



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI SCIENZE MM.FF.NN.

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

TESI DI LAUREA

OSSIDAZIONI SOSTENIBILI DI SUBSTRATI ORGANICI
CATALIZZATE DA ETEROPOLIANIONI

Relatore: Dr. Mauro Carraro

Controrelatore: Dott.ssa Antonella Glisenti

Laureando: Antonio Sorarù

Anno Accademico 2010/2011

INDICE

INTRODUZIONE	1
1.1 Ossidazioni sostenibili in chimica organica	1
1.2 Polioossometallati: una breve descrizione	4
1.3 Polioossometallati contenenti centri metallici reattivi	8
1.4 Reattività degli eteropolianioni con H ₂ O ₂	11
1.5 Reattività dei polioossometallati con O ₂	14
1.6 Scopo della Tesi	16
RISULTATI E DISCUSSIONE	17
2.1 Reazioni con Polioossometallati sostituiti con Zirconio e Hafnio	17
2.2 Reazioni con Polioossometallati sostituiti con Alluminio	29
2.3 Reazioni con Polioossometallati sostituiti con Rutenio	40
2.4 Conclusioni	44
PARTE SPERIMENTALE	47
3.1 Strumentazione	47
3.2 Reagenti, solventi e purificazioni	48
3.3 Sintesi dei polioossometallati	49
3.4 Cinetiche di ossidazione di L-metionina e D,L-metionina solfossido con Polioossometallati sostituiti con Zirconio e Hafnio	53
3.5 Ossidazioni di alcol con Polioossometallati sostituiti con Zirconio e Hafnio	54
3.6 Ossidazioni catalizzate da Polioossometallati sostituiti con Alluminio	54
3.7 Studio UV-Vis e CD della coordinazione di Polioossometallati sostituiti con Alluminio	55
3.8 Ossidazioni aerobiche con Polioossometallati sostituiti con Rutenio	56
3.9 Analisi quantitative	57
3.10 Recupero dei catalizzatori usati	60
BIBLIOGRAFIA	61

Spettri UV-Vis, CD, FT-IR e grafici delle cinetiche

II

Ringraziamenti

XXVI

Introduzione

1.1 Ossidazioni sostenibili in chimica organica

Le reazioni di ossidazione ricoprono un ruolo importante in chimica organica. La conversione degli idrocarburi derivati dal petrolio (alcani, olefine, composti aromatici) in prodotti necessari alla chimica fine e dei polimeri non sarebbe possibile senza le reazioni di ossidazione. Epossidi e dioli, ottenuti dall'ossidazione delle olefine sono utili intermedi per la chimica fine, così pure l'ossidazione del cicloesano ad acido adipico permette la produzione di nylon 6,6. Altri esempi importanti nell'ambito industriale sono l'ossidazione di p-xilene ad acido tereftalico, dell'isobutano a ter-butanolo/terbutil idroperossido, di solfuri a solfossidi/solfoni (importanti per l'eliminazione dello zolfo dalle benzine) o dell'etilene a formaldeide (processo Wacker).^{1,2} Dal punto di vista ambientale, le ossidazioni sono importanti anche per la degradazione di agenti inquinanti organici, come pesticidi,³ molecole aromatiche, acidi carbossilici, oltre che composti inorganici, quali ammoniaca e composti dello zolfo.⁴ L'impatto che le reazioni di ossidazione hanno a livello industriale e ambientale (e quindi anche economico), ha portato ad un incremento continuo della richiesta di metodi di ossidazione più blandi, più selettivi e meno inquinanti.⁵ Queste peculiarità sono alla base del concetto di Green Chemistry.⁶ In base ai dodici principi guida di questo modello di chimica sostenibile si evince che, una reazione di ossidazione, per essere sostenibile dal punto di vista ambientale deve:

- Essere selettiva.
- Utilizzare preferibilmente ossidanti con alto contenuto di ossigeno attivo (H_2O_2 e O_2).
- Evitare l'uso di solventi (reazioni in assenza di solvente) o, se necessario, usare solventi alternativi, a basso impatto ambientale e riciclabili.

Negli ultimi vent'anni, un gran numero di nuove e utili reazioni di ossidazione sono state scoperte; progressi significativi sono stati fatti, in particolare, nell'area delle ossidazioni catalitiche, basate sull'organocatalisi, sulla catalisi ad opera di metalli, o sulla biocatalisi.⁷ La Figura 1.1 riassume i requisiti principali che deve avere un catalizzatore per permettere un'ossidazione ideale.

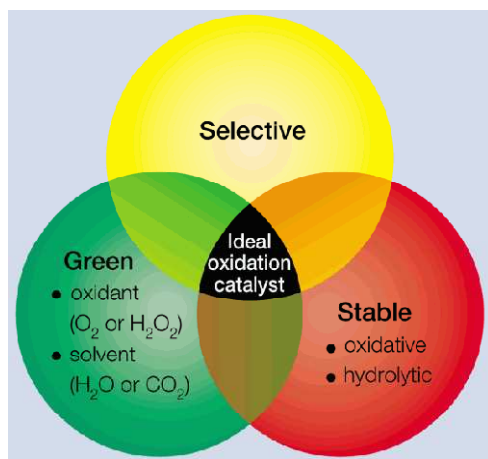


Figura 1.1:Catalizzatore ideale per ossidazioni.

L'elevata selettività è indispensabile per evitare e/o limitare la formazione di sottoprodotti, che comunque dovrebbero essere facilmente smaltibili. La stabilità garantisce la possibilità di ottenere elevati numeri di *turnover* o di riciclare il catalizzatore. Per quanto riguarda la sostenibilità dei reagenti, la Tabella 1.1 riporta una serie di ossidanti classificati in base alla percentuale di ossigeno attivo e ai sottoprodotti formati durante la reazione. L'ossidante di gran lunga migliore, con un'altissima percentuale di ossigeno attivo e nessun sottoprodotto, è l'ossigeno molecolare, seguito dall'acqua ossigenata, che presenta un'elevata percentuale di ossigeno attivo e un sottoprodotto non inquinante e facilmente smaltibile.

Tabella 1.1:Classificazione ossidanti in base alla percentuale di ossigeno attivo e sottoprodotti formati.

Ossidante (OD)	% ossigeno attivo	Sottoprodotto (D)
O ₂	100	Nessuno
H ₂ O ₂	47	H ₂ O
N ₂ O	36,4	N ₂
O ₃	33,3	O ₂
ClO ⁻	21,6	Cl ⁻
(CH ₃) ₃ COOH (TBHP)	17,8	(CH ₃) ₃ COH
HSO ₅ ⁻	10,5	HSO ₄ ⁻
ClC ₆ H ₄ COOOH (m-CPBA)	10,2	ClC ₆ H ₄ COOH
IO ₄ ⁻	7,5	IO ₃ ⁻
C ₆ H ₅ IO (PhIO)	7,3	C ₆ H ₅ I

L'attivazione di H_2O_2 e O_2 può essere realizzata mediante processi catalitici, sfruttando catalizzatori stabili e riciclabili che permettano di lavorare in condizioni blande di temperatura e pressione, in modo da minimizzare il consumo energetico.

Questi catalizzatori, a seconda del centro metallico coinvolto, interagiscono con l'ossidante in questione formando delle specie attive, quali perosso complessi (perossidi η^2 , idroperossidi, perossidi a ponte di tipo μ -1,2 o μ - η^2 : η^2) e osso complessi, che riescono ad ossidare i substrati organici (Figura 1.2)⁸.

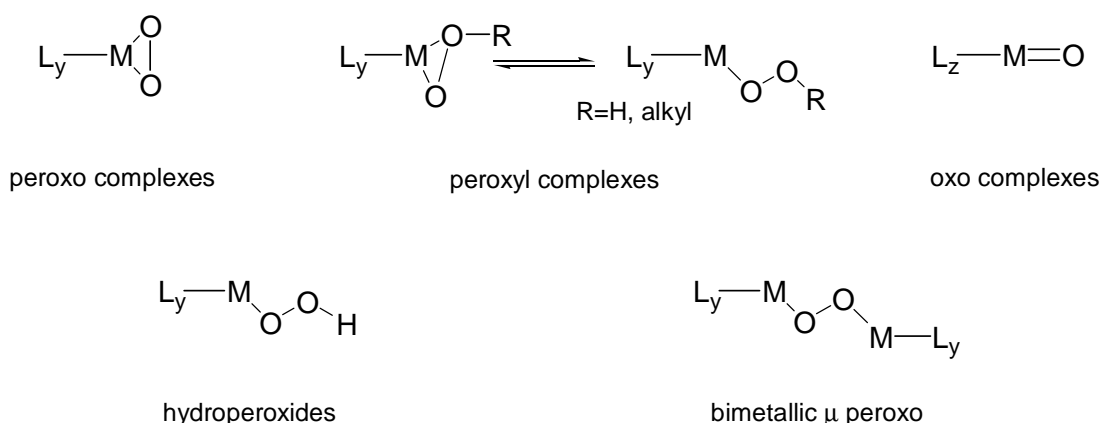


Figura 1.2: Specie metallo-ossigeno attive nell'ossidazione di substrati organici.

Generalmente la via degli ossocomplessi è caratteristica dei metalli di transizione a destra nella tavola periodica, ad esempio Cr^{VI} , Mn^{V} , Os^{VIII} e $\text{Ru}^{\text{VI,VIII}}$, che sono forti ossidanti nei loro più alti stati di ossidazione. I metalli di fine serie transizione (soprattutto Ru) catalizzano rapidamente anche la decomposizione di H_2O_2 , richiedendo quindi opportune condizioni di reazione per ottimizzare le rese.

I perossocomplessi sono invece caratteristici di metalli di transizione a sinistra nella tavola periodica con configurazione elettronica d^0 , come Mo^{VI} , W^{VI} , Ti^{IV} , Zr^{IV} , Hf^{IV} e Re^{VII} , che sono praticamente inerti alla decomposizione di H_2O_2 . Nonostante la minore reattività, sono più selettivi e quindi più usati.⁹



Tra questi, i metalli del gruppo 4 nel loro più alto stato di ossidazione sono molto studiati come catalizzatori eterogenei nelle ossidazioni con perossido di idrogeno.¹⁰ Evidenze sperimentali sulla natura degli intermedi hanno provato l'associazione di

H₂O₂ al centro metallico, con formazione in soluzione di specie perossometalliche molto reattive che agiscono da ossidanti nel ciclo catalitico (Figura 1.3).

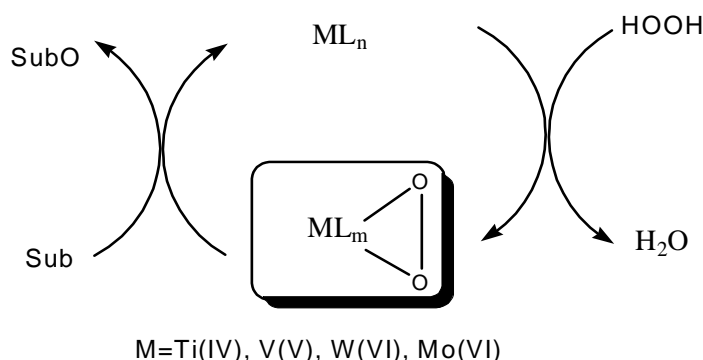


Figura 1.3: Ciclo catalitico di ossidazione con H₂O₂ attivato da metalli d⁰.

1.2 Polioossometallati: una breve descrizione

Tra i catalizzatori che risultano promettenti per soddisfare i requisiti illustrati precedentemente, si trovano i polioossometallati (POM).

I polioossometallati (POM) sono particolari ossoanioni polinucleari di carica elevata e dimensioni variabili (vanno dai pochi Angstrom alle decine di nanometri), che metalli di inizio serie di transizione (molibdeno, tungsteno, vanadio, niobio e tantalio in alto stato di ossidazione d⁰-d¹) formano in soluzioni acquosa in determinate condizioni di pH, concentrazione e temperatura.¹¹

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Due sono i parametri fondamentali per la formazione di queste strutture:

1. Raggio cationico adeguato ad ospitare un intorno di coordinazione ottaedrica
2. Orbitali d vuoti e disponibili per la formazione di doppi legami terminali metallo-ossigeno (M=O).

La struttura principe è composta da ottaedri MO₆ (esistono comunque rari casi in cui la struttura è formata da pentaedri MO₅ o tetraedri MO₄) in cui uno o al massimo due ossigeni (principio di Lipscomb¹²) formano un doppio legame con il metallo. Gli ossigeni terminali sono essenziali per la formazione di strutture discrete ed evitare la formazione di strutture estese, come accade normalmente per gli ossidi di metalli. La struttura tridimensionale dei polioossometallati è definita dal numero di ponti ad

ossigeno (μ_2 -oxo) che si formano tra gli atomi di metallo. Due ottaedri di solito hanno in comune uno o due ossigeni, risultando uniti rispettivamente attraverso un angolo o un spigolo (Figura 1.4). La condivisione di una faccia con tre ponti ad ossigeno è piuttosto rara.¹¹

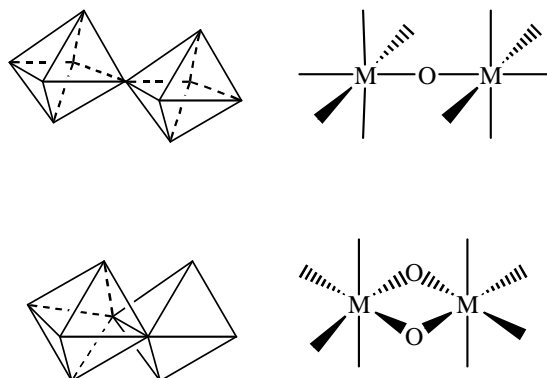


Figura 1.4: Rappresentazione dei due più comuni ponti ad ossigeno.

Una prima classificazione di queste specie si basa sulla loro composizione chimica, che può essere espressa usando due formule generali:



dove M è il metallo di transizione che costituisce il poliossometallato e X può essere un altro metallo del blocco d o un non metallo (P, Si, As, Sb o un altro elemento del blocco p). Nel caso A si parla di isopolianioni, mentre nel caso B si parla di eteropolianioni.

La categoria più studiata e caratterizzata di POMs sono i cosiddetti α -Keggin, la cui formula generale è $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, con $M=Mo^{VI}$ o W^{VI} e $X=Si^{IV}$, Ge^{IV} , P^V , As^V o Sb^V . La struttura contiene un eteroatomo centrale tetraedrico XO_4 circondato da dodici centri metallici ottaedrici MO_6 di molibdeno o tungsteno. A loro volta questi centri sono raggruppati in quattro triplette M_3O_{13} in cui i metalli condividono tra loro uno spigolo dell'unità ottaedrica. Le triplette, infine, sono unite tra loro attraverso i vertici degli ottaedri. Questa particolare disposizione dà una simmetria di tipo T_d al poliossometallato (Figura 1.5).

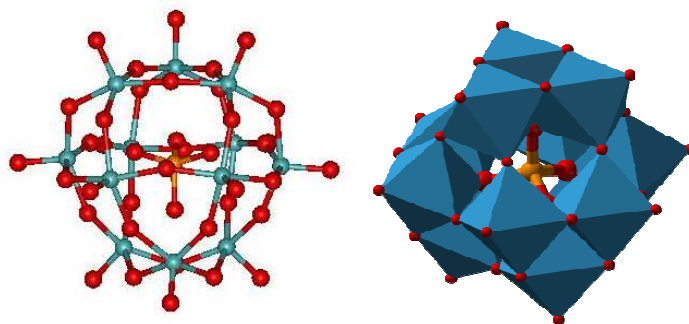


Figura 1.5: Struttura α -Keggin dell'eteropolianione $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

a) Rappresentazione *ball-and-stick*: O (rosso), W (azzurro), P (arancione).

b) Rappresentazione poliedrica: ottaedri centrati su atomi di W (azzurro), tetraedro centrato sull'atomo di P (arancione).

La particolare disposizione descritta è quella termodinamicamente più stabile e viene indicata con la lettera α ; esistono anche isomeri strutturali meno stabili, dovuti alla rotazione di 60° di una (isomero β), due (isomero γ), tre (isomero δ) o quattro (isomero ε) triplette M_3O_{13} attorno ai loro assi di simmetria.¹³ Questi poliossometallati, data la ridotta carica anionica e l'elevata stabilità e simmetria, vengono definiti "saturi".

Una caratteristica interessante di questi polianioni di Keggin è la possibilità di sintetizzare derivati in cui vengono rimosse una o più unità MO^{4+} dalla struttura saturata. Si formano così dei complessi "lacunari" (detti anche "vacanti") che, a seconda delle condizioni utilizzate nella sintesi, possono essere monovacanti ($\text{XM}_{11}\text{O}_{39}$), divacanti ($\text{XM}_{10}\text{O}_{36}$) o trivacanti (XM_9O_{34}).¹⁴ I composti trivacanti sono ulteriormente classificati in base alla posizione delle unità MO^{4+} rimosse. Vengono definiti A se le tre unità sono rimosse da tre triplette diverse (Figura 1.6). Mentre sono definiti B, termodinamicamente più stabili, se le tre unità vengono rimosse dalla stessa tripletta (di fatto si rimuove una delle quattro triplette M_3O_{13}).¹¹

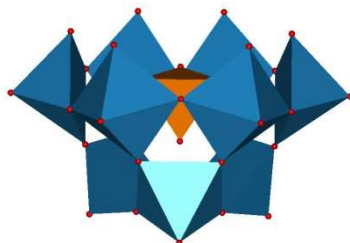


Figura 1.6: Rappresentazione poliedrica dell'eteropolianione trivacante $[\alpha\text{-A-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$.

In blu ottaedri centrati su atomi di W, in arancione tetraedro centrato sull'atomo di P.

I complessi trivacanti di tipo A possono inoltre aggregarsi per formare dei dimeri di formula $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ chiamati Wells-Dawson (Figura 1.7).¹⁵

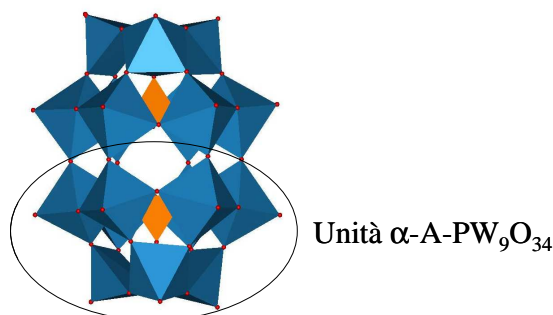


Figura 1.7: Rappresentazione poliedrica di un eteropolianione tipo Wells-Dawson.
In blu ottaedri centrati su atomi di W, in arancione tetraedri centrati sugli atomi di P.

Così come nei complessi Keggin, anche nei complessi Wells-Dawson si possono formare delle lacune. Eliminando, ad esempio, un'unità WO^{4+} si possono ottenere due strutture lacunari isomeriche di formula $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$, chiamate α_2 se la lacuna si crea in posizione apicale, α_1 se la lacuna si crea in posizione equatoriale (Figura 1.8).¹⁶

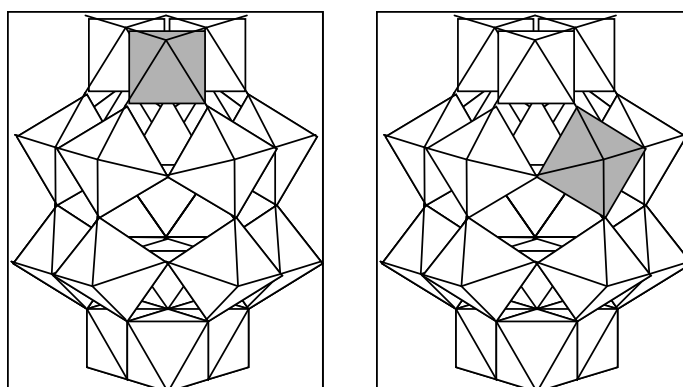


Figura 1.8: Rappresentazione poliedrica della struttura di Wells-Dawson.
In grigio le due possibili posizioni lacunari: a sinistra α_2 , a destra α_1 .

