



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI SCIENZE MM.FF.NN.

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA

SVILUPPO DI CATALIZZATORI

IBRIDI ORGANICI –INORGANICI

PER REAZIONI DI DESOLFORAZIONE OSSIDATIVA

RELATORE: Dott. ssa Marcella Bonchio

CONTRORELATORE: Prof. Gianni Cavinato

LAUREANDA:

Francesca Caneva

Anno Accademico 2011\2012

*A me stessa e
Alla mia famiglia*

INDICE

Abbreviazioni e acronimi.....	iii
1 Introduzione.....	1
1.1 <i>I solfuri aromatici come inquinanti di carburanti e possibili sistemi per la desolforazione.....</i>	1
1.2 <i>Descrizione generale dei polioossometallati.....</i>	5
1.2.1 Polioossometallati ibridi.....	11
1.2.2 I polioossometallati come catalizzatori nelle reazioni di ossidazione.....	13
1.3 <i>Incorporazione di polioossometallati in matrici polimeriche.....</i>	16
1.3.1 Interazione covalente.....	18
1.3.2 Tecniche di polimerizzazione in soluzione e in emulsione.....	19
2 Scopo del lavoro di tesi.....	22
3 Risultati e discussione.....	23
3.1 <i>Preparazione di POM ibridi come monomeri e i relativi polimeri.....</i>	23
3.1.1 Sintesi e caratterizzazione di POM ibridi polimerizzabili.....	24
3.1.2 Polimeri di polioossotungstati ibridi per polimerizzazione in soluzione...30	
3.1.3 Polimeri di polioossotungstati ibridi per polimerizzazione in emulsione..35	
3.2 <i>Reazioni di ossidazione catalitica del dibenzotiofene (DBT).....</i>	38
3.2.1 Reazioni di ossidazione del dibenzotiofene con riciclo del catalizzatore.....	45
3.4 <i>Conclusioni.....</i>	53
4 Parte sperimentale.....	54
4.1 <i>Solventi e reagenti.....</i>	54
4.2 <i>Strumentazione usata.....</i>	55
4.3 <i>Sintesi polioossometallati.....</i>	56
4.3.1 Sintesi polioossometallati lacunari.....	56
4.4 <i>Sintesi polioossometallati polimerizzabili.....</i>	57
4.4.1 Sintesi di TBA ₃ H[(CH ₂ =CH(CH ₂) ₆ Si) ₂ OSiW ₁₀ O ₃₆].....	57

4.4.2	Sintesi di TBA ₃ H[(CH ₂ =C(CH ₃)C(O)O(CH ₂) ₂ CHSi) ₂ OSiW ₁₀ O ₃₆]	58
4.5	<i>Sintesi di materiali polimerici</i>	58
4.5.1	Procedura per la polimerizzazione in soluzione	58
4.5.2	Procedura per la polimerizzazione in emulsione	58
4.5.3	Misura dell'indice di rigonfiamento	59
4.6	<i>Metodiche di catalisi</i>	60
4.6.1	Ossidazione omogenea del dibenzotiofene in monofase	60
4.6.2	Ossidazione eterogenea del dibenzotiofene in monofase	60
4.6.3	Ossidazione eterogenea del dibenzotiofene in bifase	60
4.6.4	Verifica di precipitazione prodotti durante l'ossidazione eterogenea in n-ottano	61
4.6.5	Analisi HPLC	61
5	Bibliografia	65
	Ringraziamenti	71

Abbreviazioni e acronimi

ACCN	1,1'-Azobis Cicloesano CarboNitrile
BSD	Back scattered (electron) detector
DBT	Dibenzotiofene
DBTO	Dibenzosolfossido
DBTO ₂	Dibenzosolfone
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
HBP	Idrossi Bifenile
HPLC	Cromatografia Liquida ad alte prestazioni
IL	Liquidi ionici
MMA	MetilMetAcrilato
MW	Irraggiamento con microonde
NMR	Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare
Oct	Ottenil
PMA	Propil metacrilato
PMMA	PoliMetilMetAcrilato
PLMMA	PoliLaurilMetilMetacrilato
POM	Poliossometallato
SEM	Microscopia a scansione elettronica
SEP	Surfactant Encapsulated POM
TBA	Tetrabutyl ammonio (CH ₃ (CH ₂) ₃) ₄ N ⁺
TBHP	Tetrabutildroperossido
TGA	Analisi termo gravimetrica
THF	Tetraidrofurano
TOF	Frequenza di turnover (cicli catalitici nell'unità di tempo)
TON	Numero di turnover (cicli catalitici)

1 Introduzione

1.1 I solfuri aromatici come inquinanti di carburanti e possibili sistemi per la desolforazione

I composti solforati sono presenti nel petrolio greggio in un'ampia gamma di forme, sia alifatiche sia aromatiche, concentrate nella parte pesante del greggio ^[1]. Per soddisfare la domanda di carburanti per autotrazione, i processi di cracking catalitico sono utilizzati industrialmente per convertire questi tagli pesanti di basso valore in prodotti di alto valore (benzina e diesel), i quali devono sottostare ai limiti di legge per quanto riguarda il contenuto di zolfo. Negli Stati Uniti d'America dal 2006 il tenore di zolfo ammesso nei gasoli è di 15 ppm, mentre dal 2009, 10 ppm è quello stabilito dalle norme europee ^{[2] [3]}.

I derivati del tiofene contribuiscono per più dell'80% allo zolfo totale contenuto nel gasolio e il 70% di questi è composto da benzotiofene (BT) e dibenzotiofene (DBT). ^[4]

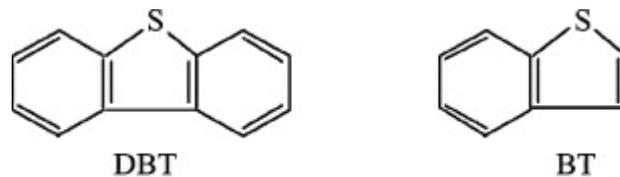
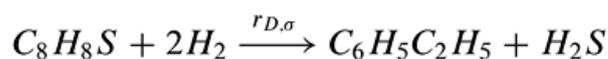
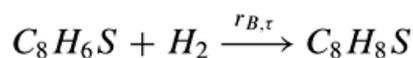
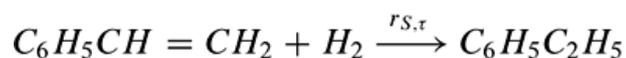


Figura 1.1

Durante i processi di *cracking*, i principali composti solforati vengono rimossi tramite processi di idrogenazione catalitica (idrodesolforazione, HDS). Il fine principale della desolforazione è di ridurre le emissioni di biossido di zolfo (SO₂), che deriva dall'utilizzo di tali combustibili nei mezzi di trasporto, nelle centrali elettriche a gas o a olio combustibile, nelle caldaie civili e industriali, e che provoca in atmosfera il fenomeno delle piogge acide attraverso conversione ad acido solforico.

Altra ragione per cui è necessario rimuovere i composti solforati dagli idrocarburi è la facilità con cui i derivati dello zolfo possono avvelenare catalizzatori a base di metalli nobili (platino e renio) che si trovano nelle unità di reforming catalitico, utilizzate per aumentare il numero di ottano nella nafta. Infine, i composti solforati possono determinare la corrosione di strutture metalliche (oleodotti e metanodotti).

In un'unità d'idrodesolforazione industriale di una raffineria, la reazione di desolforazione avviene in un reattore a letto fisso ad alte temperature, comprese tra 300 e 400 ° C, e pressioni elevate che vanno dalle 30 alle 130 atmosfere, tipicamente in presenza di un catalizzatore costituito da cobalto e molibdeno adsorbiti su allumina (di solito chiamato catalizzatore CoMo). Occasionalmente, una combinazione di nichel e molibdeno (chiamato NiMo) viene utilizzato, in aggiunta al catalizzatore CoMo, per miscele difficili da trattare, come quelle contenenti un alto livello di composti azotati. L'alimentazione di liquido viene pompato all'alta pressione richiesta assieme ad un flusso di gas, ricco d'idrogeno di riciclo. La risultante miscela gas-liquido viene preriscaldata passando attraverso uno scambiatore di calore. L'alimentazione preriscaldata scorre attraverso un riscaldatore a fiamma, dove la miscela viene completamente vaporizzata e portata alla temperatura richiesta prima di entrare nel reattore e scorrere attraverso il letto fisso di catalizzatore dove ha luogo la reazione di idrodesolforazione, con di rilascio di acido solfidrico (H₂S).^[5]



Schema 1.1 HDS del BT

Queste severe condizioni operative (idrogeno ad alta pressione, temperatura e velocità di flusso elevate) riducono la durata di vita del catalizzatore, soprattutto se è richiesto un sostanziale consumo d'idrogeno per l'idrogenazione di olefine e aromatici al fine di raggiungere le specifiche fissate per i carburanti. Inoltre questo processo di *hydrorefining* è efficace nella rimozione di tioli alifatici e disolfuri, ma la sua efficienza è compromessa quando si tratta di tiofeni aromatici, dibenzotiofeni soprattutto alchilati, che risultano stericamente impediti e di conseguenza più refrattari all'HDS.

Inoltre, gran parte dello zolfo si trova nella benzina proveniente dal *cracking* catalitico a letto fluido (FCC), la quale contiene circa 15-25% in peso di composti olefinici che contribuiscono in modo significativo all'aumento del numero di ottani. La saturazione delle olefine non solo riduce il numero di ottano della benzina, ma aumenta significativamente il consumo di idrogeno e la pressione parziale di idrogeno richiesta per raggiungere i limiti di zolfo residuo.^[6]

Pertanto, sostanze come dibenzotiofene, 4 – metildibenzotiofene e 4,6-dimetildibenzotiofene diventano l'obiettivo principale nella rimozione di solfuri inquinanti, quindi, per cercare di rientrare nelle rigorose specifiche in materia di zolfo è necessario combinare nuove opzioni di processo con il convenzionale processo HDS, in modo da arrivare ad una soluzione economicamente sostenibile ed efficiente. Tra i possibili trattamenti troviamo la desolforazione ossidativa microbica e la desolforazione chimica ossidativa. La desolforazione ossidativa microbica è progredita in modo significativo e ha le potenzialità per essere implementata su ampia scala, sebbene sia utilizzabile facilmente per combustibili solidi e sia limitata dal lento processo di biodegradazione. La base di quest'approccio è di convertire biocataliticamente i composti organici dello zolfo a solfossidi o solfoni corrispondenti. In Figura 1.2 è riportata la sequenza di reazioni promosse dagli enzimi desulfatasi contenuti nei batteri del ceppoo *Rhodococcus*.



Figura 1.2: Percorso metabolico per la desolforazione del DBT. Il DBT è desolforato a HBP tramite due monossigenasi (DszC=DBT monooxygenase e DszA=DBT sulfone monooxygenase) e desulfatasi (DszB=2'-idrossibifenil-2-sulfonato desulfatasi). Questo percorso richiede condizioni ossidative con l'aiuto della flavina mononucleotide ridotta (FMNH₂).^[7]

Un'interessante tecnologia alternativa per raggiungere le specifiche richieste è il processo di desolforazione ossidativa (ODS), chiamato anche ossidesolforazione. Composti di zolfo, essenzialmente quelli HDS-refrattari, come dibenzotiofeni,

vengono ossidati ai corrispondenti solfoni (Fig. 1.3), i quali possono essere rimossi mediante estrazione. I composti di zolfo sono leggermente più polari rispetto agli idrocarburi con simile struttura, pertanto i composti ossidati quali solfoni o solfossidi, possono essere rimossi selettivamente dagli idrocarburi, tramite estrazione con solvente (es: metanolo) o adsorbimento su fase solida.^[8]

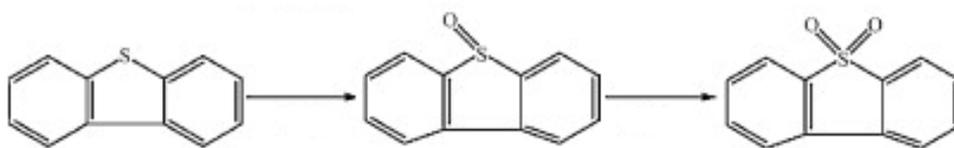


Figura 1.3 DBT, DBTO, DBTO2

Questo processo combinato è in grado di rimuovere in frazioni di petrolio fino al 99% dei composti di zolfo con rendimenti accettabili; senza che il processo di ossidazione abbia effetti deleteri sulle caratteristiche delle frazioni di distillati medi.

Più recentemente, lo sviluppo di tecniche di ossidazione ha determinato una maggiore efficienza nella rimozione dello zolfo dagli idrocarburi. In genere, i relativi processi comportano due fasi principali: nella prima fase, i composti contenenti lo zolfo (presente nel carburante idrocarburico) sono ossidati da ossidanti quali perossiacidi organici, idroperossidi con catalizzatori, perossiacidi inorganici o sali perossidici. Nella seconda fase del processo, i prodotti ossidati (che sono più polarizzati) possono essere facilmente estratti dal combustibile idrocarburico usando un solvente polare.^[6]

Esistono anche esempi in cui è possibile utilizzare l'ossigeno molecolare come ossidante^[9] il quale è conveniente dal punto di vista economico, è facilmente disponibile e non forma sottoprodotti. L'O₂ presenta però una barriera cinetica (dovuta allo stato fondamentale di tripletto) e per tanto deve essere attivato chimicamente (tramite catalizzatori o agenti sacrificali che formano radicali organici) o fotochimicamente (con sensibilizzatori organici che promuovono la formazione di ossigeno di singoletto) in modo da poter reagire con i substrati che generalmente si trovano in stato di singoletto. Questa è la ragione per cui continuano a essere convenienti anche altri ossidanti; oltre a quelli già citati, si riscontra l'uso degli ossidi di azoto (NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅) combinati a solventi estraenti come metanolo, dimetilformammide, butirrolattone.^[10] Diverse ricerche riportano inoltre l'uso di sistemi di desolforazione diversi dall'ODS, come ad esempio:

- trattamenti elettrochimici con elettrodi di platino;
- desolfurazione mediante l'impiego di sodio, che porta alla formazione di solfuri, e successiva rigenerazione elettrochimica dello stesso;
- trattamenti con solfidrati di metalli alcalini, con formazione di solfuri di metalli alcalini e H₂S;
- Impiego di H₂SO₄ come desolforante
- Desolfurazione per estrazione con BF₃ o SO₂ liquida

Tutte queste tecniche sono state testate senza prendere in considerazione i problemi associati all'applicazione su larga scala, e al momento sono antieconomiche, nel senso che non incrementano il valore del carburante sufficientemente da giustificare i necessari investimenti di capitale. ^[10]

Tra i catalizzatori più interessanti, per l'attivazione degli ossidanti di natura perossidica, si trovano sia complessi solubili che ossidi solidi a base di metalli di transizione d⁰. ^[11] Nel corso del lavoro di tesi, in particolare, sono stati utilizzati complessi poliossometallati, dalle caratteristiche intermedie tra questi composti, e che verranno presentati nei prossimi paragrafi.

1.2 Descrizione generale dei poliossometallati

Lo studio dei poliossometallati (POM) risale all'inizio del XIX secolo, ^[12] 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 d⁰ o d¹), in soluzione acquosa a pH controllato e in particolari condizioni di temperatura e concentrazione, possono formare osso anioni polinucleari di dimensioni variabili fra pochi Å e alcune decine di nanometri. ^{[13] [14], [15] [16], [17]} I POM possono essere classificati sulla base della loro composizione chimica; riconducibile a due formule generali: ^{[18], [19], [20], [21], [22]}



dove M è il metallo di transizione principale che costituisce il poliossometallato ("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.

Non tutti i metalli di transizione possono formare polioossometallati; per ottenere questo tipo di strutture molecolari sono necessari alcuni requisiti sterici ed elettronici: ^[12]

- 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 p dall'ossigeno).

In Figura 1.4 sono riportate le strutture di alcuni POM riportati in letteratura.

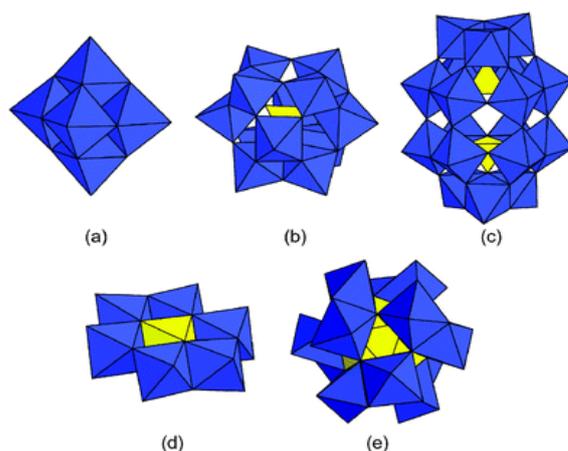


Figura 1.4 Alcune strutture a poliedri di polioossometallati: a) struttura di Lindqvist $[M_6O_{19}]^{2-}$ (M = Mo, W); b) struttura α -Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (X = P, Si, B, Al, Ge; M = Mo, W); c) struttura α -Well-Dawson $[X_2M_{18}O_{82}]^{n-}$ (X = P, Si; M = W, Mo); d) eteropolianione di Anderson-Evans $[XM_6O_{24}]^{m-}$ (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 . ^{[14], [19]} 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). ^[18] 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 1.5, a); altrimenti se sono

presenti due ossigeni terminali in posizione *cis* si parla di subunità *cis*-di-oxo (Figura 1.5, b).

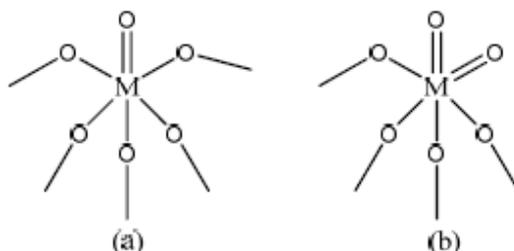


Figura 1.5 Ottaedri con formula MO_6 costituenti la maggior parte dei poliossometallati.

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, e forniscono una barriera alla polimerizzazione lineare.^[12]

La struttura tridimensionale dei poliossometallati è definita dal numero di ponti a ossigeno (μ_2 -oxo) che si formano tra gli atomi di metallo. Due ottaedri di solito hanno in comune uno o due atomi di ossigeno, risultando uniti rispettivamente attraverso un angolo o un spigolo (Figura 1.6). In rari casi, tre ponti a ossigeno permettono la condivisione di una faccia tra due ottaedri.

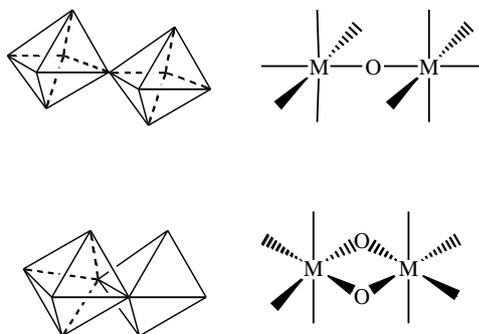


Figura 1.6 Rappresentazione dei più comuni ponti a ossigeno

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 decatungstosfosforico esaidrato $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ tramite raggi X nel 1934;^[20] questa struttura, riportata in Figura 1.7 viene detta α -Keggin e consiste in un tetraedro centrale PO_4 circondato da 12 ottaedri WO_6 di tipo mono-osso terminali. 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 unite tra loro per condivisione dei vertici degli ottaedri.

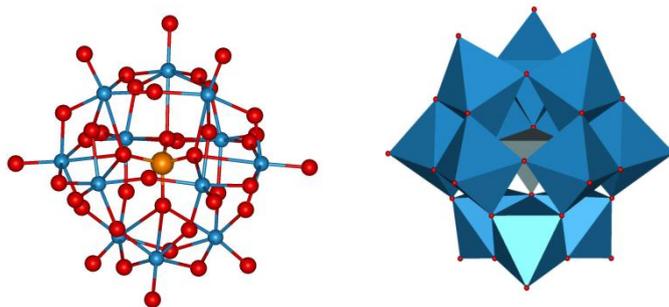


Figura 1.7 Due rappresentazioni della struttura α -Keggin di $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. a) nel modello *ball and stick* le sfere rosse sono atomi di ossigeno, quelle blu di tungsteno e la sfera arancione al centro è l'atomo di fosforo. b) nel modello poliedrico gli ottaedri blu sono centrati 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. ^{[23], [24]}

Tabella 1 Caratterizzazione tramite NMR eteronucleare degli eteropolianioni con struttura α -Keggin.

Poliossianione	$\delta(^{183}\text{W})^a$	$\delta(^{31}\text{P})^b$	$\delta(^{29}\text{Si})^c$	$\delta(^{17}\text{O})^d$
$\alpha\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	-99.4	-14.9		769 (O_t), 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_t), 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 Td). Si osserva un singoletto anche per l'atomo centrale (P o Si nel caso di strutture tipo α -Keggin). ^{[21], [22]} 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} .^{[12], [13]} Questi isomeri sono caratterizzati da una simmetria inferiore e da una minore stabilità termodinamica rispetto alla struttura α .

I polioossometallati presentano una grande varietà di strutture, ottenibili variando opportunamente alcuni parametri di reazione come la concentrazione, rapporto stechiometrico fra i reagenti, temperatura e pH. Tale diversità strutturale e di composizione si riflette in un ampio spettro di proprietà, controllabili a livello molecolare, che coinvolgono forma, potenziale redox, distribuzione della carica superficiale, acidità e solubilità.

Inoltre, le proprietà dei polioossometallati 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:^{[12], [13], [14]}

- 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 polioossometallato (*Transition Metals Substituted Polyoxometalates* o *TMSP*);

I primi si formano preferenzialmente con polioossometallati caratterizzati da elevata carica superficiale, mediante interazioni deboli tra il POM e il nucleo metallico, e vengono generalmente sintetizzati in solventi organici. I TMSP, invece, presentano una maggiore stabilità poiché il metallo di transizione è a tutti gli effetti un elemento costitutivo della struttura polianionica. 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.

La sintesi di TMSP prevede l'utilizzo di poliossometallati vacanti o "lacunari".^{[12], [25]} Questi complessi derivano dagli originali POM saturi, tramite perdita di uno o più unità ottaedriche MO_6 , dando così delle vacanze superficiali (Figura 1.8).

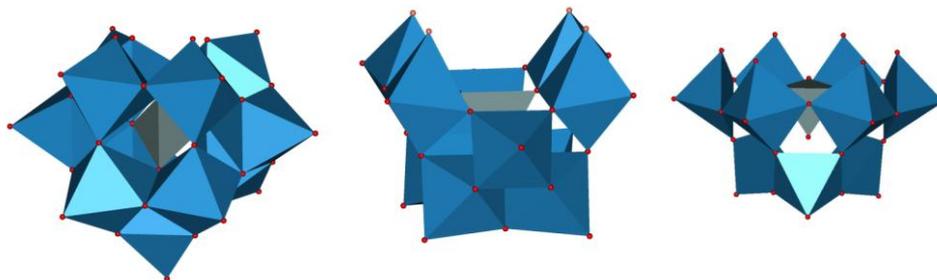


Figura 1.8 Strutture poliedriche per i poliossotungstati di Keggin mono-, di- e tri- vacanti.

