per reazioni di ossidazione di substrati organici:¹² la presenza di acqua, che può influenzare il decorso della reazione (formazione di una nuova fase e/o idrolisi dei prodotti di reazione) e la necessità di utilizzare un catalizzatore per aumentarne la reattività.

Un sistema catalitico ideale deve attivare l'ossidante senza promuoverne la decomposizione per via radicalica. Inoltre, per soddisfare i criteri di sostenibilità deve presentare le seguenti caratteristiche fondamentali:^{12,14}

- i. capacità di attivare H_2O_2 (o O_2) in fase acquosa, in sistemi *solvent-free* o in solventi *environmentally friendly*, come ad esempio in ambiente perfluorurato, liquidi ionici o anidride carbonica in fase supercritica;
- ii. elevata selettività;
- iii. stabilità termica, idrolitica e all'ossidazione nelle condizioni di reazione.

La selettività del catalizzatore è uno dei fattori più cruciali. Nel caso di attivazione dell'ossidante con metalli di transizione, la reazione avviene generalmente secondo lo Schema 1.1 A.



Schema 1.1 Attivazione di ossidanti da parte di metalli di transizione.

L'ossidante (OD), interagisce con la specie metallica M per formare un specie metallo-oxo, o oxene, con stato di ossidazione più elevato, che può trasferire l'atomo di ossigeno al generico substrato Sub, tornando allo stato iniziale per ripetere il ciclo catalitico. Questo tipo di attivazione è alla base della catalisi ossidativa metallo-enzimatica nei sistemi biologici, solitamente caratterizzata da elevate selettività ed efficienza.^{14,15} I metalli più utilizzati sono il ferro e il rame, ma sono noti sistemi che utilizzano altri metalli come manganese e vanadio. Lo studio della reattività di questi sistemi biologici è spesso considerato una pietra miliare nello sviluppo di metodi innovativi, “*biomimetic*”, di ossidazione.

Nel caso di complessi costituiti da ioni d^0 ($M = \text{Ti (IV)}, \text{V (V)}, \text{Mo (VI)}, \text{W (VI)}$), è possibile ottenere perossocomplessi con carattere elettrofilo, in grado di trasferire atomi di ossigeno a substrati quali solfuri, olefine, ammine, fosfine (Schema 1.1 B).

1.2 Introduzione generale sui poliossometallati

I poliossometallati (POM) cominciarono a essere studiati all'inizio del XIX secolo,¹⁶ quando si scoprì che molti metalli dei periodi iniziali della serie di transizione (come niobio, vanadio, tantalio, molibdeno e tungsteno) in elevato stato

di ossidazione (configurazioni d^0 o d^1), in soluzione acquosa a pH controllato ed in particolari condizioni di temperatura e concentrazione, possono formare ossoanioni polinucleari di dimensioni variabili fra pochi Å e alcune decine di nanometri.^{17,18,19,20,21}

I POM possono essere classificati sulla base della loro composizione chimica; riconducibile a due formule generali:^{22,23,24,25,26}

- a. $[M_mO_y]^{p-}$
- b. $[X_xM_mO_y]^{q-}$

dove M è il metallo di transizione principale che costituisce il polioossometallato (“addendo”), O è l’ossigeno e X può essere un altro metallo di transizione, un non metallo come fosforo, silicio, arsenico o antimonio o un altro elemento del gruppo p.

Nel primo caso (a) i polioossometallati sono chiamati isopolianioni, mentre nel secondo caso (b) vengono detti eteropolianioni.

In Figura 1.1 sono riportate le strutture di alcuni POM riportati in letteratura.

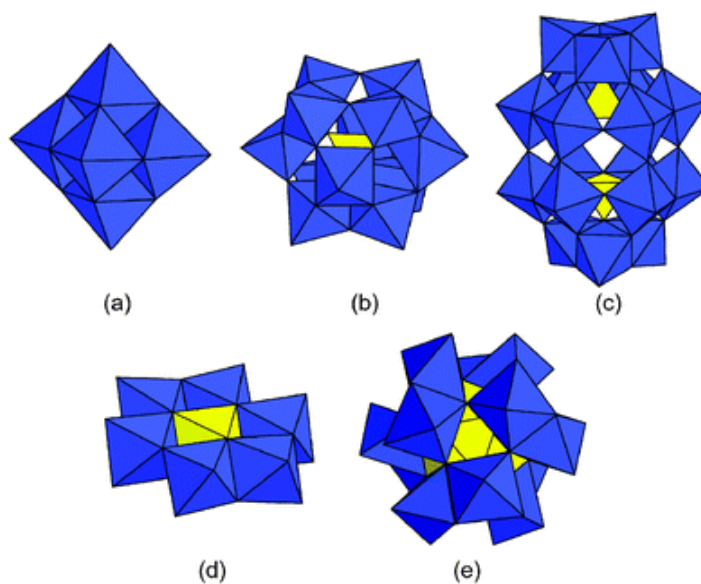


Figura 1.1 Alcune strutture a poliedri di polioossometallati: a) struttura di Lindqvist $[M_6O_{19}]^{2-}$ (M = Mo, W); b) struttura α -Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (X = P, Si, B, Al, Ge; M = Mo, W); c) struttura α -Well-Dawson $[X_2M_{18}O_{82}]^{n-}$ (X = P, Si; M = W, Mo); d) eteropolianione di Anderson-Evans $[XMo_6O_{24}]^{m-}$ (X = P, As); e) Struttura di Dexter, $XM_{12}O_{42}^{n-}$.

La struttura dei polioossometallati deriva dall’aggregazione di più unità ottaedriche MO_6 .^{17,23} All’interno dell’unità ottaedrica, solo uno o al massimo due atomi di ossigeno formano un doppio legame con l’atomo metallico centrale e non sono

perciò legati ad altri centri metallici del complesso, quindi vengono detti ossigeni terminali (legge di Lipscomb).²² I restanti atomi di ossigeno sono legati covalentemente a due centri metallici, permettendo la condensazione di varie subunità della struttura. Se in una delle subunità ottaedriche è presente un solo ossigeno terminale si parla di subunità *mono-oxo* (Figura 1.2, a); altrimenti se sono presenti due ossigeni terminali in posizione *cis* si parla di subunità *cis-di-oxo* (Figura 1.2, b).

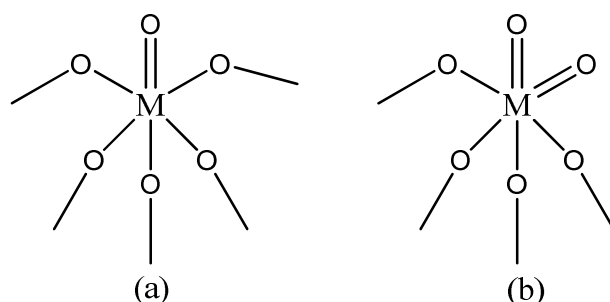


Figura 1.2. Ottaedri con formula MO_6 costituenti la maggior parte dei polioossometallati.

La presenza degli ossigeni terminali è fondamentale per avere formazione di strutture discrete ed evitare la formazione di solidi estesi (come nei comuni ossidi metallici): essendo meno basici, non sono adatti alla condensazione con le altre unità monomeriche, fornendo così una barriera alla polimerizzazione lineare.¹⁶

Non tutti i metalli di transizione possono formare polioossometallati; per ottenere questo tipo di strutture molecolari sono necessari alcuni requisiti sterici ed elettronici:¹⁶

- i. dimensioni (raggio ionico) compatibili con la coordinazione ottaedrica (ad es. non esistono POM di Cr (VI): le piccole dimensioni di questo ione - raggio ionico=0.58 Å- permettono di coordinare solamente fino quattro atomi di ossigeno);
- ii. orbitali *d* a bassa energia, disponibili per la formazione dei doppi legami metallo-ossigeno terminale (proprietà di retro donazione degli elettroni π dall'ossigeno).

Una delle più importanti classi di POM è quella degli eteropolianioni di Keggin aventi formula generale $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (dove $M = Mo$ (VI) o W (VI)). Keggin determinò la struttura dell'acido decatungstosforico esaidrato $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ tramite raggi X nel 1934;²⁴ questa struttura, riportata in Figura 1.3 viene detta α -

Keggin e consiste in un tetraedro centrale PO_4 circondato da 12 ottaedri WO_6 di tipo mono-osso terminale. Questi ottaedri a loro volta sono divisi in quattro gruppi, o triplete, M_3O_{13} , costituite da tre ottaedri uniti attraverso gli spigoli. Le quattro triplete sono condensate per condivisione dei vertici.

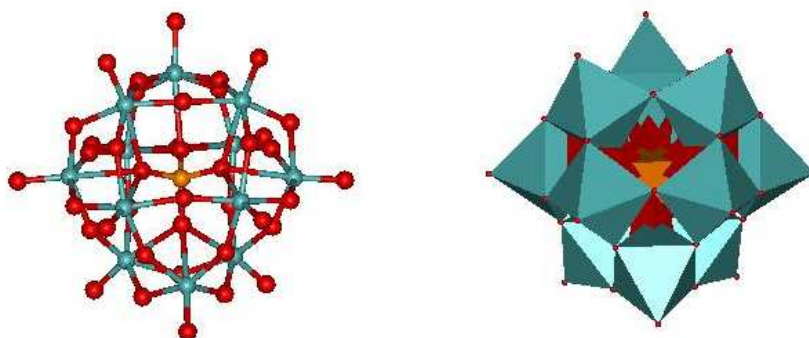


Figura 1.3 Due rappresentazioni della struttura α -Keggin di $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. a) nel modello *ball and stick* le sfere rosse sono atomi di ossigeno, quelle blu di tungsteno e la sfera arancione al centro è l'atomo di fosforo. b) nel modello poliedrico gli ottaedri blu sono centrati sugli atomi di tungsteno, i tetraedri rossi sugli ossigeni e il tetraedro arancione sull'atomo di fosforo.

Grazie alla struttura polianionica discreta, i complessi sono solitamente idrosolubili, ed è possibile eseguire le analisi in soluzione. Sia la struttura, sia la simmetria del polianione α -Keggin in soluzione acquosa sono state confermate tramite spettroscopia NMR eteronucleare (Tabella 1.2).^{27,28}

Tabella 1.2 Caratterizzazione tramite NMR eteronucleare degli eteropolianioni con struttura α -Keggin.

Polioossanione	$\delta(^{183}\text{W})^a$	$\delta(^{31}\text{P})^b$	$\delta(^{29}\text{Si})^c$	$\delta(^{17}\text{O})^d$
$\alpha\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	-99.4	-14.9		769 (O_I), 431,405 (O_B, O_C), n.d (O_A)
$\alpha\text{-}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	-103.8		-85.3	761 (O_I), 427,405 (O_B, O_C), 27 (O_A)

^arif.: WO_4^{2-} , 1M in D_2O ; ^brif.: 85% H_3PO_4 ; ^crif.: $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$; ^drif.: H_2O .

La presenza di un unico segnale per il tungsteno indica l'equivalenza chimica fra i 12 atomi di tungsteno (simmetria T_d). Si osserva un singoletto anche per l'atomo centrale (P o Si nel caso di strutture tipo α -Keggin).^{25,26} I quaranta atomi di ossigeno

presenti nella struttura non sono né chimicamente né magneticamente equivalenti e presentano 4 tipi di segnale diversi attribuibili rispettivamente a:

- i. 4 ossigeni legati all'atomo centrale (O_A);
- ii. 12 ossigeni terminali (O_t);
- iii. 12 ossigeni a ponte fra triplette differenti per condivisione di un vertice (O_B);
- iv. 12 ossigeni a ponte all'interno della stessa tripletta per condivisione di uno spigolo (O_C).

Sono presenti diversi isomeri strutturali dei POM di tipo Keggin, formalmente ottenuti dalla struttura α per rotazioni di 60° di una (isomero β), due (isomero γ), tre (isomero δ) o quattro (isomero ϵ) triplette M_3O_{13} .^{16,17} Questi isomeri sono caratterizzati da una simmetria inferiore e da una minore stabilità termodinamica rispetto alla struttura α .

I poliossometallati presentano una grande varietà di strutture, ottenibili variando opportunamente alcuni parametri di reazione come concentrazione, rapporto stechiometrico fra i reagenti, temperatura e pH. Inoltre, le proprietà dei poliossometallati isostrutturali possono essere modulate variando l'atomo centrale X o il contro catione: ad es. la scelta di un appropriato controione permette la solubilizzazione dei POM in diversi solventi, da quelli apolari come toluene o diclorometano (con cationi lipofili come il tetraottilammonio o il cetilpiridinio), all'acqua (con cationi alcalini o protoni).

I POM possono inoltre coordinare efficientemente diversi metalli di transizione, come cromo, ferro, manganese, cobalto e rutenio. Questa coordinazione può avvenire secondo due modalità principali:^{16,17,18}

- i. coordinazione superficiale del catione metallico, per interazione elettrostatica con gli ossigeni sulla superficie del POM (*Supported Complexes*);
- ii. incorporazione del metallo di transizione nella struttura del poliossometallato (*Transition Metals Substituted Polyoxometalates* o *TMSP*);

I primi si formano preferenzialmente con poliossometallati caratterizzati da elevata carica superficiale, mediante interazioni deboli tra il POM ed il nucleo metallico, e vengono generalmente sintetizzati in solventi organici. I TMSP, invece,

presentano una maggiore stabilità in quanto il metallo di transizione è a tutti gli effetti un elemento costitutivo della struttura polianionica.

La sintesi di TMSP prevede l'utilizzo di poliossometallati vacanti o "lacunari".^{16,29} Questi complessi derivano dagli originali POM saturi, tramite perdita di uno o più unità ottaedriche MO_6 , dando così delle vacanze superficiali. La procedura sintetica dipende dalla stabilità del complesso lacunare stesso, che viene ottenuto da precursori "saturi" in opportune condizioni sperimentali.

In Figura 1.4 viene riportato come esempio di POM lacunare, il complesso monovacante di tungsteno (XM_{11}), derivato dalla struttura α -Keggin.³⁰

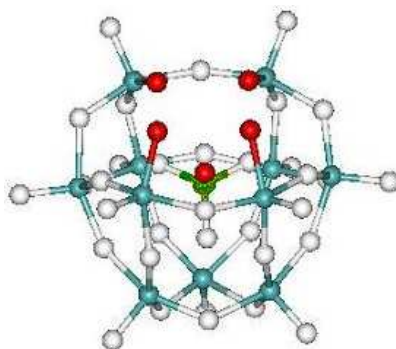
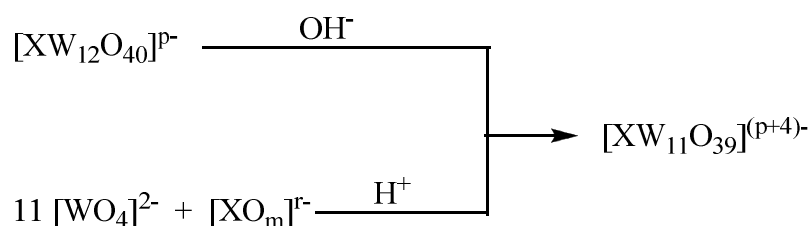


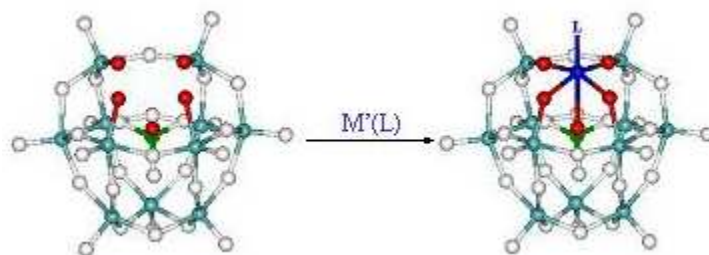
Figura 1.4 Modello *ball and stick* per la struttura del POM α -Keggin monovacante $[XW_{11}O_{39}]^{p-}$. Le sfere blu sono gli atomi di tungsteno, quelle bianche sono atomi di ossigeno e quelle rosse atomi di ossigeno nucleofili attorno al sito lacunare. La sfera verde è l'eteroatomo centrale X.

Questo complesso presenta cinque "ossigeni lacunari" (in rosso in Figura 1.4) che formano un sito polidentato in grado di coordinare una grande varietà di metalli di transizione. In questo caso particolare i complessi monovacanti $XW_{11}O_{39}^{p-}$ ($X = P, Si$) sono stabili ed isolabili. Oltre alla preparazione a partire dal complesso saturo in opportune condizioni di pH, è possibile anche prepararli per via diretta, come illustrato nello Schema 1.2.



Schema 1.2. Procedure generali di sintesi del complesso α -Keggin monovacante $[XW_{11}O_{39}]^{p-}$.

Il poliossometallato vacante viene quindi fatto reagire con un opportuno precursore del metallo di transizione M' che si vuole incorporare, dando così un TMSP (Schema 1.3).



Schema 1.3. Incorporazione di un metallo M' nella “lacuna” del poliossometallato monovacante $[XW_{11}O_{39}]^{n-}$.

Con le stesse procedure sintetiche si possono ottenere TMSP a partire da specie di- (XM_{10}) e tri-vacanti (XM_9), ottenute dalla formale perdita rispettivamente di due o tre unità ottaedriche (Figura 1.5).³¹

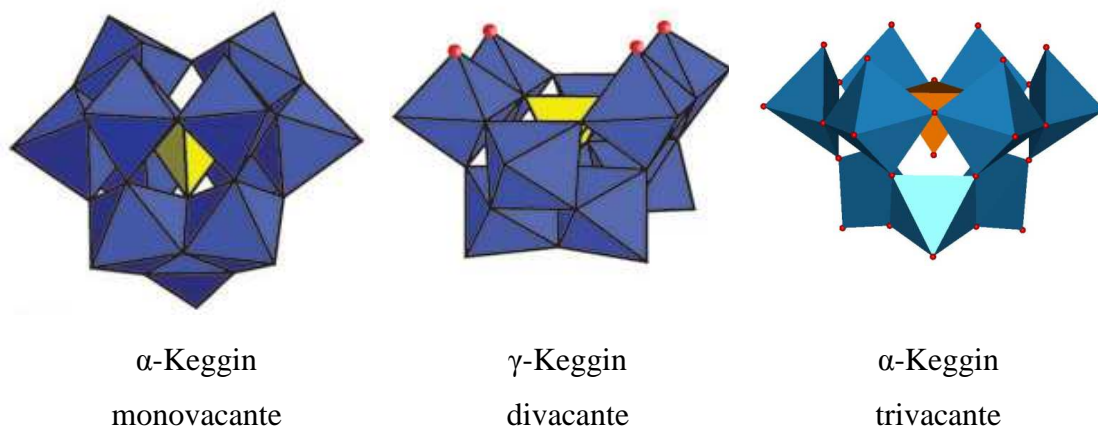


Figura 1.5 Strutture poliedriche per i poliossotungstati di Keggin mono-, di- e tri- vacanti.

L'elevata versatilità in termini di struttura, composizione chimica, densità elettronica e carica polianionica, rende i POM sostituiti con metalli ottimi candidati come catalizzatori per processi ossidativi.

1.3 Poliossometallati ibridi come catalizzatori resistenti e building blocks per aggregati supramolecolari.

Gli ossigeni terminali coordinativamente insaturi dei poliossoanioni vacanti possono essere sfruttati anche per formare complessi ibridi organici-inorganici mediante reazioni di sostituzione nucleofila.^{32,33,34}

La metodologia sintetica, ottimizzata per ottenere questo tipo di complessi ibridi, prevede l'impiego di opportuni reagenti organici con carattere elettrofilo, generalmente cloruri di organosilani o trialcossi organosilani. La funzionalizzazione avviene con rese fra il 65 e il 90%.³⁵

Il poliossoanione vacante viene scelto in base alla sua stabilità idrolitica: queste reazioni infatti vengono effettuate a pH acido (quando si utilizzano i trialcossisilani come elettrofili). Il complesso bivacante $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ ha una buona stabilità idrolitica ed è usato comunemente nelle reazioni di funzionalizzazione. Come si può notare in Figura 1.5, nella sua struttura sono presenti quattro atomi di ossigeno vacanti equivalenti, su cui si possono effettuare reazioni di di- e tetra- sostituzione (aggiungendo, rispettivamente, due o quattro equivalenti di organosilano rispetto al POM).

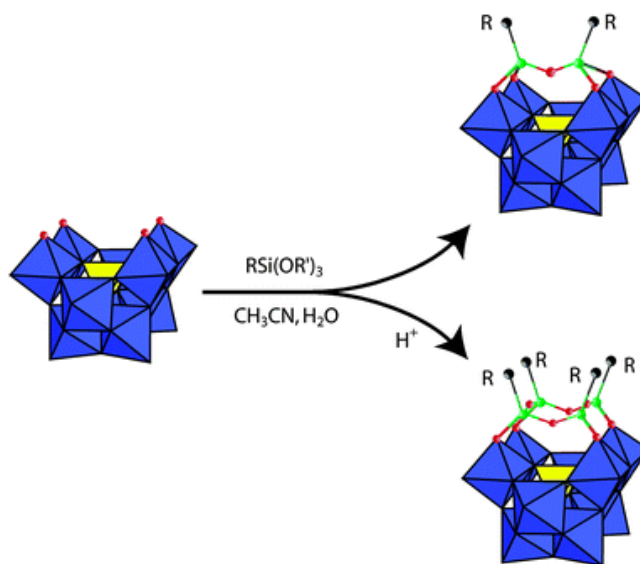


Figura 1.6 Struttura dei derivati di decatungstosilicato di- e tetra-sostituiti.

Con questo tipo di funzionalizzazione è possibile:^{36,37}

- stabilizzare strutture che potrebbero dare isomerizzazione o decomposizione;³⁸

- ii. modificare opportunamente le proprietà chimico-fisiche dei POM;
- iii. supportare molecole organiche e catalizzatori organometallici;³⁹
- iv. ancorare residui di diversa natura (dendrimeri,³³ amminoacidi,⁴⁰ etc.)
- v. preparare molecole anfifiliche, contenenti estesi domini idrofobici.
- vi. introdurre gruppi funzionali da sfruttare per la costruzione di materiali ibridi.⁴¹

1.3.1 Poliossometallati ibridi in catalisi ossidativa

I poliossometallati sono stati utilizzati in diversi ambiti di ricerca,^{18,42} dalla scienza dei materiali alle tecniche analitiche ed elettrochimiche, fino alla chimica medicinale ed alla fotochimica.

Il loro utilizzo principale è in catalisi, principalmente come catalizzatori acidi di Brönsted e per le reazioni di ossidazione in fase omogenea. I catalizzatori basati su poliossometallati sono stati studiati sistematicamente a partire dalla fine degli anni '70, ampliandone l'applicazione a nuove classi di reazioni, come l'idrogenazione,⁴³ la click chemistry,⁴⁴ reazioni di cross-coupling,⁴⁵ etc.

Per quanto riguarda le ossidazioni, a differenza della maggior parte dei composti organometallici comunemente utilizzati nelle reazioni di ossidazione, i catalizzatori a base di poliossometallati sono stabili in presenza di ossigeno molecolare in un ampio intervallo di temperature, fino a 350-450 °C.

1.3.2 Poliossometallati come catalizzatori per l'attivazione dell'acqua ossigenata.

Essendo molecole composte principalmente da metalli di transizione in alto stato d'ossidazione (d^0), i poliossometallati lacunari sono ottimi candidati per l'attivazione dell'acqua ossigenata.⁵ La presenza di siti lacunari reattivi favorisce la coordinazione diretta di molecole di acqua ossigenata,^{46,47,48,49} mentre ulteriori metalli di transizione (es: Zr(IV), Hf(IV), Ti(IV)) possono essere incorporati per formare osso e/o perosso complessi cataliticamente attivi.^{48,49,50,51}

Nei poliossometallati ibridi le proprietà catalitiche risultanti dipendono fortemente dalla struttura e dalla composizione dei due domini, organico ed inorganico, del complesso.

Fra i catalizzatori ibridi studiati, il polianione ibrido $[(\text{PhPO})_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{4-}$ è stato impiegato nell'ossidazione di varie classi di substrati in presenza di acqua ossigenata. Le reazioni sono state effettuate in solventi non alogenati in presenza di riscaldamento convenzionale o irraggiamento con microonde (MW).³³ Il riscaldamento a MW è un'ottima tecnica da utilizzare in presenza di POM: essendo molecole polianioniche è possibile sfruttare il meccanismo di conduzione ionica per incrementare la conversione dell'energia radiante in energia termica.^{52,53,54} Grazie all'irraggiamento MW è stato possibile ossidare, olefine, alcoli, solfuri e specie elettronegative come alcheni disattivati, chetoni e solfossidi. I migliori risultati sono stati ottenuti per l'ossidazione di olefine sostituite, alcoli benzilici e solfuri organici, con buone rese di conversione di H_2O_2 (fino al 99%) in tempi brevi (10-50 minuti di irraggiamento MW) in presenza di 0.8% mol di catalizzatore.³³ Lo studio del meccanismo di reazione ha permesso suggerire la formazione di un intermedio η^1 -idroperosso.⁵⁵

Il complesso ibrido $[(\text{PhPO})_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{4-}$ è stato testato anche utilizzando solventi neoterici come i liquidi ionici (IL),³³ che si sono dimostrati essere validi mezzi di reazione per le ossidazioni,^{56,57,58} ed offrono la possibilità di creare "fasi catalitiche" *ad hoc* variando opportunamente la natura dei cationi e degli anioni (o delle miscele) che li compongono.⁵⁹

Test catalitici sono stati condotti sul *cis*-ciclottene, in liquidi ionici sia idrofili che idrofobi, basati sul catione 1-butil-3-metilimidazolio, $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ e differenti anioni sia idrofili ($[\text{BF}_4]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$), che idrofobi ($[\text{PF}_6]^-$ e $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$). Le reazioni sono state condotte a $T=50$ °C. I risultati migliori, in termini di selettività per la reazione di epossidazione, sono stati ottenuti per le reazioni condotte in IL idrofobi, ($[\text{C}_4\text{mim}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ e $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$), dando frequenze di turnover (TOF) massimi, rispettivamente, di 5.7 e 3.5 TON min^{-1} per la reazione condotte in presenza di un ridotto contenuto d'acqua (11%).³³

L'utilizzo dei IL come solventi permette anche di sfruttare ancora più efficacemente il riscaldamento a MW, garantendo un efficiente riscaldamento, amplificato per conduzione ionica, anche a potenze molto basse (4-10 MW). Nelle condizioni sperimentate, è stata osservata epossidazione quantitativa in 1 min, con un valore di TOF circa 35 volte più alto rispetto a quello ottenuto con il riscaldamento convenzionale. Con l'utilizzo di solventi e tecniche di riscaldamento alternativi è

stato quindi possibile sviluppare una strategia innovativa di immobilizzazione, attivazione e recupero del catalizzatore.³³

1.4 Introduzione di poliossometallati in matrici polimeriche organiche

Per diminuire l'impatto ambientale dei catalizzatori basati su POM (che comunque contengono metalli pesanti), sono state sviluppate diverse tecniche di immobilizzazione/eterogenizzazione di questi composti, ad esempio incorporandoli in matrici polimeriche.

I polimeri organici sono spesso utilizzati come materiali *host* in virtù della loro semplicità di sintesi, basso peso molecolare e duttilità.^{60,61,62} L'inserimento di componenti inorganici nella matrice polimerica permette inoltre di accoppiare le proprietà dei due sistemi, portando a materiali ibridi dal comportamento innovativo. Tradizionalmente, infatti, composti inorganici micrometrici sono stati utilizzati per incrementare la forza meccanica e la stabilità termica e chimica dei polimeri. Il materiale polimerico così ottenuto mantiene le usuali proprietà macroscopiche, fondamentali per le applicazioni pratiche, ma acquista resistenza e nuove funzionalità. Materiali ibridi di questo tipo hanno grande potenzialità in molti campi applicativi grazie alle loro proprietà ottiche, elettriche, magnetiche e catalitiche.

Inoltre, il crescente sviluppo di tecniche di miniaturizzazione (per applicazioni sintetiche ed analitiche) ha permesso di utilizzare i polimeri come matrici per assemblare e immobilizzare componenti nanometriche.

Le principali strategie per la fabbricazione di materiali ibridi POM-polimero organico sono riportate in Figura 1.7 e descritte più dettagliatamente nei prossimi paragrafi.