Tutti i poliossometallati saturi o lacunari delineati finora sono stabili e generalmente ben caratterizzabili sia allo stato solido (FT-IR, raggi X) che in soluzione (NMR eteronucleare).^{17,18,19,20}

I complessi vacanti sopra descritti possono essere facilmente funzionalizzati sfruttando il fatto che gli ossigeni della lacuna hanno caratteristiche nucleofile.

Si possono così includere nel poliossometallato metalli di transizione diversi (come per esempio Cr^{III} , $\text{Fe}^{\text{II/III}}$, $\text{Mn}^{\text{II/III}}$, $\text{Co}^{\text{II/III}}$, $\text{Ru}^{\text{II/III}}$), per ripristinare strutture di tipo Keggin e Dawson.^{21,22,23,24}

Un'altra particolarità da segnalare è data dal complesso trivacante XW_9O_{33} con eteroatomi $\text{X}=\text{As}^{\text{III}}$, Sb^{III} , Bi^{III} , Te^{IV} o Se^{IV} . In questo caso l'eteroelemento X presenta una coordinazione piramidale in cui una delle posizioni è occupata da un doppietto di elettroni. Esistono due isomeri di questa struttura, B- α e B- β , che possono essere descritte come l'associazione di tre unità W_3O_{13} attorno al centro piramidale XO_3 .²⁵ La presenza del doppietto spaiato sull'eteroatomo impedisce la formazione di strutture tipo Keggin (in seguito a collassamento della struttura) o Wells-Dawson (per dimerizzazione), e conferisce pertanto maggior stabilità a tali complessi. Tuttavia, come verrà spiegato in seguito, ciò non preclude la formazione di strutture dimeriche (chiamate di Krebs),²⁶ ma è richiesto l'intervento di altri ioni che formino un ponte tra le due sub-unità.²⁷

Poiché nel lavoro di Tesi sono stati utilizzati POM sostituiti con Hafnio, Zirconio, Rutenio e Alluminio, nei paragrafi successivi verranno discusse più in dettaglio le caratteristiche di alcuni complessi di questi metalli ed il loro utilizzo come catalizzatori.

1.3 Poliossometallati contenenti centri metallici reattivi

Come già anticipato, i poliossometallati possono fungere da leganti per altri centri metallici, soprattutto del blocco d. La coordinazione può avvenire in due modi:

- I. Attraverso coordinazione superficiale del catione metallico con gli ossigeni anionici sulla superficie del poliossometallato, tramite interazioni elettrostatiche (complessi supportati);
- II. Tramite incorporazione, nella struttura del poliossometallato, del metallo: in questo caso si parla di "Transition Metal-Substituted Polyoxometalates", o TMS-P.

Nel caso I le interazioni sono generalmente deboli e sono favorite da un'elevata carica negativa del POM e dall'utilizzo di solventi organici. Nel caso II invece il

metallo diventa parte del polioossometallato e la nuova struttura così formata è molto stabile, anche in acqua.

La sintesi di TMS-P richiede l'utilizzo di polioossometallati vacanti e di un opportuno precursore del metallo da inserire ($M'L$). Il metallo viene inserito nella lacuna nella struttura del POM, dove gli ossigeni fungono da leganti polidentati, e sono capaci di legare una gran varietà di metalli, anche non di transizione o lantanidi (Figura 1.9).^{11,21}

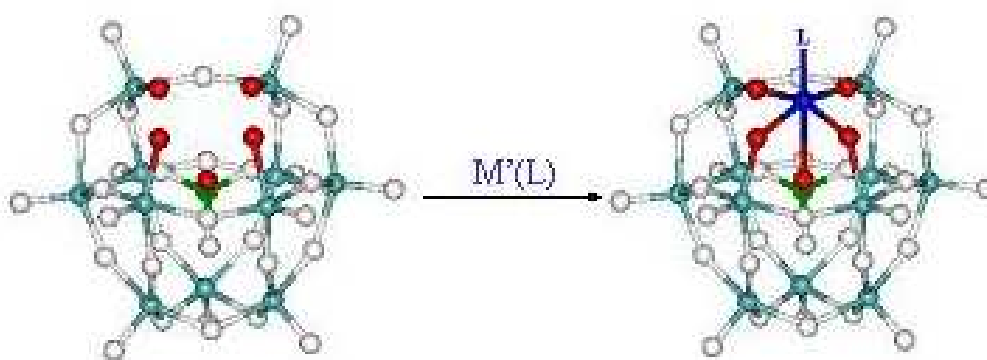


Figura 1.9: Esempio di inserimento di un metallo (M') in una lacuna di un polioossometallato monovacante $[XW_{11}O_{39}]^n$, in rosso gli ossigeni che legano il metallo.

Il caso più semplice di TMS-P si ha quando uno o più metalli M' si inseriscono nel sito lacunare di un polioossometallato monovacante. L'uso di lantanidi, in questo caso, permette la formazione di strutture dimeriche o addirittura polimeriche, in cui un singolo ione è coordinato a più sub-unità lacunari. Esistono strutture più complesse in cui diversi ioni metallici o cluster vengono stabilizzati da più sub-unità lacunari (strutture a sandwich dimeriche, strutture oligomeriche che stabilizzano clusters contenenti fino a dodici centri metallici).²⁸

I complessi di Krebs rappresentano uno di questi casi. Infatti, mentre le strutture di Keggin e di Dawson (o i loro derivati lacunari) esistono anche in assenza di un centro metallico di transizione, i composti di Krebs possono essere formati solo in presenza di atomi di metalli di transizione che si mettono a ponte tra due subunità XW_9O_{33} . I complessi hanno una struttura sfalsata a sandwich in cui quattro ioni metallici (W o altro) costituiscono la fascia equatoriale (Figura 1.10).

Numerosi esempi di complessi di Krebs sono stati riportati in letteratura. Tra questi, complessi contenenti Ferro^{29,30}, Manganese, Cobalto e Nichel³¹ che presentano un'interessante attività catalitica per attivare O_2 e H_2O_2 .

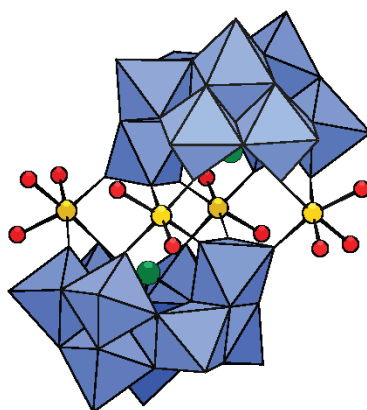


Figura 1.10: Struttura di Krebs. Ottaedri centrati su atomi di W (in blu). Eteroatomi X (sfere verdi).
Atomi M di metalli di transizione (in giallo). Ossigeni delle molecole d'acqua coordinate ai metalli (in rosso).

La coordinazione di un metallo all'interno del POM riveste diversi aspetti interessanti: se da un lato la geometria di coordinazione di uno ione all'interno di un POM monovacante può essere considerata analoga a quella di porfirine metallate, la stabilizzazione di ioni e cluster su siti diversi è paragonabile al drogaggio di ossidi metallici, con il vantaggio di poter preparare strutture discrete, caratterizzabili in soluzione, con procedure riproducibili.³²

Il polioossometallato, fungendo da legante multidentato per il centro metallico, impedisce di fatto la perdita del metallo, anche in caso di grande variazione di stato di ossidazione dello stesso. Le strutture risultanti, inoltre, a differenza delle porfirine, sono molto stabili in condizioni ossidanti, in quanto il legante è costituito da ioni d^0 e ossigeno.

I POM sostituiti con metalli di transizione sono quindi usati principalmente come catalizzatori omogenei per reazioni di ossidazione. POM multimetallici sono stati utilizzati come sistemi che copiano, per la natura del sito attivo, gli enzimi ossigenasi presenti in natura.^{33,34,35,36} Infatti, un metodo adottato dalla natura per catalizzare queste non facili reazioni, è quello di stabilizzare i centri metallici attraverso multipli ponti di tipo μ -idrossido o μ -osso. I polioossometallati sostituiti con metalli di transizione permettono di effettuare ossidazioni di substrati organici (alcoli, alcheni e solfuri) in presenza di H_2O_2 e O_2 senza dover utilizzare temperature elevate per attivare gli ossidanti. I POM offrono anche la possibilità di cambiare mezzo di reazione (ambiente organico, acquoso o fluorurato), in funzione del controione.

Ultima, ma non meno importante caratteristica, è la facilità e velocità con cui questi TMS-P sono sintetizzati con pochi passaggi sintetici e in alte rese.^{14,21}

1.4 Reattività degli eteropolianioni con H₂O₂

I primi studi sull'ossidazione di substrati organici con H₂O₂ catalizzata da polioossometallati risalgono alla fine degli anni '80. Molti gruppi di ricerca studiarono le interazioni di polioossometallati Keggin, con l'acqua ossigenata.³⁷ Perossotungstati sono stati usati per effettuare reazioni di ossidazione di alcheni in sistemi bifasici, in presenza di reagenti per il trasferimento di fase. Il complesso usato come catalizzatore era H₃PW₁₂O₄₀ o una miscela di ioni tungstato e fosfato in ambiente acido.^{38,39} Successivi studi hanno dimostrato che la specie catalitica attiva era un complesso perossidico di formula {PO₄[WO(O₂)₂]₄}³⁻.

Esistono numerosi altri esempi in cui polioossometallati lacunari o ibridi, organico-inorganici, sono stati utilizzati per realizzare l'attivazione dell'acqua ossigenata grazie alla presenza di ioni W^{VI}.⁴⁰

Recentemente sono stati sviluppati diversi catalizzatori basati su polioossometallati sostituiti con metalli di transizione per l'ossidazione di substrati organici. Un recente esempio di TMS-P, che catalizza l'ossidazione di substrati organici, è TBA₈{Zn(OH₂)(μ₃-OH)}₂{Zn(OH₂)₂}₂{γ-HSiW₁₀O₃₆}.9H₂O, che riesce ad ossidare selettivamente alcoli secondari, contenenti anche doppi o tripli legami, a chetoni con una buona conversione di H₂O₂. In questo caso le reazioni sono effettuate ad una temperatura di 56°C in acetone con un difetto di acqua ossigenata (circa metà rispetto al substrato), il tempo di reazione varia da un'ora (per 2-cicloesen-1-olo) a 18 ore (per cicloesano), con conversioni di H₂O₂ superiori all'80% e con buona selettività.⁴¹

Un altro interessante esempio di TMS-P è TBA₄[γ-1,2-H₂SiV₂W₁₀O₄₀].H₂O, catalizza l'eossidazione di vari alcheni in presenza di H₂O₂ in quantità equimolari. Le reazioni decorrono in 24 ore a 20°C con rese superiori all'87% e selettività maggiore del 95% in soluzione acetonitrile/terbutanolo 1:1.⁴²

Uno dei casi più comuni di TMS-P, per l'attivazione di H₂O₂, è quello dei polioossometallati contenenti Titanio, oggetto di ricerca di molti gruppi, soprattutto da parte di Kholdeeva et al..⁴³ Il raggio ionico della struttura ottaedrica del Ti^{IV} è molto

vicina a quelle del W^{VI} , è quindi adatto ad entrare nei siti vacanti di POM lacunari, tuttavia la sostituzione di un tungsteno con un metallo a valenza minore causa un aumento della basicità del complesso che ne aumenta la tendenza all'oligomerizzazione con formazione di ponti Ti-O-Ti. In letteratura oltre alle strutture monomeriche mono-, di- e tri-sostituite, sono riportati anche esempi di strutture dimeriche, trimeriche e tetrameriche che possono coordinare altri centri inorganici come PO_4 (Figura 1.11 a).⁴⁴ Un recente esempio di questo tipo di catalizzatori è dato da $TBA_{5,5}H_{0,5}K_{0,5}Na_{1,5}[Ti_2(OH)_2As_2W_9O_{67}(H_2O)]$ (Figura 1.11 b): il composto è stato studiato per l'eossidazione del cicloesene e l'ossidazione di vari alcoli. Le reazioni sono state svolte a 50-70°C in acetonitrile, con un eccesso di H_2O_2 per gli alcoli (4 equivalenti) e quantità equimolari per il cicloesene. La selettività risulta essere in genere superiore al 70% per gli alcoli (inferiore al 50% solo per 1-esanolo e 1,2-cicloesenolo) e superiore all'80% per il cicloesene.⁴⁵ I complessi contenenti titanio sono stati suggeriti come possibile modello per i catalizzatori eterogenei di titanio-silicalite.

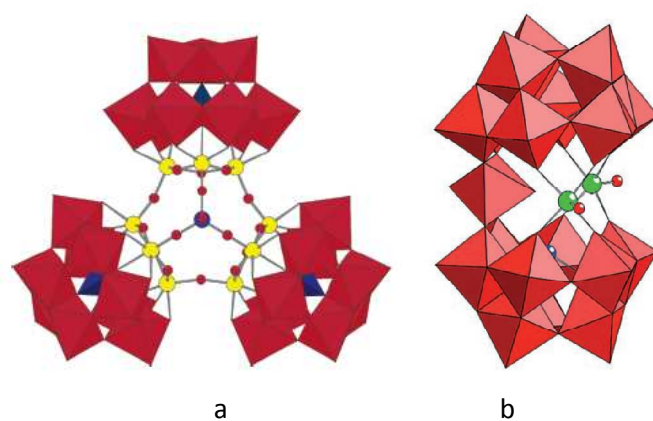


Figura 1.11: Polioossometallato trimerico di titanio $[(\alpha-Ti_3PW_9O_{38})_3(PO_4)]^{18-}$ (a) e $[Ti_2(OH)_2As_2W_9O_{67}(H_2O)]^{8-}$ (b).

Nonostante questo interesse per l'attivazione dell'acqua ossigenata da parte dei metalli del IV gruppo⁴⁶, si hanno ancora poche informazioni sulla struttura e sulle proprietà elettroniche di perossidi di Zr^{IV} e Hf^{IV} .^{47,48} Le grandi dimensioni degli ioni Zr^{4+} e Hf^{4+} rendono possibili numeri di coordinazioni anche superiori a 7, con l'inclusione di una o più molecole d'acqua. La struttura possiede quindi uno o più siti dove può avvenire uno scambio di leganti, dunque il centro metallico con la sua sfera di coordinazione può favorire l'attivazione del substrato e/o del perossido.⁴⁹ In alcuni

casi è stato possibile isolare complessi monoperossidici di Zr^{IV} , attraverso l'uso di leganti donatori a base di azoto e ossigeno o azoto e zolfo.^{50,51} Interessante è la possibilità di ottenere perossidi di Zr^{IV} mediante coordinazione di O_2 , dimostrata da Abu-Omar et al., in cui è stato realizzato un η^2 bisperosso complesso contenente diimmine bidentate.⁵² Tuttavia, questi perossocomplessi contenenti leganti organici multidentati sono cataliticamente inerti nell'ossidazione di fosfine, alcheni e alcoli.^{51,52}

In letteratura si trovano ancora meno dati sugli analoghi complessi di Hf^{IV} , sebbene una scoperta interessante è stata la caratterizzazione di un dimero tetraarilporfirato di Hf^{IV} con perossidi a ponte, contenente appunto due leganti O_2^{2-} con un particolare arrangiamento di tipo bis- μ - η^2 : η^2 (Figura 1.12).⁵³

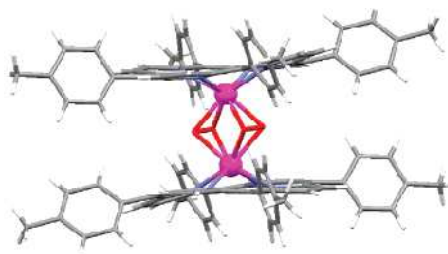


Figura 1.12: Esempio di arilporfirina (Grigio) contenente due centri metallici di Hf (Rosa) che coordinano due gruppi perossidici O_2^{2-} (Rosso).

Per quanto riguarda POM contenenti Hf e Zr, sono note molte strutture, spesso di natura dimerica ed oligomerica, ma non sono disponibili dati rilevanti sulla loro reattività.⁵⁴

Oltre ai poliossometallati, fin qui citati, sostituiti con metalli di transizione del blocco d, sono noti in letteratura POM sostituiti con altri metalli (come Alluminio, Gallio, Indio o Tallio), capaci di attivare l'acqua ossigenata per ossidare substrati organici.⁵⁵ Per quanto riguarda i composti inorganici di alluminio, sono note applicazioni in campo delle reazioni di ossidazione in presenza di perossido di idrogeno, quali l'eossidazione di alcheni⁵⁶ o chetoni α - β insaturi.⁵⁷ Una recente pubblicazione riguarda l'utilizzo di composti di alluminio, contenenti leganti polidentati chirali, per l'attivazione di acqua ossigenata in reazioni di solfossidazione asimmetriche.⁵⁸ Esistono pochi esempi di poliossometallati contenenti Alluminio e nella maggior parte dei casi esso non costituisce un centro di reazione, ma fa parte della struttura del complesso e non è disponibile per la catalisi. Un esempio in cui questo metallo è

impiegato in catalisi è dato da Wang et Al., che evidenzia come il poliossometallato sostituito con Alluminio, $\text{Na}_4\text{H}_3[\text{Al}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{SiW}_9\text{O}_{37}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, sia capace di ossidare selettivamente alcoli secondari a chetoni in presenza di altre funzionalità come olefine, solfuri e alcoli primari.⁵⁵ I substrati vengono ossidati in 4-12 ore, a temperature comprese tra i 60-90°C, in presenza di un eccesso di acqua ossigenata, con conversioni quasi sempre del 100% ed elevata selettività.⁵⁵

1.5 Reattività dei poliossometallati con O_2

L'utilizzo dell'ossigeno atmosferico come ossidante primario per reazioni di ossidazioni catalitiche porterebbe notevoli vantaggi sia dal punto di vista economico sia dal punto di vista ecologico. L'uso di O_2 come ossidante è tuttavia limitato dalle proprietà dello stesso, in quanto il suo stato fondamentale è di tripletto e questo comporta generalmente una barriera di spin nelle sue reazioni, inoltre il legame ossigeno-ossigeno è abbastanza forte ($\Delta G = 110 \text{ Kcal/mol}$ per la reazione $2 \text{O} \rightarrow \text{O}_2$) e il trasferimento di un elettrone non è un processo termodinamicamente favorito ($\Delta G > 0$).⁷ L'ossigeno molecolare può essere attivato tramite riduzione a specie più reattive tipo perossidi, superossidi e radicali idrossilici. L'attivazione è in genere operata da metalli di transizione.

In particolare i metalli del gruppo 8 (Fe, Ru, Os) sono molto usati come catalizzatori per ossidazioni aerobiche. Molti studi sono stati effettuati sull'uso del Rutenio come catalizzatore nelle ossidazione di composti organici, sia in fase omogenea che in fase eterogenea.⁵⁹ Non esiste un unico meccanismo di attivazione, tuttavia si può considerare uno schema generale che riassume i vari processi (Figura 1.13).⁵

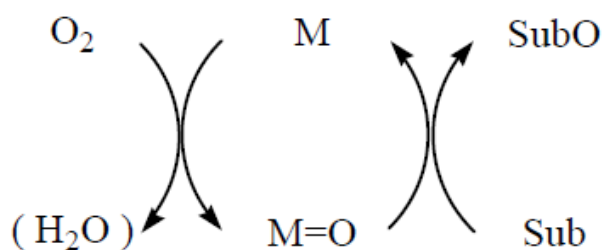


Figura 1.13: Schema generale di attivazione dell'ossigeno da parte di un metallo di transizione M.