In corrispondenza di tali difetti strutturali sono presenti atomi di ossigeno, con elevata densità di carica e in grado di esibire reattività nucleofila. La procedura sintetica dipende dalla stabilità del complesso lacunare stesso, il quale è ottenuto da precursori "saturi" in opportune condizioni sperimentali. In Figura 1.9 è riportato come esempio di POM lacunare, il complesso monovacante di tungsteno (XM_{11}), derivato dalla struttura α -Keggin.^[26]

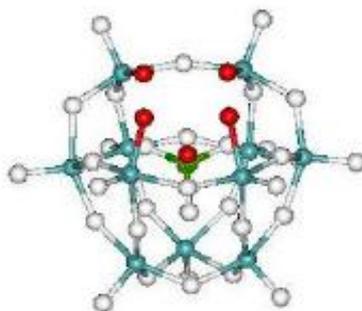
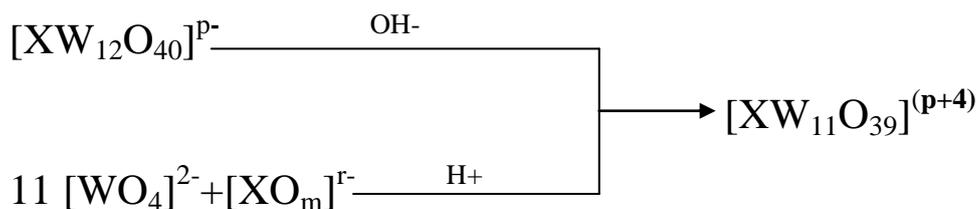


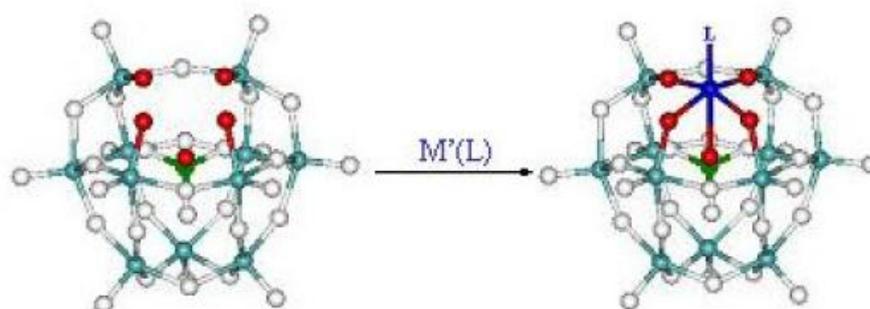
Figura 1.9 Modello ball and stick per la struttura del POM α -Keggin monovacante $[XW_{11}O_{39}]^{n-}$. Le sfere blu sono gli atomi di tungsteno, quelle bianche sono atomi di ossigeno e quelle rosse atomi di ossigeno nucleofili attorno al sito lacunare. La sfera verde è l'eteroatomo centrale X.

Questo complesso presenta cinque "ossigeni lacunari" (in rosso in Figura 1.9) che formano un sito polidentato in grado di coordinare una grande varietà di metalli di transizione. In questo caso particolare i complessi monovacanti $XW_{11}O_{39}^{n-}$ ($X = P, Si$) sono stabili e isolabili. Oltre alla preparazione che parte 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 è quindi fatto reagire con un opportuno precursore (solitamente contiene leganti come il cloruro) del metallo di transizione M' che si vuole incorporare, viene coordinato dagli atomi di ossigeno che si affacciano sul sito lacunare, e che costituiscono quindi un legante polidentato, dando così un TMSP (Schema 1.3).



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

Con le stesse procedure sintetiche si possono ottenere TMSP da specie di- (XM_{10}) e tri-vacanti (XM_9), ottenute dalla formale perdita rispettivamente di due o tre unità ottaedriche (Figura 1.8).^[27]

1.2.1 Poliossometallati ibridi

Gli ossigeni terminali coordinativamente insaturi, dei poliossoanioni vacanti, possono essere sfruttati anche per formare complessi ibridi organico-inorganici mediante reazioni di sostituzione nucleofila.^{[28], [29], [30], [31], [32], [33]}

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 trialcossisilani. La funzionalizzazione avviene con rese fra il 65 e l' 80%.^{[34], [35]}

Il poliossoanione vacante è 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 spesso usato nelle reazioni di funzionalizzazione. Come si può notare in Figura 1.10, nella sua struttura sono presenti quattro atomi di ossigeno vacanti equivalenti, su cui si possono eseguire reazioni di di- e tetra-sostituzione (aggiungendo, rispettivamente, due o quattro residui di organosilano per molecola di POM).

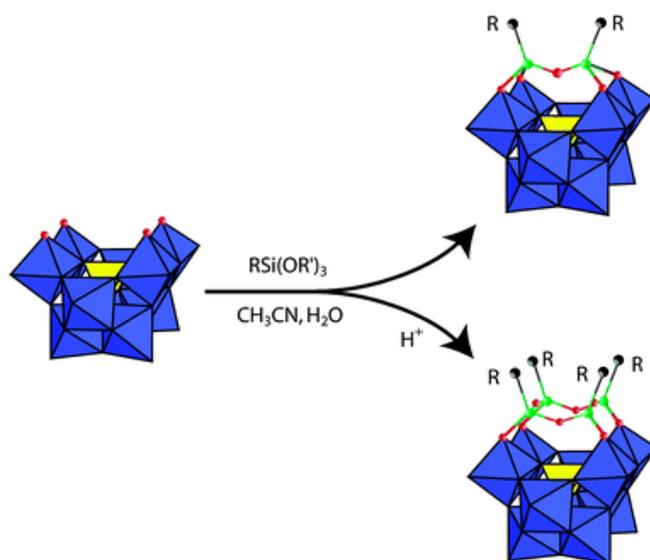


Figura 1.10 Struttura dei derivati di decatungstosilicato di- e tetra-sostituiti.

Con questo tipo di funzionalizzazione è possibile modificare opportunamente le proprietà chimico-fisiche dei POM, inoltre le strutture che si ottengono sono generalmente più stabili dei corrispondenti precursori lacunari (che potrebbero dare isomerizzazione o decomposizione);^{[36], [37], [38]}. Si possono quindi:

- i. supportare molecole organiche e catalizzatori organometallici;
- ii. ancorare residui di diversa natura (dendrimeri,^[28] amminoacidi,^[39] etc.)
- iii. preparare molecole anfifiliche, contenenti estesi domini idrofobici.
- iv. introdurre gruppi funzionali da sfruttare per la costruzione di materiali ibridi.^[40]

1.2.2 I poliossometallati come catalizzatori nelle reazioni di ossidazione

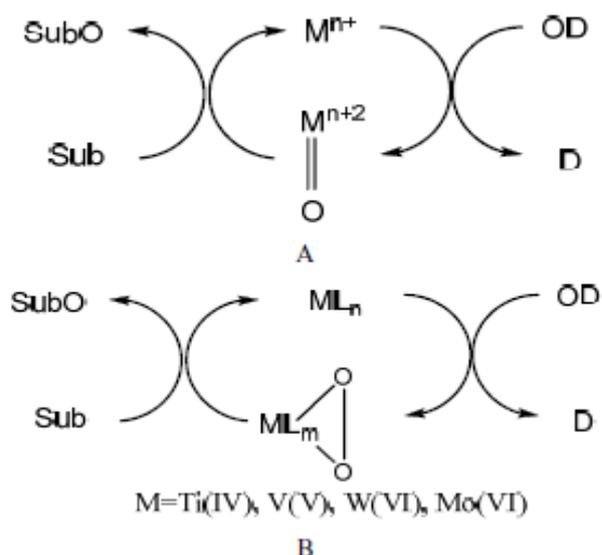
Nei processi ossidativi, l'ossidante è spesso utilizzato in quantità stechiometrica (o maggiore), ed è opportuno che soddisfi alcuni criteri:

- 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. (Ossigeno attivo= il rapporto in peso fra gli atomi di ossigeno dell'ossidante che possono essere trasferiti al substrato e il peso dell'ossidante stesso).

Un ossidante che soddisfa tali criteri di sostenibilità è il perossido d'idrogeno (H_2O_2): che possiede un elevato contenuto di ossigeno attivo (47%), e produce sola acqua come sottoprodotto di reazione. 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 d'ossidazione di substrati organici: ^[41] la presenza di acqua, che può influenzare il decorso della reazione (formazione di una nuova fase e/o decomposizione idrolitica dei prodotti di reazione) e la necessità di utilizzare un catalizzatore per aumentarne la reattività.

Un sistema catalitico ideale per H_2O_2 deve attivare l'ossidante senza promuoverne la decomposizione per via radicalica. Inoltre, per soddisfare i criteri di sostenibilità deve presentare elevata selettività e stabilità termica, idrolitica e all'ossidazione nelle condizioni di reazione. ^{[41], [42]}

La selettività del catalizzatore è uno dei fattori cruciali. Nel caso d'attivazione dell'ossidante con metalli di transizione, la reazione avviene generalmente secondo i meccanismi descritti nello Schema 1.4.



Schema 1.4 Attivazione di ossidanti da parte di un metallo di transizione

L'ossidante (OD), interagisce con la specie metallica M per formare una specie metallo-oxo, o oxene, con stato di ossidazione più elevato, o metallo-perosso, 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.^{[42], [43]} 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, "biomimetici", di ossidazione.

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.

Essendo molecole composte principalmente da metalli di transizione in alto stato d'ossidazione, i poliossometallati lacunari sono ottimi candidati per l'attivazione dell'acqua ossigenata in catalisi ossidativa.^[44] La presenza di siti lacunari reattivi favorisce la coordinazione diretta di molecole di acqua ossigenata,^{[45], [46], [47], [48]} mentre altri metalli di transizione (es: Zr(IV), Hf(IV), Ti(IV)) possono essere incorporati per formare perosso complessi cataliticamente attivi.^{[46], [47], [49], [50]}

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

Fra i catalizzatori ibridi studiati, il polianione $[(\text{PhPO})_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{4-}$ è stato impiegato nell'ossidazione di varie classi di substrati in presenza di acqua ossigenata. Le reazioni sono state eseguite in solventi non alogenati con riscaldamento convenzionale o con irraggiamento con microonde (MW).^[28] Il riscaldamento a MW è un'ottima tecnica da utilizzare quando ci sono POM: essendo molecole polianioniche è possibile sfruttare il meccanismo di conduzione ionica per incrementare la conversione dell'energia radiante in energia termica.^{[51], [52], [53]} Grazie all'irraggiamento con microonde è stato possibile ossidare, olefine, alcoli, solfuri e specie elettrone-povere come alcheni disattivati, chetoni e solfoossidi. I migliori risultati sono stati ottenuti per l'ossidazione di olefine sostituite, alcoli benilici e solfuri organici, con buone rese di conversione di H_2O_2 (fino al 99%) in tempi brevi (10-50 minuti d'irraggiamento MW) in presenza dell' 0.8% in moli di catalizzatore.^[28] Lo studio del meccanismo di reazione ha permesso di ipotizzare la formazione di un intermedio η^1 -idroperossido.^[54]

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),^[28] che si sono dimostrati essere validi mezzi di reazione per le ossidazioni,^{[55], [56], [57]} 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.^[58]

I liquidi ionici fanno parte dei solventi "green" in quanto risultano essere non volatili, non-esplosivi, riciclabili e facili da maneggiare. Il loro impiego nello studio di processi combinati di ossidazione – estrazione è recente, ma hanno le potenzialità per prendere piede nel settore, in quanto i IL oltre alle proprietà già citate, riescono ad estrarre solfuri mono e poliaromatici e composti azotati dalle benzine e dal gasolio, con un'efficienza nettamente superiore ai solventi convenzionali.

A prova di ciò sono stati condotti lavori di ossidazione catalitica di BT, DBT e 4,6-DMBT in n-ottano come modello di carburante, usando $\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ [EuWPOM] e $\text{Na}_9\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ [LaWPOM] come catalizzatori in presenza di H_2O_2 come ossidante e butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato ([bmim]BF₄) come fase estraente. In queste condizioni si forma un

sistema bifasico ottano/IL all'equilibrio, in cui i solfuri si trovano nella fase ottano mentre i POM e l' H_2O_2 sono dispersi nel IL. Man mano che i solfuri sono estratti dalla fase ottano, vengono ossidati nella fase IL; ed è stato dimostrato che in assenza del IL non ha luogo la reazione di ossidazione. D'altro canto è stato possibile ottenere la totale desolforazione di un carburante modello con un tenore di zolfo pari a 1000ppm in un tempo di 8-12 minuti con temperature di 70°C un rapporto $n(H_2O_2)/n(DBT)/n(POM)$: 60/20/1; e il IL può essere riutilizzato, senza doverlo purificare dai prodotti di reazione, per almeno 10 volte senza significativa diminuzione delle performance catalitiche; ed inoltre la sua struttura rimane integra anche dopo le operazioni di riciclo. Tutto ciò assieme al fatto che questi sistemi sono di facile preparazione, operano in condizioni blande, offrono un grande potenziale per una loro futura applicazione industriale. ^[4]

1.3 Incorporazione di poliossometallati in matrici polimeriche

Per diminuire l'impatto ambientale dei catalizzatori basati su POM (che comunque contengono metalli pesanti), facilitare il loro recupero e riciclo dopo utilizzo, sono state sviluppate diverse tecniche di immobilizzazione/eterogeneizzazione 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, processabilità e duttilità. ^{[59], [60], [61]} L'inserimento di elementi 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 del materiale polimerico. 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 (a livello sintetico e analitico) 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 1.11.

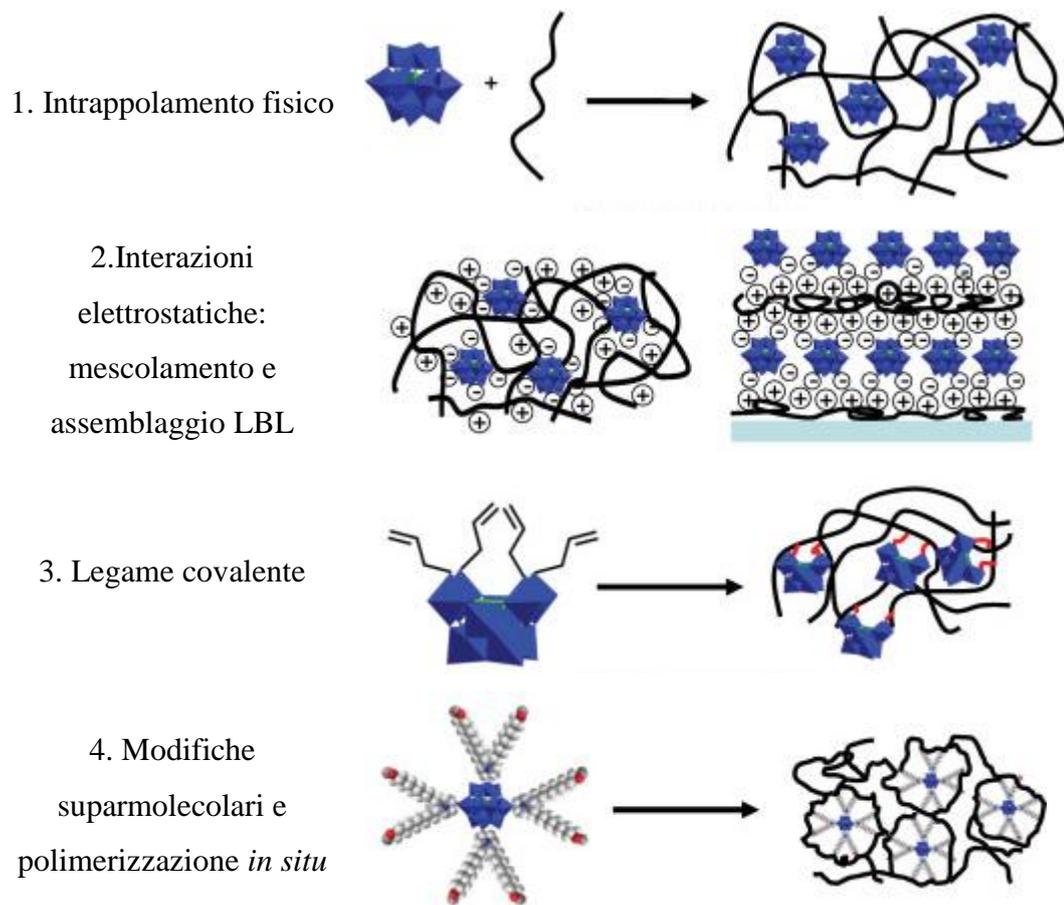


Figura 1.11 Principali strategie di sintesi per materiali ibridi POM-polimero

Tra tutte queste, durante il lavoro di tesi si è scelto di approfondire quella che prevede la formazione di materiali polimerici ibridi tramite legame covalente tra i materiali coinvolti. L'approccio covalente, nonostante richieda maggiori steps di sintesi offre:

- un controllo fine delle interazioni tra i componenti, il quale potrebbe portare a un miglioramento degli effetti sinergici;
- una migliore dispersione dei POM nella matrice;
- un miglioramento della stabilità a lungo termine del materiale e un ridotto rilascio del catalizzatore;
- migliori prestazioni rispetto ai sistemi catalitici impregnati ^[62]

1.3.1 Interazione covalente

Come sopra riportato, molti POM possono essere covalentemente modificati con gruppi funzionali organici, per la progettazione di materiali avanzati e nanostrutturati ^[63]. Gli esempi includono materiali soft, ^[64] dendrimeri ^[65], POM covalentemente supportati ^[66], composti coniugati POM-polimero ^[67]. Utilizzando gruppi insaturi, i POM ibridi possono essere utilizzati anche come agenti di cross-linking in polimerizzazioni radicaliche ^[68]. In particolare, POM polimerizzabili sono stati preparati mediante funzionalizzazione con gruppi vinilici, allilici, gruppi stirilici, e sono stati utilizzati per produrre materiali reticolati amorfi e compatti. ^[69] Derivati bis- o tetra-acrilati di POM sono stati co-polimerizzati con metil metacrilato o acrilammide, ^[70] per preparare nuovi polimeri ibridi con caratteristiche di gel, dove il cross-linker ibrido agisce come additivo minerale nanodimensionale e come polielettrolita ^[71].

L'introduzione di poliossometallati in matrici polimeriche che siano facilmente processabili è d'interesse per lo sviluppo di sistemi catalitici eterogenei, da impiegare in processi continui basati su reattori a letto fisso e a membrana ^[72]. Inoltre, la matrice polimerica può svolgere un ruolo attivo nel migliorare la selettività di reazione, tramite assorbimento differenziale/permeabilità dei reagenti e/o degli intermedi di reazione ^[73].

Nonostante i buoni risultati ottenuti con l'approccio covalente per la sintesi di polimeri ibridi, questa strategia presenta un limite intrinseco, poiché solo alcune classi di POM sono adatte per la preparazione di monomeri ibridi, solitamente poliossomolibdati o poliossotungstati vacanti. Un metodo alternativo e più generalmente applicabile è l'incapsulamento di POM con tensioattivi cationici recanti gruppi insaturi, in modo da ottenere SEP (Surfactant Encapsulated POM) polimerizzabili. Questi complessi sono solubili in soluzioni di monomeri polari e possono essere copolimerizzati *in situ*, senza aggiunta di solventi. Con questa strategia, il POM fluorescente $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ è stato incapsulato con dodecil(11-metacrilossiundecil) dimetilammonio bromuro (DMDA), per dare una dispersione uniforme del POM in una matrice di polimetilmetacrilato. ^[74] In aggiunta, nanoparticelle uniformemente dopate con SEP (Surfactant Encapsulated POM) sono state ottenute tramite polimerizzazione in microemulsione. ^[75]

1.3.2 Tecniche di polimerizzazione in soluzione e in emulsione

Secondo una classificazione in base al meccanismo, le reazioni di polimerizzazione possono essere distinte in polimerizzazioni a catena e a stadi. La polimerizzazione a catena avviene per addizioni successive di monomero, e in genere non sono presenti sottoprodotti. Seguendo la classificazione di Wallace Hume Carothers (del 1929), si tratta in genere di una polimerizzazione per addizione.^{[76], [77]} Questo tipo di polimerizzazione è detto *a catena* perché ogni passaggio dipende da quello precedente, e permette quello successivo. Si possono avere diverse tipologie di polimerizzazione a catena, a seconda della specie attiva: radicalica, cationica o anionica. Nel nostro caso sono coinvolte specie di tipo radicalico. A livello industriale, esistono 4 differenti metodi di produzione dei polimeri per addizione, che si differenziano a seconda delle fasi coinvolte nel processo: in *massa*, in *soluzione*, in *emulsione*, in *sospensione*. Per la sintesi dei nostri polimeri sono state usate le tecniche di *soluzione* ed *emulsione*.

Nella polimerizzazione *in soluzione*, il monomero è solubile in un solvente che evita i surriscaldamenti locali mantenendo inalterata la possibilità di asportare il calore di reazione. Se anche il polimero formato è solubile nel solvente medesimo, è possibile recuperarlo per evaporazione di quest'ultimo, se al contrario è insolubile, si otterrà per precipitazione; in entrambi i casi, il solvente limita il grado di polimerizzazione finale e può costituire un contaminante del polimero finale.

La polimerizzazione *in emulsione* accoppia i vantaggi di quella in massa e in soluzione, cioè alta velocità di reazione, controllo della temperatura di reazione, alti pesi molecolari. In questo caso, il monomero è disperso sotto forma di goccioline in un mezzo disperdente, spesso acqua, con l'aiuto di sostanze emulsionanti, tipo saponi; alla fine il prodotto si presenta come emulsione o lattice, e per certi impieghi (specialmente quale adesivo, per rivestimenti superficiali ecc.) può essere utilizzato tale quale; in caso contrario, esso viene separato dall'emulsione per precipitazione con solventi o elettroliti. Il prodotto finale è però inquinato dagli ingredienti dell'emulsione, che ne danneggiano soprattutto le qualità elettriche.^{[78], [79], [80]} La polimerizzazione in emulsione avviene attraverso le seguenti fasi:

- il monomero viene disperso in una soluzione contenente il tensioattivo, formando grosse gocce di monomero circondate dal solvente;

- il tensioattivo in eccesso forma delle micelle nel solvente; le cui parti idrofiliche sono rivolte verso il componente più polare, mentre le parti idrofobiche sono rivolte verso quello più apolare. La quantità di micelle che si forma dipende dalla quantità di tensioattivo, che deve essere maggiore della "concentrazione micellare critica" (CMC); le dimensioni sono di 100-200 Å e la concentrazione di 10¹⁴ micelle/cm³;
- piccole quantità di monomero diffondono dall'esterno all'interno delle micelle;
- viene introdotto un iniziatore radicalico, che produce radicali in grado di diffondere nelle micelle in cui è contenuto il monomero; quando il radicale incontra il monomero ha inizio la polimerizzazione; siccome l'area superficiale delle tantissime micelle (che si comportano da "reattori") è maggiore dell'area delle poche gocce di dimensioni maggiori di monomero (che fanno da "serbatoi" di reagente), l'iniziatore diffonderà prevalentemente all'interno delle micelle
- propagazione della polimerizzazione all'interno delle micelle (con allungamento della catena polimerica); quindi le micelle rigonfiano e le gocce serbatoio continuano per diffusione a rifornire di monomero le micelle; si ha la formazione di un "lattice" costituito da queste gocce rigonfiate di monomero/polimero, le quali però tendono a collassare, quindi è necessaria una vigorosa agitazione;
- terminazione del processo di polimerizzazione all'interno delle micelle, in seguito all'arrivo di un altro radicale;
- quando la percentuale di conversione supera il 70%, le gocce serbatoio non riescono più a rifornire di monomero le micelle-reattori e quindi la concentrazione del monomero nel "lattice" diminuisce, tendendo a diminuire la velocità di polimerizzazione;
- altro monomero o iniziatore può essere introdotto all'interno del sistema, in modo da continuare il processo.

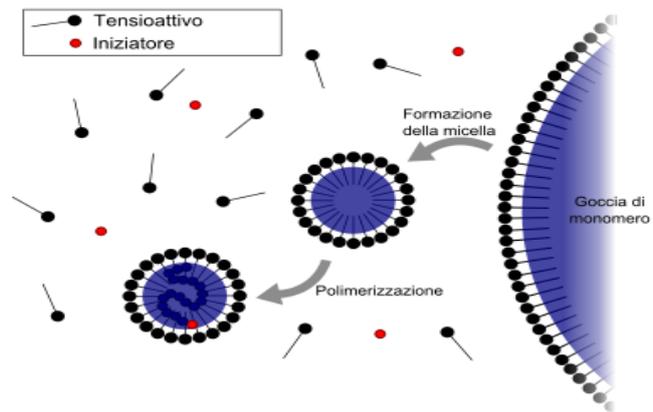


Figura 1.12 Rappresentazione delle fasi di polimerizzazione in emulsione

2 Scopo del lavoro di Tesi

Il lavoro di questa tesi è mirato allo studio e all'approfondimento delle proprietà catalitiche di poliossometallati ibridi contenenti funzioni organiche polimerizzabili ancorate covalentemente sulla superficie del complesso inorganico.

Tali derivati molecolari presentano una combinazione di elementi strutturali utile per la costruzione di polimeri catalitici. Inoltre, le caratteristiche anfifiliche di questi complessi di natura ibrida e polianionica, determinano la formazione di sistemi aggregati in soluzione che possono essere sfruttate per il controllo della morfologia e delle caratteristiche strutturali dei materiali polimerici risultanti.

Alla luce di queste considerazioni, il lavoro di Tesi deve prevedere un'analisi del comportamento reattivo del complesso molecolare, ovvero del monomero, in soluzione omogenea, un'ispezione dello stato di aggregazione dello stesso nelle condizioni di reazione sia come catalizzatore di ossidazione, sia in fase di polimerizzazione.