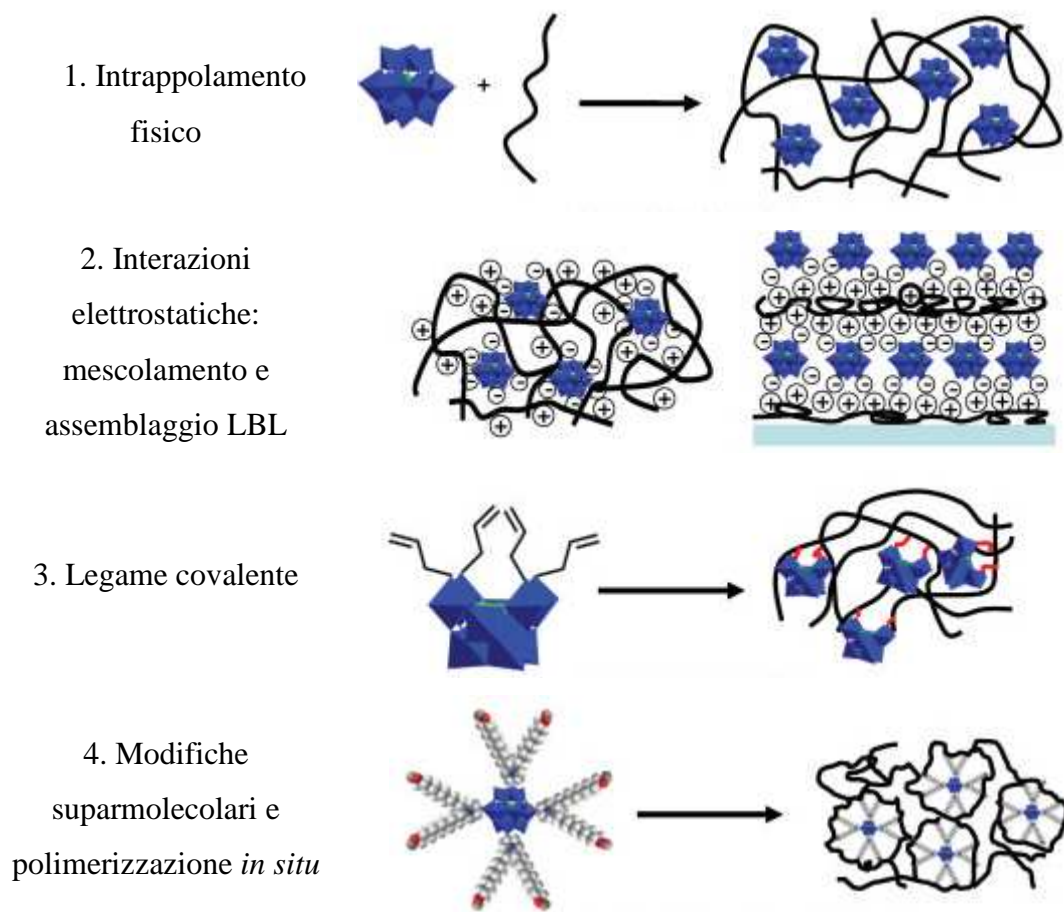


Figura 1.7 Principali strategie di sintesi per materiali ibridi POM-polimero.

1.4.1 Intrappolamento fisico

Per preparare materiali polimerici ibridi mediante intrappolamento fisico è sufficiente partire da una opportuna soluzione omogenea, da cui si ricavano film compositi tramite *dipping* o *spin coating*. I polimeri impiegati in questo tipo di immobilizzazione sono solitamente solubili in acqua, come polivinilalcol (PVA), poliacrilammide (PAA) e polivinilpirrolidone (PVP). Esempi di intrappolamento fisico sono la dispersione uniforme di $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ in polietilenglicole (PEG),⁶³ che porta ad un materiale con nuove proprietà fisiche, ma che conserva le proprietà fotocromiche e riducenti del POM, o la sintesi di film di agarosio dopate con $[\text{Eu}(\text{SiW}_{10}\text{MoO}_{39})_2]^{13-}$ trasparenti e flessibili, in grado di dare luminescenza modulabile.⁶⁴ Per espandere questo tipo di approccio anche ai polimeri lipofili, è possibile promuovere la solubilità dei POM nei solventi organici utilizzati, mediante metatesi del catione:⁶⁵ il controcatone del POM può essere così sostituito da

tensioattivi con lunghe catene alchiliche, dando un POM incapsulato (*Surfactant Encapsulated POM*, SEP), in un intorno idrofobico, per migliorarne la dispersione nei solventi organici.⁶⁶ Ad es. il complesso $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ è stato preparato come sale fluorofilico per permetterne la solubilizzazione in mezzi fluorurati ed aumentarne l'affinità nei confronti di membrane fluorurate. Il materiale risultante è stato applicato in reazioni di fotoossigenazione catalitica.⁶⁷

Alternativamente, materiali ibridi possono essere ottenuti anche mediante immobilizzazione per polimerizzazione *in situ*, disperdendo i POM all'interno di una miscela di monomeri polari, prima di avviare il processo di polimerizzazione.³³

Il limite nella preparazione di materiali ibridi mediante intrappolamento fisico è la mancanza di un effettivo fissaggio fra il dominio organico e quello inorganico, che ne compromette la stabilità e può portare a separazioni di fase fra POM e matrice polimerica, limitandone fortemente le applicazioni.

1.4.2 Interazioni elettrostatiche

Per incrementare la stabilità del materiale ibrido, una possibilità è quella di ancorare il POM alla matrice polimerica tramite interazioni elettrostatiche. In particolare, alcuni polielettroliti solubili in acqua possono formare complessi supramolecolari con i POM tramite scambio ionico. Ad es., mescolando una matrice polimerica carica positivamente di polietilenammina (PEA) reticolata e opportuni POM, si ottiene un materiale ibrido con incrementata affinità per substrati organici, come gli alcol secondari, promovendone l'ossidazione catalitica a chetoni⁶⁸. I POM possono anche essere assemblati con polielettroliti cationici utilizzando la tecnica strato su strato (*layer-by-layer*, LBL)^{69,70}. Con questa metodologia sono state sintetizzate pellicole mono- e polistrato di polivinilpiridina (PVP) / POM su elettrodi d'oro, ed è stato possibile controllarne lo spessore e le proprietà chimico-fisiche. I materiali ottenuti possono essere impiegati per svariate applicazioni: elettrocromismo, foto-elettrochimica, sensoristica e catalisi.⁷¹ Questa tecnica può essere utilizzata anche per ottenere assemblaggi LBL su superfici di templati sferici, ottenendo, dopo la rimozione dei templati, delle microcapsule sferiche contenenti POM sulla superficie.⁷²

Il limite di questa tecnica di sintesi è quello di poter essere applicata solo alle matrici polielettrolitiche, e di non essere adattabile a polimeri non carichi.

1.4.3 Legame covalente

Come visto in precedenza, molti POM possono essere covalentemente modificati con gruppi funzionali organici. Utilizzando gruppi insaturi, questi derivati possono essere copolimerizzati con differenti monomeri a dare materiali ibridi stabili e caratterizzabili.

Ad es., in seguito a reazione tra un POM di Lindqvist $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ e $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ si ottiene il polianione $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHNCH}_2)]^{2-}$, grazie alla formazione di un legame di tipo immidico $\text{M}=\text{N}$, con carattere di triplo legame. Il poliossomolibdato ibrido è stato legato alle catene laterali di una matrice di polistirene, tramite semplice copolimerizzazione radicalica.⁷³

Alternativamente, si può effettuare la polifunionalizzazione del POM. Ad es. il complesso divacante $\{[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}]_2\text{OSiW}_{10}\text{O}_{36}\}^{4-}$ ed il complesso monovacante $\{[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}]_2\text{OSiW}_{11}\text{O}_{39}\}^{4-}$ permettono l'introduzione del POM in matrici polimeriche tramite legami covalenti. In questo caso i derivati ibridi agiscono sia da monomero che da reticolante, aumentando la stabilità del materiale ibrido risultante.⁴¹

Oltre che a matrici polimeriche estese, i POM possono essere legati covalentemente a nanoparticelle polimeriche. Ad es., il complesso vacante $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$, è stato funzionalizzato con mercaptosilani. Le molecole ibride risultanti sono state a loro volta legate a nanoparticelle di polistirene funzionalizzate con clorobenzile, mediante reazioni di sostituzione nucleofila.⁷⁴ Il materiale ibrido nanostrutturato ottenuto presenta un'elevata area superficiale, che lo rende un ottimo candidato per applicazioni catalitiche e risulta essere stabile nel tempo.

Nonostante i buoni risultati ottenuti sfruttando il legame covalente per ottenere materiali ibridi POM-polimero, questa strategia di sintesi presenta un limite intrinseco: infatti, possono essere impiegate solamente alcune classi di POM, solitamente poliossomolibdati o POM lacunari.

Un metodo di applicabilità generale consiste nell'incapsulare il POM con surfattanti cationici recanti gruppi insaturi, in modo da ottenere SEP polimerizzabili. Questi risultano essere solubili in monomeri apolari e, in seguito a copolimerizzazione *in situ*, permettono di ottenere un materiale ibrido in cui gli stessi SEP sono legati covalentemente alla matrice polimerica. Ad es., $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ e DMDA in PMMA

sono stati utilizzati per ottenere una dispersione uniforme di POM nella matrice ed un materiale ibrido altamente stabile.⁷⁵

Con questa strategia di sintesi è possibile ottenere anche strutture ordinate nanometriche. In particolare, utilizzando la polimerizzazione in miniemulsione, sono state ottenute nanoparticelle uniformemente dopate con SEP.⁷⁶

2 Scopo del Lavoro di Tesi

Il lavoro di ricerca, svolto durante l'internato di Tesi, è stato dedicato allo studio di nuovi sistemi catalitici stabili, per condurre reazioni di ossidazione in presenza di un ossidante sostenibile come l'acqua ossigenata.

A tale scopo, sono stati presi in considerazione dei sistemi eterogenei basati sull'uso di complessi poliossometallati ibridi, caratterizzati da elevata stabilità in condizioni ossidanti. Il lavoro è stato quindi focalizzato al raggiungimento dei seguenti obiettivi:

- (i) Progettazione, sintesi e caratterizzazione di alcuni complessi poliossometallati contenenti gruppi funzionali adatti alla preparazione di polimeri ibridi;
- (ii) Sperimentazione di strategie sintetiche per ottenere l'ancoraggio covalente di POM, funzionalizzati con residui organici, a matrici polimeriche;
- (iii) Valutazione della reattività del catalizzatore supportato in reazioni di ossidazione di substrati organici (solfuri) con H_2O_2 ;
- (iv) Ottimizzazione delle prestazioni del polimero catalitico, attraverso variazioni della composizione;
- (v) Valutazione della possibilità di recupero e riciclo del polimero in solventi diversi.

Poliossotungstati lacunari sono stati quindi funzionalizzati con 2/4 residui organici contenenti doppi legami terminali. La preparazione dei polimeri catalitici è stata condotta per via radicalica, ottimizzando la composizione dei singoli monomeri, allo scopo di ottenere un polimero amorfo, stabile e reticolato. I polimeri ibridi sono stati quindi caratterizzati mediante tecniche analitiche per lo studio della composizione e della morfologia.

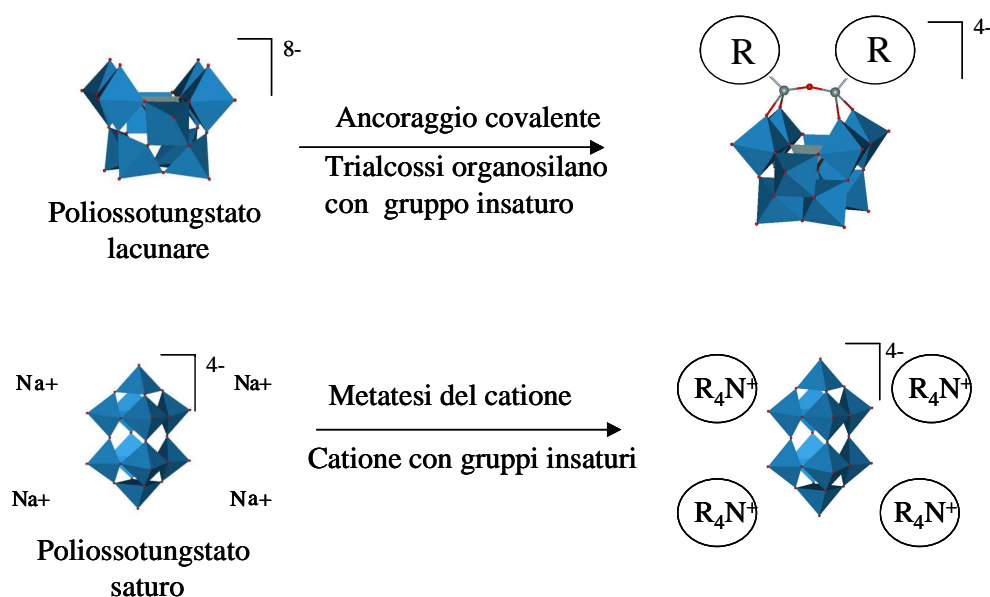
I test catalitici sono stati dedicati all'individuazione di un sistema eterogeneo efficiente, stabile e riciclabile. Oltre a reazioni di ossidazione del substrato modello metil *p*-tolilsolfuro con H_2O_2 , sono state condotte reazioni di ossidazione del dibenzotiofene, per le implicazioni in campo ambientale che riveste la reazione di conversione al corrispondente solfone.

3 Risultati e discussione

Come anticipato nell'introduzione, i poliossometallati sono dei building block molto versatili per lo sviluppo di nuovi materiali funzionali.⁷⁷ Per gli scopi del presente progetto siamo interessati alla sintesi di POM con gruppi polimerizzabili, in modo da inserirli in matrici polimeriche.

Nel corso del lavoro di Tesi, sono state sperimentate due strategie di sintesi (schema 3.1) :

- 1) Funzionalizzazione del POM tramite legame covalente con organosilani contenenti un gruppo olefinico;
- 2) Scambio dei cationi alcalini del POM con cationi organici polimerizzabili.



Schema 3.1 Strategie di sintesi di POM con gruppi polimerizzabili

La prima strategia prevede di far reagire un complesso lacunare, contenente atomi di ossigeno con reattività nucleofila, per ottenere una condensazione con gruppi silanolic e formare quindi nuovi legami W-O-Si. La seconda prevede di isolare il complesso mediante precipitazione da una soluzione acquosa, in seguito ad aggiunta di un catione tetralchilammonio.

Nei prossimi paragrafi verranno quindi discusse le sintesi dei POM ibridi, a partire dalla preparazione precursori inorganici.

3.1 Sintesi e caratterizzazione di poliossotungstati vacanti come precursori

Tre diversi precursori lacunari sono stati sintetizzati seguendo le procedure riportate in letteratura.^{78,31} In particolare sono stati utilizzati i poliossotungstati di Keggin mono- $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ (**1**), di- $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ (**2**) e tri-vacante $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ (**3**).

La scelta di utilizzare derivati silicati deriva dalla maggiore stabilità idrolitica, rispetto ad altri complessi lacunari (fosfati, germanati).³³

Per questa classe di complessi, l'NMR eteronucleare costituisce una tecnica fondamentale per monitorare il decorso delle reazioni. Il numero di segnali osservati mediante ^{183}W -NMR, in particolare, permette di verificare il mantenimento della simmetria strutturale dei complessi utilizzati, mentre lo spostamento relativo dei set di segnali fornisce informazioni sulla selettività della reazione di funzionalizzazione.

La presenza del silicio interno alla struttura, inoltre, rende particolarmente conveniente il monitoraggio delle reazioni di funzionalizzazione con organosilani, grazie alla possibilità di sfruttare il ^{29}Si -NMR per controllare la stechiometria degli addotti.

Di seguito verranno quindi illustrati alcuni dati relativi alla sintesi ed alla caratterizzazione dei complessi utilizzati, con particolare attenzione alle caratteristiche spettrali. Mentre i complessi inorganici sono noti in letteratura e la loro struttura è stata ottenuta mediante diffrazione ai raggi X, i complessi ibridi organico-inorganici non sono ancora stati pubblicati.

3.1.1 $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$

Il precursore monovacante è stato isolato come sale di potassio idrosolubile. La sintesi consiste nell'aggiunta di 1 eq. di Na_2SiO_3 a 11 eq. di $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ in soluzione acquosa a pH compreso fra 5 e 6 (HCl), in condizioni di riflusso. Lo spettro ^{183}W -NMR è riportato in Figura 3.1: il sistema di spin consiste in sei segnali

con rapporto di integrazione 2:2:2:2:2:1, in accordo con una simmetria C_3 che comporta sei gruppi di atomi di tungsteno non equivalenti.

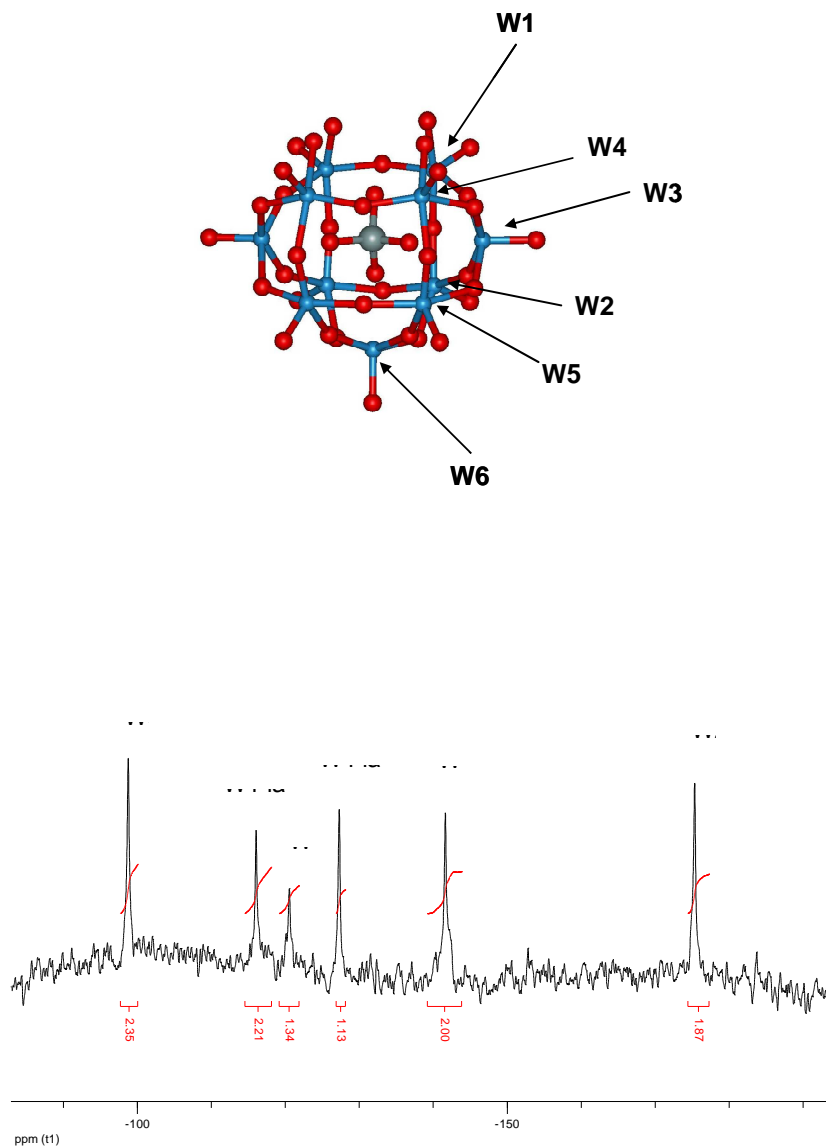


Figura 3.1 Precursore monovacante 1 e spettro ^{183}W -NMR del sale di potassio.

3.1.2 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$

Il precursore divacante è stato sintetizzato tramite una procedura in due passaggi. Il precursore monovacante $[\beta\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ è stato ottenuto a partire da 1 eq. di Na_2SiO_3 e 11 eq. di $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, in ambiente acido (HCl) a 5°C , come sale di potassio, e successivamente questo è stato convertito nel derivato divacante in presenza di K_2CO_3 a $\text{pH} = 9.1$. In Figura 3.2 è riportato lo spettro ^{183}W -NMR per il

sale di potassio di $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$: il sistema di spin consiste in tre segnali con rapporto di integrazione 2:2:1, in accordo con la simmetria C_{2V} dell'anione.

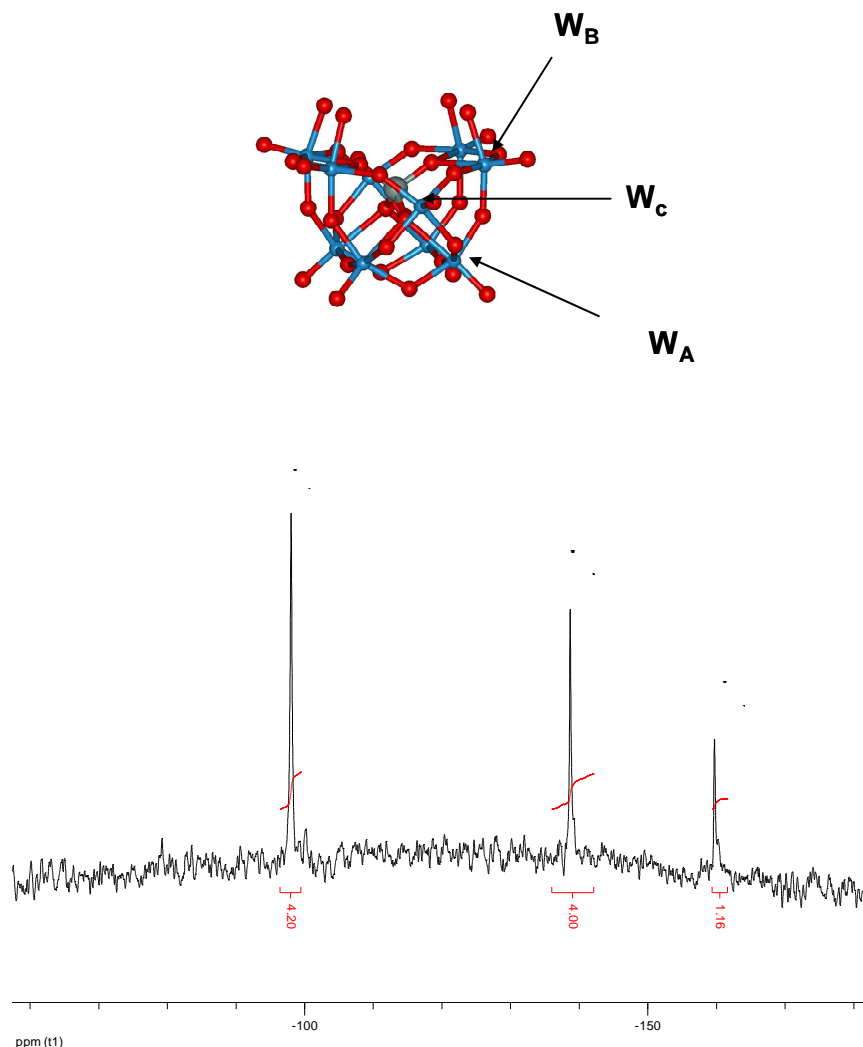


Figura 3.2 Precursore divacante 2 e spettro ^{183}W -NMR del sale di potassio.

3.1.3 $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$

Il precursore trivacante è stato isolato come sale di sodio a partire da 1 eq. di Na_2SiO_3 e 9 eq. di $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La sintesi prevede il riscaldamento in presenza di HCl , seguito dalla formazione di precipitato dopo l'aggiunta di Na_2CO_3 . La struttura è caratterizzata da tre atomi di tungsteno in prossimità della lacuna e da altri sei attorno alla stessa. La scarsa solubilità non ne permette l'indagine NMR.

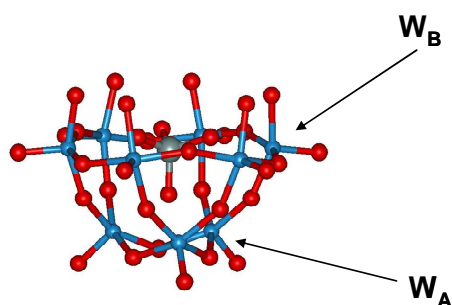


Figura 3.3 Precursore trivacante 3

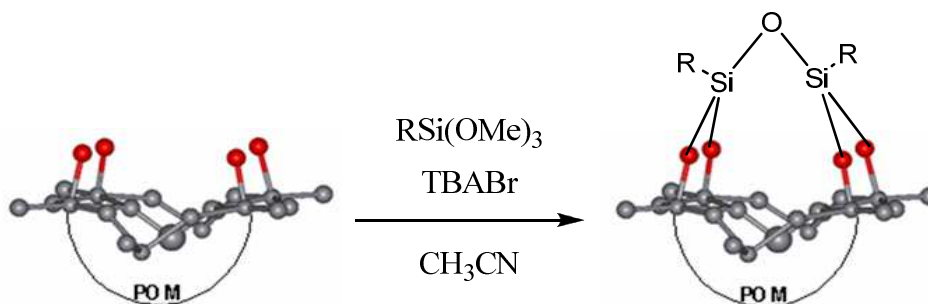
3.2 Preparazione di polimeri ibridi contenenti poliossotungstati polimerizzabili

I poliossometallati lacunari sono stati successivamente modificati per introdurre gruppi funzionali polimerizzabili. L'approccio sintetico prevede l'introduzione di catene alchiliche, con terminazioni insature, tramite funzionalizzazione covalente. In letteratura vengono riportati poliossotungstati contenenti funzionalità viniliche, alliliche e metacriliche, ma in questi casi la presenza di spaziatori di dimensioni ridotte rende difficile la successiva polimerizzazione, a causa dell'ingombro sterico dei domini inorganici.⁷⁹

3.2.1 Sintesi e caratterizzazione di poliossotungstati funzionalizzati ibridi come monomeri

Tre diversi complessi ibridi $\text{TBA}_3\text{H}[(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_2\text{O}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})]$ (**4**), $\text{TBA}_3\text{H}[(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_2\text{O}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{36})]$ (**5**) e $\text{TBA}_3\text{H}[(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_4\text{O}_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})]$ (**6**), derivati rispettivamente dai poliossotungstati mono- $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, di- $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ e tri-vacante $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$, sono stati sintetizzati legando covalentemente due (per **4** e **5**) o quattro (per **6**) gruppi organo-silani contenenti una catena di 1-ottenile.

La reazione prevede l'idrolisi dei gruppi trialcossisilani mediante una quantità stechiometrica di HCl, e condensazione con il POM a temperatura ambiente.



Schema 3.2 Sintesi dei composti ibridi 4-6:



La reazione viene effettuata in una miscela acqua/acetonitrile 1:9, in condizioni di trasferimento di fase, utilizzando un sale di tetrabutylammonio per solubilizzare il prodotto funzionalizzato nel solvente organico.

Dagli spettri ^{183}W -NMR e FT-IR si ottengono informazioni sul dominio inorganico della molecola ibrida ottenuta, mentre gli spettri ^{29}Si , ^1H e ^{13}C -NMR, ESI-MS permettono di confermare la presenza e l'identità dei gruppi organici.

Per quanto riguarda il complesso **4**, lo spettro ^{183}W -NMR presenta 5 segnali a -111, -114, -129, -177, -255 ppm, in rapporto di integrazione relativo 2:3:2:2:2, a conferma della conservazione della simmetria Cs. Lo spettro ^{29}Si -NMR mostra 2 segnali a -52 e -84 ppm, in rapporto di integrazione relativo 2:1, dove l'intensità del segnale più deschermato conferma l'introduzione di 2 residui organici. Analoga informazione risulta dall'osservazione, mediante ESI-MS (-), del segnale centrato a $m/z = 742$, relativo alla specie tetraanionica $[(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_2\text{O}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})]^{4-}$.

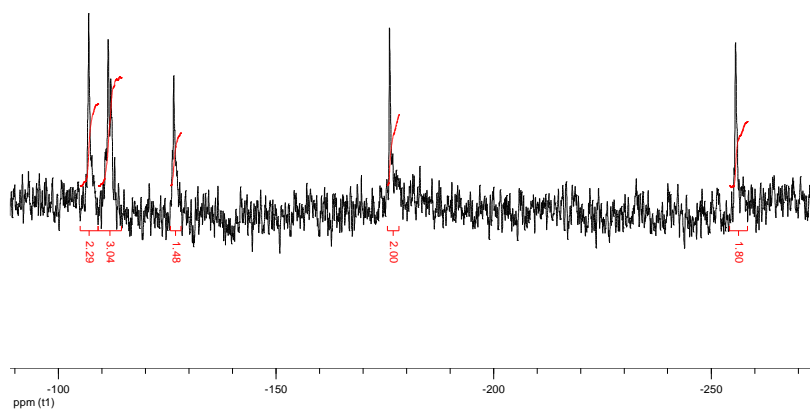
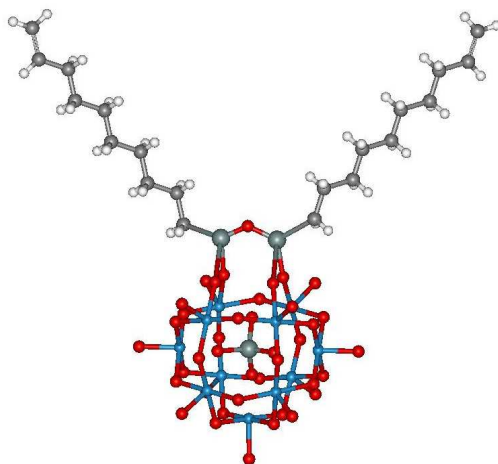


Figura 3.4 Complesso ibrido 4 e relativo spettro ^{183}W -NMR in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$

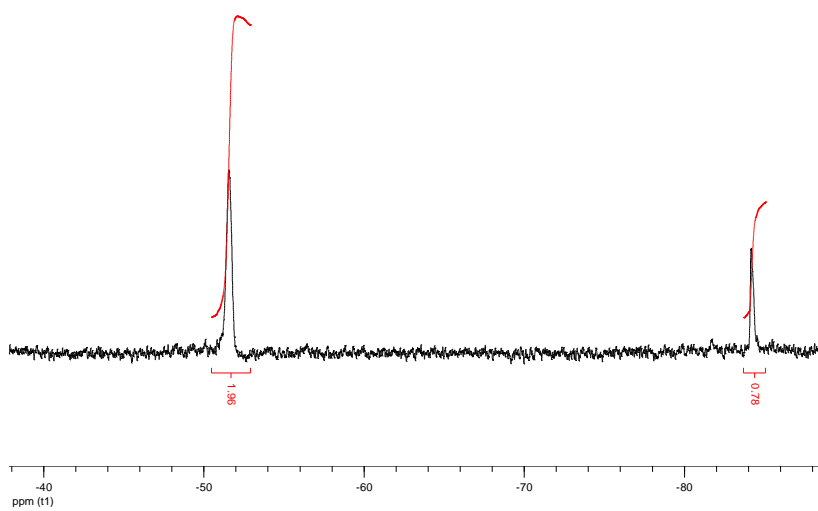


Figura 3.5 Spettro ^{29}Si -NMR in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$ di 4

Lo spettro ^{183}W -NMR del complesso **5** presenta tre segnali a -109 , -134 , -140 ppm in rapporto di integrazione relativo 4:2:4. Mentre il numero di segnali conferma il mantenimento della struttura C_{2v} , l'osservazione di una deschermatura relativamente maggiore per i segnali relativi ai tungsteni lacunari ne conferma l'avvenuta funzionalizzazione. Lo spettro ^{29}Si -NMR presenta infatti un nuovo segnale a -62 ppm, di intensità doppia rispetto al segnale dovuto al silicato interno alla struttura, a -88 ppm. Lo spettro ESI-MS(-) conferma la presenza di due residui organici legati al residuo inorganico grazie all'osservazione di un segnale centrato a $m/z=684$, relativo allo ione $[(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_2\text{O}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{36})]^{4+}$.