Poliossometallati contenenti questi metalli del gruppo 8 sono molto studiati per la capacità di catalizzare l'ossidazione di substrati organici attivando la molecola di diossigeno. Notevole importanza ricoprono i complessi di Rutenio, questi composti sono spesso basati su una struttura monacante di tipo Keggin in cui è stato inserito il metallo.⁶⁰ Lo stato di ossidazione del centro metallico è in genere Ru^{III}, ma esistono anche specie contenenti Ru^{II} e Ru^{IV} in cui la sfera di coordinazione è completata da molecole d'acqua o da leganti che dipendono solitamente dal precursore metallico utilizzato.^{61,62,63} Non sono presenti invece, in letteratura, complessi di tipo Krebs contenenti atomi di Rutenio. Si possono ottenere anche composti con più centri metallici utilizzando precursori di- e tri- vacanti: oltre il Rutenio si usano molto anche Ferro, Manganese, Vanadio.⁶⁴

L'ossidazione può avvenire anche per via radicalica, questo particolare tipo di meccanismo è detto di autoossidazione (Figura 1.14)⁷.

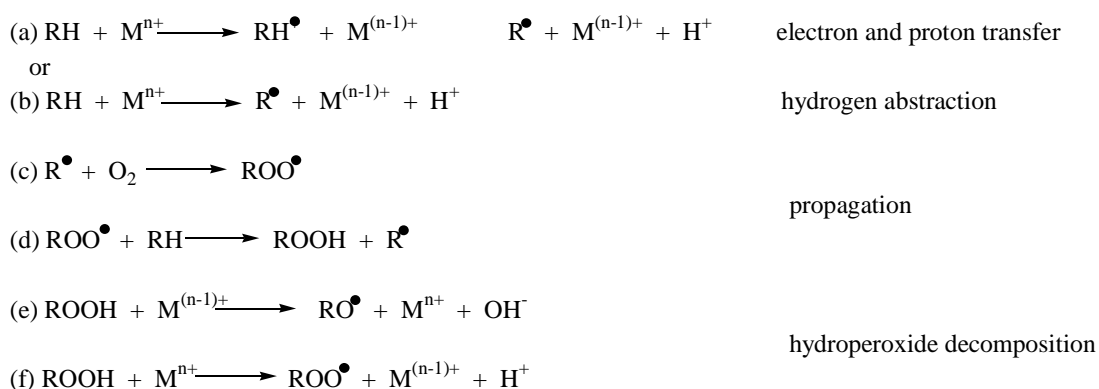


Figura 1.14: Meccanismo di autoossidazione catalizzata da metalli

Il centro metallico può influenzare in vario modo il cammino di reazione, ma le sue funzioni principali sono due: l'inizio della catena radicalica e la decomposizione dell'intermedio alchilidroperossido.

La struttura del poliossometallato inoltre rende utilizzabili questi catalizzatori anche in condizioni drastiche di temperatura e pressione, a differenza dei complessi con leganti organici che possono essere degradati in ambiente di reazione fortemente ossidante.⁶⁵

1.6 Scopo della Tesi

Il progetto di tesi ha riguardato lo studio dell'attività catalitica di tre tipi diversi di poliossometallati, in collaborazione con altri gruppi di ricerca. Sono stati studiati in particolare:

- Complessi perossidici dimerici e trimerici con formula $[\text{M}_2(\text{O}_2)_2(\alpha\text{-XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{12-}$ e $[\text{M}_6(\text{O}_2)_6(\gamma\text{-SiW}_9\text{O}_{36})_3]^{18-}$, dove $\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$ e $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$.
- Complessi tipo Krebs contenenti alluminio, di formula $[\text{Al}_4(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$, con $\text{X}=\text{As}, \text{Sb}$ per l'attivazione di H_2O_2 .
- Complessi monomerici di Ru $[\text{Ru}(\text{L})(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})]$ per l'attivazione di O_2 .

Verranno presentati e discussi, in particolare, alcuni risultati che riguardano l'esame della reattività e dell'efficienza catalitica dei POM sopra elencati, in reazioni di ossidazione di substrati modello (olefine, alcoli, chetoni, solfuri). Saranno infine riportati aspetti meccanicistici e legati al riciclo/stabilità dei POM.

Risultati e Discussione

2.1 Reazioni con Polioossometallati sostituiti con Zirconio e Hafnio (1-5)

Sono noti in letteratura diversi polioossometallati di W^{VI} e Mo^{VI} contenenti ioni di Zr e Hf, dove la presenza di ponti del tipo $M-(\mu-O)-M$ ($M=Zr,Hf$) favorisce la formazione di oligomeri.⁵⁴ La struttura del POM costituisce un intorno totalmente inorganico molto robusto ed elettrone-attrattore, con proprietà strutturali e di coordinazione tipiche degli ossidi metallici solidi.

Nel corso del lavoro di tesi sono stati studiati cinque diversi eteropolianioni contenenti Zirconio e Hafnio, di cui tre composti con struttura dimerica e due composti con struttura esamerica. Tali complessi sono stati inizialmente forniti dal gruppo del prof. Kortz (Jacobs University Bremen-Germania).

I polianioni di formula $[M_2(O_2)_2(\alpha-XW_{11}O_{39})_2]^{12-}$ ($M=Zr^{4+}$, $X=Si$ (**1**), Ge (**2**); $M=Hf^{4+}$, $X=Si$ (**3**)) sono facilmente preparati facendo reagire, in un unico passaggio, $[\alpha-XW_{11}O_{39}]^{8-}$ ($X=Si, Ge$) con sali di Zr^{4+}/Hf^{4+} in soluzione acquosa ($pH=4,8$) a cui si aggiunge H_2O_2 (30%). La soluzione viene mantenuta in agitazione per 30 minuti a $80^\circ C$. I prodotti vengono isolati come sali idrati di potassio per i composti $K_{12}[Zr_2(O_2)_2(\alpha-XW_{11}O_{39})_2] \cdot 25H_2O$ ($X=Si$ (**1**), Ge (**2**)) e sali idrati di potassio e rubidio per $K_{10,5}Rb_{1,5}[Hf_2(O_2)_2(\alpha-SiW_{11}O_{39})_2] \cdot 21H_2O$ (**3**). Questi sono stati completamente caratterizzati allo stato solido tramite FT-IR, diffrazione a raggi X e analisi elementare.

I POM **1-3** sono dimeri isostrutturali e consistono in due unità $[\alpha-XW_{11}O_{39}]^{8-}$ legate da un centro bimetallico $[M_2(O_2)_2]^{4+}$, in cui sono presenti due gruppi perossidici disposti a ponte bis- $\mu-\eta^2:\eta^2$ tra i metalli. Il tutto presenta una simmetria di tipo C_i (Figura 2.1).⁶⁶

I polianioni di formula $K_{18}[M_6(O_2)_6(OH)_6(\gamma-SiW_{10}O_{36})_3] \cdot 59H_2O$ ($M=Zr$ (**4**), Hf (**5**)) vengono preparati in maniera analoga facendo reagire, sempre in un unico stadio, $[\gamma-SiW_9O_{36}]$ con sali di Zr/Hf in soluzione acquosa ($pH=4,8$) aggiungendo H_2O_2 (30%). La miscela di reazione viene mantenuta sotto agitazione a $80^\circ C$ per una notte. I prodotti vengono isolati come sali di potassio idrati e caratterizzati, come nel caso dei complessi dimerici, tramite FT-IR, diffrazione a raggi X e analisi elementare.

I POM **4-5** sono strutture esameriche che consistono di un centro contenente sei gruppi metallo-perossidici stabilizzati da tre unità di decatungstosilicato. I centri metallici si alternano ai gruppi perossidici, e gruppi ossidrilici a ponte, con coordinazione del tipo mono- μ - η^2 : η^2 (Figura 2.1).

Gli ioni di Zr^{IV} e Hf^{IV} sono ottacoordinati con una geometria distorta ad antiprisma quadrato mentre i due ossigeni di ciascun gruppo perossidico sono coordinati entrambi a due centri metallici.⁶⁷

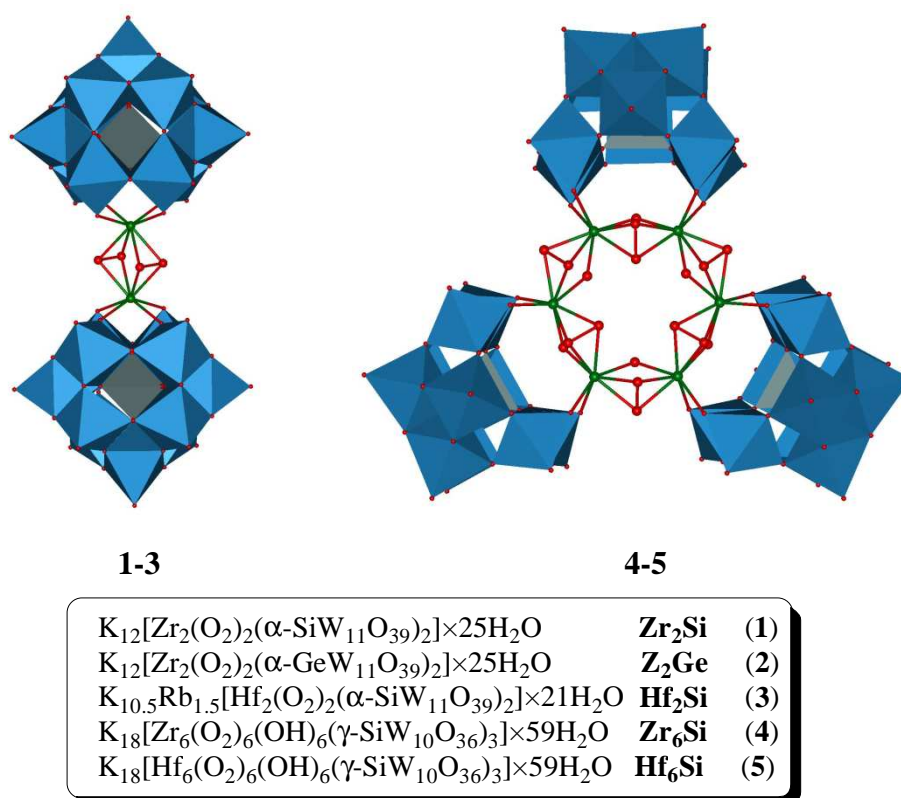
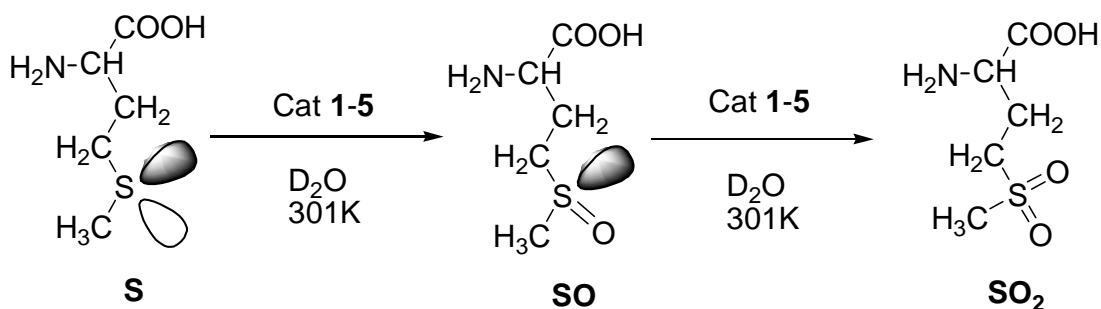


Figura 2.1: Strutture poliedriche/ball-and-stick dei POM **1-5**.

Ottaedri WO_6 in blu, in grigio tetraedri XO_4 , Zr/Hf in verde, ossigeni in rosso.

Questi composti sono capaci di trasferire atomi di ossigeno ad un substrato organico, in condizioni blande di temperatura e pH, in acqua. La struttura particolare di questi composti li rende adatti a reazioni di ossidazione, in particolare è stata studiata la reattività nei confronti di L-metionina (S) e D,L-metionina solfossido (SO) in acqua (Schema 2.1).



Schema 2.1: Ossidazione di metionina e/o metionina solfossido da parte dei gruppi perossidici dei composti **1-5**.

Nel corso del lavoro di Tesi, sono stati effettuati studi cinetici sia su reazioni stechiometriche sia catalitiche, cercando di capire come la reattività risulti influenzata dalla struttura del complesso sia dalle sue caratteristiche elettroniche.

Le cinetiche di ossidazione sono state seguite tramite spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ in D_2O , utilizzando i singoletti dovuti al gruppo metilico legato all'atomo di zolfo (Figura 2.2). I segnali relativi a questo gruppo cadono a 2,05 ppm, 2,6 ppm e 3,2 ppm rispettivamente per metionina (S), metionina solfossido (SO) e metionina solfone (SO₂).

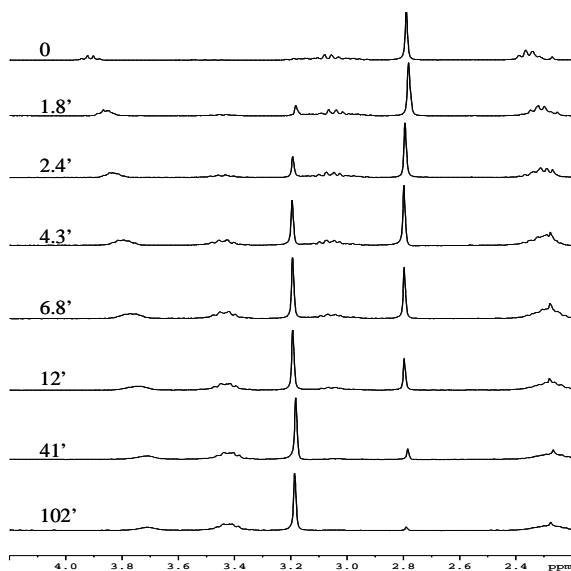


Figura 2.2: Evoluzione di uno spettro $^1\text{H-NMR}$ durante la cinetica di ossidazione di metionina solfossido(SO) a metionina solfone (SO₂).

In Tabella 2.1 sono riportati i risultati ottenuti per reazioni stechiometriche, in particolare conversione, selettività e velocità iniziali per i composti **1-5**.

#	Sub	POM ^a	Sub:POM	Conv.% ^b (t)	SO:SO ₂ ^c	R ₀ (mol L ⁻¹ s ⁻¹) ^d
1	S	Zr ₂ Si	2:1	>99 (<1')	100:0	>3x10 ⁻⁴
2	S	Zr ₂ Si	1:1	94 (2h)	11:89	>3x10 ⁻⁴
3	S	Zr ₂ Ge	2:1	>99 (<1')	100:0	>3x10 ⁻⁴
4	S	Zr ₂ Ge	1:1	87 (2h)	26:74	>3x10 ⁻⁴
5	S	Hf ₂ Si	2:1	>99 (<1')	100:0	>3x10 ⁻⁴
6	S	Hf ₂ Si	1:1	94 (2h)	11:89	>3x10 ⁻⁴
7	S	Zr ₆ Si	6:1	97 (4h)	100:0	1.0x10 ⁻⁵
8	S	Zr ₆ Si	3:1	50 (1,5h)	100:0	5.9x10 ⁻⁶
9	S	Hf ₆ Si	6:1	99 (50')	100:0	3.9x10 ⁻⁵
10	S	Hf ₆ Si	3:1	52 (14h)	96:4	1.9x10 ⁻⁵
11	SO	Zr ₂ Si	2:1	94 (1,5h)	-	1.1x10 ⁻⁵
12 ^e	SO	Zr ₂ Si	2:1	94 (1,5h)	-	1.0x10 ⁻⁵
13	SO	Zr ₂ Ge	2:1	83 (2h)	-	6.8x10 ⁻⁶
14 ^e	SO	Zr ₂ Ge	2:1	87 (2h)	-	6.6x10 ⁻⁶
15	SO	Hf ₂ Si	2:1	88 (1h)	-	1.4x10 ⁻⁵
16 ^e	SO	Hf ₂ Si	2:1	96 (1h)	-	1.3x10 ⁻⁵

Tabella 2.1: Ossidazione stechiometriche di L-metionina (S) e/o metionina solfossido (SO) da parte dei perossocomplessi 1-5. Condizioni di reazione: S o SO (7,27 mM), POM 1-3 (3,64-7,27 mM), 4-5 (1,21-2,43 mM) in 500µl di D₂O; ^a Abbreviazioni catalizzatori come da Figura 2.1; ^b Conversione calcolata sul reagente limitante dai risultati ¹H-NMR; ^c Selettività ottenuta dall'analisi NMR; ^d Velocità iniziale determinata tramite NMR per conversione < 30%; ^e Ricarica effettuata con H₂O₂ e SO (1,94·10⁻⁶ moli)

In assenza di POM (bianco di reazione) non si sono avute, dalla reazione tra H₂O₂ e metionina o metionina solfossido effettuata nelle stesse condizioni, conversioni significative.

La selettività delle reazioni dipende dalla stechiometria e dalla reattività del polioossometallato nei confronti dei gruppi funzionali zolfo e solfossido.⁶⁸

Tutti i complessi sono particolarmente reattivi nei confronti della L-metionina, a pH neutro e trasferiscono quantitativamente un ossigeno sull'atomo di zolfo elettron-ricca (reazioni 1,3,5,7,9 in tabella 2.1). Si può notare come i composti dimerici 1-3, con perossidi a ponte del tipo bis-μ-η²:η², siano molto più reattivi dei composti esamerici 4-5, con perossidi a ponte di tipo mono-μ-η²:η². Questa conclusione è supportata da due evidenze sperimentali:

- 1) la velocità iniziale di solfossidazione è molto più grande nel caso dei POM dimerici che nel caso dei POM esamerici (in tabella 2.1 reazioni 1-6 vs 7-10);
- 2) la sovra-ossidazione a solfone avviene facilmente per i complessi **1-3** (reazioni 2,4,6), mentre risulta molto bassa per i complessi **4-5** (reazioni 8 e 10).

I polioossometallati dimerici reagiscono più lentamente con il solfossido (**SO**) che con la metionina (**S**), se infatti confrontiamo il rapporto tra le velocità (R_{OS}/R_{OSO}) questo risulta essere maggiore di 20 (reazioni 1,3,5 vs 11,13,15). Ciò è in accordo anche con i valori di selettività trovati per reazioni con metionina condotte in condizioni stechiometriche, per le quali la produzione di solfossido è favorita e non si ha ossidazione a solfone (reazioni 1,3,5 in tabella 2.1). In questo caso il profilo cinetico della reazione può essere seguito agevolmente mediante ^1H NMR, e sembra essere indicativo di un decadimento esponenziale del secondo ordine (Figura 2.3):

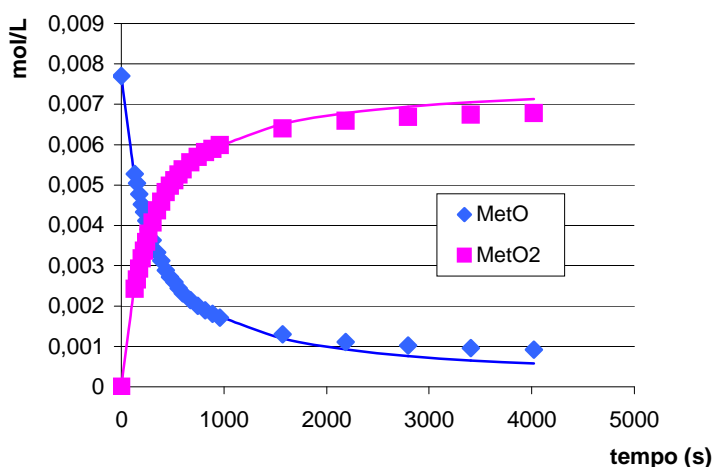
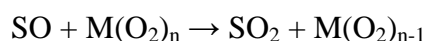


Figura 2.3: Cinetica di ossidazione sperimentale (simboli) e calcolata (linee) di metionina solfossido (blu) a metionina solfone (rosa) da parte di Hf_2Si (**3**).

