

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI
PADOVA**

Facoltà di Scienze MM. FF. NN.

Dipartimento di Scienze Chimiche

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

**TRASFORMAZIONI CATALITICHE
DI SUBSTRATI ORGANICI
PROMOSSE DA
NANOPARTICELLE
STABILIZZATE DA POLIAMMIDI**

RELATORE: Prof. Marco Zecca

CONTRORELATORE: Prof.ssa Giulia Licini

LAUREANDO: Stefano Sterchele

ANNO ACCADEMICO 2007/2008

Alla mia famiglia

*“Uno studente di Tendai, una scuola filosofica
di Buddismo, andó come allievo nella
dimora Zen di Gasam. [...]*
*Gasán lo ammoní: Studiare la verità speculativamente
è un utile modo per raccogliere materiale
per la predicazione.*
*Ma ricordati che se non mediti costantemente,
la luce di verità può spegnersi”*

da “101 Storie Zen”
Piccola Biblioteca Adelphi

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Nanoparticelle	1
1.1.1	Metodi di sintesi	3
1.1.2	Modello di formazione delle nanoparticelle	4
1.1.3	Particelle bimetalliche	9
1.1.4	Agenti riducenti	10
1.1.5	Dimensioni delle particelle	11
1.2	Polimeri stabilizzanti	13
1.2.1	Poliammidi come agenti stabilizzanti	14
1.3	Caratterizzazione dei colloidali	18
1.3.1	Analisi DRIFT	18
1.3.2	Analisi TEM	19
1.4	Applicazioni catalitiche	20
1.4.1	Reazioni di ossidazioni di alcoli	21
1.4.2	Reazione di idrogenazione via trasferimento di idruro	26
2	Scopo ed articolazione della tesi	29
3	Risultati e discussione	31
3.1	Sintesi dei nanocompositi metallo-poliammide	31
3.2	Caratterizzazione dei sistemi metallo-poliammide	33
3.2.1	Analisi elementare e ICP	33
3.2.2	Analisi DRIFT	37
3.2.3	Analisi TEM	41
3.3	Risultati catalitici	44
3.3.1	Ossidazioni di alcoli	44
3.3.2	Idrogenazioni via trasferimento di idruro	52

4	Conclusioni	55
5	Parte sperimentale	59
5.1	Reagenti, Solventi, Apparecchiature	59
5.1.1	Strumentazione	59
5.1.2	Reagenti e solventi	59
5.2	Sintesi dei sistemi metallo-poliammide	61
5.2.1	Procedura generale per Pd - PA	61
5.2.2	Procedura generale per Au - PA	63
5.2.3	Procedura generale per Pt - PA	65
5.2.4	Procedura generale per AuPd - PA	66
5.3	Preparazione dei campioni per le analisi	68
5.4	Test catalitici	69
5.5	Impostazione dell'analisi quantitativa delle miscele di reazione . . .	76

Elenco delle figure

1.1	Densità delle bande	2
1.2	“Numero magico”	3
1.3	Metodi di sintesi	4
1.4	Modello di formazione delle nanoparticelle	5
1.5	Modello a quattro stadi proposto da Finke <i>et al.</i>	6
1.6	Modelli di stabilizzazione	7
1.7	Stabilizzazione elettrosterica di una particella di Pd mediante l’alogeno del tetra(alchil)ammonio	8
1.8	Possibili vie di sintesi di nanoparticelle protette da polimeri	9
1.9	Le varie microstrutture possibili per le nanoparticelle	10
1.10	Meccanismo proposto di riduzione dello ione metallico con lo ione formiato	11
1.11	Foto SEM e formula minima del PVP	13
1.12	Approccio top down, nanoparticelle metalliche disperse in matrice poliammidica	16
1.13	Meccanismo proposto di deidrogenazione a due stadi	22
1.14	Panoramica sui catalizzatori di ossidazione	24
1.15	Panoramica sui catalizzatori di ossidazione	25
3.1	Dati di analisi elementare teorici e sperimentali	34
3.2	Dati di analisi ICP teorici e sperimentali	36
3.3	Spettro IR del composito Pd-PA6	38
3.4	Spettro IR del composito Pd-PA6/6	39
3.5	Spettro IR del composito Pd-PA11	40
3.6	Foto TEM in bassa (a) e in alta risoluzione (b) con il pattern di diffrazione di una nanoparticella	42
3.7	La distribuzione dimensionale di Pd1–PA6	43

3.8	I due modelli di ancorette: A) cilindrica, tipo double spinfin e B) a basoncino, stir bar	48
3.9	Dati catalitici e conversioni nelle prove di ossidazione del (\pm) – 1–feniletanolo	49
3.10	Dati catalitici e conversioni nelle prove di ossidazione del (\pm) – 1–feniletanolo	50
3.11	Dati catalitici e conversioni nelle prove di idrogenazione dell'acetofenone	53

Elenco delle tabelle

1.1	Esempi in letteratura di sintesi di sistemi mono- e bimetallici; ¹ Sintesi mediante coriduzione, ² Sintesi mediante riduzione successiva dei rispettivi precursori metallici	14
3.1	Le semireazioni di riduzione degli ioni e dei complessi dei metalli nobili	32
5.1	Strumentazione utilizzata	59
5.2	Reagenti e solventi utilizzati	60
5.3	Programma di irraggiamento per la digestione della matrice organica	68
5.4	Caratteristiche degli analiti	76
5.5	Parametri delle rette di taratura	77
5.6	Caratteristiche degli analiti	77

SIGLE E ACRONIMI

HFIP	1,1,1,3,3,3–esafluoro–2–propanolo
PA	Poliammide
PA6	Nylon 6
PA6/6	Nylon 6/6
PA11	Nylon 11
TFE	2,2,2–trifluoroetano
THF	Tetraidrofurano
FA	Acido formico
ACE	Acetato di etile
STEBI	Sodio trietilboroidruo
EE	Etere etilico
PEG	Polietilenglicole

DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Trasform
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ICP	Inductively Coupled Plasma
MW	Micro Wave
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NMS	Nanoparticelle Metalliche Stabilizzate
TEM	Trasmissione Electron Microscopy
TGA	Thermo Gravimetric Analysis

Sommario

Compositi mono- e bimetallici poliammide-metallo (Au, Pd, Pt) sono stati preparati con un nuovo protocollo di sintesi in soluzione e in condizione blande. Essi sono stati caratterizzati e testati come catalizzatori nella reazione di ossidazione aerobica di alcoli ((\pm) – 1–feniletanolo o 1–ottanolo), e, solo per i composti Pd-PA, anche nella reazione di idrogenazione di arilchetoni via trasferimento di idruro. In queste reazioni il solvente è un fluoroalcol (trifluoroetanolo TFE o esafluoroisopropanolo HFIP), il quale presenta alti valori di solubilità di gas (in particolare O_2) e consente la solubilizzazione del polimero.

In generale i risultati ottenuti sono modesti, indizio del fatto che le interazioni tra la matrice polimerica e le nanoparticelle metalliche sono forti, ad eccezione di un composito Au-Pd, il quale presenta un'attività nettamente superiore agli altri materiali preparati.

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Nanoparticelle

Lo studio della sintesi e della proprietà delle nanoparticelle metalliche [1][2][3] è un campo che negli ultimi 20-25 anni ha avuto un'enorme sviluppo, i cui fini pratici vanno dalla scienza dei materiali, alla industria chimica e alle bioscienze.

La letteratura in tal proposito è molto vasta, e volta all'analisi delle proprietà spettroscopiche e magnetiche per semiconduttori di dimensioni quantiche [4][5][6] e della loro fotochimica[7], alla sintesi e alla catalisi con nanoparticelle stabilizzate da polimeri o da leganti[8][9][10] all'analisi spettroscopica per particelle in fase gassosa[11], allo studio di ceramiche e metalli che preservano regioni cristalline di pochi nanometri[12].

Le nanoparticelle sono una categoria di materiali differente sia dai materiali allo stato massivo, che dalle singole molecole. Se presentano dimensioni variabili fra pochi nanometri e alcune decine di nanometri, vengono generalmente definite "colloidi e, qualora presentino anche una struttura controllata e regolare, si usa normalmente il termine di "cluster".

Questi materiali presentano proprietà chimiche e fisiche specifiche, dovute alle ridotte dimensioni, riassunte spesso nel termine "confinamento quantico" o "quantum size"[13]. Questo effetto si manifesta qualora la particella sia ridotta alle dimensioni di poche centinaia di atomi e comporta la decrescita della densità degli stati della banda di valenza e di conduzione, tale da modificare drasticamente le proprietà elettriche ed elettroniche del materiale (Figura 1.1). La fisica classica, incapace di descrivere questi sistemi, viene sostituita dalla meccanica quantistica, la quale possiede gli strumenti adatti a interpretare il fenomeno del confinamento quantico

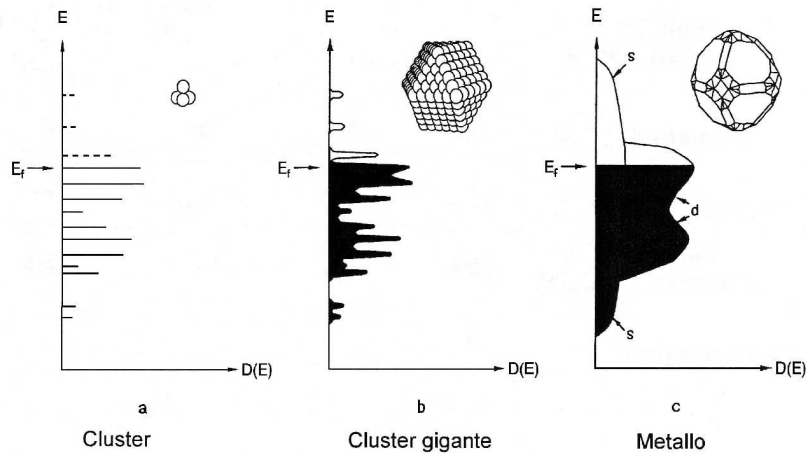


Figura 1.1: Densità delle bande

degli elettroni.

Una caratteristica intrinseca alle dimensioni ridotte (e molto attraente per le sue applicazioni) è il rapporto elevato tra il numero di atomi di superficie e il numero di quelli “interni” alla particella. Queste nanoparticelle hanno un eccesso di energia libera superficiale, che le rendono instabili dal punto di vista termodinamico rispetto a particelle di dimensioni maggiori e, in ultima analisi, rispetto al metallo massivo. L’accumulo di energia libera superficiale è dovuto al fatto che il numero di atomi superficiali diviene una frazione sempre più grande del numero di atomi totali che costituiscono le (nano)particelle man mano le loro dimensioni diminuiscono. Gli atomi superficiali, che presentano un numero di primi vicini (“numero di coordinazione”) inferiore a quello degli atomi interni, sono coordinativamente ed elettronicamente insaturi e, quindi, possiedono un’energia superiore rispetto a quelli interni. La condizione di insaturazione coordinativa ed elettronica rende gli atomi superficiali e particolarmente reattivi. Tale insaturazione giustifica la tendenza a completare la loro sfera di coordinazione, ad esempio, con molecole di solvente se in fase liquida o, se esposti all’aria, con una parziale o totale ossidazione della superficie.

E’ possibile stimare la frazione di atomi presenti sulla superficie di un cluster in base alla dimensione e alla struttura della particella (sia bidimensionale che tridimensionale)[14][15]. Ipotizzando geometrie poliedriche regolari costituite da gusci successivi intorno ad un singolo atomo metallico, è possibile determinare il

numero totale di atomi di una particella con n gusci applicando l'equazione generale:

$$N_m = 10n^2 + 2$$

dove N_m è il numero di atomi metallici per ogni guscio, n indica il numero dello strato [16]. Da ciò si ricava che tali particelle, dette a “numero magico”, conterranno 13, 55, 147, ... atomi di metallo (Figura 1.2).





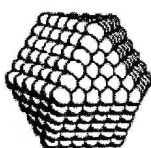
“Full-Shell” Numeri magici					
Numero di gusci	1	2	3	4	5
Numero di atomi	M ₁₃	M ₅₅	M ₁₄₇	M ₃₀₉	M ₅₆₁
Percentuale di atomi superficiali	92%	76%	63%	52%	45%

Figura 1.2: “Numero magico”

1.1.1 Metodi di sintesi

Ci sono fondamentalmente due approcci per la sintesi di particelle nanodimensionali, schematizzati nella figura 1.3. Il primo approccio è di tipo fisico, denominato “top-down” e prevede la suddivisione spinta di metalli massicci, mediante opportuni processi di natura prevalentemente fisica (macinazione meccanica o atomizzazione di metalli) [17]. Il secondo approccio raggruppa i metodi chimici, denominati “bottom-up”, i quali sono strumenti potenti, capaci di ottenere nanoparticelle, anche per via umida, mediante reazioni chimiche a partire da soluzioni di composti del(i) metallo(i) desiderato(i) e dell'agente stabilizzante prescelto. Il precursore metallico viene decomposto (riduzione del centro metallico, decomposizione dei leganti, termo-, foto- e radiolisi) in modo che gli atomi metallici liberati si aggregano, in modo controllato, a formare le nanoparticelle [18][19]. I sistemi così ottenuti possono essere isolati dalle soluzioni e in generale risulta possibile ridiscioglierli o ridisperderli in mezzi liquidi.

Qualunque sia la strategia sintetica adottata è necessario prevenire l'aggregazione delle particelle: i sistemi nanodimensionati possono risultare stabili cineticamente, ma non termodinamicamente, per cui occorre stabilizzarli in modo opportuno. In

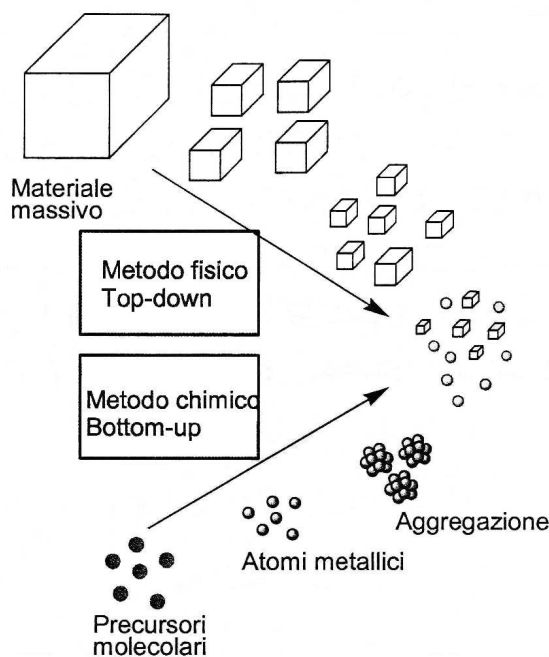


Figura 1.3: Metodi di sintesi

generale ci si riferisce a questi sistemi come Nanoparticelle Metalliche Stabilizzate (NMS).

1.1.2 Modello di formazione delle nanoparticelle

Turkevich, che stabilì la prima procedura standard riproducibile per la preparazione di colloidi metallici [20], ha anche proposto un meccanismo per la formazione a stadi di nanocluster [21][22]. Questo primo modello per la formazione di sistemi nanodimensionali prevede i processi di nucleazione, aggregazione e agglomerazione.

Lo stadio iniziale di nucleazione prevede la riduzione del precursore metallico, l'ottenimento di un atomo zerovalente, la cui collisione in soluzione con altre specie metalliche (atomi, "sub-cluster") dà origine a nuclei capaci di accrescersi ulteriormente (Figura 1.4). La prima tappa della nucleazione è la formazione (irreversibile) di cluster composti da 13 atomi metallici e che sono i capostipiti della famiglia dei "full shell cluster".

Un altro apporto importante è stato compiuto da LaMer *et al.*, i quali studiando però i colloidi dei solfuri, proposero che la nucleazione sopraggiunge improvvisamente da soluzioni sovrassature e che la monodispersività è una conseguenza della

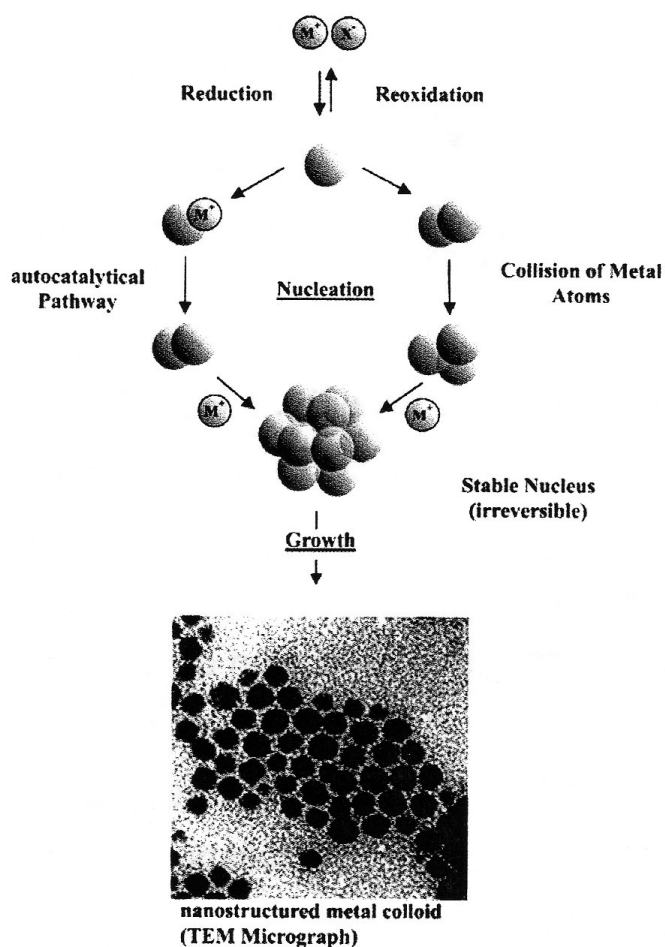


Figura 1.4: Modello di formazione delle nanoparticelle

separazione dello stadio di nucleazione da quello della susseguente crescita [22]. La nucleazione è il risultato di un complicato intreccio di fattori, come la differenza tra i potenziali redox del precursore metallico e dell'agente riducente, e le condizioni di reazione (velocità di aggiunta, temperatura e perfino velocità dell'agitazione). Questo stadio consuma velocemente una discreta quantità degli atomi zerovalenti (atomi, "sub-cluster") formatisi inizialmente dalla riduzione, facendo scendere la loro concentrazione sotto la soglia critica. A questo punto la formazione di nuovi nuclei si blocca e i restanti atomi vanno a ingrandire i nuclei già esistenti. Se i tempi dello stadio di nucleazione e dello stadio di crescita si sovrappongono, questo comporta che la durata della crescita differirà tra i centri di nucleazione formatisi per primi e quelli formatesi per ultimi, portando ad una distribuzione allargata delle dimensioni delle particelle.

Successivamente alla nucleazione, la crescita delle particelle dipende unicamente

dall'energia superficiale specifica di ogni metallo. Se questa è più alta rispetto alla perdita di entropia, le particelle tenderanno a coalescere, fenomeno che porterà ad un allargamento della distribuzione di dimensioni e quindi alla polidispersività. Se la reazione è arrestata repentinamente allo stadio di crescita, sarà osservata polidispersività, talvolta con una distribuzione centrata su due distinti valori dimensionali. In pratica la via più efficace per esser certi che lo stadio di nucleazione sia separato da quello di crescita è l'introduzione veloce di un potente agente riducente (come gli idruri) alla soluzione calda contenente il precursore metallico.

Recentemente Finke *et al.* [23] hanno scoperto un meccanismo a quattro stadi per la formazione di particelle ottenute mediante riduzione di precursori organometallici o sali metallici 1.5, rimpiazzando così il meccanismo finora generalmente accettato a tre stadi. Questo meccanismo è dimostrato da una serie di prove cinetiche sulla reazione di riduzione del complesso [(1,5-COD)PtCl₂] con idrogeno molecolare in presenza di Bu₃N e di una base specifica per i protoni (1,8-bis(dimetilammino)naftalene) ("proton sponge"). Il primo stadio è una lenta e continua riduzione del

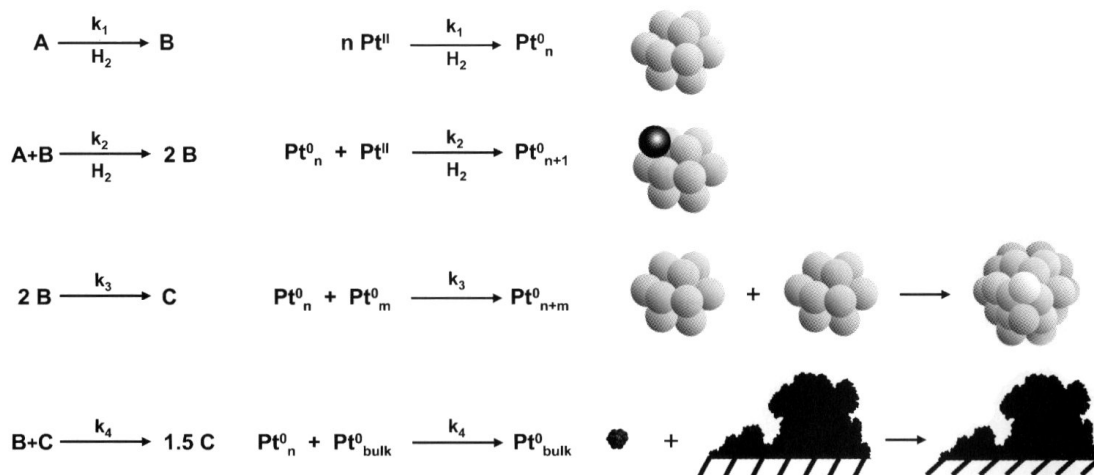


Figura 1.5: Modello a quattro stadi proposto da Finke *et al.*

complesso di Pt(II), a seguito della quale si forma un nucleo. Successivamente c'è una veloce processo autocatalitico di crescita superficiale ($A+B \rightarrow 2B$), seguita da una agglomerazione bimolecolare ($2B \rightarrow C$) e infine da una agglomerazione autocatalitica ($B+C \rightarrow 1.5C$) tra cluster piccoli (B) e un po' più grandi (C).

Come detto in precedenza, queste particelle nanodimensionate sono termodinamicamente instabili e necessitano di un qualche freno alla ulteriore naturale crescita. Questa instabilità deriva dall'enorme rapporto superficie:massa dei cluster, i quali

accumulano un eccesso di energia libera superficiale, comparabile con l'energia reticolare.