In particolare, i POM sono stati impiegati per effettuare l'ossidazione catalitica del dibenzotiofene, usato come substrato rappresentativo di solfuri aromatici, e lo scopo è l'identificazione di un sistema catalitico ottimale per la conversione del solfuro a solfone con elevate rese e in processi veloci.

Per raggiungere questi obiettivi, il sistema è stato esplorato in funzione di alcune delle variabili come il solvente di reazione, l'ossidante perossidico, mezzo riscaldante, stato e struttura del catalizzatore, modalità batch o continua di conduzione della reazione ecc.

A tal riguardo, parte del lavoro di Tesi è stato dedicato ad un esame dei parametri cinetici, per confrontare le prestazioni dei sistemi catalitici in termini di resa, efficienza, selettività e caratteristiche della specie ossidante.

3 Risultati e discussione

La prima parte del lavoro ha previsto la sintesi e la caratterizzazione dei complessi poliossometallati da usare come monomeri per le successive polimerizzazioni.

Successivamente verranno discussi i risultati catalitici e lo studio di ottimizzazione del sistema di desolforizzazione ossidativa.

3.1 Preparazione di POM ibridi come monomeri e i relativi polimeri

Per disporre di un dominio catalitico e di un dominio polimerizzabile, si è scelto di funzionalizzare i POM divacante $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ (**SiW₁₀**) data la sua maggior stabilità idrolitica, rispetto ad altri complessi lacunari (fosfati, germanati) e la maggiore selettività di funzionalizzazione. ^[29]

Il POM divacante **SiW₁₀** è stato sintetizzato tramite una procedura in due passaggi. Il precursore monovacante $[\beta\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, è stato ottenuto come sale di potassio, 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, e successivamente questo è stato convertito nel derivato divacante in presenza di K_2CO_3 a pH = 9.1. In Figura 3.1 è riportato lo spettro ^{183}W -NMR per **SiW₁₀**: il sistema di spin consiste in tre segnali con rapporto d'integrazione 2:2:1, in accordo con la simmetria C_{2v} dell'anione.

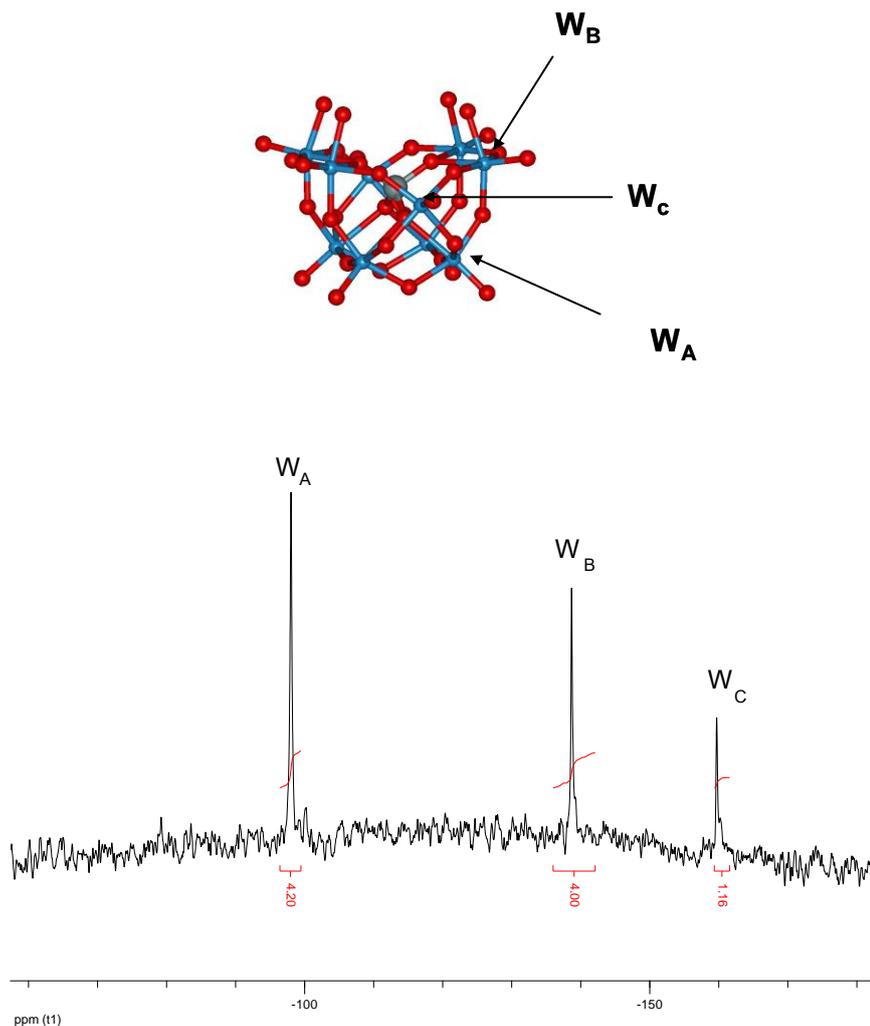


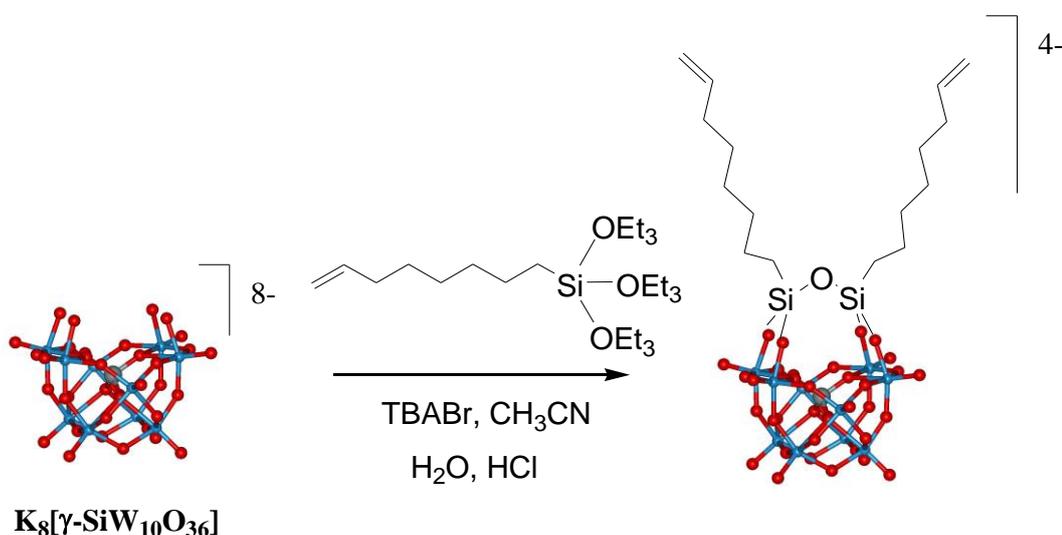
Figura 3.1 Struttura e spettro ^{183}W -NMR di SiW_{10}

3.1.1 Sintesi e caratterizzazione di POM ibridi polimerizzabili

L' SiW_{10} è stato successivamente modificato per introdurre gruppi funzionali polimerizzabili. L'approccio sintetico prevede l'introduzione di catene alchiliche, con terminazioni insature, tramite funzionalizzazione covalente. Per evitare problemi d'ingombro sterico durante la polimerizzazione, è stato utilizzato anche un residuo insaturo più lungo rispetto a quelli già usati in letteratura. ^[81]

I complessi ibridi $\text{TBA}_3\text{H}[(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_2\text{O}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{36})]$ (**OctSiW₁₀**), $\text{TBA}_3\text{H}[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{O})(\text{CH}_2)_3\text{Si})_2\text{O}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{36})]$ (**PMASiW₁₀**) sono stati sintetizzati legando covalentemente due (per **OctSiW₁₀** e **PMASiW₁₀**) gruppi organo-silanici contenenti una catena di 1-ottenile o di metacrilato di propile. La

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



Schema 3.1 Sintesi dei composti ibridi OctSiW₁₀- OctSiW₉-PMASiW₁₀

La reazione è effettuata in condizioni di trasferimento di fase, utilizzando un sale di tetrabuttilammonio per solubilizzare il prodotto nel mezzo di reazione, costituito da acetonitrile acquoso.

La presenza dei contro-ioni TBA favorisce la solubilità del POM anche in altri solventi organici polari: dimetilsolfossido (DMSO) e dimetilformammide (DMF). Dagli spettri ¹⁸³W-NMR e FT-IR si ottengono informazioni sul dominio inorganico della molecola ibrida ottenuta, mentre gli spettri ²⁹Si NMR, ¹H e ¹³C-NMR, ESI-MS permettono di confermare la presenza e l'identità dei gruppi organici.

Per il complesso **OctSiW₁₀** lo spettro ¹⁸³W NMR presenta tre segnali a -109, -134, -140 ppm rispettivamente, in rapporto di integrazione relativo 4:2:4. Mentre il numero di segnali conferma il mantenimento della struttura C_{2v}, l'osservazione di una descheratura relativamente maggiore, per i segnali relativi ai tungsteni lacunari, ne conferma l'avvenuta funzionalizzazione. Lo spettro ²⁹Si NMR presenta, infatti, un nuovo segnale a -62 ppm, d'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 [(CH₂CH(CH₂)₆Si)₂O(SiW₁₀O₃₆)]⁴⁻.

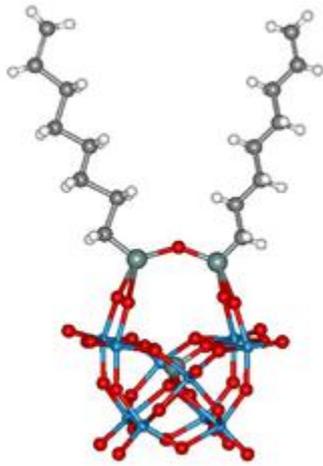


Figura 3.2 Struttura del Complesso OctSiW₁₀

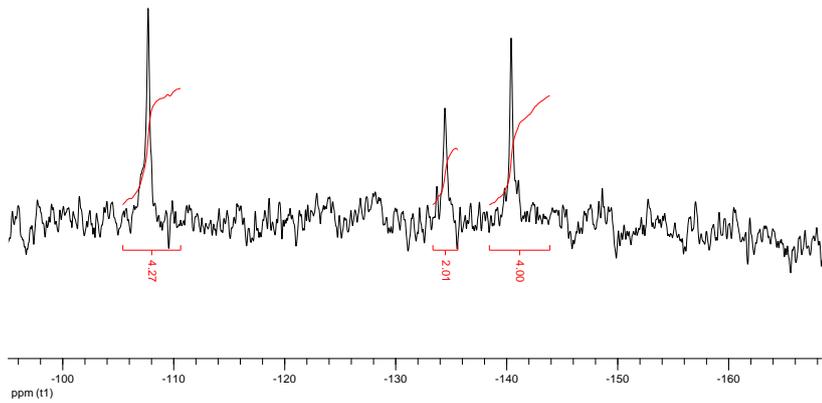


Figura 3.3 Spettro di OctSiW₁₀ ¹⁸³W-NMR in CD₃CN/CH₃CN

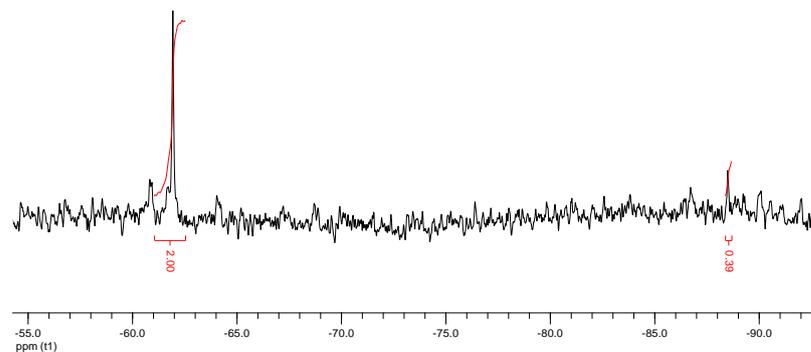


Figura 3.4 Spettro ^{29}Si -NMR in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$ di OctSiW_{10}

Lo spettro ^{13}C -NMR permette di individuare gli otto segnali dovuti ai carboni dei residui alchilici ottenilici, oltre a quelli, più intensi, relativi ai cationi tetrabuttilammonio.

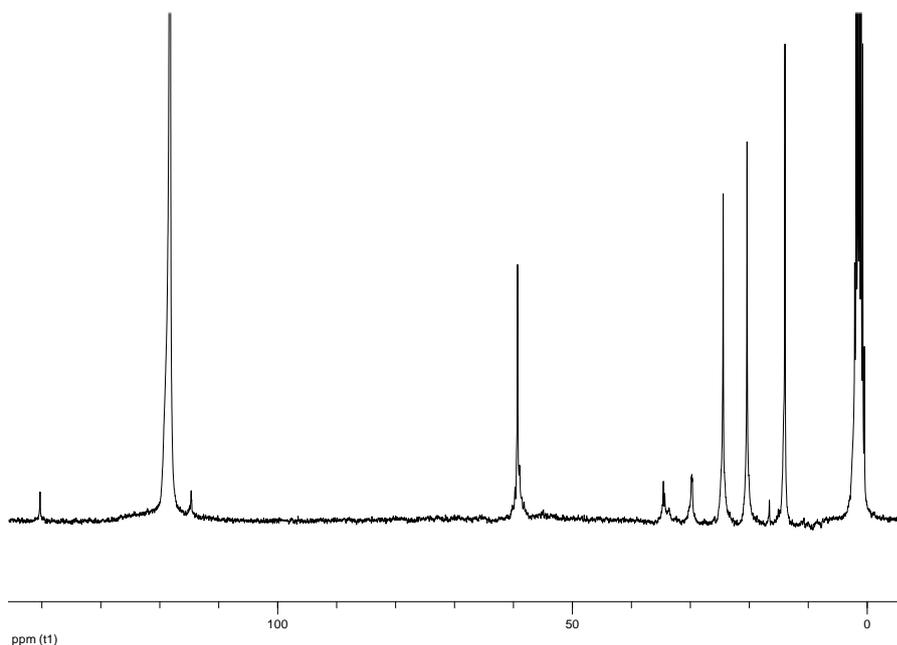


Figura 3.5 Spettro ^{13}C -NMR di OctSiW_{10} in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$

Le analisi elementari indicano la presenza di tre cationi TBA, mentre la carica residua negativa è compensata da un protone.

Lo spettro ESI-MS, ottenuto in modalità negativa, mostra il forte segnale della specie tetra anionica, a $m/z=684$. Il valore calcolato per $[C_{16}H_{30}Si_3W_{10}O_{37}]^{4-}$ è 683.

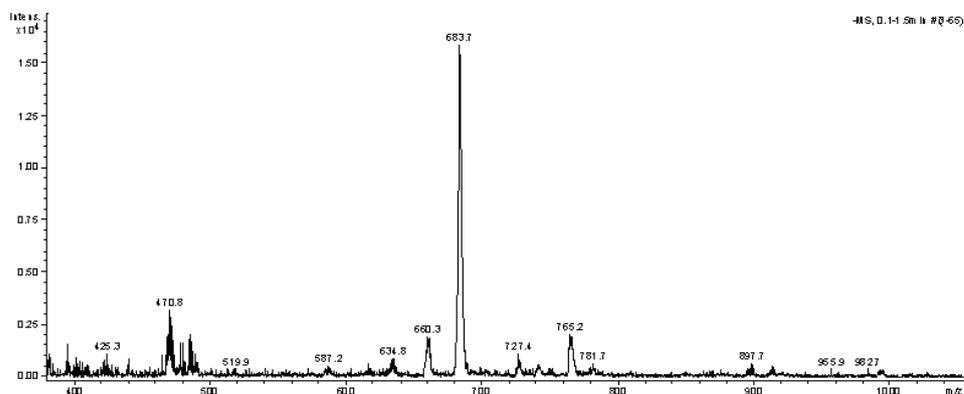


Figura 3.6 Spettro ESI:MS (-) di OctSiW₁₀ in CH₃CN

Lo spettro FT-IR presenta caratteristiche spettrali differenti rispetto al precursore, a ulteriore conferma dell'avvenuta funzionalizzazione con i residui organici. I segnali compresi tra 500 e 1000 cm^{-1} , caratteristici della struttura inorganica vengono mantenuti, sebbene con un *pattern* diverso, mentre nello spettri del POM ibrido 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}) [70].

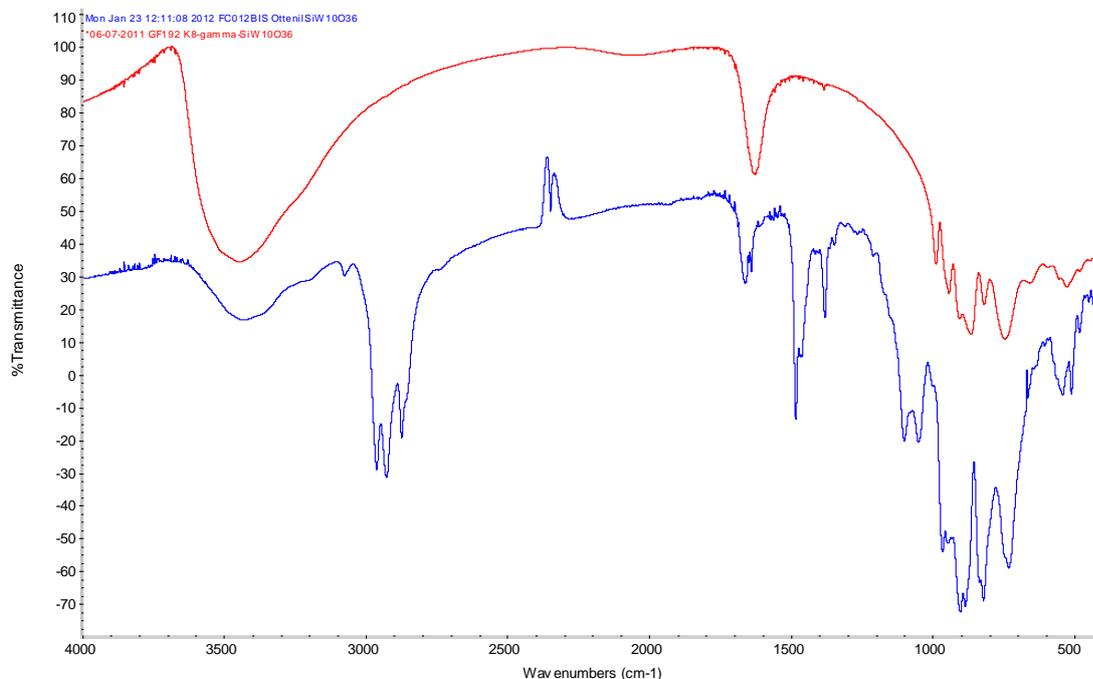


Figura 3.7 Spettri FT-IR (KBr) di SiW₁₀ (sopra) e di OctSiW₁₀ (sotto)

L' **OctSiW₁₀** dispone di una superficie totalmente inorganica e polianionica a cui sono ancorate code idrofobiche organiche. Data tale natura anfifilica ^[82], è prevedibile che il POM possa formare aggregati supramolecolari. In questo tipo di strutture auto assemblate, inoltre, i controioni TBA possono svolgere un ruolo importante nel minimizzare la repulsione, risultante dall'associazione dei domini polianionici ^[83]. La formazione degli aggregati supramolecolari è stata confermata mediante microscopia elettronica a trasmissione (TEM), che mostra la formazione di vescicole sferiche nanodimensionali con diametro medio di 200 nm. Queste ultime presentano una zona a contrasto più elevato (un anello con spessore di circa 1 nm) più ricca di metalli pesanti, che racchiude un core più scuro ed è rivestita da una shell dall'aspetto spugnoso, probabilmente ricco di solvente, con spessore di circa 25 nm.

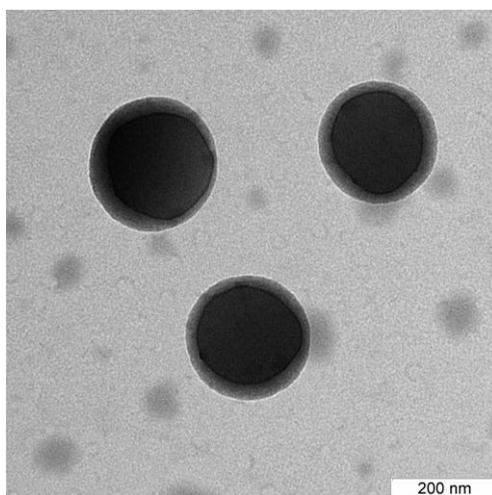


Figura 3.8 Immagine TEM di OctSiW₁₀, depositato a partire da una soluzione in acetonitrile

Il complesso **PMASiW₁₀** è stato preparato in modo analogo utilizzando il 3-(trimetossisilil)propilmetacrilato. Le caratteristiche spettrali del prodotto sono in accordo con la bis-funzionalizzazione del **SiW₁₀**.

In figura 3.9 è riportato lo spettro FT-IR in cui sono visibili le nuove bande dovute al catione tetrabuttilammonio ($2074-2081\text{cm}^{-1}$), al legame C=O (1712cm^{-1}) e C-C (1635cm^{-1} più stretto di quello relativo al bending dell'acqua che si osserva nell'IR del precursore) oltre che all'attesa variazione dei segnali sotto ai 1000cm^{-1} che sono dovuti agli stiramenti dello scheletro inorganico.

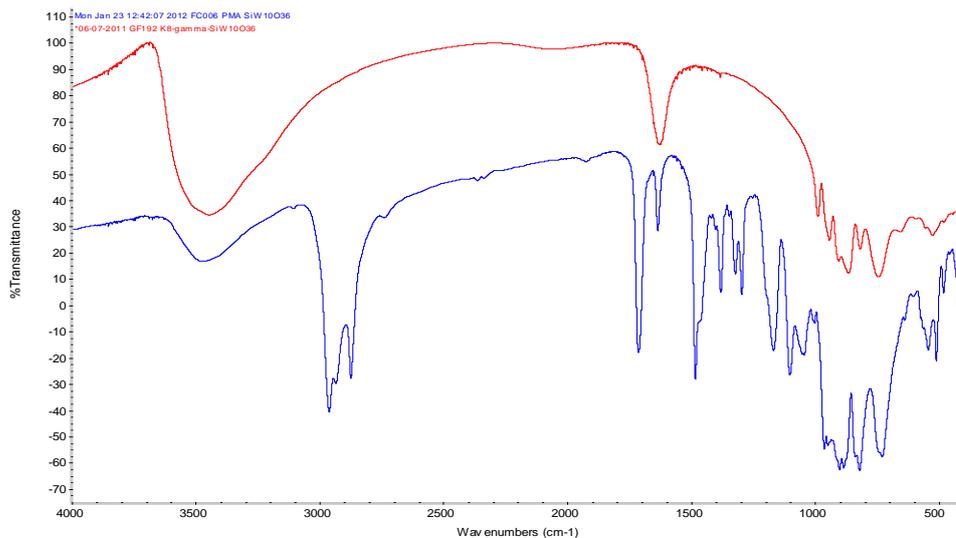


Figura 3.9 Spettro FT-IR (KBr) di SiW_{10} (sopra) e PMASiW_{10} (sotto)

3.1.2 Polimeri di poliossotungstati ibridi per polimerizzazione in soluzione

Il POM funzionalizzato con gruppi organici aventi gruppi olefinici terminali è stato inserito come reticolante in matrici polimeriche. Il processo di polimerizzazione è stato condotto a 90°C in atmosfera di azoto con MetilMetAcrilato (MMA) come comonomero, EtilenglicoleDiMetacrilato (EDM) come reticolante principale, in presenza di 1,1' Azobis-cicloesano carbonitrile (ACCN) come iniziatore radicalico, e 1,4 butandiolo e 2 propanolo (1/2 v / v) come solventi porogenici ^[84]. Per sciogliere completamente il POM è stata utilizzata la minima quantità necessaria di acetonitrile (500 μl). In tutti i casi, transizioni sol-gel sono state osservate dopo poche ore di reazione.