Con $\text{M}(\text{O}_2)_n$ e $\text{M}(\text{O}_2)_{n-1}$ ($n=2$ o 1) si rappresentano le varie specie contenenti ossigeni attivi per le quali si assume quindi una reattività simile. L'analisi delle costanti di velocità per i complessi isostrutturali porta ad un andamento del tipo $\mathbf{3}(0,5) > \mathbf{1}(0,3) > \mathbf{2}(0,1)$, dove tra parentesi è indicato il valore della costante di velocità k stimata ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$). Si può quindi affermare che il tungstosilicato è un legante migliore del tungstogermanato e che le specie di Hf e Zr si comportano più o meno allo stesso

modo, con la specie di Hafnio leggermente più reattiva di quella di Zirconio (reazioni 11,13 e 15 in tabella 2.1).

Maggiori dettagli meccanicistici sono stati ottenuti effettuando una serie di reazioni, seguite sempre via $^1\text{H-NMR}$, mantenendo costante la concentrazione di metionina e variando la concentrazione di POM (il complesso utilizzato è Hf_2Si (**3**)). Ciò che si è visto è un comportamento a saturazione all'aumentare della concentrazione del poliossometallato. La velocità iniziale aumenta inizialmente all'aumentare della concentrazione di POM, tuttavia questo andamento non è lineare e sembra tendere ad una velocità limite (Figura 2.4).

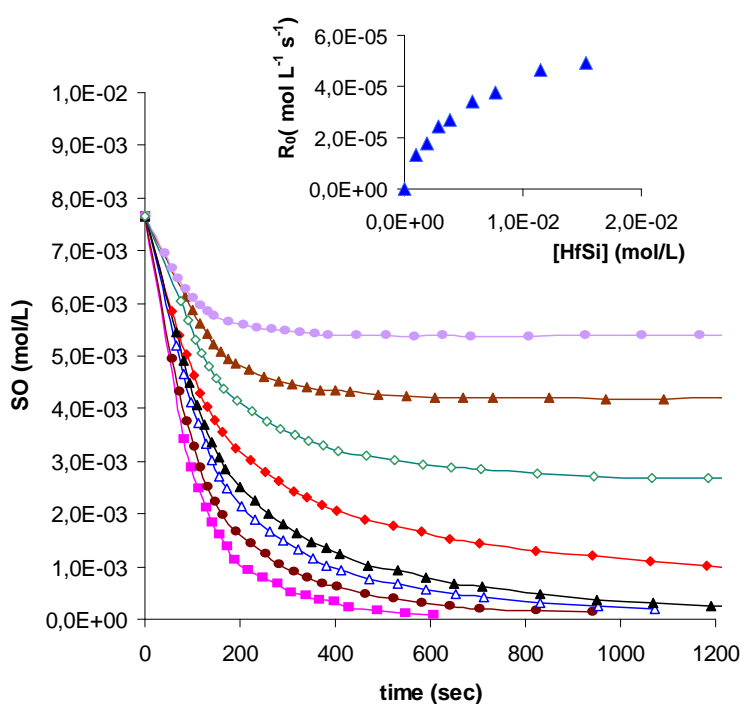


Figura 2.4: Profilo cinetico dell'ossidazione di metionina solfossido (SO, 7,66 mM) con **3**, la cui concentrazione è compresa tra 0,0958(tondi viola)-15,3(quadrati porpora) mM. In alto a destra: confronto tra le velocità iniziali(R_0)e la concentrazione di Hf_2Si .

Questo comportamento sembra indicare la presenza di uno stadio di coordinazione nel meccanismo di reazione, pertanto il modello cinetico applicato deve essere considerato solo come un'approssimazione utile al confronto di reattività.

È stata quindi studiata la stabilità dei polianioni attraverso analisi FT-IR, UV-Vis e rRaman. Gli spettri FT-IR sono stati eseguiti sui complessi esausti, recuperati per precipitazione con etanolo (quale non-solvente) dopo la reazione. Il confronto con gli spettri dei composti prima della reazione mostra solo piccole differenze sia per i complessi dimerici, sia per quelli esamerici (Figura 2.5). La zona compresa tra 1100-

600 cm^{-1} non subisce grosse variazioni delle bande. Questa zona è caratteristica delle bande dovute al polioossometallato (vibrazioni di W-O, W=O e X-O), queste dipendono molto dalla simmetria e dai centri metallici ad esso coordinati. Eventuali stretching o altri segnali dovuti ai legami perossidici O-O o a vibrazioni di $[\text{M}(\text{O}_2)]$ sono troppo deboli e quindi nascosti dai segnali del POM. Anche gli spettri UV-Vis dei composti **1-3** rimangono invariati, sia dopo reazione, sia dopo aggiunta di H_2O_2 . Nel caso dei composti **4-5** gli spettri UV-Vis dei composti dopo la reazione e ricaricati con H_2O_2 sono abbastanza diversi rispetto allo spettro prima della reazione, e questo fa pensare ad un riarrangiamento della struttura (Figura 2.5).

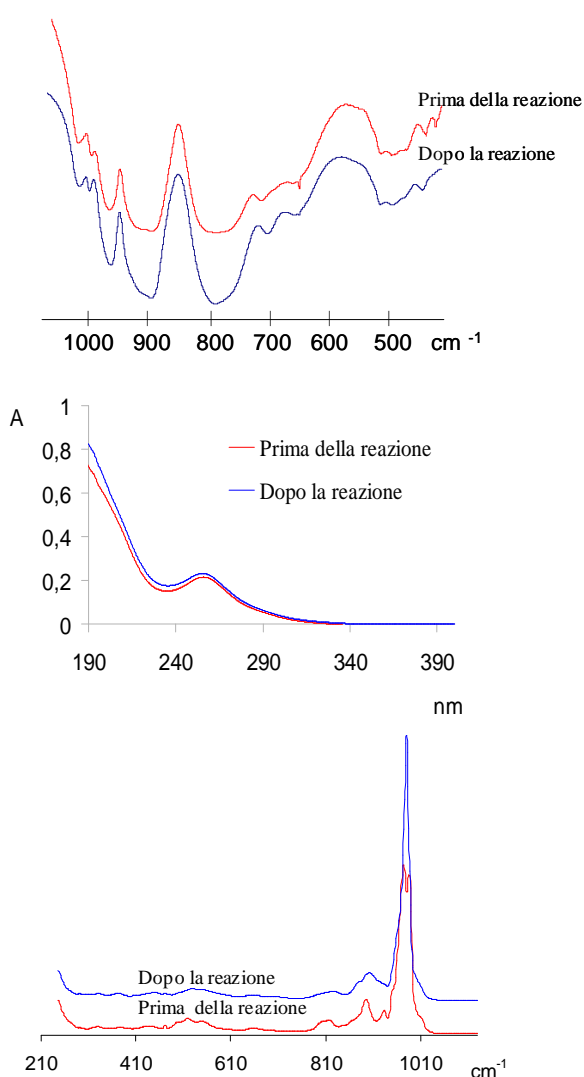


Figura 2.5: Spettri FT-IR, UV-Vis e rRaman di Hf_2Si (**3**), prima (rosso) e dopo (blu) la reazione con metionina.

Nel caso dei composti dimerici è stato effettuata anche lo spettro rRaman dei composti. Gli spettri in soluzioni “fresche” sono quasi uguali a quelli in solido, inoltre i composti **1-3** hanno spettri molto simili. Anche in questo caso, i segnali propri del gruppo M(O₂) sono molto deboli (550-650 cm⁻¹). Per quanto riguarda la stabilità dopo reazione, lo spettro rR del complesso recuperato presenta bande analoghe, sebbene il picco più intenso, a 980 cm⁻¹ risulti essere più stretto, probabilmente in seguito al riarrangiamento reversibile della struttura dovuto alla riduzione del perossido.

Sono state quindi analizzate le proprietà catalitiche dei complessi, aggiungendo H₂O₂ per verificare la capacità di rigenerazione dei perossocomplessi in situ. Esperimenti mirati a questo scopo sono stati effettuati ricaricando la miscela di reazione a fine reazione con acqua ossigenata e substrato, in questo caso metionina solfossido (**SO**) (reazioni 12,14 e 16 in tabella 2.1). La capacità ossidante è stata immediatamente ristabilita, con analoghe conversioni e comportamenti cinetici per tutti e tre i sistemi. Si possono osservare profili cinetici sovrapponibili per le reazioni di ossidazione di metionina solfossido (**SO**) a solfone (**SO₂**) con i POM **1-3**. Questi possono essere comparati con una cinetica del secondo ordine (Figura 2.6). Tale risultato suggerisce la partecipazione di soli gruppi Zr/Hf perossidici con un contributo trascurabile dovuto ad altre specie perossidi che quali W(O₂).

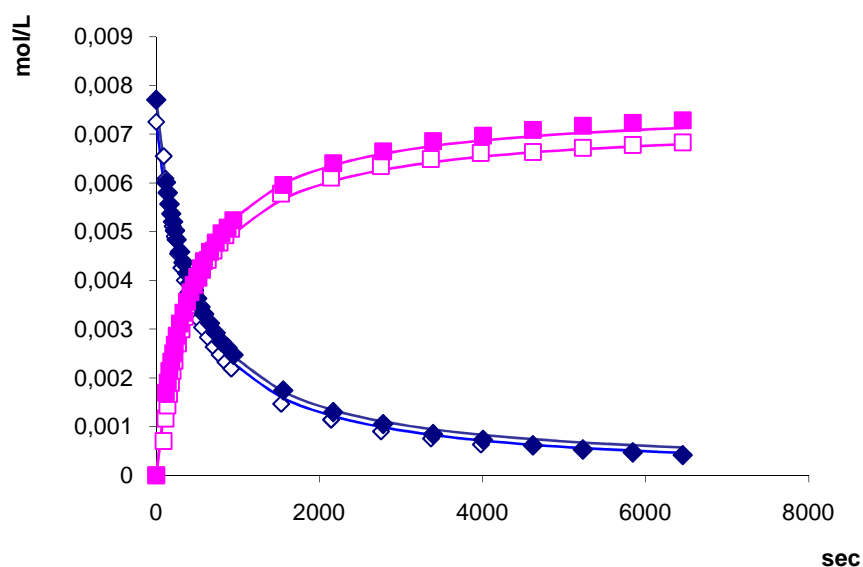


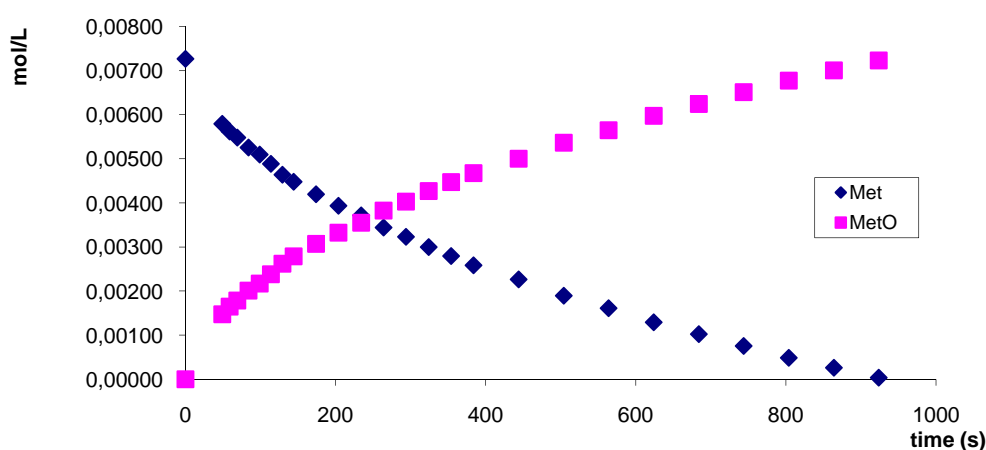
Figura 2.6: Ossidazione di metionina solfossido con Zr₂Si (**1**) (simboli pieni) e ricarica (simboli vuoti) con H₂O₂ e metionina solfossido.

Appurato che la reazione procede attraverso un ben definito sito attivo, il processo catalitico è stato realizzato in presenza di un eccesso di H₂O₂, con numeri di turnover fino a 50, rese maggiori del 90% e una scala di reattività, **3>1>2**, analoga a quella trovata per le reazioni stechiometriche (reazioni 1-3, 6-8 in tabella 2.2 e figura 2.7).

Tabella 2.2: Ossidazioni catalitiche di L-metionina (**S**) o metionina solfossido (**SO**) da parte dei POM **1-5** in presenza di H₂O₂ in soluzione acquosa.

#	Sub	POM ^a	Sub:POM	Conv.% ^b (t)	SO:SO ₂ ^c	R ₀ (mol L ⁻¹ s ⁻¹) ^d
1	S	Zr ₂ Si	50:1	99 (15')	100:0	2.9x10 ⁻⁵
2	S	Zr ₂ Ge	50:1	99 (30')	100:0	1.0x10 ⁻⁵
3	S	Hf ₂ Si	50:1	99 (5')	100:0	5.5x10 ⁻⁵
4	S	Zr ₆ Si	25:1	97 (2.5h)	100:0	1.5x10 ⁻⁵
5	S	Hf ₆ Si	25:1	99 (2h)	100:0	9.8x10 ⁻⁶
6	SO	Zr ₂ Si	50:1	70 (48h)	-	5.8x10 ⁻⁸
7	SO	Zr ₂ Ge	50:1	80 (48h)	-	6.9x10 ⁻⁸
8	SO	Hf ₂ Si	50:1	93 (20h)	-	1.1x10 ⁻⁷
9	SO	Zr ₆ Si	25:1	42 (15h)	-	1.2x10 ⁻⁶
10	SO	Hf ₆ Si	25:1	5 (14h)	-	1.9x10 ⁻⁷

Condizioni di reazione: **S** o **SO** (7,27 mM), POM **1-3** (0,145 mM), **4-5** (0,291 mM), H₂O₂ (7,27 mM) in 520µl di D₂O, T=28°C; ^a Abbreviazioni catalizzatori come da Figura 2.1; ^b Conversione calcolata sul H₂O₂ dai risultati ¹H-NMR; ^c Selettività ottenuta dall'analisi NMR; ^d Velocità iniziale determinata tramite NMR per conversione < 30%.



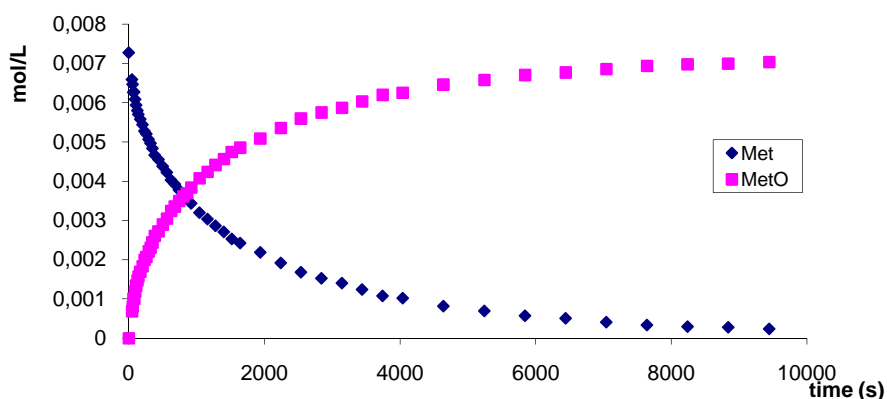


Figura 2.7: Cinetiche di ossidazione di metionina (S) a solfossido (SO) in condizioni catalitiche con Zr_2Si (1 in alto) e con Zr_6Si (4 in basso).

E' interessante ricordare che complessi organometallici contenenti Zr risultano praticamente inattivi in processi analoghi, mentre, nel caso di catalizzatori eterogenei a base di Zirconio (ossidi misti di Zirconio e Silicio), ci si aspetta una parziale decomposizione non produttiva dell'acqua ossigenata e quindi reazioni con conversioni più ridotte.⁶⁹ La differenza di reattività, anche in condizioni catalitiche, è in accordo con un'attivazione dell'acqua ossigenata mediata dai metalli di transizione Zr e Hf.⁷⁰ L'ossidazione catalitica della metionina è stata effettuata con successo anche con i composti 4 e 5 (voci 4 e 5 in tabella 2.2). Tuttavia, in presenza di un eccesso di H_2O_2 , i complessi esamerici sembrano formare differenti specie attive, con opposta efficienza ($Zr \gg Hf$) rispetto alle reazioni stechiometriche e maggior reattività verso i solfossidi. L'analisi UV-Vis delle specie in soluzione mostra infatti una diminuzione dell'assorbanza delle specie esauste e ricaricate (Figura 2.8).

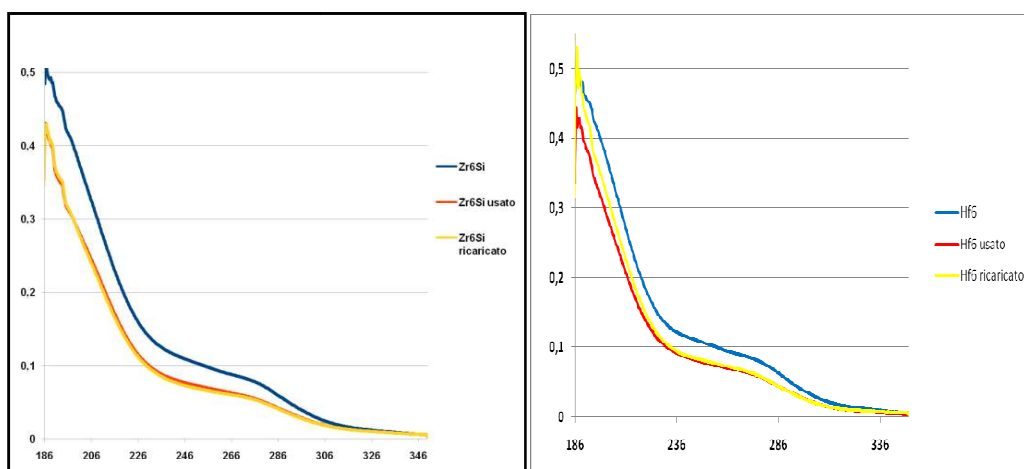
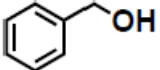
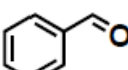
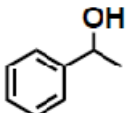
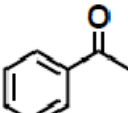
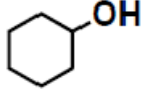
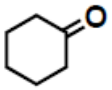
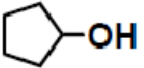
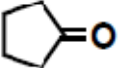
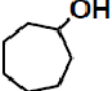
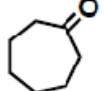
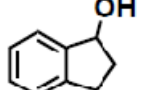
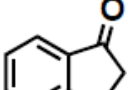
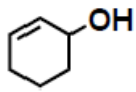
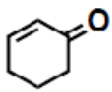


Figura 2.8: Spettro UV-Vis di Zr_6Si ($4 \cdot 10^{-6}$ mol/L a sinistra) e Hf_6Si ($5 \cdot 10^{-6}$ mol/L a destra), prima (in blu), dopo reazione (in rosso) e dopo ricarica (in giallo).