La stabilizzazione può essere ottenuta mediante diversi agenti chimici e può essere classificata in base a due approcci generali, uno di tipo elettrostatico (a) e uno di tipo sterico (b) (Figura 1.6). L'approccio puramente elettrostatico si basa sulla

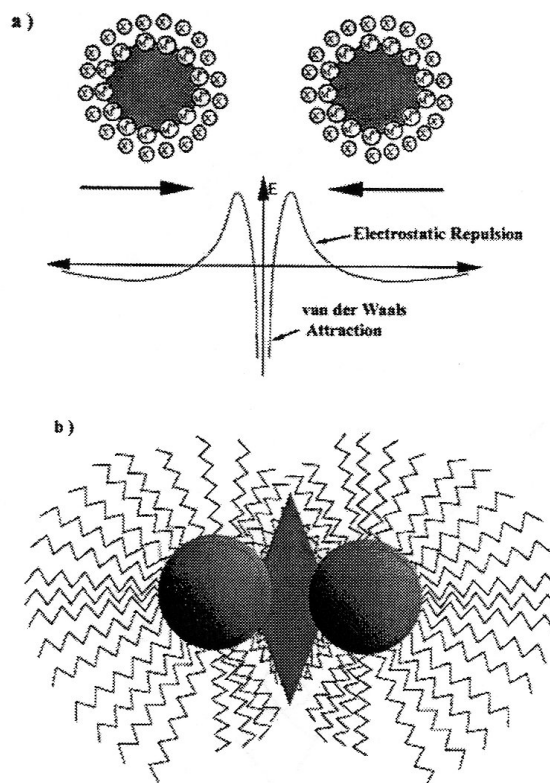


Figura 1.6: Modelli di stabilizzazione

creazione di un doppio strato elettrico attorno alla particella, formato da cationi ed anioni interagenti con la superficie del cluster [20], la quale presenta tipicamente una carica elettrica superficiale residua positiva. Se il potenziale elettrico associato al doppio strato è sufficientemente alto, le repulsioni elettrostatiche impediranno ogni aggregazione.

Un approccio ibrido tra (a) e (b) è ben esemplificato dalla stabilizzazione mediante sali di tetraalchilammonio [24][25](Figura 1.7): gli anioni del sale di ammonio vanno a “decorare” la superficie delle nanoparticelle metallica e intorno a questo guscio anionico si dispongono i cationi di tetraalchilammonio, in modo da formare sia una sorta di doppio strato elettrico, sia “un’ombrello” sterico che protegge la nanoparticella, impedendo sia per repulsione elettrostatica che sterica l’aggregazione delle

nanoparticelle fra loro. Nel caso della stabilizzazione sterica, invece, il guscio pro-

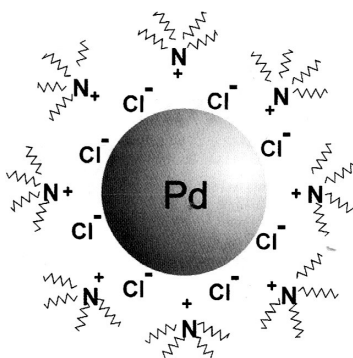


Figura 1.7: Stabilizzazione elettrosterica di una particella di Pd mediante l'alogenuro del tetra(alchil)ammonio

tettivo può essere costituito da piccole molecole (ad es. leganti P, N, S donatori [26] [27] o CO o molecole di solvente come THF [28] [29], carbonato di propilene [30] o alcoli a lunga catena [31] [32][33] [34]) o da macromolecole, legate più o meno fortemente alla superficie delle nanoparticelle. Il poli-N-vinil-2-pirrolidone [35] [36] è il materiale macromolecolare più comunemente utilizzato quale stabilizzante per nanoparticelle metalliche, ma altri polimeri solubili (lineari o reticolati intramolecolarmente) possono svolgere lo stesso compito. Gli stabilizzanti polimerici di norma stabiliscono molti legami deboli con la superficie della particella anziché pochi legami forti con siti specifici. La sintesi di NMS da polimeri consta di due stadi:

- la riduzione del precursore metallico ad atomi zerovalenti;
- la coordinazione all'agente stabilizzante.

Non ci sono evidenze scientifiche sperimentali che diano la possibilità di stabilire con certezza l'ordine temporale dei due stadi, certo è che il polimero controlla l'aggregazione degli atomi in soluzione (Figura 1.8). Se la riduzione del precursore precede la coordinazione al polimero, allora le proprietà strutturali delle NMS sono determinate esclusivamente dal processo redox e dalle condizioni di reazione, il polimero ha poca influenza. Se, invece, la riduzione del metallo è posteriore alla coordinazione del precursore ai centri leganti del polimero allora questa interazione metallico-polimero influenza pesantemente le caratteristiche fisiche delle particelle sintetizzate (Figura 1.8). Giocando sulla natura e sulla concentrazione del

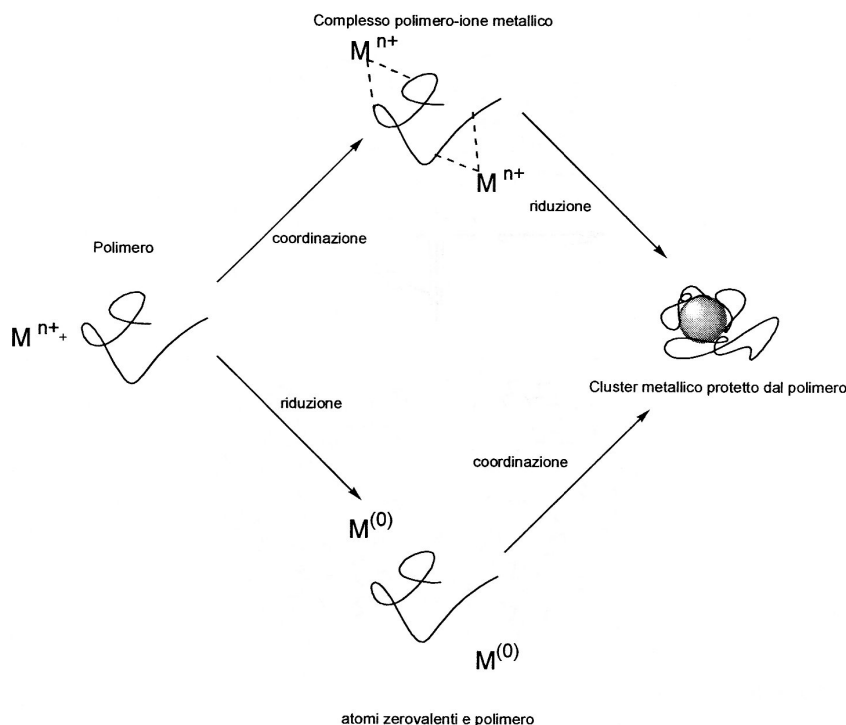


Figura 1.8: Possibili vie di sintesi di nanoparticelle protette da polimeri

polimero, e sulle condizioni di reazione è possibile raggiungere un certo grado di controllo sulla distribuzione media delle particelle.

1.1.3 Particelle bimetalliche

C'è grande interesse attorno alle NMS mono- e bimetalliche per le loro potenzialità nel campo scientifico e industriale, specialmente nella catalisi. Dal punto di vista tecnologico, le nanoparticelle composte da due differenti elementi metallici sono molto più promettenti rispetto alle monometalliche perché beneficiano dell'effetto sinergico. Questo si manifesta modificando in maniera più o meno significativa le proprietà del materiale (ad esempio proprietà ottiche o magnetiche) oppure il comportamento catalitico per una data reazione (la reattività e la selettività in particolare).

Storicamente le prime sintesi di sistemi bimetallici, cominciano negli anni '70 con Turkevich [21] e altri [37], i quali misero a punto protocolli per ottenere NMS con varie microstrutture e dimensioni, preparate per riduzione simultanea dei corrispondenti sali e usando come agenti riducenti alcoli, idrossilammina e citrato. Successivamente la scoperta delle ottime qualità di agente di protezione del polivinilalcol e

soprattutto del poli(N-vinil-2-pirrolidone) allargò le possibilità di sintesi. Questi polimeri, solubili sia in acqua che in alcoli, sono molto versatili e permettono di preparare vari tipi di dispersioni colloidali usando il metodo di riduzione con alcoli [38] [35] [39] [40]. Questo metodo è stato applicato per preparare nanoparticelle metalliche per riduzione simultanea partendo da ioni metallici [36] [41].

Come già menzionato, anche per i sistemi bimetallici gli approcci di sintesi sono due, quello “top down” (mediante evaporazione [42] [43] o ablazione laser [44] [45] dei metalli “bulk” essenzialmente) e quello “bottom up”. Quest’ultimo ha a sua volta si differenzia in tre metodi diversi:

1. riduzione simultanea o coriduzione dei precursori metallici;
2. riduzione successiva o a due stadi dei due tipi di ioni metallici;
3. auto-organizzazione delle particelle bimetalliche a partire dal mescolamento fisico di due tipi di particelle monometalliche preparate a parte.

Questi tre metodi hanno notevoli influenze nelle dimensioni e nella microstruttura delle nanoparticelle. Normalmente il primo metodo è indicato per ottenere nanoleghe, mentre il secondo per preparare nanoparticelle con struttura a core/shell (Figura 1.9). Generalmente i metodi chimici hanno il vantaggio di riuscire abba-

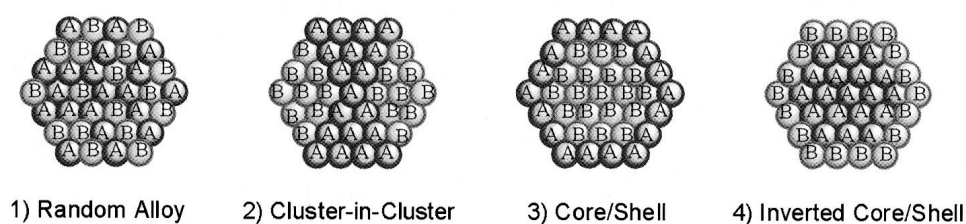


Figura 1.9: Le varie microstrutture possibili per le nanoparticelle

stanza facilmente a controllare le strutture primarie, come dimensioni, forma e composizione.

1.1.4 Agenti riducenti

La sintesi di NMS per riduzione di precursori metallici in fase liquida presenta alcuni vantaggi quali la riproducibilità e la possibilità di ottenere colloidali con dis-

tribuzioni di diametri abbastanza ristrette [11]. I riducenti classici quali diborano o idrogeno gassoso [12][18], idrazina [19], formaldeide [46], possono comportare problemi sia dal punto di vista pratico (difficoltà legata allo stato fisico dei reagenti), che della sicurezza (infiammabilità e tossicità). Da alcuni anni sono in corso indagini presso il DiSC riguardanti NMS stabilizzate da poliammidi ottenute attraverso “Polyol Process”[47] [48] [49] [50] [51] proposto da Hirai e Toshima negli anni '70 [35][52][53], in cui il solvente funge anche da riducente. Il solvente può essere un alcol primario, come metanolo ed etanolo (“Alcohol Process”), oppure un diolo, soprattutto il glicole etilenico (“Polyol Process”) [54]. Questi alcoli o polialcoli sono in grado di ridurre precursori metallici (soprattutto se i metalli sono nobili) ossidandosi nei rispettivi derivati carbonilici o carbossilici [38].

Nel presente lavoro si è scelta una via differente a quelle precedentemente esposte: c'era la necessità di un solvente riducente capace di solubilizzare il polimero stabilizzante, la poliammide. L'unico che avesse queste caratteristiche è l'acido formico. Questo composto ha carattere riducente perché può legarsi al centro metallico, attraverso uno scambio di leganti, formando così il formiato complesso, che è conosciuto per dar decarbossilazione seguita da eliminazione riduttiva di idrogeno molecolare a formare il metallo ridotto (Figura 1.10) [55].

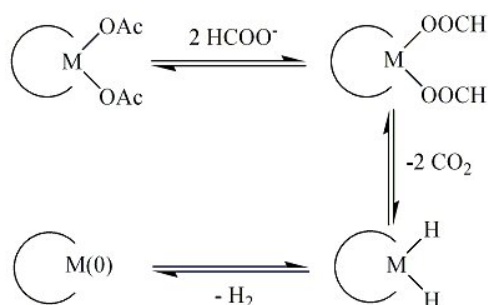


Figura 1.10: Meccanismo proposto di riduzione dello ione metallico con lo ione formiato

1.1.5 Dimensioni delle particelle

La dimensione delle particelle e la loro distribuzione sono parametri fondamentali per valutare un metodologia di sintesi. Si definiscono colloidi monodispersi quelli in cui le dimensioni hanno una deviazione dal valor medio inferiore al 15%, mentre

si definisce distribuzione ristretta se la deviazione arriva al massimo attorno al 20% [12]. I fattori coinvolti nel controllo dimensionale sono molti:

- la forza del legame metallo-metallo [53];
- il rapporto molare tra precursore e agente stabilizzante;
- il tipo di stabilizzante;
- il tipo di agente riducente [46][56];
- il tempo di reazione [46];
- la temperatura di reazione [56];
- la pressione [57];
- il tipo di riscaldamento [58][59][60][61].

1.2 Polimeri stabilizzanti

Negli ultimi anni, il polimero più utilizzato per la sintesi delle nanoparticelle metalliche è stato sicuramente il poli(N-vinil-2-pirrolidone) o PVP [62] (vedi Figura 1.11). Alcuni esempi di sintesi di sistemi mono- e bimetallici tratti dalla letteratura

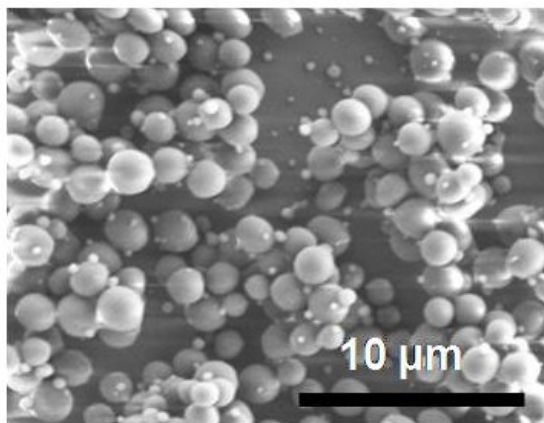
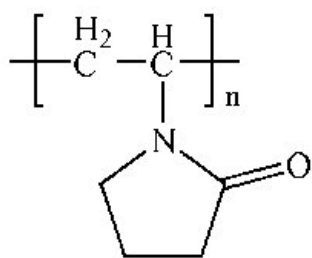


Figura 1.11: Foto SEM e formula minima del PVP

sono riportati in tabella 1.1. La letteratura a riguardo è molto vasta e sono stati messi a punti un gran numero di protocolli, diversi nella scelta della via sintetica:

- per precipitazione del metallo in seguito a riduzione chimica o elettrochimica in solventi non acquosi [72];
- per precipitazione del metallo in seguito a riduzione radio-assistita [73];
- per decomposizione termica o fotochimica di precursori metallorganici [74];
- rimozione di leganti da complessi metallici zerovalenti tipo $M(0)L_n$;
- condensazione da vapori metallici.

In letteratura sono presenti, ma in numero molto più modesto, esempi di NMS protette da altri polimeri lineari, quali ad esempio il poli(vinilalcol) [75], poli(acrilato) [76], poli(vinilsolfato) [77], poli(vinil-4-piridina) e poli(acrilonitrile) [78].

Ad ogni modo, ognuno di questi polimeri in esame, usati come stabilizzanti, presentano dei gruppi funzionali pendenti dalla catena principale atti all'interazione con il centro metallico. Il presente lavoro è incentrato sull'utilizzo come stabilizzanti di poliammidi, in modo particolare quelle commerciali.

1.2.1 Poliammidi come agenti stabilizzanti

I polimeri finora citati hanno tutti il gruppo funzionale pendente dalla catena principale. È sembrato interessante verificare la possibilità di sintetizzare nuovi sistemi di NMS da polimeri lineari che presentassero il gruppo legante (in grado di interagire con il centro metallico) all'interno della catena. Da alcuni anni sono in corso indagini presso il DiSC riguardanti nanoparticelle metalliche stabilizzate da poliammidi (nylon), ottenute mediante tecniche "bottom-up". Questa classe di polimeri è stata scelta come agente stabilizzante perché:

1. sono commercialmente disponibili ed economici;
2. esistono pochi esempi di stabilizzazione di nanoparticelle con polimeri lin-

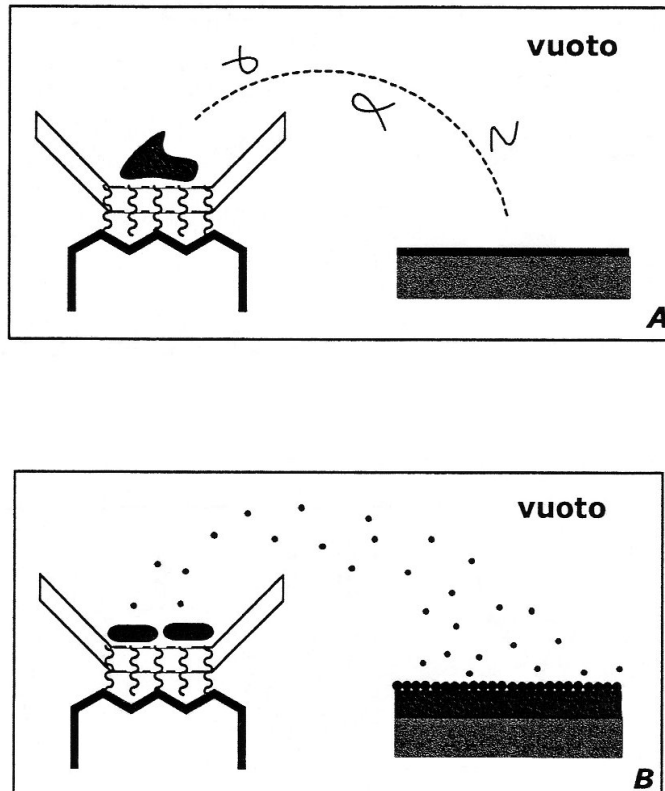
Metalli	Struttura	Diametro medio (nm)	Stabilizzante	Riducete	Analisi	Rif.
Au	–	3.3	PVP	NaBH ₄	TEM,	[63]
Pd	–	3.9	PVP		Uv-Vis	
Pt	–	2.0	PVP	Glicole Etilenico	TEM	[64]
Pt/Pd ¹	–	1.5	PVP	Alcol	TEM, Uv-Vis, EXASF	[65] [66] [67]
Au/Pd ¹	core/shell	1.9	PVP	Alcol	TEM, Uv-Vis	[68]
Pt/Au ¹	core/shell	ca. 3	PVP	Glicole Etilenico	TEM, Uv-Vis, EXASF	[69]
AuPd ²	Cluster in cluster	15.8	PVP	Alcol	TEM, Uv-Vis	[70]
Pt/Au ²	core/shell	1.5-5.5	PVP	H ₂	TEM,	[71]
Pt/Au ²	core/shell	1.5-5.5	PVP	H ₂	EXASF, CO-IR	

Tabella 1.1: Esempi in letteratura di sintesi di sistemi mono- e bimetallici; ¹ Sintesi mediante coriduzione, ² Sintesi mediante riduzione successiva dei rispettivi precursori metallici

eari in cui i gruppi funzionali deputati all'interazione con i centri metallici facciano parte della catena principale e non pendano da catene laterali (es. polifosfazeni [79] [80]);

3. non vi sono casi precedenti di sintesi bottom-up di MNS stabilizzati da poliammidi.

Esiste un solo esempio di stabilizzazione di nanoparticelle metalliche (Pd, Pt, Cu, Ag, Au) mediante poliammidi (nylon-11), realizzato in tre passaggi mediante una tecnica "top-down" da Deki e collaboratori [81] [82] [83] [84] [85] [86] [87] [88] [89]. In primo luogo è stato preparato un film (alcune decine di nanometri) di poliammide per condensazione sotto vuoto dalla fase vapore su substrato inerte. Quindi, le nanoparticelle metalliche sono state fatte crescere sulla superficie del film per deposizione sotto vuoto di atomi metallici dalla fase vapore, ottenuti per riscaldamento del metallo massivo. Infine, il sistema è stato riscaldato al di sopra della T_g della poliammide, per consentire la diffusione delle nanoparticelle metalliche dalla superficie all'interno dello strato polimerico (processo di annealing) (Figura 1.12).



Con questo approccio le nanoparticelle vengono generate senza alcuna interferenza

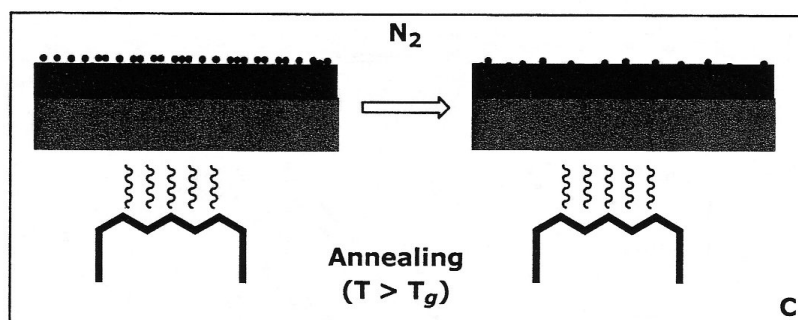


Figura 1.12: Approccio top down, nanoparticelle metalliche disperse in matrice poliammidica

da parte della matrice polimerica. Il processo di crescita e le loro dimensioni finali non risultano dipendere dall'azione protettiva del polimero, ma dai parametri del processo di deposizione. A supporto di ciò, il processo di annealing non comporta variazioni significative della dimensione e della relativa distribuzione. Per questi sistemi è più corretto ritenere il polimero una sorta di “trappola fisica” per le nanoparticelle, piuttosto che uno stabilizzante in senso stretto. Questo non significa che i centri capaci di interagire con le specie metalliche non vengono coinvolti: le analisi SAED rilevano che il processo di annealing comporta un rilassamento della struttura reticolare del metallo (lieve aumento delle distanze interatomiche) [90]. In alcuni casi si è osservata una variazione della forma delle nanoparticelle, che passano da ellittiche a sferiche [89].