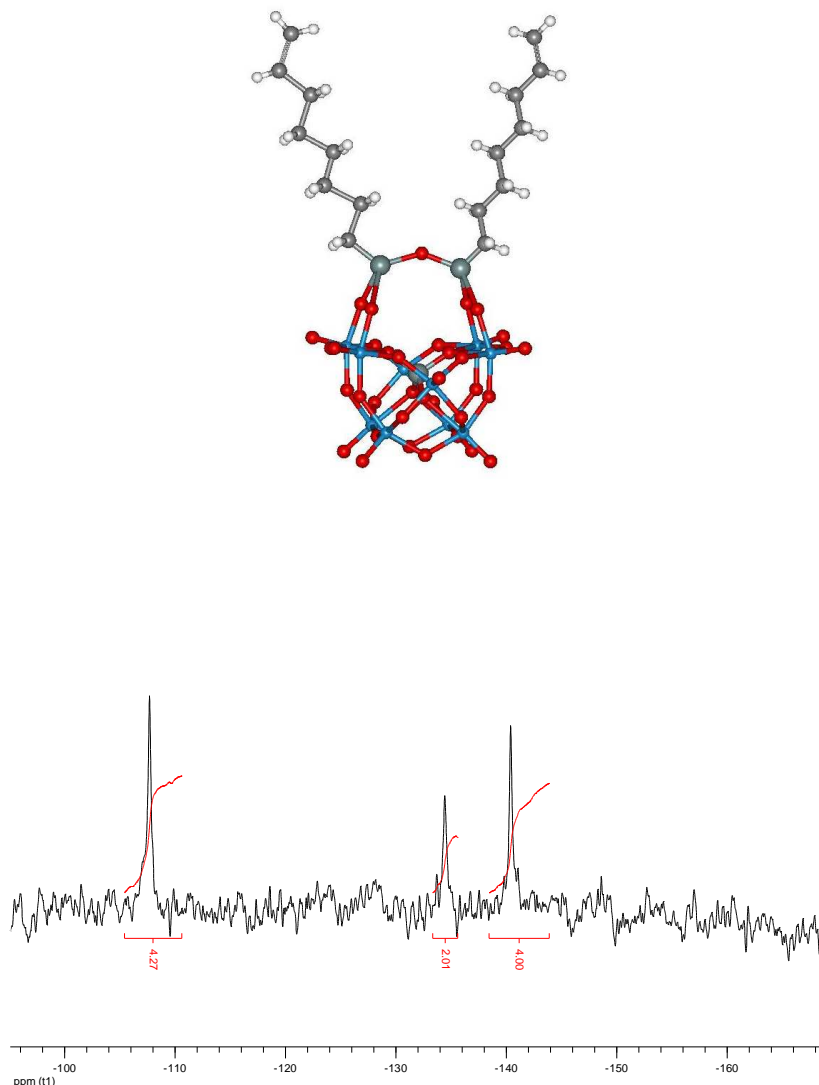


Figura 3.6 Complesso ibrido **5** e relativo spettro ^{183}W -NMR in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$.

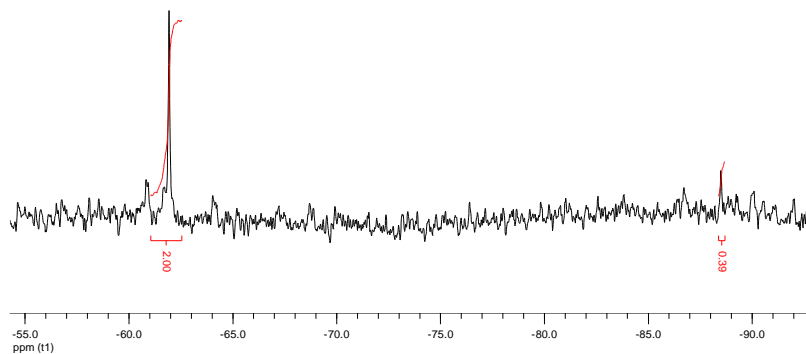


Figura 3.7 Spettro ^{29}Si -NMR in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$ di **5**.

Il complesso **6** deriva dalla funzionalizzazione di un complesso che presenta sei atomi di ossigeno lacunari, che permette quindi l'introduzione di un numero maggiore di residui organici. Tre organosilani utilizzano due gruppi Si-O(H) per legare a ponte coppie di atomi di ossigeno appartenenti ad ottaedri WO_6 adiacenti, che condividono un vertice, mentre un ulteriore legante condensa con i primi tre grazie alla formazione di legami silossanici Si-O-Si. Lo spettro ESI-MS(-) conferma la presenza di 4 gruppi organici: il segnale centrato a $m/z = 708$ è relativo, anche in questo caso, alla specie tetranionica $[(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_4\text{O}_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})]^{4-}$. Lo spettro ^{29}Si -NMR presenta tre segnali di intensità relativa 3:1:1 a -60, -81, -89 ppm, rispettivamente. Lo spettro ^{183}W -NMR, infine, mostra due segnali a -86 e -157 ppm, in rapporto di integrazione relativo 3:6, come atteso per derivati del poliossometallato trilacunare a simmetria C_{3v} . Da notare che, mentre il composto lacunare $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ risulta idroliticamente instabile, il complesso funzionalizzato presenta un sistema di leganti capace di bloccare eventuali isomerizzazioni.

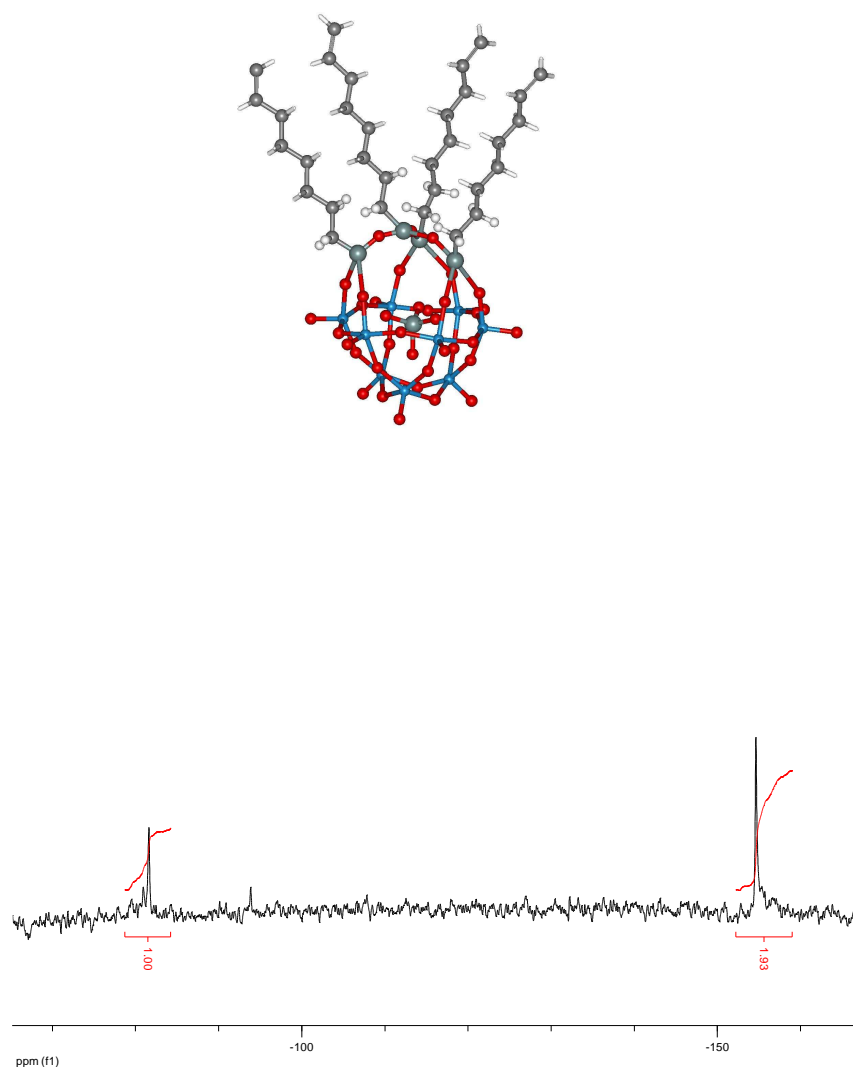


Figura 3.8 Complesso ibrido 6 e relativo spettro ^{183}W -NMR in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$.

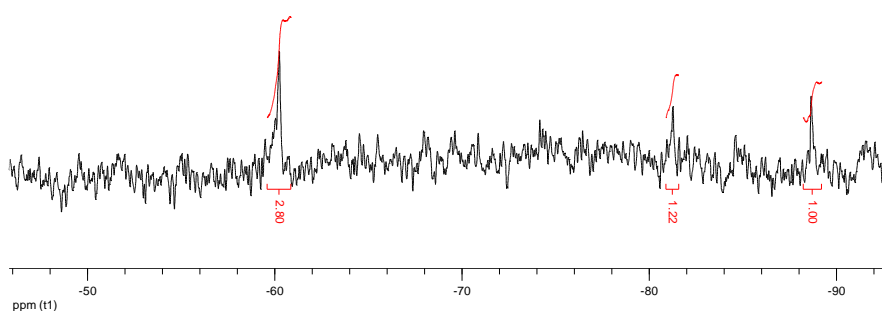


Figura 3.9 Spettro $^{29}\text{Si-NMR}$ in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$ di **6**.

Gli spettri $^{13}\text{C-NMR}$ sono stati registrati per tutti e tre i complessi e risultano molto simili. Di seguito viene riportato lo spettro del composto **5**, dove sono individuabili gli otto segnali dovuti ai carboni dei residui ottenilici, oltre a quelli, più intensi, relativi ai cationi tetrabutylammonio.

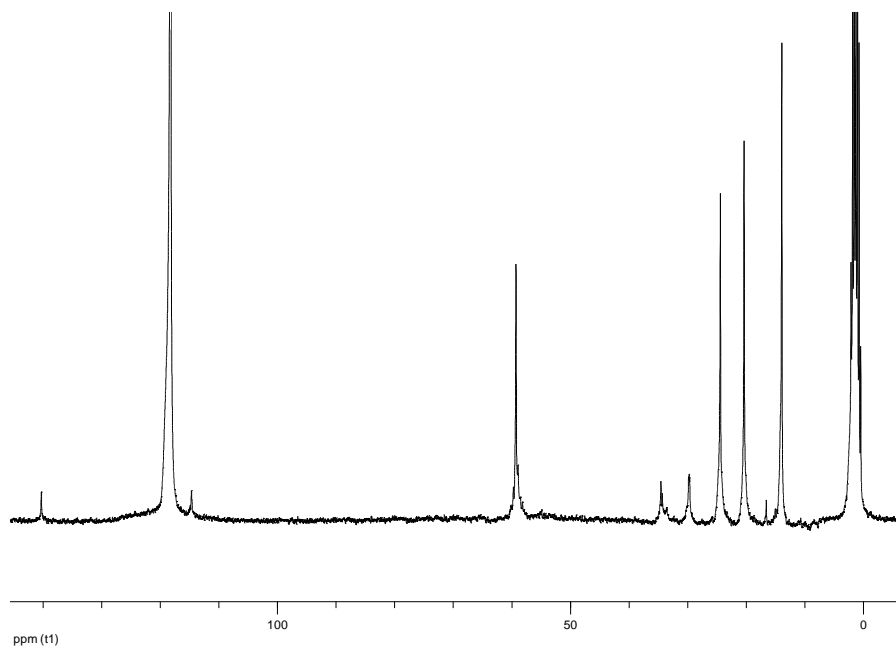


Figura 3.10 Spettro $^{13}\text{C-NMR}$ del composto **5** in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$.

Gli spettri FT-IR presentano caratteristiche spettrali differenti rispetto ai precursori, ad ulteriore conferma dell'avvenuta funzionalizzazione con i residui

organici. I segnali compresi tra 500 e 1000 cm^{-1} , caratteristici della struttura inorganica vengono mantenuti, mentre negli spettri registrati per i POM funzionalizzati 4-6 si osservano nuove bande dovute agli assorbimenti dei legami Si-O (attorno a 1000 cm^{-1}) ed ai gruppi organici (cationi e leganti a circa 2900 cm^{-1} e 1400 cm^{-1}).⁸⁰

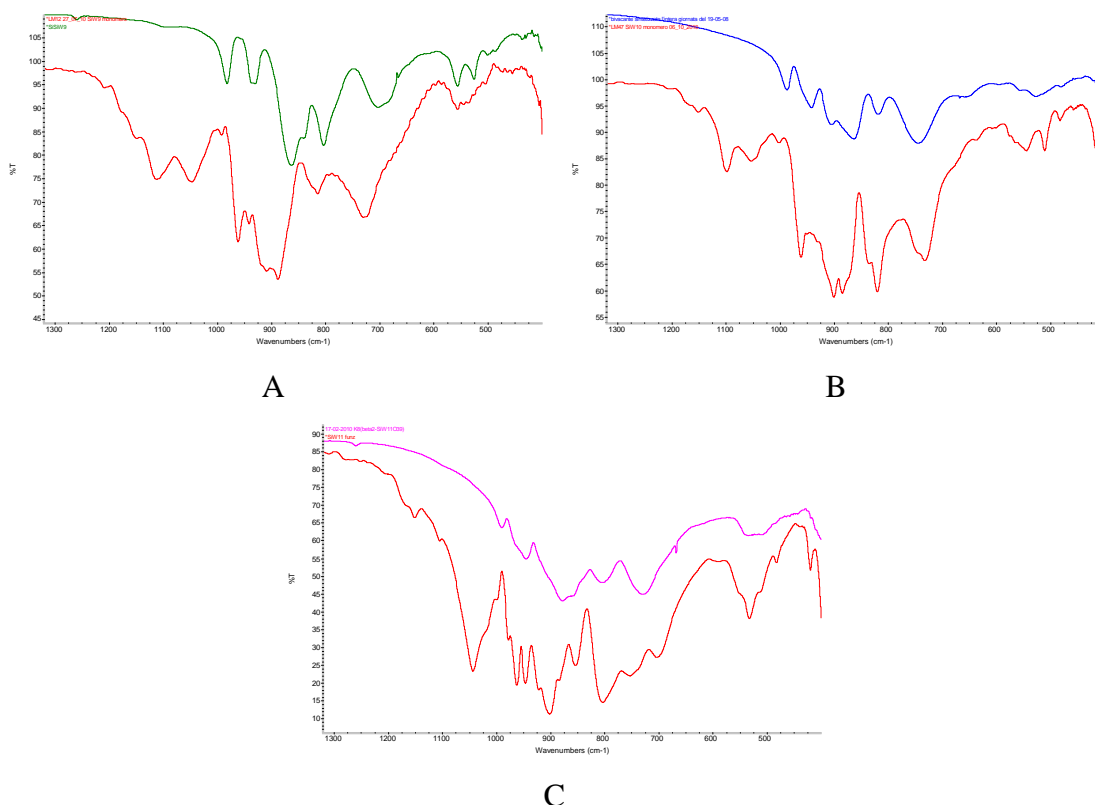


Figura 3.11 Confronto degli spettri FT-IR (KBr) dei POM 1-3 con rispettivi complessi ibridi 4-6. A) FT-IR di 1 (in verde) e 4 (in rosso). B) FT-IR di 2 (in blu) e 5 (in rosso). C) FT-IR di 3 (in rosa) e 6 (in rosso).

3.2.2 Poliossotungstati ibridi in matrici polimeriche

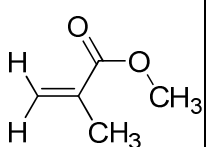
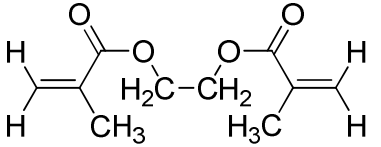
POM funzionalizzati con gruppi organici aventi gruppi olefinici terminali possono essere inseriti in matrici polimeriche come reticolanti, in presenza di vari co-monomeri.

Come già anticipato, l'utilizzo di residui 1-ottenilici, piuttosto che residui vinilici o acrilici più corti favorisce una più efficiente inclusione del POM nel polimero. Il processo di polimerizzazione è stato condotto a 90°C con MetilMetAcrilato (MMA) come co-monomero, EtilenglicoleDiMetacrilato (EDM) come reticolante principale,

in presenza di 1,1'-Azobis-cicloesano carbonitrile (ACCN) come iniziatore radicalico, e 1,4-butandiolo e 2-propanolo come solventi porogenici⁸¹. Per sciogliere completamente il POM è stata utilizzata la minima quantità necessaria di acetonitrile.

Sono stati quindi utilizzati i complessi ibridi **4**, **5** e **6**, sperimentando diversi rapporti tra i vari componenti, per ottenere materiali polimerici con proprietà e morfologia differenti. Le condizioni di polimerizzazione e i rapporti sperimentati sono riportati in Tabella 3.1.

Tabella 3.1: Polimeri ottenuti mediante polimerizzazione radicalica dei complessi 4-6 con MMA.

Sigla Polimero ^a	POM % ^b	 MMA % ^b	 EDM % ^b	Resa % ^c
PMMA-1	0	70	30	55
PMMA-2	40 (4)	30	30	65
PMMA-3	40 (5)	30	30	68
PMMA-4	40 (6)	30	30	62
PMMA-5	48 (6)	40	12	41
PMMA-6	52 (6)	44	4	56
PMMA-7	23 (5)	38.5	38.5	52

^a Condizioni di polimerizzazione: POM (120 mg), iniziatore radicalico ACCN (12 mg), solventi porogeni 1,4 butandiolo e 2 propanolo (miscela 1:2, volume=784 μ L), CH₃CN in quantità minima per rendere omogenea la soluzione (500 μ L circa), P (N₂) = 1 atm, T = 90°C. ^b Percentuali in peso. ^c Resa calcolata sulla quantità di polimero recuperato rispetto al peso dei reagenti introdotti.

I polimeri sono stati isolati per precipitazione e lavati con una miscela 4:1 tetraidrofurano/acetonitrile e asciugati in pompa da vuoto.

Questi materiali possono essere rappresentati dalla seguente figura, che evidenzia il ruolo reticolante del POM nella matrice polimerica.

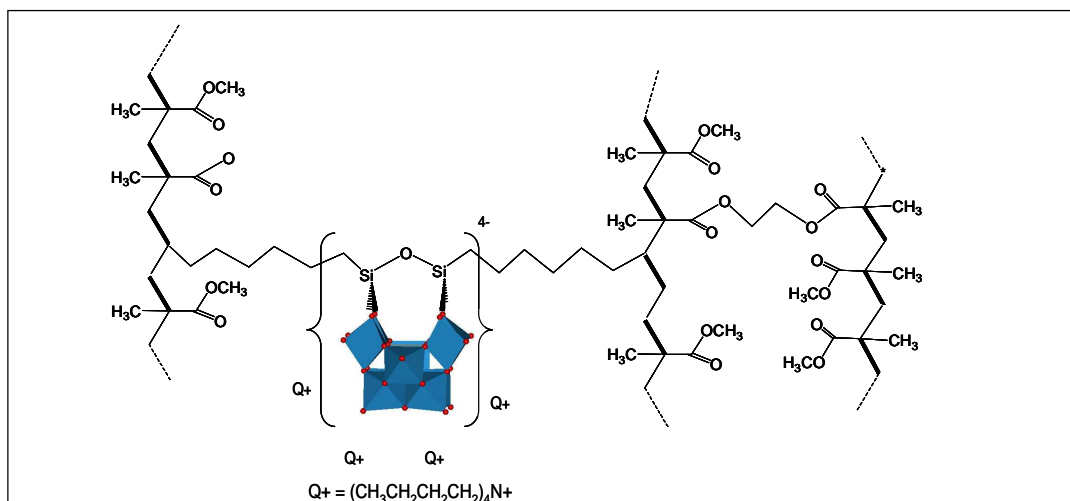


Figura 3.12 Struttura ipotizzata per il copolimero ibrido ottenuto dal complesso **4**.

La solubilità dei polimeri in CH_3CN dipende dal rapporto $[POM]/[MMA]/[EDM]$ e, in particolare, dalla percentuale di monomero reticolante (EDM). Al di sopra del 40% (p/p) il materiale risulta completamente insolubile⁸², mentre a percentuali inferiori al 12% (p/p) assume un comportamento simile a quello di un gel.

In Figura 3.13 è riportato lo spettro FT-IR del complesso **5**, confrontato con gli spettri del polimero privo di POM (**PMMA-1**) e con quello del polimero contenente $[5]/[MMA]/[EDM]$ 40:30:30 (p/p) (**PMMA-3**). Le bande vibrazionali del poliossotungstato, nella regione fra 750 e 1100 cm^{-1} (ν_{SiO_2} 1044 cm^{-1} , $\nu_{W=O_t}$ 903 cm^{-1} , ν_{W-O_b-W} 854, 805 cm^{-1}), vengono mantenute nel materiale ibrido, confermando sia la sua presenza sia la stabilità in seguito a polimerizzazione radicalica.

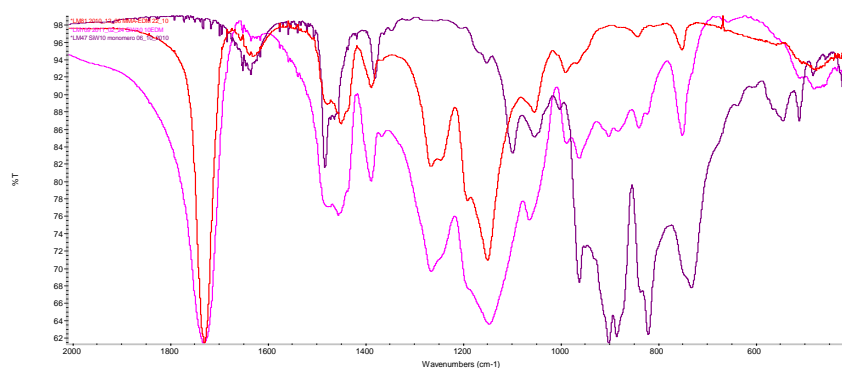
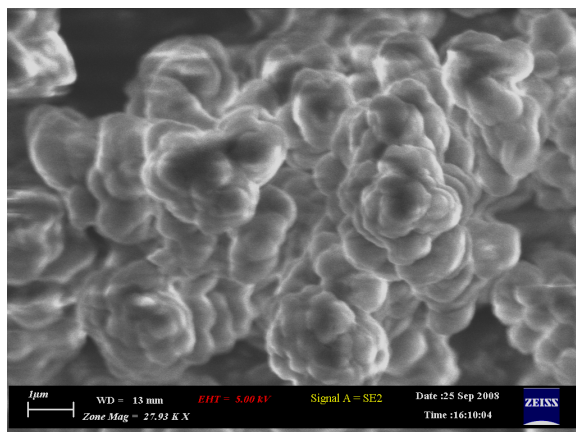
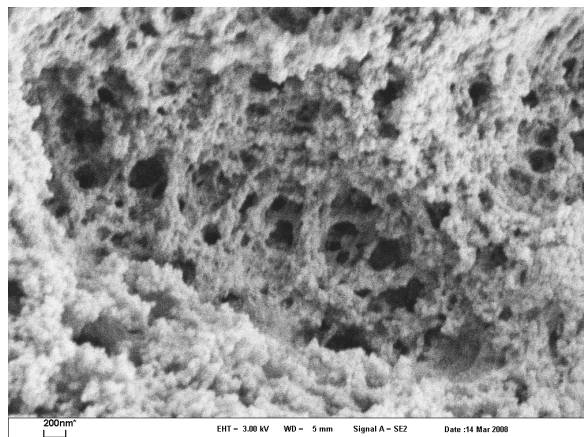


Figura 3.13 Spettri FT-IR di confronto fra POM monomero, polimero senza POM e polimero con POM: POM **5** in blu, PMMA-1 in rosso e PMMA-3 in rosa.

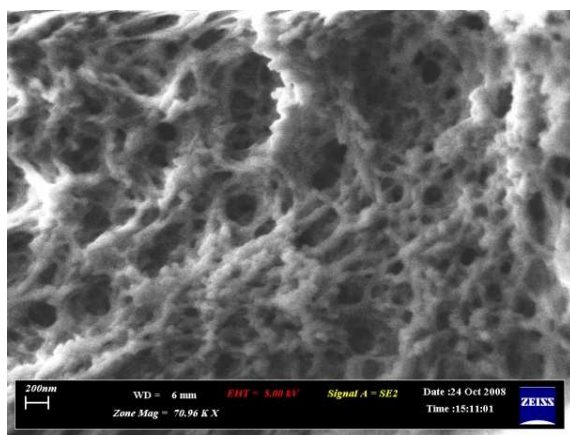
Analisi di microscopia a scansione elettronica (SEM) sono state condotte utilizzando il rivelatore per l'emissione degli elettroni secondari (SE), per indagare la morfologia di questi materiali. In particolare, un confronto fra il polimero di MMA e EDM, in assenza di POM (Figura 3.14 A), e i polimeri contenenti POM, rivela che la presenza del complesso inorganico accresce la porosità del materiale. Una matrice con pori di 200-500 nm è stata osservata in presenza sia di **4** che di **5** (Figura 3.14 B e C, rispettivamente), mentre il PMMA mostra aggregati più estesi, di dimensioni superiori ad 1 μm . La scarsa solubilità dei POM ibridi bis-funzionalizzati negli alcoli è il probabile motivo di tale diversità: i solventi porogenici funzionano bene quando sciolgono i monomeri ma non il copolimero risultante e perciò contribuiscono, in fase di polimerizzazione, a creare pori grazie alla separazione tra le catene in accrescimento.



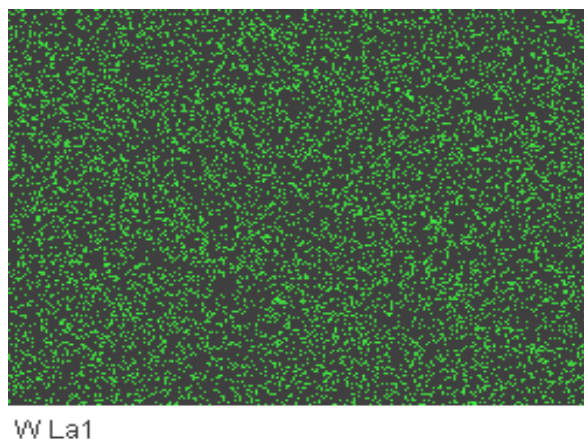
A



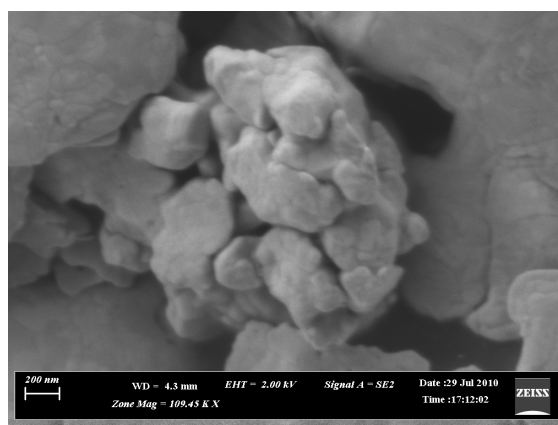
B



C



D



E

Figura 3.14 Immagini SEM (raccolte in modalità SE2, con potenziali di accelerazione 3-5 KV) di PMMA 1-3 (A-C), EDX (atomi di tungsteno) del polimero PMMA-3 (D) e SEM del polimero PMMA-5.

Nonostante tale effetto, l'analisi a dispersione di energia dei raggi X (EDX), condotta sul solo polimero **PMMA-3** mostra una buona distribuzione del POM

all'interno del materiale. Questa modalità di analisi, effettuata con il microscopio a scansione elettronica, permette di individuare la posizione di atomi che emettono raggi X con una specifica energia, in seguito a bombardamento con un fascio di elettroni accelerati. Le mappatura semiquantitativa, ottenuta per gli atomi C, O, W (Figura 3.14 D), ne rivela l'omogenea distribuzione nel campione in esame.

Il polimero **PMMA-5**, essendo costituito da un POM monomero con maggior potere reticolante, porta ad un materiale decisamente più compatto. Il maggior carattere anfifilico, derivante da una diversa proporzione tra i domini organico ed inorganico del POM, inoltre, potrebbe essere determinante per attenuare l'effetto dei solventi porogenici (Figura 3.14, E) .

Misure TGA, condotte sul polimero **PMMA-3**, mostrano un primo stadio in cui la perdita di peso è pari al 22%, probabilmente dovuta a solvente intrappolato nel polimero. Dopo il secondo stadio di decomposizione termica, il materiale residuo è pari al 14% in peso, ed è probabilmente costituito da tungstosilicati. In prima approssimazione, si può calcolare che solo il 48% del POM introdotto nella miscela di polimerizzazione entra a far parte del materiale.