Sono stati effettuati anche studi sull'ossidazione di alcoli con H₂O₂ catalizzata dai poliossometallati **1-3**. Le reazioni catalitiche sono state effettuate in acqua, irraggiando la miscela con microonde, in un forno monomodale, a potenza costante di 70W per 50 minuti.

Tabella 2.3: Ossidazione di alcoli con Zr₂Ge (2).

#	Substrato	Prodotto	Conversione % ^a
1	Alcol benzilico 	Benzaldeide 	80
2	Feniletanolo 	Fenil metil chetone 	99
3	Cicloesanololo 	Cicloesanone 	99
4	Ciclopentanololo 	Ciclopentanone 	99
5	Cicloeptanololo 	Cicloeptanone 	99
6	Indanololo 	Indanone 	99
7	2-Cicloesen-1-olo 	2-Cicloesen-1-one 	37

Condizioni di reazione: 100µl alcol, 1/10 moli H₂O₂, 1/50 moli POM **2**, 500µl H₂O, potenza irraggiamento 70W, tempo 50 minuti, T_{bulk}=90°C con raffreddamento ad aria compressa;
^aConversione calcolata sul reagente limitante H₂O₂ tramite analisi GC.

In queste condizioni il catalizzatore Zr_2Ge (**2**), il meno reattivo dei tre nei confronti della metionina, è risultato essere il più efficiente. È infatti possibile ossidare selettivamente alcoli secondari e alcol benzilico, convertendo tutta l'acqua ossigenata senza provocarne la decomposizione (Tabella 2.3). La stessa reazione in assenza di catalizzatore (bianco) rende conto di una conversione minore del 10%. La stabilità del catalizzatore in queste condizioni è stata nuovamente confermata tramite analisi FT-IR del composto precipitato con etanolo ed essiccato.

Per quanto riguarda il meccanismo di reazione, è possibile ipotizzare che, come atteso per le reazioni di ossidazioni di substrati alcolici mediante complessi perossometallici, la specie attiva sia un idroperossido aperto che permette la coordinazione dell'alcol e la successiva deidrogenazione, con liberazione del prodotto e di una molecola d'acqua (Figura 2.9). In questo scenario, la protonazione del gruppo perossidico potrebbe giocare un ruolo fondamentale.

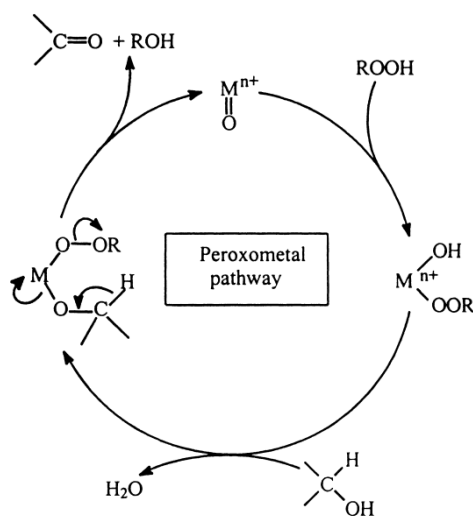


Figura 2.9: Meccanismo di ossidazione di alcoli con H_2O_2 , via perosso-metallo.

Per cercare di dare una spiegazione alla differenza di reattività riscontrata nelle cinetiche, sono stati effettuati studi computazionali sulle energie degli orbitali di frontiera dei complessi **1-5** (Figura 2.10).⁷¹

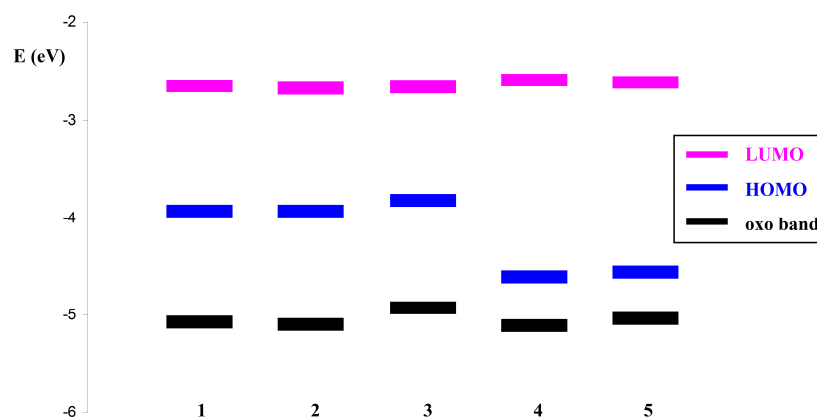


Figura 2.10: Energie degli orbitali di frontiera calcolati per **1-5**.

Mentre non si notano particolari differenze sull'energia della *oxo-band* (orbitali pieni degli atomi di W e O) e della banda metallica (LUMO, orbitali d vuoti dei metalli), l'energia dei perosso-HOMO subisce un notevole abbassamento nel caso dei POM **4** e **5**. I risultati rendono conto del maggior carattere nucleofilo dei POM dimerici **1-3** rispetto a POM esamerici **4-5**, che è evidenziato dalla maggior reattività nei confronti della metionina solfossido, più elettrone-povera rispetto alla metionina. Analoghe considerazioni possono essere fatte sulla maggior probabilità di ottenere idroperossidi, in seguito a protonazione, da parte dei POM **1-3**: l'energia dell'HOMO riflette infatti l'affinità protonica del gruppo perossidico, che potrebbe essere quindi più facilmente attivato.⁷²

2.2 Reazioni con Poliossometallati sostituiti con Alluminio (6-7)

Poliossometallati contenenti metalli del terzo gruppo sono noti in letteratura,^{73,74} tuttavia pochi sono i lavori sulla preparazione^{73,75} e sulle applicazioni⁷⁶ di eteropolianioni contenenti Alluminio, non come contro ione o eteroatomo centrale, ma come centro attivo.⁷⁷

Un esempio è l'utilizzo di $\text{Na}_4\text{H}_3[\text{SiW}_9\text{Al}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{37}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ come catalizzatore per l'ossidazione di alcoli (in 7 ore) in solvente organico o in assenza di solvente.⁷⁶

I poliossometallati di Alluminio considerati in questo lavoro di tesi sono strutture di tipo Krebs contenenti quattro centri metallici. I composti considerati hanno formula $[\text{Al}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}(\beta\text{-XW}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$, dove $\text{X} = \text{As}^{\text{III}}$ (**6**), Sb^{III} (**7**). La sintesi di questi composti avviene facilmente in acqua (pH=3), riscaldando per un'ora a 70°C due equivalenti di

un opportuno precursore di Al^{3+} (in genere AlCl_3) assieme a un equivalente di $[\alpha\text{-XW}_9\text{O}_{33}]^{n-}$. L'introduzione degli ioni di Alluminio provoca l'isomerizzazione del eteropolianione trivacante dalla forma α alla forma β . Il prodotto in genere cristallizza come $\text{H}_6[\text{Al}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}(\beta\text{-XW}_9\text{O}_{33})_2]$, la coordinazione degli ioni Alluminio è ottaedrica, completata da molecole di acqua, e la simmetria totale risulta essere C_{2h} (Figura 2.11). È possibile inoltre rendere il poliossometallato solubile in ambiente organico (CH_3CN) scambiando i protoni, che fungono da controcationi, con cationi idrofobici, come gli ioni tetrabuttilammonio (TBA). Lo scambio avviene in maniera abbastanza semplice, si mette sotto agitazione una soluzione del POM da scambiare e un eccesso (10-12 equivalenti) di tetrabuttilammonio cloruro, dopo una notte si recupera il precipitato, costituito dal solo POM. Gli spettri FT-IR prima e dopo lo scambio di cationi confermano che la struttura dei poliossometallati non ha subito variazioni (composto di Arsenico **TBA-6**, composto di Antimonio **TBA-7**, Figura 2.12).

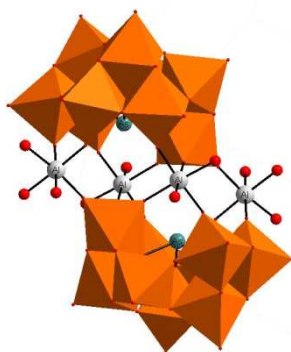


Figura 2.11: Rappresentazione poliedrica/ball-and-stick dei POM $[\text{Al}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}(\beta\text{-XW}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$, X=As(6), Sb(7). Unità WO_6 in arancione, in azzurro eteroatomi As/Sb, in grigio atomi di Al, in rosso ossigeni delle molecole di acqua.

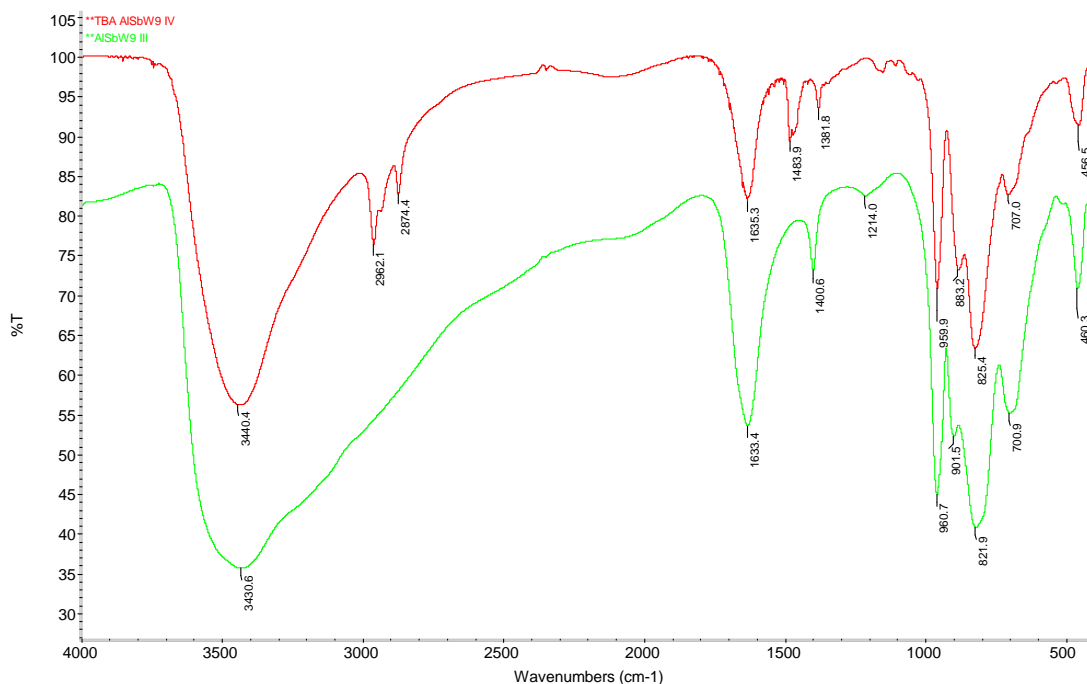


Figura 2.12: Spettri FT-IR del POM di antimonio prima (in verde) e dopo (in rosso) lo scambio con TBA.

Sono state quindi studiate delle ossidazioni con H_2O_2 catalizzate da questi composti in ambiente organico, in particolare in acetonitrile. Sono stati utilizzati vari tipi di substrati per verificare la selettività e la capacità dei catalizzatori di ossidare vari composti organici. I dati relativi al complesso di Arsenico sono stati ottenuti in un precedente lavoro di tesi⁷⁸, quindi sono state studiate le reazioni dei composti di Antimonio ed è stato fatto un confronto tra i due poliossometallati (Tabella 2.4).

Le reazioni procedono in 1-2 h, portando a rese quantitative per diverse classi di substrati. La reattività con i solfuri è elevata anche in condizioni blande: conversioni del 99% possono essere ottenute a 30°C in 1h. Gli altri substrati sono stati ossidati alla temperatura di 70°C. Gli alcheni terminali danno rese minori del 40% con entrambi i catalizzatori; le olefine sostituite, invece, danno conversioni fino al 98%, come nel caso del cis-cicloottene, con il catalizzatore contenente Arsenico. Gli alcoli sono ossidati meglio in presenza del catalizzatore contenente Antimonio, con rese 81-99% in 1-2h: buoni risultati si ottengono infatti per l'alcol benzilico e il cicloesano (91-99%, reazioni 7-9 tabella 2.4). La reazione con il composto bifunzionale 2-Cicloesen-1-olo rivela che i poliossometallati sono più reattivi nei confronti degli alcoli rispetto agli alcheni; anche in questo caso il complesso con Antimonio consente di arrivare a risultati migliori (99% in 2h).

Tabella 2.4: Ossidazioni in acetonitrile con H₂O₂ catalizzate da Polioossometallati di Alluminio TBA₄H₂[Al₄(H₂O)₁₀(β-XW₉O₃₃)₂]⁶⁻, con X=As (**TBA-6**) e X=Sb (**TBA-7**). Condizioni di reazione: 0,1 mmol H₂O₂ (35%), 0,8 μmol catalizzatore, 0,5 mmol substrato, 0,6 ml CH₃CN. ^a Resa calcolata rispetto al reagente limitante H₂O₂, tramite analisi GC.

#	Substrato	Prodotto	T(°C)	t(h)	Composto	Resa ^a
1	Metil-p-tolil-solfuro	Metil-p-tolil solfossido	30	1	TBA-6	99
					TBA-7	99
2	Cis-cicloottene	Cis-cicloottene ossido	70	1	TBA-6	98
					TBA-7	77
3	Cicloesene	Cicloesene ossido	70	1	TBA-6	58
					TBA-7	54
4	1-Ottene	1,2-Epossioottano	70	1	TBA-6	26
					TBA-7	36
5	1-Decene	1,2-Epossidecano	70	1	TBA-6	28
					TBA-7	19
6	2-Cicloesen-1-olo	2-Cicloesen-1-one	70	2	TBA-6	90
					TBA-7	99
7	Alcol Benzilico	Benzaldeide	70	1	TBA-6	73
					TBA-7	99
8	2-Nonanolo	2-Nonanone	70	1	TBA-6	81
					TBA-7	90
9	Ciclopentanolo	Ciclopentanone	70	1	TBA-6	60
					TBA-7	81
10	Cicloesanolo	Cicloesanone	70	1	TBA-6	96
					TBA-7	99

La stabilità di entrambi i composti è stata verificata effettuando gli spettri FT-IR dei catalizzatori recuperati (precipitati con acqua dopo aver evaporato in parte il solvente e seccati) e confrontandoli con gli spettri dei catalizzatori prima della reazione (Figura 2.13). Lo spettro del catalizzatore usato resta molto simile a quello del catalizzatore prima dell'utilizzo, anche se un evidente cambiamento si ha tra 800-700cm⁻¹, zona caratteristica dei legami W-O, che può indicare un certo grado di riarrangiamento della struttura del composto dopo il suo utilizzo.

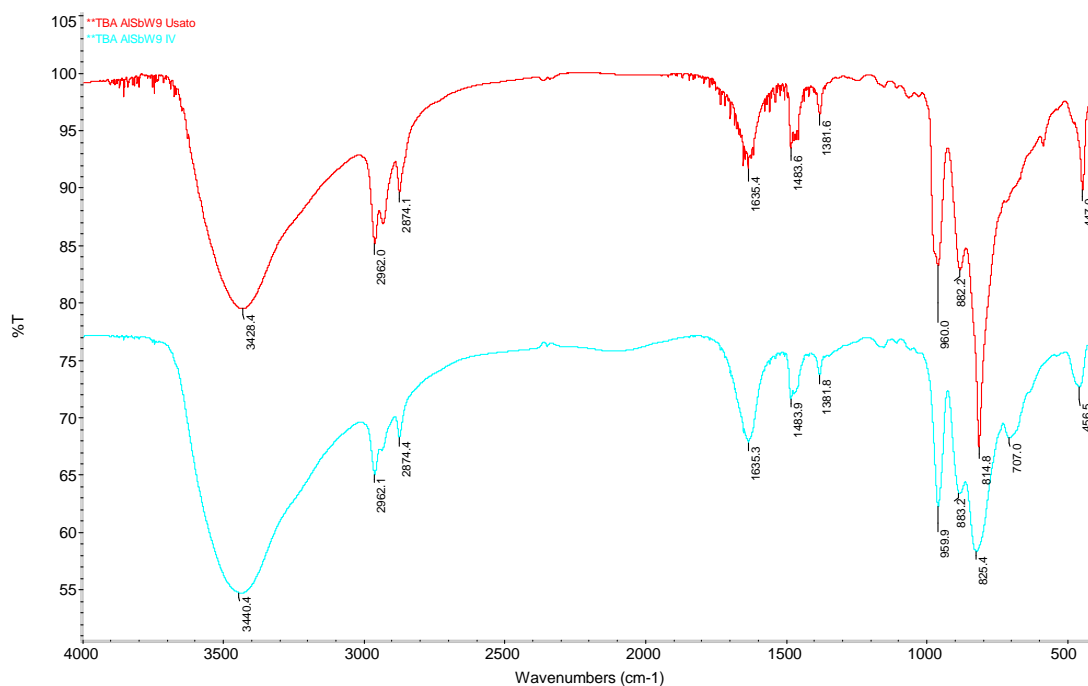


Figura 2.13: Spettri FT-IR di **TBA-7**, prima (in azzurro) e dopo l'utilizzo (in rosso).

La presenza dei segnali tipici dei legami C-H (intorno ai 2800cm^{-1}) conferma la presenza dei gruppi tetrabuttilammonio come controcatoni.

Sono stati quindi effettuati due studi cinetici sull'ossidazione di cicloesano a cicloesano da parte dei due POM a due diverse temperature (70°C e 50°C). I profili cinetici dei due catalizzatori sono molto simili ad entrambe le temperature. La differenza di temperatura (20°C) influisce molto sulle rese delle reazioni, che arrivano, in 1h, a 75-90% di conversione di H_2O_2 a 70°C , e a 50-60% a 50°C (Figura 2.14). Il complesso di Antimonio, a 70°C , sembra più efficiente di quello di Arsenico: il raggiungimento di un *plateau*, per **TBA-6**, attorno al 75% di conversione, rivela che diventa importante la decomposizione dell'acqua ossigenata. A temperatura più bassa risulta essere più reattivo il complesso di Arsenico. Il fatto che non sia presente un evidente tempo di induzione, infine, sembra suggerire la presenza di una specie attiva fin dall'inizio della reazione.

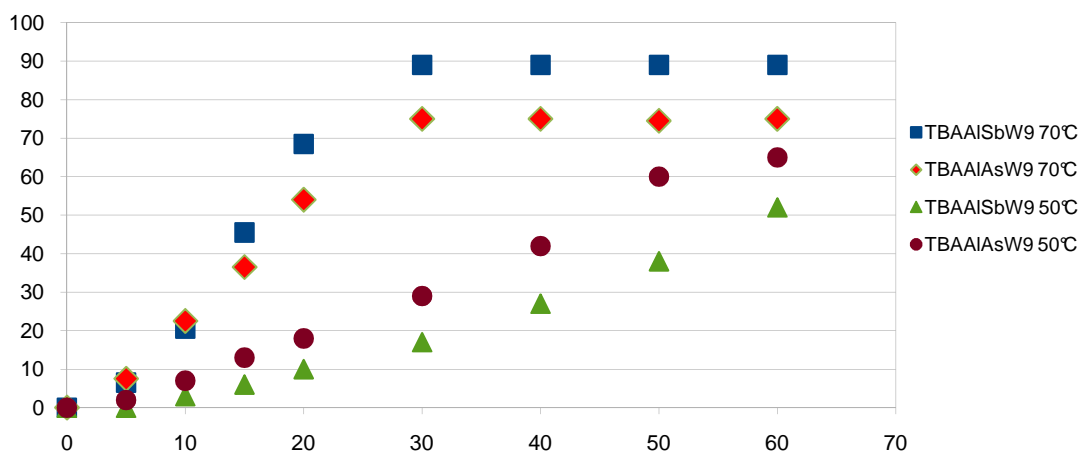


Figura 2.14: Conversione del cicloesanol a cicloesanone a (basata sul reagente limitante H_2O_2) catalizzata da **TBA-6** (in rosso a $70^\circ C$ e in viola a $50^\circ C$) e da **TBA-7** (in blu a $70^\circ C$ e in verde a $50^\circ C$).