Gli stessi autori hanno osservato che non tutti i centri metallici risultano adatti a questo protocollo di sintesi. N'è un esempio il rame, le cui particelle non diffondono con omogeneità nel polimero durante il processo di annealing in atmosfera inerte. In presenza di ossigeno, invece, la dispersione è molto migliore ma le particelle risultano essere di Cu_2O [88]. L'interpretazione degli autori è che l'interazione rame-polimero sia molto debole, rispetto all'interazione metallo-metallo, la quale si esplica maggiormente sulla superficie del film. Queste considerazioni di tipo prettamente termodinamico, non escludono che l'impedimento sia di tipo cinetico e quindi la possibilità che un altro protocollo di sintesi risulti capace di superare questi problemi.

Nei laboratori del DiSC la sintesi di NMS stabilizzate da poliammidi è stata finora generalmente condotta mediante il cosiddetto “Polyol Process”, sostenuto da riscaldamento a microonde [91], ovvero un approccio “bottom-up”. Questa metodologia

prevede l'utilizzo dei dioli, generalmente glicole etilenico, sia come solvente che come riducente per il precursore metallico. L'uso delle microonde, oltre che abbreviare i tempi grazie ad un riscaldamento volumetrico, veloce e controllato, rende possibile la solvatazione dei nylon in glicole.

1.3 Caratterizzazione dei colloid

La caratterizzazione dei nanocluster può essere effettuata con diverse tecniche secondo la proprietà che si vuol investigare [92].

Per avere informazioni relative alle dimensioni e alla loro distribuzione dei nanocluster si possono utilizzare sia le tecniche di microscopia elettronica (TEM), sia le più recenti metodologie di microscopia a scansione (STM, microscopia a scansione ad effetto tunnel, o AFM, microscopia a forza atomica). Mentre la prima tecnica fornisce dati sulla dimensione dei colloid metallici, le altre misurano l'insieme del nanocluster con lo strato protettivo. Utilizzando entrambe le tecniche si possono ottenere informazioni complementari per definire lo spessore dello strato protettivo che avvolge la nanoparticella.

Ulteriori approcci per la determinazione delle dimensioni medie dei colloid possono essere la diffrazione di polveri (XPD) o in certi casi la spettroscopia UV-Vis.

Per definire la composizione chimica dei nanocluster metallici e la speciazione del metallo al loro interno si possono utilizzare diverse tecniche spettroscopiche (XPS, EXAFS, Mößbauer) utili nel caso particolare di nanoparticelle contenenti due o più metalli. Per la speciazione degli atomi superficiali del colloide ci si può servire della tecnica NMR per atomi metallici NMR-attivi e nanocluster aventi elevato rapporto atomi superficiali/atom

Per determinare la struttura cristallina interna delle nanoparticelle si può utilizzare la tecnica a diffrazione a raggi X (XRD) o gli strumenti TEM ad alta risoluzione (HRTEM) che consentono di visualizzare direttamente i piani cristallografici dei nanocluster.

Infine l'analisi delle interazioni tra lo stabilizzante o altre piccole molecole e la superficie del colloide può essere realizzata con le tecniche spettroscopiche convenzionali, quali IR, RAMAN (o SERS, Surface Enhanced Raman Scattering) e NMR.

1.3.1 Analisi DRIFT

L'analisi infrarossa in riflettanza diffusa ha un duplice scopo:

- indagare sulla natura dell'interazione tra nanoparticella e polimero,
- valutare quanto solvente è rimasto intrappolato nella matrice polimerica.

Per quanto riguarda il primo punto, l'unico esempio in letteratura di quest'analisi su materiali analoghi è stato pubblicato dal gruppo di Deki [82]. Quest'analisi ha rilevato un'allargamento della banda del carbonile, ma nessun shift diagnostico utile a determinare la natura del legame.

Ci sono tre zone spettrali interessanti:

1. la banda ammidica I ($1680-1630\text{ cm}^{-1}$);
2. la banda ammidica II ($1570-1515\text{ cm}^{-1}$);
3. la banda di stretching NH (spesso due contributi attorno a 3400 e 3310 cm^{-1}).

Nello spettro FTIR di un campione di nylon semicristallino, è possibile distinguere, mediante deconvoluzione della banda, tre caratteristiche spettrali nella regione ammidica I attribuibili al dominio cristallino (C=O "H-bonded"), al dominio amorfo (C=O "H-bonded" a conformazioni disordinate) e al dominio "libero" (C=O non "H-bonded").

1.3.2 Analisi TEM

Un microscopio a trasmissione elettronica è costituito da una sorgente della radiazione, da un condensatore, da un obiettivo e da uno schermo fluorescente. Il fascio di elettroni accelerato da una tensione di 200 kV viene focalizzato in un raggio del diametro di circa $4\text{ }\mu\text{m}$ attraverso le lenti del condensatore e diretto contro il campione. Una parte del fascio attraversa il campione e colpisce la lente obiettivo, la quale lo proietta su di uno schermo fluorescente (o su una pellicola fotografica) in modo da permettere l'osservazione da parte dell'operatore. Al fine di evitare collisioni tra elettroni e le molecole dell'aria, che devierebbero il fascio, la camera è mantenuta ad una pressione dell'ordine di 10^{-9} Pa .

Se si vuole ottenere una buona risoluzione, considerando che gli elettroni hanno un basso potere penetrante, bisogna realizzare l'immagine microscopica su dei campioni molto sottili. Si ottiene, nel caso di foto TEM di nanoparticelle disperse su polimeri come la poliammide, una immagine formata da aree più scure corrispondenti ai nanocluster, in cui il metallo permette la trasmissione solo di pochi elettroni, e da aree chiare, il polimero, dove sono invece trasmessi più elettroni.

L'indagine TEM permette di dare una stima delle dimensioni medie dei nanocluster intrappolati nella poliammide. Tale stima è tanto più attendibile quanto maggiore è il numero di nanoparticelle prese in esame.

1.4 Applicazioni catalitiche

L'elevata reattività degli atomi superficiali delle nanoparticelle metalliche, che costituisce un problema dal punto di vista della loro stabilizzazione, rappresenta tuttavia un vantaggio dal punto di vista delle applicazioni catalitiche [93] [94]. Infatti è noto da molto tempo, da ben prima che la scienza dei materiali si affermasse come campo di ricerca autonomo, che i catalizzatori eterogenei metallici supportati più efficienti sono spesso (ma non sempre, cfr. i metalli in forma "Raney") costituiti da nanoparticelle metalliche depositate in modi appropriati sulla superficie di solidi porosi che in prima approssimazione si possono considerare inerti. Il supporto solido può essere considerato, in senso lato, uno stabilizzante delle nanoparticelle metalliche deposte sulla sua superficie: le mantiene lontane l'una dall'altra e ne rallenta l'agglomerazione (sinterizzazione). Da questo punto di vista, la catalisi metallica eterogenea supportata può essere considerata una nanotecnologia "ante litteram".

Non è dunque un caso che le applicazioni catalitiche delle nanoparticelle metalliche stabilizzate siano state oggetto di particolare attenzione. A differenza dei catalizzatori eterogenei metallici supportati, le NMS sono spesso solubili e quindi rappresentano una via di mezzo fra catalizzatori omogenei ed eterogenei. Quando le nanoparticelle sono abbastanza stabili da sopravvivere in condizioni catalitiche e costituiscono la vera forma attiva del metallo, il catalizzatore sarà omogeneo a livello macroscopico (non esiste un'apparente separazione di fase fra reagenti e catalizzatore) ed eterogeneo a livello microscopico (l'azione catalitica viene svolta dalla superficie metallica, piuttosto che da singoli centri metallici appartenenti ad una specie molecolare strutturalmente definita). Per questa situazione è stato proposto il termine di catalizzatori microeterogenei. La gran parte degli studi comparsi finora in letteratura riguarda soprattutto le reazioni di idrogenazione [95] e, in numero minore, le reazioni di coupling C-C di alogenuri arilici (reazioni di Heck [96], di Suzuki [97] e correlate) [98].

Per quanto riguarda le NMS poca attenzione è stata rivolta finora alle reazioni di ossidazione controllata di sostanze organiche e, in particolare, a quelle in cui l'ossidante primario è il diossigeno [99]. Per una serie di circostanze, legate essenzialmente alla necessità di introdurre nuovi metodi di ossidazione di minor impatto ambientale rispetto a quelli classici (in particolare alle reazioni di ossidazione stechiometrica con ossidanti inorganici a base di metalli quali cromo, manganese,

osmio), l'interesse verso questa classe di reazioni è in continua crescita.

1.4.1 Reazioni di ossidazioni di alcoli

La reazione di ossidazione di alcoli è un importante mezzo per la chimica fine con cui viene ottenuta la maggior parte della produzione mondiale di sostanze contenenti funzionalità carboniliche (10^7 tonnellate annue) [100]. I metodi tradizionali sono basati sull'uso di quantitativi stechiometrici di ossidanti organici (es. DMSO) o inorganici (Cr(VI), Mn(VII) e Ru(VII)), i quali però comportano notevoli problemi economici e ambientali a causa dei loro sottoprodotti e dall'uso massiccio di solventi clorurati come ambiente di reazione. Un'allettante alternativa, ecologicamente più sostenibile e più in linea con i principi della "atom economy", è la via catalitica, con l'uso di diossigeno o perossido di idrogeno come ossidanti [101]. L'ossidazione di alcoli può avvenire in condizioni blande, prossime a quelle ambientali e in molti casi può decorrere in ambiente acquoso, un evidente vantaggio dal punto di vista della sicurezza delle operazioni e dell'impatto ambientale della reazione. Per quanto riguarda gli alcoli primari i prodotti di ossidazione sono spesso i corrispondenti acidi carbossilici e la ossidazione parziale selettiva alle corrispondenti aldeidi rappresenta ancora un problema, soprattutto in ambiente acquoso.

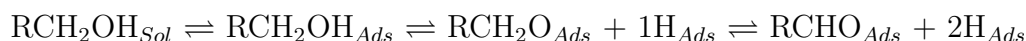
Il primo esempio della tendenza dell'etanolo ad ossidarsi riducendo il palladio in una soluzione di K_2PdCl_4 fu descritto da Berzelius nel 1828 [102]. Successivamente sono stati svolti molti studi su ossidazioni catalitiche di alcoli ad opera di sali, complessi e nanoparticelle di metalli di transizione, quali Pd, Pt, Ru, Cu, Co, Rh [103] [104].

Nonostante i molti progressi vi sono ancora svariati problemi da risolvere, quali la scarsa attività dei catalizzatori e quindi il recupero ed il riciclo delle elevate quantità di catalizzatore necessarie, la sensibilità all'ossidazione e il rischio conseguente di esplosione di molti solventi organici. Inoltre per quanto riguarda l'utilizzo specifico di catalizzatori metallici, spesso si riscontra la possibilità di disattivazione del catalizzatore stesso, dovuta principalmente a due fattori: modificazione della struttura del catalizzatore (sinterizzazione o lisciviazione del metallo) e avvelenamento della superficie metallica da parte di specie adsorbite, quali ossigeno (sovrassidazione) o impurità e sottoprodotti (disattivazione chimica) [104]. In genere la causa principale di disattivazione risulta l'avvelenamento per sovrassidazione, che può comportare la lisciviazione dalla superficie del metallo ossidato. Questo fenomeno può

essere efficacemente contrastato mediante l'uso di catalizzatori bimetallici (un esempio noto è la coppia platino-bismuto), in cui il cocatalizzatore previene la sovraossidazione del centro metallico [103] [104].

Il meccanismo delle reazioni di ossidazione di alcol in presenza di nanoparticelle metalliche è stato oggetto di studio da parte di numerosi gruppi di ricerca e ormai viene accettato universalmente che una deidrogenazione ossidativa dell'alcol avvenga a stadi sulla superficie metallica [103].

Stadio 1: il gruppo funzionale dell'alcol viene adsorbito sulla superficie del metallo, dove subisce una deidrogenazione;



Stadio 2: successivamente avviene l'ossidazione degli atomi di idrogeno adsorbiti ad opera di ossigeno molecolare, adsorbito a sua volta in modo dissociativo.



La reazione di deidrogenazione può avvenire in due stadi: nel primo si ha la formazione dell'alcolossido $\text{RCH}_2\text{O}_{\text{Ads}}$, nel secondo la successiva deidrogenazione ad aldeide (vedi Figura 1.13). Se nel mezzo di reazione è presente acqua, nel caso di

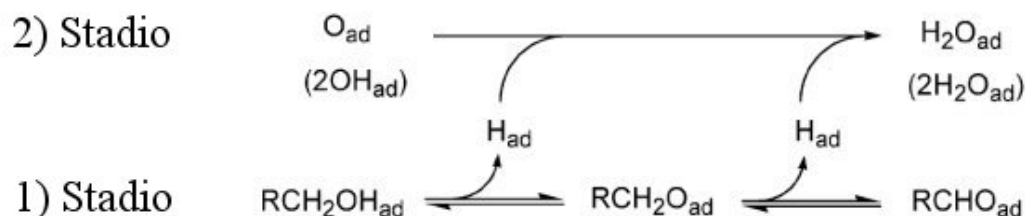
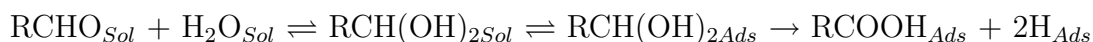


Figura 1.13: Meccanismo proposto di deidrogenazione a due stadi

alcoli primari l'aldeide può idratarsi e formare il corrispondente diolo geminale che, per successiva deidrogenazione, produce l'acido carbossilico corrispondente:



Questa ulteriore reazione non avviene con alcoli secondari o terziari e in genere neppure se il gruppo carbonilico dell'aldeide prodotta risulta coniugato ad un gruppo insaturo come un arile o un doppio legame carbonio-carbonio.

In questi ultimi anni sono stati sviluppati molti sistemi catalitici, basati sia su

complessi di metalli di transizione che su nanoparticelle metalliche supportate, che utilizzano acqua come solvente [103] [100]. Questo solvente presenta numerosi vantaggi rispetto ai tradizionali solventi organici come un basso costo, immediata reperibilità nonché assenza di rischi di infiammabilità alle alte temperature. Tuttavia, una seria limitazione all'uso dell'acqua come solvente è costituito dalla scarsa solubilità in questo solvente di molti substrati alcolici. Si è cercato di ovviare a questo problema aggiungendo opportuni tensioattivi per rendere maggiormente affine il reagente organico con la fase acquosa, oppure anche utilizzando solventi misti acquoso-organici, tuttavia queste soluzioni complicano il sistema catalitico e inoltre pongono l'ulteriore problema dell'estrazione del prodotto dalla miscela di reazione e del successivo ripristino del sistema catalitico stesso. Alcuni esempi dei sistemi catalitici più interessanti studiati per le ossidazioni di alcoli sono riassunti nelle tabelle 1.14 1.15 [105] [106] [107] [63] [108] [109] [110] [111].

Nel 2003 è apparso su "Angewandte Chemie" un articolo di Uozumi e Nakao [112] in cui è descritto un catalizzatore costituito da nanoparticelle metalliche di palladio supportate su una resina anfifilica a base di polistirene-polietilenglicole (PS-PEG), che ha dato ottimi risultati in reazioni di ossidazione di alcol benzilici (substrati modello sono alcol benzilico e (\pm) -1-feniletanolo) da parte di ossigeno molecolare in acqua. Questo sistema permette un'efficiente conversione nonostante la relativamente bassa solubilità in acqua della maggior parte degli alcoli utilizzati grazie al comportamento anfifilico della matrice polimerica, la quale permette la diffusione del substrato all'interno del polimero con conseguente ottimizzazione del contatto substrato-catalizzatore. Le condizioni di reazioni proposte dagli autori sono: temperatura 100°C o 60°C, pressione di O₂ di 1 bar, tempo di reazione 2-60 ore, concentrazione dell'alcol 0.78M, rapporti molari metallo/substrato 1/100 - 1/500 e, nel caso degli "1-alcanoli", la reazione viene condotta in una soluzione di carbonato di potassio acquoso 0.2M.

Un altro protocollo di riferimento nel campo delle ossidazioni di alcoli è quello messo a punto dal gruppo della Prof.ssa Prati (Università di Milano) [113] [114] [115]. Le condizioni di reazione, condotte in acqua, sono: temperatura 60°C, pressione di O₂ di 3 - 1.5 bar, tempo di reazione 2-60 ore, concentrazione dell'alcol 0.3M, rapporti molari metallo/substrato 1/500 - 1/250 e, nel caso degli "1-alcaoli", viene introdotta una base (idrossido o carbonato di sodio o potassio) in rapporto 1 : 1 con il substrato.

Substrato	Cat.	T (K)	Solvente	P _{O2} (atm)	t (h)	Conv. (%)	[S]	M/S	Rif.
1-feniletanolo	5% Pd-ARP	373	H ₂ O	1	20	>99	0.18M	1/23	106
	5% Pt-ARP	373	H ₂ O	1	8	97	0.1M	1/100	105
	1% Au-PI	303	1:1 BFT/H ₂ O + 3 equiv. base	1	3	96	0.08M	1/100	107
	Au/Cu ₃ Mg ₃ Al ₂ O _x	363	Mesitylene	1	3	99	1M	1/1306	104
	5.12% Au-EV	333	H ₂ O+ 1 equiv. base	1.5	1	75	0.3M	1/500	108
	1% Au/C	333	H ₂ O+ 1 equiv. base	1.5	1	61	0.3M	1/500	108
Alcol benzilico	5% Pd-ARP	373	H ₂ O	1	1.5	97	0.18M	1/23	106
	5% Pt-ARP	373	H ₂ O	1	24	82	0.1M	1/100	105
	Au-PVP	298	H ₂ O + 1/3 equiv. base	aria	6	10	0.17M	1/500	63
	Pd-PVP	298	H ₂ O + 1/3 equiv. base	aria	6	7	0.17M	1/500	
	3:1 Au:Pd-PVP	298	H ₂ O + 1/3 equiv. base	aria	6	10	0.17M	1/500	
	1:1 Au:Pd-PVP	298	H ₂ O + 1/3 equiv. base	aria	6	8	0.17M	1/500	
	1:3 Au:Pd-PVP	298	H ₂ O + 1/3 equiv. base	aria	6	13.8	0.17M	1/500	
	Au-PVP	358	H ₂ O + 1/3 equiv. base	1	6	17	0.17M	1/500	
	Pd-PVP	358	H ₂ O + 1/3 equiv. base	1	6	38.4	0.17M	1/500	
	3:1 Au:Pd-PVP	358	H ₂ O + 1/3 equiv. base	1	6	69	0.17M	1/500	

Figura 1.14: Panoramica sui catalizzatori di ossidazione

Substrato	Cat.	T (K)	Solvente	P _{O2} (atm)	t (h)	Conv. (%)	[S]	M/S	Rif.
Alcol benzilico	Degusta 5% Pt	333	Toluene	1.5	3	24	0.3M	1/500	110
	0.73% Au-0.27% Pd/C	333	Toluene	1.5	3	32	0.3M	1/500	
	Degusta 5% Pt	333	H ₂ O	1.5	3	43	0.3M	1/500	
	0.73% Au-0.27% Pd/C	333	H ₂ O	1.5	3	96	0.3M	1/500	
	5% Pd Engelhard E 10	333	H ₂ O	1.5	3	20	0.3M	1/500	
	0.3% Pd/C	333	H ₂ O	1.5	3	20	0.3M	1/500	
	0.4% Pt/C	333	H ₂ O	1.5	3	50	0.3M	1/500	
1-ottanolo	20% Pd-ARP	373	H ₂ O+ 1 equiv. base	1	40	90	0.18M	1/23	106
	10% Pt-ARP	373	H ₂ O	1	36	95	0.1M	1/100	
	Au/Cu ₃ Mg ₃ Al ₂ O _x	363	Mesitylene	1	3	34	1M	1/95	104
	5.12% Au-EV	333	H ₂ O+ 1 equiv. base	1.5	4	59	0.3M	1/500	108
	1% Au/C	333	H ₂ O+ 1 equiv. base	1.5	4	24	0.3M	1/500	108
	1% Pd/C	323	H ₂ O+ 4 equiv. base	3	4	2	0.3M	1/1000	109
	1% Au/C	323	H ₂ O+ 4 equiv. base	3	4	23	0.3M	1/1000	
	1% Pt/C	323	H ₂ O+ 4 equiv. base	3	4	4	0.3M	1/1000	
	1% Pd@Au/C	323	H ₂ O+ 4 equiv. base	3	4	93	0.3M	1/1000	
	1% Pt@Au/C	323	H ₂ O+ 4 equiv. base	3	4	62	0.3M	1/1000	

Figura 1.15: Panoramica sui catalizzatori di ossidazione

Entrambi i protocolli sono d'uso comune nel nostro gruppo di ricerca per testare NMS sia resine, sia microgeli metallati, ma in questa tesi le condizioni di reazione usate si basano sul secondo.

I vari tipi di nylon sono insolubili in acqua e precipitano rapidamente in sua presenza. Questa circostanza lascia prevedere che in presenza di acqua le NMS basate su poliammidi non siano attive o siano poco attive, in quanto potrebbero separarsi facilmente dalla fase dei reagenti. Per questo motivo si intende operare in fluoroalcoli, nei quali le poliammidi sono solubili. Come secondo aspetto positivo, la solubilità del diossigeno nei fluoroalcoli può essere fino a due ordini di grandezza maggiore che in acqua (a 298.15K e 101 KPa, la solubilità di O₂ è di 492 e di 407 mg·dm⁻³ in HFIP e TFE rispettivamente, mentre in acqua è di 41 mg·dm⁻³)[116]. Potrebbe quindi essere possibile lavorare in condizioni di pressione parziale di ossigeno più bassa rispetto ad altri solventi e, in particolare, impiegare aria invece che il gas puro. Un altro aspetto molto rilevante, soprattutto in campo industriale, è che questi solventi non sono tossici e infiammabili.

Il principale banco di prova di questi sistemi colloidali saranno, quindi, le ossidazioni aerobiche di alcoli e i substrati scelti sono l'(\pm) - 1-feniletanolo e l'1-ottanolo.

1.4.2 Reazione di idrogenazione via trasferimento di idruro

La reazione di idrogenazione via trasferimento di idruro è recentemente tornata in auge grazie alle recenti pubblicazioni sul catalizzatore commerciale a base di palladio Pd₀EnCat-NP [117] [118] [55]. Gli esempi più importanti di trasferimento di idruro sono la riduzione di chetoni (in particolare quelli arilici) ad alcoli e l'apertura riduttiva d'anello degli epossidi. Queste due trasformazioni hanno una rilevante importanza sintetica sia in laboratorio, sia nell'industria.