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

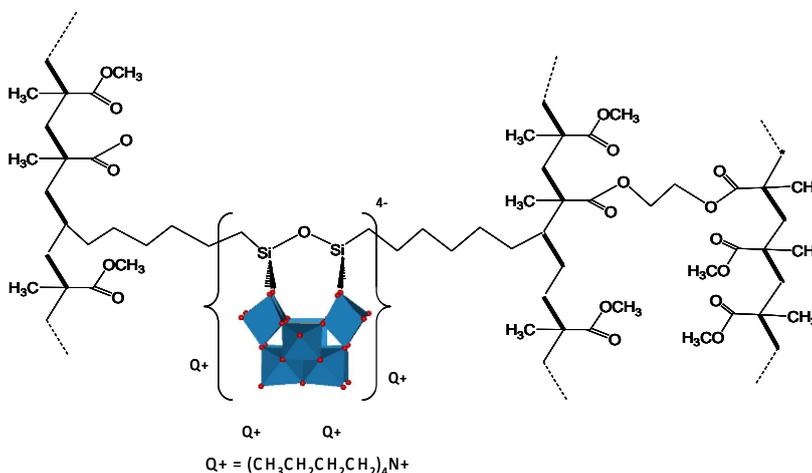


Figura 3.10. Struttura ipotizzata per il copolimero PMMA-OctSiW_{10}

I polimeri sono stati isolati per precipitazione, lavati con una miscela 4:1 tetraidrofurano/acetonitrile e asciugati in pompa da vuoto. Le rese del **PMMA-OctSiW₁₀** e del **PMMA-PMASiW₁₀** isolati sono di circa il 65%.

Il polimero risultante si rigonfia quando mescolato con solventi polari (CH₃CN, DMF, DMSO, esafluoro i-propanolo (HFIP) e presenta comportamento come gel. Questo comportamento è favorito dalla presenza di POM^[85]. **PMMA-OctSiW₁₀** ha un indice di rigonfiamento di 4,61 g/g in CH₃CN, **PMMA-PMASiW₁₀** di 3,5 g/g, mentre per il polimero privo di POM (**PMMA**) è solo 1,47 g/g.

In Figura 3.11 è riportato lo spettro FT-IR del complesso **OctSiW₁₀**, confrontato con gli spettri del polimero **PMMA** e con quello del polimero contenente [**OctSiW₁₀**]/[MMA]/[EDM] 30:30:40 (p/p) (**PMMA-OctSiW₁₀**). Le bande vibrazionali del poliossotungstato, nella regione fra 750 e 1100 cm⁻¹ (ν SiO₂ 1044 cm⁻¹, ν 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. Lo stesso vale anche per il **PMMA-PMASiW₁₀**.

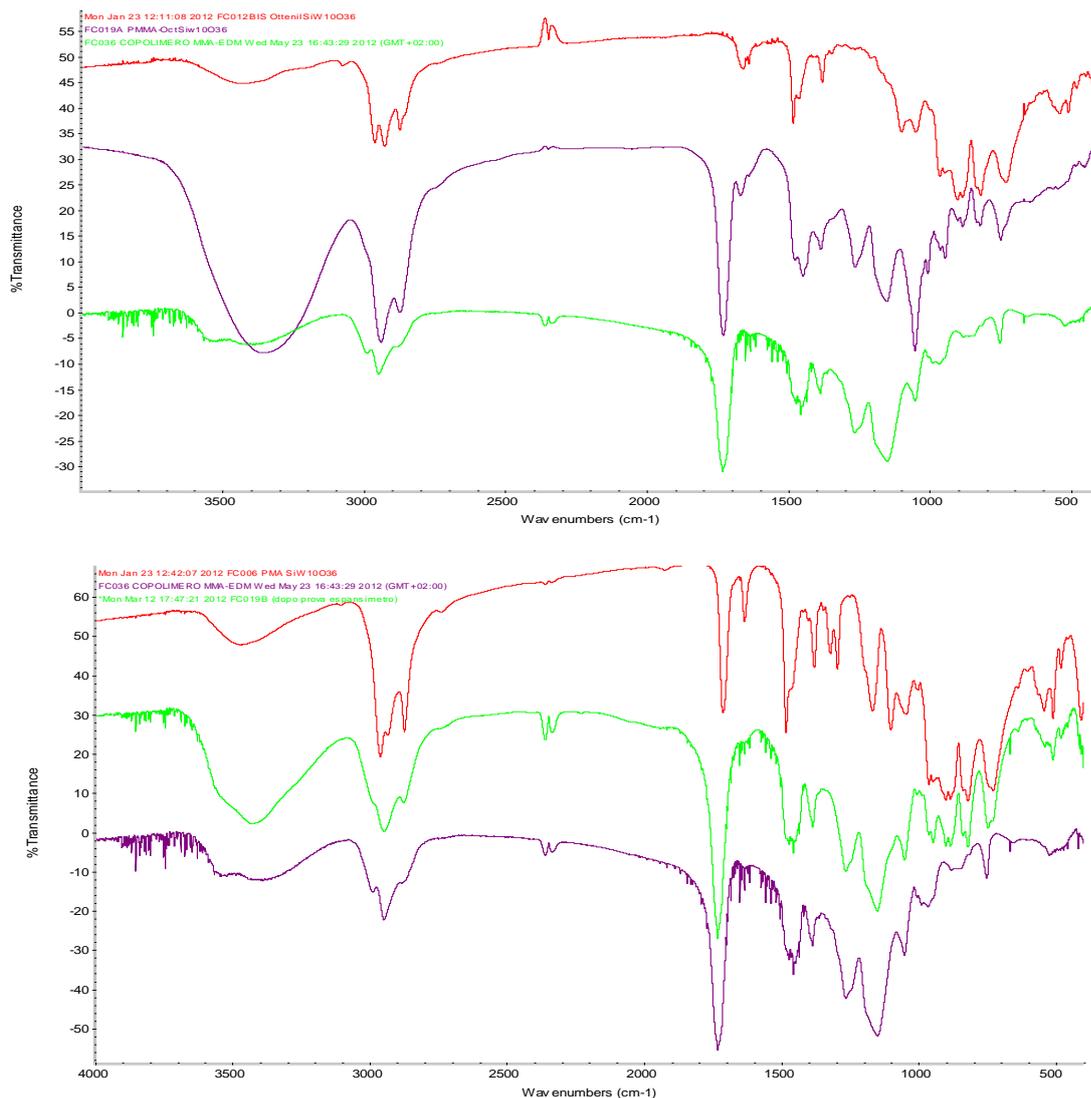


Figura 3.11. a) Spettri FT-IR di OctSiW₁₀ (rosso), PMMA- OctSiW₁₀ (viola) e , PMMA (verde) b) Spettri FT-IR di PMASiW₁₀ (rosso), PMMA- PMASiW₁₀ (verde), PMMA (viola)

Misure TGA, condotte sul polimero **PMMA- OctSiW₁₀**, mostrano un primo stadio in cui la perdita di peso è pari al 41%, probabilmente dovuta a solvente intrappolato nel polimero. Dopo il secondo stadio di decomposizione termica, il materiale residuo è pari al 18% in peso, ed è probabilmente costituito da tungstosilicati. In prima approssimazione, si può affermare che la totalità del POM introdotto nella miscela di polimerizzazione entra a far parte del materiale (la resa non quantitativa di formazione del polimero è quindi dovuta alla mancata incorporazione dei monomeri organici). Per il **PMMA-PMASiW₁₀** le misure TGA sono analoghe, con un primo stadio in cui la perdita di peso è pari al 38%, e un secondo stadio di decomposizione termica, dopo il quale il materiale residuo è pari al 20% in peso.

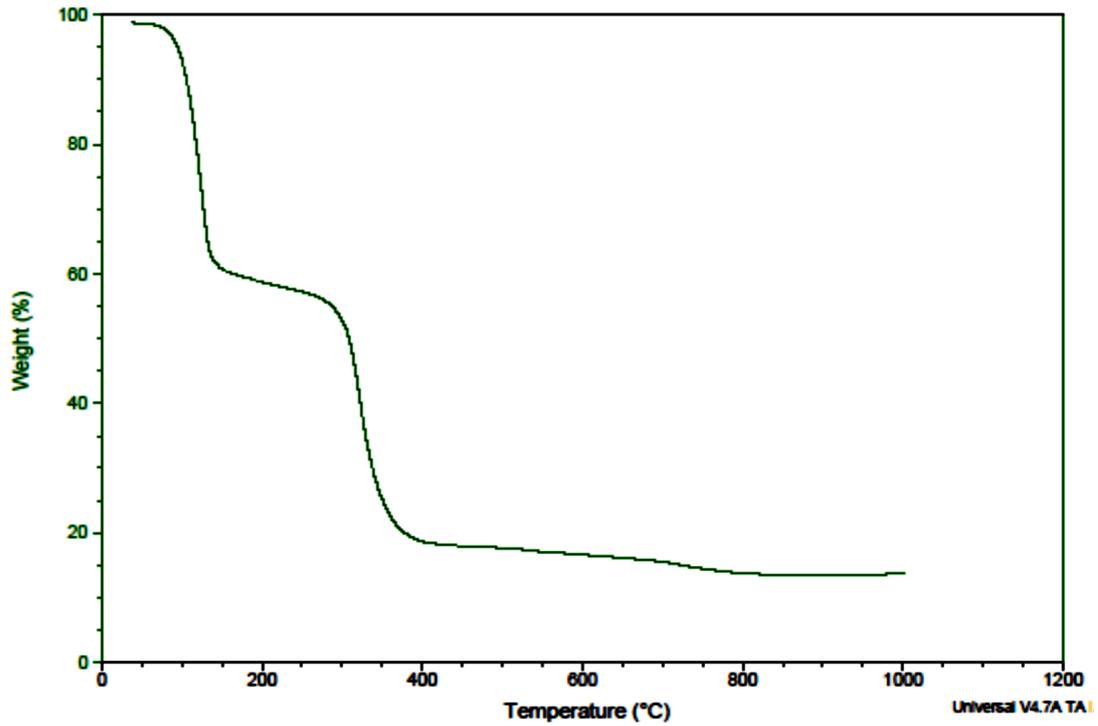


Figura 3.12 TGA di PMMA- OctSiW10. Analisi condotte in N₂, 10°C/min

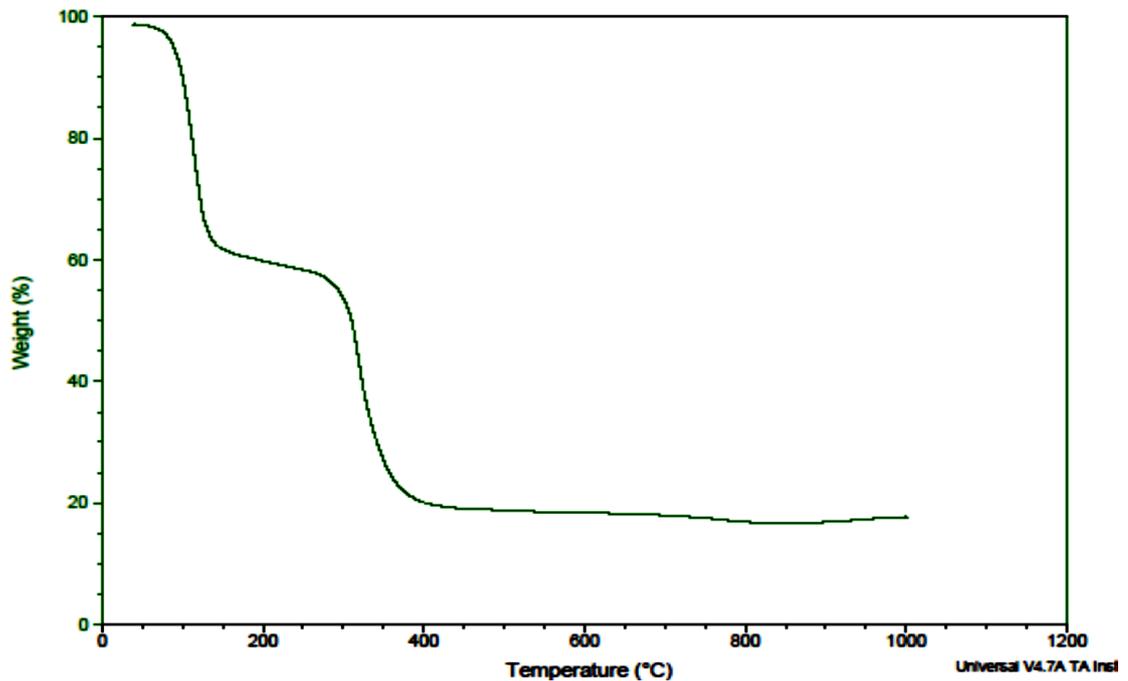


Figura 3.13 TGA di PMMA- PMAW10. Analisi condotte in N₂, 10°C/min

Analisi di microscopia a scansione elettronica (SEM) sono state condotte su campioni essiccati dei polimeri, posti su un wafer di silicio e sottoposti ad un fascio di elettroni con potenziale di accelerazione di 5 kV, utilizzando il rivelatore per l'emissione degli elettroni secondari (SE). Il confronto fra il polimero **PMMA**

(Figura 3.14 A), e **PMMA-OctSiW₁₀** (Figura 3.14 B) rivela che la presenza del complesso inorganico accresce la porosità del materiale, il quale presenta le caratteristiche di una resina macroporosa con pori dal diametro medio di 250 nm. Il comportamento anfifilico del POM bis-sostituito è probabilmente cruciale nella formazione della struttura porosa, influenzando la solubilità del polimero crescente, e stabilizzando goccioline dei solventi polari ^[86]. Infatti 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. Il **PMMA** mostra invece aggregati estesi, di dimensioni superiori ad 1 µm.

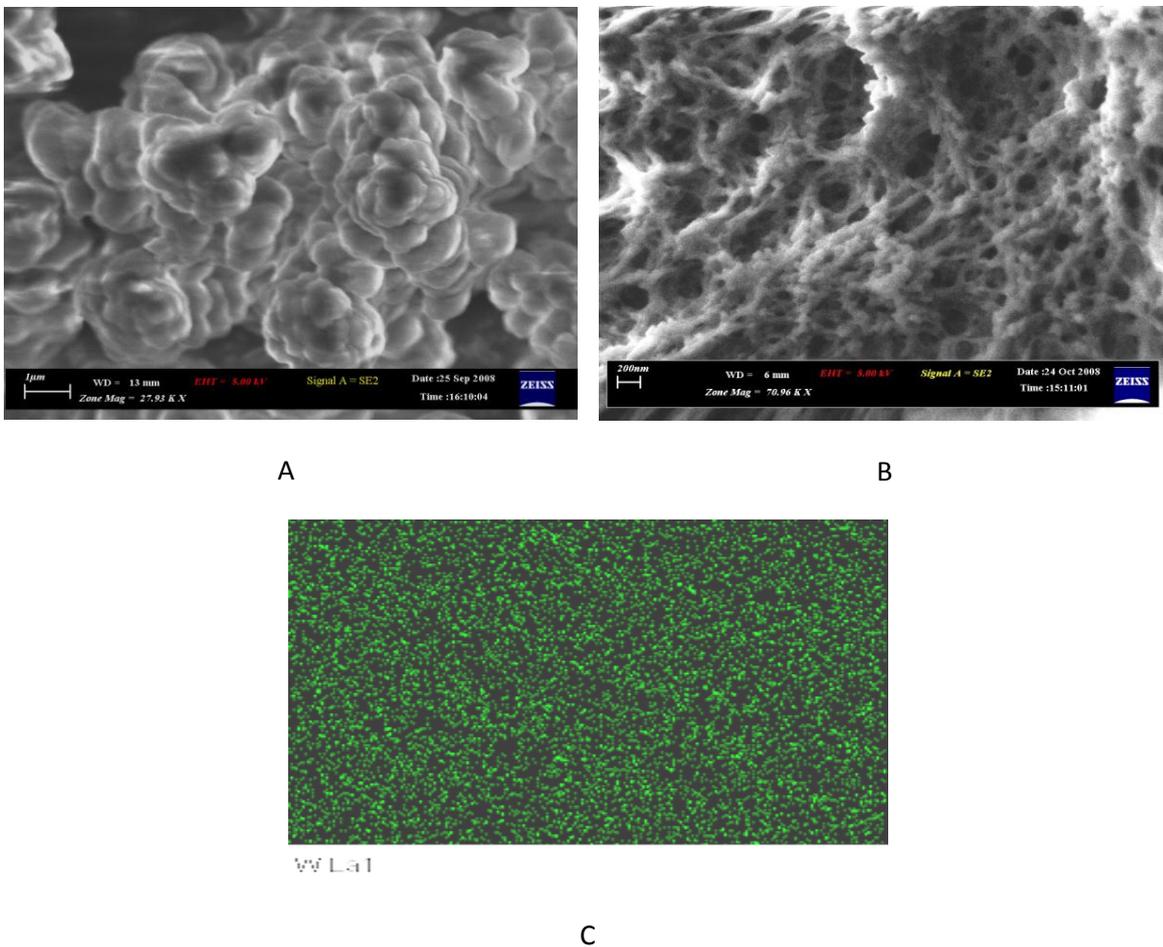


Figura 3.14. Immagini SEM di PMMA (A) e PMMA –OctSiW₁₀ (B), (C) EDX (atomi di tungsteno) del polimero PMMA- OctSiW₁₀.

L'analisi a dispersione di energia dei raggi X (EDX), condotta su **PMMA-OctSiW₁₀**, mostra una buona distribuzione del POM all'interno del materiale. Questa modalità d'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. La mappatura semiquantitativa, ottenuta per gli atomi C, O, W (Figura 3.14 C), ne rivela l'omogenea distribuzione nel campione in esame, senza evidenza di domini a separazione di fase.

L'analisi TEM mostra una sottostruttura densa e globulare del materiale, dove è possibile che gli aggregati discussi prima abbiano un ruolo importante.

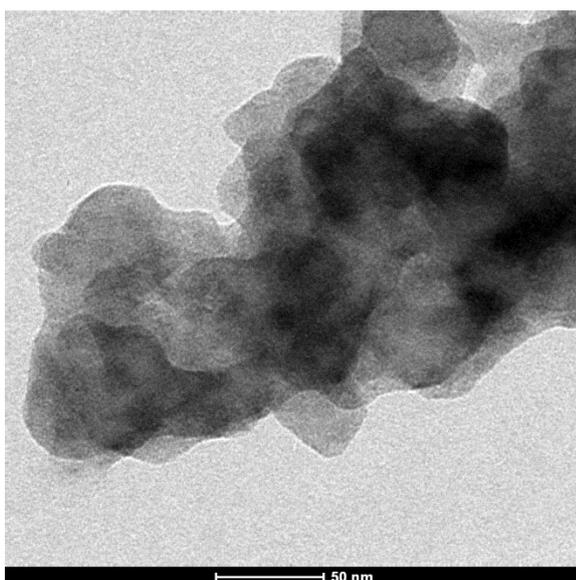


Figura 3.15. Immagine TEM di PMMA-OctSiW₁₀.

3.1.3 Polimeri di poliossotungstati ibridi per polimerizzazione in emulsione

Con l'obiettivo di aumentare la superficie catalitica si sono sintetizzati 2 polimeri con il monomero **Oct-SiW₁₀** utilizzando la tecnica di polimerizzazione in emulsione. Nella prima sintesi l'1% w/w di monomero **Oct-SiW₁₀** è stato sciolto nel comonomero MMA e successivamente mescolato con una soluzione acquosa composta da 16 g di acqua deionizzata, 0,16 g di sodiododecilsolfato (SDS) e 0,08g di sodio bicarbonato (NaHCO₃). La miscela è stata emulsificata mediante agitazione magnetica e attraverso bagno ultrasuoni, per passare in regime di microemulsione. La miscela di reazione, riscaldata a 80°C, degasata con flusso di azoto, innescata con l'aggiunta di potassio persolfato (KPS) (40 mg in 2 ml di acqua) è rimasta a reagire per 9 h e successivamente lasciata raffreddare a temperatura ambiente. In figura 3.16 è rappresentato il meccanismo di polimerizzazione già descritto nei paragrafi

introduttivi. Per rottura dell'emulsione tramite aggiunta di elettrolita (NaCl) si è ottenuto il polimero, che è stato filtrato su gooch e lavato con acqua.

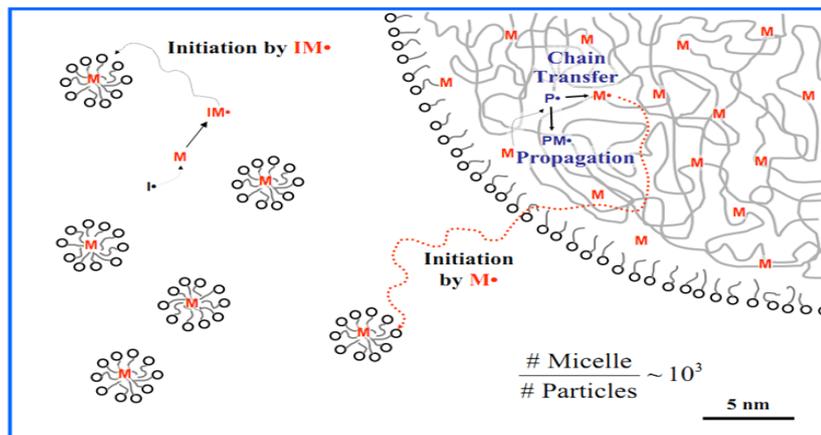


Figura 3.16 Rappresentazione dell'ambiente di polimerizzazione in microemulsione

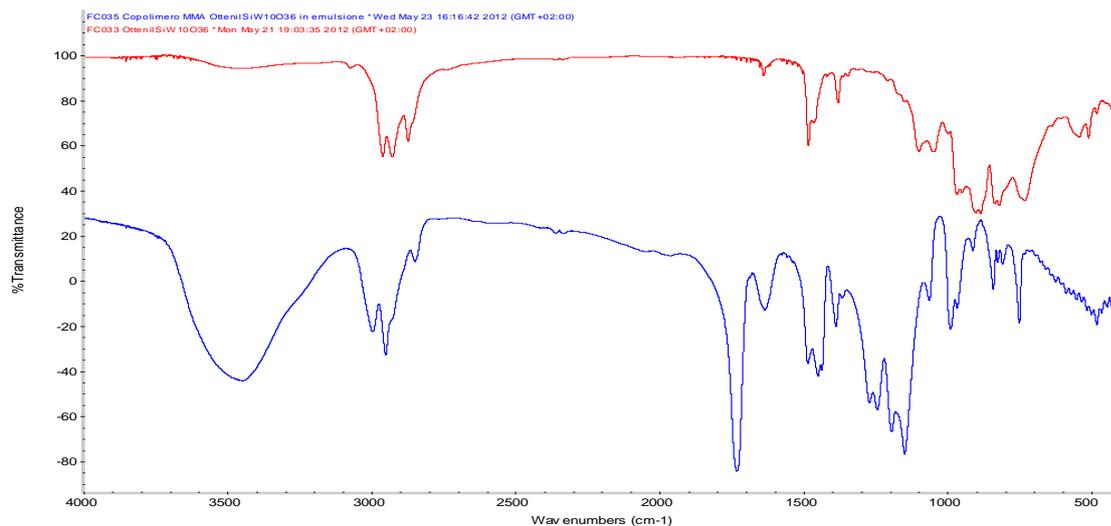


Figura 3.17 Spettro FT-IR di OctSiW₁₀(sopra) e EPMMA-OctSiW₁₀ (sotto)

Dal confronto degli spettri prima e dopo la reazione di polimerizzazione si può notare la comparsa delle caratteristiche bande di stretching del gruppo C=O del MMA, mentre le bande caratteristiche dei legami W-O sono troppo deboli per poter essere osservate.

Le immagini SEM mostrano un polimero amorfo e scarsamente poroso. In modalità BSD (back scattered electron detector) si osservano zone a contrasto debolmente più chiaro, dove probabilmente è presente una maggiore concentrazione di POM.

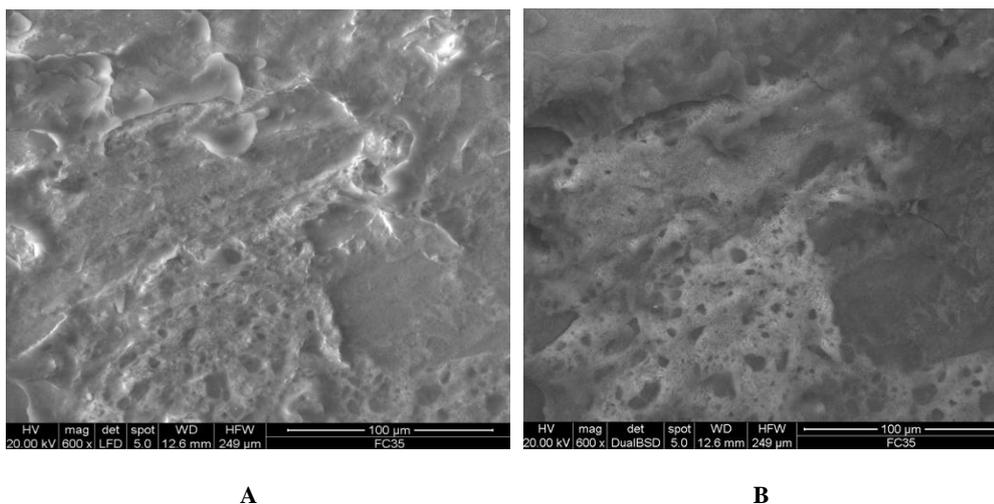


Figura 3.18: Immagini SEM del polimero ottenuto in condizioni di emulsione. A) modalità normale; B) modalità BSD.