L'elevata selettività nei confronti dei substrati alcolici potrebbe essere dovuta a coordinazione preferenziale di tali molecole. La coordinazione ai centri metallici è stata studiata attraverso analisi UV-Vis, analizzando le variazioni sullo spettro di assorbimento, in presenza di un substrato organico contenente gruppi idrossilici capace di coordinarsi ai centri metallici.⁷⁹ I composti utilizzati sono il 3,5-Di-ter-butil-catecolo e i composti enantiomericame pure R(+) e S(-) 1-Fenil-1,2-etandiol, R-(+)-Binaftolo (Figura 2.15).*

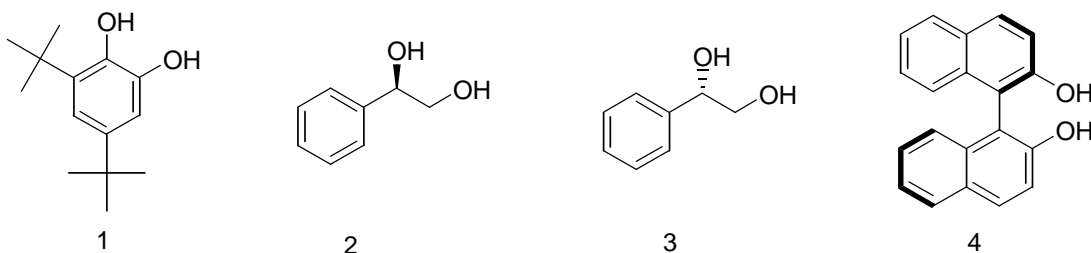
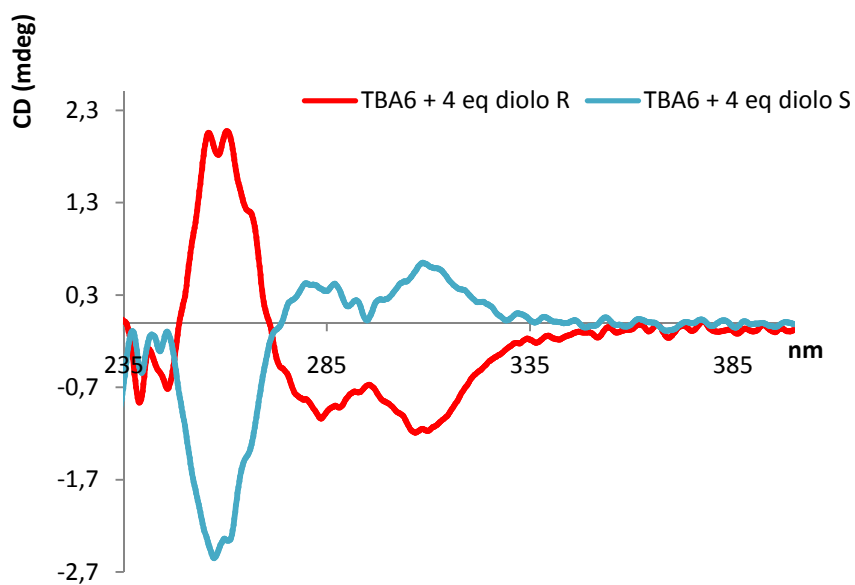


Figura 2.15: 3,5-Di-ter-butil-catecolo (1), R-(-)-1-Fenil-1,2-etandiol (2), S-(+)-1-Fenil-1,2-etandiol (3) e R-(+)-Binaftolo.

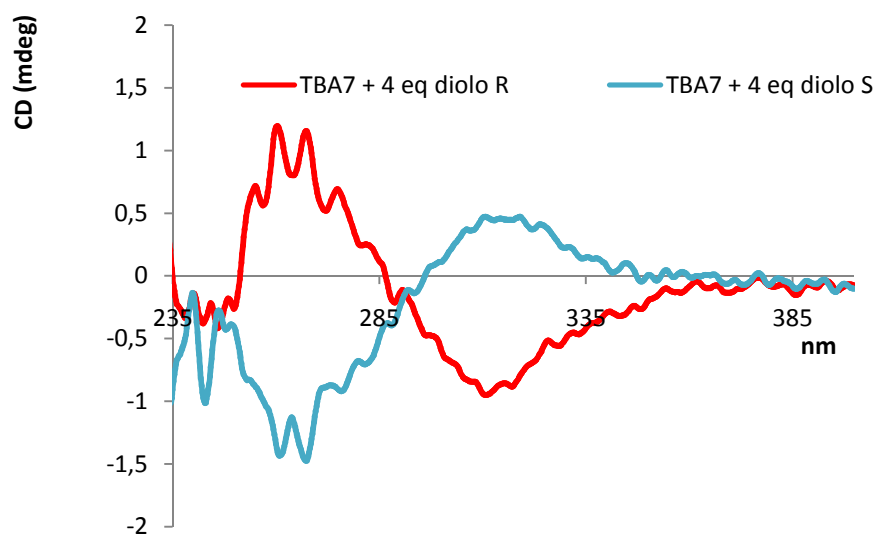
Tutti i composti contengono un residuo aromatico, necessario per avere assorbimento nel vicino UV, e due gruppi ossidrilici per promuovere la coordinazione bidentata ai centri di alluminio.

* a) Nonostante l'aumento di assorbanza osservato per gli spettri UV-Vis dei POM **TBA6** e **TBA7** in presenza di diversi equivalenti di catecolo, l'ossidazione dello stesso a derivati chinonici ne altera i dati ottenuti rendendo difficile uno studio di coordinazione.
 b) L'analisi CD della coordinazione di R-(+)-Binaftolo ai catalizzatori non ha evidenziato significativi effetti dovuti ad induzione di chiralità.

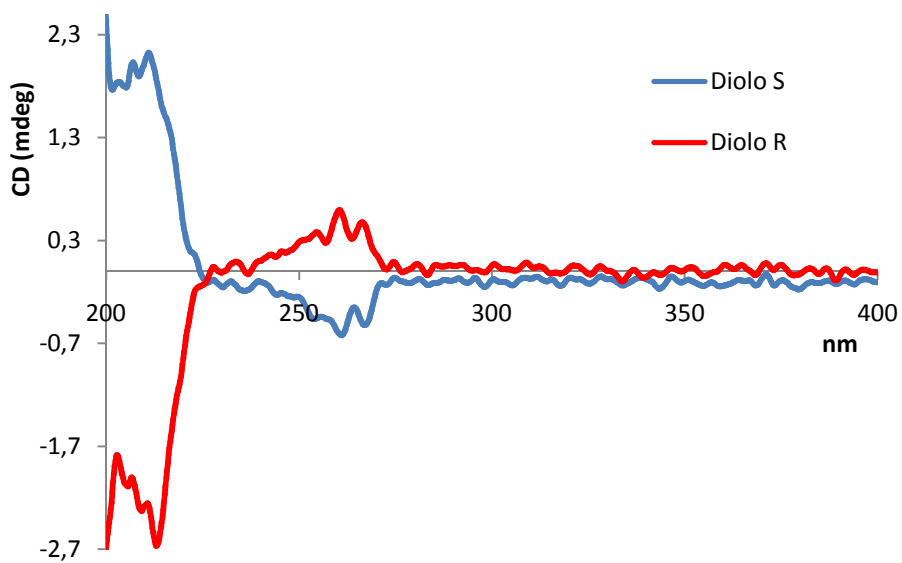
Mentre i composti di natura fenolica non sembrano avere effetti rilevanti sugli spettri di assorbimento, 1-fenil-1,2-etandiolo sembra essere in grado di indurre un segnale dicroico in seguito a trasferimento di chiralità al poliossoanione (Figura 2.16).⁸⁰



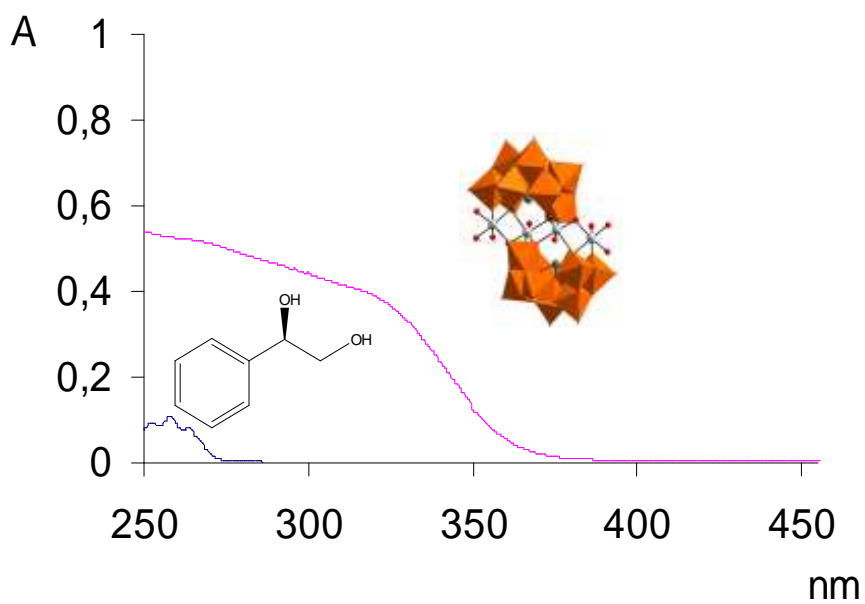
a



b



c



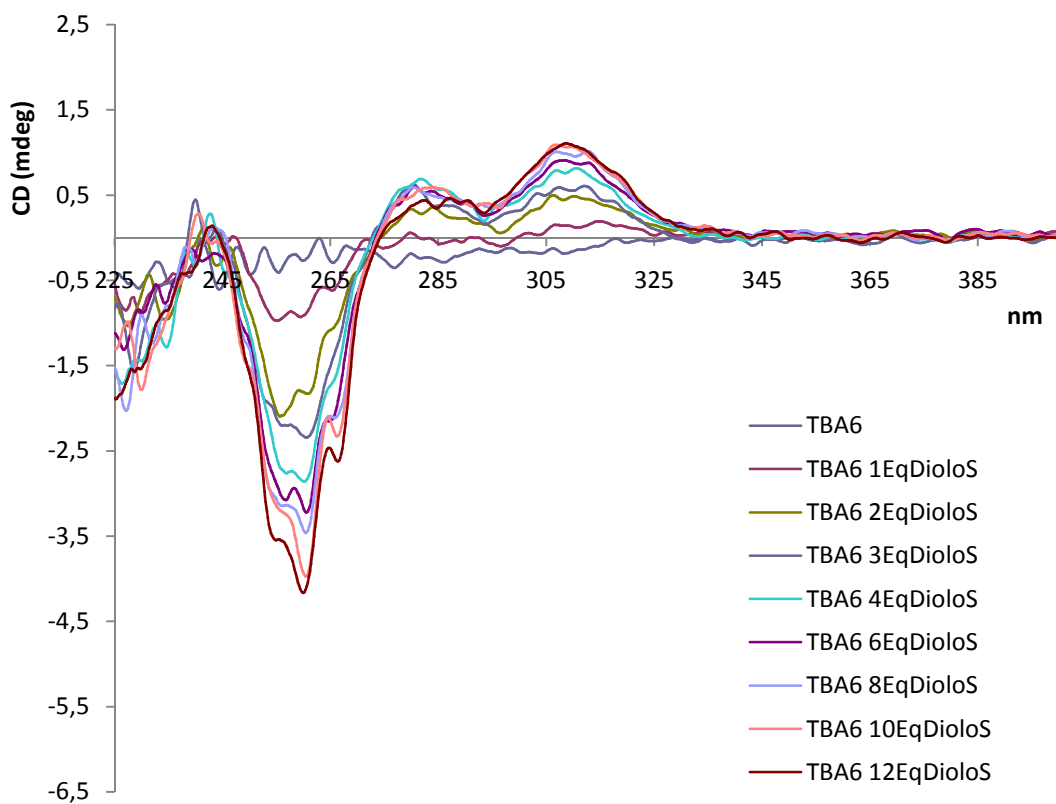
d

Figure 2.16: a-c) Spettri CD di **TBA 6** (a) e di **TBA 7** (b), 0,026mM registrati in presenza di 4 eq. di (R o S), in CH_3CN , e spettro CD di 1-Fenil-1,2-etandiolo alla stessa concentrazione (c). d) Spettri UV-vis di **TBA6** (0,125mM) e di 1-Fenil-1,2-etandiolo (0,5mM).

Nonostante lo scarso assorbimento UV e lo scarso segnale dicroico del diolo puro (trascurabile sopra i 275 nm), quando è presente il complesso si osserva infatti un aumento del numero di bande nella zona in cui assorbe il POM stesso, al di sotto di 350 nm (Figura 2.17).

Per **TBA6**, in presenza di 4 eq. di (S)-1-Fenil-1,2-etandiolo, si osserva un valore di ellitticità molare pari a $-19,4 \cdot 10^3 \text{ deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$ a 256 nm e $4,6 \cdot 10^3 \text{ deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$ a 307 nm. **TBA7**, nelle stesse condizioni, presenta segnali minori, pari a $-11,1 \cdot 10^3 \text{ deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$ a 266 nm e $3,6 \cdot 10^3 \text{ deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$ a 314 nm. Il solo (S)-1-fenil-1,2-etandiolo in acetonitrile presenta ellitticità di $-4,7 \cdot 10^3 \text{ deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$ a 260 nm, mentre è trascurabile nella zona (270-370) in cui entrambi gli addotti mostrano un assorbimento con effetto Cotton positivo.

Se si effettua una titolazione in presenza di una quantità crescente di (S)-1-fenil-1,2-etandiolo, si può monitorare il segnale dicroico in funzione degli equivalenti di diolo aggiunti (Figura 2.17).



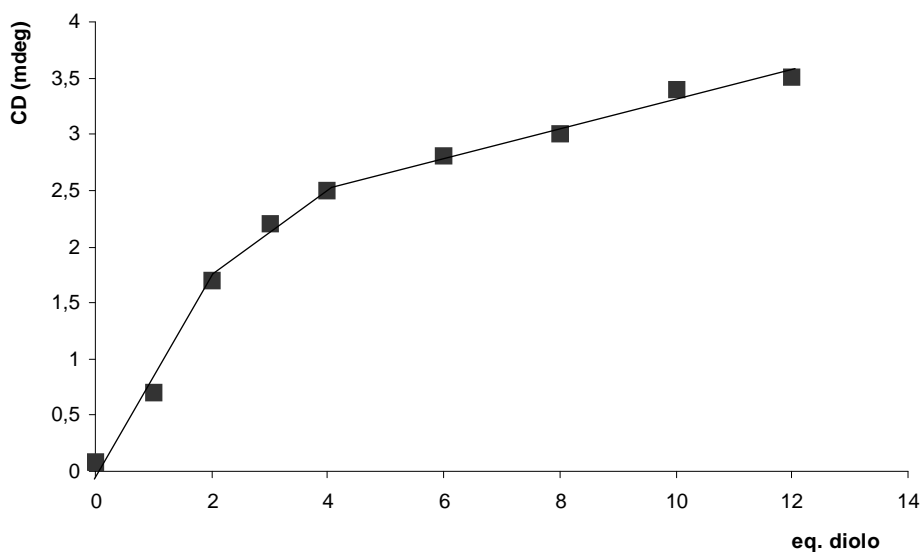


Figura 2.17: a) Titolazione di **TBA6** (0,026mM) con (S)-1-fenil-1,2-etandiolo, seguita mediante CD; b) andamento del segnale dicroico a 262 nm (valori assoluti).

Mettendo in grafico il segnale ottenuto in corrispondenza dell'effetto Cotton negativo a 262 nm, si può osservare come l'aumento dell'attività ottica presenti andamento non lineare. Si possono infatti distinguere tre tratti, corrispondenti agli intervalli 0-2 eq., 2-4 eq. e > 4 eq. Questo aspetto è interessante se si considera che i siti di coordinazione di TBA6 sono a due a due equivalenti: due ioni Al sono coordinati da due molecole d'acqua e altri due ioni Al presentano tre siti di coordinazione occupati da molecole d'acqua. L'accessibilità di tali siti risulta quindi diversa, essendo maggiore per questi ultimi.⁸¹ L'osservazione di un segnale dicroico con bande poco diverse, suggerisce la possibilità che si tratti di un equilibrio che coinvolge la formazione di più diastereoisomeri, derivanti dall'associazione e di dioli aventi diversa orientazione. Questo studio conferma la possibilità di coordinare substrati contenenti gruppi idrossilici, ma apre la strada alla preparazione di complessi chirali che potrebbero essere sfruttati per la catalisi enantioselettiva.

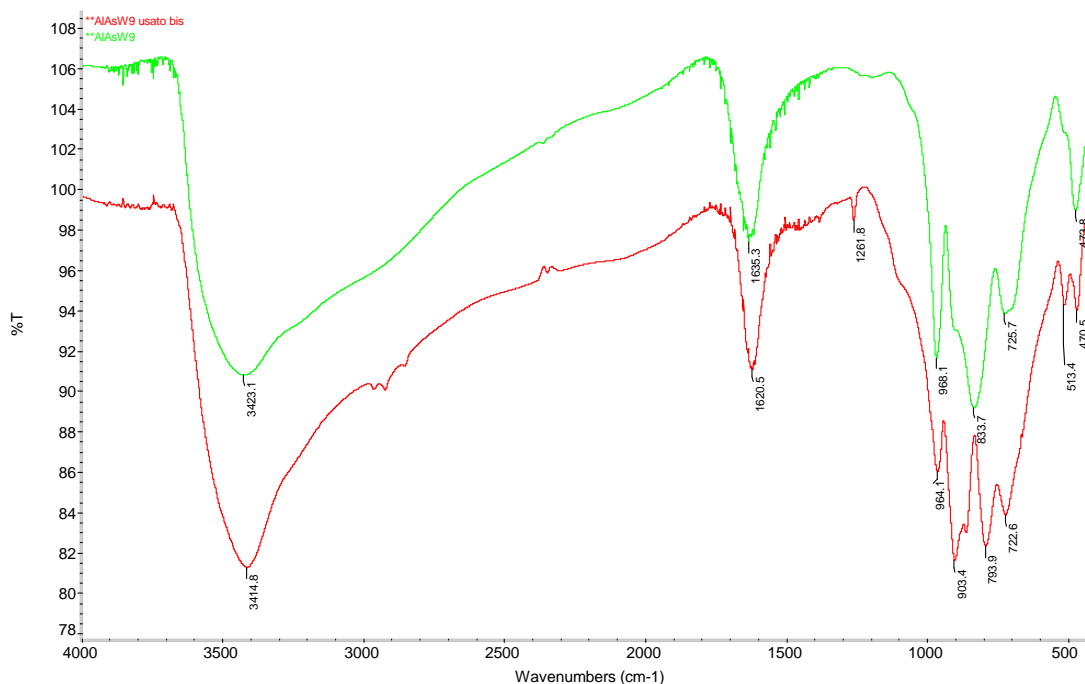
Un ultimo studio è stato effettuato sui catalizzatori non sostituiti con TBA, utilizzando quindi i complessi solubili in acqua. Mentre in solvente organico i due composti (di Arsenico e Antimonio) hanno dimostrato di avere reattività simile, in soluzione acquosa si osservano diversi comportamenti. L'ossidazione del

cicloesano, che prima avveniva in un'ora, in acqua risulta più lenta e richiede oltre 5h (Tabella 2.5).