Le tecniche tradizionali prevedono l'impiego di reagenti stechiometrici come gli idruri metallici o metalli dissolti, tuttora oggetti di studio con recenti pubblicazioni [119] [120] [121]. Una riduzione con Pd/H₂ può effettivamente ridurre l'arilchetone [122], ma ci sono problemi di sovrariduzione dell'anello aromatico. Una soluzione sarebbe aggiungere alla miscela di reazione etilendiammina [123], ma questo rende ancora più problematico l'isolamento del prodotto e il riciclo del catalizzatore. La letteratura inerente a questa reazione comprende anche una riduzione via trasferimento di idruro non catalizzata ad alta temperatura [124].

La nostra attenzione si è concentrata sulla riduzione di chetoni e, mentre sono

presenti in letteratura esempi di catalisi omogenea di trasferimenti d'idruro (es. complessi di Ru [125] [126] [127]), in catalisi eterogenea sono scarsi.

Si è preso come riferimento la reazione di idrogenazione dell'acetofenone catalizzata da Pd₀EnCat-NP dove la fonte di idruro è l'acido formico. Le condizioni di reazione sperimentali ottimizzate per questo catalizzatore sono:

- temperatura 24°C,
- tempo di reazione 21 ore,
- concentrazione dell'alcol 0.08M,
- rapporto molare metallo/substrato 1/10,
- HCOOH/ N(Et)₃ in rapporto 1 : 1 e in concentrazione complessiva 8M,
- il solvente è acetato di etile.

L'utilizzo di queste condizioni è incompatibile con un sistema Pd-PA per la sua insolubilità dovuta al mezzo e all'elevato rapporto molare metallo/substrato. Si è reso indispensabile la modifica del protocollo sperimentale in tre dei suoi punti:

- l'acetato di etile è stato sostituito dal TFE,
- la base è stata sostituita con KOH,
- il nuovo rapporto molare metallo/substrato è 1/500.

Capitolo 2

Scopo ed articolazione della tesi

In una precedente tesi di dottorato si è messo a punto un protocollo di sintesi capace di produrre NMS da poliammidi con il metodo “Polyol Process” assistito da MW. Questi materiali sono stati caratterizzati e testati come catalizzatori nelle reazioni di idrogenazione della miscela cis-trans del citrale (aldeidi α,β -insature) e nella reazione di Heck tra 4-bromoacetofenone e n-butilacrilato.

Questa tesi nasce dall’idea di sintetizzare materiali con una procedura tale da operare in condizioni più blande e senza l’ausilio di MW. A questo scopo le novità introdotte dal punto di vista sintetico sono l’uso di acido formico e di fluoroalcoli (2,2,2-trifluoroetanolo, TFE; 1,1,1,3,3,3-esafuoro-2-propanolo, HFIP) come solventi per la sintesi. L’uso dell’acido formico, inoltre, comporta l’ulteriore vantaggio derivante dalle sue proprietà riducenti, che permettono, oltre alla solubilizzazione del polimero, la riduzione del precursore metallico, almeno per i metalli nobili.

I metalli presi in considerazione sono Pd, Au, Pt. Sarà oggetto di studio anche la sintesi di sistemi bimetallici, in particolare di oro-palladio, mediante coriduzione dei due precursori metallici.

Il banco di prova di questi materiali saranno i test catalitici seguenti:

- ossidazione con diossigeno di alcoli, attivati e non, in condizioni blande;
- idrogenazione via trasferimento di idruro (solo per i monometallici di Pd).

Ulteriore scopo della tesi è la messa a punto di una procedura di “workup” per le reazioni appena citate e di “setup” per l’analisi quantitativa.

Capitolo 3

Risultati e discussione

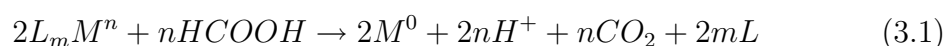
3.1 Sintesi dei nanocompositi metallo-poliammide

I sistemi sintetizzati in questa Tesi sono stati preparati con una nuova metodica “bottom-up” per via umida e in condizioni blande. La messa a punto di questo nuovo protocollo sperimentale, senz’altro una novità per questi materiali, è stata oggetto di studio nella prima parte della Tesi.

Questo tipo di approccio è molto vantaggioso in quanto di facile allestimento e buona versatilità.

Le poliammidi o nylon sono polimeri insolubili nella maggioranza dei solventi abituali, ma, se sciolte e riprecipitate, sono capaci di intrappolare quantità considerevoli di solvente (e di non solvente usato per la precipitazione). Solo dopo un trattamento termico a temperatura moderata ($30 \div 40^\circ\text{C}$) e a bassa pressione ($6 \div 7$ mmHg) per alcuni giorni si riescono ad ottenere campioni ben essiccati. I solventi capaci di sciogliere i nylon sono pochi: acido solforico concentrato, acido formico, alcuni fluoroalcoli e parzialmente anche l’acido acetico.

L’uso di acido formico permette non solo di sciogliere il polimero, ma anche la riduzione di alcuni precursori, complessi e sali, dei metalli nobili (questo solvente ha infatti proprietà riducenti, seppur modeste a causa della sua acidità), visto il loro carattere di forti ossidanti (vedi equazione 3.1).



Sperimentalmente si è notato che per alcuni metalli la velocità di riduzione segue con buona approssimazione l’andamento dei rispettivi potenziali di riduzione (Tabella 3.1):

$\text{Au}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Au}^0$ $+ 1.52 \text{ V}$	$\text{Pd}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pd}^0$ $+ 0.92 \text{ V}$
$\text{AuCl}_4^- + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Au}^0 + 4 \text{Cl}^-$ $+ 0.994 \text{ V}$	
	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0$ $+ 0.80 \text{ V}$
$\text{PtCl}_6^{2-} + 4 e^- \rightleftharpoons \text{Pt}^0 + 6 \text{Cl}^-$ $+ 0.74 \text{ V}$	

Tabella 3.1: Le semireazioni di riduzione degli ioni e dei complessi dei metalli nobili

Infatti, a parità di condizioni, il primo precursore a ridursi è il complesso cationico di Au(III), $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$, seguito dal complesso di Pd(II), $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, da quello di Ag (I) ¹, Ag_2CO_3 , e da quello di Pt(IV), PtCl_6^{2-} . Un caso particolare è la riduzione del complesso tetracloroaurato(III): questo complesso in acido formico è estremamente stabile (non vi sono segni di riduzione neanche dopo due settimane).

Tenendo conto che la velocità osservata di riduzione è conseguenza di effetti sia cinetici, sia termodinamici, un ipotesi (da verificare) è se queste velocità dei precursori metallici sono influenzate dall'azione del mezzo acido: la rapida riduzione nell'ordine di precursori $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$, del $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ e dell' Ag_2CO_3 può essere dovuta alla capacità del mezzo acido di rimuovere i leganti ai centri metallici. Infatti l'acido formico può protonare i gruppi amminici, gli ioni acetati e il carbonato liberando in questo modo l'atomo metallico dalla stabilizzazione dei leganti e rendendo più facile la sua riduzione. Questo fenomeno non avviene con i cloro complessi, perchè l'espulsione dei leganti cloro non è assistita dal mezzo acido, e quindi sono i più resistenti alla riduzione. Infatti usando questi precursori, si è reso necessario l'uso di un altro riducente o, nel caso del platino, di un'altra procedura di sintesi (il solvente è il TFE e l'agente riducente è lo STEBI).

La formazione di specie metalliche cationiche in soluzione sembra importante per l'aggancio dei centri metallici ai gruppi funzionali del polimero. Come già menzionato in precedenza, questo fattore è cruciale per un controllo dimensionale delle nanoparticelle.

Infatti Au1-PA6/6 e Au-PA6 presentano entrambi una colorazione rosa pallido, mentre Au2-PA6/6 è di colore blu scuro. La colorazione dei materiali dipende da

¹Questo composito non è stato inserito nel presente lavoro

molti fattori, ma è comunque indicativa delle dimensioni medie delle particelle. La colorazione blu dei compositi di oro è verosimilmente compatibile con particelle di dimensioni di alcune decine di nanometri, mentre il colore rosso (rosa) è indicativo di nanoparticelle più piccole. Ciò suggerisce che con $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ si ottenga un controllo dimensionale migliore. In effetti con HAuCl_4 , anche nelle preparazioni in glicole etilenico assistite da MW, il controllo dimensionale è risultato molto scadente [91]. Assieme ad una certa frazione di nanoparticelle di dimensioni ridotte ($3 \div 5$ nm), c'è la presenza di aggregati che raggiungono quasi il micrometro ed escono dalla definizione di nanoparticelle (o colloidali) [91].

3.2 Caratterizzazione dei sistemi metallo-poliammide

3.2.1 Analisi elementare e ICP

Vengono riportati di seguito i risultati dell'analisi elementare e dell'analisi ICP. Da questi dati è stato ricavato il rapporto molare metallo/azoto.

Sulla base di studi precedenti [91], si è scelto di eseguire le sintesi lavorando con un rapporto M/P pari a 1/25 circa (Pd1-PA6, Pd-PA6/6, Pd-PA11, Au1-PA6/6, AuPd1-PA6), a 1/50 (Pd2-PA6,) e a 1/100 (Au1-PA6, Pt-PA6, AuPd2-PA6). Sempre sulla base di da questi studi, si è scelta la coppia metallo-polimero ottimale in funzione della capacità di controllo dimensionale delle poliammidi verso i diversi metalli.

Ad ogni modo, in generale questi tre metalli hanno una buona affinità con il polimero, in modo particolare per la PA6. E' da sottolineare che parte del polimero non è coinvolta nell'interazione con il metallo. Questo fatto è evidente da vari fattori:

- dal colore (trattato successivamente);
- da valori in alcuni casi eccessivi dell'analisi ICP;
- da valori anomali di conversione nelle prove catalitiche effettuate.

Il semplice esame visivo del colore dei materiali, indica come non siano omogenei (soprattutto con PA6/6 e PA11) e qualche volta nella fase di purificazione del composito (nella centrifugazione) si è separata una parte di polimero galleggiante

Materiali	% C	% C	% H	% H	% N	% N
	teorico	sperim.	teorico	sperim.	teorico	sperim.
Pd1-PA6	63.7	59.56	9.8	9.23	12.4	12.22
Pd2-PA6	63.7	62.14	9.8	9.6	12.4	12.6
Pd-PA6/6	63.7	43.89	9.8	6.51	12.4	9.30
Pd-PA11	72.1	72.06	11.5	11.76	7.6	7.97
Au1-PA6	63.7	61.21	9.8	9.64	12.4	12.21
Au1-PA6/6	63.7	8.08	9.8	1.08	12.4	1.79
AuPd1-PA6	63.7	56.71	9.8	8.65	12.4	11.60
AuPd2-PA6	63.7	60.63	9.8	9.44	12.4	12.37
PA6	63.7	63.60	9.8	9.66	12.4	12.41

Figura 3.1: Dati di analisi elementare teorici e sperimentali

e incolore. L'ipotesi (da verificare) è che questa frazione, probabilmente a basso peso molecolare, si sia separata senza aver interagito con il metallo. Nel caso di nanocompositi di PA6/6, le analisi elementari sono risultate molto diverse dai valori attesi: i metalli sono presenti in largo eccesso rispetto al rapporto ponderale iniziale metallo-polimero e le percentuali sperimentali di C, H, N (ponderali) sono risultate molto inferiori a quanto atteso, sebbene in rapporti reciproci analoghi a quelli della composizione della PA6/6. Simili discordanze per i nanocompositi di PA6/6 erano stati già osservati nella preparazione mediante "Polyol Process" assistita da MW [91].

Nel caso della PA6, questi fenomeni di segregazione non si sono verificati, ma erano comunque visibili tonalità di colore diverse nel materiale.

Nei lavori precedenti era emerso che il polimero poteva intrappolare grandi quantità di solvente (glicole etilenico), tra il 50 e il 75% in peso, e solo un trattamento termico (70°C) prolungato riduceva questa percentuale a sotto il 3% (analisi TGA) [91]. Nel presente lavoro tutti i materiali sono stati seccati ad una temperatura di 35°C e ad una pressione di 6 mmHg. Queste condizioni permettono di ottenere un campione con tracce di solvente, pur rimanendo al di sotto della temperatura di transizione vetrosa del polimero. È opportuno evitare di superarla, infatti, affinché non vengano facilitate eventuali migrazioni delle nanoparticelle e con esse il rischio di una loro coalescenza.

La vicinanza dei valori delle percentuali di C, H, e N ai valori teorici della poliammide 6 dimostra che il protocollo di essiccazione impiegato garantisce un'efficiente rimozione dei solventi e delle specie volatili in generale.

Materiali	Contenuto teorico di metallo (% in peso)	Contenuto sperimentale di metallo (% in peso)	Rapporto molare teorico metallo / N ammidico	Rapporto molare sperimentale metallo / N ammidico
Pd1-PA6	4.26%	4.22%	1 / 22	1 / 22
Pd2-PA6	1.48%	1.26%	1 / 63	1 / 76
Pd-PA6/6	2.11%	3.99%	1 / 22	1 / 26
Pd-PA11	2.48%	2.34%	1 / 23	1 / 25
Au1-PA6	1.29%	1.43%	1 / 130	1 / 122
Au1-PA6/6	2.84%	8.86%	1 / 30	1 / 22
Au2-PA6/6	6.3%	9.92%	1 / 14	n.d.
Pt-PA6	1.24%	1.14%	1 / 140	n.d.
AuPd1-PA6	6.9% in Au 3.5% in Pd	5.36% in Au 3.87% in Pd	1 / 26 1 / 26	1 / 30 1 / 23
AuPd2-PA6	1.82% in Au 0.88% in Pd	1.49% in Au 1.14% in Pd	1 / 95 1 / 104	1 / 117 1 / 82

Figura 3.2: Dati di analisi ICP teorici e sperimentali

3.2.2 Analisi DRIFT

Come già descritto nel paragrafo delle caratterizzazioni nel capitolo introduttivo, gli spettri in DRIFT dei compositi hanno tre regioni interessanti, la banda ammidica I ($1680-1630\text{ cm}^{-1}$), la banda ammidica II ($1570-1515\text{ cm}^{-1}$) e la banda di stretching NH (spesso due contributi attorno a 3400 e 3310 cm^{-1}).

Quelli mostrati sono esempi significativi, validi per tutti i campioni analizzati.

Gli spettri dei nanocompositi di Pd con PA6, PA6/6 e PA11 sono del tutto simili a quelli delle rispettive poliammidi e quindi non riportano informazioni significative sulla natura dell'interazione metallo-polimero.