La seconda sintesi via microemulsione è stata eseguita con lo stesso procedimento, ma inserendo anche il 7% w/w di lauril metacrilato (LMA).

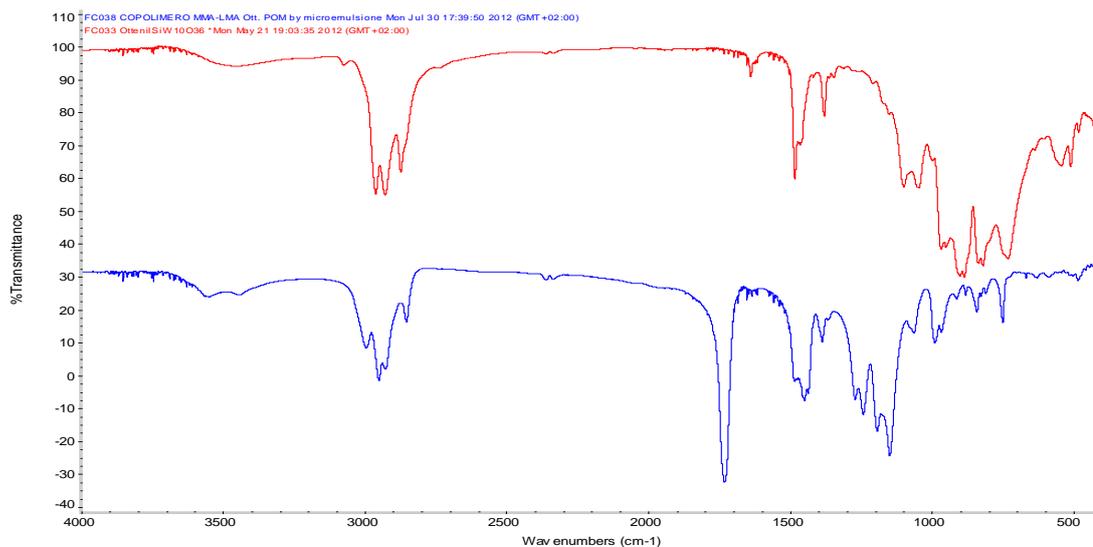


Figura 3.19 Spettro FT-IR di OctSiW₁₀(sopra) e EPLMMA-OctSiW₁₀ (sotto)

Il LMA agisce come surfattante non ionico e polimerizzabile, tuttavia, anche in questo caso, non si riescono ad ottenere caratteristiche spettrali e morfologiche tali da suggerire un miglior comportamento del polimero catalitico. In figura 3.20 si osservano le immagini SEM dei frammenti di polimero ottenuti, caratterizzati dalla presenza di strutture dendrimeriche in superficie.

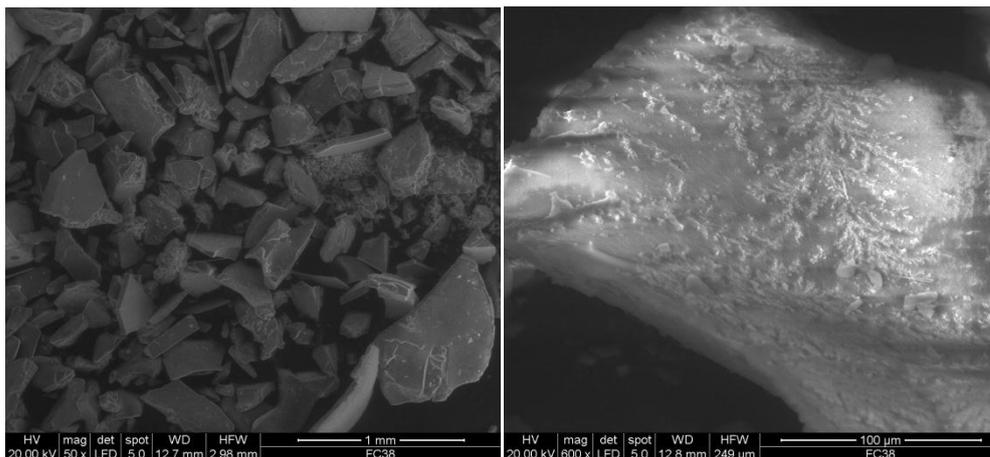


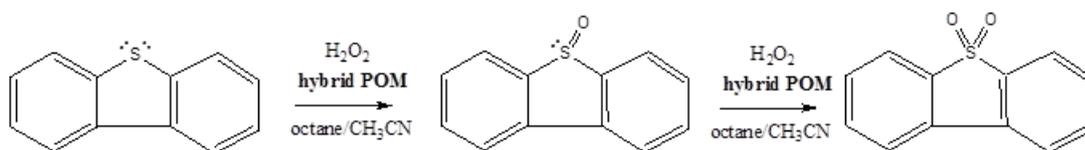
Figura 3.20 Immagine SEM di OctSiW₁₀ polimerizzato in emulsione in presenza di LMA.

E' possibile che il POM interferisca negativamente con la stabilità di micelle che dovrebbero stabilizzare goccioline di monomero in cui far crescere il polimero.

3.2 Reazioni di ossidazione catalitica del dibenzotiofene (DBT)

Per studiare il potenziale catalitico dei materiali ottenuti, abbiamo utilizzato i monomeri e polimeri ibridi per effettuare l'ossidazione di DBT in presenza di H₂O₂ come ossidante terminale. Abbiamo adottato condizioni di ossidazione che prevedono l'uso d'idrocarburo puro, n-ottano (C₈H₁₈), per mimare una benzina. Poiché i prodotti ossigenati quali solfossidi e solfoni sono poco solubili e facilmente recuperabili mediante procedure di estrazione (vedi introduzione), è stata anche usata una seconda fase di acetonitrile.

La reazione procede secondo due stadi consecutivi ed è stata seguita mediante analisi HPLC (vedi parte sperimentale).



Schema 3.2: ossidazione del DBT

Tabella 3.1 Ossidazione del DBT con H₂O₂, in presenza di POM.

#	Catalizzatore	Solvente	DBT %	k _s ;k _{so}	(DBTO:DBTO ₂)
1	OctSiW ₁₀	CH ₃ CN	95	1.2x10 ⁻² 6.0x10 ⁻⁴	88:12
2	OctSiW ₁₀	C ₈ H ₁₈ CH ₃ CN	91	3.1x10 ⁻² 1.6x10 ⁻³	84:16
3	PMMA- OctSiW ₁₀	CH ₃ CN	62	5.7x10 ⁻³ 2.7x10 ⁻⁴	96:4
4	PMMA- OctSiW ₁₀	C ₈ H ₁₈	23	1.8x10 ⁻³ 1.1x10 ⁻²	32:68
5	PMMA- OctSiW ₁₀	C ₈ H ₁₈ CH ₃ CN	99	2.1x10 ⁻² 3.3x10 ⁻³	57:43

Condizioni: 1 ml di n-ottano, 1 ml of CH₃CN, 2 μmol di POM, 10 μmol of DBT, 30 μmol di H₂O₂, a 60°C per 120 min.

Lo studio ha compreso un'analisi cinetica dettagliata, per valutare il fattore di selettività del processo di trasferimento dell'ossigeno: la distribuzione dei prodotti, e quindi l'efficienza di estrazione; la selettività è, infatti, dipendente dal rapporto delle costanti cinetiche k_s/k_{so}, che sembra essere profondamente influenzato dall'ambiente di reazione (solvente, presenza del polimero). I dati sperimentali sono stati quindi sottoposti a interpolazione utilizzando software che permettono di calcolare le costanti cinetiche delle reazioni consecutive di ossidazione che obbediscono ad una legge cinetica del secondo ordine. L'analisi dei dati raccolti in tabella mostra che **OctSiW₁₀** è in grado di ossidare oltre il 90% del DBT in circa 2 h, sia in condizioni omogenee, sia in presenza di una seconda fase di acetonitrile (# 1 e 2 in tabella 3.1). In condizioni omogenee il DBT è completamente ossidato in circa sei ore. Si osserva un rapido accumulo del prodotto intermedio, che poi viene ossidato a solfone più lentamente (Figura 3.21).

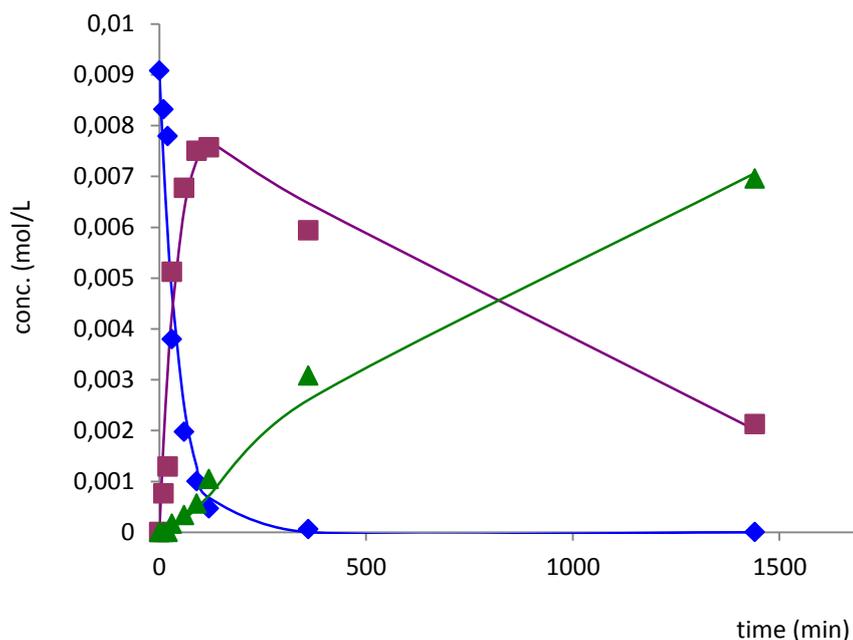


Figura 3.21 Cinetica di ossidazione del DBT mediante H_2O_2 , in presenza di $OctSiW_{10}$, in CH_3CN

Nel sistema bifasico è possibile anche valutare gli equilibri di ripartizione del substrato e dei prodotti ossigenati durante la catalisi, monitorando così la rimozione del zolfo dalla fase d'idrocarburo. In questo caso la reazione mostra un profilo analogo, con scomparsa del DBT, equamente ripartito nelle due fasi, dopo circa 5h. Durante la reazione, meno del 3% dei prodotti ossidati rimangono nella fase di ottano. Il rapporto di selettività che si osserva per le reazioni catalizzate da $OctSiW_{10}$ solubile è $k_S/k_{SO}=20$. Ciò è in accordo con i valori riportati in letteratura per l'ossidazione di zolfuri aromatici mediante reazioni catalizzate da POM ibridi analoghi, e sottolinea il carattere elettrofilo della specie ossidante. ^[87]

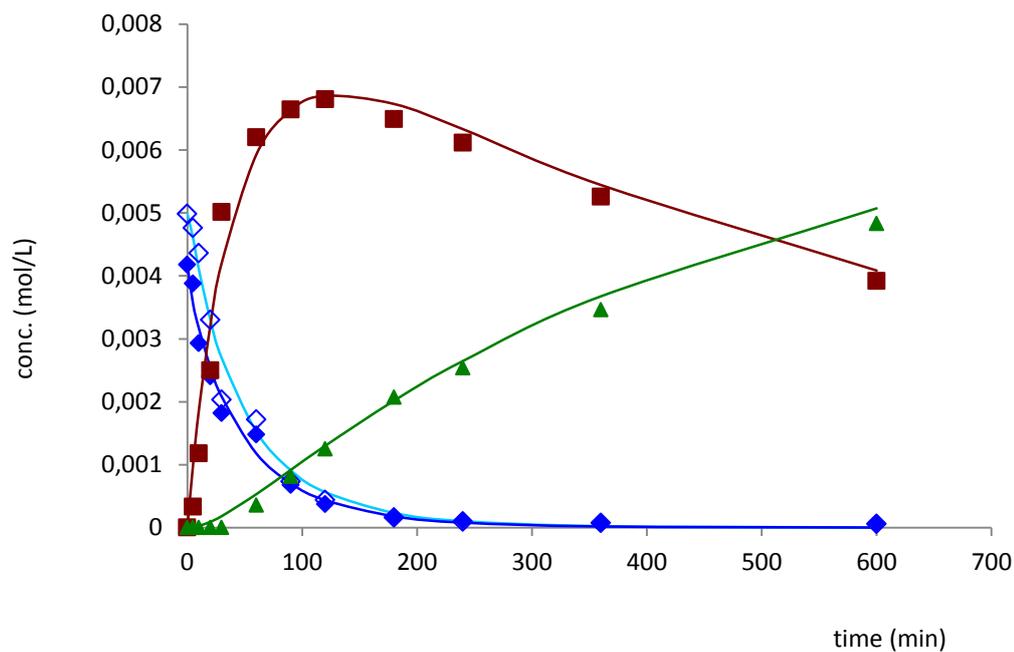


Figura 3.22 Cinetica di ossidazione del DBT mediante H_2O_2 , in presenza di OctSiW₁₀, in CH₃CN/ottano. I simboli vuoti descrivono l'andamento del DBT in ottano

L'FT-IR del catalizzatore esausto, recuperato alla precipitazione con etere etilico, è sostanzialmente invariato. (Figura 3.23)

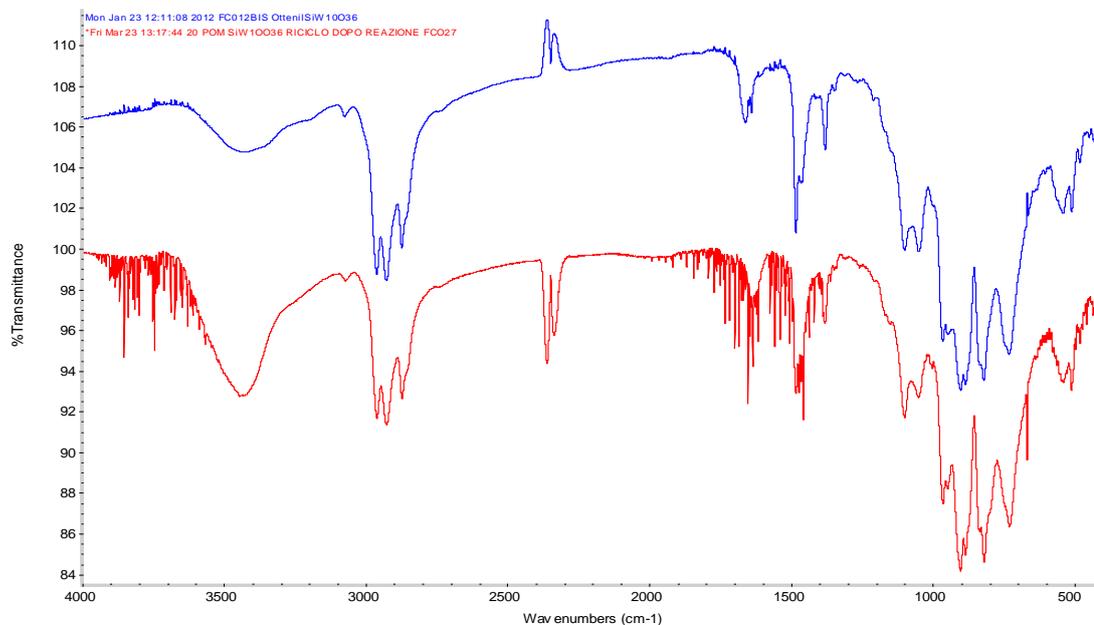


Figura 3.23: FT-IR del OctSiW₁₀ prima (sopra) e dopo (sotto) la reazione di ossidazione del DBT.

Seguendo lo stesso approccio, PMMA-OctSiW₁₀ è stato utilizzato in condizioni eterogenee in acetonitrile, in n-ottano e in condizioni bifasiche (#3-5 nella Tabella 1).

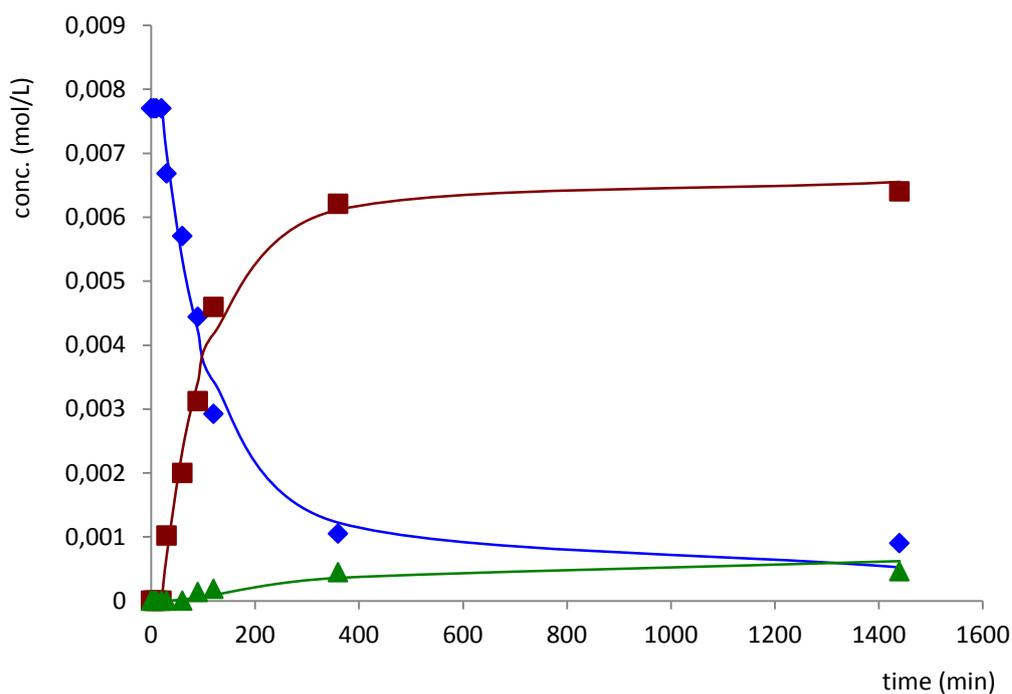


Figura 3.24 Cinetica di ossidazione del DBT mediante H₂O₂ , in presenza di PMMA-OctSiW₁₀, in CH₃CN

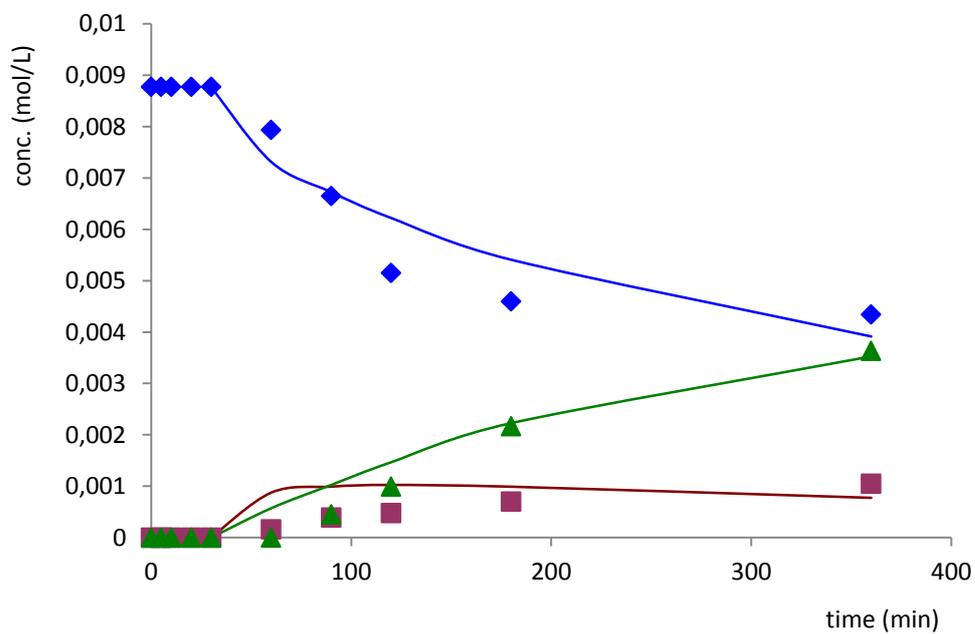


Figura 3.25: Cinetica di ossidazione del DBT mediante H₂O₂ , in presenza di PMMA-OctSiW₁₀, in ottano

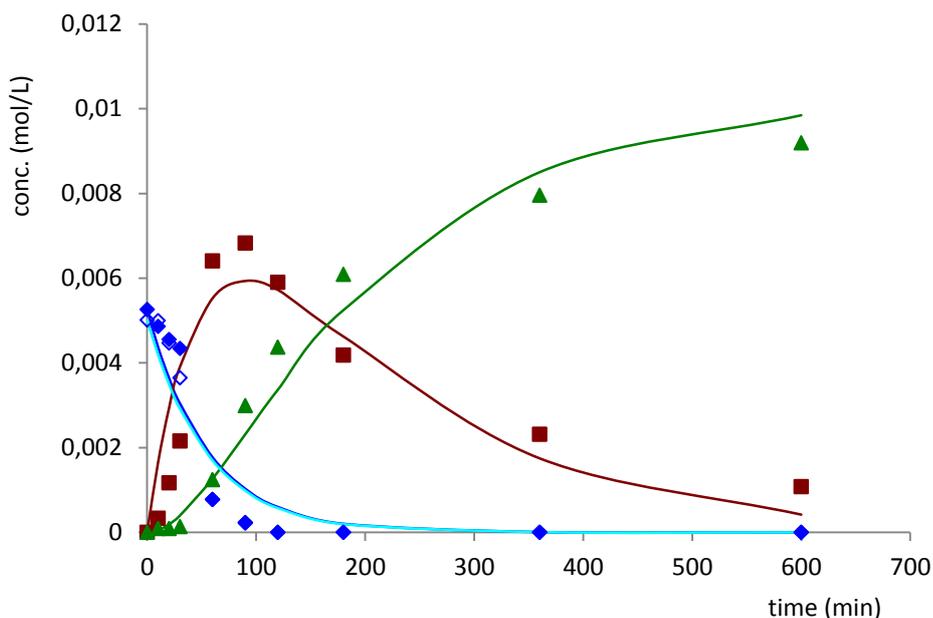


Figura 3.26: Cinetica di ossidazione del DBT mediante H_2O_2 , in presenza di $PMMA-OctSiW_{10}$, in $CH_3CN/ottano$.

In figura 3.24 si osserva come la conversione di DBT si arresti, in acetonitrile (# 3 in tabella 3.1), all'85% dopo 6h di reazione. Rispetto alla reazione in condizioni omogenee (# 1), il rapporto di selettività calcolato in CH_3CN , è mantenuto ($k_S/k_{SO} = 21$),

La figura 3.25 descrive la cinetica di reazione in ottano (# 4): si osserva una scarsa reattività di DBT e DBTO in ottano, con un tempo d'induzione di circa 30', ed con un rapporto $k_S/k_{SO} = 0,16$, che favorisce quindi l'ossidazione del DBTO a solfone. In queste condizioni a fine reazione si verifica anche la parziale precipitazione dei prodotti, che diventano difficili da quantificare. (vedi parte sperimentale)

Questo comportamento è un esempio significativo di una modulazione di selettività da parte della matrice polimerica, che influenza la selettività della reazione in funzione della sua affinità per reagenti e intermedi. Infatti, il **PMMA** presenta un grado di rigonfiamento ridotto in n-ottano (1,00 g/g), e questo è anche minore per il materiale ibrido **PMMA-OctSiW₁₀** (0,19 g/g). Viceversa, un'affinità maggiore è prevista per le molecole polari ossigenate, portando così a una ritenzione preferenziale del solfossido, e ad un aumento della sua reattività. Il sistema bifasico, con un rapporto intermedio $k_S/k_{SO}=6$, sembra il sistema più conveniente per raggiungere un'elevata conversione di DBT (consumato dopo 90 min) e DBTO (90% di conversione dopo 10 h). La figura 3.26 mostra l'andamento della scomparsa di

DBT nelle due fasi, così come la concentrazione totale di DBTO e DBTO₂, con circa 2,4% di residui di composti di zolfo rilevati nel n-ottano fase dopo 6 h di reazione.