Tabella 2.5: Ossidazione di cicloesano con H₂O₂ in acqua. Condizioni di reazione: 0,1 mmol H₂O₂ (35%), 0,8 μmol catalizzatore, 0,5 mmol substrato, 1,2 ml H₂O. ^a Resa calcolata rispetto al reagente limitante H₂O₂, tramite analisi GC

#	Catalizzatore	T (°C)	Tempo (h)	Resa ^a
1	H ₆ [Al ₄ (H ₂ O) ₁₀ (β-SbW ₉ O ₃₃) ₂]	70	7	72
2	H ₆ [Al ₄ (H ₂ O) ₁₀ (β-AsW ₉ O ₃₃) ₂]	70	5	99

Come è possibile notare dalla tabella, il catalizzatore di Antimonio risulta essere meno reattivo di quello di Arsenico in acqua. Infatti, oltre che impiegare più tempo per ossidare il substrato, presenta una resa minore (72%). Anche nel caso delle reazioni in acqua è stata effettuata l'analisi della stabilità dei catalizzatori tramite spettroscopia infrarossa (Figura 2.18). Nel caso del complesso di Antimonio non si hanno grandi variazioni negli spettro FT-IR prima e dopo la reazione. Le grandi variazioni nella zona compresa tra 1000-600cm⁻¹ dello spettro del composto di Arsenico dopo la reazione, indicano che la struttura del polioossometallato si deve essere modificata di molto dopo la reazione. Il fatto che il catalizzatore di Arsenico subisca tali mutamenti può essere la causa della sua maggiore reattività rispetto all'analogo di Antimonio e potrebbero essere oggetto di ulteriori indagini.



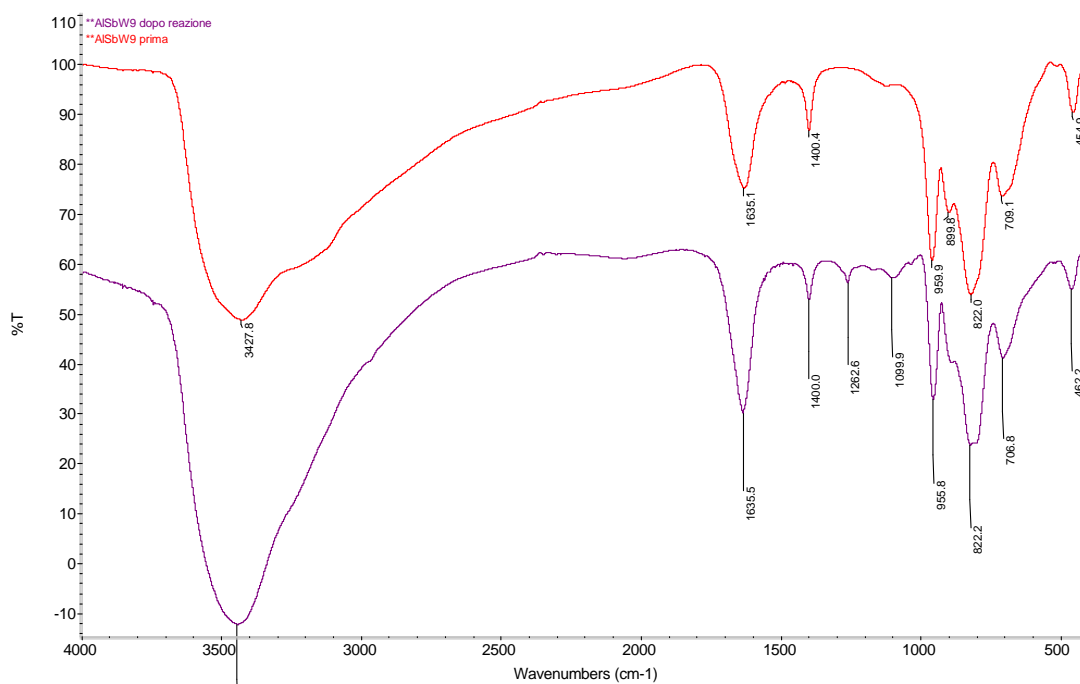


Figura 2.18: Spettri FTIR dei composti **6** (in alto) e **7** (in basso) prima (sotto) e dopo (sopra) il loro utilizzo.

E' importante sottolineare come questo studio consenta di stabilire come il complesso contenente Antimonio risulti essere più promettente di quello con Arsenico. Visti gli scopi di questa Tesi, l'identificazione di un catalizzatore che prevede l'uso di precursori meno tossici è un importante risultato.

2.3 Reazioni con Polioossometallati sostituiti con Rutenio (8-9)

I catalizzatori basati sul Rutenio, come già accennato, sono molto usati come attivatori dell'ossigeno molecolare nelle reazioni di ossidazione. Polioossometallati di Rutenio che catalizzano l'ossidazione aerobica di substrati organici sono noti in letteratura. Anche in questo caso si possono avere strutture semplici, in cui il POM vacante è completato da uno o più centri metallici, o strutture più complesse formate dall'unione di due o più unità monomeriche.⁸² In questo lavoro è stata studiata la reattività del complesso $\text{Na}_5\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$, **8**, sintetizzato utilizzando una procedura di sintesi che prevede la reazione ad alta temperatura ($T_{\text{bulk}} = 200^\circ\text{C}$) del precursore di Rutenio RuCl_3 con il legante $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ in soluzione acquosa promossa mediante riscaldamento dielettrico indotto da microonde. Questo protocollo è stato adattato da uno precedentemente sviluppato nel nostro gruppo di

ricerca per la sintesi di $\text{Na}_5\text{Ru}(\text{DMSO})\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$, **9**, che è stato preparato per un confronto di reattività delle due specie; è da notare che l'unica differenza tra **8** e **9** risiede nella natura del legante apicale del rutenio: una molecola d'acqua nel caso di **8** (Figura 2.19), mentre è presente una molecola di dimetilsolfossido nel caso di **9**.^{35a}

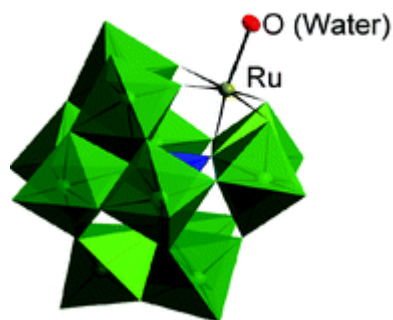


Figura 2.19: Rappresentazione poliedrica/ball-and-stick di **8**. Unità WO_6 in verde, unità tetraedrica SiO_4 in blu, in grigio centro metallico di Ru, in rosso ossigeno della molecola d'acqua.

La reattività catalitica di **8** e **9** è stata studiata nell'ossidazione aerobica di alcoli a composti carbonilici. Oltre all'utilizzo dell'ossigeno molecolare, l'aspetto interessante di queste reazioni è che esse vengono condotte in acqua, mezzo di reazione alternativo e non inquinante rispetto ai solventi organici solitamente utilizzati. Il catalizzatore **8** risulta perfettamente solubile nella miscela di reazione, mentre il substrato **10** è solo parzialmente, e crea una doppia fase che costituisce una sorta di serbatoio del substrato per la soluzione acquosa.⁸² I substrati utilizzati sono vari tipi di alcol, benzilici, allilici, primari, secondari e ciclici. Le reazioni sono effettuate a temperatura più alta (150°C) rispetto alle reazioni con acqua ossigenata, questo perché l'ossigeno molecolare è un ossidante meno reattivo rispetto all'acqua ossigenata stessa (tabella 2.6). In queste condizioni la conversione del substrato non è completa, anche considerando il fatto che il volume dell'atmosfera di ossigeno presente nel reattore è piuttosto limitato ($\sim 1\text{ml}$), tuttavia l'attività del catalizzatore si può valutare dal numero di cicli catalitici effettuati.

Tabella 2.6: Ossidazioni aerobiche di alcoli catalizzate da **8**. Condizioni: 1 μ mol di catalizzatore, 0,2mmol di substrato, 1atm di O₂, riscaldamento tramite MW T_{bulk}=150°C, P=340W×5min, 240W×50min. ^aNel caso di alcol benzilico, 1-esanolo e 1-indanolo, si nota la formazione rispettivamente di acido benzoico, acido esanoico e Indene.

#	Substrato	Prodotto	Resa	Cicli Catalitici	Selettività ^a
1	Alcol benzilico	Benzaldeide	19,7	39,6	80
2	Feniletanolo	Fenil metil chetone	14,3	28,6	99
3	Ciclopentanolo	Ciclopentanone	8,4	16,8	99
4	Cicloesano	Cicloesanone	5,1	10,2	99
5	Cicloeptanolo	Cicloeptanone	14,1	28,2	99
6	2-Cicloesen-1-olo	2-Cicloesen1-one	13,5	27,0	99
7	1-Esanolo	Esanale	13,5	27,0	32
8	1-Indanolo	1-Indanone	81	16,2	16,8

La selettività è molto buona per alcoli ciclici e secondari nella produzione del corrispondente chetone, mentre diminuisce per l'alcol benzilico (alcol primario) e diventa molto bassa per esanolo (alcol primario alifatico) e per l'indanolo. Il problema maggiore per gli alcoli primari è la sovraossidazione ad acido, in quanto in soluzione acquosa l'aldeide risultante dal primo step di ossidazione è presente nella forma idrata, a sua volta suscettibile di ossidazione. Gli acidi carbossilici sono rivelabili tramite gascromatografia solo dopo trasformazione ad esteri, oppure tramite NMR. Mentre per l'alcol benzilico la sovraossidazione è piuttosto limitata, per l'esanolo è il prodotto predominante; un discorso diverso si deve fare per l'indanolo, che pur presentando un buona resa (81%), ha un selettività piuttosto bassa (17%); questo perché nelle condizioni di reazione diventa importante la reazione competitiva di formazione di indene, per disidratazione dell'alcol. Gli alcoli secondari ciclici a cinque e sei atomi di carbonio risultano essere meno reattivi (resa < 9%) di quelli allilici, alifatici, aromatici e dello stesso cicloeptanolo che, nonostante sia un composto ciclico, mostra di essere più facilmente ossidabile (resa > 13%). Particolarmente interessante è il caso del 2-cicloesen-1-olo, che risulta essere più reattivo (resa 13,5%) del cicloesano senza perdere la selettività (99%) nei confronti della funzionalità alcolica, il doppio legame infatti non subisce ossidazione. In queste condizioni il catalizzatore opera per diversi cicli catalitici, fino ad un massimo di 39.6 nell'ossidazione dell'alcol benzilico. Il primo step del meccanismo di reazione avviene probabilmente per coordinazione dell'alcol sul centro di rutenio,

che sposta la molecola d'acqua inizialmente presente; questo viene dimostrato dalla completa inattività del complesso **9** nelle identiche condizioni di reazione: come accennato in precedenza infatti, il legante apicale in **9** è una molecola di dimetilsolfossido, più difficilmente rimovibile dall'alcol che quindi non riesce a coordinarsi sul centro metallico.

La stabilità di **8** nelle condizioni di reazione è stata studiata tramite spettroscopia FT-IR. Lo spettro del catalizzatore dopo l'uso è molto simile a quello del catalizzatore prima del suo utilizzo (Figura 2.20). La struttura del complesso non varia dunque in seguito alla reazione con il substrato organico.

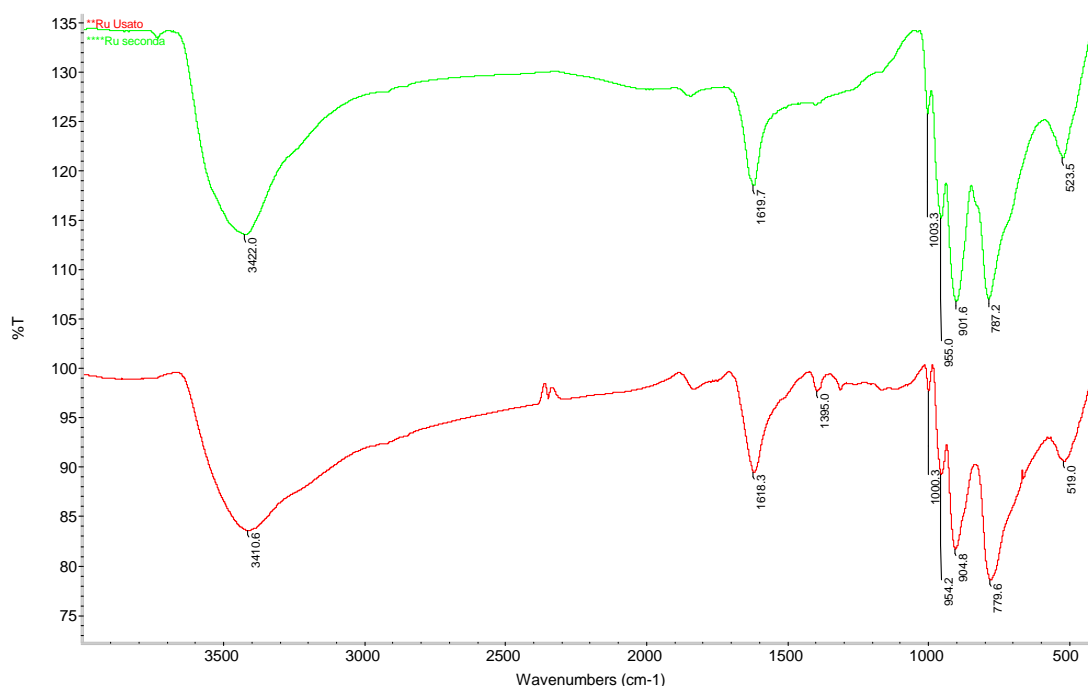


Figura 2.20: Spettri FTIR di **8** prima (sotto) e dopo (sopra) la reazione

Il catalizzatore così recuperato è stato inoltre riutilizzato per verificare che la sua attività catalitica non avesse subito variazioni dopo la reazione. L'ossidazione di alcol benzilico con O₂ è avvenuta con resa e selettività analoghe a quelle osservate in presenza del catalizzatore "fresco".

Un ulteriore test effettuato è stato quello di "ricaricare" l'atmosfera di reazione con ossigeno ed effettuare più cicli catalitici. I cicli di ossidazione sono stati 4, il substrato utilizzato è stato l'alcol benzilico. La resa finale è stata del 93% con una selettività del 72%. Nonostante il substrato non permettesse un'ottima selettività la resa ottenuta è molto buona, la capacità catalitica di **8** rimane intatta anche dopo diversi cicli.

2.4 Conclusioni

In questo lavoro di Tesi è stata studiata l'attività catalitica di tre diversi tipi di poliossometallati per l'ossidazione di substrati organici.

In particolare sono stati sperimentati POM sostituiti con Zirconio, Hafnio e Alluminio per l'ossidazione con acqua ossigenata e POM di Rutenio per l'ossidazione con ossigeno molecolare. I risultati ottenuti si possono così riassumere:

- I complessi perossidici di Zirconio e Hafnio $[\{M(O_2)(XW_{11}O_{39})\}_2]^{12-}$ ($M = Zr, X = Si$ (**1**), Ge (**2**); $M = Hf, X = Si$ (**3**)), e $[M_6(O_2)_6(OH)_6(\gamma-SiW_{10}O_{36})_3]^{18-}$ ($M = Zr$ (**4**) or Hf (**5**)), caratterizzati dalla presenza di gruppi perossidici a ponte bis- $\mu-\eta^2:\eta^2$ (**1-3**) o mono- $\mu-\eta^2:\eta^2$ (**4-5**), sono stati utilizzati per effettuare reazioni ossidazioni, in acqua, di *L*-Metionina e *D,L*-Metionina solfossido. A differenza di quanto noto in letteratura per analoghi complessi e perossidi metallorganici, tutti i POM presentano elevata reattività. Le due classi di complessi isostrutturali impiegate hanno permesso di evidenziare una sostanziale differenza di reattività tra i composti dimerici (**1-3**) ed i composti trimerici (**4-5**). In condizioni stechiometriche, tutti e tre i composti dimerici ossidano *L*-Metionina a solfossido in un minuto e in 2h riescono a ossidarla quasi completamente a solfone (80%), mentre i composti trimerici impiegano dai 50 minuti (**5**) alle 4h (**4**) per ossidare la metionina. In condizioni catalitiche si mantiene lo stesso tipo di reattività, i composti dimerici ossidano velocemente *L*-Metionina a solfossido (30 minuti per **2**, 15 minuti per **1** e 5 minuti per **3**) e in tempi maggiori (20-48 h) riescono ad ossidare il solfossido a solfone. Similmente a quanto accade per le reazioni stechiometriche, **4** e **5** non riescono ad ossidare *D,L*-Metionina solfossido a solfone e impiegano più di 2h per convertire *L*-Metionina a solfossido. Tale differente reattività è stata messa in relazione con la diversa connettività del *core* metallo-perossidico, che produce una diversa stabilizzazione degli orbitali molecolari HOMO e LUMO, tale da favorire reazioni con carattere nucleofilo (ossidazione del solfossido) solo nel caso dei POM dimerici.

I catalizzatori risultano essere facilmente recuperabili e riutilizzabili per altri cicli catalitici, come confermato da ulteriori prove di ossidazione di alcoli idrosolubili. Studi spettroscopici hanno confermato il mantenimento della

struttura dopo le reazioni di ossidazione. Tali risultati sono interessanti, oltre che per le buone prestazioni dei catalizzatori, per la possibilità di utilizzare i complessi **1-5** come modelli discreti e solubili di catalizzatori eterogenei a base di ossidi metallici.

- L'ossidazione di substrati organici in acetonitrile, in presenza di H₂O₂ è stata ottenuta mediante poliossometallati contenenti Alluminio come centro metallico attivo [Al₄(H₂O)₁₀(β-XW₉O₃₃)₂]⁶⁻ (**6**, con X=As e **7**, con X=Sb), e tetrabutyl ammonio come controione. La struttura di questi complessi non è ancora stata pubblicata e la loro reattività è stata quindi studiata per la prima volta. Con questi complessi, i solfuri sono rapidamente ossidati a solfossidi, in un'ora, a temperatura ambiente. Alcoli ed alcheni sono stati ossidati con buona efficienza, dimostrando, un'elevata chemoselettività nei confronti dell'ossidazioni degli alcoli. Gli alcoli secondari sono ossidati, con una conversione superiore al 90%, da **TBA7** in 1-2 ore a 70°C, mentre si hanno conversioni un po' più basse per **TBA6** (60-80%). Con gli alcheni, le conversioni superano difficilmente il 50%.

Nel caso dell'ossidazione in acqua del cicloesano, entrambi i catalizzatori (**6-7**) appaiono meno efficienti e dimostrano un certo grado di decomposizione (5h e 72% di conversione per **6**, 7h e 99% di conversione per **7**).

Alcune indagini spettroscopiche hanno permesso di evidenziare un possibile stadio di coordinazione dei substrati alcolici al complesso. L'utilizzo di dioli chirali, infatti, permette di osservare un significativo trasferimento di chiralità ai complessi inorganici, promuovendo così un aumento dell'attività ottica degli addotti.