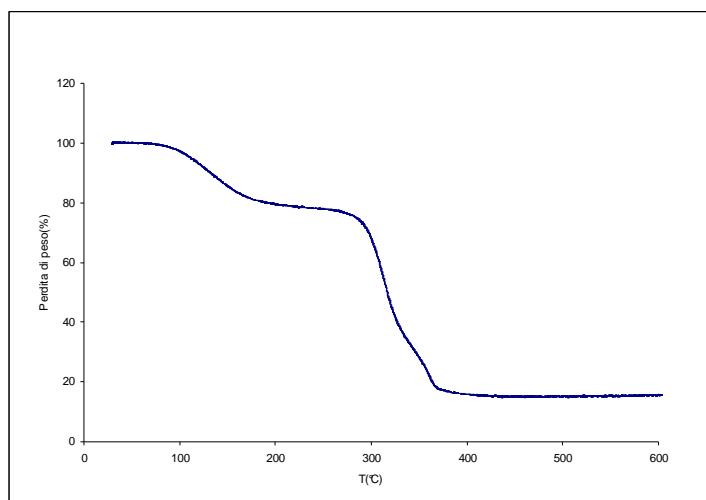


Figura 3.15 TGA di PMMA-3. Analisi condotte in aria, 10°C/min.

Il polimero **PMMA-5** mostra un minor contenuto di solvente (5%), come atteso sulla base della minore porosità, e due successivi stadi di decomposizione, da imputare agli acrilati ed ai residui organici del POM. Il residuo che si osserva è pari al 20%, corrispondente al 62% del POM introdotto. A temperature superiori a 600°C i materiali aumentano di peso, a causa di processi ossidativi che portano a residui non

volatili. Ulteriori analisi termogravimetriche, condotte in flusso d'azoto o associate ad analisi di massa del residuo volatile sono state programmate per ottenere maggiori informazioni sugli stadi di decomposizione.

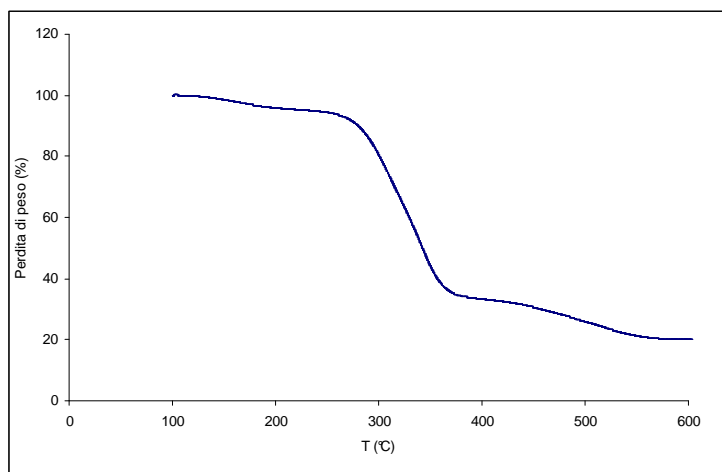


Figura 3.16 TGA di PMMA-5 (B). Analisi condotte in aria, 10°C/min.

3.3 Attività catalitica dei poliossotungstati in matrici polimeriche

3.3.1 Studi dell'attività catalitica e ottimizzazione delle condizioni di reazione

L'attività di questi sistemi catalitici è stata studiata nella reazione di ossidazione del metil *p*-tolil solfuro in presenza di perossido di idrogeno in acetonitrile come sistema modello.

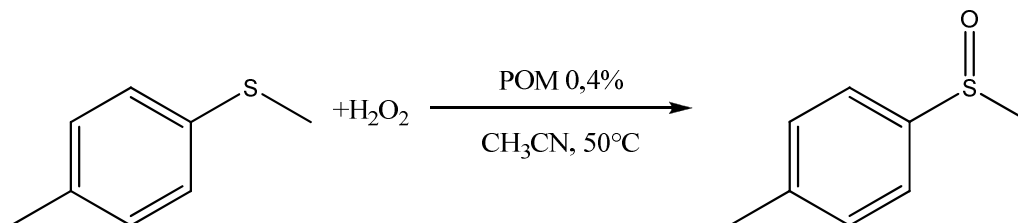


Figura 3.17 Reazione di ossidazione del metil *p*-tolil solfuro.

Sulla base di studi meccanicistici effettuati nei laboratori in cui è stato svolto il lavoro di Tesi, è possibile prevedere la formazione di gruppi perossidici o

idroperossidici sugli ioni W(VI), con caratte prevalentemente elettrofilo, quindi adatti all'ossidazione dei solfuri, ma con una interessante reattività anche nei confronti dei solfossidi.³³

La reazione è stata sfruttata per individuare il sistema più promettente in termini di reattività, ma anche per valutare le possibilità di riciclo del catalizzatore eterogeneo. Sono state quindi indagate diverse condizioni di reazione, come riassunto nella seguente in Tabella 3.2.

Tabella 3.2 Ossidazione del metil *p*-tolil solfuro con H₂O₂ e POM

# ^a	Catalizzatore	POM: MMA: EDM % _{p/p}	Incubazione ^b	t (min)	Resa (%) ^c
1	4	-	-	150	86
2	5	-	-	90	93
3	6	-	-	90	90
4	PMMA-1	0:70:30	Sì	240	34
5	PMMA-2 (4)	40:30:30	No	240	38
6	PMMA-3 (5)	40:30:30	No	240	77
7	PMMA-4 (6)	40:30:30	No	210	87
8	PMMA-3 (5)	40:30:30	Sì	135	99
9	PMMA-4 (6)	40:30:30	Sì	180	91
10	PMMA-5 (6)	48:40:12	Sì	120	89
11	PMMA-6 (6)	52:44:4	Sì	90	87
12	PMMA-3 (5)	40:30:30	Sì	135	90 ^{d,e}
13 ^f	PMMA-3 (5)	40:30:30	Si	150	91
14	PMMA-3	40:30:30	Si	240	97
15	PMMA-7	23:38,5:38,5	Si	120	97

^a Condizioni di reazione: POM 2,5 μmol, metil *p*-tolil solfuro 0,5 mmol, H₂O₂ 0,1 mmol, 0,6 mL di CH₃CN, T = 50°C. ^b Incubazione: prima dell'aggiunta dell'ossidante, il sistema viene riscaldato per 15 minuti. ^c Rese calcolate rispetto a H₂O₂. ^d Ricarica di ossidante: al termine della reazione viene aggiunto un equivalente di H₂O₂ alla miscela. ^e Si osserva un 10% di conversione a solfone. ^f Reazione effettuata con polimero recuperato mediante precipitazione con THF.

Dai dati riportati in Tabella 3.2 si può subito notare come i POM, utilizzati in condizioni omogenee, permettono di ottenere buone conversioni del solfuro a solfossido (# 1-3).

I complessi **5** e **6** presentano reattività analoga, mentre il complesso **4** risulta essere meno efficiente (# 1) e richiede tempi di reazioni più lunghi. I complessi, inglobati in matrice polimerica (# 5-12) sono meno efficienti dei corrispondenti sistemi omogenei. La maggiore difficoltà di trasferimento di massa all'interno del polimero è probabilmente la causa principale di tale diminuzione di attività.

A causa della bassa reattività del complesso **4** in matrice polimerica (# 5), si è deciso di non impiegarlo negli studi successivi. La sua reattività è infatti paragonabile a quella del polimero non catalitico (# 4).

I complessi **5** e **6** presentano reattività simile. Occorre sottolineare che i polimeri preparati con il POM **6** presentano un comportamento meno riproducibile, e questo sembra dovuto a variazioni di morfologia per campioni diversi, come osservato mediante microscopia elettronica.

Se il polimero viene posto a contatto con la soluzione contenente solo il substrato, prima di aggiungere l'acqua ossigenata (incubazione), la reazione presenta efficienza e velocità maggiori (# 6, 7 e 8, 9). I polimeri sono generalmente insolubili, ma se si diminuisce la quantità di reticolante, è possibile ottenere materiali con consistenza di gel, che presentano una reattività più elevata grazie alla maggiore accessibilità dei siti catalitici (# 10, 11). In questo caso, tuttavia, il recupero del materiale a fine reazione risulta molto più difficile. Gli studi successivi sulla possibilità di recupero del polimero sono perciò stati condotti su **PMMA-3**, contenente il rapporto [POM]/[MMA]/[EDM] 40:30:30. Con tale sistema catalitico, si ottengono un numero di turnover (TON, espressi come moli di H₂O₂ utilizzata per ottenere solfossido per mole di catalizzatore) uguale a 40 e frequenze di turnover (TOF, numero di turnover per unità di tempo) pari a 17 h⁻¹. E' possibile inoltre ricaricare la miscela di reazione con H₂O₂ e far ripartire la reazione per ottenere altro solfossido. Alla seconda aggiunta si inizia ad osservare anche sovra ossidazione del solfossido a solfone rivelato in quantità del 10% (# 12).

Per il recupero e il riutilizzo del polimero si sono sperimentate due modalità: per filtrazione sotto vuoto e per precipitazione. Nel primo caso la miscela di reazione viene filtrata utilizzando una membrana con porosità di 1 µm; il polimero viene successivamente lavato ripetutamente con CH₃CN ed asciugato sotto vuoto. Per

quanto riguarda la precipitazione del polimero sono stati sperimentati vari non-solventi: etere etilico, acqua e tetraidrofurano (THF).

Il THF, in particolare, permette di recuperare una maggior quantità di polimero senza favorire l'adsorbimento dei reagenti nel polimero, come invece avviene con l'acqua.

In ogni caso, il polimero rimane difficile da recuperare in maniera quantitativa, e si raccoglie poco più del 50% del materiale usato inizialmente. Il catalizzatore recuperato è stato riutilizzato, mantenendo le proporzioni fra i reagenti, e caratterizzato mediante FT-IR, dopo ogni reazione. Il riciclo del catalizzatore **PMMA-3** recuperato da THF porta ad una resa del 91% in 150', ma con il polimero recuperato dopo il secondo ciclo si osserva una diminuzione ulteriore dell'attività catalitica (#13).

Gli spettri FT-IR dei polimeri recuperati al termine della reazione e dei ricicli presentano una progressiva diminuzione delle bande di assorbimento relativi al POM ($<1000\text{ cm}^{-1}$) indice di una perdita del catalizzatore inorganico stesso, associata alla diminuzione di attività catalitica osservata sperimentalmente.

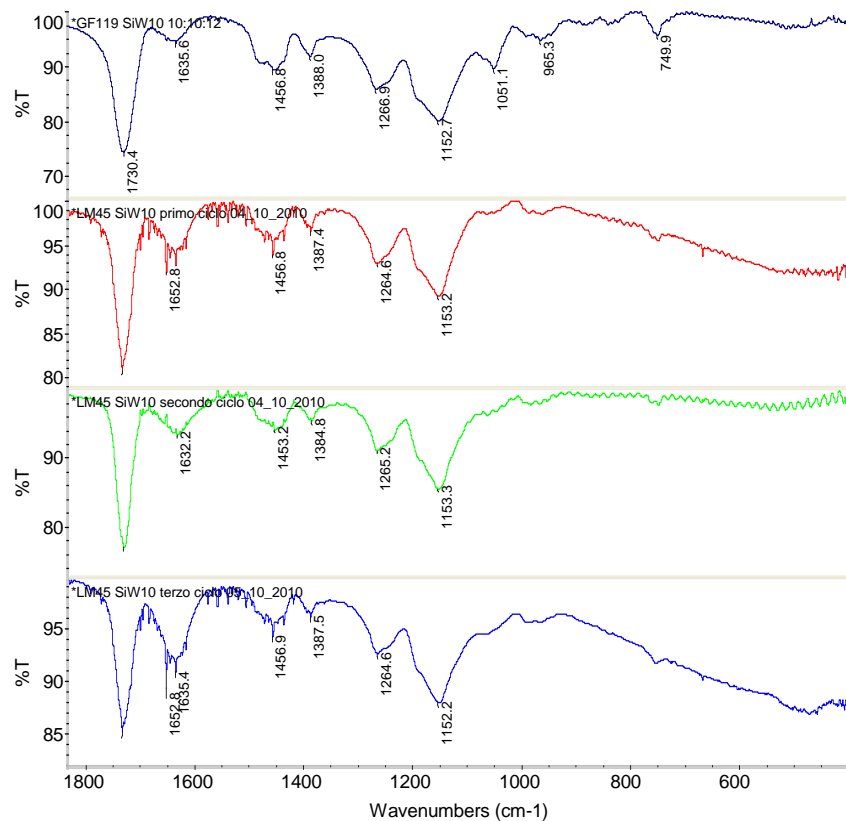


Figura 3.18 Analisi FT-IR del polimero recuperato per filtrazione. Dall'alto in basso PMMA-3 prima della reazione, PMMA-3 dopo la prima reazione, PMMA-3 dopo la seconda reazione, PMMA-3 dopo la terza reazione.

La difficoltà di recupero è probabilmente dovuta ad una scarsa reticolazione del polimero, che ne comporta una solubilità non trascurabile, promossa dalla presenza del POM, nel solvente di reazione. Si è provato quindi ad utilizzare direttamente il polimero ottenuto dopo la polimerizzazione, senza polverizzarlo. L'uso di polimeri monolitici è di particolare interesse per sistemi in flusso continuo, e sono noti anche applicazioni in campo analitico che sfruttano polimeri ibridi immobilizzati all'interno di una colonna per HPLC.

L'utilizzo del polimero non polverizzato comporta un incremento dei tempi di reazione dovuto alla minore superficie disponibile (# 14), ma anche una maggiore quantità di catalizzatore recuperato, che arriva fino al 96%. In questo caso, una diminuzione della concentrazione di POM nella miscela di reazione permette di ottenere migliori risultati (#15), probabilmente grazie alla minore reticolazione, associata ad una minore solubilità del copolimero monolitico.

3.3.2 Ossidazione di dibenzotiofene

La seconda strategia utilizzata per migliorare efficienza e modalità di riutilizzo del polimero catalitico è quella di cambiare il solvente, per utilizzarne uno in cui il polianione risulti completamente insolubile.

Il sistema catalitico precedentemente ottimizzato è stato quindi sperimentato in un solvente più idrofobico. La reazione modello prescelta, in questo caso, è l'ossidazione del dibenzotiofene (DBT).

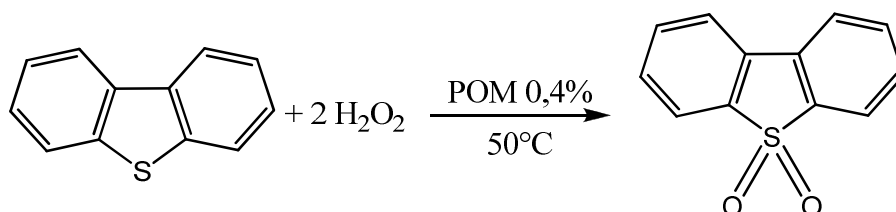


Figura 3.19 Reazione di ossidazione del dibenzotiofene.

Questa reazione è di particolare importanza per le implicazioni legate ai processi di trasformazione dei solfuri maleodoranti all'interno dei combustibili. Una strategia che si utilizza per la rimozione del DBT è, infatti, la completa ossidazione al corrispondente solfone. Per simulare il carburante è stato utilizzato *n*-ottano⁸³, mantenendo costanti le altre condizioni di reazione.

Tabella 3.3 Ossidazione del dibenzotiofene

# ^a	Catalizzatore	Solvente	t (min) ^c	Conversione a DBT ossido %	Conversione a DBT solfone %
1	5	acetonitrile	240	47	53
2	PMMA-3 ^b	acetonitrile	240	65	31
3	PMMA-3 ^b	ottano	210	2	98

^a Condizioni di reazione: POM 2,5 μmol, dibenzotiofene 6·10⁻² mmol, H₂O₂ 18·10⁻² mmol, 600 μL di solvente, T = 50°C. Rese calcolate rispetto al dibenzotiofene. ^b Incubazione per 15 minuti. ^c La reazione viene interrotta dopo 240 minuti.

I dati preliminari delle prove catalitiche sono riportati in Tabella 3.3. La reazione è stata inizialmente studiata in ambiente omogeneo, in presenza di un eccesso di acqua ossigenata, per un tempo pari a 4 ore. A causa dell'insolubilità del POM in ottano, si è provato a condurre la reazione in acetonitrile. La reazione procede con

consumo completo di DBT in circa 2 h ($\text{TOF}_{\text{max}}=18 \text{ h}^{-1}$), con formazione prevalente di dibenzotiofene ossido, che poi reagisce ulteriormente a dare dibenzotiofene solfone (Figura 3.20).

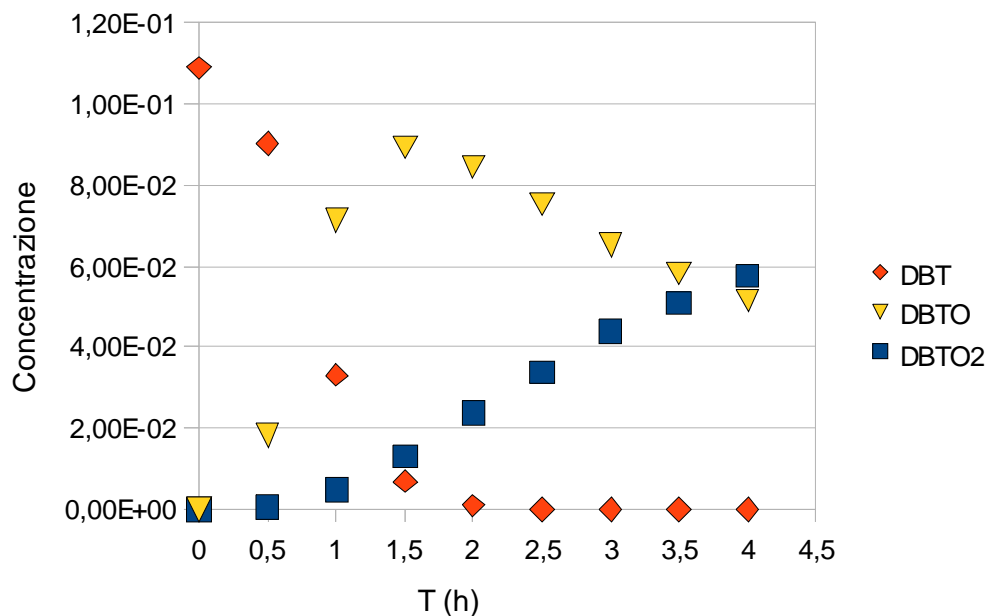


Figura 3.20 Cinetica di ossidazione del DBT con acqua ossigenata (3 eq.) in CH_3CN , in presenza del POM 5.

Successivamente è stata studiata l'attività catalitica del polimero. Considerando i risultati ottenuti con il metil *p*-tolil solfuro, l'efficienza del sistema catalitico risulta prevedibilmente inferiore rispetto alla reazione in fase omogenea. In questo caso la completa conversione del DBT richiede più di 4 h, mentre la resa di formazione del solfone è pari al 31% in 4 h. La TOF_{max} è pari a 9 h^{-1} .

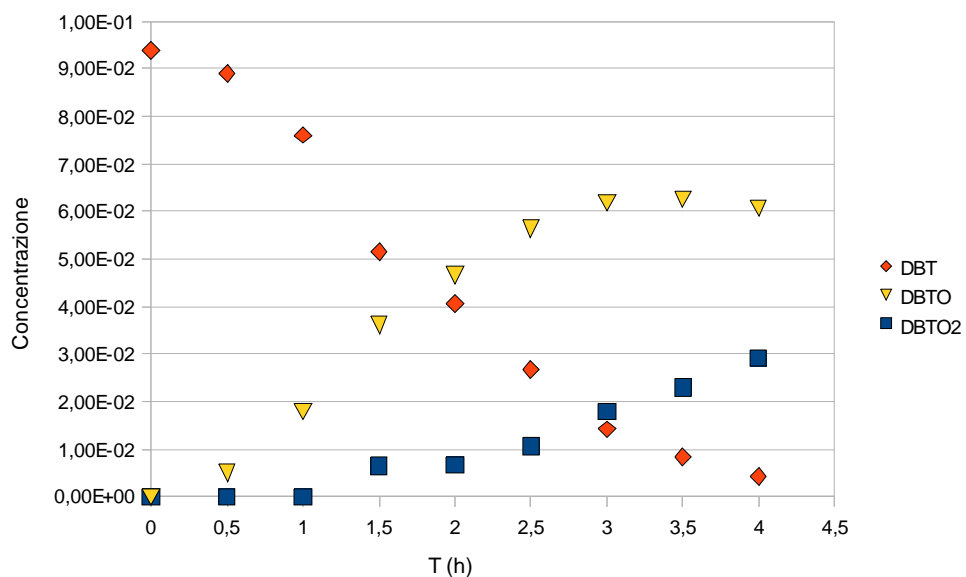


Figura 3.21 Cinetica di ossidazione del DBT con acqua ossigenata (3 eq.) in CH₃CN, in presenza del polimero PMMA-3.

Per quanto riguarda la reattività in ottano, è importante sottolineare innanzitutto che il polimero rigonfia in misura minore rispetto all'acetonitrile. Una misura quantitativa di tale osservazione è data dall'indice di rigonfiamento I_R , calcolato come rapporto fra il peso del polimero bagnato e il peso del polimero asciutto. I valori ottenuti per i due solventi (4,612 g/g in CH₃CN, 0,193 g/g in ottano) confermano quanto osservato.

La reazione procede in modo quantitativo, portando alla conversione completa del DBT al corrispondente solfone in circa 3.5 h, con una TOF_{max} pari a circa 18 h^{-1} .

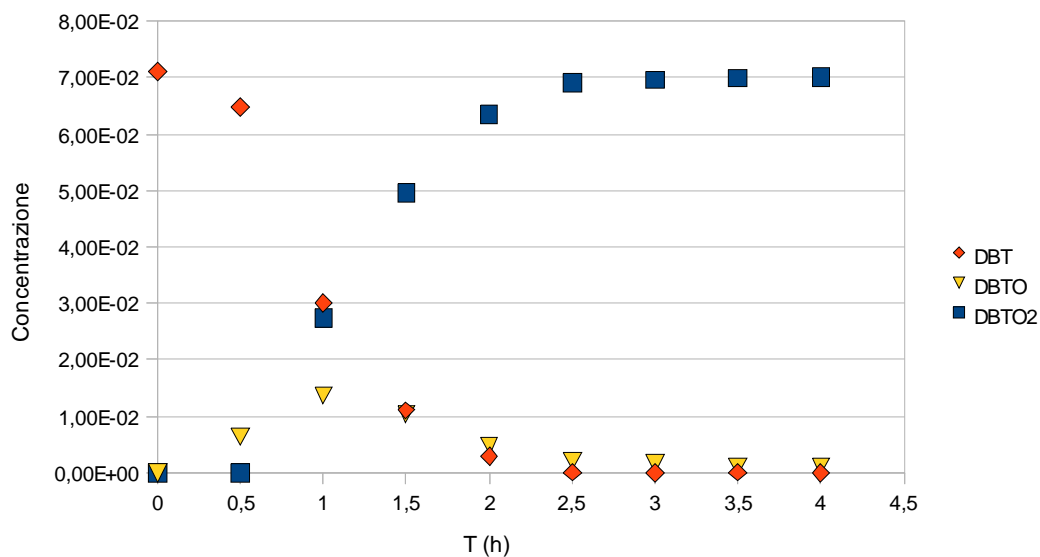


Figura 3.22 Cinetica di ossidazione del DBT con acqua ossigenata (3 eq.) in ottano, in presenza del polimero PMMA-3.

Non essendo possibile simulare le curve cinetiche con un semplice meccanismo a due stadi, è necessario ipotizzare un ruolo fondamentale degli equilibri di trasferimento di massa, che potrebbero interessare sia i reagenti organici, sia l'acqua ossigenata, insolubile in ottano. Tuttavia, la velocità relativa dei due stadi è molto diversa rispetto al comportamento che si osserva in acetonitrile. Se da un lato il DBT presenta una velocità di reazione minore rispetto alle condizioni omogenee, non si osserva accumulo di solfossido durante la reazione, indicando che la velocità di ossidazione di quest'ultimo è molto maggiore rispetto a quella del DBT.

Questo comportamento è giustificabile se si considerano le affinità relative del polimero nei confronti dei reagenti e dei solventi utilizzati. La scarsa attitudine dell'ottano a rigonfiare il polimero ne suggerisce una scarsa affinità: in questo solvente, l'accesso ai siti catalitici da parte dei reagenti più polari (solfossido e solfone) potrebbe essere favorito. In acetonitrile, invece, è possibile che la competizione solvente/reagenti sia tale da sfavorirne l'ingresso nella matrice polimerica.

Questa ipotesi dovrà essere ulteriormente approfondita mediante esperimenti di controllo, dedicati ad escludere eventuale ritenzione selettiva dei reagenti all'interno della matrice polimerica e a confermare la diversa affinità relativa dei vari componenti della miscela di reazione. Per quanto riguarda il materiale polimerico, sarà interessante valutarne l'idrofobicità, anche rispetto a **PMMA-1**, mediante

misure di angolo di contatto. A supporto di queste ipotesi, occorre sottolineare che comportamenti di questo tipo sono già stati osservati per l'ossidazione aerobica di alcoli in soluzione acquosa, da parte di POM supportati in membrane idrofobiche. In questo caso, alcoli ciclici caratterizzati da porzioni alchiliche più grandi sono stati ossidati più rapidamente rispetto a quelli più piccoli, grazie alla loro maggiore affinità per membrane fluorurate.³³

3.4 Preparazione di POM contenenti cationi polimerizzabili.

Una seconda strategia per ottenere POM da utilizzare all'interno di polimeri ibridi è quella di associarli ad un controcatone polimerizzabile. In questo caso è stato utilizzato un poliossoanione saturo, non lacunare, in presenza di un sale di ammonio contenente catene insature polimerizzabili. La procedura per ottenere il complesso ibrido consiste in una semplice reazione di metatesi. Le prove preliminari finora effettuate, tuttavia, non hanno permesso di ottenere un complesso solubile nei solventi adatti per la polimerizzazione. Nei prossimi paragrafi si descrivono comunque la sintesi del POM e dei solidi ibridi ottenuti.

3.4.1 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$

Il decatungstato $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ (7) ha una struttura dimerica che deriva dalla condensazione di due unità W_5O_{16} , cioè due unità di Lindqvist (W_6O_{19}) monovacanti, legate tra loro mediante legami W-O-W quasi lineari.¹⁷ Per quanto riguarda l'attività catalitica, è un complesso stabile che presenta interessante attività fotochimica, in quanto può essere eccitato ($\lambda < 450$ nm) per ottenere un catalizzatore dal forte potere ossidante ($E_{(POM^*)}=1.79$ V), capace di utilizzare l'ossigeno come ossidante primario.⁸⁴ Esistono anche numerosi esempi in cui questo poliossoanione è stato usato come attivante per l'acqua ossigenata.⁸⁵ Il sale di sodio $Na_4W_{10}O_{32}$ è stato sintetizzato in un singolo passaggio, a partire da una soluzione di $Na_2WO_4 \cdot H_2O$ calda in ambiente acido (HCl), successivamente raffreddata e saturata con NaCl. Lo spettro ^{183}W -NMR è riportato in Figura 3.23, e mostra due segnali a -41.3 e -171.4 ppm

rispettivamente, con rapporto di integrazione 4:1 che rendono conto della simmetria D_{4h} dell'anione.

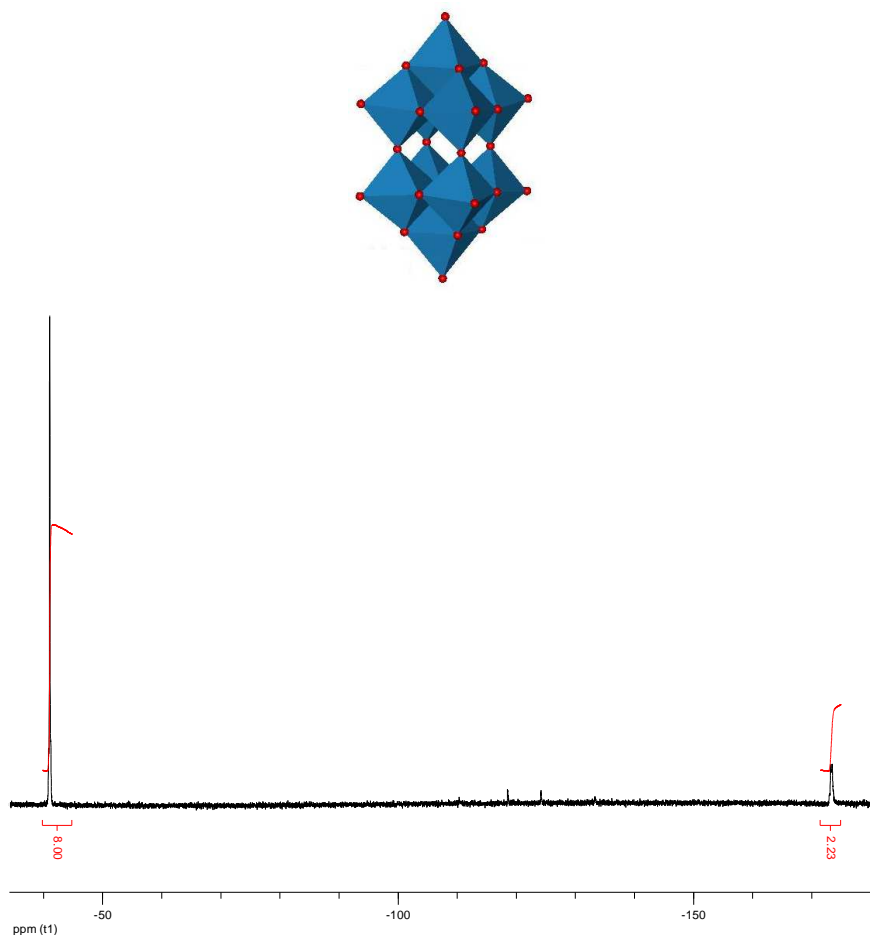


Figura 3.23 Struttura poliedrica del decatungstato **7** e spettro ^{183}W -NMR in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$.