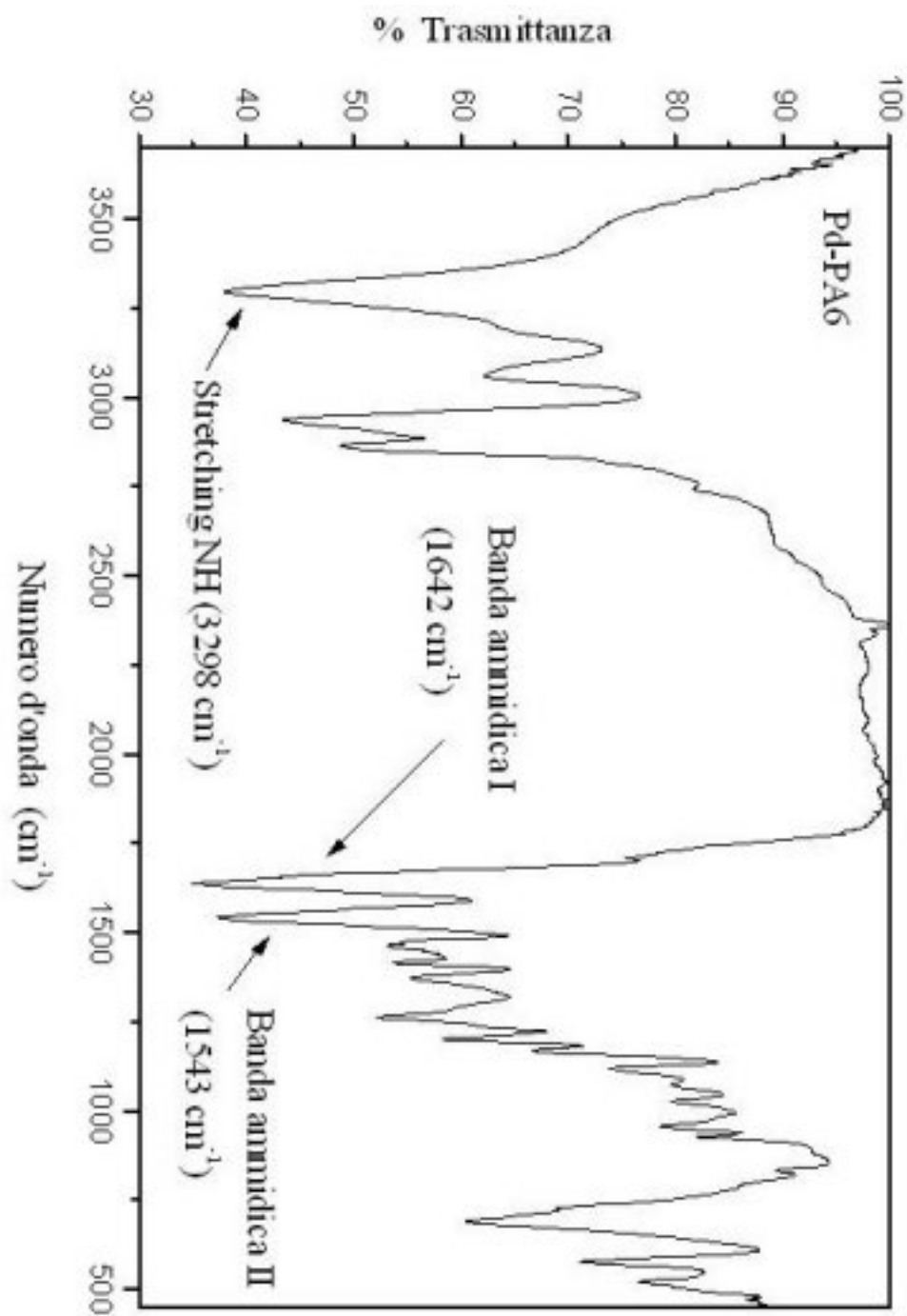


Figura 3.3: Spettro IR del composito Pd-PA6

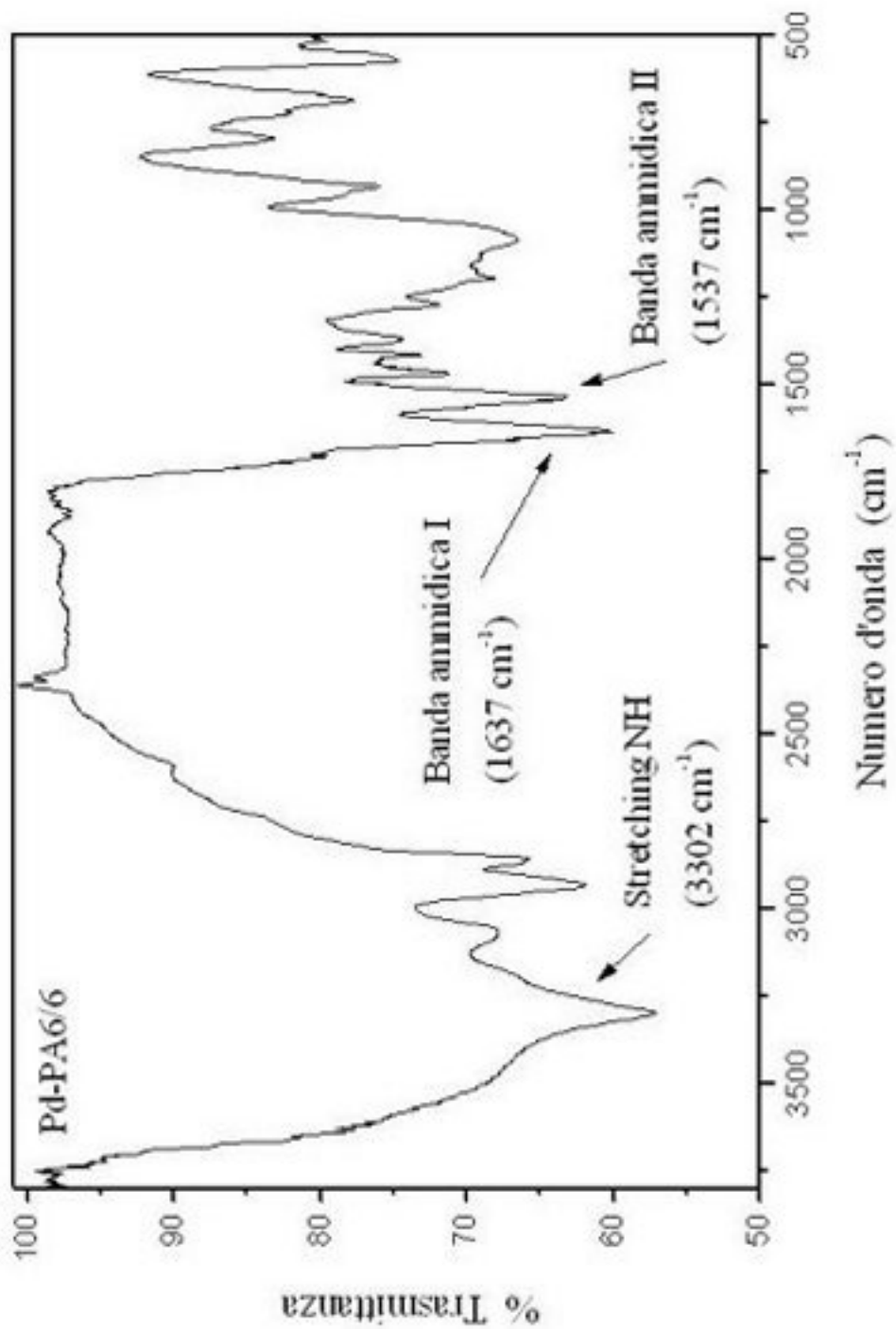


Figura 3.4: Spettro IR del composito Pd-PA6/6

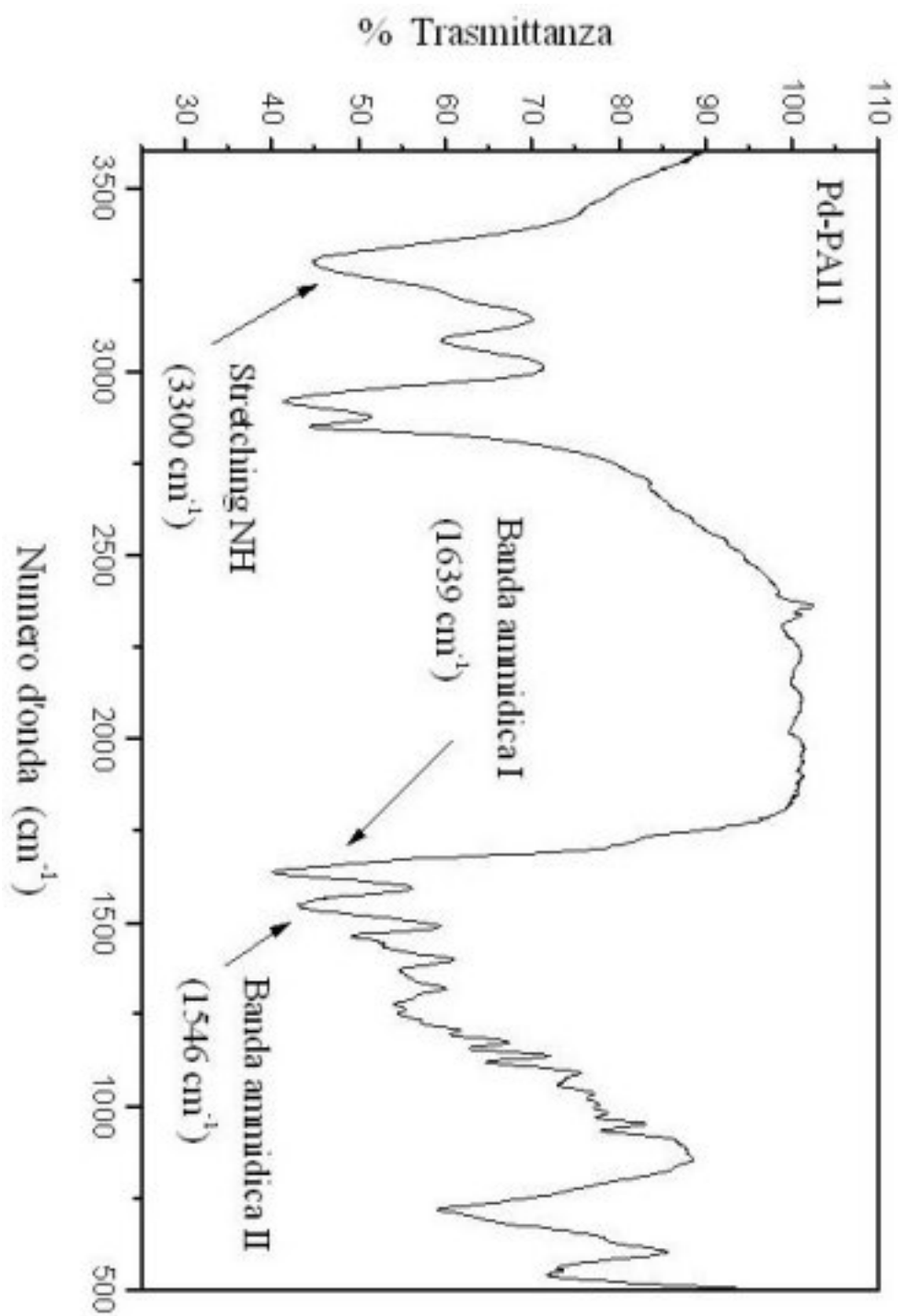


Figura 3.5: Spettro IR del composito Pd-PA11

3.2.3 Analisi TEM

La caratterizzazione TEM è stata condotta a titolo esemplificativo sul nanocomposito Pd1–PA6. L’analisi delle immagini TEM ha consentito di determinare le dimensioni delle nanoparticelle sintetizzate, considerando quali parametri il diametro medio e la distribuzione dei diametri. La valutazione del diametro medio è stata effettuata misurando le dimensioni di settantuno nanoparticelle (figura 3.6).

Il diametro medio calcolato su tutte le particelle è di 4.2 ± 3.2 nm (deviazione percentuale 76.2%) (figura 3.7), ma diventa di 3.5 ± 1.2 nm (deviazione percentuale 34.3%) se escludiamo dal conteggio le particelle osservate con diametro superiore a 10 nm. In effetti il loro numero è così esiguo che il nanocomposito può essere lecitamente descritto come un sistema con dimensioni medie di 3.5 nm e l’occasionale presenza di nanoparticelle relativamente grandi. Dalla foto in bassa risoluzione (figura 3.6a) è possibile notare come con questo polimero le nanoparticelle, sempre di forma sferica, risultino ben isolate le une dalle altre, senza formazioni a grappolo in nessuna delle zone analizzate.

La foto in alta risoluzione (HRTEM) (figura 3.6b) e delle nanoparticelle mostra chiaramente i filari atomici di una nanoparticella, i quali distano tra di loro di 2.24\AA compatibile con le distanze reticolari del palladio (distanza tabulata di 2.25\AA [128]). L’analisi della Trasformata di Fourier dell’immagine TEM delle nanoparticelle evidenzia tre diversi spot, compatibile con la natura geminale della particella. Dal confronto tra i campioni ottenuti con la preparativa “Polyol Process” assistita da MW e quello ottenuto con la procedura in FA (sviluppata in questa Tesi), si possono fare alcune osservazioni:

1. la sintesi con il polimero PA6/6 in glicole assistita da MW produce nanoparticelle con diametro medio più piccolo rispetto alla stessa sintesi in acido formico, ma con una distribuzione più allargata [91];
2. il campione Pd1–PA6 presenta nanoparticelle con dimensioni medie inferiori all’analogo campione sintetizzato con il “Polyol Process” assistito da MW, il diametro medio è di 6.27 ± 2.45 nm (deviazione percentuale 39.1%) [91]. Se si entra più nel dettaglio si nota che il limite superiore dimensionale è identico, ma in Pd1–PA6 il numero di nanoparticelle di grande dimensioni è assai minore;

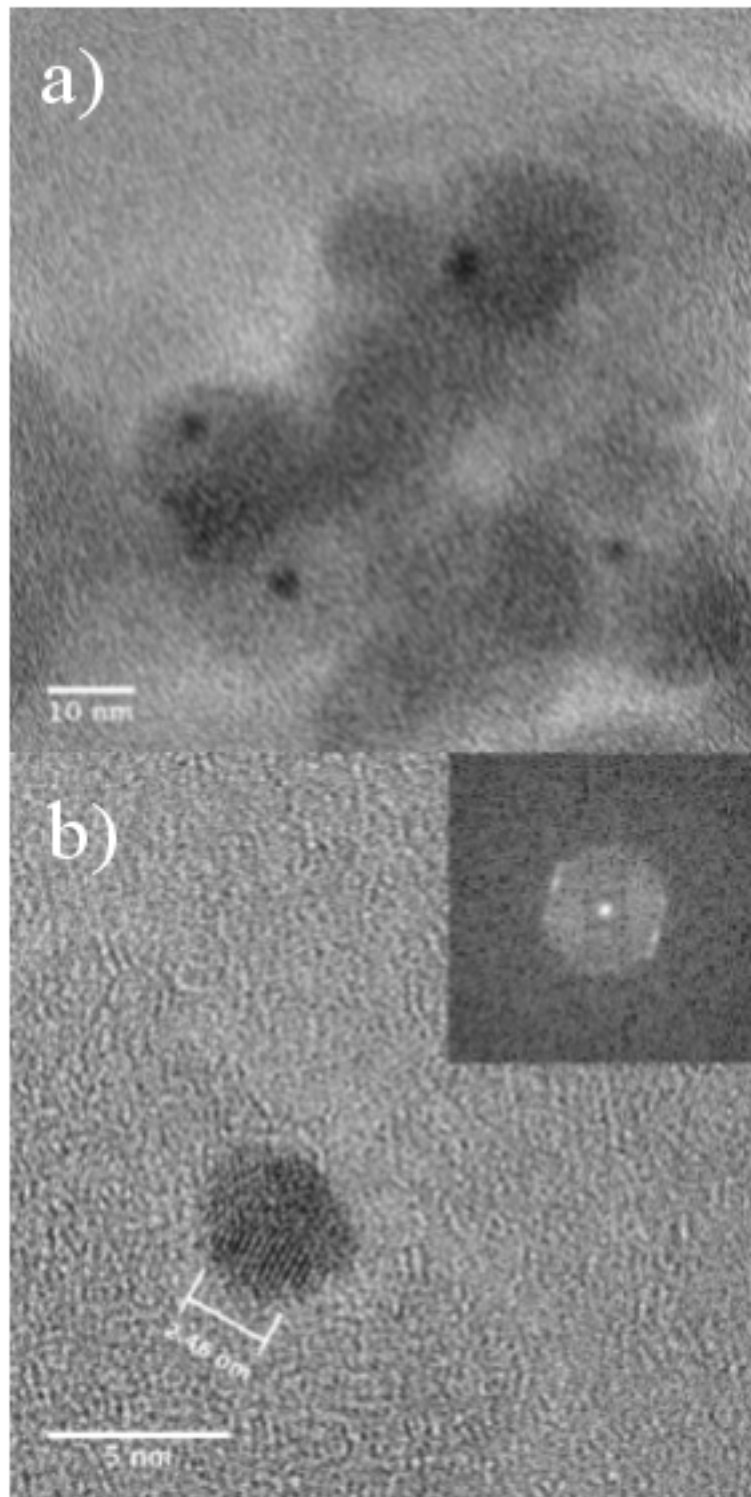


Figura 3.6: Foto TEM in bassa (a) e in alta risoluzione (b) con il pattern di diffrazione di una nanoparticella

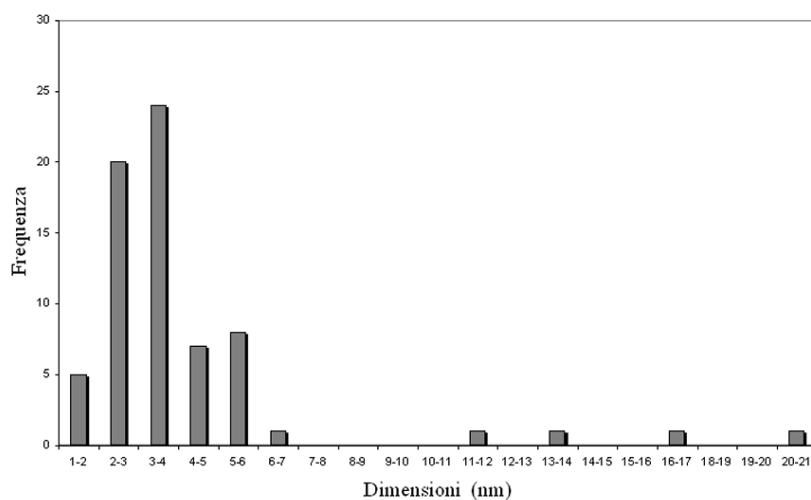


Figura 3.7: La distribuzione dimensionale di Pd1–PA6

3. confrontando i dati sulla percentuale in peso di metallo nel polimero nei due nanocompositi, si osserva che essa è minore nel campione preparato con il “Polyol Process” assistito da MW (1.86% contro 4.22%; i rapporti molari adottati nelle due sintesi sono simili). Nonostante l’apparente minor contenuto di metallo, che dovrebbe favorire la formazione di nanoparticelle più piccole, le loro dimensioni sono maggiori che in Pd1–PA6.

Sembra verosimile ipotizzare (ma occorrono ulteriori conferme sperimentali) che il nanocomposito prodotto precedentemente per “Polyol Process” sia molto più eterogeneo di quello sintetizzato con la procedura in FA, frazioni di polimero molto ricche in metallo e altre molto povere.

In conclusione, da quanto osservato sembra che l’uso dell’acido formico permetta un miglior controllo dimensionale rispetto al metodo “Polyol Process” assistita da MW, nonostante che la sintesi con questo mezzo consenta di ottenere colloidali con dimensioni medie maggiori.

3.3 Risultati catalitici

3.3.1 Ossidazioni di alcoli

L'attività catalitica dei materiali sintetizzati in questa tesi è stata testata in reazioni di ossidazione di alcoli primari e secondari ad aldeidi e chetoni utilizzando ossigeno molecolare come ossidante.

In precedenza [91], compositi analoghi sintetizzati via "Polyol Process" assistito da MW sono stati testati in reazioni di idrogenazione selettiva del citrale (miscela di cis-trans 3,7-dimetil-2,6-ottadienale) e nella reazione di Heck, assistita e non da riscaldamento a MW. I solventi impegnati in queste reazioni non ha mai consentito che la miscela di reazione fosse omogenea (il catalizzatore rimaneva indissolto) e quindi l'attività catalitica valutata riguardava le sole nanoparticelle disposte sulla superficie del polimero e accessibili ai vari substrati usati.

L'approccio in questo lavoro è stato diverso. Si è cercato un solvente capace di sciogliere il polimero e i reagenti in modo da realizzare una situazione "quasi omogenea". Queste caratteristiche sono state trovate nei fluoroalcoli TFE e HFIP. Da prove di solubilità è emerso che entrambi i solventi sciolgono, in misura diversa, tutte le tre poliammidi utilizzate. Il migliore è senza dubbio HFIP, ma è anche il più costoso. Il TFE scioglie ottimamente il PA6, e, in maniera meno efficace, gli altri due. Per questi motivi si è scelto di utilizzare nelle prove catalitiche preliminari la coppia TFE/ M-PA6 (M sta per il/i metallo/i) e, di conseguenza, la sintesi dei nanocompositi si è concentrata sull'uso di questa poliammide, che oltretutto consente di ottenere materiali di composizione molto più controllata (Tabelle 3.1 e 3.2). Si è scelto inoltre di condurre questi test catalitici in condizioni basiche. Questa scelta, ampiamente descritta in letteratura, è una misura che favorisce lo stadio di deidrogenazione della superficie del metallo (secondo stadio in figura 1.13) e quindi fa tendere il sistema verso i prodotti. A questo proposito sono state eseguite le prove di solubilità di alcune comuni basi in fluoroalcoli. Sono risultati molto e parzialmente solubili, rispettivamente, l'idrossido di potassio e quello di sodio, mentre sono scarsamente solubili tutti i carbonati, tranne quello di cesio. È possibile che la forza della base favorisca la dissoluzione, data la relativa acidità dell'idrogeno ossidrilico del fluoroalcol (pK_a 9.3 e 11.4 rispettivamente di HFIP e TFE).

Nell'ambito di questo lavoro di tesi le reazioni di ossidazione sono state condotte con substrati alcolici modello ((\pm) - 1-feniletanolo e 1-ottanolo), senza alcuna

procedura di start-up ed è stata verificata preventivamente la solubilità di questi reagenti e dei corrispondenti prodotti nel solvente fluorurato, anche in condizioni basiche.

Le condizioni scelte per testare questi materiali sono state mutuare dal protocollo messo a punto dal gruppo della Prof.ssa Prati dell'Università di Milano. Vista la bassa temperatura di ebollizione di TFE e HFIP (rispettivamente 73.6° e 58°C), è sembrato opportuno adottare una temperatura di esercizio ($T = 60^\circ\text{C}$) inferiore alla T_{eb} di TFE, il solvente normalmente impiegato per le prove catalitiche. Il rapporto metallo/substrato è stato mantenuto costante e pari a 1/500, tale da non essere del tutto irrealistico rispetto ad un'eventuale applicazione tecnica.

La pressione di esercizio di ossigeno molecolare è stata di 3 bar, ma in alcuni casi si è operato anche a 1.5 bar. Come riportato in precedenza, l'O₂ in fluoroalcol è più solubile di circa 10 volte rispetto che in acqua e sarebbe in principio possibile abbassare la pressione di esercizio, mantenendo un'elevata concentrazione di ossigeno molecolare in soluzione. La scelta di operare ad una pressione relativamente alta è motivata dall'intenzione di voler mantenere il catalizzatore in condizioni sovraossidative. Schouten *et al.*[129] hanno studiato la cinetica della reazione di ossidazione del α -D-glucopiranoside con ossigeno molecolare su un catalizzatore Pt/C, 5% (Engelhard) commerciale. Hanno dimostrato, anche grazie allo sviluppo in un modello cinetico, che la sovraossidazione della superficie metallica è la causa ominante della disattivazione del catalizzatore. Quindi le condizioni sovraossidative impiegate hanno lo scopo di selezionare i catalizzatori più resistenti da questo punto di vista.

Per avere un termine di paragone dell'attività catalitica dei compositi metallo-PA, si è pensato di utilizzare nelle medesime condizioni un catalizzatore commerciale Pd/C, 5% (Aldrich). A questo, è stato affiancato un catalizzatore, Au-EV, sintetizzato nel nostro gruppo di ricerca e che ha dato buoni risultati in ambiente acquoso [109]. Questo materiale è stato ottenuto a partire da un microgel preparato dai monomeri N,N-dimetilacrilammide/etilendimetacrilato/vinilpiridina in rapporto 8 : 1 : 1 polimerizzati per via radicalica, il quale è stato metallato al 5.12% con oro (dimensione media dei nanocluster 2.4 ± 0.7 nm). Le prove di solubilità preliminari hanno mostrato un discreto rigonfiamento sia in TFE, che in HFIP, per cui si è scelto di testarlo in fluoroalcol. Tuttavia, ci si è accorti poi che in condizioni basiche il sistema non era particolarmente stabile. A seconda della base, si è notato che a fine reazione il catalizzatore, inizialmente quasi perfettamente disciolto,

precipitava sotto forma di ammasso gelatinoso.

Riassumendo, le condizioni di reazione, condotte in TFE, sono: temperatura 333K, pressione di O₂ di 3 bar (tranne alcune prove a 1.5 bar), tempo di reazione 1-20 ore (di norma 4 per l'(\pm) - 1-feniletanolo) e 20 per l'1-ottanolo), concentrazione del substrato 0.3M, rapporti molari metallo/substrato 1/500 (e una prova con 1/1000) e rapporto molare substrato/base di 1/1.

I risultati catalitici sono riportati nelle tabelle (3.9) e (3.10). Alla luce dei risultati catalitici, è possibile fare alcune considerazioni:

1. In generale i nanocompositi metallo-poliammide sono scarsamente attivi, salvo il bimetallico AuPd1-PA6; ciò non è del tutto sorprendente, perchè la prima riguarda un confronto a parità di condizioni tra le conversioni ottenute con i compositi monometallici e quelli bimetallici (almeno il AuPd1-PA6): emerge anche dalla letteratura, i catalizzatori bimetallici hanno attività anche di molto superiore rispetto ai monometallici [113] [114] [115].
2. Nel caso del miglior catalizzatore AuPd1-PA6 a 1.5 bar (prove 6 e 8, tabella 3.9) se si dimezza il rapporto metallo/substrato si dimezza anche la resa. Ciò suggerisce che quest'ultima sia proporzionale a parità di tempo (1 h) alla quantità di catalizzatore, il che escluderebbe l'intervento di limitazioni diffusive.
3. Il catalizzatore AuPd2-PA6 differisce da AuPd1-PA6 per il minor contenuto di metallo (1.49% - 1.14% contro 5.36% - 3.87%); ciò implica che a parità di rapporto metalli/substrato sia stato necessario introdurre una maggior quantità di AuPd2-PA6 e quindi si sia operato in presenza di una quantità di poliammide relativamente alta, con due possibili effetti:
 - la più elevata concentrazione di polimero in soluzione causa anche un aumento della viscosità della soluzione tale da limitare la velocità di trasporto di massa;
 - il metallo cataliticamente attivo è più schermato dal polimero e meno disponibile a interagire con i reagenti.
4. Se il catalizzatore AuPd1-PA6 sembra risentire favorevolmente della riduzione della pressione di O₂ da 3 (prova 7, tabella 3.9) a 1.5 bar (prova 6, tabella 3.9), si noti come a parità di tempo la conversione sia molto maggiore nelle

condizioni di pressione ridotta. Poichè non è stato determinato l'andamento della conversione nel tempo, non è possibile stabilire le cause di questo comportamento, ma si possono fare due ipotesi:

- a pressione più alta, la superficie metallica viene sovraossidata precocemente e irreversibilmente, un tipo di avvelenamento molto comune nei catalizzatori per ossidazioni;
- il catalizzatore presenta un periodo di induzione che si allunga al crescere della pressione di ossigeno; ciò potrebbe avvenire nel corso di una sua sovraossidazione iniziale reversibile, che richiede uno stadio di "pulizia" della superficie metallica da parte, per esempio, del substrato alcolico, resa più difficile da una pressione di ossigeno relativamente alta.

5. Un'ultima considerazione riguarda i risultati ottenuti dai catalizzatori di riferimento:

- Pd/C ha manifestato un'attività superiore, benchè bassa, ai nanocompositi Pd-PA (Pd1-PA6 e Pd2-PA6) a parità di condizioni. In prima approssimazione ciò suggerisce che una forte interazione metallo-polimero inibisca l'attività catalitiche o che la presenza del polimero sia di ostacolo ai substrati nel raggiungimento dei siti attivi sulla superficie metallica. Tuttavia l'alta attività riscontrata per AuPd1-PA6 dimostra che questi possibili effetti negativi del polimero potrebbero essere poco rilevanti.
- I risultati ottenuti su Pd/C con e senza base confermano le osservazioni provenienti dalla letteratura: la presenza di un ambiente alcalino favorisce la reazione aumentando la conversione, in questo caso del 100% circa (prove 10 e 11, tabella 3.10) e che l'attività catalitica può dipendere dalla natura della base (prove 10 e 12, tabella 3.10).
- In generale i catalizzatori di palladio (Pd1-PA6, Pd2-PA6, Pd/C) sono comunque scarsamente attivi. Ciò potrebbe essere dovuto alla scarsa efficacia dell'azione delle basi nel deprotonare il substrato, a causa della competizione del solvente fluoroalcolico, nettamente più acido. Resta il fatto che con i catalizzatori bimetallici le prestazioni catalitiche risultano nettamente migliori, il che potrebbe implicare che con questi sistemi

l'intervento della base potrebbe non essere necessario o comunque meno critico.