Una regolazione fine della composizione polimerica, nonché delle caratteristiche del POM, influenza quindi l'efficienza catalitica, la selettività nei confronti del substrato e la stabilità ossidativa dei materiali risultanti.

L'analisi FT-IR riportata in figura 3.27, relativa al catalizzatore polimerico recuperato dopo la reazione, lavato con CH₃CN ed essiccato, mostra che c'è una significativa variazione delle caratteristiche spettrali, pertanto sono state eseguite ulteriori prove per valutarne stabilità ed efficienza. Per escludere la presenza di reagenti e prodotti intrappolati nella matrice polimerica, è stata effettuata un'analisi elementare del catalizzatore polimerico recuperato. Se da un lato si conferma l'assenza dello zolfo, dall'altro si osserva una diminuzione del contenuto di azoto. Questo dato potrebbe essere legato a un rilascio del catione TBA (come suggerito pure dalla diminuzione delle bande a 3000-2900 cm⁻¹), ma anche da un certo rilascio del POM stesso in seguito a parziale decomposizione del polimero.

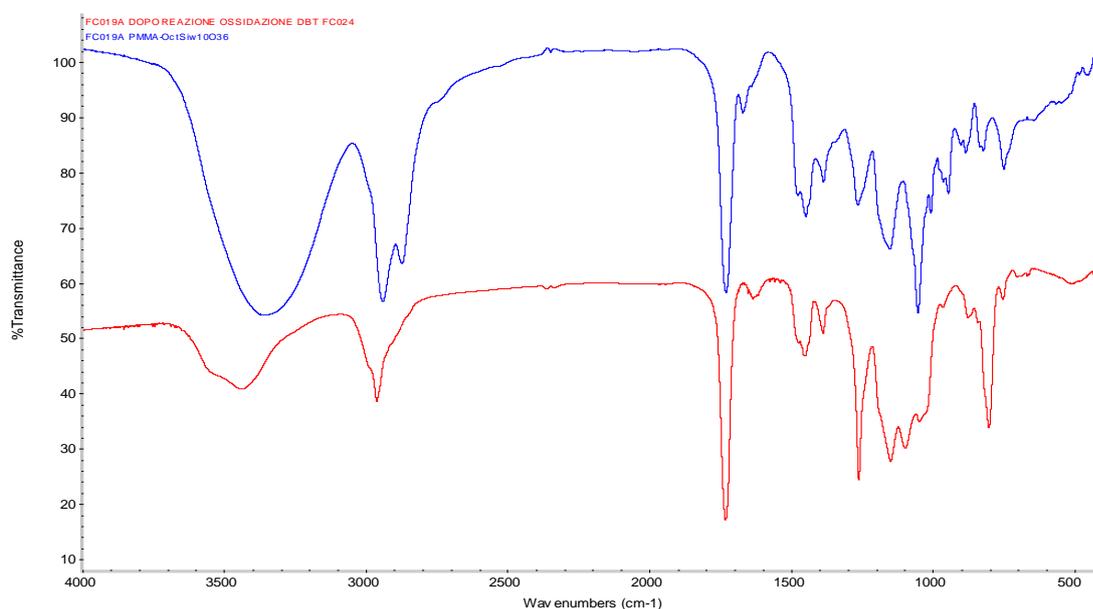


Figura 3.27 FT-IR del PMMA-OctSiW₁₀ prima (sopra) e dopo (sotto) la reazione di ossidazione del DBT

3.2.1 Reazioni di ossidazione del DBT con riciclo del catalizzatore

Dopo avere eseguito gli studi cinetici, l'attenzione è stata rivolta alla verifica della riciclabilità e stabilità del catalizzatore dopo alcuni cicli di reazione.

Gli studi sono stati condotti sia per il catalizzatore omogeneo **Oct-SiW₁₀** che per l'eterogeneo **PMMA-OctSiW₁₀** in sistema bifasico CH₃CN/ottano, condizione più vicina a una possibile applicazione industriale.

Le prove sono state condotte tutte a 60°C. Un primo test consiste nel ricaricare il reattore, dopo un primo ciclo di reazione, con nuove aliquote di reagenti e far partire la reazione. Una seconda prova prevede, dopo il primo ciclo di reazione, il recupero del catalizzatore, successivo lavaggio con CH₃CN ed essiccazione in pompa da vuoto prima del riutilizzo in condizioni analoghe a quelle iniziali. Questo secondo metodo è applicabile solamente per catalizzatori eterogenei poiché il recupero dei catalizzatori omogenei, mediante precipitazione con non-solvente, è difficile e poco efficiente in termini di resa.

Tabella 3.2 Prove fatte per valutare la riciclabilità e il miglioramento delle prestazioni dei sistemi basati sull'uso dei POM ibridi.

#	Catalizzatore	Solvente	Reazione	Conv. % 2h	DBTO: DBTO ₂ 2h	Conv.% 24 h	DBTO: DBTO ₂ 24 h
1	OctSiW10	Ottano /ACN		98	59:41		
2	OctSiW10	Ottano /ACN	ricarica	72	92:8		
3	PMMA-OctSiW10	Ottano /ACN		98	61:39		
4	PMMA-OctSiW10	Ottano /ACN	ricarica	58	100:0		
5	PMMA-OctSiW10	Ottano /ACN	riciclo	1.5	100:0		
6	PMASiW10	ACN		31	87:13	90	49:51
7	PMMA-PMASiW10	ACN		9	89:11	48	63:37
8	PMASiW10@SiO2	ACN		78	88:12	74	88:12
9	PMASiW10@SiO2	ACN	riciclo	55	85:15	83	64:36

In tabella 3.2 sono riportati i dati relativi alla reazione di **OctSiW₁₀** in acetonitrile, dopo un primo ciclo e dopo ricarica della stessa miscela con altri reagenti (H₂O₂ e solfuro, # 2), mostrando che è possibile ottenere una buona conversione, sebbene inferiore a quella del primo ciclo, e con minore conversione a solfone. Il grafico in

Figura 3.28 evidenzia la diversa distribuzione dei prodotti a tempi diversi. Come già visto prima, il catalizzatore appare stabile all'analisi FT-IR, pertanto la perdita di efficienza non sembra giustificata da una degradazione del catalizzatore ed è forse imputabile alla modificazione del mezzo di reazione in condizioni di riciclo.

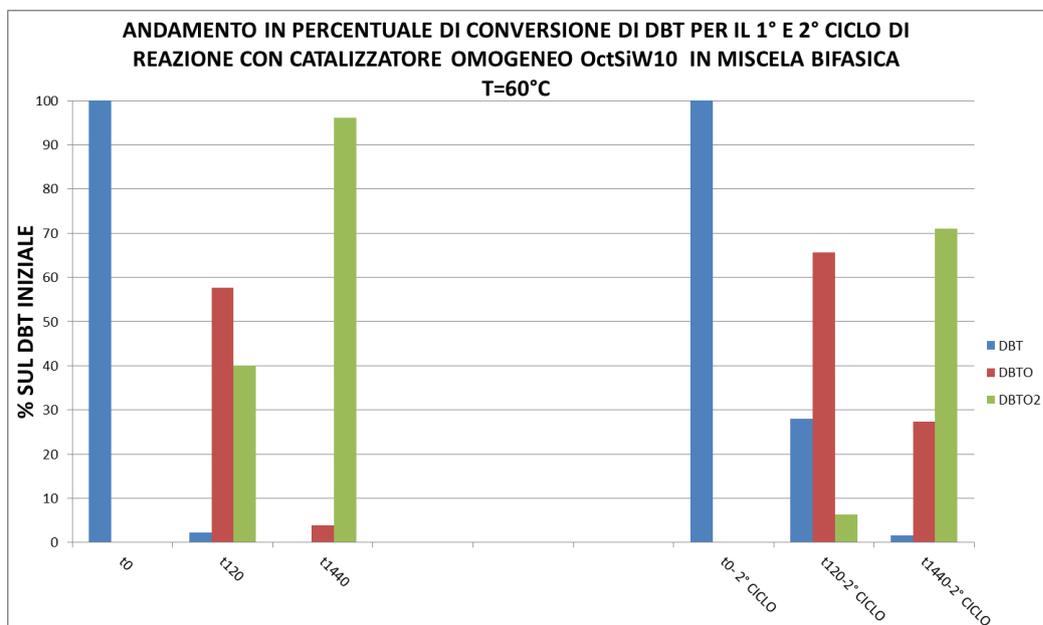


Figura 3.28 Andamento% delle reazioni di riciclo con ricarica del catalizzatore omogeneo Oct-SiW₁₀

Una prova analoga è stata eseguita con il **PMMA-OctSiW₁₀**. In questo caso è possibile sia ricaricare la miscela di reazione (#4), sia recuperare e riutilizzare il polimero catalitico (#5), in seguito a centrifugazione e lavaggio con acetonitrile. Nel primo caso (Figura 3.29) si osserva parziale mantenimento della reattività, almeno dopo la prima ricarica, ma completa inibizione dopo la seconda ricarica. Questo risultato suggerisce che i prodotti possono essere responsabili dell'avvelenamento del catalizzatore. Nel secondo caso (Figura 3.30) in presenza del catalizzatore recuperato e trattato con lavaggi successivi, la reazione è completamente inibita fin dal primo riciclo. In queste condizioni è possibile che si verifichi un rilascio del POM dalla matrice polimerica. Questa ipotesi sembra essere consistente con la modificazione dell'analisi elementare del materiale polimerico dopo lavaggio, che mostra un minore contenuto di azoto e quindi di Sali di ammonio del POM.

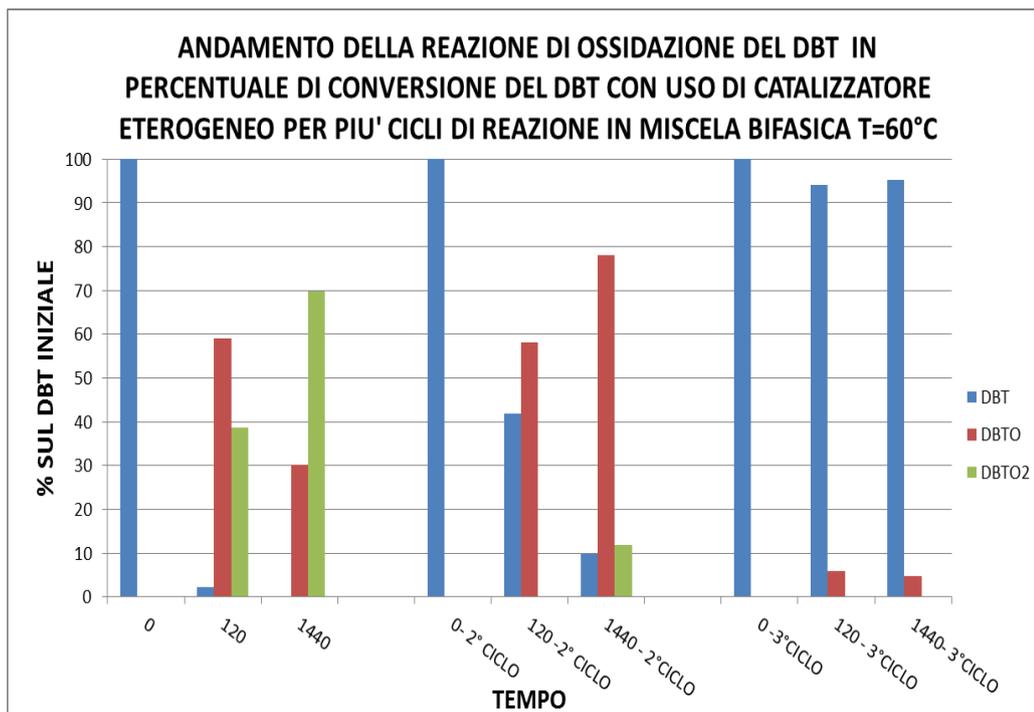


Figura 3.29 Andamento% delle reazioni di riciclo con ricarica del catalizzatore eterogeneo PMMAOctSiW₁₀

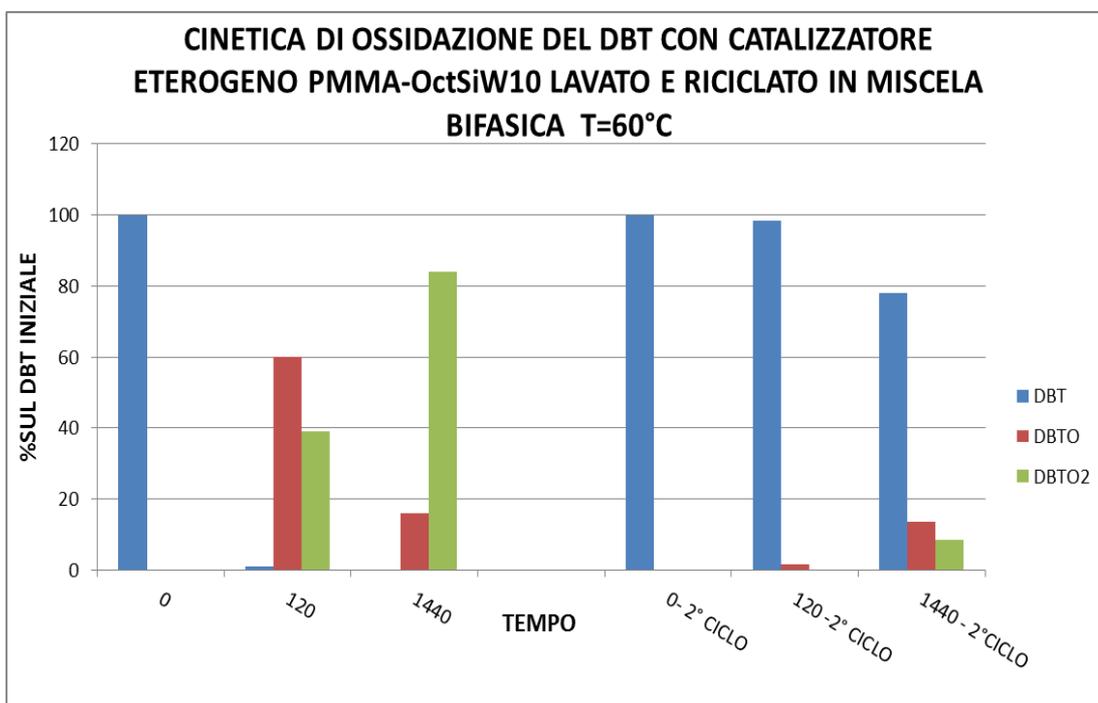


Figura 3.30 Andamento% delle reazioni di riciclo con lavaggio del catalizzatore eterogeneo PMMAOctSiW₁₀

Per tentare di limitare eventuali effetti dovuti alla deposizione dei prodotti, si è provato a condurre una reazione a flusso, allestendo un reattore con canali microfluidici, come riportato in figura 3.31.

Il sistema prevede un flusso continuo di acetonitrile e H_2O_2 alimentato con una *syringe pump*, e di un secondo canale che inietta un flusso di ottano e substrato, all'interno di una colonna per HPLC svuotata e riempita con fase polimerica composta di **PMMA-OctSiW10** e di **PMMA**, utilizzato per diluire la fase catalitica e riempire gli spazi vuoti.

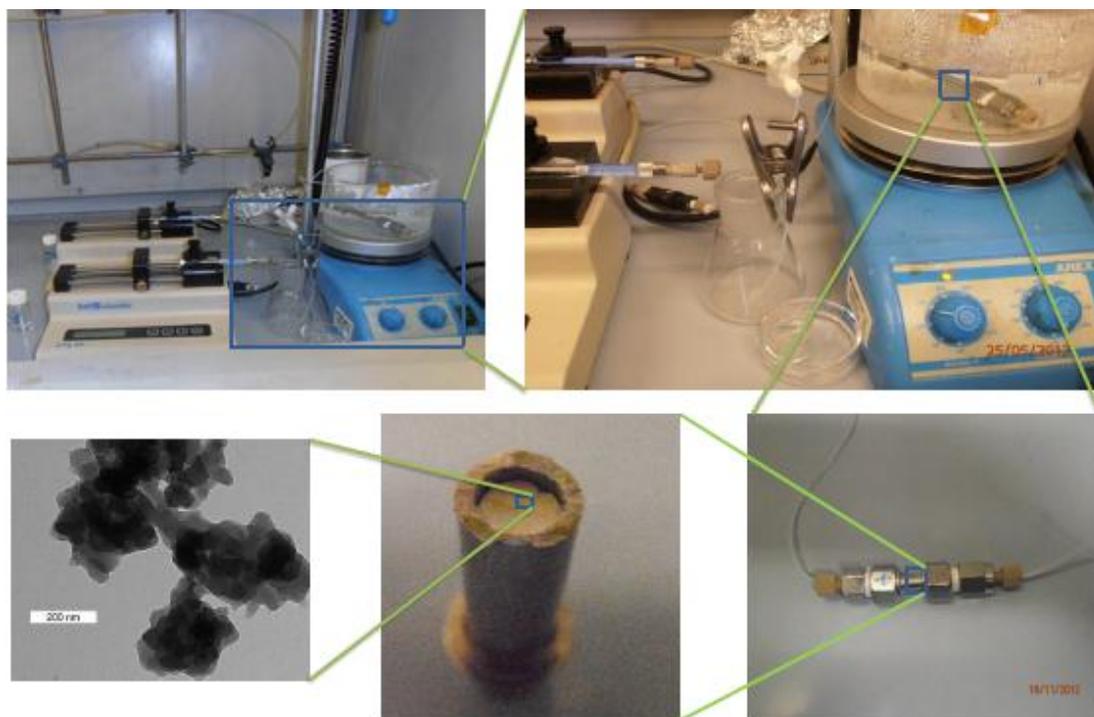


Figura 3.31 Reattore con canali microfluidici per reazione in continuo

In questo caso, tuttavia, la reazione non procede e il flusso si blocca poco dopo, probabilmente a causa dell'eccessivo rigonfiamento del polimero. Un metodo per ovviare a questo inconveniente potrebbe essere quello di utilizzare colonne con diametri ridotti, in cui le pareti siano rivestite da uno strato sottile di materiale catalitico. E' infatti possibile funzionalizzare le pareti interne di colonne di vetro con strati di polimero, in seguito a derivatizzazione con organosilani insaturi ancorati alla superficie.

Un sistema di questo tipo potrebbe sfruttare ridotti spessori e volumi per consentire i veloci trasferimenti di massa che caratterizzano i sistemi microfluidici.

Per realizzare questo tipo di sistemi si è pensato, in collaborazione con il gruppo del prof. Villani (Università la Sapienza di Roma) di preparare delle particelle di silice funzionalizzate mediante reazione con $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHSi}(\text{OMe})_3$, da rivestire poi con uno strato polimerico costituito da MMA e POM. In questo caso si è trovato conveniente utilizzare il POM **PMASiW₁₀** descritto sopra.

PMASiW₁₀ è stato quindi utilizzato in acetonitrile, dove presenta una conversione elevata solo dopo 24 ore (# 6). Il polimero corrispondente **PMMA-PMASiW₁₀** mostra una reattività ancor più ridotta (# 7). Vedi figure 3.32 e 3.33

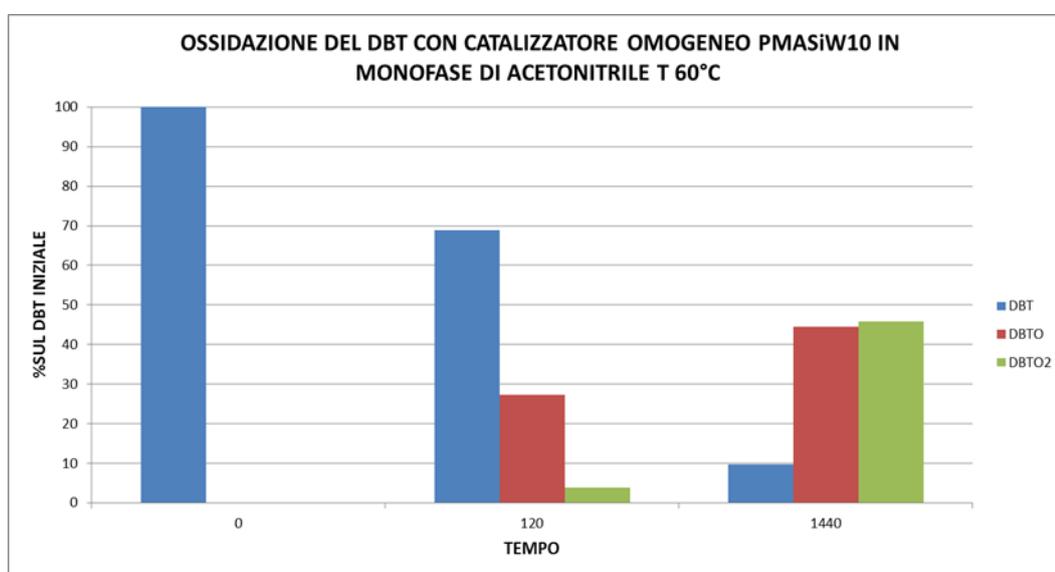


Figura 3.32 Andamento % della reazione di ossidazione del DBT con PMASiW₁₀

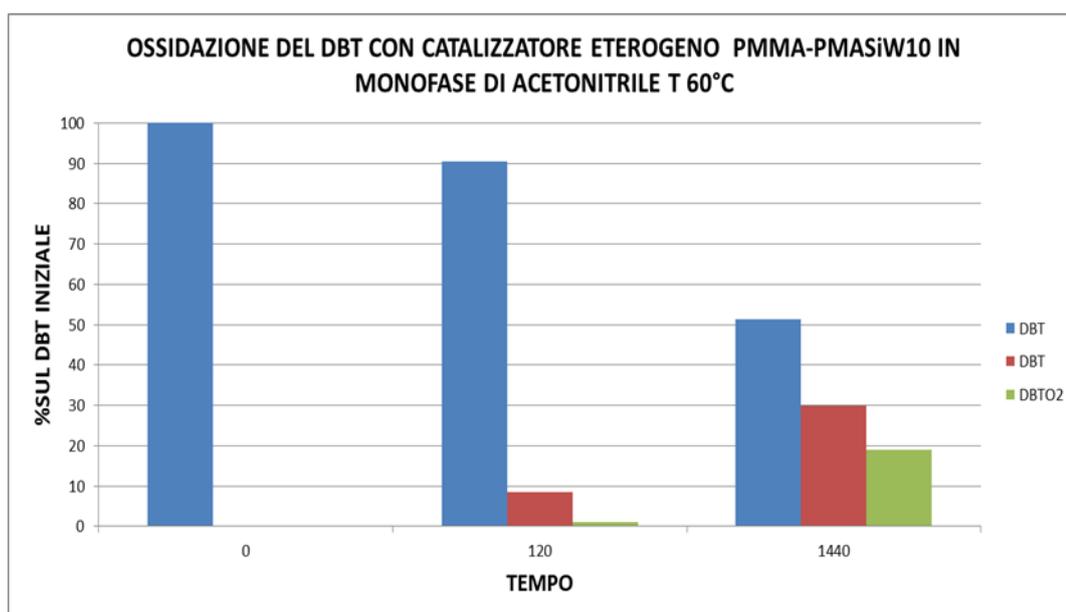


Figura 3.33 Andamento % della reazione di ossidazione del DBT con PMMA-PMASiW₁₀

Le particelle di silica, rivestite con una miscela di MMA e di **PMASiW₁₀** copolimerizzati (**PMASiW₁₀@SiO₂**), sono state quindi preparate e analizzate mediante SEM (Figura 3.34). Si tratta di particelle aventi dimensioni medie di 5 μm , in cui l'analisi EDX (Figura 3.35) permette di confermare la natura del rivestimento a base di polimero e POM, grazie a deboli segnali di W, sovrapposti a quelli di Si.