A partire dal complesso **7**, sono stati sintetizzati per metatesi tre diversi complessi, contenenti il catione polimerizzabile (commerciale) VinilBenzilTrimetilAmmonio. In aggiunta, sono stati preparati complessi contenenti lo stesso catione, diluito 1:1 con cationi a diverso carattere lipofilo, come il TetraButilAmmonio e il TetraEsilAmmonio.

La sintesi consiste nel disciogliere il sale inorganico e i sali organici nella minima quantità di H_2O e riunire le due soluzioni. In tutti e tre i casi si ha immediata precipitazione di un solido bianco, facilmente isolabile per centrifugazione.

A causa della scarsa solubilità dei monomeri ottenuti non è stato possibile registrare alcuno spettro NMR, e lo studio sulla avvenuta metatesi è stato compiuto ricorrendo all'analisi IR (Figura 3.24).

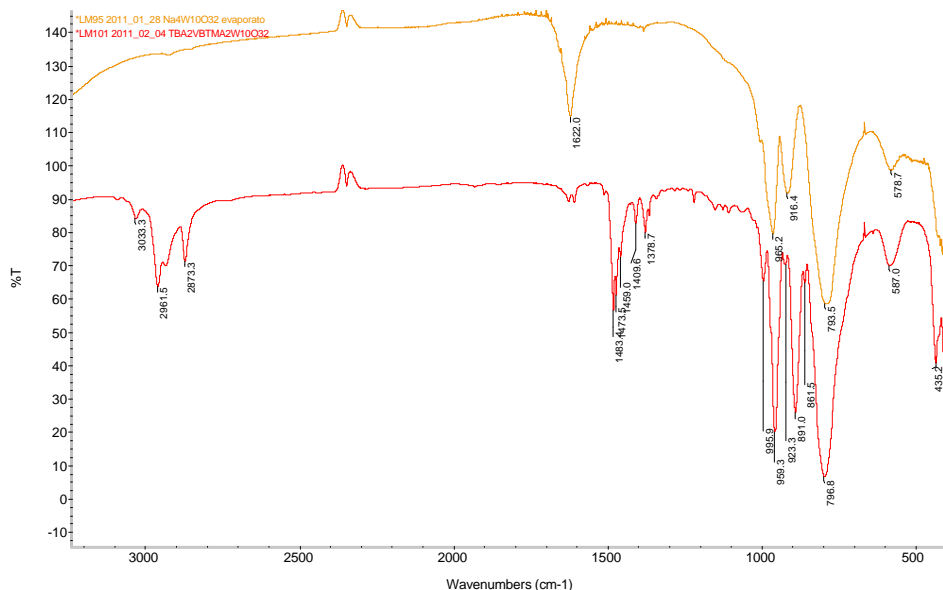


Figura 3.24 Confronto degli spettri FT-IR (KBr) del POM 7 (in arancione) con il complesso ibrido $[\text{VBTA}]_2[\text{TBA}]_2\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ (in rosso).

Gli spettri IR confermano l'avvenuto scambio con i cationi organici e il mantenimento della struttura inorganica. In particolare i segnali tra 1000 e 800 cm^{-1} vengono mantenuti, mentre si registra la comparsa di nuovi segnali a 1500 cm^{-1} , che indicano la presenza di gruppi vinilici, e a 1400 e 3000 cm^{-1} circa, che indicano la presenza di gruppi alchilici legati all'azoto. Come già accennato, questi complessi contenenti decatungstato sono risultati scarsamente solubili in tutti i solventi sperimentati, rendendo impossibile un loro inserimento in una matrice polimerica. Futuri esperimenti dovranno considerare l'utilizzo di cationi con maggior carattere anfifilico, quali il cetilpiridinio o il didodecil dimetilammonio. In alternativa, è possibile ipotizzare la preparazione di cationi polimerizzabili contenenti lunghe catene ($\geq \text{C}_{16}$).

3.5 Conclusioni

La preparazione di copolimeri ibridi contenenti polioossometallati costituisce un'interessante ed ampia opportunità per lo sviluppo di nuovi materiali funzionali, con proprietà catalitiche.

Il lavoro di Tesi è stato quindi dedicato alla sintesi di nuovi materiali polimerici amorfi a base di poliacrilati, ottenuti mediante procedure di polimerizzazione radicalica. Complessi polioossometallati lacunari di Keggin (mono-, di, tri-vacanti)

sono stati funzionalizzati con gruppi 1-ottenilici mediante reazioni di condensazione con l'1-otteniltrimetossisilano ed utilizzati come co-monomeri assieme al metil metacrilato (MMA).

Oltre ai monomeri, una diversa proporzione di agente reticolante, etilen glicoledimetacrilato (EDM), è stata utilizzata per modulare le proprietà del materiale risultante. Solventi porogenici (1,4-butandiolo e 2-propanolo) sono stati utilizzati con successo per ottenere polimeri porosi (diametro medio dei pori 200 nm) con elevata area superficiale, capaci di rigonfiare in solventi polari (> 4g/g in acetonitrile).

Prove catalitiche, condotte studiando la reazione modello di ossidazione del metil *p*-tolil solfuro in acetonitrile, in presenza di acqua ossigenata e polimero, hanno permesso di individuare (i) i poliossoanioni più reattivi; (ii) una composizione ottimale per la preparazione di polimeri monolitici facili da recuperare; (iii) condizioni di reazione utili ad aumentare l'efficienza del processo catalitico.

In particolare, il complesso $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}]_3\text{H}[(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_2\text{O}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{36})]$, utilizzato come co-monomero, presenta una buona reattività a 50°C (conversione completa di H₂O₂ in 130', pari ad una TOF media di 17 h⁻¹) e sembra più adatto alla preparazione di polimeri porosi (di composizione [POM]/[MMA]/[EDM] 40:30:30 p/p) con morfologia riproducibile. I polimeri ibridi sono inoltre facilmente rimuovibili dall'ambiente di reazione nel caso in cui si utilizzi un polimero di tipo monolitico.

Lo stesso sistema catalitico è stato utilizzato per l'ossidazione del dibenzotiofene, quale modello dei solfuri organici presenti nei combustibili, con acqua ossigenata in solvente a base di idrocarburi (*n*-ottano). I dati preliminari sono molto interessanti per applicazioni nel campo della desolforazione delle benzine, in quanto si osserva una conversione totale del dibenzotiofene al corrispondente solfone in circa 4h (TOF_{max}=18 h⁻¹), e l'efficienza della reazione risulta maggiore proprio quando la reazione è condotta in *n*-ottano piuttosto che in acetonitrile.

In conclusione, i dati preliminari indicano che il sistema catalitico è potenzialmente adatto per lo sviluppo di un processo sostenibile, in quanto (i) utilizza un ossidante a basso impatto ambientale (ii) avviene in condizioni blande e (iii) il catalizzatore può essere recuperato per filtrazione (o immobilizzato per permettere la realizzazione di processi a flusso continuo).

4 Parte sperimentale

4.1 Solventi e reagenti

L'acqua deionizzata è stata purificata con apparecchiatura Millipore, costituita da un sistema filtrante che utilizza resine a scambio ioniche e resine al carbone attivo. Di seguito sono elencati solventi e reagenti utilizzati per le sintesi e le prove di catalisi.

Solvente	Marca
1,4 butandiolo	Sigma-Aldrich
2 propanolo	Carlo Erba
Acetonitrile	Sigma-Aldrich
Tetraidrofurano	Sigma-Aldrich
Etere etilico	Sigma-Aldrich
Ottano	Sigma-Aldrich

Reagente	Marca
Metil <i>p</i> -tolil solfuro	Aldrich
H ₂ O ₂ 30%	Aldrich
Metil metacrilato	Aldrich
Etilen glicole dimetacrilato	Aldrich
Tetrabuttilammonio bromuro	Aldrich
Ottenil trimetossi silano	Fluka
1-1'-Azobis (cicloesano-carbonitrile)	Aldrich
Metil <i>p</i> -tolil solfossido	Aldrich
Metil <i>p</i> -tolil solfone	Aldrich
Dibenzotiofene	Aldrich
Dibenzotiofene solfone	Aldrich
Undecano	Aldrich
9-Fluorenone	Fluka
Acido cloridrico	Carlo Erba
Na ₂ WO ₄	Fluka
NaCl	Carlo Erba

Reagente	Marca
VinilBenzilTrimetilAmmonio clouro	Aldrich
Tetraesilammonio bromuro	Fluka

4.2 Strumentazione utilizzata

Gli spettri ^1H -NMR sono stati registrati con uno spettrometro Bruker AC 250 operante a $\nu = 250.18$ MHz. I chemical shift sono stati determinati utilizzando $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ come riferimento ($\delta = 0$ ppm). Per gli spettri protonici è stata utilizzata la seguente classificazione: s: singoletto, d: doppietto, t: tripletto, q: quartetto, m: multipletto.

Gli spettri ^{13}C -NMR sono stati registrati con uno spettrometro Bruker Avance AX 330 operante a $\nu = 75.45$ MHz. I chemical shift sono stati determinati utilizzando $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ come riferimento ($\delta = 0$ ppm).

Gli spettri ^{29}Si -NMR sono stati registrati con uno spettrometro Bruker Avance DRX 400 operante a $\nu = 79.49$ MHz, in tubo da 10 mm. I chemical shift sono stati determinati utilizzando $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ come riferimento ($\delta = 0$ ppm).

Gli spettri ^{183}W -NMR sono stati registrati con uno spettrometro Bruker Avance DRX 400 operante a $\nu = 16.67$ MHz, in tubo da 10 mm. I chemical shift sono stati determinati utilizzando Na_2WO_4 2M in D_2O come riferimento ($\delta = 0$ ppm).

Gli spettri FT-IR sono stati registrati con uno spettrofotometro Nicolet 5700 della Thermo Electron Corporation. La seguente classificazione è stata utilizzata per gli spettri FT-IR: w: picco debole, m: picco medio, s: picco intenso, br: picco allargato, sh:spalla.

Le immagini di Microscopia a Scansione Elettronica (SEM) sono state ottenute utilizzando uno strumento Zeiss SUPRA 40VP con un voltaggio di accelerazione compreso tra 1 e 5 kV.

L'analisi gascromatografica è stata effettuata con un gascromatografo Shimadzu GC 2010 con analizzatore a ionizzazione di fiamma (FID), munito di colonna capillare EQUITY™-5 (15m×0,1mm) con film di spessore 0,1µm. I dati sono stati analizzati con il sistema di integrazione GC Solution (Shimadzu).

L'analisi HPLC è stata effettuata con uno strumento Varian 900-LC Series con rivelatore UV impostato e munito di colonna Phenomenex Gemini C18 110A (150×4,60mm, 3µ)..CH₃CN/H₂O 6:4 è stato usato come eluente al flusso di 1,5 mL al minuto. I dati sono stati analizzati con il sistema di integrazione Galaxie.

Le misure TGA sono state registrate con uno strumento TGA Q500 TA. Utilizzando una rampa di riscaldamento di 10°C/min, in atmosfera di azoto.

Le analisi Elementari sono state compiute presso il laboratorio di microanalisi del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova.

4.3 Sintesi di poliossometallati

4.3.1 Sintesi di complessi poliossometallati lacunari

I complessi K₈[α-SiW₁₁O₃₉] (**1**), K₈[γ-SiW₁₀O₃₆] (**2**), Na₁₀[α-SiW₉O₃₄] (**3**) sono stati preparati secondo procedure riportate in letteratura.^{31,86,78} L'identità dei complessi è stata verificata mediante FT-IR e ¹⁸³W-NMR in D₂O/H₂O (per **1** e **2**). I dati spettrali, in accordo con quelli attesi, sono riportati di seguito.

1: FT-IR<1000 cm⁻¹ (KBr, cm⁻¹): 996 (w), 977 (w), 961 (w), 946 (w), 923 (s), 893 (s), 792 (s), 749 (s, br), 539 (m), 517 (m), 477 (w).

¹⁸³W-NMR del sale di litio (D₂O) δ: -106.75 (s, 2W), -108.75 (s, 2W), -122.04 (s, 2W), -123.11 (s, 1W), -144.93 (s, 2W), -175.14 (s, 2W).

2: FT-IR<1000 cm⁻¹ (KBr, cm⁻¹): 987 (m), 942 (s), 905 (s), 866 (s,b), 820 (s,br), 742 (s,br), 656 (sh), 556 (w), 530 (m).

¹⁸³W-NMR (D₂O) δ: -99.4 (4W), -140.4 (4W), -161.4 (2W).

3: FT-IR <1000 cm⁻¹ (KBr, cm⁻¹): 981 (m), 935 (m), 929 (sh), 859 (s), 804 (s), 686 (s,br), 554 (m), 525 (m), 499 (w), 484 (sh).

4.3.2 Sintesi di decatungstato Na₄W₁₀O₃₂⁸⁷

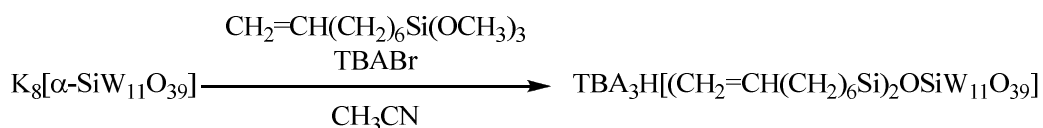
Ad una soluzione contenente 33 g di Na₂WO₄·H₂O in H₂O distillata (200 mL) bollente vengono aggiunti 200 mL di HCl 1M caldo. La soluzione ottenuta viene lasciata bollire per altri 10 s e raffreddata velocemente a 30°C in un bagno ghiaccio secco/metanolo, mantenendo sotto agitazione. La soluzione viene saturata di NaCl (100g) e ulteriormente raffreddata a 0°C. Il precipitato viene filtrato su Gooch e asciugato (19 g). Il precipitato viene sospeso in CH₃CN caldo (100 mL) e filtrato a caldo su filtro a pieghe. Il solvente viene allontanato e il solido asciugato e caratterizzato. Si recuperano 3 g (resa=12%) .

FT-IR (KBr, cm⁻¹):965(m), 914(m), 793(s), 581(m).

¹⁸³W-NMR (D₂O) δ: -43.0 (8W, s), -173.7 (2W, s).

4.4 Sintesi di complessi poliossometallati ibridi polimerizzabili

4.4.1 Sintesi di TBA₃H[(CH₂=CH(CH₂)₆Si)₂OSiW₁₁O₃₉]



Ad una sospensione contenente 600 mg di POM monovacante K₈[α-SiW₁₁O₃₉] e 4 eq. di CH₃(CH₂)₃NBr, in 10 ml di CH₃CN e 1 ml di H₂O, sono stati aggiunti, sotto agitazione, 2 eq. di CH₂=CH(CH₂)₆Si(OCH₃)₃. Alla miscela sono stati poi aggiunti 6 eq. di HCl (soluzione 4M) e la risultante sospensione bianca è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per la notte. I sottoprodotti insolubili sono stati carta allontanati mediante filtrazione per gravità e il solvente evaporato. Il solido è stato nuovamente disciolto nella minima quantità necessariadi CH₃CN e precipitato aggiungendo acqua deionizzata. La miscela è stata poi centrifugata per 10 minuti. La procedure di dissoluzione in CH₃CN/precipitazione con H₂O è stata ripetuta tre volte. Infine il solido è stato filtrato su Gooch, lavato con etere etilico e asciugato in pompa meccanica. Si recuperano 490 mg (resa=65%).

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2962(s), 2930(s), 2874(s), 1636(m), 1484(m), 1473(w), 1465(w), 1458(w), 1044(s), 978(w), 963(s), 947(s), 922(w), 903(s), 854(m), 805(s), 757(w), 705(w), 668(w), 534(m).

^{183}W NMR (16.67 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$, 298 K) δ : -111.2 (2W, s), -114.2 (3W, s), -129.1 (2W, s), -176.8 (2W, s), -255.4 (2W, s);

$^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$, 298 K) δ : -51.58 (2Si, s); -84.17 (1Si, s);

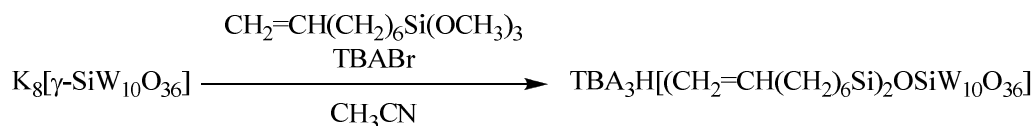
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$, 301 K) δ : 140.4; 114.6; 59.1, 34.6; 33.6; 24.4; 23.8; 20.4; 13.9.

^1H NMR (CD_3CN , 301K) δ : 5.82 (2H, m), 4.94 (4H, m), 3.16 (24H, m), 2.05 (4H, m), 1.50-1.70 (28H, m), 1.41 (28H, m), 0.99 (36H, t, $J=7.30\text{Hz}$), 0.51 (4H, t, $J=7.83\text{Hz}$).

ESI-MS(-), (CH_3CN): $m/z=$ 741.7 (calcolato per $[(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_2\text{O}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{39})]^{4-}$: 741.2).

Analisi elementare per $\text{C}_{64}\text{H}_{139}\text{N}_3\text{O}_{40}\text{Si}_3\text{W}_{11}$ (%): ottenuto C 23.75, H 4.56, N 1.39; calcolato C 24.39, H 4.45, N 1.42.

4.4.2 Sintesi di $\text{TBA}_3\text{H}[(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_2\text{OSiW}_{10}\text{O}_{36}]$



Ad una sospensione contenente 600 mg di POM divacante $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ in 10 mL di CH_3CN e 1 mL di H_2O sono stati aggiunti 4 eq. di $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NBr}$ e, sotto agitazione, 2 eq. di $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. Alla miscela sono stati poi aggiunti 6 eq. di HCl (soluzione 4 M) e la sospensione ottenuta è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per la notte. I sottoprodotti insolubili sono stati rimossi mediante filtrazione su carta e il solvente evaporato. Il solido è stato nuovamente sciolto nella minima quantità di CH_3CN necessaria e precipitato aggiungendo acqua deionizzata. La miscela è stata poi centrifugata per 10 minuti. La procedure di dissoluzione in CH_3CN /precipitazione con H_2O è stata ripetuta tre volte. Il solido è stato filtrato su Gooch, lavato con etere etilico e asciugato in pompa meccanica. Sono stati ottenuti 634 mg di resa (resa=85%).

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2962(s), 2930(s), 2874(s), 1636(m), 1484(s), 1381(m), 1099(s), 1054(s), 962(s), 902(s), 865(s), 821(s), 732(s), 544(m), 511(m).

^{183}W NMR (16.67 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$, 298 K) δ : - 108.7(4W, s), -134.4(2W, s), -140.4 (4W, s);

$^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$, 298 K) δ : - 61.93 (2Si, s), - 88.49 (1Si, s);

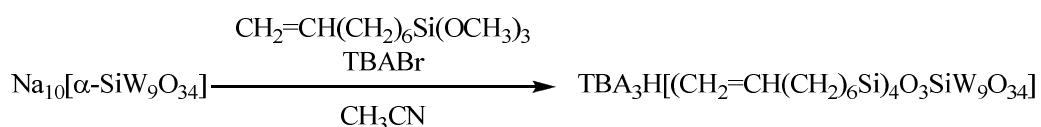
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$, 301 K) δ : 140.4; 114.7; 59.4, 34.6; 34.3; 29.7; 24.4; 20.4; 16.6, 13.9.

^1H -NMR (CD_3CN , 301K) δ : 5.83 (2H, m), 4.94 (4H, m), 3.17 (24H, m), 2.20 (4H, m), 2.03 (4H, m), 1.63 (24H, m), 1.41 (36H, m), 0.98 (36H, t, $J=7.29\text{Hz}$), 0.51 (4H, m).

ESI-MS(-), (CH_3CN): $m/z=683.7$ (calcolato per $[(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_2\text{O}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{36})]^{4-} = 683.3$).

Analisi elementare per $\text{C}_{64}\text{H}_{139}\text{N}_3\text{O}_{37}\text{Si}_3\text{W}_{10}$ (%): ottenuto C 24.23, H 4.45, N 1.29; calcolato C 22.18, H 4.04, N 1.21.

4.4.3 Sintesi di $\text{TBA}_3\text{H}[(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_4\text{OSiW}_9\text{O}_{34}]^{35}$



600 mg di POM trivacante $\text{Na}_{10}[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$ sono stati sospesi in una miscela $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ 1:10 (v/v), quindi sono stati aggiunti 4 eq. di $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NBr}$ e 4 eq. di $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ mantenendo la sospensione in vigorosa agitazione. Infine sono stati aggiunti 12 eq. di HCl (soluzione 4 M) e la sospensione è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per la notte. I sottoprodotti insolubili sono stati allontanati mediante filtrazione su carta e il solvente evaporato. Il solido è stato nuovamente sciolto nella minima quantità di CH_3CN e precipitato aggiungendo acqua deionizzata. La miscela è stata poi centrifugata per 10 minuti. La procedura di dissoluzione in CH_3CN /precipitazione con H_2O è stata ripetuta tre volte. Il solido è stato filtrato su Gooch, lavato con etere etilico e asciugato in pompa meccanica. Sono stati ottenuti 431 mg di prodotto (resa=50%).

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2962(s), 2927(s), 2874(s), 1641(s), 1485(s), 1464(s), 1381(m), 1111(s), 1048(s), 963(s), 888(s), 812(s), 726(s), 537(m), 507(m).

^{183}W -NMR (16.67 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$, 298 K): - 86.25(3W, s), -156.52 (6W, s);

$^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$, 298 K) δ : -60.25(3Si, s), -81.25 (1Si, s), -88.63 (1Si, s);

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$, 301 K) δ : 140.3; 114.7; 59.4, 34.6; 34.3; 29.7; 24.4; 20.4; 16.6, 13.9.

^1H -NMR (CD_3CN , 301K) δ : 5.83 (4H, m), 4.95 (8H, m), 3.19 (24H, m), 2.16 (8H, m), 1.97 (8H, m), 1.67 (24H, m), 1.43 (48H, m), 0.96 (36H, t, $J=7.29\text{Hz}$), 0.65 (8H, m).

ESI-MS(-), (CH_3CN): $m/z=707.9$ (calcolato per $[(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_4\text{O}_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})]^{4-} = 706.9$).

Analisi elementare per $\text{C}_{80}\text{H}_{169}\text{N}_3\text{O}_{37}\text{Si}_5\text{W}_9$ (%): ottenuto C 27.09, H 4.80, N 1.07; calcolato C 26.99, H 4.79, N 1.18.

4.4.4 Sintesi dei sali polimerizzabili di $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$

Il sale inorganico $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ (250 mg) è stato disciolto nella minima quantità di H_2O necessaria (5 mL). A questa soluzione si aggiunge, goccia a goccia, una soluzione contenente 6 eq. di $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$ (VBTA Cl) in H_2O (3 mL). Il precipitato bianco è stato centrifugato, separato dalla soluzione limpida contenente l'eccesso di catione organico, e lavato con H_2O (3 volte con 5 ml di H_2O). Sono stati ottenuti 256 mg di prodotto (resa=82%).

I sali con cationi misti sono stati sintetizzati con modalità simili, utilizzando soluzioni contenenti 50% (mol) del sale organico polimerizzabile e 50 % (mol) eq. di $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{NBr}$ (TBABr) o di $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5)_4\text{NBr}$ (TEABr), quali cationi maggiormente solubilizzanti per i solventi organici. Non avendo ottenuto campioni solubili in solvente organico, la caratterizzazione è stata limitata alla spettroscopia FT-IR.

FT-IR (KBr, cm^{-1}) di $[\text{VBTA}]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$: 3421(m, br), 3033(m), 1610(w), 1483(m), 1473(m), 1409(m) 1378(w), 1220(w), 997(m), 955(s), 923(m), 891(s), 861(w), 795(s), 588(w).

FT-IR (KBr, cm^{-1}) di $[\text{VBTA}]_2[\text{TBA}]_2\text{W}_{10}\text{O}_{32}$: 3432(m, br), 3033(w), 2961(m), 2873(m), 1610(w), 1483(m), 1473(m), 1459(m), 1409(w), 1379(w), 996(m), 960(s), 923(m), 891(s), 861(w), 797(s), 587(w).

FT-IR (KBr, cm^{-1}) di $[\text{VBTA}]_2[\text{TEA}]_2\text{W}_{10}\text{O}_{32}$: 3447(w, br), 2954(m), 2858(w) 1610(w), 1484(m), 1472(m), 1409(w) 1384(w), 960(s), 890(s), 797(s), 585(w).

4.5 Sintesi dei materiali polimerici

4.5.1 Procedura generale di copolimerizzazione

I complessi monomerici (**4-6**) precedentemente sintetizzati (120mg), MMA ed EDM sono stati copolimerizzati in varie proporzioni, in presenza di una miscela di 2-propanolo e 1,4-butandiolo 2:1 (509 + 275 μL) e di una minima quantità di CH_3CN (circa 500 μl) necessaria per ottenere una soluzione omogenea. La polimerizzazione radicalica è stata condotta utilizzando l'1,1'-azobis cicloesano carbonitrile (ACCN) come iniziatore radicalico. La reazione è stata riscaldata a $T = 90^\circ\text{C}$ per la notte. Il solido bianco opaco ottenuto è stato recuperato, tritato e lavato con una miscela THF/ CH_3CN 4/1, asciugato e successivamente caratterizzato.

I polimeri sintetizzati sono stati caratterizzati mediante FT-IR, SEM, TGA, EDX. (Vedi Capitolo 2)

FT-IR (KBr, cm^{-1}) di **PMMA-1**: 3428(m), 2994(m), 2951(m), 1731(s), 1450(m), 1389(w), 1266(m), 1150(s), 1054(m), 991(w), 844(w), 751(w).

FT-IR (KBr, cm^{-1}) di **PMMA-2**: 3434(m), 2951(m,sh), 2876(w), 1731(s), 1454(s), 1388(m), 1265(s), 1151(s), 1047(s), 963(w), 947(w), 903(m), 856(w), 806(w), 753(w).

FT-IR (KBr, cm^{-1}) di **PMMA-3**: 3442(w), 2990(m), 2952(m), 1733(s), 1457(s), 1389(m), 1266(s), 1147(s), 1064(s), 988(w), 963(m), 902(w), 840(w), 751(w).

FT-IR (KBr, cm^{-1}) di **PMMA-4**: 3442(s), 2951(m), 1731(s), 1454(m), 1389(m), 1268(m), 1147(s), 960(w), 902(w), 752(w).

FT-IR (KBr, cm^{-1}) di **PMMA-5**: 3396(s), 2945(s), 2874(m), 1734(s), 1448(m), 1388(m), 1270(m), 1152(s), 1051(s), 1007(m), 962(m), 945(m), 885(w), 749(w).

FT-IR (KBr, cm^{-1}) di **PMMA-6**: 3420(s), 2945(s), 1733(s), 1457(s), 1388(m), 1266(s), 1151(s), 1051(s), 988(w), 961(w), 902(w), 840(w), 751(w).

FT-IR (KBr, cm^{-1}) di **PMMA-7**: 3450(s), 2994(m), 2953(m), 1731(s), 1453(m), 1390(m), 1266(s), 1151(s), 963(w), 843(w), 752(w).

4.5.2 Misura dell'indice di rigonfiamento⁸⁸

Per la misurazione dell'indice di rigonfiamento in diversi solventi, una quantità nota di polimero è stata posta in un espansimetro, ricoperta con abbondante solvente e lasciata a riposo per una notte. Gli espansimetri sono stati quindi posti in centrifuga, per rimuovere il solvente in eccesso. L'espansimetro contenente il polimero rigonfiato è stato quindi pesato per ottenere il peso del polimero bagnato. Gli espansimetri sono quindi stati trasferiti in stufa a $T = 80^{\circ}\text{C}$ e pesati ripetutamente fino ad osservare un peso del polimero "secco" costante.

L'indice di rigonfiamento viene espresso dal rapporto in peso fra il solvente intrappolato nel polimero e il peso del polimero stesso asciutto:

$$I_R = \frac{P_{\text{Bagnato}} - P_{\text{Asciutto}}}{P_{\text{Asciutto}}}$$

I_R **PMMA-3** in CH_3CN : 4,612 g/g.

I_R , **PMMA-3** in ottano: 0,193 g/g.

4.6 Procedure per la catalisi

4.6.1 Ossidazione omogenea di metil *p*-tolil solfuro

Il POM ibrido (2,5 μmol), il metil *p*-tolil solfuro (0,5 mmoli) e H_2O_2 (0,1 mmoli) sono stati mescolati in un reattore di vetro contenente CH_3CN (0,6 mL).

Il contenitore è stato chiuso e la miscela viene riscaldata a 50°C sotto agitazione. Ad intervalli di tempo prestabiliti, il reattore è stato raffreddato per effettuare dei prelievi della miscela di reazione (aliquote da $V=20 \mu\text{L}$), diluiti in 1 mL di CH_3CN contenente undecano ($9,46 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) come standard interno e trifenilfosfina supportata su polistirene (quencher). Ogni prelievo è stato quindi filtrato su filtri da HPLC (pori $1 \mu\text{m}$) ed analizzato mediante gascromatografia.

4.6.2 Ossidazione eterogenea di metil *p*-tolil solfuro

Il polimero (POM stimato nel polimero 2,5 μmol), il metil *p*-tolil solfuro (0,5 mmoli) e H_2O_2 (0,1 mmoli) sono mescolati in un reattore di vetro chiuso contenente CH_3CN (0,6 mL).