- Il catalizzatore di oro su microgel Au/EV nelle condizioni impiegate per i nanocompositi delle poliammidi, risulta nettamente meno attivo (6.5%, prova 13, tabella 3.10) che nelle condizioni acquose adottate dalla prof.ssa Prati (conversione del 75% dopo 1 ora [109]). É stato quindi deciso di testarlo in condizioni acquose con il setup sperimentale messo a punto per questa Tesi. L'attività è effettivamente migliorata (conversione del 20.7% dopo 1 ora, prova 14, tabella 3.10), ma è risultata comunque inferiore a quella di riferimento [109]. Questo dimostra che probabilmente il setup sperimentale impiegato in questa Tesi non è ottimale e quindi lascia sperare che le prestazioni catalitiche dei nanocompositi possono essere migliorate. In particolare sembrano importanti le condizioni di mescolamento. Infatti passando da un'ancoretta cilindrica (3.8A) ad una a bastoncino (3.8B), la resa della reazione diminuisce (conversione del 9.6% con l'ancoretta B, prova 15, tabella 3.10; conversione del 20.7% con l'ancoretta A, prova 14, tabella 3.10). Pertanto risulta critico individuare la combinazione reattore-sistema di agitazione più appropriata per garantire le migliori prestazioni catalitiche possibili.



Figura 3.8: I due modelli di ancorette: A) cilindrica, tipo double spinfin e B) a bastoncino, stir bar

	Materiale	% _w metallo	Substrato (mmol)	pO ₂ (bar)	Tempo (h)	Base (mmol)	S/M	Solvente V (mL)	Conv (%)
1	Pd1/PA6	4.22%	2.98	3	4	KOH 3.34	471	TFE 10	0.6
2	Pd2/PA6	1.26%	2.98	3	5	KOH 3.10	480	TFE 10	3.1
3	Pt/PA6	1.14%	2.98	3	4	KOH 3.13	491	TFE 10	2.1
4	Au/PA6	1.43%	3.31	3	4	KOH 3.02	546	TFE 10	1
5	Au/Pd1-PA6	5.36% Au 3.87% Pd	4.47	3	4	KOH 4.76	483	TFE 15	71
6	Au/Pd1-PA6	5.36% Au 3.87% Pd	2.98	1.5	1	KOH 3.06	489	TFE 10	23
7	Au/Pd1-PA6	5.36% Au 3.87% Pd	2.98	3	1	KOH 3.17	487	TFE 10	2.8
8	Au/Pd1-PA6	5.36% Au 3.87% Pd	2.98	1.5	1	KOH 3.26	990	TFE 10	12.8
9	Au/Pd2-PA6	1.49% Au 1.14% Pd	2.98	3	4	KOH 3.37	496	TFE 10	4.3

Figura 3.9: Dati catalitici e conversioni nelle prove di ossidazione del (±) - 1-feniletanolo

	Materiale	% w metallo	Substrato (mmol)	pO ₂ (bar)	Tempo (h)	Base (mmol)	S/M	Solvente V (mL)	Conv (%)
10	Pd/C	5%	2.98	3	4	KOH 3.37	507	TFE 10	5.0
11	Pd/C	5%	2.98	3	4	-	507	TFE 10	2.2
12	Pd/C	5%	2.98	3	4	K ₂ CO ₃ 3.23	520	TFE 10	12.4
13	Au/EV	5.12%	2.98	1.5	1	KOH 3.22	492	TFE 10	6.5
14	Au/EV	5.12%	2.98	1.5	1	KOH 3.13	489	H ₂ O 10	20.7
15	Au/EV	5.12%	2.98	1.5	1	KOH 3.16	500	H ₂ O 10	9.6
16	Au/EV	5.12%	2.98	1.5	1	NaOH 4.48	384	H ₂ O 10	18.6

Figura 3.10: Dati catalitici e conversioni nelle prove di ossidazione del (±) – 1–feniletanolo

Infine per quanto riguarda l'ossidazione dell'1-ottanolo, le prove condotte con i nanocompositi metallo-poliammide hanno sin qui dato tutte esito negativo, con conversioni del substrato nulle.

3.3.2 Idrogenazioni via trasferimento di idruro

I compositi di Pd-PA6 sono stati oggetto di prove di catalisi nella reazione di idrogenazione via trasferimento di idruro, ma con modesti risultati (vedi tabella). Le condizioni sono mutuata dalla letteratura [117]. I risultati ottenuti con i compositi preparati in questa Tesi sono confrontati con quelli ottenuti dal catalizzatore commerciale Pd⁰EnCat-NP. Dai dati di letteratura, la conversione attesa per il catalizzatore di riferimento era superiore al 99%, ma i risultati sperimentali mostrano una conversione circa del 50%. I compositi di Pd₂-PA6 sono stati testati con un rapporto metallo/substrato 50 volte superiore, in quanto il rapporto 1/10 avrebbe comportato la dissoluzione di un'eccessiva quantità di polimero. In generale entrambi i sistemi hanno comunque una limitata attività, verosimilmente attribuibile alla scarsità di catalizzatore. Vale la pena osservare, comunque, che in presenza di K₂CO₃ la conversione ottenuta (4.26%), più bassa, corrisponde ad un TON di 21, contro il valore di 5 osservato per il catalizzatore commerciale Pd⁰EnCat-NP.

Catalizzatore	% w metal	[Substrato] (mmol)	Tempo (h)	HCOOH (mmol)	Base (mmol)	S / M	Solvente	Conv (%)
[Pd ⁰ EnCat]	4 %	0.22	21	10.3	N(Et) ₃ 10.4	1 / 10	ACE	49.6%
Pd2 /PA6	1.26 %	0.80	21	40.0	KOH 40.0	1 / 500	TFE	0.5%
Pd2 /PA6	1.26%	0.80	21	40.0	K ₂ CO ₃ 40.4	1 / 500	TFE	4.26 %

Figura 3.11: Dati catalitici e conversioni nelle prove di idrogenazione dell'acetofenone

Capitolo 4

Conclusioni

In questo lavoro di Tesi sono stati preparati alcuni mono-compositi metallo-poliammide con una nuova metodologia di sintesi in fase liquida. Questi materiali mono- e bimetallici di palladio, platino e oro stabilizzati da PA6, PA6/6 e PA11 sono un raro esempio di colloidali metallici stabilizzati da poliammidi e preparati con un metodo “bottom-up”. Gli unici precedenti materiali di questo tipo sono stati riportati da Deki *et al.* (metodi “top-down”) [81][82][83][84][85][86][87][88][89] e da una Tesi di dottorato di ricerca presso il DiSC (“Polyol Process” assistito da MW, un metodo “bottom-up” per via umida) [91].

Il protocollo, innovativo per la sua semplicità e per le condizioni di sintesi blande, prevede la riduzione del precursore metallico nella soluzione contenente il polimero, disciolto a temperatura ambiente in acido formico. Esso è in grado di sciogliere la poliammide e allo stesso tempo ha un carattere riducente sufficiente a ridurre i precursori dei metalli nobili. Con questa metodologia preparativa sono stati sintetizzati anche compositi bimetallici Au-Pd.

Questa procedura, valida per il palladio e l’oro, necessita di sostanziali modifiche nel caso del platino. Per aumentare la velocità di riduzione del precursore di questo metallo, si è impostata una nuova procedura. Il solvente TFE consente la sintesi in soluzione del polimero e del precursore e la riduzione è ad opera dello STEBI. Queste due nuove procedure “bottom-up” hanno ampi margini di sviluppo nella preparativa di nuovi nanocompositi metallo-poliammidi.

L’analisi TEM di un campione di Pd-Poliammide 6 ha evidenziato come la matrice polimerica permetta di ottenere nanoparticelle piccole con un buon controllo dimensionale, di dimensioni medie pari a 4.2 nm.

Questi compositi sono stati testati come catalizzatori nella reazione di ossidazione

di due alcoli modello, (\pm) – 1–feniletanolo e 1–ottanolo in condizioni riferibili a procedure tipiche di letteratura [113][114][115] (333K, pO_2 1.5-3 bar, concentrazione del substrato 0.3M, rapporti molari metallo/substrato 1/500 - 1/250, 1-60 h, e nel caso di alcoli primari, la reazione avviene in eventuale base/substrato in rapporto molare 1:1).

La differenza principale consiste nella sostituzione del solvente acquoso, in cui le matrici poliammidiche sono insolubili, con un fluoroalcol, nel quale esse invece si sciolgono. I nanocompositi monometallici presentano tutti una bassa attività catalitica nell'ossidazione dell'(\pm) – 1–feniletanolo. A questo risultato ha contribuito il setup sperimentale, che si è rivelato non ottimale in alcuni esperimenti modello in ambiente acquoso con sistemi certamente attivi in acqua [109]. Da questo punto di vista, quindi le prestazioni catalitiche dei nanocompositi sono suscettibili di miglioramento. Oltre a ciò, la scarsa attività osservata potrebbe essere anche conseguenza dell'avvelenamento per sovraossidazione, come dimostrato dal fatto che in alcuni casi la diminuzione di pressione ha prodotto un effetto favorevole, almeno nei sistemi bimetallici. Infine, poichè i fluoroalcoli sono molto più acidi dell'acqua è verosimile che l'efficacia dell'azione delle basi impiegate sia ridotta dalla maggiore acidità del mezzo di reazione e che anche questo si rifletta negativamente sulla velocità dell'ossidazione.

Tuttavia, il sistema bimetallico AuPd1–PA6 si è mostrato molto più efficiente. Sembra quindi che la combinazione oro-palladio sia più resistente alla sovraossidazione e meno dipendente dall'efficacia dell'azione della base. Inoltre, per i sistemi bimetallici la diminuzione del tenore generale di metallo nel nanocomposito comporta una riduzione dell'efficienza catalitica (a parità di rapporto metallo-substrato), apparentemente a causa della maggior quantità di poliammide presente. Ciò potrebbe far aumentare la viscosità della soluzione e limitare la velocità di trasporto di massa o, più probabilmente, a causa di una più efficace schermatura delle nanoparticelle metalliche da parte della matrice polimerica. Pertanto, nonostante i nanocompositi siano disciolti nel mezzo di reazione, sembra che continui ad esistere una buona interazione della matrice polimerica con le nanoparticelle (bi)metalliche.

In prospettiva, quindi, i sistemi bimetallici sembrano quelli maggiormente promettenti e meritevoli di attenzione, sebbene le poche prove preliminari sulla ossidazione di 1–ottanolo condotte con AuPd1–PA6 siano state negative. Tuttavia, le condizioni adottate per questo lavoro di Tesi sono ampiamente non ottimizzate e ul-

teriori verifiche saranno necessarie per trarre conclusioni definitive sull'attività di questi sistemi. Infine, resta aperta la questione del ruolo del solvente e, in particolare, dell'effetto della particolare acidità dei fluoroalcoli rispetto all'efficienza catalitica in presenza di basi.

Capitolo 5

Parte sperimentale

5.1 Reagenti, Solventi, Apparecchiature

5.1.1 Strumentazione

Si veda la tabella (5.1).

GASCROMATOGRAFO - FID	Shimadzu GC-2014 Colonna capillare: Innowax 19095N-126 60m ID 0.53mm film 1 μ m
GASCROMATOGRAFO - MS	Varian Saturn 2100T Colonna capillare: Supelco 2 - 4273SPB50 30m ID 0.25mm film 0.55 μ m
SPETTROFOTOMETRO FT/IR	Jasco 460 Plus
SPETTROFOTOMETRO UV/VIS	Varian 50 Scan

Tabella 5.1: Strumentazione utilizzata

5.1.2 Reagenti e solventi

Si veda la tabella (5.2).

Reagente	Formula	Ditta
Acido cloridrico	HCl	Carlo Erba
Acido nitrico	HNO ₃	Carlo Erba
Acido solforico	H ₂ SO ₄	Carlo Erba
Acido formico	HCOOH	Acros Organics
Potassio idrossido	KOH	Riedel-de-Haën
Potassio carbonato	K ₂ CO ₃	BDH Chemicals
Sodio idrossido	NaOH	Carlo Erba
Esacloroplatinato di potassio	K ₂ [PtCl ₆]	di sintesi
Palladio acetato	[Pd(OAc) ₂]	Sigma-Aldrich
5% Palladio su carbone	5% Pd/C	Sigma-Aldrich
Acido tetracloroaurico	HAuCl ₄	di sintesi
Oro etilendiammina tricloruro	[Au(en) ₂]Cl ₃	di sintesi
Esaffluoroisopropanolo (HFIP)	CF ₃ CH(OH)CF ₃	Fluka
Trifluoroetanolo (TFE)	CF ₃ CH ₂ OH	Fluka
(±) – 1 – feniletanolo	C ₆ H ₅ CH(CH ₃)OH	Sigma-Aldrich
Acetofenone	C ₆ H ₅ C(O)CH ₃	Sigma-Aldrich
1-ottanolo	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH	Acros
Ottanale	CH ₃ (CH ₂) ₆ CHO	Merckel
Acido ottanoico	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	Acros
Fenolo	C ₆ H ₅ OH	Sigma-Aldrich
Acido benzoico	C ₆ H ₅ COOH	J.T. Baker
Benzaldeide	C ₆ H ₅ CHO	Sigma-Aldrich
Alcol benzilico	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	J.T. Baker
Trietilammina	N(CH ₂ CH ₃) ₃	J.T. Baker
Sodio Trietilboroidruro (STEBI)	Na(CH ₃ CH ₂) ₃ BH	Sigma-Aldrich
Acetato di etile (ACE)	CH ₃ C(O)OCH ₂ CH ₃	Carlo Erba
Acetone	CH ₃ C(O)CH ₃	Sigma-Aldrich
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	Carlo Erba
Dietiletere	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	Sigma-Aldrich
Isopropanolo	CH ₃ CH(OH)CH ₃	Carlo Erba
Etanolo assoluto	CH ₃ CH ₂ OH	J.T. Baker
Glicole etilenico	CH ₂ (OH)CH ₂ (OH)	Carlo Erba
Tetraidrofurano (THF)	▭ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ ▭	Carlo Erba
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	Carlo Erba

Tabella 5.2: Reagenti e solventi utilizzati

5.2 Sintesi dei sistemi metallo-poliammide

Di seguito vengono riportate le sintesi, le quali possono differire a seconda del precursore metallico usato.

5.2.1 Procedura generale per Pd - PA

La preparazione dei sistemi colloidali stabilizzati da nylon avviene mediante “metallazione” del polimero, sciolto in acido formico (FA). Il solvente funge anche da riducente e la velocità di riduzione viene calibrata grazie al controllo della temperatura.

Sintesi del Pd1 - PA6

In un pallone sono stati sciolti 732.2 mg di PA6 in 10 mL di FA sotto moderata agitazione a temperatura ambiente. A questo punto è stata gocciolata a gocciolata una soluzione di $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (65.8 mg, 0.29 mmol) in THF (3mL). Nel giro di 10 minuti la soluzione ha iniziato a virare dall'arancione-giallo al grigio e dopo 30 minuti la colorazione è risultata stabile, omogenea e senza corpo di fondo. Dopo 40 minuti dall'aggiunta del precursore, sono stati aggiunti 60 mL di acqua deionizzata e la miscela è stata lasciata sotto agitazione per tutta la notte. Con l'introduzione dell'acqua, il polimero è precipitato rapidamente sotto forma di un solido dall'apparenza spugnoso e gommoso. Il solido è stato poi trasferito in provette e mediante centrifugazione si è operata la separazione e il lavaggio con acqua deionizzata (4 porzioni da 5 mL) fino a neutralità. L'ultimo lavaggio è stato fatto con etanolo, così da facilitare l'asciugatura del solido. Questo, di colore grigio, è stato lasciato seccare all'aria per una settimana. Dopo questo periodo, è stato raccolto, frantumato e lasciato seccare in stufa a 35°C e ad una pressione di 6 mmHg per alcuni giorni. La resa, definita come rapporto di massa, è stata del 45%.

Sintesi del Pd2 - PA6

In un pallone sono stati sciolti 213.8 mg di PA6 in 10 mL di FA sotto moderata agitazione a temperatura ambiente. A questo punto è stata introdotta gocciolata a gocciolata una soluzione di $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (6.7 mg, 0.28 mmol) in THF (0.5 mL). A differenza della sintesi precedente, il precursore metallico non si è ridotto neanche dopo un'ora. La soluzione è stata quindi posta in un bagno termico a 60°C e dopo

15 minuti la riduzione era già decorsa e la colorazione era stabile, omogenea e senza corpo di fondo. Dopo 80 minuti dall'aggiunta del precursore, sono stati introdotti 60 mL di acqua deionizzata. Con l'introduzione dell'acqua, il polimero è precipitato rapidamente. Il solido è stato poi trasferito in provette e mediante centrifugazione si è operata la separazione e la fase di lavaggio con acqua deionizzata (4 porzioni da 5 mL) fino a neutralità. L'ultimo lavaggio è stato fatto con etanolo, così da facilitare l'asciugatura del solido. Questo, di colore grigio, è stato lasciato seccare all'aria per una settimana. Dopo questo periodo, è stato raccolto, frantumato e lasciato seccare in stufa a 35°C e ad una pressione di 6 mmHg per alcuni giorni. La resa, definita come rapporto di massa, è del 80%.

Sintesi del Pd - PA6/6

In un pallone sono stati sciolti 1.396 g di PA6/6 in 20 mL di FA sotto moderata agitazione a temperatura ambiente. A questo punto è stata introdotta goccia a goccia una soluzione di $[Pd(OAc)_2]$ (62.3 mg, 0.28 mmol) in THF (3 mL). Nel giro di 10 minuti la soluzione ha iniziato a virare dall'arancione-giallo al verde-grigio e dopo 30 minuti la colorazione è risultata stabilmente grigia, omogenea e non si è osservato corpo di fondo. Dopo 40 minuti dall'aggiunta del precursore, si stati aggiunti 60 mL di acqua deionizzata. Con l'introduzione dell'acqua, il polimero è precipitato rapidamente sotto forma di un solido dall'aspetto polveroso. Il solido è stato poi trasferito in provette e mediante centrifugazione si è operata la separazione e il lavaggio con acqua deionizzata (4 porzioni da 5 mL) fino a neutralità. L'ultimo lavaggio è stato fatto con etanolo, così da facilitarne l'asciugatura del solido. Questo, di colore grigio, è stato lasciato seccare all'aria per una settimana. Dopo questo periodo, è stato raccolto, frantumato e lasciato seccare in stufa a 35°C e ad una pressione di 6 mmHg per alcuni giorni. La resa, definita come rapporto di massa, è del 84%.

Sintesi del Pd - PA11

In un pallone sono stati sciolti 1.158 g di PA11 in 30 mL di FA sotto moderata agitazione a temperatura ambiente. A questo punto è stata introdotta goccia a goccia una soluzione di $[Pd(OAc)_2]$ (60.7 mg, 0.27 mmol) in THF (3 mL). Dopo 40 minuti la colorazione era stabilmente grigia, omogenea e senza corpo di fondo. Dopo 50 minuti dall'aggiunta del precursore, sono stati aggiunti 60mL di acqua deionizzata.

Con l'introduzione dell'acqua, il polimero è precipitato rapidamente sotto forma solida. Il solido è stato poi trasferito in provette e mediante centrifugazione si è operata la separazione e la fase di lavaggio con acqua deionizzata (4 porzioni da 5 mL) fino a neutralità. In questa fase si è separato anche un solido bianco, galleggiante sulla fase acquosa (probabilmente polimero a basso peso molecolare) il quale sembra non abbia intrappolato i colloidali metallici. L'ultimo lavaggio è stato fatto con etanolo, così da facilitare l'asciugatura del solido. Questo, di colore grigio, è stato lasciato seccare all'aria per una settimana. Dopo questo periodo, visto che il materiale era ancora umido, è stato raccolto e lasciato seccare in stufa a 35°C e a una pressione di 6 mmHg per alcuni giorni. La resa, definita come rapporto di massa, è del 70%.

5.2.2 Procedura generale per Au - PA

Il protocollo di sintesi messo a punto per i sistemi Pd-PA non è utilizzabile in pieno per sintetizzare i materiali Au-PA. I precursori solubili in FA provati, bis-etilendiammina oro tricloruro, $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ e acido tetracloroaurico, HAuCl_4 , hanno stabilità diverse nel solvente. A temperatura ambiente, il primo si riduce in pochi minuti, anche con il polimero. Il secondo, invece, è talmente stabile che dopo quattro ore a reflusso, si è stimata una riduzione di meno del 50% del precursore inizialmente introdotto. Così per ridurre HAuCl_4 si è scelto di usare un riducente energetico, l'idrazina. La quantità di idrazina introdotta è in rapporto molare metallo:riducente di circa 1 : 100.

Di seguito sono riportate le varie sintesi

Sintesi del Au1 - PA6

In un pallone sono stati sciolti 412.4 mg di PA6 in 20 mL di FA sotto moderata agitazione a temperatura ambiente. A questo punto è stata introdotta goccia a goccia una sospensione di $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ (11.5 mg, 27 μmol) in THF (2 mL). Il complesso non è solubile in questo solvente, ma si è scelto di operare in questo modo per evitare la rapida riduzione del precursore e, dopo 10 minuti in bagno ad ultrasuoni, il solido è risultato finemente suddiviso così da essere introdotto nel reattore come sospensione in THF. Si è lasciato in agitazione per 30 minuti, senza segni visivi di riduzione. Si è introdotto quindi 0.2 mL di idrazina. La riduzione è stata istantanea e dopo 5 minuti si sono introdotti 60mL di acqua deionizzata. Con

l'introduzione dell'acqua, il polimero è precipitato rapidamente sotto forma di un solido di colore rosso-violetto molto tenue. Il solido è stato poi trasferito in provette e mediante centrifugazione si è operata la separazione e la fase di lavaggio con acqua deionizzata (4 porzioni da 5 mL) fino a neutralità. L'ultimo lavaggio è stato fatto con etanolo, così da facilitarne l'asciugatura del solido. Il solido recuperato è stato lasciato seccare all'aria per una settimana. Dopo questo periodo, è stato raccolto, frantumato e lasciato seccare in stufa a 35°C e ad una pressione di 6 mmHg per alcuni giorni. La resa, definita come rapporto di massa, è del 80.6%.