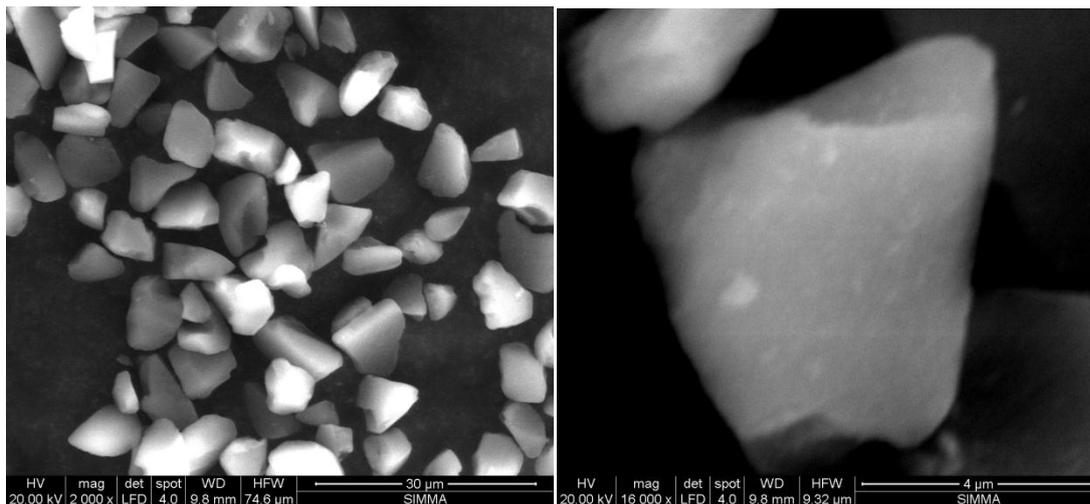


Figura 3.34 Immagine SEM delle particelle di **PMASiW₁₀@SiO₂**

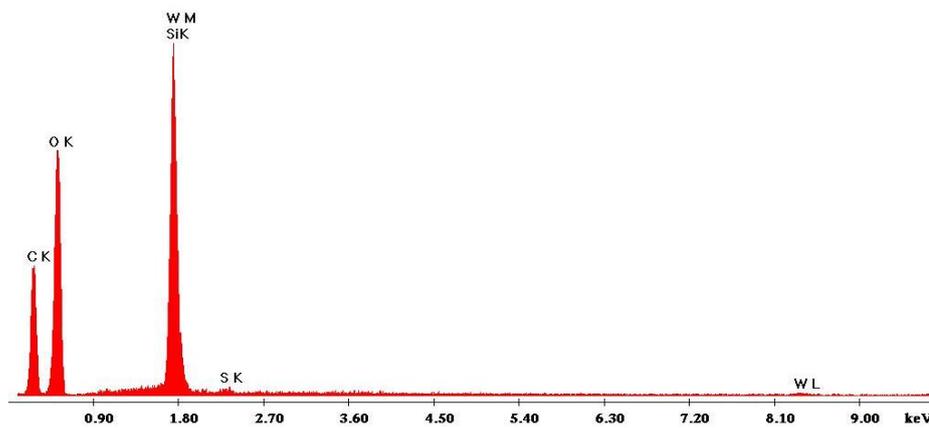


Figura 3.35 Analisi EDX delle particelle di **PMASiW₁₀@SiO₂**

Le particelle di **PMASiW₁₀@SiO₂** sono state quindi usate in condizioni analoghe (# 8). La conversione del DBT non è completa in due ore, tuttavia, trattandosi di prova preliminare, non è ancora noto il loading di catalizzatore, pertanto non si può effettuare un confronto diretto. In questo caso le particelle possono essere facilmente

separate per filtrazione e lavate. Il riciclo consente di ottenere una buona conversione, ma anche in questo caso con efficienza minore rispetto al primo ciclo.

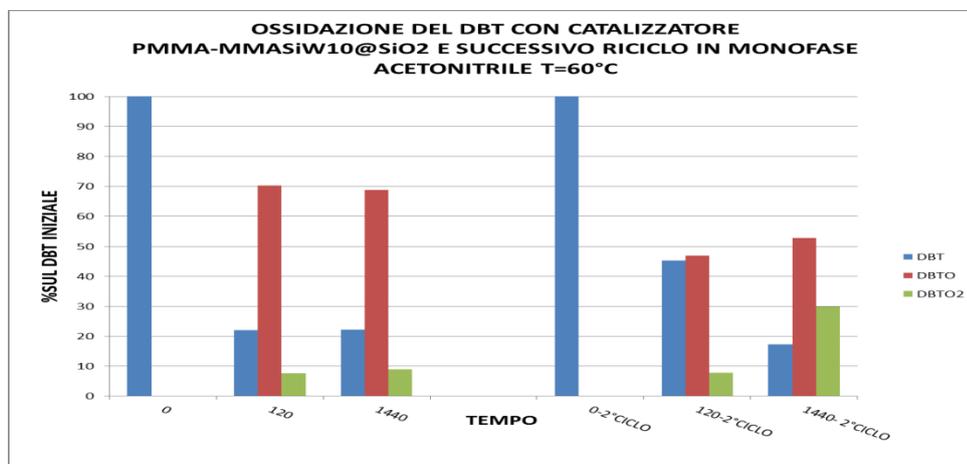


Figura 3.36 Andamento % dell'ossidazione del DBT e riciclo catalizzatore PMMA-MMASiW₁₀@SiO₂

Gli ultimi esperimenti effettuati nel corso del lavoro di Tesi hanno riguardato l'utilizzo di liquidi ionici come solventi estraenti e perossidi organici come ossidanti, senza però ottenere risultati soddisfacenti.

In figura 3.37 e 3.38 e 3.39 sono riportati in grafico le conversioni di alcune ossidazioni eseguite sia con l'OctSiW10 e con il PMMA-OctSiW10 in condizioni bifasiche, ma usando il liquido ionico bmimBF₆ al posto del solito CH₃CN come solvente di estrazione.

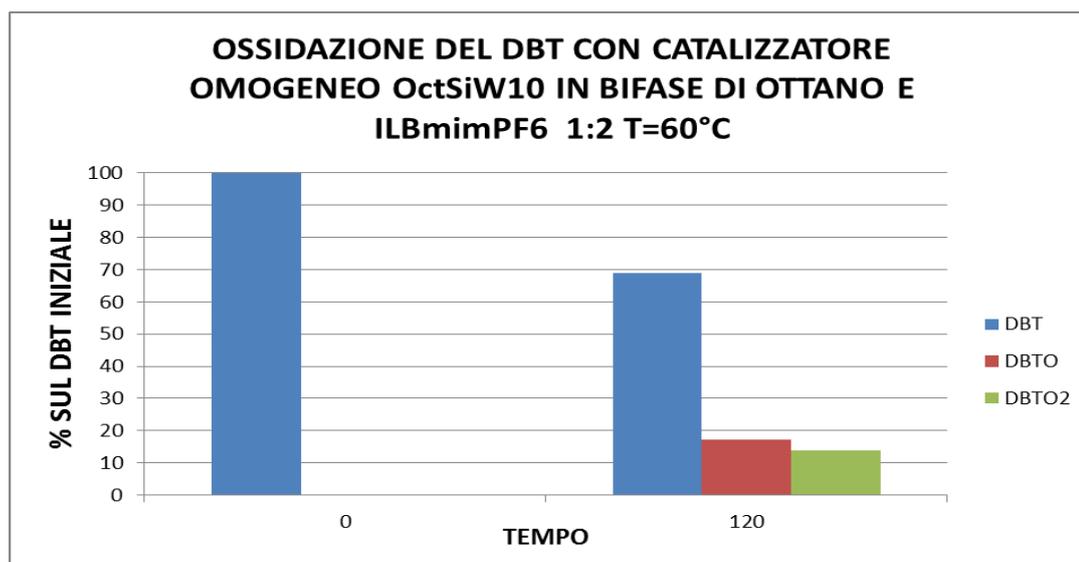


Figura 3.37 Andamento %, ossidazione DBT con OctSiW10 in bmimBF₆/Ottano 1:2

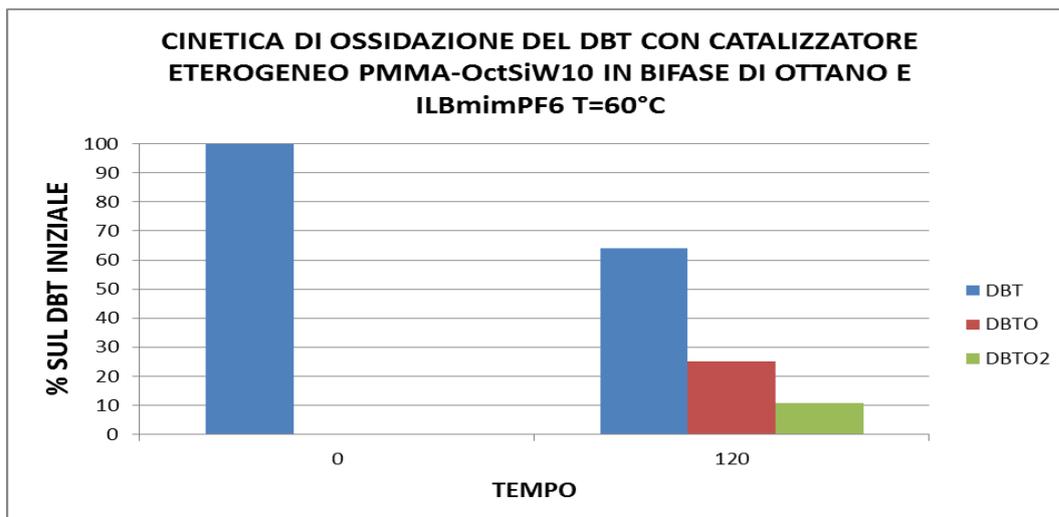


Figura 3.38 Andamento %, ossidazione DBT con PMMA-OctSiW10 in bmimBF6/Ottano 1:1

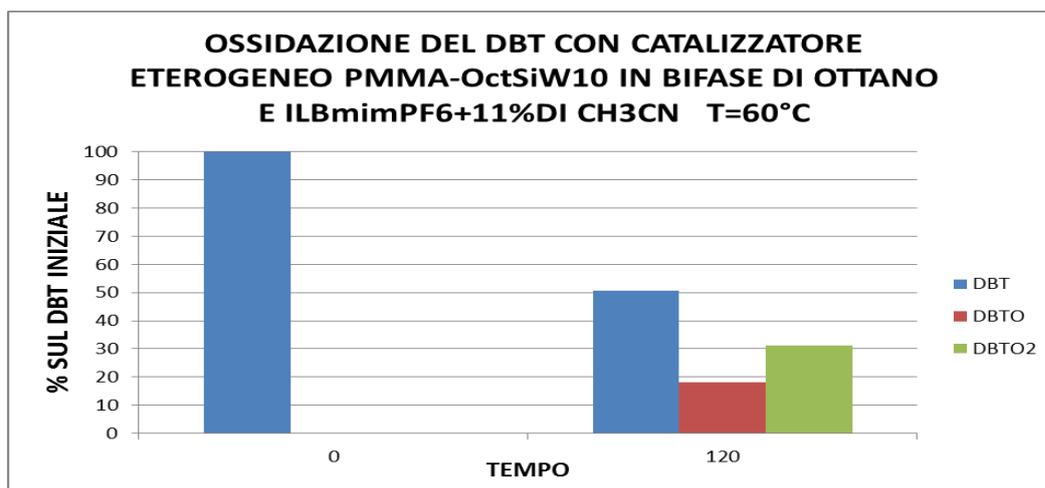


Figura 3.39 Andamento %, ossidazione DBT con PMMA-OctSiW10 in bmimBF6+11%CH₃CN/Ottano 1:1

Come si può notare dai grafici in figura le conversioni non sono ai livelli di quelle ottenute con la fase CH₃CN, ma si nota però un aumento di conversione quando nel IL viene disciolta una piccola quantità di CH₃CN. Si può ipotizzare che tale variazione di solvente possa favorire il rigonfiamento del materiale polimerico e l'accesso dei reagenti ai siti catalitici.

3.4 Conclusioni

Lo studio condotto nel Lavoro di Tesi ha affrontato diversi argomenti che riguardano l'analisi di un processo di ossidazione catalitica in condizioni omogenee e lo studio di materiali molecolari di natura polimerica per il trasferimento del sistema in condizioni eterogenee.

I risultati ottenuti hanno permesso di:

- (i) ottimizzare il protocollo di sintesi per derivati ibridi di poliossotungstati funzionalizzati con olefine terminali;
- (ii) caratterizzare il monomero funzionale a base di POM in relazione al comportamento supramolecolare e alla reattività in cicli catalitici condotti in soluzione omogenea
- (iii) verificare protocolli di polimerizzazione in diverse condizioni per la preparazione di polimeri catalitici a base di POM
- (iv) studiare il comportamento reattivo del materiale polimerico in funzione della morfologia e delle condizioni di preparazione.

I materiali ottenuti sono efficaci per la desolforazione ossidativa di fasi di ottano contenenti DTB e portano ad un abbattimento del tenore di zolfo fino a ca. 11 ppm in 120'.

Il contenuto di questa tesi di laurea è stato recentemente oggetto di pubblicazione:

"Hybrid polyoxotungstates as functional co-monomers in new cross-linked catalytic polymers for sustainable oxidations with hydrogen peroxide", M. Carraro, G. Fiorani, L. Mognon, F. Caneva, M. Gardan, C. Maccato, M. Bonchio *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 13195 – 13202.

Ulteriori esperimenti dovranno essere dedicati ad ottimizzare ulteriormente la combinazione di POM, polimero, supporto, e solventi, tali da ridurre le problematiche relative a scarsa stabilità del polimero, rilascio del POM, avvelenamento da parte dei prodotti.

4 Parte sperimentale

4.1 Solventi e reagenti

L'acqua deionizzata è stata ottenuta da un sistema di resine a scambio ionico, mentre l'acqua milliQ deriva dall'acqua deionizzata purificata con apparecchiatura Millipore, costituita da un sistema filtrante che utilizza resine a scambio ionico 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
n-Ottano	Sigma-Aldrich
1-butil-3-metilimidazolo tertafluoroborato	Sigma-Aldrich
1-butil-3-metilimidazolium esafluorofosfato	Sigma-Aldrich

Reagente	Marca
H ₂ O ₂ 30%	Sigma-Aldrich
Metil metacrilato	Sigma-Aldrich
Lauril metacrilato	Sigma-Aldrich
Etilen glicole dimetacrilato	Sigma-Aldrich
Tetrabutylammonio bromuro	Sigma-Aldrich
Ottenil trimetossi silano	Fluka & Sigma-Aldrich
Propilmetacrilato trimetossi silano	Sigma-Aldrich
1-1'-Azobis (cicloesano-carbonitrile)	Sigma-Aldrich
Potassio persolfato	Sigma-Aldrich
Dibenzotiofene	Sigma-Aldrich
Dibenzotiofene solfone	Sigma-Aldrich

Reagente	Marca
9-Fluorenone	Fluka
Acido cloridrico	Carlo Erba
NaCl	Normapur
NaHCO ₃	Normapur
Sodio dodecil solfato	Sigma-Aldrich

4.2 Strumentazione usata

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 Si(CH₃)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 ¹³C-NMR sono stati registrati con uno spettrometro Bruker Avance AX 330 operante a $\nu = 75.45$ MHz. I chemical shift sono stati determinati utilizzando Si(CH₃)₄ come riferimento ($\delta = 0$ ppm).

Gli spettri ²⁹Si-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 Si(CH₃)₄ come riferimento ($\delta = 0$ ppm).

Gli spettri ¹⁸³W-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 Na₂WO₄ 2M in D₂O 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 HPLC è stata effettuata con uno strumento Varian 920-LC Series con rivelatore UV impostato e munito di colonna Phenomenex Gemini C18 110A (150×4,60mm, 3µm). CH₃CN/H₂O 60:40% per 2' e successivamente un gradiente di 7' fino a 100% di CH₃CN per poi tornare a 60:40 in 3', è stato usato come eluente al flusso di 1 mL al minuto. I dati sono stati analizzati con il sistema d'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 fino a 1000°C.

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

I fitting delle cinetiche sono stati eseguiti attraverso il programma di calcolo Scientist Micromath

4.3 Sintesi di poliossometallati

4.3.1 Sintesi di poliossometallati lacunari

Il complesso K₈[γ-SiW₁₀O₃₆] è stato preparato secondo procedure riportate in letteratura^{[27], [88], [89], [90], [91]}.

L'identità dei complessi è stata verificata mediante FT-IR e ¹⁸³W-NMR in D₂O/H₂O

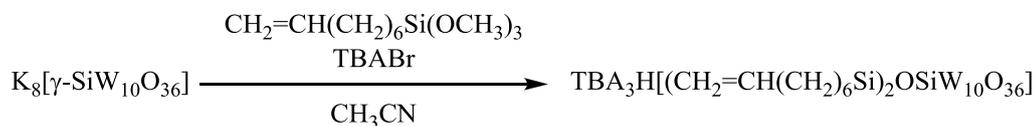
I dati spettrali, in accordo con quelli attesi, sono riportati di seguito.

1: 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).

4.4 Sintesi di poliossometallati ibridi polimerizzabili

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



A 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. Il solido è stato filtrato su Gooch, lavato abbondantemente con acqua poi con etere etilico, asciugato in pompa meccanica.

Le rese ottenute sono comprese in un range di 65-80%

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 $[(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si})_2\text{O}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{36})]^{4-} = 683.3$).

4.4.2 Sintesi di TBA₃HI[(CH₂=C(CH₃)C(O)O(CH₂)₂CH-Si)₂OSiW₁₀O₃₆]

A una sospensione contenente 600 mg di POM divacante K₈[γ -SiW₁₀O₃₆] in 10 mL di CH₃CN e 1 mL di H₂O sono stati aggiunti 4 eq. di CH₃(CH₂)₃NBr e, sotto agitazione, 2 eq. di CH₂=C(CH₃)C(O)O(CH₂)₂CH-Si(OCH₃)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 CH₃CN necessaria e precipitato aggiungendo acqua deionizzata. Il solido è stato filtrato su Gooch, lavato abbondantemente con acqua poi con etere etilico, asciugato in pompa meccanica.

La resa ottenuta è del 61,35%

4.5 Sintesi dei materiali polimerici

4.5.1 Procedura per la polimerizzazione in soluzione

I monomeri ibridi (**Oct-SiW10** e **PMA-SiW10**) precedentemente sintetizzati (120mg), MMA ed EDM (100mg) sono stati copolimerizzati, in presenza di una miscela di 2-propanolo e 1,4-butandiolio 28% e 40% p/p (509 + 275 μ L) riferiti a 1g totale di componenti e di una minima quantità di CH₃CN (circa 500 μ L) 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°C per la notte. Il solido bianco opaco ottenuto è stato recuperato, tritato e lavato con una miscela THF/CH₃CN 4/1, asciugato e successivamente caratterizzato.

I polimeri sintetizzati sono stati caratterizzati mediante FT-IR, SEM, TGA, EDX. (Vedi Capitolo 3)

4.5.2 Procedura per la polimerizzazione in emulsione

Nella prima sintesi di **EPMMA-OctSiW₁₀** l'1%p/p di monomero **Oct-SiW₁₀** è stato sciolto nel comonomero MMA e successivamente mescolato con una soluzione acquosa composta da 16g di acqua deionizzata e 0,16 g di sodiododecilsolfato (SDS) e 0,08g di sodio bicarbonato (NaHCO₃). La miscela è stata emulsificata prima

attraverso agitazione magnetica e poi attraverso bagno ultrasuoni si è passati in regime di micro emulsione. La miscela di reazione riscaldata a 80°C, degassata con flusso di azoto, innescata con l'aggiunta di potassio persolfato (KPS) (40mg in 2ml di acqua) è rimasta a reagire per 9h e successivamente lasciata raffreddare fino a temperatura ambiente. Per rottura dell'emulsione tramite aggiunta di elettrolita (NaCl) si è ottenuto il polimero che è stato in seguito lavato con acqua e filtrato su gooch.

La seconda sintesi via micro emulsione di **EPLMMA-OctSiW₁₀** è stata eseguita con lo stesso procedimento della prima, solamente che oltre al MMA c'era anche un 7% p/p di lauril metacrilato (LMA)

I polimeri sintetizzati sono stati caratterizzati mediante FT-IR, SEM, TGA, EDX. (Vedi Capitolo 3)

4.5.3 Misura dell'indice di rigonfiamento

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°C e pesati ripetutamente fino a osservare un peso del polimero "secco" costante.

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

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

I_R , **PMMA** in CH₃CN: 1,47 g/g I_R , **PMMA** in ottano: 1 g/g

I_R , **PMMA-OctSiW₁₀** in CH₃CN: 4,612 g/g I_R , **PMMA-OctSiW₁₀** in CH₃CN: 0,193 g/g

I_R , **PMMA-PMASiW₁₀** in CH₃CN: 3,5 g/g

4.6 Metodiche di catalisi

4.6.1 Ossidazione omogenea del dibenzotiofene in monofase

Il POM ibrido e 100µl di una soluzione di dibenzotiofene 0,1M in CH₃CN sono stati aggiunti e diluiti con CH₃CN in un reattore di vetro chiuso in misura tale da avere una concentrazione iniziale di ($2 \cdot 10^{-3}$ M) per il POM, e (0,01M) per il DBT. L'H₂O₂ è stata aggiunta (da una soluzione al 30% p/p) per una concentrazione iniziale $3 \cdot 10^{-2}$ M. La miscela è stata mantenuta in vigorosa agitazione e riscaldata a T = 60°C. A intervalli di tempo prestabiliti, il reattore è stato raffreddato per effettuare dei prelievi dalla miscela di reazione (V=20 µL), che sono stati diluiti a 1 ml con una soluzione di 9-fluorenone in CH₃CN ($1 \cdot 10^{-4}$ M) come standard interno e usando trifenilfosfina supportata su polistirene come quencher, e filtrati per l'analisi HPLC con filtri in PTFE di porosità 0,22µm.

4.6.2 Ossidazione eterogenea del dibenzotiofene in monofase

Il polimero (in quantità che il POM stimato nel polimero raggiunga la concentrazione POM $2 \cdot 10^{-3}$ M in soluzione), sono stati posti in una soluzione di dibenzotiofene in CH₃CN o in ottano 0,01M e mescolati in un reattore di vetro chiuso. L'H₂O₂ è stata aggiunta (da una soluzione al 30%) in quantità da raggiungere la concentrazione $3 \cdot 10^{-2}$ M. La miscela è stata riscaldata a 60°C e mantenuta sotto agitazione. A intervalli di tempo prestabiliti, il reattore è stato raffreddato per effettuare dei prelievi dalla miscela di reazione (V=20 µL), che sono stati diluiti a 1 ml con una soluzione di 9-fluorenone in CH₃CN ($1 \cdot 10^{-4}$ M) come standard interno e usando trifenilfosfina supportata su polistirene come quencher, e filtrati per l'analisi HPLC con filtri in PTFE di porosità 0,22µm.

4.6.3 Ossidazione eterogenea del dibenzotiofene in bifase

Il polimero (in quantità che il POM stimato nel polimero raggiunga la concentrazione di $2 \cdot 10^{-3}$ M nella fase polare), e H₂O₂ (da una soluzione al 30% in quantità da raggiungere la concentrazione $3 \cdot 10^{-2}$ M nella fase polare) sono stati aggiunti a una fase polare (CH₃CN o IL BimimPF6) e mescolati assieme a una soluzione di dibenzotiofene in n-ottano 0,01M in un reattore di vetro chiuso. Il rapporto tra il volume delle due fasi è 1:1.

La miscela è stata riscaldata a 60°C e mantenuta sotto agitazione. A intervalli di tempo prestabiliti, il reattore è stato raffreddato per effettuare dei prelievi dalla due fasi della miscela di reazione ($V=20 \mu\text{L}$), che sono stati poi diluiti a 1 ml con una soluzione di 9-fluorenone in CH_3CN ($1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) come standard interno e usando trifenilfosfina supportata su polistirene come quencher, e filtrati per l'analisi HPLC con filtri in PTFE di porosità $0,22 \mu\text{m}$.

4.6.4 Verifica di precipitazione prodotti durante l'ossidazione eterogenea in n-ottano

La procedura di partenza è la stessa che è stata eseguita per l'ossidazione eterogenea in monofase; solamente che al momento del prelievo tutta la reazione è stata quenched con la trifenilfosfina. Si è eseguito un prelievo ($V=20 \mu\text{l}$) dalla fase ottano che è stato trattato come descritto nelle metodiche precedenti e successivamente si è eliminato l'ottano tramite evaporatore rotante. Dopodiché il volume di ottano eliminato è stato rimpiazzato da un egual volume di CH_3CN e successivamente eseguito un prelievo ($V=20 \mu\text{l}$) e trattato come di consuetudine. I due campioni dopo essere stati filtrati con filtri in PTFE di porosità $0,22 \mu\text{m}$ sono stati sottoposti ad analisi HPLC. La prova ha dimostrato che per il DBTO si ha una precipitazione di circa l'80% del DBTO totale, mentre per il DBTO_2 del 90% di quello totale. NOTA: Un'altra prova eguale a questa, ma senza la presenza dell'ossidante, ha provato che durante l'operazione d'essiccazione in evaporatore rotante si ha inclusione del substrato DBT nel catalizzatore, che il successivo CH_3CN non è più in grado di estrarre neanche a lungo termine.