La miscela è stata riscaldata a $T = 50^{\circ}\text{C}$ sotto agitazione. Ad intervalli di tempo prestabiliti, il reattore è stato raffreddato per effettuare dei prelievi dalla miscela di

reazione (aliquote da $V=20 \mu\text{L}$). Il prelievo della miscela di reazione è stato quindi diluito aggiungendo 1mL di CH_3CN contenente undecano ($9,46 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) come standard esterno e trifenilfosfina supportata su polistirene come quencher, filtrato su filtri da HPLC (pori $1 \mu\text{m}$) ed analizzato tramite gascromatografia.

Per le prove di riciclo il polimero è stato filtrato e lavato con THF, asciugato, caratterizzato tramite FT-IR e riutilizzato.

4.6.3 Analisi GC

I prodotti ottenuti dall'ossidazione di metil *p*-tolil solfuro sono stati analizzati per via gascromatografica.

Le analisi sono state effettuate secondo il seguente programma:

T iniettore =270°C;

T detector =280°C;

Flusso = 66,6 mL/min;

Programma di analisi:

T iniziale: 90°C per 1 min; Rampa: 90°C/min per 1' 54"; T finale 260°C per 1 min.

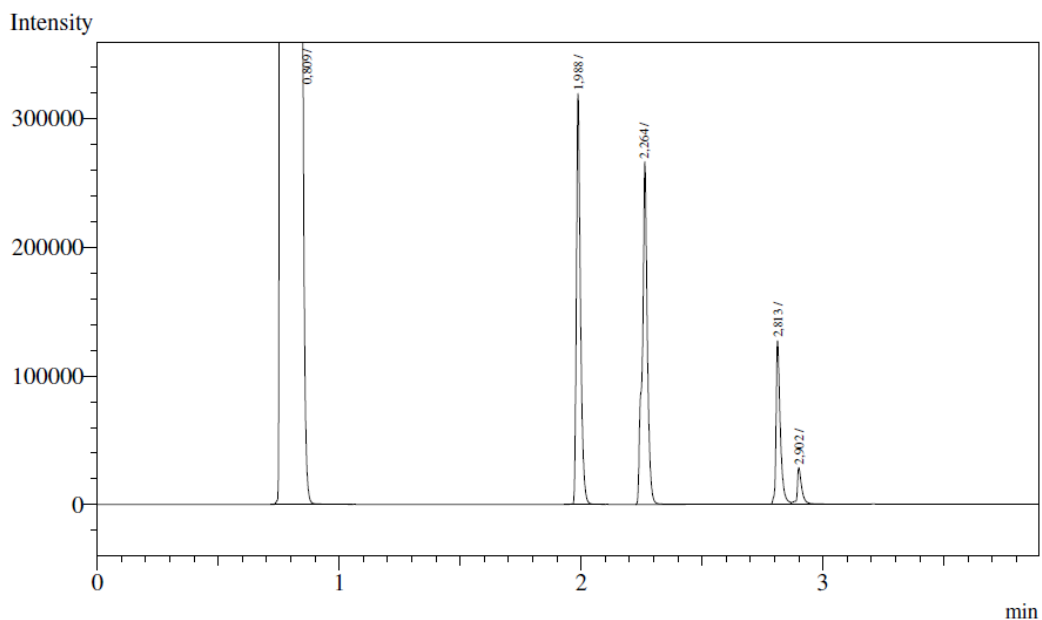


Figura 4.1 Esempio di cromatogramma. Tempi di ritenzione: ottano 1,988 min, metil *p*-tolil solfuro 2,264 min, metil *p*-tolil solfossido 2,813 min, metil *p*-tolil solfone 2,902 min.

4.6.4 Fattori di risposta e analisi quantitative

Per ogni substrato presente nelle miscele di reazione (metil *p*-tolil solfuro, metil *p*-tolil solfossido e metil *p*-tolil solfone) è stata preparata una soluzione madre di concentrazione 1,6 M. Da questa sono state ottenute per diluizione tre soluzioni di concentrazione 0,8 M, 0,4 M e 0,08 M. Da queste soluzioni sono poi stati prelevati 20 µL, diluiti in 1 mL di CH₃CN contenente undecano ($9,46 \cdot 10^{-3}$ M) come standard interno. I campioni così ottenuti sono stati analizzati tre volte per via cromatografica utilizzando le stesse condizioni precedentemente riportate.

Le aree ottenute per integrazione dei cromatogrammi (A), le concentrazioni degli analiti (C) e i fattori di risposta (F) sono fra loro correlati dalla seguente equazione:

$$\frac{A_{analita}}{A_{standard}} = F_{analita} \frac{C_{analita}}{C_{standard}}$$

I rapporti fra le aree e i rapporti fra le concentrazioni sono quindi stati inseriti in grafico e interpolati linearmente.

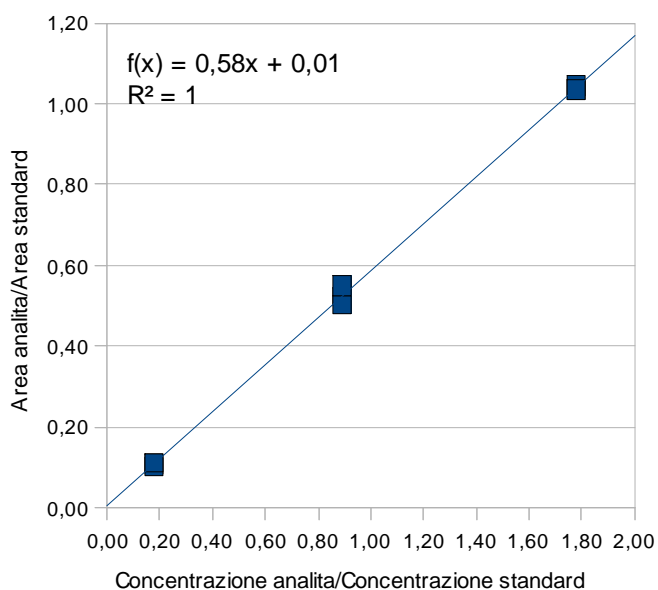


Figura 4.2 Fattore di risposta per metil *p*-tolil solfuro.

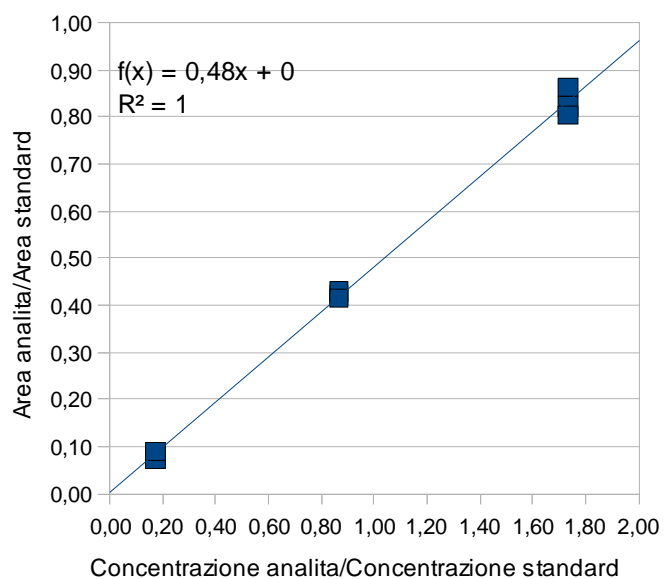


Figura 4.3 Fattore di risposta per metil *p*-tolil solfossido.

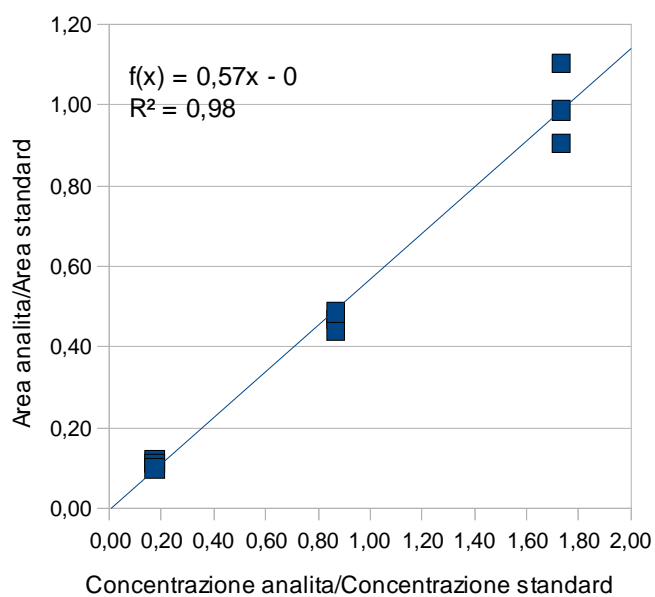


Figura 4.4 Fattore di risposta per metil *p*-tolil solfone.

I valori della pendenza di ciascuna retta corrispondono al fattore di risposta di quell'analita:

Analita	Fattore di risposta
Metil <i>p</i> -toli solfuro	0,58
Metil <i>p</i> -toli solfossido	0,48
Metil <i>p</i> -toli solfone	0,57

I valori dei fattori di risposta sono stati di volta in volta utilizzati per fornire dei dati quantitativi, secondo l'equazione:

$$C_{analita} = \frac{A_{analita}}{A_{s\ tan\ dard}} \frac{C_{s\ tan\ dard}}{F_{analita}}$$

4.6.5 Ossidazione omogenea di dibenzotiofene

Il POM ibrido (2,5 μmol) e H_2O_2 ($18 \cdot 10^{-2}$ mmoli) vengono aggiunti ad una soluzione di dibenzotiofene 0,1M ($6 \cdot 10^{-2}$ mmoli) in CH_3CN e mescolati in un reattore di vetro chiuso. La miscela è stata mantenuta in vigorosa agitazione e riscaldata a $T = 50^\circ\text{C}$. Ad intervalli di tempo prestabiliti, il reattore è stato raffreddato per effettuare dei prelievi dalla miscela di reazione ($V=20\ \mu\text{L}$), che sono stati diluiti in 1 mL di CH_3CN contenente 9-fluorenone ($1,35 \cdot 10^{-4}$ M) come standard esterno e trifenilfosfina supportata su polistirene come quencher, e filtrati per l'analisi HPLC.

4.6.6 Ossidazione eterogenea di dibenzotiofene

Il polimero (POM stimato nel polimero 2,5 μmol), e H_2O_2 ($18 \cdot 10^{-2}$ mmoli, da una soluzione al 30%) vengono posti in una soluzione di dibenzotiofene in CH_3CN o in ottano 0,1M ($6 \cdot 10^{-2}$ mmoli) e mescolati in un reattore di vetro chiuso.

La miscela è stata riscaldata a 50°C e mantenuta sotto agitazione. Ad intervalli di tempo prestabiliti, il reattore è stato raffreddato per effettuare dei prelievi ($V=20\ \mu\text{L}$), successivamente diluiti aggiungendo 1mL di CH_3CN contenente 9-fluorenone ($1,35 \cdot 10^{-4}$ M) come standard esterno e trifenilfosfina supportata su polistirene come quencher. I prelievi così trattati vengono filtrati prima dell'analisi HPLC.

4.6.7 Sintesi di dibenzotiofene 5-ossido⁸⁹

Il dibenzotiofene 5-ossido è stato ottenuto per ossidazione del dibenzotiofene. Una soluzione di acido 3-cloro perossobenzoico (50 mmol) in CH_2Cl_2 viene gocciolata a temperatura ambiente ad una soluzione di dibenzotiofene (37 mmol) in CH_2Cl_2 . La soluzione viene mantenuta in vigorosa agitazione a temperatura ambiente ed il decorso della reazione monitorato tramite TLC (eluente esano/etile acetato 9:1) fino a scomparsa del dibenzotiofene, circa 1h. La reazione è stata quindi lavorata, lavandola con porzioni di una soluzione acquosa di NaHCO_3 $2,38 \cdot 10^{-1}$ M ($V_{\text{tot}} = 2$ L)

lavata con porzioni di H₂O distillata fino a neutralità ($V_{\text{tot}} = 1 \text{ L}$), anidrificata con MgSO₄, filtrata per gravità e concentrata evaporando il solvente all'evaporatore rotante. Il dibenzotiofene non reagito è stato rimosso mediante colonna cromatografica (eluente: esano/etile acetato 9:1) ed il dibenzotiofene solfone e il dibenzotiofene solfossido separati con una successiva colonna cromatografica (eluente CH₂Cl₂/Etile Acetato 1:1). Il prodotto ottenuto è stato asciugato alla pompa meccanica. Sono stati ottenuti 3,65 g di dibenzotiofene solfossido (resa=50%).

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 1592(w), 1478(m), 1440(m), 1219(w), 1124(m), 1067(s), 1025(s), 987(m), 947(m), 872(w), 754 (s), 714(s), 614(m), 557(s), 484(m), 446(w).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, T=301K) δ : 7.96 (d, 2H, $J=7.50 \text{ Hz}$), 7.77(d, 2H, $J=7.30 \text{ Hz}$), 7.56 (td, 2H, $J=7.60 \text{ Hz}$, $J=1.15 \text{ Hz}$), 7.56 (td, 2H, $J=7.52 \text{ Hz}$, $J=1.12 \text{ Hz}$).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, T=301K) δ : 145.0, 137.0, 129.4, 127.4, 121.8.

4.6.8 Analisi HPLC

I prodotti ottenuti dall'ossidazione di dibenzotiofene sono stati identificati e quantificati tramite analisi HPLC. Le soluzioni iniettate sono state ottenute da prelievi effettuati sulla reazione ($V=20 \mu\text{L}$), diluiti in 1 mL di CH₃CN contenente 9-fluorenone ($1,35 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) come standard ed un eccesso di trifenilfosfina su polistirene come quencher.

L'analisi HPLC è stata condotta utilizzando una miscela eluente CH₃CN:H₂O=6:4 con un flusso di 1,5 mL/min. Il rivelatore UV è stato posto alla lunghezza d'onda di 250 nm.

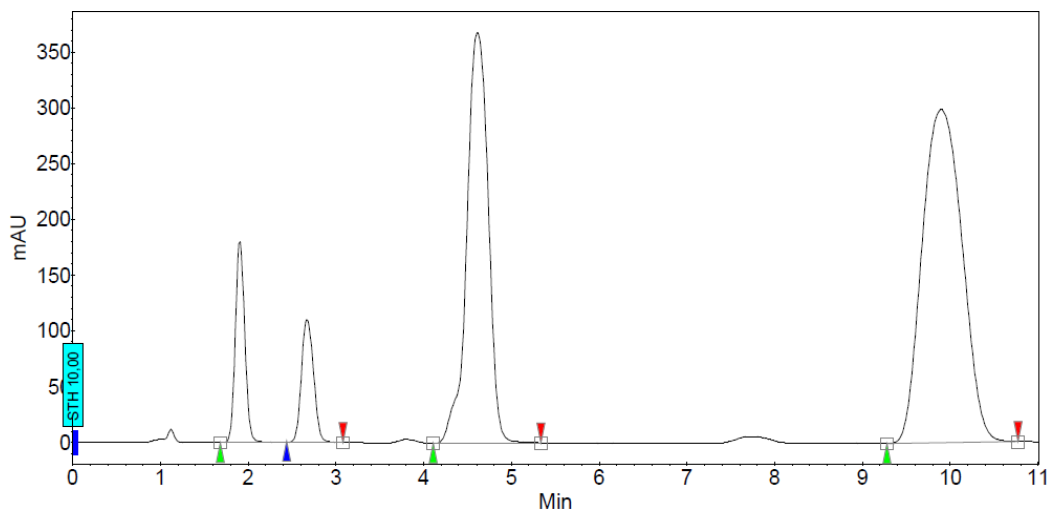


Figura 4.54.6 Esempio di cromatogramma. Tempi di ritenzione: dibenzotiofene 5-ossido 1,91 min, dibenzotiofene solfone 2,67 min, 9-fluorenone 4,61 min, dibenzotiofene 9,89 min.

4.6.9 Fattori di risposta e analisi quantitative

Per ogni substrato presente nelle miscele di reazione (dibenzotiofene, dibenzotiofene 5-ossido e dibenzotiofene solfone) è stata preparata una soluzione madre di concentrazione 0,1 M. Da questa sono state ottenute per diluizione altre due soluzioni di concentrazione 0,5 M e 0,01 M. Da queste tre soluzioni sono poi stati prelevati 20 μL , diluiti in 1 mL di CH_3CN contenente 9-fluorenone ($1,35 \cdot 10^{-4}$ M) come standard interno. I campioni così ottenuti sono stati analizzati tre volte tramite HPLC utilizzando le stesse condizioni precedentemente riportate.

Dai cromatogrammi ottenuti sono stati ricavati i fattori di risposta secondo la procedura precedentemente illustrata.

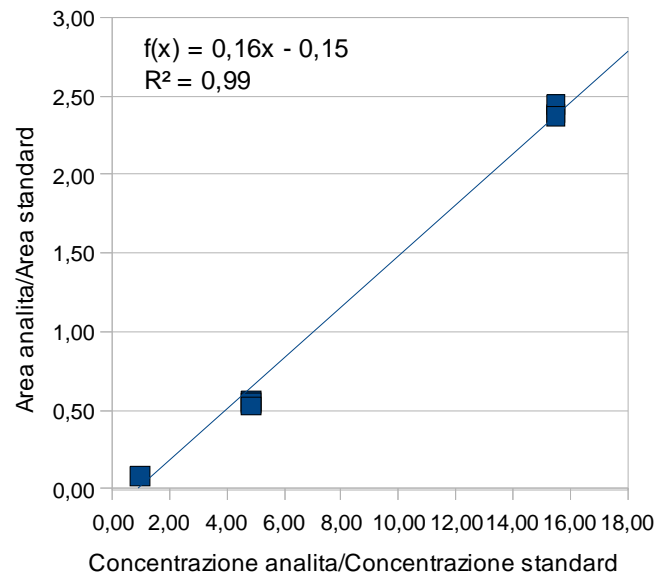


Figura 4.7 Fattore di risposta per dibenzotiofene.

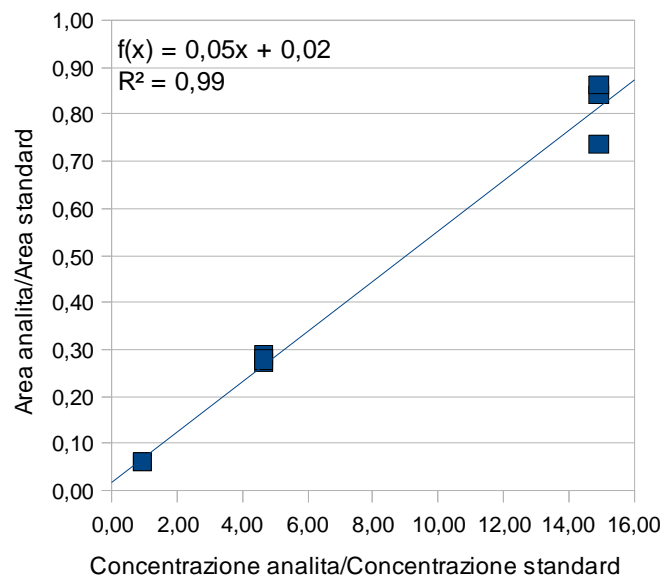


Figura 4.8 Fattore di risposta per dibenzotiofene 5-ossido.

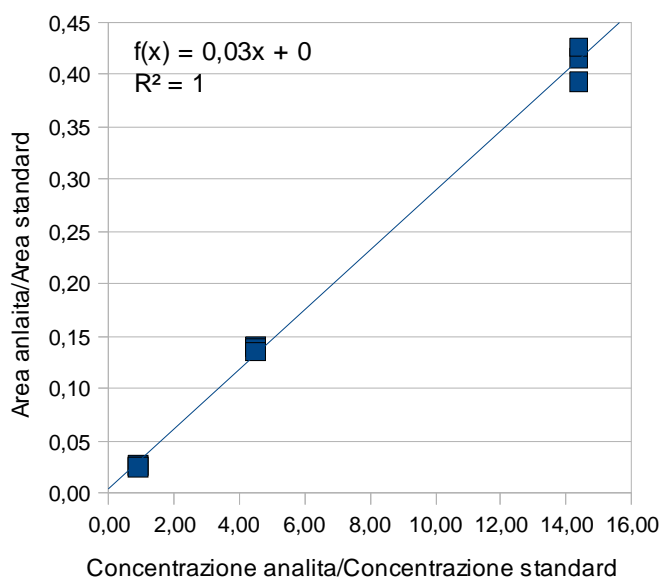


Figura 4.9 Fattore di risposta per dibenzotiofene solfone.

I valori dei fattori di risposta risultano essere:

Analita	Fattore di risposta
Dibenzotiofene	0,16
Dibenzotiofene 5-ossido	0,05
Dibenzotiofene solfone	0,03

5 Bibliografia

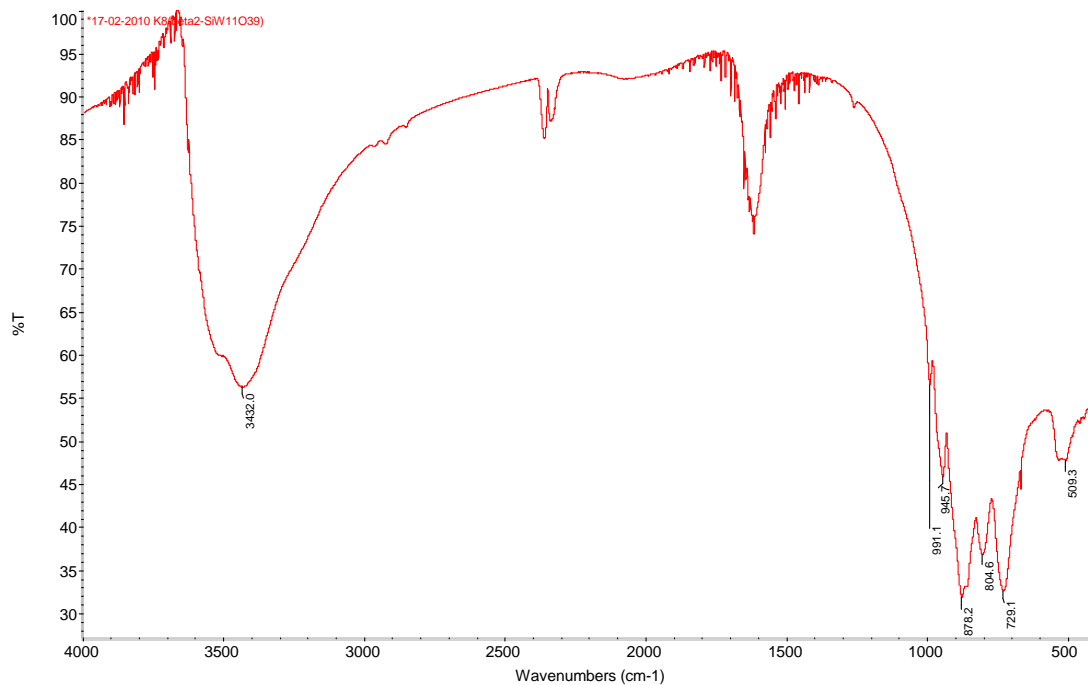
- ¹ C. Moreau, C. Dufraisse *Chem. Rev.* 3, **1926**, 113.
- ² N. A. Milas *Chem. Rev.* 10, **1932**, 295.
- ³ J. L. Bolland *Q. Rev., Chem. Soc.* 3, **1949**, 1.
- ⁴ L. Bateman *Q. Rev., Chem. Soc.* 8, **1954**, 147.
- ⁵ B. S. Lane, K. Burgess *Chem. Rev.* 103, **2003**, 2457.
- ⁶ S. Caron, R. W. Dugger, S. G. Ruggeri, J. A. Ragan, D. H. Brown Ripin *Chem. Rev.* 106, **2006**, 2943.
- ⁷ W. F. Hoelderich, F. Kollmer *Pure Appl. Chem.*, 72, **2000**, 1273.
- ⁸ S. Chiron, A. F. Alba, A. Rodriguez, E. G. Calvo *Wat. Res.* 34, **2000**, 366.
- ⁹ Y. I. Matatov-Meytal, M. Sheintuch *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, **1998**, 309.
- ¹⁰ F. Luck *Catalysis Today* 27, **1996**, 195.
- ¹¹ P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, OXFORD UNIVERSITY PRESS: New York, 1998, p.30.
- ¹² G. Strukul in: *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, G. Strukul, Ed., KLUWER: Dordrecht, **1992**.
- ¹³ C. L. Hill, I. A. Weinstock *Nature*, 388, **1997**, 332.
- ¹⁴ J. S. Valentine, C. S. Foote, A. Greenberg, J. F. Liebman in: *Active Oxygen in Biochemistry*, St EDMUNDSBURY PRESS: London, **1995**.
- ¹⁵ I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard, J. S. Valentine in: *Bioinorganic Chemistry*, UNIVERSITY SCIENCE BOOKS: Mill Valley, CA, **1994**.
- ¹⁶ A. Hiskia, A. Mylonas, E. Papaconstantinou *Chem. Soc. Rev.*, 30, **2001**, 62.
- ¹⁷ M. T. Pope, A. Müller in *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, SPRINGER VERLAG: New York, **1983**.
- ¹⁸ M. T. Pope, A. Müller *Angew. Chem. Int. Ed.*, 30, **1991**, 34.
- ¹⁹ C. L. Hill *Polyoxometalates*, *Chem. Rev.* (Special Issue), 98, **1998**, 1.
- ²⁰ D. L. Kepert in: *The Early Transition Metals*, ACADEMIC PRESS Inc.: London, **1972**.
- ²¹ Y. P. Jeannin *Chem. Rev.*, 98, **1998**, 51.
- ²² W. N. Lipscomb *Inorg. Chem.*, 4, **1965**, 132.
- ²³ O. Chen, J. Zubieta *Coord. Chem. Rev.*, 114, **1992**, 107.
- ²⁴ J. F. Keggin *Proc. R. Soc. London Ser. A.*, 144, **1934**, 75.
- ²⁵ R. Acerete, C. F. Hammer, L. C. W. Baher *J. Am. Chem. Soc.*, 104, **1982**, 5384.
- ²⁶ R. Massart, R. Contant, J. M. Fruchart, J. P. Ciabrini *Inorg. Chem.*, 11, **1977**, 2916.
- ²⁷ P. Judeinstein, C. Deprum, L. Nadjo *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1991.
- ²⁸ M. Filowitz, R. K. C. Ho, W. G. Klemperer, W. Shum *Inorg. Chem.*, 18, **1979**, 93.
- ²⁹ M. T. Pope in: *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Eds., PERGAMON PRESS, New York, **1987**, Vol. 3, Chapter 38.
- ³⁰ F. Zonnevijlle, C. M. Tournè, G. F. Tournè *Inorg. Chem.*, 21, **1982**, 2742.

-
- ³¹ J. Canny, A. Tézé, R. Thouvenot, G. Hervé *Inorg. Chem.*, 25, **1986**, 2114.
- ³² A. Müller, P. Kögerler *Coord. Chem. Rev.*, 182, **1999**, 3.
- ³³ a) M. Carraro, L. Sandei, A. Sartorel, G. Scorrano, M. Bonchio *Org. Lett.*, 8, **2006**, 3671; b) S. Berardi, M. Bonchio, M. Carraro, V. Conte, A. Sartorel, G. Scorrano *J. Org. Chem.*, 72, **2007**, 8954; c) M. Bonchio, M. Carraro, G. Scorrano, E. Fontananova, E. Drioli *Adv. Synth. Catal.*, 345, **2003**, 1119; d) M. Bonchio, M. Carraro, G. Scorrano, A. Bagno *Adv. Synth. Catal.*, 346, **2004**, 648.
- ³⁴ H. Zeng, G. R. Newkome, C. L. Hill *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, **2000**, 1772.
- ³⁵ A) M. S. Weeks, C. L. Hill, R. Schinazi *J. Med. Chem.* 35, **1992**, 1216; b) P. Mason *Tesi di laurea*, Università degli studi di Padova, A. A. **1998/1999**.
- ³⁶ A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh *Chem. Commun.* **2008**, 1837.
- ³⁷ A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane *Chem. Rev.* 110, **2010**, 6009.
- ³⁸ A. Proust, P. Gouzerh, F. Robert *Inorg. Chem.*, 32, **1993**, 5291.
- ³⁹ S. Berardi, M. Carraro, M. Iglesias, A. Sartorel, G. Scorrano, M. Albrecht, M. Bonchio *Chem. Eur. J.* **2010**, 10662.
- ⁴⁰ M. Carraro, G. Modugno, A. Sartorel, G. Scorrano, M. Bonchio *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5164.
- ⁴¹ C. R. Mayer, R. Thouvenot *Chem. Mater.*, 12, **2000**, 257.
- ⁴² a) M. T. Pope in: *Isopoly and Heteropoly Anions*, SPRINGER: Berlin, **1983**; b) A. Müller in: *Polyoxometalate Chemistry*, KLUWER ACADEMIC: Dordrecht, **2001**; c) C. L. Hill, C. M. Prosser-McCarthy, *Coord. Chem. Rev.* 143, **1995**, 407; d) N. Mizuno, M. Misono *Chem. Rev.*, 98, **1998**, 171; e) R. Neumann *Prog. Inorg. Chem.*, 47, **1998**, 317.
- ⁴³ I. Bar-Nahum, R. Neumann *Chem. Commun.*, **2003**, 2690.
- ⁴⁴ K. Yamaguchi, M. Kotani, K. Kamata, N. Mizuno *Chem. Lett.*, 37, **2008**, 1258.
- ⁴⁵ V. Kogan, Z. Aizenshtat, R. Popovitz-Biro, R. Neumann *Org. Lett.*, 4, **2002**, 3529.
- ⁴⁶ K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno *Science*, 300, **2003**, 964.
- ⁴⁷ K. Kamata, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno *J. Catal.* 224, **2004**, 224.
- ⁴⁸ D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, **2010**, 1736.
- ⁴⁹ N. Mizuno, K. Kamata, K. Yamaguchi *Top. Catal.* 53, **2010**, 876.
- ⁵⁰ G. Li, Y. Ding, J. Wang, X. Wang, J. Suo *J. Mol. Cat. A: Chem.* 262, **2007**, 67.
- ⁵¹ I. V. Khozevnikov *Chem. Rev.* 98, **1998**, 171.
- ⁵² D. Stuergea,; M. Delmotte in: *Microwaves in Organic Synthesis*, A. Loupy, Ed., WILEY-VCH: Weinheim, **2002**.
- ⁵³ C. O. Kappe *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6250.
- ⁵⁴ B. A. Roberts, C. R. Strauss *Acc. Chem. Res.*, 38, **2005**, 653.
- ⁵⁵ R. Prabhakar, K. Morokuma, C. L. Hill, D. G. Musaev *Inorg. Chem.*, 45, **2006**, 5703.
- ⁵⁶ J. Muzart *Adv. Synth. Catal.*, 348, **2005**, 275.
- ⁵⁷ V. Conte, B. Floris, P. Galloni, A. Silvagni *Pure Appl. Chem.*, 77, **2005**, 1575.
- ⁵⁸ V. Conte, B. Floris, P. Galloni, A. Silvagni *Adv. Synth. Catal.*, 347, **2005**, 1341.
- ⁵⁹ W. Miao, T. H. Chan *Acc. Chem. Res.*, 39, **2006**, 897.