Sintesi del Au1 - PA6/6

In un pallone sono stati sciolti 647.5 mg di PA6/6 in 260 mL di FA sotto moderata agitazione a temperatura ambiente. La soluzione omogenea è stata raffreddata a 0°C in bagno di acqua-ghiaccio. A questa temperatura si è introdotto goccia a goccia una sospensione di $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ (39.6 mg, 96 μmol) in THF (2mL). Il complesso non è solubile in questo solvente, ma si è scelto di operare in questo modo per evitare la rapida riduzione del precursore e, dopo 10 minuti in bagno ad ultrasuoni, il solido è risultato finemente suddiviso così da essere introdotto nel reattore come miscela eterogenea in THF. Si è lasciato in agitazione per 30 minuti durante i quali si sono notati i primi segni di riduzione. Si è immerso il pallone in un bagno a 40°C dove la riduzione è stata visibilmente istantanea. Nel bagno vi è rimasto per un'ora e dopo 5 minuti sono stati aggiunti 60 mL di acqua deionizzata. Con l'introduzione dell'acqua, il polimero è precipitato rapidamente sotto forma di un solido di colore rosso-violetto molto tenue. Il solido è stato poi trasferito in provette e mediante centrifugazione si è operata la separazione e la fase di lavaggio con acqua deionizzata (4 porzioni da 5 mL) fino a neutralità. L'ultimo lavaggio è stato fatto con etanolo, così da facilitarne l'asciugatura del solido. Il solido recuperato è stato lasciato seccare all'aria per una settimana. Dopo questo periodo, è stato raccolto, frantumato e lasciato seccare in stufa a 35°C e ad una pressione di 6 mmHg alcuni giorni. La resa, definita come rapporto di massa, è del 84.4%.

Sintesi del Au2 - PA6/6

In un pallone sono stati sciolti 106.7 mg di PA6/6 in 12 mL di FA sotto moderata agitazione a temperatura ambiente. La soluzione del precursore è stata preparata

sciogliendo 11.6 mg (34 μmol) di HAuCl_4 in 2 mL di FA ed è stata aggiunta goccia a goccia alla soluzione del polimero. Dopo 30 minuti la soluzione, di colore giallo paglierino, non ha cambiato colore. A questo punto si sono introdotti 160 μL di idrazina. Immediatamente la soluzione ha virato al blu-violetto. Dopo 20 minuti dall'introduzione dell'agente riducente, sono stati aggiunti 30 mL di acqua deionizzata e il polimero è precipitato rapidamente. Il solido è stato poi trasferito in provette e mediante centrifugazione si è operata la separazione e la fase di lavaggio con acqua deionizzata (4 porzioni da 5 mL) fino a neutralità. L'ultimo lavaggio è stato fatto con etanolo, così da facilitarne l'asciugatura del solido. Il solido recuperato è stato lasciato seccare all'aria per una settimana. Dopo questo periodo, è stato raccolto, frantumato e lasciato seccare in stufa a 35°C e ad una pressione di 6 mmHg per alcuni giorni. La resa, definita come rapporto di massa, è del 68.8%.

5.2.3 Procedura generale per Pt - PA

La procedura usata per i sistemi metallati con il palladio funziona anche con il platino, ma risulta estremamente più lenta (la riduzione necessita di ben più di 24 ore). Per questo motivo si è scelto di utilizzare un riducente forte come lo STEBI e di sciogliere il polimero in TFE. Dopo prove preliminari, il precursore scelto è stato esacloroplatinato(IV) di potassio.

Sintesi del Pt - PA6

In un pallone sono stati sciolti 211.3 mg di PA6 in 15 mL di TFE a temperatura ambiente. È stata aggiunta goccia a goccia una soluzione contenente 6.5 mg (13 μmol) di $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ in 2 mL di TFE e si è lasciato in agitazione per 30 minuti. Successivamente si è iniettata una soluzione composta da 1.4 mL di STEBI 1M (in toluene) e 5 mL di TFE (il rapporto molare metallo:riducente è di 1 : 100), e poi il sistema è stato scaldato a riflusso tutta la notte. La soluzione omogenea, di colore nera/marrone, è stata concentrata, riducendo il volume di 10 volte. A questo punto si è aggiunto 40mL di acqua e la miscela è stata poi trasferita in provette e mediante centrifugazione si è operata la separazione e la fase di lavaggio con acqua deionizzata (4 porzioni da 5 mL) fino a neutralità. L'ultimo lavaggio è stato fatto con etanolo, così da facilitarne l'asciugatura del solido. Questo, di colore grigio scuro, è stato lasciato seccare all'aria per una settimana. Dopo questo periodo, è

stato raccolto, frantumato e lasciato seccare in stufa a 35°C e ad una pressione di 6 mmHg per alcuni giorni. La resa, definita come rapporto di massa, è del 87%.

5.2.4 Procedura generale per AuPd - PA

Nella sintesi delle nanoparticelle bimetalliche l'approccio scelto è quello della co-riduzione dei due precursori metallici. I precursori scelti sono acido tetracloroaurico, HAuCl_4 e il palladio acetato $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ e il protocollo di sintesi adottato è quello utilizzato per Au1–Pa6/6 in modo che lo stadio di riduzione sia verosimilmente simultaneo (la riduzione sia istantanea per entrambi i metalli).

Sintesi del AuPd1 - PA6

In un pallone sono stati sciolti 224.5 mg di PA6 in 20 mL di FA sotto moderata agitazione a temperatura ambiente. La soluzione dell'acido tetracloroaurico è stata preparata sciogliendo 26.7 mg (79 μmol) di HAuCl_4 in 0.5 mL di FA ed è stata aggiunta alla soluzione del polimero. La soluzione del palladio acetato è stata preparata sciogliendo 17.0 mg (76 μmol) di $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ in 0.3 mL di THF ed è stata aggiunta alla soluzione del polimero 15 minuti dopo quella dell'altro precursore metallico. Dopo 3 minuti nella soluzione, inizialmente di colore giallo arancio, si è incominciato a vedere tracce di grigio. A questo punto si sono introdotti 600 μL di idrazina. Immediatamente la soluzione ha virato ad un colore scuro, blu-violetto e grigio assieme. Dopo 20 minuti dall'introduzione dell'agente riducente, sono stati aggiunti 40 mL di acqua e il polimero è rapidamente precipitato. Il solido è stato poi trasferito in provette e mediante centrifugazione si è operata la separazione e la fase di lavaggio con acqua deionizzata (4 porzioni da 5 mL) fino a neutralità. L'ultimo lavaggio è stato fatto con etanolo, così da facilitarne l'asciugatura del solido. Il solido recuperato è stato lasciato seccare all'aria per una settimana. Dopo questo periodo, è stato raccolto, frantumato e lasciato seccare in stufa a 35°C e ad una pressione di 6 mmHg per alcuni giorni. La resa, definita come rapporto di massa, è del 93.8%.

Sintesi del AuPd2 - PA6

In un pallone sono stati sciolti 209.8 mg di PA6 in 20 mL di FA sotto moderata agitazione a temperatura ambiente. La soluzione dell'acido tetracloroaurico è stata preparata sciogliendo 6.6 mg (19 μmol) di HAuCl_4 in 0.4 mL di FA ed è stata

aggiunta alla soluzione del polimero. La soluzione del palladio acetato è stata preparata sciogliendo 3.9 mg (17 μmol) di $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ in 0.3 mL di THF ed è stata aggiunta alla soluzione del polimero 15 minuti dopo quella dell'altro precursore metallico. Dopo 3 minuti nella soluzione, inizialmente di colore giallo arancio, si è incominciato a vedere tracce di grigio. A questo punto si sono introdotti 400 μL di idrazina. Immediatamente la soluzione ha virato ad un colore scuro, blu-violetto e grigio assieme. Dopo 20 minuti dall'introduzione dell'agente riducente, sono stati aggiunti 40 mL di acqua deionizzata e il polimero è rapidamente precipitato. Il solido è stato poi trasferito in provette e mediante centrifugazione si è operata la separazione e la fase di lavaggio con acqua deionizzata (4 porzioni da 5 mL) fino a neutralità. L'ultimo lavaggio è stato fatto con etanolo, così da facilitarne l'asciugatura del solido. Il solido recuperato è stato lasciato seccare all'aria per una settimana. Dopo questo periodo, è stato raccolto, frantumato e lasciato seccare in stufa a 35°C e ad una pressione di 6 mmHg per alcuni giorni. La resa, definita come rapporto di massa, è del 86.8%.

5.3 Preparazione dei campioni per le analisi

Preparazione per analisi ICP

Tutti i sistemi sono stati sottoposti alla seguente procedura di digestione in forno a microonde al fine di distruggere la matrice polimerica. Sono stati pesati circa 20 mg del campione scelto, posti in una bomba di teflon assieme a 8 mL di acqua regia e sottoposti ad un programma di irraggiamento a tre stadi (vedi tabella 5.3). La miscela così ottenuta è stata lasciata raffreddare per alcune ore, trasferita in un matraccio e portata a volume con acqua deionizzata.

Stadio	Tempo (min)	Potenza (W)
1	5	250
2	3	500
3	2	300

Tabella 5.3: Programma di irraggiamento per la digestione della matrice organica

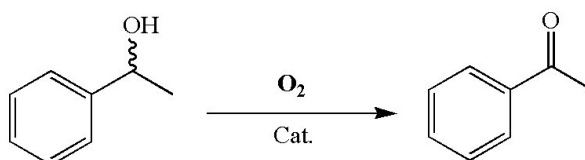
Preparazione per microscopia TEM

Per ogni campione scelto, è stata preparata una soluzione di pochi milligrammi in HFIP. Alcune gocce di questa soluzione sono state depositate su un retino del tipo CF 200 Cu e si è atteso l'evaporazione del solvente.

5.4 Test catalitici

Tutti i test catalitici della reazione di ossidazione eseguiti nel nostro laboratorio sono stati condotti seguendo un'unica procedura operativa generale. Le reazioni di ossidazione sono state condotte in un reattore batch di vetro da 50 mL, termostato e munito di agitazione magnetica. Nel reattore sono stati introdotti 10 mL di TFE (o un altro solvente) assieme al catalizzatore e all'eventuale base (in numero di moli sempre pari al substrato). Si è lasciato in agitazione per 10 minuti, dopodichè si è aggiunto il substrato. Sono stati fatti tre cicli vuoto-ossigeno e si è portato l'ambiente di reazione a 3 bar di O₂ e ad una temperatura di 333.15K.

Ossidazione dell'(\pm) – 1–feniletanolo



Seguendo la procedura standard, nel reattore sono stati introdotti 10 mL di TFE (o un altro solvente dove specificato) assieme al catalizzatore¹ e all'eventuale base (in numero di moli sempre pari al substrato). Si sono provate basi solubili nel solvente (come KOH) e basi poco solubili (come K₂CO₃). Si è lasciato in agitazione per 10 minuti, dopodichè si è aggiunto l'(\pm) – 1–feniletanolo. Sono stati fatti tre cicli vuoto-ossigeno e si è portato l'ambiente di reazione a 3 bar di O₂ e ad una temperatura di 333.15K. Il workup di reazione è stato impostato “ex novo”. Visto il costo del solvente fluorurato e la sua volatilità, la procedura di rimozione del catalizzatore e ottenimento dei prodotti è composta di tre stadi:

1. si è distillato il solvente, permettendo così il suo recupero;
2. si riprende con acqua deionizzata ed si estraggono gli analiti con acetato di etile; il nylon insolubile in entrambi i solventi, viene separato mediante centrifugazione. La fase di estrazione viene ripetuto quattro volte.

¹Il catalizzatore è pesato in modo tale che il metallo sia allo 0.2% in moli rispetto al substrato ovvero il rapporto molare metallo/substrato è 1/500; nel caso dei materiali bimetallici, il metallo di riferimento è il palladio.

3. le varie estrazioni vengono raggruppate in un matraccio da 50 mL a cui viene aggiunto lo standard (5 mL).

Visto che la fase di workup e di analisi quantitativa viene compiuta su tutta la miscela di reazione, per ogni test viene calcolato il bilancio di massa, definito come il rapporto molare tra analiti dopo la reazione (la somma delle moli di prodotto e substrato non reagito determinati via GC) e substrato iniziale.

- **Reazione con Pd1-PA6**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 0.36 mL di (\pm) - 1-feniletanolo (2.98 mmoli), 15.8 mg di Pd1-PA6 (1/500) e 187.5 mg di KOH sono stati fatti reagire in 10 mL di TFE a 333.15K e 3 bar di ossigeno per 4 ore. Il bilancio di massa è del 91.3%.

Conversione dopo 4 ore: 0.61% (100% acetofenone).

- **Reazione con Pd2-PA6**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 0.36 mL di (\pm) - 1-feniletanolo (2.98 mmoli), 44.6 mg di Pd2-PA6 (1/500) e 174.1 mg di KOH sono stati fatti reagire in 10 mL di TFE a 333.15K e 3 bar di ossigeno per 5 ore. Il bilancio di massa è del 85.3%.

Conversione dopo 5 ore: 3.08% (100% acetofenone).

- **Reazione con Au1-PA6**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 0.40 mL di (\pm) - 1-feniletanolo (3.31 mmoli), 91.8 mg di Au1-PA6 (1/500) e 169.5 mg di KOH sono stati fatti reagire in 10 mL di TFE a 333.15K e 3 bar di ossigeno per 4 ore. Il bilancio di massa è del 82.6%.

Conversione dopo 4 ore: 1.0% (100% acetofenone).

- **Reazione con Pt-PA6**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 0.36 mL di (\pm) - 1-feniletanolo (2.98 mmoli), 95.5 mg di Pt-PA6 (1/500) e 175.4 mg di KOH sono stati fatti reagire in 10 mL di TFE a 333.15K e 3 bar di ossigeno per 4 ore. Il bilancio di massa è del 79.6%.

Conversione dopo 4 ore: 2.11% (100% acetofenone).

- **Reazione con AuPd1-PA6**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 0.54 mL di

(\pm) – 1–feniletanolo (4.47 mmoli), 27.4 mg di AuPd1–PA6 (1/500) e 267.1 mg di KOH sono stati fatti reagire in 15 mL di TFE a 333.15K e 3 bar di ossigeno per 4 ore.

Il calcolo del bilancio di massa è stato compromesso da problemi di workup. Conversione dopo 4 ore: 71.1% (100% acetofenone).

- **Reazione 2 con AuPd1–PA6**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 0.36 mL di (\pm) – 1–feniletanolo (2.98 mmoli), 18.0 mg di AuPd1–PA6 (1/500) e 172.1 mg di KOH sono stati fatti reagire in 10 mL di TFE a 333.15K e 1.5 bar di ossigeno per 1 ora. Il bilancio di massa è del 84.6%.

Conversione dopo 1 ora: 23% (100% acetofenone).

- **Reazione 3 con AuPd1–PA6**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 0.36 mL di (\pm) – 1–feniletanolo (2.98 mmoli), 8.9 mg di PdAu1–PA6 (1/1000) e 182.9 mg di KOH sono stati fatti reagire in 10 mL di TFE a 333.15K e 1.5 bar di ossigeno per 1 ora. Il bilancio di massa è del 86.9%.

Conversione dopo 1 ora: 12.8% (100% acetofenone).

- **Reazione con AuPd2–PA6**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 0.36 mL di (\pm) – 1–feniletanolo (2.98 mmoli), 72.7 mg di PdAu2–PA6 (1/500) e 189.0 mg di KOH sono stati fatti reagire in 10 mL di TFE a 333.15K e 3 bar di ossigeno per 4 ore. Il bilancio di massa è del 85.0%.

Conversione dopo 4 ore: 4.3% (100% acetofenone).

- **Reazione con 5% Pd/C (con KOH)**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 0.36 mL di (\pm) – 1–feniletanolo (2.98 mmoli), 12.5 mg di Pd/C (1/500) e 189.3 mg di KOH sono stati fatti reagire in 10mL di TFE a 333.15K e 3 bar di ossigeno per 4 ore. Il bilancio di massa è del 78.4%.

Conversione dopo 4 ore: 5.0% (100% acetofenone).

- **Reazione 2 con 5% Pd/C (Senza Base)**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 0.36 mL di (\pm) – 1–feniletanolo (2.98 mmoli) e 12.5 mg di Pd/C (1/500) sono stati fatti reagire in 10 mL di TFE a 333.15K e 3 bar di ossigeno per 4 ore. Il

bilancio di massa è del 83%.

Conversione dopo 4 ore: 2.2% (100% acetofenone).

- **Reazione 3 con 5% Pd/C (con K₂CO₃)**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 0.36 mL di (±) – 1–feniletanolo (2.98 mmoli), 12.5 mg di Pd/C (1/500) e 420.5 mg di K₂CO₃ sono stati fatti reagire in 10 mL di TFE a 333.15K e 3 bar di ossigeno per 4 ore. Il bilancio di massa è bassa anche a causa di problematiche legate alla natura bifasica della miscela di reazione.

Conversione dopo 4 ore: 12.4% (100% acetofenone).

- **Reazione con 5.12% Au-EV**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 0.36 mL di (±) – 1–feniletanolo (2.98 mmoli), 23.3 mg di Au-EV (1/500) e 180.1 mg di KOH sono stati fatti reagire in 10 mL di TFE a 333.15K e 1.5 bar di ossigeno per 1 ora. Il bilancio di massa è del 96%.

Conversione dopo 1 ora: 6.5% (100% acetofenone).

- **Reazione 2 con 5.12% Au-EV**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 0.36 mL di (±) – 1–feniletanolo (2.98 mmoli), 24.0 mg di Au-EV (1/500) e 175.4 mg di KOH sono stati fatti reagire in 10 mL di H₂O a 333.15K e 1.5 bar di ossigeno per 1 ora. Il bilancio di massa è del 89.1%.

Conversione dopo 1 ora: 20.7% (100% acetofenone).

- **Reazione 3 con 5.12% Au-EV**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 0.36 mL di (±) – 1–feniletanolo (2.98 mmoli), 23.5 mg di Au-EV (1/500) e 177.1 mg di KOH sono stati fatti reagire in 10 mL di H₂O a 333.15K e 1.5 bar di ossigeno per 1 ora. Il bilancio di massa è del 81.6%.

Conversione dopo 1 ora: 9.6% (100% acetofenone).

NB: in questa prova si è sostituita l'ancoretta A con quella B.

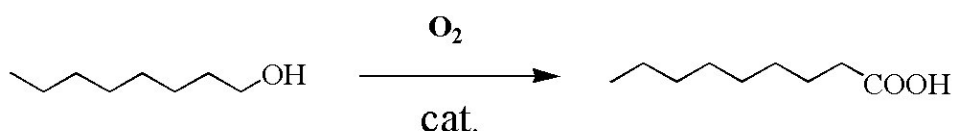
- **Reazione 4 con 5.12% Au-EV**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 0.36 mL di (±) – 1–feniletanolo (2.98 mmoli), 30.6 mg di Au-EV (1/500) e 179.3 mg di NaOH sono stati fatti reagire in 10 mL di H₂O a 333.15K e 1.5 bar di

ossigeno per 1 ora. Il bilancio di massa è del 91.6%.

Conversione dopo 1 ora: 18.6% (100% acetofenone).

Ossidazione dell'1-ottanolo



Questa prova catalitica è stata condotta nelle medesime condizioni utilizzate per l'(\pm)-1-feniletanolo, ma solo con il catalizzatore più reattivo e i tempi di reazione sono stati allungati fino a 20 ore.

L'analisi quantitativa per via cromatografia, seppure impostata, non è stata utilizzata. Si è preferito analizzare la miscela di reazione via $^1\text{H-NMR}$ prima e dopo la fase di distillazione del solvente fluorurato.

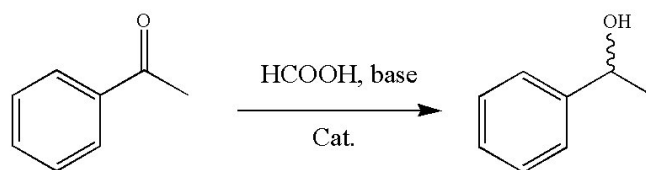
Il workup di reazione è stato modificato rispetto a quello utilizzato precedentemente. La procedura di rimozione del catalizzatore e ottenimento dei prodotti è composta di tre stadi:

1. si distilla il solvente, permettendo così il suo recupero;
2. si riprende con una soluzione acquosa di HCl 1M e si estraggono gli analiti con acetato di etile; il nylon non solubile in entrambi i solventi, viene separato mediante centrifugazione. L'estrazione viene ripetuta quattro volte.
3. le quattro estrazioni vengono raggruppate in un matraccio da 50 mL a cui viene aggiunto lo standard;

● Reazione con PdAu1-PA6

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 0.39 mL di alcol 1-ottanolo (2.48 mmoli), 17.7 mg di PdAu1-PA6 (1/500) e 418.6 mg di K_2CO_3 sono stati fatti reagire in 10 mL di TFE a 333.15K e 3 bar di ossigeno per 20 ore.

Conversione dopo 20 ore: 0%



Riduzione dell'acetofenone via trasferimento di idruro

Le condizioni adottate sono mutuata dalla letteratura [117] per la reazione di riduzione di arilchetoni con 4% [Pd⁰EnCat]. La procedura originale prevede di condurre la reazione a temperatura di 297K in vial sotto vigorosa agitazione, in cui vengono introdotti 1.8 μ L di acetofenone (0.08M), 30 μ L di acido formico (4M), 112 μ L di ammina terziaria (4M), 4.25 mg di catalizzatore (rapporto metallo/substrato 1/10) e 200 μ L di ACE. Questa procedura è stata riprodotta mantenendo gli stessi rapporti molari fra i reagenti, ma aumentando le quantità di 50 volte.

Pertanto il rapporto catalizzatore/substrato è stato portato in quanto le condizioni di reazione per il catalizzatore [Pd⁰EnCat] non possono essere utilizzate con il Pd2-PA6. Quindi sono state modificate mantenendo costanti tutti i rapporti molari, tranne il rapporto metallo/substrato modificato in 1/500 e sostituendo il solvente e la base con TFE e KOH.

E' commercialmente disponibile il [Pd^{II}EnCat], che deve essere ridotto prima dell'utilizzo mediante una procedura anch'essa mutuata dallo stesso riferimento [117].

- **Riduzione di [Pd^{II}EnCat]**

Si sono introdotti 1 g di [Pd^{II}EnCat] (di colore arancio), 2 mL di acido formico e 6 mL di etere etilico in un pallone da 50 mL. La miscela di reazione è stata portata a riflusso per 5 ore sotto vigorosa agitazione. Al termine il solvente è stato rimosso per centrifugazione e i granuli, divenuti di colore grigio scuro, sono stati lavati con 3 porzioni da 5 mL di etere etilico. Il solido è stato lasciato seccare in stufa a 35°C e ad una pressione di 6 mmHg per un giorno.