4.6.5 Analisi HPLC

I prodotti ottenuti dall'ossidazione del 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 a 1 mL con soluzione di 9-fluorenone ($1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) in CH_3CN come standard interno e un eccesso di trifenilfosfina su polistirene come quencher.

L'analisi HPLC è stata condotta con un flusso di 1 mL/min utilizzando il seguente programma di eluizione:

- 2' $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}=60:40$ con un flusso di 1 mL/min
- Un gradiente di 7' da $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O} = 60:40$ a $100:0$

- 3' per ritornare a CH₃CN:H₂O=60:40

Il rivelatore UV è stato posto alla lunghezza d'onda di 220 nm.

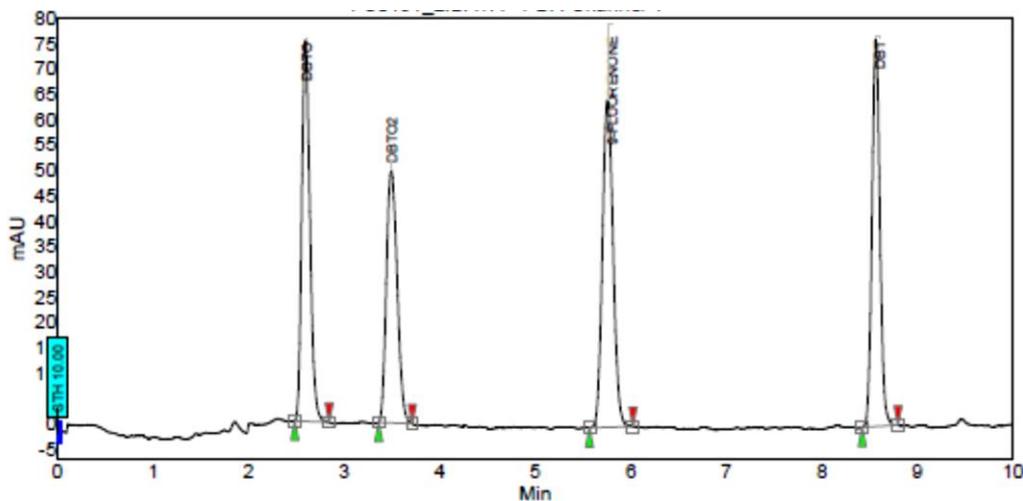


Figura 4.1 Esempio di cromatogramma. Tempi di ritenzione: dibenzotiofene solfossido 2.60 min, dibenzotiofene solfone 3.49 min, 9-fluorenone 5.76 min, dibenzotiofene 8.56 min.

Sono state preparate tre soluzioni con concentrazione $2 \cdot 10^{-5}$ M, $1 \cdot 10^{-5}$ M e $5 \cdot 10^{-6}$ M di standard di ogni substrato presente nelle miscele di reazione (dibenzotiofene, dibenzotiofene solfossido e dibenzotiofene solfone) contenenti 9-fluorenone ($1 \cdot 10^{-4}$ M) come standard interno. Per ogni soluzione sono state fatte tre iniezioni all'HPLC utilizzando le stesse condizioni precedentemente riportate.

La media dei 3 valori dei rapporti tra le aree e i rapporti delle concentrazioni sono stati usati per costruire le rette di taratura per ogni analita e ricavare i relativi fattori di risposta. 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:

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

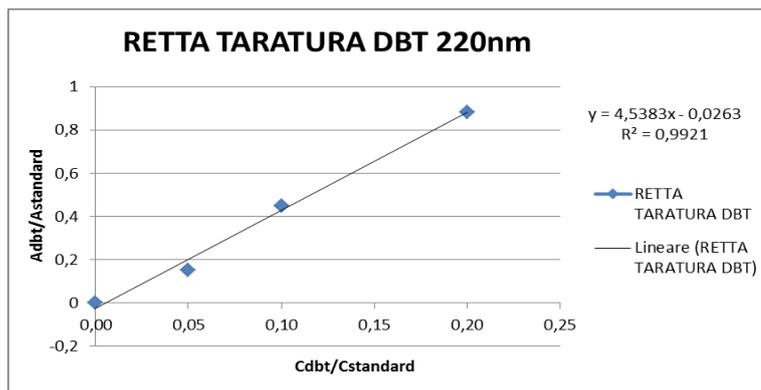


Figura 4.2 Fattore di risposta per dibenzotiofene

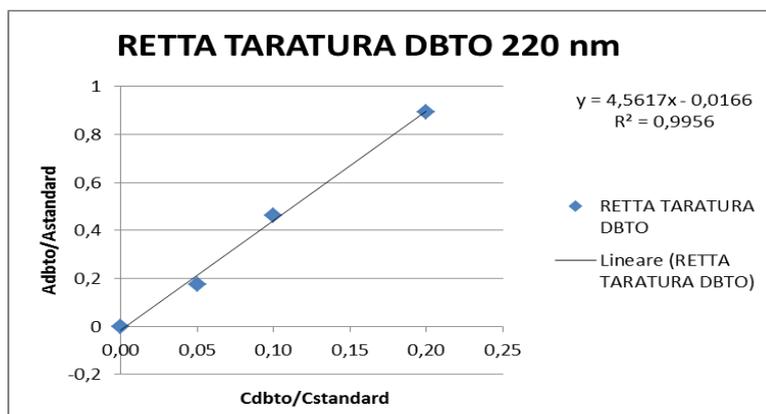


Figura 4.3 Fattore di risposta per dibenzotiofene solfossido

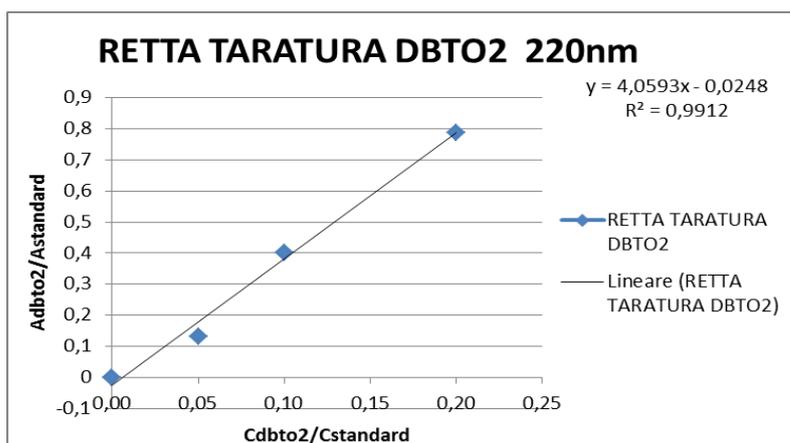


Figura 4.4 Fattore di risposta per dibenzotiofene solfone

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

Analita	Fattore di risposta
Dibenzotiofene	4,54
Dibenzotiofene solfossido	4,56
Dibenzotiofene solfone	4,06

I valori dei fattori di risposta sono stati utilizzati per ricavare le concentrazioni degli analiti, secondo l'equazione:

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

5 Bibliografia

- [1] M. Ali, H. Perzanowski, A. Sherif, "Sulfur compounds in high -boiling fractions of Saudi Arabian crude oils," *Fuel Sci. Technol. Int.*, p. 397–424, 1991.
- [2] "US EPA, Regulatory announcement: heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements," December 2000.
- [3] S.Goldie, S. Voth, P.Szymanski, E.M. Prokopchuk, "Oxidation of dibenzothiophene by hydrogen peroxide in the presence of bis (acetylacetonato) oxovanadium (IV)," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, pp. 1656-1661, 2011.
- [4] J.Xu, S.Zhao, W.Chen, M.Wang, Y.F.Song, "Highly Efficient Extraction and Oxidative Desulfurization System Using," *Chem. Eur. J.*, vol. 18, p. 4775 – 4781, 2012.
- [5] "Wikipedia," [Online]. Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrodesulfurization>. [Accessed 29 Ottobre 2012].
- [6] M. F. Ali, A. Al-Malki, S. Ahmed, "Chemical desulfurization of petroleum fractions for ultra-low sulfur fuels," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, p. 536–544, 2009.
- [7] D.S. Reichmuth, H.W. Blanch, J.D. Keasling, "Dibenzothiophene biodesulfurization pathway improvement using diagnostic GFP fusions," *Biotechnol Bioeng*, vol. 88, pp. 94-99, 2004.
- [8] W.F.de Souza, I.R. Guimarões, M.C. Guerreiro, L.C.A.Oliveira, "Catalytic oxidation of sulfur and nitrogen compounds from diesel fuel," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 360, pp. 205-209, 2009.
- [9] H. Lu", J. Gao, Z. Jiang, Y. Yang, Bo Song and Can Li, "Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen," *Roy.Soc.Chem.*, pp. 150-152, 2006.
- [10] A.M. Aitani, M.F. Ali, H. H. Al-Ali, "A review of non-conventional methods for the desulfurization of residual fuel oil," *Petroleum Science Technology*, vol. 18, no. 5-6, pp. 537-553, 2007.
- [11] B. S. B. K. Lane, *Chem. Rev.* , vol. 103, p. 2457, 2003.
- [12] A. Hiskia, A. Mylonas, E. Papaconstantinou, *Chem. Soc. Rev*, vol. 30, p. 62, 2001.
- [13] M. T. Pope, Ed., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, New York: SPRINGER VERLAG, 1983.
- [14] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 30, no. 1, pp. 34-48, 1991.

- [15] C. L. Hill, Ed. "Polyoxometalates," *Chem. Rev.*, vol. 98, p. 1, 1998.
- [16] D. L. Kepert, in *The Early Transition Metals*, London, ACADEMIC PRESS Inc., 1972.
- [17] Y. P. Jeannin, *Chem. Rev.*, vol. 98, p. 51, 1998.
- [18] W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, vol. 4, p. 132, 1965.
- [19] O. Chen, J. Zubieta, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 114, p. 107, 1992.
- [20] J. F. Keggin, *Proc. R. Soc. London Ser. A.*, vol. 144, p. 75, 1934.
- [21] R. Acerete, C. F. Hammer, L. C. W. Baher, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, p. 5384, 1982.
- [22] R. Massart, R. Contant, J. M. Fruchart, J. P. Ciabrini, *Ciabrini Inorg. Chem.*, vol. 11, p. 2916, 1977.
- [23] P. Judeinstein, C. Deprum, L. Nadjo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991.
- [24] M. Filowitz, R. K. C. Ho, W. G. Klemperer, W. Shum, vol. 18, p. 93, 1979.
- [25] M. T. Pope, "Isopolyanions and Heteropolyanions," in *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 3, G. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. McCleverty, Eds., New York, PERGAMENON PRESS, 1987.
- [26] Tezé A., Hervé G., Finke R.G., Lyon D.K., *Inorg. Synth.*, vol. 27, pp. 71-96, 1990.
- [27] F. Zonnevillje, C. M. Tournè, G. F. Tournè, *Inorg. Chem.*, vol. 21, p. 2742, 1982.
- [28] A. Müller, P. Kögerle, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 182, p. 3, 1999.
- [29] M. Carraro, L. Sandei, A. Sartorel, G. Scorrano, M. Bonchio, *Org. Lett.*, vol. 8, p. 3671, 2006.
- [30] S. Berardi, M. Bonchio, M. Carraro, V. Conte, A. Sartorel, G. Scorrano, *J. Org. Chem.*, vol. 72, p. 8954, 2007.
- [31] M. Bonchio, M. Carraro, G. Scorrano, E. Fontananova, E. Drioli, *Adv. Synth. Catal.*, vol. 345, p. 1119, 2003.
- [32] M. Bonchio, M. Carraro, G. Scorrano, A. Bagno, *Adv. Synth. Catal.*, vol. 346, p. 648, 2004.
- [33] H. Zeng, G. R. Newkome, C. L. Hill, *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 39, p. 1772, 2000.
- [34] M. S. Weeks, C. L. Hill, R. Schinazi, *J. Med. Chem.*, vol. 35, p. 1216, 1992.

- [35] P. Mason, *Tesi di laurea*, Università degli studi di Padova, 1998/1999..
- [36] A. Proust, R. Thouvenout, P. Gouzerh, *Chem. Commun.*, p. 1837, 2008.
- [37] A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane, *Chem. Rev.*, vol. 110, p. 6009, 2010.
- [38] A. Proust, P. Gouzerh, F. Robert, *Inorg. Chem.*, vol. 32, p. 5291, 1993.
- [39] M. Carraro, G. Modugno, A. Sartorel G. Scorrano, M. Bonchio, *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 5164, 2009.
- [40] C. R. Mayer, R. Thouvenot, *Chem. Mater.*, vol. 12, p. 257, 2000.
- [41] G. Strukul, in *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Dordrecht, KLUWER, 1992.
- [42] J. S. Valentine, C. S. Foote, A. Greenberg, J. F. Liebman, in *Active Oxygen in Biochemistry*, London, St EDMUNDSBURY PRESS, 1995.
- [43] I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard, J. S. Valentine, in *Bioinorganic Chemistry*, Mill Valley, CA, UNIVERSITY SCIENCE BOOKS, 1994.
- [44] B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.*, p. 2457, 2003.
- [45] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science*, vol. 300, p. 964, 2003.
- [46] K. Kamata, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Catal.*, vol. 224, p. 224, 2004.
- [47] D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, p. 1736, 2010.
- [48] N. Mizuno, K. Kamata, K. Yamaguchi, *Top. Catal.*, vol. 53, p. 876, 2010.
- [49] G. Li, Y. Ding, J. Wang, X. Wang, J. Suo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 262, p. 67, 2007.
- [50] I. V. Khozevnikov, *Chem. Rev.*, vol. 98, p. 171, 1998.
- [51] A. Loupy, Ed., *Microwaves in Organic Synthesis*, Weinheim: WILEY-VCH, 2002.
- [52] C. O. K. Angew., *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, p. 6250, 2004.
- [53] B. A. Roberts, C. R. Strauss, *Acc. Chem. Res.*, vol. 38, p. 653, 2005.
- [54] R. Prabhakar, K. Morokuma, C. L. Hill, D. G. Musaev, *Inorg. Chem.*, vol. 45, p. 5703, 2006.
- [55] J. Muzart, *Adv. Synth. Catal.*, vol. 348, p. 275, 2005.

- [56] V. Conte, B. Floris, P. Galloni, A. Silvagni, *Pure Appl. Chem.*, vol. 77, p. 1575, 2005.
- [57] V. Conte, B. Floris, P. Galloni, A. Silvagni, *Adv. Synth. Catal.*, vol. 347, p. 1341, 2005.
- [58] W. Miao, T. H. Chan, *Acc. Chem. Res.*, vol. 39, p. 897, 2006.
- [59] D. Paul, L. Robeson, "Polymer," vol. 49, p. 3187, 2008.
- [60] Z. Denchev, N Dencheva, "Z. Denchev, N Dencheva *Polym. Int.*, 57, 2008, 11," *Polym. Int.*, vol. 57, p. 11, 2008.
- [61] H, Alteus, J Henle, S Kastel, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, p. 1454, 2007.
- [62] A. Proust, B. Matt, R. Villanneau, G. Guillemot, P. Gouzerh, G. Izzet, "Functionalization and post-functionalization: a step towards polyoxometalate-based materials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, pp. 7605-7622, 2012.
- [63] L. W. W. Qi, *Polym. Int.*, vol. 58, pp. 1217-1225, 2009,.
- [64] A. S. G. S. C. M. M. H. D. U. K. M. B. M. Carraro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vols. 47, , pp. 7275-7279, 2008, .
- [65] H.D. Zeng, G. R. Newkome, C. L. Hill, "Angew. Chem. Int. Ed.," Vols. 39,, p. 1772, 2000,.
- [66] C. R. Mayer, S. Nevus, V. Cabuil,, "Angew. Chem., Int. Ed.," Vols. 41,, pp. 501-503, 2002,.
- [67] L. Xu, M. Lu, B. Xu, Y. G. Wei, Z. H. Peng, D. R. Powell,, "Angew. Chem., Int. Ed.," Vols. 41,, p. 4129, 2002,.
- [68] A. R. Moore, H. Kwen, A. M. Beatty, E. A. Maatta,, "Chem. Commun.," p. 1793, 2000,.
- [69] P. Judeinstein, "Chem. Mater.," vol. 4, pp. 4-7, 1992.
- [70] C. R. Mayer, R. Thouvenot, T. Lalot,, "Macromolecules," Vols. 33,, pp. 4433-4437, 2000,.
- [71] C. R. Mayer, V. Cabuil, T. Lalot, R. Thouvenot,, "Angew. Chem., Int. Ed.," vol. 38, pp. 3672-3675, 1999.
- [72] M. Carraro, M. Gardan, G. Scorrano, E. Drioli, E. Fontananova, M. Bonchio,, "Chem. Commun.," pp. 4533 - 4535, 2006,.
- [73] A. Haimov, R. Neumann,, "J. Am. Chem. Soc.," Vols. 128,, pp. 15697-15700, 2006,.

- [74] H. Li, W. Qi, W. Li, H. Sun, W. Bu, L. Wu, *Adv. Mater.*, vol. 17, p. 2688, 2005.
- [75] H. Li, P. Li, Y. Yang, W. Qi, H. Sun, L. Wu, *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 29, p. 431, 2008.
- [76] W. H. Carothers, *Journal of American Chemical Society*, vol. 51, p. 2548, 1929.
- [77] Paul J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953, p. 39.
- [78] J. K. Stille, *Introduction to Polymers Chemistry*, New York: John Wiley and Sons, 1962.
- [79] G. Ham, *Copolymerisation*, New York, 1964.
- [80] W. Lenz, *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, New York, 1967.
- [81] P. Judeinstein, *Chem. Mater*, vol. 4, p. 4, 1992.
- [82] C. L.-P. S. P. S. Landsmann, *J. Am. Chem. Soc.*, Vols. 132, , p. 5315–5321, 2010.
- [83] Y.-F. S. L. C. T. L. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, Vols. 130, , p. 14408–14409, 2008, 130, 14408–14409.
- [84] J. Urban, P. Jandera, P. Schoenmakers, *J. Chromatogr. A*, Vols. 1150,, p. 279, 2007,.
- [85] C. R. Mayer, R. Thouvenot, *Chem. Mater.*, vol. 12, pp. 257-260, 2000.
- [86] H. Sun, H. Li, L. Wu, *Polymer*, vol. 50, p. 2113–2122, 2009,.
- [87] L. S. A. S. G. S. M. B. M. Carraro, *Org. Lett.*, vol. 8, pp. 3671-3674, 2006,.
- [88] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, *J. Chem. Research* , vol. 46, 1977.
- [89] M. Antonietti, M. Niederberger, B. Smarsly, *Dalton Trans.*, p. 18, 2008.
- [90] C. Sanchez, G. J. de A. Soler-Illia, F. T. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.*, vol. 13, p. 3061, 2001 .
- [91] C. Streb, D. L. Long, L. Cronin, *Chem. Commun.*, p. 47, 2007.
- [92] C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 143, p. 407, 1995.
- [93] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.*, vol. 98, p. 171, 1998.
- [94] R. Neumann, *Prog. Inorg. Chem.*, vol. 47, p. 317, 1998.
- [95] K. Yamaguchi, M. Kotani, K. Kamata, N. Mizuno, *Chem. Lett.*, p. 1258, 2008.

- [96] V. Kogan, Z. Aizenshtat, R. Popovitz-Biro, R. Neumann, "," *Org. Lett.*, vol. 4, p. 3529, 2002.
- [97] M. T. Pope, in *Isopoly and Heteropoly Anions*, Berlin, SPRINGER, 1983.
- [98] A. Müller, in *Polyoxometalate Chemistry*, Dordrecht, KLUWER ACADEMIC, 2001.
- [99] I. Bar-Nahum, R. Neumann, *Chem. Commun.*, p. 2690, 2003.
- [100] A. Moore, H. Kwen, A. Beatty, E. Maata, *Chem. Commun.*, vol. 18, p. 1793, 2000.
- [101] C. Canizzo, C. Mayer, F. Sécheresse, C. Lampert, *Adv. Mater.*, vol. 17, p. 2888, 2005.
- [102] S. Favette, B. Hasenknopf, J. Vaissermann, P. Gouzerh, C. Roux,, *Chem. Commun.*, pp. 2664-2665, 2003,.
- [103] T. Hasegawa, H. Murakami, K. Shimizu, Y. Kasahara, S. Yoshida, T. Kurashina, H. Seki, K. Nomiya,, "Inorg. Chim. Acta," Vols. 361,, pp. 1385-1394, 2008.

*Al termine di questo percorso mi sento di porgere
alcuni...Ringraziamenti*

Un primo ringraziamento va alla Dott.ssa Marcella Bonchio per avermi dato l'opportunità di svolgere il tirocinio di tesi presso i laboratori di cui è responsabile, mostrandosi disponibile e pronta a soddisfare eventuali esigenze e curiosità.

Ringrazio il Prof. Gianni Cavinato per la disponibilità, le osservazioni obiettive e i consigli pratici durante gli incontri.

Un doveroso ringraziamento spetta al Dott. Mauro Carraro per la dedizione, la pazienza e la disponibilità dimostrata nei miei confronti durante tutto il percorso di Tesi, indirizzandomi negli obiettivi in modo costruttivo trasmettendomi parte del suo sapere in ambito scientifico, culturale e sociale.

Ringrazio il Dott. Claudio Furlan per le analisi SEM e EDX , il Dott. Federico Caicci per TEM, il Dott. Paolo Centomo e il Dott. Luca Desideri per le misure con gli espansimetri.

Ringrazio il Dott. Leonard Prins per l'uso dell'UPLC e della sua scrivania.

Ringrazio tutti i ragazzi e compagni di lavoro del laboratorio 106: Gloria per la sua disponibilità e simpatia a cui si unisce Serena, Matteo B. e le sue stranezze, il silenzioso e rispettoso Antonio, Omar e i suoi monologhi, Erica, Angela, Andrea S., Andrea D.V., Debora, Francesco, Aleandro e Valeria per l'ordine e l'organizzazione stabilito.

Un grazie particolare va a Davide Zaramella del Gruppo di ricerca L. Prins per la sua disponibilità, per i suoi consigli, per le analisi UPLC, per le lunghe chiacchierate, per aver reso spensierate le giornate di lavoro, ma soprattutto per l'amicizia che si è creata.

Grazie a Christian De Filippo per l'aiuto e la disponibilità nella realizzazione di un sistema di reazione microfluidico, oltre che alle chiacchierate, le corse per il treno e viaggi in treno.

Ringraziamenti vanno anche ad Andrea Mattarei per le sue doti di diplomazia e le sue vials, a Massimo Carraro, alla punzecchiante ed esuberante Blerina e a tutti gli altri non citati frequentatori del dipartimento di chimica organica nuova che hanno contribuito ad arricchire in maniera più o meno significativa la mia permanenza.

Grazie ai tecnici Gianni Marin per le chiacchierate politiche e le lezioni di vita e a Stefano Mercazin per tutte le riparazioni e favori eseguiti, nonché la grande disponibilità.

Un grazie molto speciale ai miei genitori: mamma Roberta e papà Sergio per avermi dato la possibilità di raggiungere i miei obiettivi, sostenendomi e aiutandomi nei momenti difficili. Grazie a mio fratello Nicola per le serate di co-studio e confronti tecnico-scientifici. Grazie a mio fratello Enea per essere un punto di riferimento.

Grazie a Matteo Cipani e Marco Fantin per l'ospitalità e le serate a Padova e grazie a tutti i compagni di corso di questi anni Come il Cipri e la Isa per il bagaglio di ricordi che mi avete fornito.

Grazie agli amici Laura P., Elena, Ilaria e Luca C. per esserci stati, per aver sopportato me e il mio poco tempo, per avermi sostenuto e assicurato nei momenti critici, ma anche di essere stati partecipi di quelli belli. Ora il tempo ci sarà.

Ringrazio Diego per i momenti trascorsi assieme, per la pazienza e le attenzioni scrupolose che mi riserva.

Ringrazio le allenatrici di pattinaggio Betty e Giada e tutto il gruppo per aver fatto sì che lo sport sia parte della mia vita. Come fare altrimenti!!

Ringrazio tutte le persone che non sono citate, mi dilungherei troppo, nel bene o nel male che sia, fanno parte del bagaglio d'esperienze vissute.