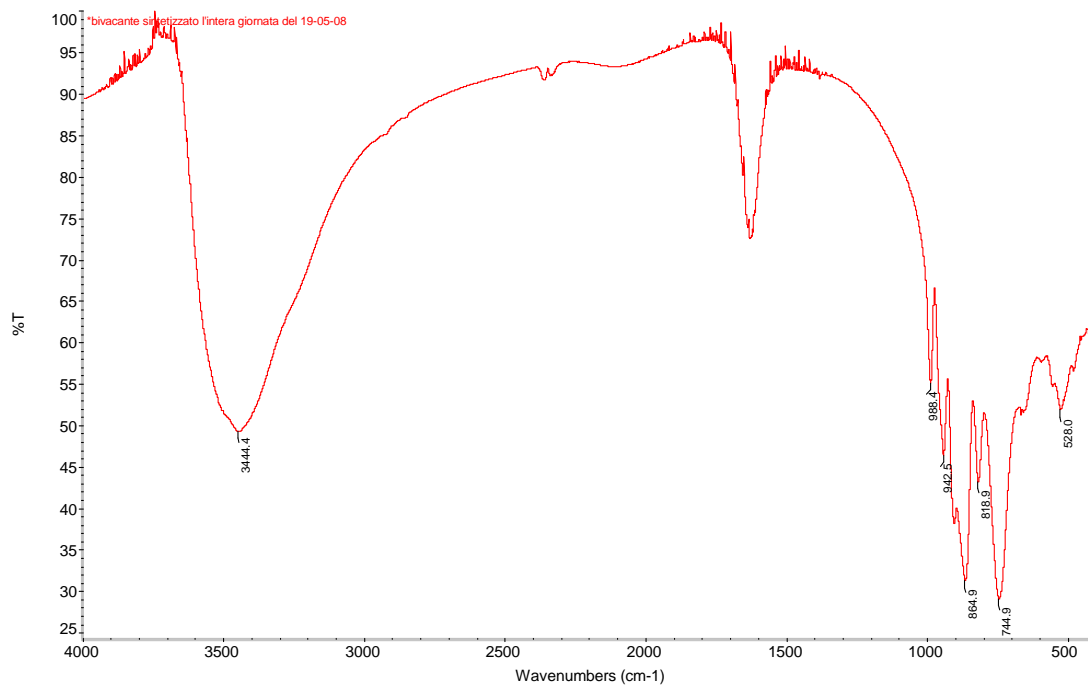
-
- ⁶⁰ D. Paul, L. Robeson *Polymer*, 49, **2008**, 3187.
- ⁶¹ Z. Denchev, N Dencheva *Polym. Int.*, 57, **2008**, 11.
- ⁶² H. Alteus, J Henle, S Kastel *Chem. Soc. Rev.*, 36, **2007**, 1454.
- ⁶³ J. Chen, L. Ai, W.Feng, D. Xiong, Y. Liu, W. Cai *Mater. Lett.* 61, **2007**, 5247.
- ⁶⁴ Z. Wang, Y. Ma, R.Zhang, A. Peng, Q. Liao, Z. Cao *Adv. Mater.*, 21, **2009**, 1737.
- ⁶⁵ D. Kurth, P Lehmann, D. Volkmer, et al. *Chem. Eur. J.*, 6, **2000**, 385.
- ⁶⁶ H. Li, H. Sun, W. Qi, M. Xu, L. Wu *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, **2007**, 1300.
- ⁶⁷ M. Carraro, M. Gardan, G. Scorrano, E. Drioli, E. Fontananova, M. Bonchio, *Chem. Commun.*, **2006**, 4533 - 4535
- ⁶⁸ A. Haimov, R. Neumann *J. Am. Chem. Soc.*, 128, **2006**, 15697.
- ⁶⁹ B. Wang, R. Vyas, S, Shaik *Langmuir*, 23, **2007**, 11120.
- ⁷⁰ Y Nagaoka, S. Shiratori, Y. Einaga *Chem. Mater.*, 20, **2008**, 4004.
- ⁷¹ L. Cheng, L. Niu, J. Gong, S. Dong *Chem. Mater.*, 11, **1999**, 1465.
- ⁷² L. Gao, E. Wang et al., *J. Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 16587.
- ⁷³ A. Moore, H. Kwen, A. Beatty, E, Maatta *Chem. Commun.*, 18, **2000**, 1793.
- ⁷⁴ C. Cannizzo, C. Mayer, F. Sécheresse, C. Larpent *Adv. Mater.*, 17, **2005**, 2888.
- ⁷⁵ H. Li, W. Qi, W. Li, H. Sun, W. Bu, L. Wu *Adv. Mater.*, 17, **2005**, 2688.
- ⁷⁶ H. Li, P. Li, Y. Yang, W. Qi, H. Sun, L. Wu *Macromol. Rapid Commun.*, 29, **2008**, 431.
- ⁷⁷ a) M. Antonietti, M. Niederberger, B. Smarsly *Dalton Trans.*, **2008**, 18. b) C. Sanchez, G. J. de A. Soler-Illia, F. T. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil *Chem. Mater.*, 13, **2001**, 3061. c) C. Streb, D. L. Long, L. Cronin *Chem. Commun.*, **2007**, 471.
- ⁷⁸ a) A. Tézé, G. Hervé, *Inorg. Synth.* 27, **1990**, 85-96. b) A. Tezè, G. Hervé *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, **1977**, 999. c) M. Carraro, *Ph. D. Thesis*, Università degli studi di Padova, **2001** e A. Sartorel, *Ph. D. Thesis*, Università degli Studi di Padova, **2002**.
- ⁷⁹ P. Judeinstein *Chem. Mater.*, 4, **1992**, 4.
- ⁸⁰ C. R. Mayer, R. Thouvenot *Chem. Mater.*, 12, **2000**, 257.
- ⁸¹ J. Urban, P. Jandera, P. Schoenmakers *J. Chromatogr. A*, 1150, **2007**, 279.
- ⁸² M. Gardan, *Ph. D. Thesis*, Università degli studi di Padova, **2009**.
- ⁸³ R. Wang, G. Zhang, H. Zhao *Catalysis Today*, 149, **2010**, 117.
- ⁸⁴ Molinari, A.; Amadelli, R.; Carassiti, V.; Maldotti, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 91.
- ⁸⁵ F. Bigi, A. Corradini, C. Quarantelli, G. Sartori *J. Catal*, 250, 2007, 222.
- ⁸⁶ C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, *J. Chem. Research* **1977**, 46.
- ⁸⁷ D. C. Duncan, T. L. Netzel, C. L. Hill *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4604.
- ⁸⁸ K. W. Pepper, D. Reichenberg, D. K. Hale *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3129.
- ⁸⁹ F. P. Ballistreri, G. A. Tomaselli, R. M. Toscano, V. Conte, F. Di Furia *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 6209.

6 Spettri FT-IR e NMR

Spettro IR di $K_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ (1)



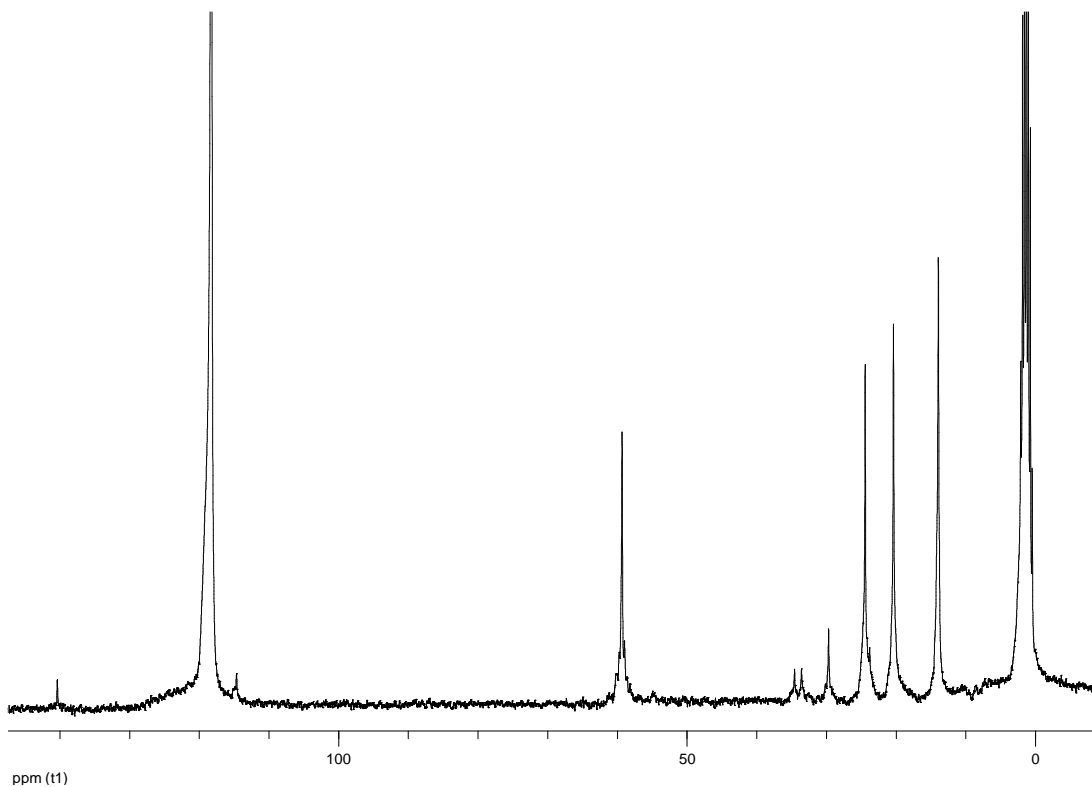
Spettro IR di $K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ (2)



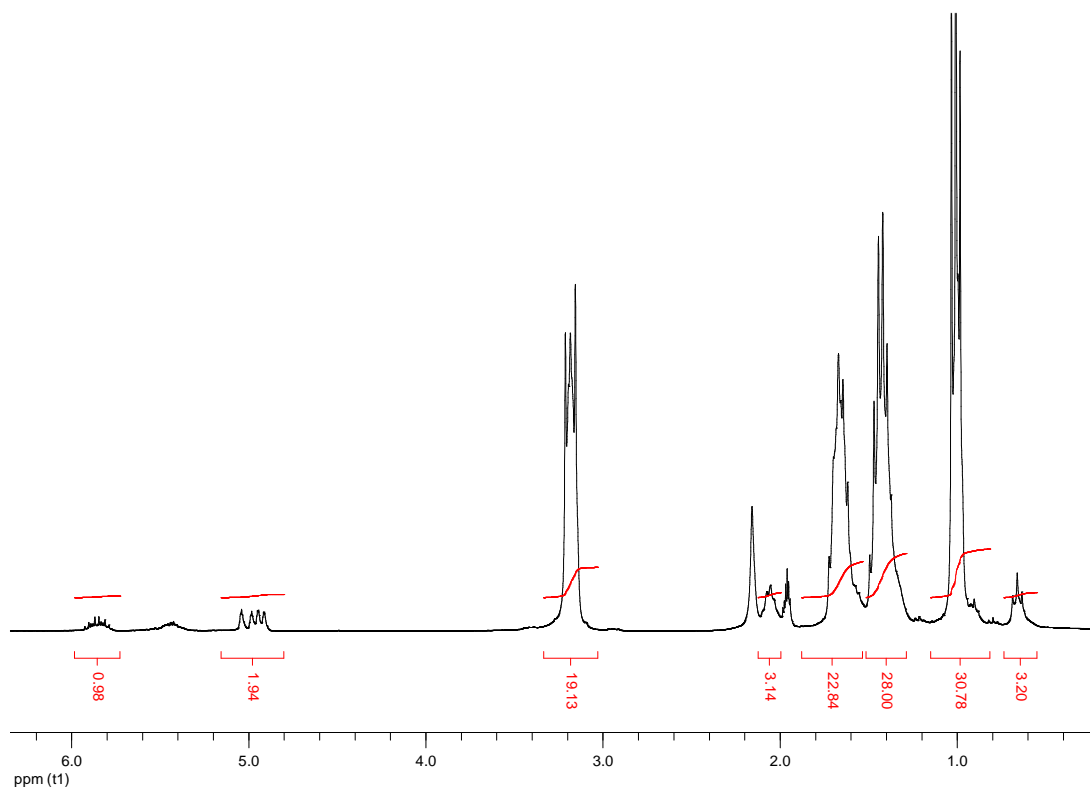
Spettro IR di $\text{Na}_{10}[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$ (3)



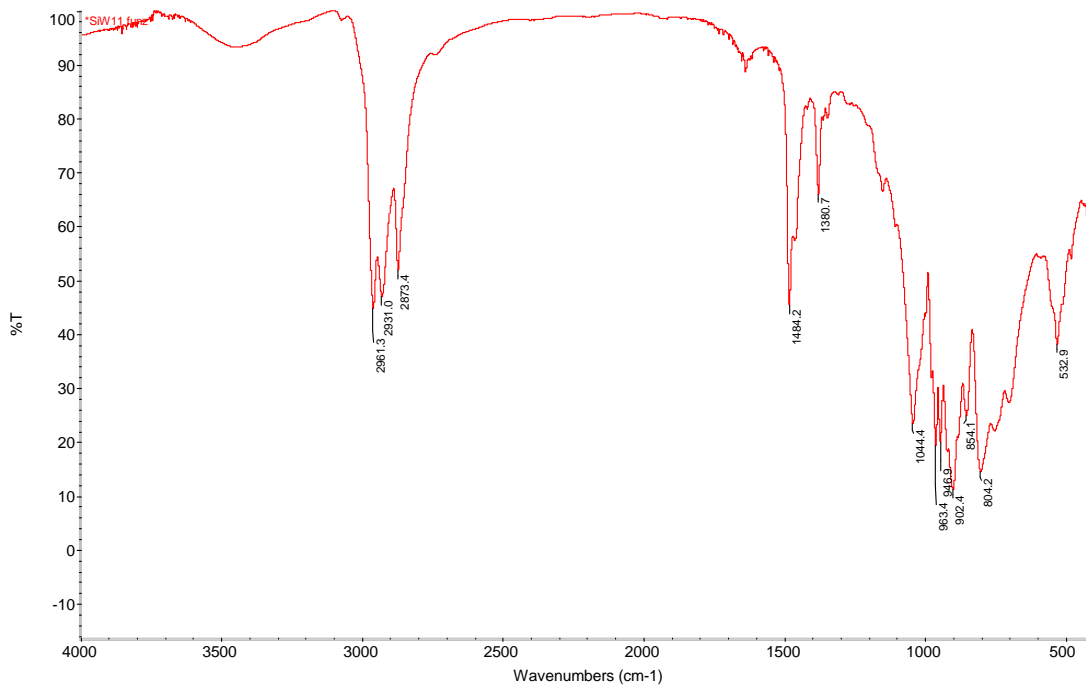
Spettro ^{13}C -NMR di $\text{TBA}_3\text{H}[(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_2\text{OSiW}_{11}\text{O}_{39}]$ (4)



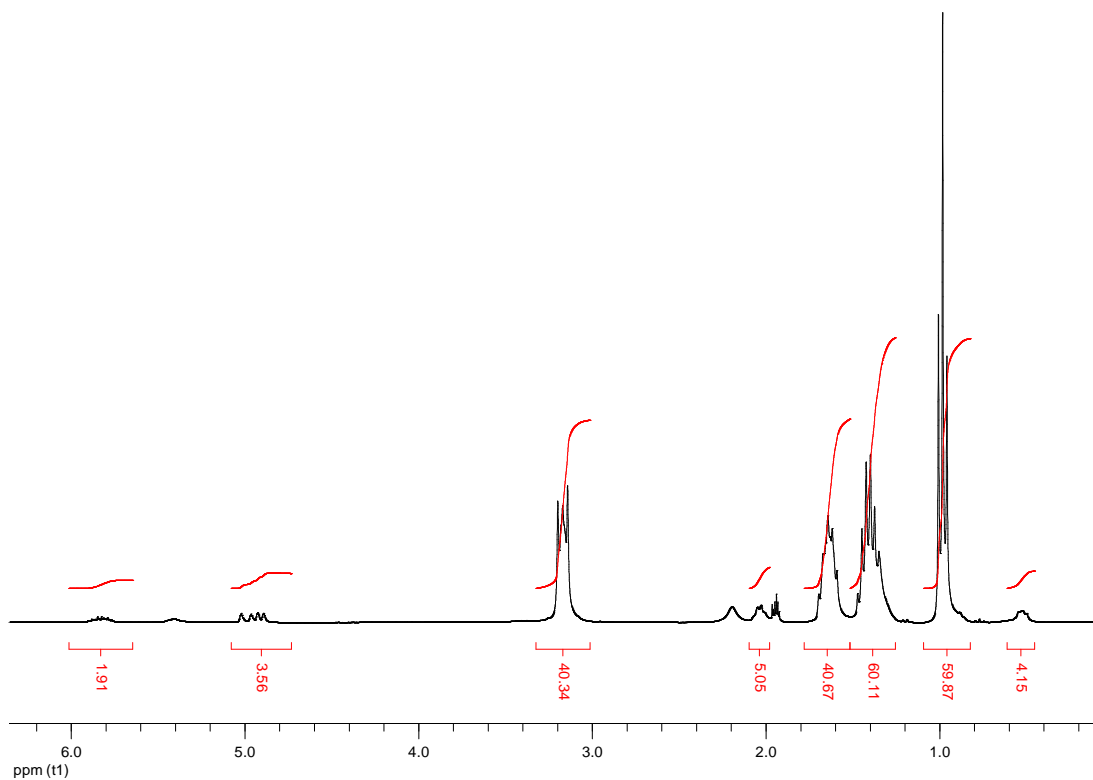
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di $\text{TBA}_3\text{H}[(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_2\text{OSiW}_{11}\text{O}_{39}]$ (**4**)



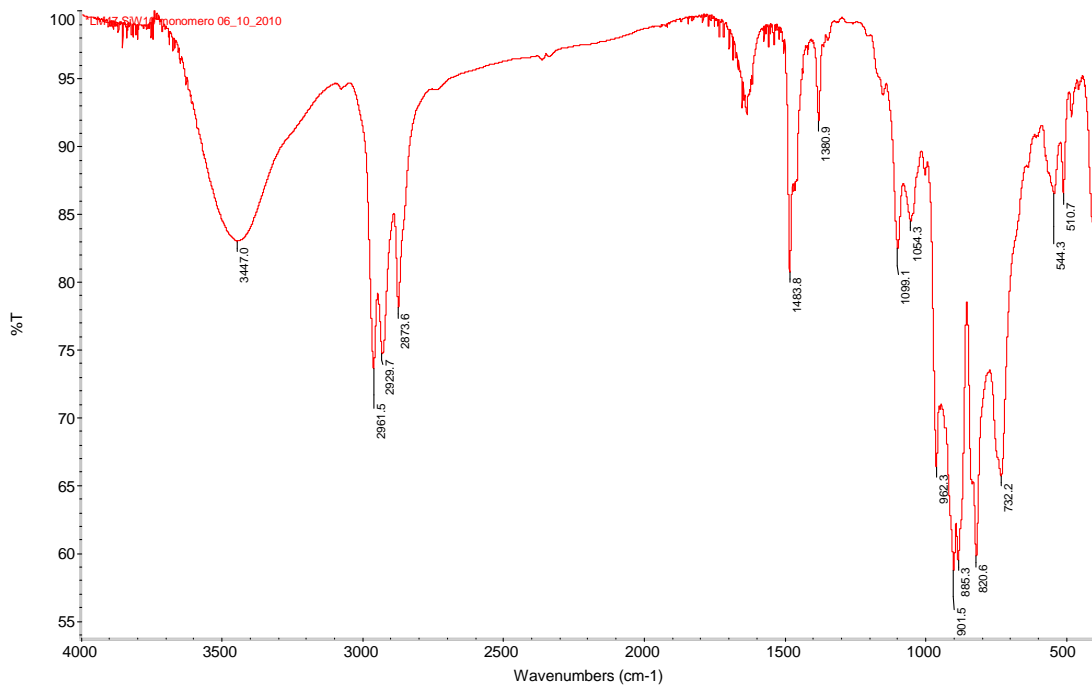
Spettro IR di $\text{TBA}_3\text{H}[(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_2\text{OSiW}_{11}\text{O}_{39}]$ (**4**)



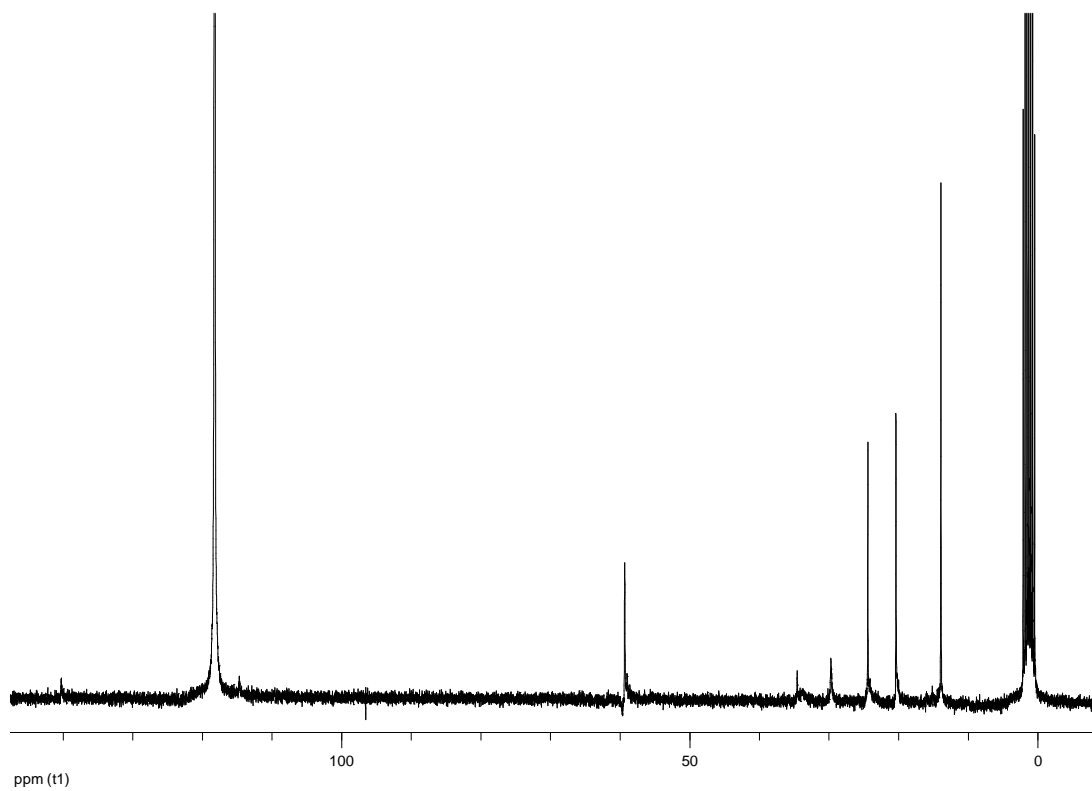
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di $\text{TBA}_3\text{H}[(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_2\text{OSiW}_{10}\text{O}_{36}]$ (5)



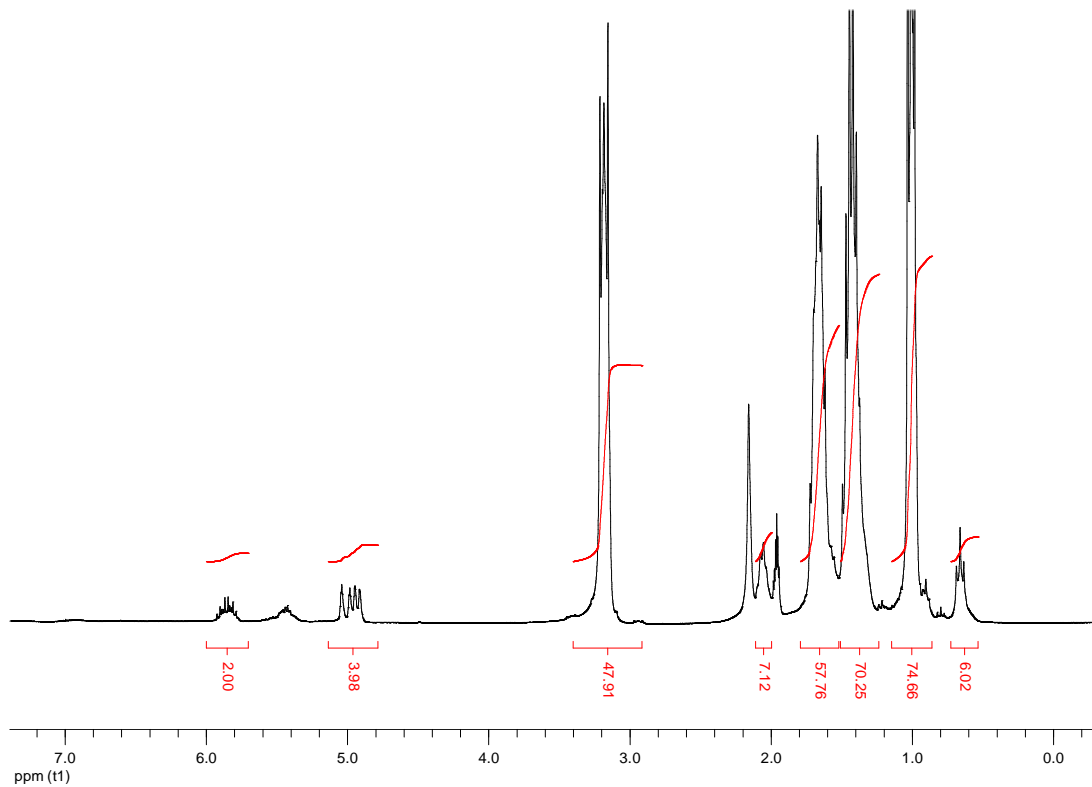
Spettro IR di $\text{TBA}_3\text{H}[(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_2\text{OSiW}_{10}\text{O}_{36}]$ (5)



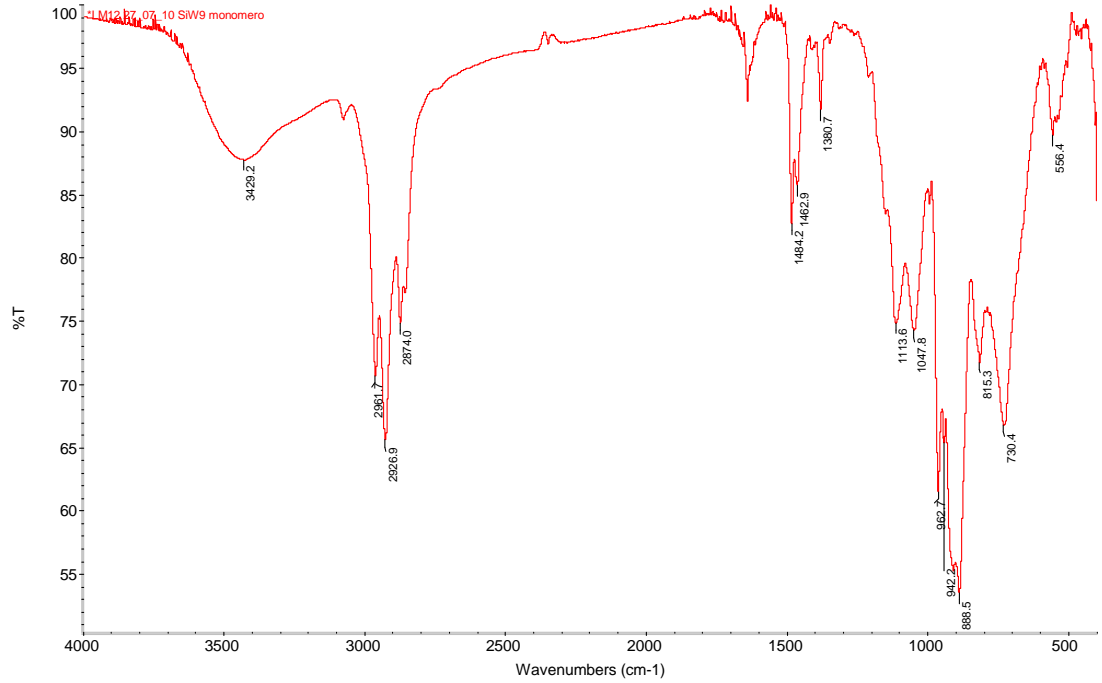
Spettro ^{13}C -NMR di $\text{TBA}_3\text{H}[(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_4\text{OSiW}_9\text{O}_{34}]$