- **Reazione con [Pd⁰EnCat]**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 25 μ L di acetofenone (0.22 moli), 55.7 mg di [Pd⁰EnCat] (1/10), 0.39 mL di acido formico e 1.45 mL di N(Et)₃ sono stati fatti reagire in 2.6 mL di ACE alla

temperatura di 297K per 21 ore.

Conversione dopo 21 ore: 49.6%

- **Reazione con Pd2–PA6**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 93 μL di acetofenone (0.80 mmoli), 12.4 mg di Pd2–PA6 (1/500), 1.51 mL di acido formico e 2.24 g di KOH sono stati fatti reagire in 10 mL di TFE alla temperatura di 297K per 21 ore.

Conversione dopo 21 ore: 0.5%

- **Reazione 2 con Pd2–PA6**

Seguendo le modalità operative descritte nella procedura generale, 100 μL di acetofenone (0.80 mmoli), 12.2 mg di Pd2–PA6 (1/500), 1.51 mL di acido formico e 5.53 g di K_2CO_3 sono stati fatti reagire in 10 mL di TFE alla temperatura di 297K per 21 ore.

Conversione dopo 21 ore: 4.26%

Il workup e l'analisi quantitativa dei prodotti sono simili a quelli messi a punto per la reazione di ossidazione dell'(\pm) – 1–feniletanolo ad acetofenone.

5.5 Impostazione dell'analisi quantitativa delle miscele di reazione

L'impostazione delle analisi quantitative gascromatografiche è stato uno degli obiettivi di tesi. La scelta delle condizioni cromatografiche e dello standard interno (il fenolo) da adoperare per la reazione (\pm) – 1 – feniletanolo-acetofenone è stata dettata dalle alte temperature di ebollizione del reagente e del prodotto (si veda tabella 5.4).

La strumentazione adoperata è un gascromatografo Shimadzu GC–2014, con colonna capillare Innowax (fase stazionaria PEG), lunga 60 m, del diametro interno di 0.53 mm e dallo spessore della fase stazionaria 1 μm . La retta di taratura è stata ricavata su sei punti per ogni analita. Ogni punto è stato ricavato dal rapporto Area analita/Area standard ottenuto dalla media dei risultati di almeno tre corse cromatografiche. Le soluzioni degli analiti a concentrazioni standard sono a 0.3M, 0.1M, 0.01M, 0.005M, 0.001M, 0.0005M mentre quella dello standard interno è di 0.01M. Sono sempre state eseguite tre iniezioni da 1 μL ciascuna e le aree medie determinano il risultato.

In tabella 5.4 sono riportati i tempi di ritenzione ed i fattori di risposta degli analiti interessati.

Le condizioni cromatografiche applicate sono:

- $T_{INJECTOR} = 220^{\circ}\text{C}$,
- $T_{DETECTOR} = 220^{\circ}\text{C}$,
- $T_{COLONNA}$: isoterma 200°C per 10 minuti.

Analita	Temperatura di ebollizione ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo di ritenzione (s)	Fattore di risposta
Acetato di etile (solvente)	77	2.03	–
Acetofenone	202	3.93	1.34
Alcol (\pm) – 1 – feniletanolo	204	4.72	1.43
Fenolo (standard)	182	7.02	1

Tabella 5.4: Caratteristiche degli analiti

Le rette di taratura ricavate (nella forma $y = a * x + b$) sono descritte dai parametri in tabella 5.5:

Analiti	a	b	R²
Acetofenone	0.1449	0	0.9997
Alcol (\pm) – 1–feniletanolo	0.1465	0	0.9999

Tabella 5.5: Parametri delle rette di taratura

La retta di taratura per l'analisi quantitativa della reazione 1–ottanolo/ottanale/acido ottanoico è stata impostata, ma non ricavata a causa di alcuni problemi dovuti alla temperatura di ebollizione eccessivamente alto dell'acido ottanoico. Nel cromatogramma quest'ultimo forma una banda allargata, la cui integrazione risulta poco attendibile.

In tabella 5.6 sono riportati i tempi di ritenzione ed le temperature di ebollizione degli analiti interessati.

Le condizioni cromatografiche applicate sono:

- $T_{INJECTOR} = 220^{\circ}\text{C}$,
- $T_{DETECTOR} = 220^{\circ}\text{C}$,
- $T_{COLONNA} : 120^{\circ}\text{C}$ per 5 minuti / $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ / 210°C per 10 minuti.

Analita	Temperatura di ebollizione ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo di ritenzione (s)
Acetato di etile (solvente)	77	2.025
1-ottanolo	196	9.12
Ottanale	171	4.58
Acido ottanoico	237	16.83
Fenolo (standard)	182	16.13

Tabella 5.6: Caratteristiche degli analiti

Bibliografia

- [1] Schmdt G. *Polyhedron*, 7:2321, 1988.
- [2] Lewis L.N. *Chem. Rev.*, 93:2693, 1993.
- [3] Toshima N. *Macromol. Symp.*, 105:111, 1996.
- [4] Henglein A. *Chem. Rev.*, 89:1861, 1989.
- [5] Weller H. *Angew. Chem.*, 105:43, 1993.
- [6] Weller H. *Adv. Mater.*, 5:88, 1993.
- [7] Flyzanis C. Richard D.L., Roussignol P. *Opt. Lett.*, 10:511, 1985.
- [8] Malm J.-O. Schmdt G., Morun B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 28:778, 1989.
- [9] Braun G.A. Bönemann H. *Chem. Eur. J.*, 3:1200, 1997.
- [10] Bradley G.S. De Caro D. *Langmuir*, 13:3067, 1997.
- [11] Holm R.H. You J.F., Papaefthymiou P. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:2697, 1992.
- [12] Gleiter H. *Adv. Mater.*, 4:474, 1992.
- [13] Richards R. M. Bönemann H. *Eur. J. Inorg. Chem.*, page 2455, 2001.
- [14] Schmdt G. *Chem. Rev.*, 92:1709, 1992.
- [15] Ascencio J.A. Jose Yacaman M., Marin Almazo M. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 173:61, 2001.
- [16] Dyker G. Hara S. Shioyama H. Walter J., Heiermann J. *J. Catal.*, 189:449, 2000.
- [17] Endeavour Schmdt G. *New Series*, 14:172, 1990.

- [18] Lehnert A. Schmdt G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 28:780, 1989.
- [19] Baiker A. van Rheenen P.R., Duff D.G. *J. Solid State Chem.*, 67:151, 1987.
- [20] Hillier J. Turkevich J., Stevenson P.C. *Discuss. Faraday Soc.*, 11:55, 1951.
- [21] Kim G. Turkevich J. *Science*, 169:873, 1970.
- [22] Turkevich J. *Gold Bull.*, 18:86, 1985.
- [23] Finke R.G. Besson C., Finney E.E. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:8179, 2005.
- [24] Bönemann H. Kempter V. Bucher S., Hormes J. *Surf. Sci.*, 497:321, 2002.
- [25] Brinkmann R. Korall B. Bönemann H., Brijoux W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 30:1312, 1991.
- [26] Schmid G., editor. *Nanoparticles: From Theory to Application*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [27] Corain B. Schmid G. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 17:3081, 2003.
- [28] Pollmann J. Hormes J. Bönemann H. Brijoux W. Franke R., Rothe J. *J. Am. Chem. Soc.*, 118:12090, 1996.
- [29] Amiens C. Chaudret B. Vidoni O., Philippot K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38:3736, 1999.
- [30] Lohmer G. Reetz M.T. *Chem. Comm. (Cambridge)*, 16:1921, 1996.
- [31] Motohiro T. 192 (2000) 11 Konomi I., Hyodo S. *J. Catal.*, 192:11, 2000.
- [32] Leibowitz F.L. Ly N.K. Zhong C.J. 16 (2000) 490 Maye M.M., Theng W. *Langmuir*, 16:490, 2000.
- [33] Sato T. Yamada S. 29 (2000) 310 Niidome Y., Hori A. *Chem. Lett.*, 29:310, 2000.
- [34] 103 (1999) 9809 Wilcoxon J.P., Provencio P. *J. Phys. Chem. B*, 103:9809, 1999.
- [35] Toshima N. Adachi K. Hirai H., Nakao Y. *Chem. Lett.*, 5:905, 1976.

- [36] Yonezawa T. Kushihashi K. Asakura K. Toshima N., Harada M. *J. Phys. Chem.*, 95:7448, 1991.
- [37] Schwartz J.T Michel J.B. *Catalyst Preparation Science*, volume IV. Elsevier, New York, 1987.
- [38] Yonezawa T. Toshima N. *New J. Chem.*, page 1179, 1998.
- [39] Toshima N. Hirai H. *Tailored Metal Catalysts*. Reidel Pub., Dordrecht, 1986.
- [40] Toshima N. Teranishi T. *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*. Marcel Dekker Inc., New York, 2003.
- [41] Yonezawa T. Hirai H. Toshima N., Kushihashi K. *Chem. Lett.*, page 1769, 1989.
- [42] Papavassiliou G.C. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 6:L103, 1976.
- [43] Kimura K. Takeuchi Y., Ida T. *J. Phys. Chem. B*, 101:1322, 1997.
- [44] Lieber C.M. Morales A.M. *Science*, 279:208, 1998.
- [45] Lee Y.P. Lee H.F. Yeh Y.H. Yeh C.S. Yeh M.S., Yang Y.S. *J. Phys. Chem. B*, 103:6851, 1999.
- [46] Esumi K. Meguro K., Torizuka M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61:341, 1988.
- [47] Lagier J.-P. Figlarz M., Fièvet F. French patent 8221483, 1985.
- [48] Mater. Figlarz M. *Res. Soc. Bull.*, 14:29, 1989.
- [49] Figlarz M. Sanguesa C.D., Urbina R.H. *J. Solid State Chem.*, 100:272, 1992.
- [50] Blin B. Beaudouin B. Figlarz M. 32/33 (1989) 198 Fièvet F., Lagier J.-P. *Solid State Ionics*, 32/33:198, 1989.
- [51] Caizergues V. Lagier J.-P. Fièvet F. Verduraz F.B. Sales E.A., Benhamida B. *Appl. Catal. A: Gen.*, 172:273, 1998.
- [52] Toshima N. Hirai H., Nakao Y. *Chem. Lett.*, page 545, 1978.
- [53] Toshima N. Hirai H., Nakao Y. *J. Macromol. Sci. Chem.*, A13:727, 1979.

- [54] Pileni M. Kimura K. Toshima N., Fiévet F. *Fine Particles*. Marcel Dekker, New York, 2000.
- [55] Smith S.C. Pears D. *Aldrichimica Acta*, 38:24, 2005.
- [56] Hillier J. Turkevich J., Stevenson P.C. *Disc. Faraday Soc.*, 11:55, 1951.
- [57] Horny P. Papiner E. *J. Colloid Interface Sci.*, 94:220, 1983.
- [58] Liu H. Yu W., Tu W. *Langmuir*, 15:6, 1999.
- [59] Lukehart C.M. Boxall D.L. *Chem. Mater.*, 13:806, 2001.
- [60] Kenik E.A. Lukehart C.M. Boxall D.L., Deluga G.A. *Chem. Mater.*, 13:891, 2001.
- [61] Liu H. Tu W. *Chem. Mater.*, 12:564, 2000.
- [62] Grugeon S. Herrera Urbina R. Silvert P.Y. Elhsissen K.T. Bonet F., Delmas V. *Nanostruc. Mat.*, 11:1277, 1999.
- [63] Scott R.W.J. Hou W., Dehm N.A. *J. Catal.*, 253:22, 2008.
- [64] Liu H. Yu W., Tu W. *Langmuir*, 15:6, 1999.
- [65] Yonezawa T. Hirai H. Toshima N., Kushihashi K. *Chem. Lett.*, 1989:1769, 1989.
- [66] Yonezawa T. Kushihashi K. Asakura K. Toshima N., Harada M. *J. Phys. Chem.*, 95:7448, 1991.
- [67] Kushihashi K. Toshima N., Yonezawa T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89:2537, 1993.
- [68] Yamazaki Y. Asakura K. Toshima N., Harada M. *J. Phys. Chem.*, 96:9927, 1992.
- [69] Giovanetti L. Ramallo-Lopez J.M. Requejo F.G. Jose-Yacaman M. Garcia-Gutierrez D.I., Gutierrez-Wing C.E. *J. Phys. Chem. B*, 109:3813, 2005.
- [70] Toshima N. Harada M., Asakura K. *J. Phys. Chem.*, 97:5103, 1993.
- [71] Toshima N. Wang Y. *J. Phys. Chem. B*, 101:5301, 1997.

- [72] Huang W. Crew C.H. Gan L.H. Han M.Y., Quek C.H. *Chem. Mater.*, 11:1144, 1999.
- [73] Loy G.L. Crew C.H. Deng J.F. Xu G.Q. Huang H.H., Ni X.P. *Langmuir*, 12:909, 1996.
- [74] Shinoara K. Inomata K. Kato Y., Sugimoto S. *Mater. Trans. JIM*, 43:406, 2002.
- [75] Henglein A. *Langmuir*, 15:6738, 1999.
- [76] Janata E. Ershov B.G., Sukhov N.L. *J. Phys. Chem. B*, 104:6138, 2000.
- [77] Henglein A. *J. Phys. Chem. B*, 104:1206, 2000.
- [78] Vinante M. PhD thesis, Università di Padova, 2002.
- [79] Alvarez J.L.G. Valenzuela C.D. Saez N.Y. Carriedo G.A., Alonso F.J.G. *Polyhedron*, 22:2587, 2002.
- [80] Allcock H.R. *Chemistry and applications of polyphosphazenes*. Wiley, 2002.
- [81] Deki S. Akamatsu K. *NanoStructured Materials*, 8:1121, 1997.
- [82] Yano T. Mizuhata M. Kajinami A. Deki S., Akamatsu K. *J. Mater. Chem.*, 8:1865, 1998.
- [83] Deki S. Akamatsu K. *Journal of Colloid and Interface Science*, 214:353, 1999.
- [84] Hamada K. Hayashi S. Sayo K., Deki S. *Journal of Appl. Pol. Sc.*, 74:1654, 1999.
- [85] Hayashi S. Akamatsu K., Deki S. *Eur. Phys. J. D*, 9:429, 1999.
- [86] Hatakenaka Y. Mizuhata M. Kajinami A. Deki S., Akamatsu K. *NanoStructured Materials*, 11:59, 1999.
- [87] Hatakenaka Y. Deki S. Akamatsu K., Tsuboi N. *J. Phys. Chem. B*, 104:10168, 2000.
- [88] Deki S. Akamatsu K. *Scripta Materialia*, 44:2149, 2001.
- [89] Nabika H. Deki S. Strunskus T. Faupel F. Akamatsu K., Kawamura T. *J. Mater. Chem.*, 12:3610, 2002.

- [90] Deki S. Akamatsu K., Kawamura T. *Eur. Phys. J. D*, 16:305, 2001.
- [91] Concina I. *Nanoparticelle metalliche stabilizzate da polimeri lineari: sintesi supportata da riscaldamento a microonde e applicazioni catalitiche*. PhD thesis, Università di Padova, 2005.
- [92] Foss C.A. Feldhein D.L. *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*. Marcel Dekker, New York, 2002.
- [93] R. G. Finke J. D. Aiken. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 145:1, 1999.
- [94] H. Patin J. Schulz, A. Roucoux. *Chem. Rev.*, 102:3757, 2002.
- [95] Liu H. Zheng W. Yu W., Wang Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 112:105, 1996.
- [96] R. F. Heck. *Acc. Chem. Res.*, 12:146, 1979.
- [97] 95 (1995) 2457 N. Miyaura, A. Suzuki. *Chem. Rev.*, 95:2457, 1995.
- [98] J. March M. B. Smith, editor. *Advanced Organic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 5th edition, 2001.
- [99] Baiker A. Malat T. *Chem. Rev.*, 104:3037, 2004.
- [100] Sheldon R. A. Ter Brink G., Arends I. W. C. E. *Science*, 287:1636, 2000.
- [101] Thompson A. Bi-Zeng-Zhan. *Tetrahedron*, 60:2917, 2004.
- [102] Berzelius J.J. *Ann.*, 13:435, 1928.
- [103] Gallezot P. Besson M. *Catal. Today*, 57:127, 2000.
- [104] Baiker A. Mallat T. *Catal. Today*, 19:247, 1994.
- [105] Baiker A. Haider P. *J. Catal.*, 248:175, 2007.
- [106] Hocke H. Uozumi Y. Yamada Y.M.A., Arakawa T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46:704, 2007.
- [107] Nakao R. Uozumi Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42:194, 2003.
- [108] Miyazaki Y. Kobayashi S. Miamura H., Matsubara R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46:4151, 2007.

- [109] Spontoni P. Prati L. Biffis A., Cunial S. *J. Catal.*, 251:1, 2007.
- [110] Campione C. Spontoni P. Prati L., Villa A. *Topics in Catalysis*, 44:319, 2007.
- [111] Wang D. Porta F. Su D. Prati L. Dimitratos N., Villa A. *J. Catal.*, 224:113, 2006.
- [112] Nakao R. Uozumi Y. *Angew. Chem Int.Ed.*, 42:194, 2003.
- [113] Villa A. Porta F. Su D. Prati L. Dimitratos N., Wang D. *J. Catal.*, 224:113, 2006.
- [114] Dimitratos N. Porta F. Prati L. Bianchi C. L., Canton P. *Catal. Today*, 102:203, 2005.
- [115] Porta F. Su D. Prati L. Wang D., Villa A. *Chem. Commun.*, page 1956, 2006.
- [116] J. I. Garcia F. M. Royo J. S. Urieta A. M. Mainar, J. Pardo. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94:3595, 1998.
- [117] Ramarao C. Spencer J.B. Ley S.V. Yu J.-Q., Wu H.-C. *Chem. Comm.*, page 678, 2003.
- [118] Pears D. Ramarao C. Yu J.-Q. Zhou W. Ley S.V., Mitchell C. *Org. Lett.*, 5:4665, 2003.
- [119] Nguyen S.T. Campbell E.J., Zhou H. *Org. Lett.*, 3:2391, 2001.
- [120] Maruoka K. Ooi T., Ichikawa H. *Angew. Chem. In. Ed.*, 40:3610, 2001.
- [121] 37 (1996) 961 Flaherty T.M., Gervay J. *Tetrahedron Lett.*, 37:961, 1996.
- [122] Poliakoff M. Hitzler M.G. *Chem. Comm.*, page 1667, 1997.
- [123] Hirota K. Hattori K., Sajiki H. *Tetrahedron*, 57:4817, 2001.
- [124] Strauss C.R. Bagnell L. *Chem. Comm.*, page 187, 1999.
- [125] Gossage R.A. Gladiali S. van Koten G. Dani P., Karlen T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39:743, 2000.
- [126] Naud F. Rettig S.J. Braunstein P., Fryzuk M.D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, page 589, 1999.

- [127] Williams J.M.J. Wise N.J. *Tetrahedron Lett.*, 48:3639, 2007.
- [128] Tatge Swanson. *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, 1:539, 1953.
- [129] Kuster B.F.M. Schouter J.C. Gangwal V.R., van der Schaaf J. *J. Catal.*, 232:432, 2005.

I primi ringraziamenti vanno alla mia famiglia, ai miei genitori che hanno a lungo pazientato in attesa di questo momento, e ai miei fratelli.

Non posso poi non ricordare l'affetto mai negatomi da mia nonna Gina, dai miei zii e cugini.

Un ringraziamento vá al gruppo di ricerca allargato dell'ottavo piano che mi ha dovuto sopportare nel lungo, lungo internato di Tesi.

Innanzitutto devo ringraziare il mio relatore, prof. Zecca, per la sua disponibilità e pazienza, e il dott. Biffis per molti consigli che mi ha dato in questi mesi.

Un grazie particolare al Dott. Centomo, per l'enorme aiuto che mi ha dato, per la straordinaria simpatia e per i catartici viaggi musicali.

La mia gratitudine vá infine a tutti i compagni di viaggio, con cui ho condiviso lunghe giornate di lavoro: prime fra tutti Ilaria e Elena, verso cui ho un debito incolmabile (sostanzialmente sono una piccola Alitalia, ma si fa presto a forza di 20/25 euro) e poi Cristina, Gita, Irene, Alessandra, Claudio, Davide, Ian, Giacomo e Pierangelo.

Grazie popolo della catalisi!

Desidero ringraziare il mio controrelatore, prof.ssa Licini per gli utili consigli e per la sua pazienza.

*Desidero inoltre ringraziare la Dott.ssa Elena Campadello
per la disponibilità e la simpatia, nonché per l'aiuto per
l'uso della strumentazione.*

*Un grande abbraccio vá a tutti gli amici e compagni di
corso in Chimica e Chimica Industriale.*

*Innanzitutto a Elena, spalla e sostegno nei momenti bui,
Ale, Fiore, Eleonora, Vale e Alice, Martina, Matteo e
Carlo, all'incontenibile Inge, Pippo. Agli industriali Fox,
Olmo, Arianna, Marianna, Jacopo, Sara mora & consorte,
Gus, Valerio, Loris, Soná, el Bortolo e al resto della
compagnia del bar/muretto.*

*Un immenso abbraccio vá inoltre alla mia seconda famiglia
ormai, ovvero tutti i miei coristi, Vale, Irene, Ottavia,
Mary Francy, Mariangela, Fede, Alice, Francy, Sara,
Ilaria, Lorella, Ilaria, Albe, Nicolás,
Enrico (abile cavaliere a dorso di mulo), Leonardo,
Michele
e Martina (ti vogliamo con noi)*

*Come poi non ricordare i Giovani Lobia per gli spassosi
Carnevali, i Truck Festival, ...*

*Vorrei anche ringraziare il mio gruppo speleologico,
G.S.Montecchia (Verona) per l'immensa pazienza che
hanno avuto nei miei confronti ... prometto, torneró
presto!*

*Ultimi, ma non ultimi, voglio ringraziare i miei amici piú
cari, Cesko (e i suoi Senza Pb) e Miryam, per il sostegno
e il calore che non mi avete fatto mai mancare,
a Dona e Martino per divertenti e mai banali serate*

*A tutti voi ...
Stefano.*