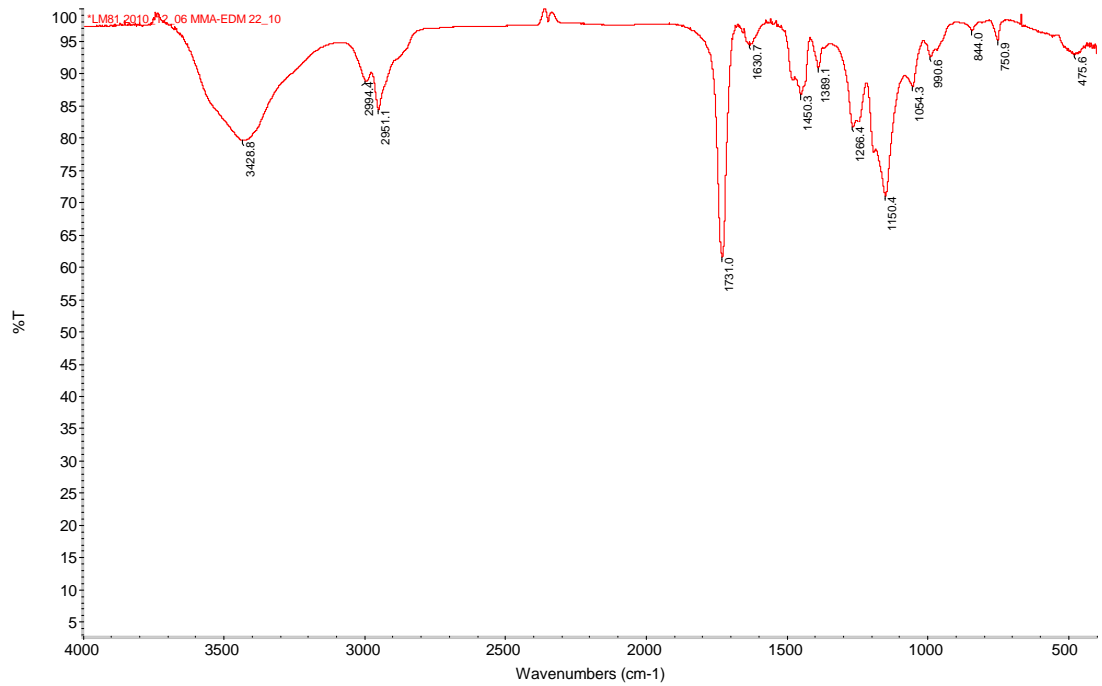
Spettro ^1H -NMR di $\text{TBA}_3\text{H}[(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_4\text{OSiW}_9\text{O}_{34}]$



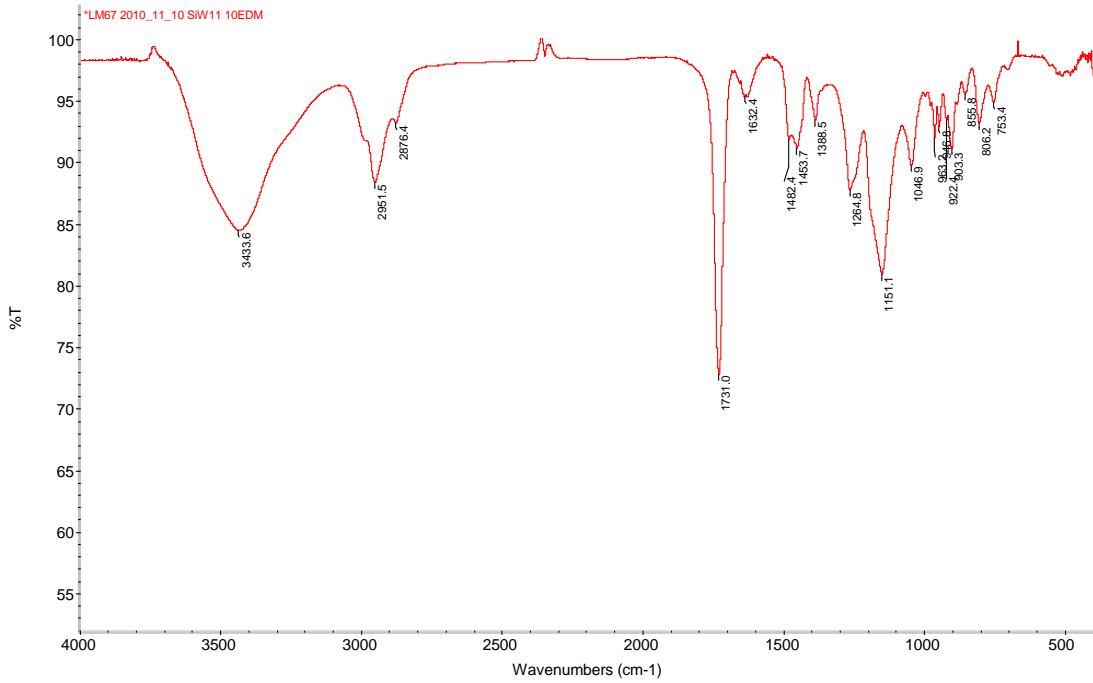
Spettro IR di TBA₃H[(CH₂=CH(CH₂)₆Si)₄OSiW₉O₃₄]



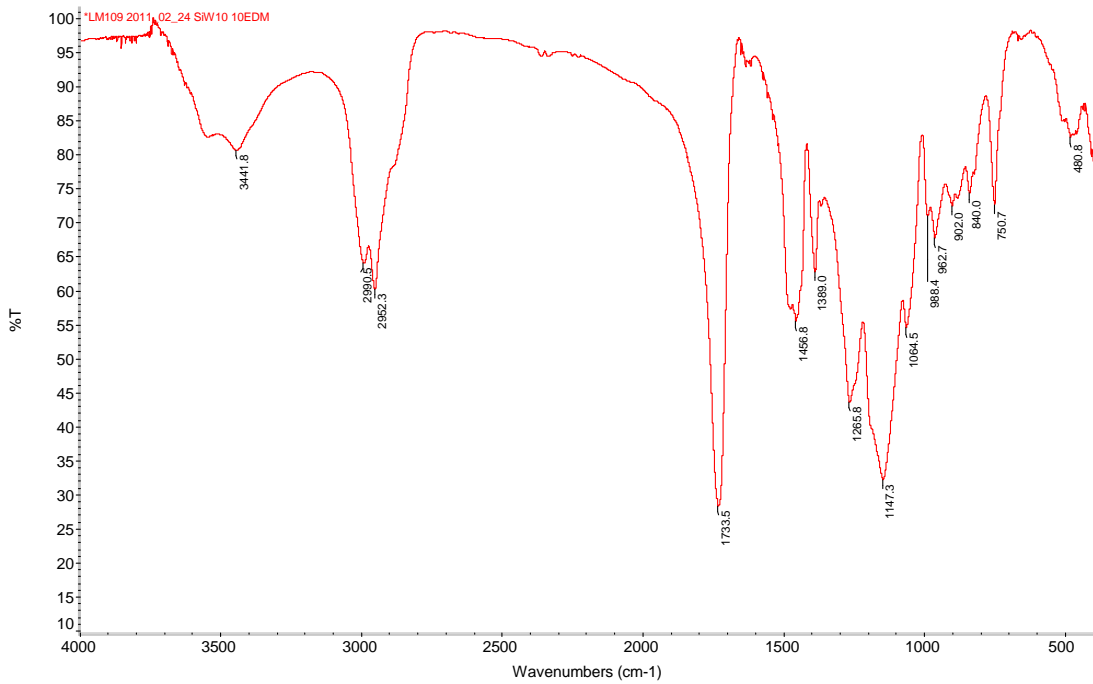
Spettro IR di PMMA-1



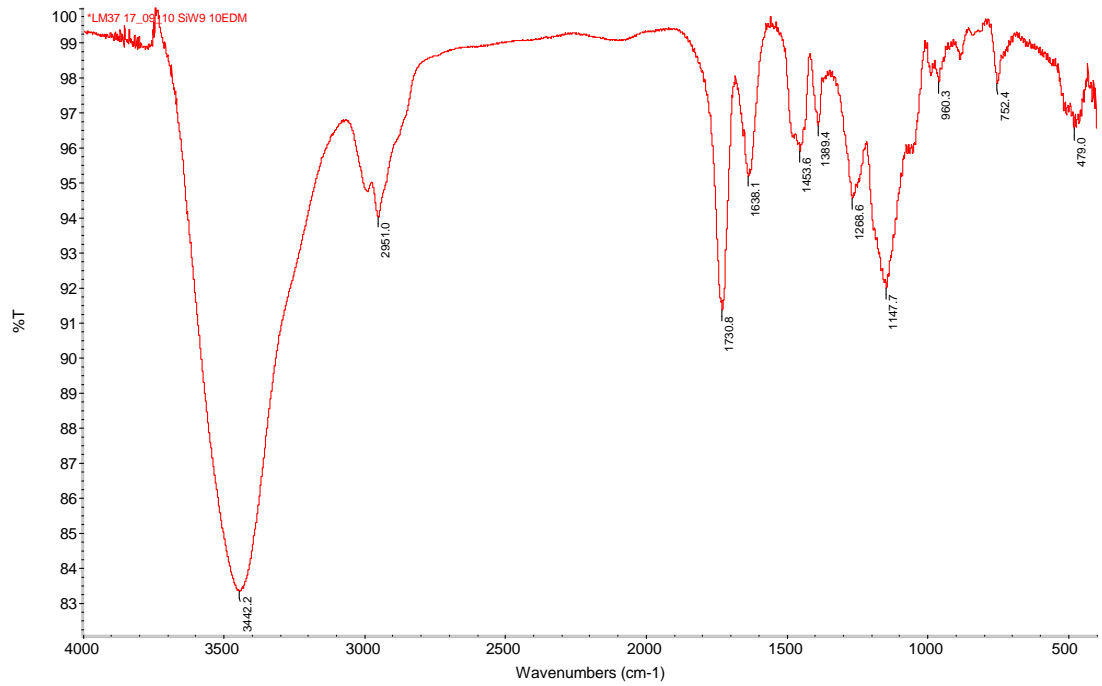
Spettro IR di PMMA-2



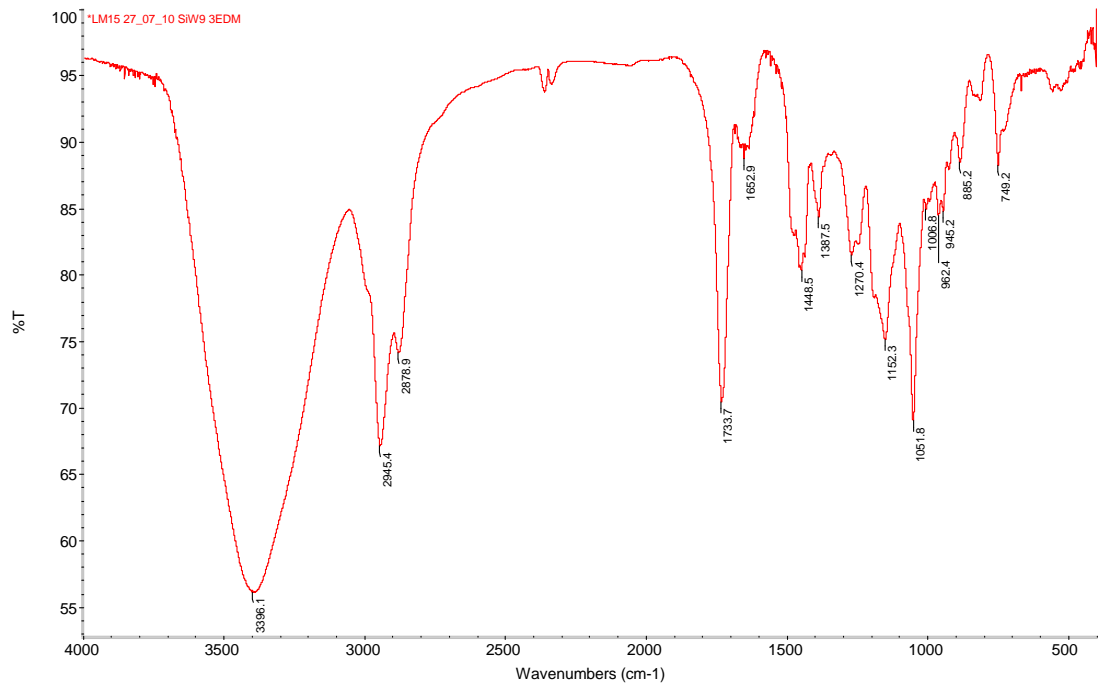
Spettro IR di PMMA-3



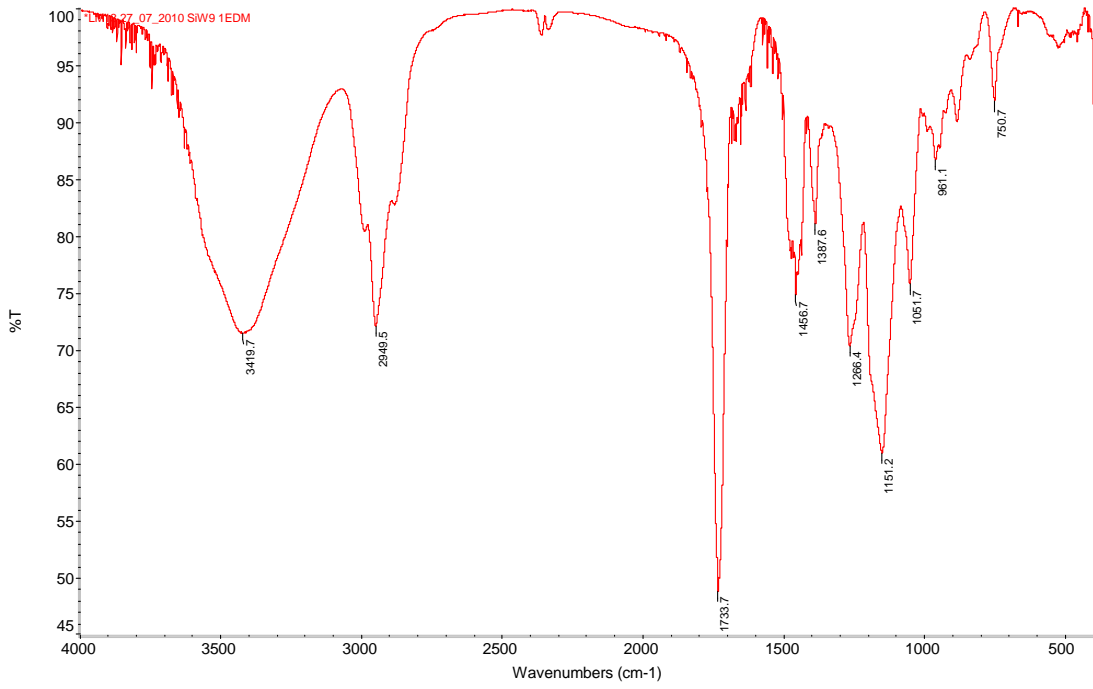
Spettro IR di PMMA-4



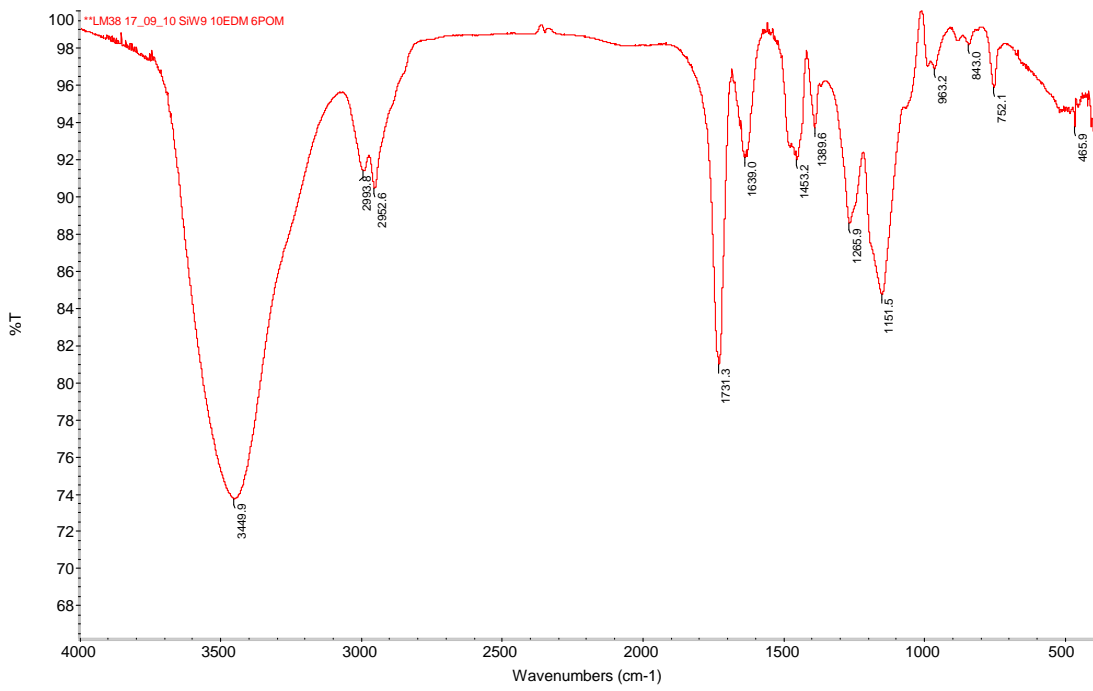
Spettro IR di PMMA-5



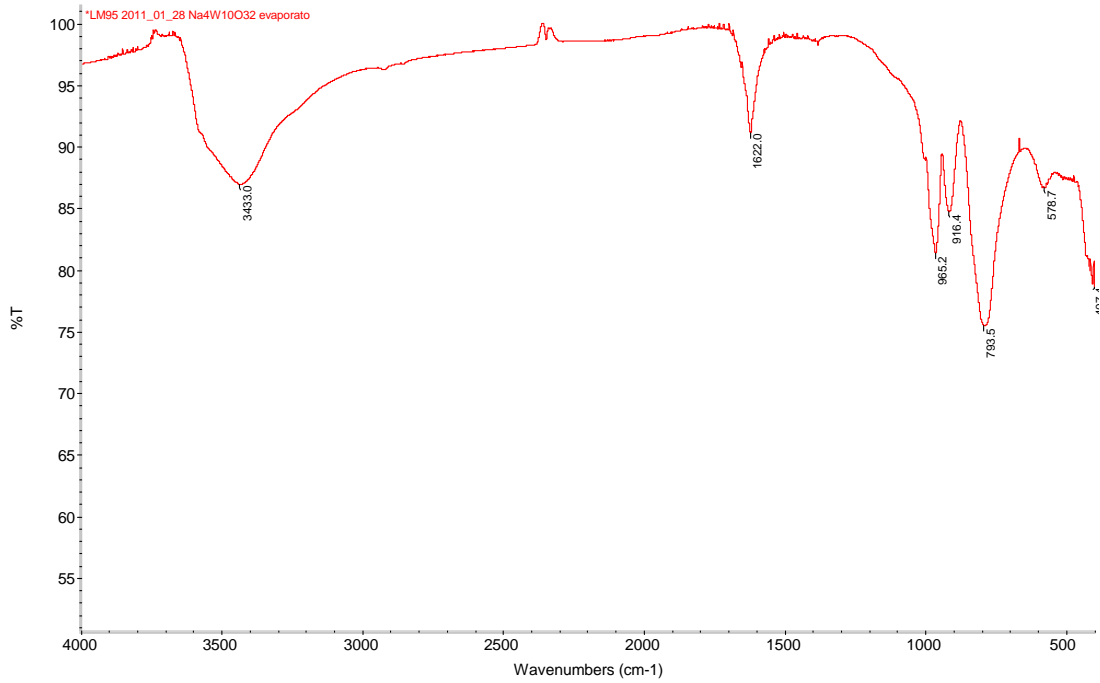
Spettro IR di PMMA-6



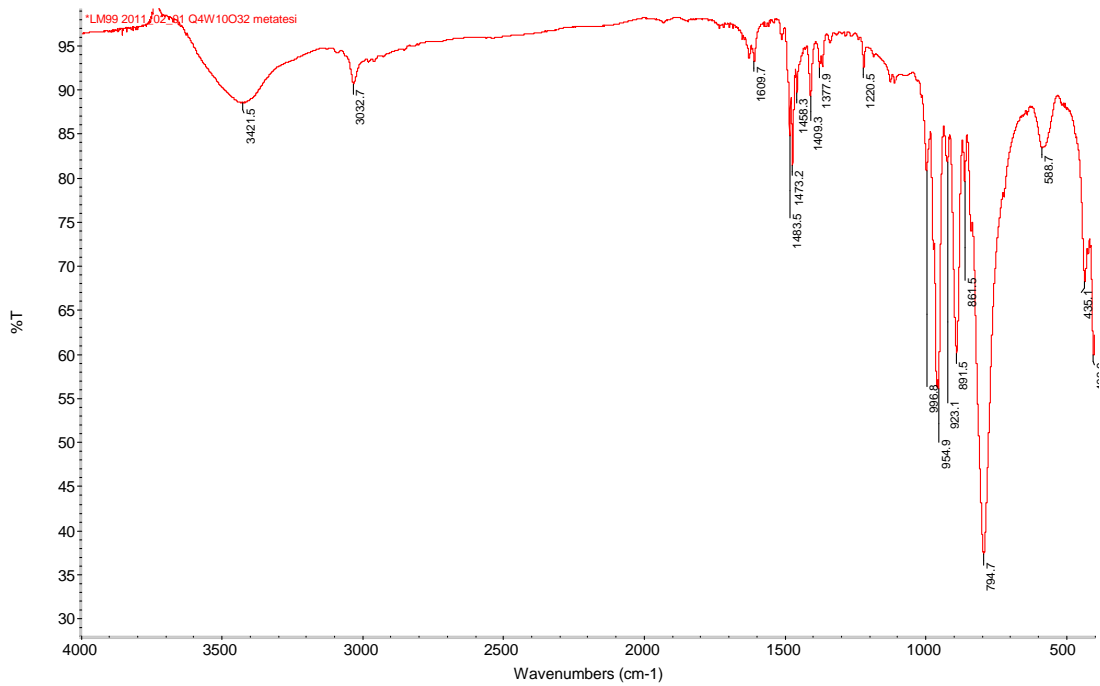
Spettro IR di PMMA-7



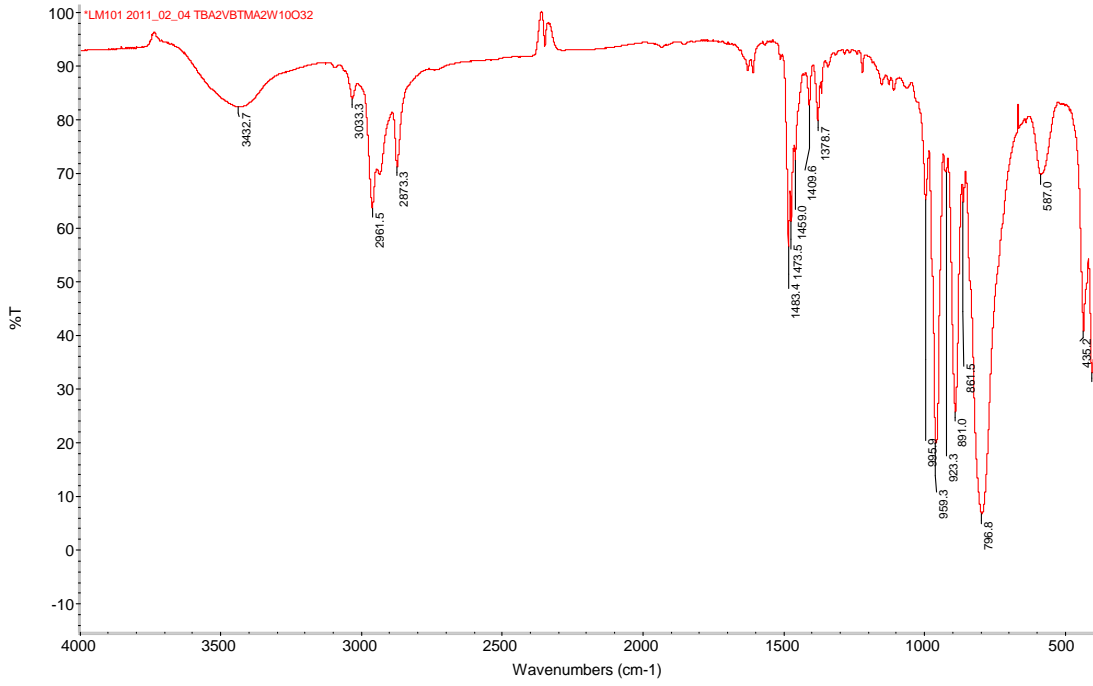
Spettro IR di Na₄W₁₀O₃₂ (7)



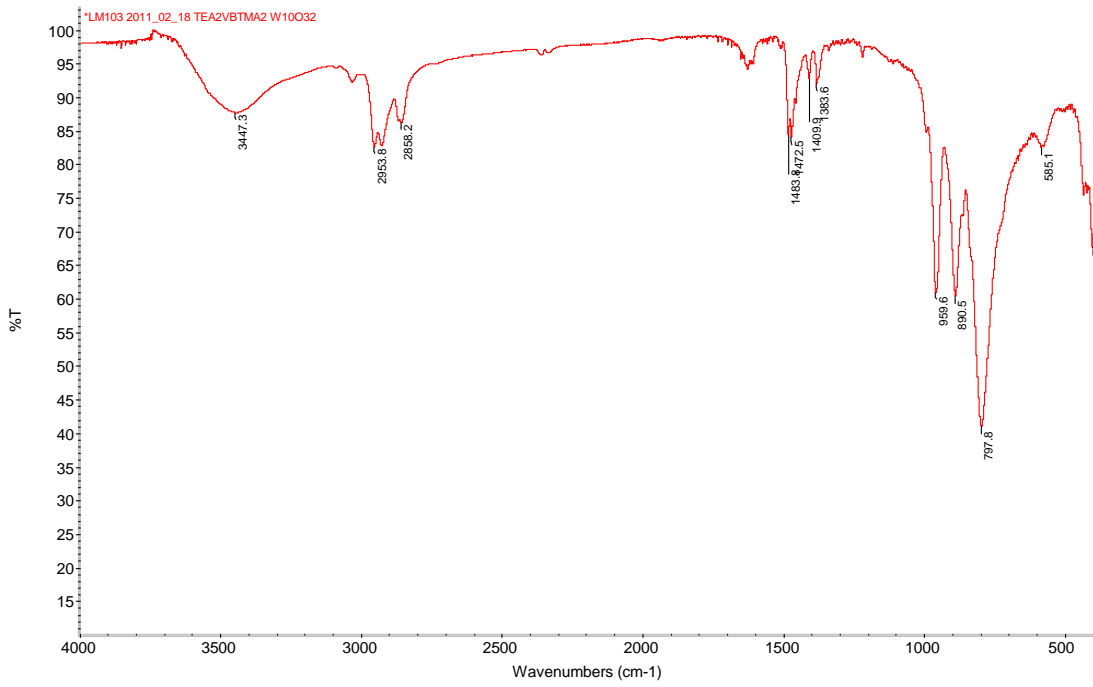
Spettro IR di [VBTA]₄W₁₀O₃₂



Spettro IR di [VBTA]₂[TBA]₂W₁₀O₃₂



Spettro IR di [VBTA]₂[TEA]₂W₁₀O₃₂



Ringraziamenti

Prima di tutto vorrei ringraziare il Dott. Mauro Carraro per la pazienza, la disponibilità e la simpatia con cui mi ha seguito durante questo lavoro di Tesi e per avermi dato un assaggio di cosa vuol dire svolgere ricerca scientifica.

Desidero ringraziare il Prof. Antonino Morvillo per la disponibilità, le osservazioni sui risultati ottenuti, e le chiacchierate rilassanti dopo ogni incontro.

Ringrazio la Dott.ssa Marcella Bonchio per i consigli sulla programmazione del lavoro e la discussione dei risultati ed il Prof. Gianfranco Scorrano per la possibilità di svolgere l'internato di Tesi presso i laboratori di cui è responsabile.

Un gargantuesco grazie alla Dott.ssa Giulia Fiorani, per avermi seguito ad ogni passo di questo lavoro, per aver condiviso con me parte delle sue conoscenze. Se sono arrivato fino alla fine è anche merito suo.

Ringrazio la Dott.ssa Chiara Maccato per le analisi SEM , la Dott. Francesca Toma per le analisi TGA, i Dott. Paolo Centomo e Stefano Sterchele per le misure con gli espansimetri.

Grazie a tutti gli altri del laboratorio 106: Gloria, Andrea S, Serena, Cristina, Antonio, Irene, Estefania, Massimo, Andrea M. e Giulia B per essere degli ottimi compagni di lavoro.

Grazie a tutta la mia famiglia: papà Aldo, mamma Silvana, Andrea, Martina e la mia nipotina, per essermi stati sempre stati vicini, avermi aiutato e consigliato.

Grazie agli amici di sempre, Alessio e Marco, perché davanti ad una birra in compagnia tutti i problemi sembrano più facili da risolvere. Adesso non ho più scuse!

Grazie a tutti i miei compagni di corso , troppi per nominarli tutti qui, perché se tornassi indietro lo rifarei.

Grazie agli amici conosciuti in treno, perché dopo una giornata di studio o di laboratorio quattro risate in compagnia ci vogliono.