- L'ossidazione di alcoli con O₂ catalizzata da un poliossometallato di Rutenio [Ru(H₂O)SiW₁₁O₃₉]⁵⁻ (**8**) risulta essere abbastanza efficace nel caso di alcoli secondari, mentre risulta essere non molto selettiva nel caso di alcoli primari, che in parte vengono ulteriormente ossidati ad acidi. La conversione degli alcoli secondari è compresa tra il 13 e 14%, è leggermente inferiore per cicloesano e ciclopentano (5-8%), ma la selettività è sempre molto alta (99%). L'ossidazione degli alcoli primari è meno selettiva (80% per l'alcol

benzilico, solo 32% per l'1-esanolo), ma la conversione rimane simile a quella degli alcol secondari. La stabilità del catalizzatore, confermata dall'analisi FT-IR dopo reazione, permette il suo riutilizzo.

In conclusione, gli studi condotti hanno permesso di identificare alcuni poliossometallati come promettenti catalizzatori, da utilizzare per l'ossidazione di substrati organici, in solvente acquoso o comunque privo di solventi alogenati ad alto impatto ambientale. Gli ossidanti utilizzati, ossigeno ed acqua ossigenata, consentono di incrementare la sostenibilità ambientale del processo. In particolare: (i) i complessi **1-2** possono essere considerati catalizzatori adatti all'ossidazione di alcoli e solfuri/solfossidi idrosolubili mediante acqua ossigenata; (ii) il complesso **TBA7** risulta essere interessante per l'ossidazione di alcoli in solvente organico; (iii) Il complesso **8** si conferma come possibile candidato per ossidare alcoli idrosolubili in presenza di ossigeno.

Parte sperimentale

3.1 Strumentazione

Gli spettri IR sono stati registrati con uno spettrofotometro FT-IR Nicolet 5700 della Thermo Electron Corporation. La registrazione e l'elaborazione degli spettri è stato effettuata con il programma OMNIC.

I picchi sono stati classificati nel modo seguente:

“s” strong, picco forte.

“m” medium, picco medio.

“w” weak, picco debole.

“br” broad, picco allargato.

Le cinetiche seguite tramite NMR sono state effettuate con uno spettrometro Bruker AV 300. La registrazione e l'elaborazione degli spettri è stata effettuata con il programma XWINNMR 3.0.

L'analisi gascromatografica è stata effettuata con tre strumenti:

GC1: Gascromatografo 6890 Series GC System della Hewlett Packard, munito di colonna capillare EC-1000 (30m × 0,25mm) con film del spessore di 0,25µm .

GC2: Gascromatografo Shimadzu, munito di colonna capillare EQUITYTM-5 (15m×0,1mm) con film di spessore 0,1µm.

GC7: Gascromatografo 5890 Series II della Hewlett Packard munito di colonna capillare STABILWAX[®] (60m × 0,53mm) con film di spessore 0,1µm.

I dati sono stati analizzati con il sistema di integrazione GC Solution (Shimadzu)

L'analisi GC-MS è stata effettuata con uno strumento Agilent. Gascromatografo GC System 6850 Series interfacciato con un rivelatore di massa Mass Selective Detector 5973 Network. Il gascromatografo è equipaggiato con una colonna HP-5MS (30m×0,25mm) con film di spessore 0,25µm.

I dati sono stati analizzati utilizzando il programma Enhanced Data Analysis G1701CA della Agilent Technologies.

Gli spettri UV-Vis sono stati collezionati con uno spettrometro VARIAN UV-Nir Cary 5000 a doppio raggio, utilizzando il programma Cary WinUV per la raccolta degli spettri. L'analisi è stata effettuata nell'intervallo di lunghezze d'onda 800-175nm utilizzando cuvette di quarzo con cammino ottico di 1 cm e velocità di scansione di 200nm/min.

Gli spettri di dicroismo circolare sono stati registrati con un polarimetro Jasco J715. L'analisi è stata effettuata nell'intervallo di lunghezze d'onda 400-195nm utilizzando cuvette di quarzo con cammino ottico di 1 cm o 2mm, velocità di scansione 50nm/min e per ogni spettro registrato sono state effettuate 4-6 scansioni.

La misurazione del pH è stata effettuata con un pHmetro HI 223 Hanna Instrument munito di elettrodo a vetro, la taratura è stata effettuata con tamponi Aldrich (pH=4-7-10).

Il riscaldamento mediante irraggiamento con microonde è stato effettuato con due strumentazioni diverse:

- stazione Milestone Ethos 1600 (A) munita di reattori HPR1000/10S con sensore per il controllo della temperatura ATC-300 inserito nel tappo degli stessi.
- stazione CEM-Discover (B) munita di un sistema ad aria compressa per il raffreddamento e sonda a raggi infrarossi per il controllo della temperatura. Il monitoraggio di potenza, pressione e temperatura è stato effettuato con il software ChemDriver

3.2 Reagenti, solventi e purificazioni

L'acqua deionizzata è stata purificata con apparecchiatura Millipore, costituita da un sistema filtrante che utilizza resine a scambio ionico e resine al carbone attivo.

I seguenti reagenti sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni:

- feniletanolo, ciclopentanolo, cicloeptanolo, 2-nonanolo, 1-indanolo, metil-p-tolil solfuro, cis-cicloottene, cicloesene, R-(-)-1-Fenil-1,2-etandiolo, S-(+)-1-Fenil-1,2-etandiolo, R-(+)-1,1-Bi-2-naftolo, cesio cloruro, acido cloridrico 37%, acido acetico glaciale, dodecano, H₂O₂ 35%, KCl (Aldrich).

- 2-cicloesen-1-olo, cicloesanol, 1-ottene, 1-decene, tetrabuttilammonio cloruro, sodio tungstato diidrato, alluminio cloruro, rutenio cloruro (Fluka).
- alcol benzilico (Jansson Pharmaceutica).
- PS-PPh₃ (Argonaut Technologies).

I seguenti solventi sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni:

- acetato di etile, acetone, cloroformio (Carlo Erba).
- cloruro di metilene, acetoneitrile (VWR Prolabo).
- etanolo, metanolo, D₂O, CDCl₃ (Aldrich).

3.3 Sintesi dei poliossometallati 1-9^{66,67,78,83}

Di seguito verranno presentate le procedure di sintesi per i vari poliossometallati utilizzati nel lavoro di tesi. Esse differiscono per il tipo di centro metallico attivo e per il numero di ioni metallici che vengono inseriti nella struttura finale.

Sintesi dei POM 1-3

La sintesi di questi tre complessi è molto simile, cambiano solamente i precursori ed il trattamento finale a seconda del tipo di sale che si vuole ottenere per i cristalli.

In un pallone da 50ml vengono sciolti in 20ml di soluzione tampone a pH 4,8 di CH₃COOH/CH₃COOK, 0,2mmol di POM monovacante (K₈[α-SiW₁₁O₃₉] per **1** e **3** o K₈[α-GeW₁₁O₃₉] per **2**) quindi vengono aggiunte 0,2mmol di un opportuno sale del metallo di transizione che si vuole immettere nella struttura (ZrCl₄ per **1** e **2** o HfCl₄ per **3**). Si aggiungono quindi 5-10 gocce di H₂O₂ al 35% alla soluzione. Si riscalda a 80°C per 30 minuti e si filtra la soluzione a caldo. Una lenta evaporazione del solvente porta alla formazione dei cristalli di potassio dei prodotti **1** e **2**. Nel caso del prodotto **3**, è stato aggiunto anche RbCl 1M alla soluzione filtrata. I solidi così ottenuti vengono filtrati, lavati e seccati sotto vuoto. Trattandosi di prodotti già caratterizzati mediante XRD, è stata effettuata la sola analisi mediante FT-IR.

K₁₂[Zr₂(O₂)₂(α-SiW₁₁O₃₉)₂].25H₂O (**1**):

FT-IR (cm⁻¹): 3441,4 (s,br), 1616,5 (s), 988,7 (m), 962,6 (s), 915,7 (s), 797,2 (s),
716,6(w), 539,6 (w), 471,6 (w) 433,9(m).

$K_{12}[Zr_2(O_2)_2(\alpha-GeW_{11}O_{39})_2] \cdot 25H_2O$ (**2**):

FT-IR (cm^{-1}): 3441 (s,br), 1614,1 (s), 958,3 (s), 880,8 (s), 810,3 (s), 772,2 (s), 712 (w), 526,6 (w), 458,6 (m).

$K_{10,5}Rb_{1,5}[Hf_2(O_2)_2(\alpha-SiW_{11}O_{39})_2] \cdot 21H_2O$ (**3**):

FT-IR (cm^{-1}): 3441,4 (s,br), 1616,8 (s), 988,9 (w), 962,3 (s), 912 (s), 894,7 (s), 801,0 (s), 728,2 (m), 673 (w), 523,1 (m).

Sintesi dei POM 4-5

Analogamente ai poliossometallati dimerici, la sintesi dei complessi trimerici è simile per entrambi i composti.

In un pallone da 50ml si sciolgono 0,76g di KCl in 20ml di soluzione tampone a pH=4,8 di CH_3COOH/CH_3COOK . Si aggiungono quindi 1,6mmol di un sale opportuno del metallo di transizione ($ZrCl_4$ per **4** o $HfCl_4$ per **5**) e 0,18mmol di complesso dilacunare $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}]$. All'aggiunta di 1ml di H_2O_2 al 35% la soluzione diventa torbida. Dopo aver lasciato ad agitare a $50^\circ C$ per una notte, si raffredda la soluzione, che nel frattempo è diventata limpida, e si filtra. La lenta evaporazione del solvente porta alla formazione dei cristalli dei due prodotti. Trattandosi di prodotti già caratterizzati mediante XRD, è stata effettuata la sola analisi mediante FT-IR.

$K_{18}[Zr_6(O_2)_6(OH)_6(\gamma-SiW_{10}O_{36})_3] \cdot 59H_2O$ (**4**):

FT-IR (cm^{-1}): 3443,6 (s,br), 1616,6 (s), 1018,9 (s), 996,6 (m), 953,2 (s), 914,4 (s), 865,7 (s), 792,5 (s), 723(m), 689(w), 565(w), 537(w), 448,3(m).

$K_{18}[Hf_6(O_2)_6(OH)_6(\gamma-SiW_{10}O_{36})_3] \cdot 59H_2O$ (**5**):

FT-IR (cm^{-1}): 3441,3 (s,br), 1616,1 (s), 1016,2 (s), 953,6 (s), 913,7 (s), 865,6 (s), 800,4 (s), 724,5 (m), 485,1(m).

Sintesi dei POM 6-TBA6-7-TBA7

In un pallone da 50ml si sciolgono in 20ml di acqua deionizzata 1,8mmol di $AlCl_3$ e 0,7mmol di $Na_9XW_9O_{33} \cdot 19,5 H_2O$, con X=As (**6**) o Sb(**7**). Si misura il pH e, se

necessario, si aggiunge HCl 1M per portarlo al valore di 3. Si agita e si riscalda la miscela di reazione a 70°C per un'ora. Si toglie quindi il riscaldamento e si aggiunge, sempre agitando vigorosamente, 1g di KCl per far precipitare il sale del prodotto. Si separa il solido per centrifugazione e si lava con KCl 3M, si elimina la soluzione residua all'evaporatore rotante e si fa seccare il prodotto sotto vuoto. Trattandosi di prodotti precedentemente caratterizzati mediante XRD, è stata effettuata la sola analisi mediante FT-IR.

$H_6[Al_4(H_2O)_{10}(\beta-AsW_9O_{33})_2]$ (**6**):

FT-IR (cm^{-1}): ~3410 (s,br), 1623,5 (s), 966,8 (s), 837,4 (s), 715,6 (s), 471,6 (m).

$H_6[Al_4(H_2O)_{10}(\beta-SbW_9O_{33})_2]$ (**7**):

FT-IR (cm^{-1}): ~3430(s,br), 1633,4 (s), 1400,6(m), 1214(w), 960,7 (s), 901,5 (m),
821,9 (s), 700,9 (s), 480,3 (m).

Lo scambio dei contro cationi (protoni) con tetrabutylammonio (TBA) avviene allo stesso modo per i due complessi. Si disperde la quantità necessaria di **6** o **7**, ottenuta con la sintesi sopra descritta, in pochi millilitri di acqua e si aggiungono 12 equivalenti di TBACl, sciolti in 2ml di acqua. Si lascia ad agitare la soluzione per una notte), quindi si centrifuga e si decanta. Si lava il solido rimasto con dell'acqua, si centrifuga nuovamente e si rimuove la fase liquida. Si ripete un altro paio di volte la procedura di lavaggio. Il solido rimasto si mette ad asciugare prima all'evaporatore rotante e poi mediante pompa da vuoto. Si riprende il solido con un po' di acetonitrile, si centrifuga per rimuovere residui insolubili e si recupera la fase liquida. Questi ultimi passaggi si ripetono altre due volte. La soluzione così ottenuta contiene il catalizzatore a cui è stato scambiato TBA. Si evapora la maggior parte del solvente e si aggiunge acqua. Immediatamente precipita un solido bianco, si centrifuga, si decanta e si lava con altre due aliquote di acqua. Il solido così ottenuto è stato liberato da eventuali impurezze solubili in acqua. I prodotti vengono sottoposti ad analisi FT-IR per verificare la stabilità del complesso, mentre la quantità di cationi TBA viene determinata mediante analisi elementare N,H,C.

TBA_{4,5}H_{1,5}[Al₄(H₂O)₁₀(β-AsW₉O₃₃)₂] (**TBA6**):

FT-IR (cm⁻¹): ~3440 (s,br), 2961 (m), 2872,9 (m), 1631,4 (m), 1483,6 (m), 1380,3 (w), 1153,3 (w), 1063 (w), 983,7 (s), 884,2 (s), 844,3 (s), 732,3(m), 620,8(w), 462,3 (m).

Analisi elementare per C₈₀H₂₀₁Al₄As₂N₅O₇₆W₁₈ (%):

-trovato C 14,39; H 3,19; N 0,77.

-calcolato C 14,67; H 3,14; N 1,07.

TBA₄H₂[Al₄(H₂O)₁₀(β-SbW₉O₃₃)₂] (**TBA7**):

FT-IR (cm⁻¹): ~3440 (s,br), 2962,1 (m), 2874,4 (m), 1635,3 (m), 1483,9 (m), 1381,8 (w), 959,9 (s), 883,2 (s), 825,4 (s), 707 (m), 456,6 (m).

Analisi elementare per C₆₄H₁₆₆Al₄As₂N₄O₇₆W₁₈ (%):

-trovato C 13,04; H 3,09; N 0,99.

-calcolato C 13,10; H 2,85; N 0,95.

Sintesi dei POM 8-9

In una beuta da 50ml si sciolgono in 15ml di acqua deionizzata 0,34mmol di RuCl₃ (circa 70 mg). Si aggiungono quindi 0,33mmol di K₈[α-SiW₁₁O₃₉] (circa 1g) e altri 10ml di acqua. Il pH della soluzione è circa 3,7. Si trasferisce la soluzione in un reattore in teflon per microonde (A) e si riscalda con le seguenti modalità:

-Rampa: P=350W × 5 minuti fino a T=200°C.

-P=200W × 50 minuti T=200°C.

Una volta raffreddata la soluzione (il pH è 5,3), si filtra su carta per eliminare eventuali impurezze. Si tratta con CsCl 1M e si centrifuga per recuperare il solido nero-marrone così ottenuto. Si effettua una colonna scambio ionico per rendere più solubile il complesso e lo si purifica effettuando una colonna ad esclusione dimensionale (G15). Il solido che si recupera per evaporazione del solvente della frazione purificata viene seccato sotto vuoto. Trattandosi di prodotti già caratterizzati mediante XRD, è stata effettuata la sola analisi mediante FT-IR.

Il composto **9** viene sintetizzato secondo la stessa procedura usando come precursore di Rutenio [RuCl₂(DMSO₄)] invece di RuCl₃

$\text{Na}_5[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})]$ (**8**):

FT-IR (cm^{-1}): ~3422,0 (s,br), 1619,7 (m), 1003,3 (w), 955,0 (m), 901,6 (s), 787,2 (s),
523,5 (m).

$\text{Na}_5[\text{Ru}(\text{DMSO})(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})]$ (**9**):

FT-IR (cm^{-1}): 1005 (w), 965 (m), 915 (s), 879 (s), 783 (s), 526 (m).

3.4 Cinetiche di ossidazione di L-metionina e D,L-metionina solfossido con Polioossometallati sostituiti con Zirconio e Hafnio 1-5

Sono state preparate tre soluzioni madri di: L-metionina 0,189 M (28,2 mg in 1ml di D_2O), D,L-metionina solfossido 0,190 M (31,4 mg in 1 ml di D_2O) e acqua ossigenata 0,236 M (21,1 μl H_2O_2 11,19M in 1 ml di D_2O).

Reazioni stechiometriche

In un tubo NMR contenente 500 μl di D_2O viene sciolta in la quantità necessaria di catalizzatore per effettuare l'ossidazione stechiometrica di 3,63mmoli di metionina o metionina solfossido. Dopo aver effettuato una prima ottimizzazione dell'omogeneità del campo magnetico dell'NMR, viene velocemente aggiunto il substrato e si cronometra il tempo che trascorre dall'aggiunta all'inizio della registrazione del primo spettro. Eventualmente si effettua un'ulteriore ottimizzazione dell'omogeneità di campo.

Reazioni catalitiche

Le reazioni catalitiche vengono effettuate allo stesso modo delle reazioni stechiometriche. Il catalizzatore tuttavia viene sciolto in 484 μl di D_2O in quanto nel tubo NMR deve essere aggiunta, oltre che il substrato, anche l'acqua ossigenata in quantità stechiometrica (~16 μl di H_2O_2 0,236M). In questo caso dopo aver sciolto il catalizzatore, si aggiunge l'acqua ossigenata necessaria per la reazione e si esegue una veloce ottimizzazione dell'omogeneità di campo, quindi si procede come descritto sopra aggiungendo il substrato.

3.5 Ossidazioni di alcoli con Polioossometallati sostituiti con Zirconio e Hafnio (2)

In un reattore per microonde (CEM) munito di ancoretta magnetica, vengono introdotti 500 μ l di H₂O, 100 μ l di substrato e, in base alle moli di alcol introdotte, 1/10 di H₂O₂ (11,19M) e 1/50 di catalizzatore **2**. La soluzione viene riscaldata tramite irraggiamento con microonde con una potenza costante (W=70watt), e la temperatura (T_{bulk}) viene mantenuta costante (~90°C) tramite raffreddamento ad aria compressa (P=20-40 psi). L'irraggiamento viene protratto per 50 minuti, fino a completa (o quasi) scomparsa dell'acqua ossigenata (test con cartina amido iodurata). La parte organica viene quindi estratta in acetato di etile (~1ml \times 4), viene aggiunto un opportuno standard interno (dodecano) e viene effettuata l'analisi gascromatografica.

3.6 Ossidazioni catalizzate da Polioossometallati sostituiti con Alluminio

(**6**,TBA6, **7**, TBA7)

Prove catalitiche

Le reazioni sono state effettuate allo stesso modo per i polioossometallati di As e Sb, in acetonitrile o in acqua. In un reattore si pesa la quantità necessaria di catalizzatore in base alle condizioni di reazione (Substrato:H₂O₂:Cat = 500:50:1) e lo si scioglie nel solvente (0,6ml di acetonitrile o 1,2ml di acqua). Si aggiunge un'ancoretta magnetica, il substrato e l'acqua ossigenata. Si riscalda a 70°C (30°C, temperatura ambiente per i solfuri) e si mantiene per 1 ora (2 nel caso del 2-Cicloesen-1-olo). Si testa la scomparsa di H₂O₂ con cartina amido iodurata e si prelevano 100 μ l di miscela di reazione che viene diluita con 500 μ l di cloruro di metilene, contenente uno standard interno opportuno (dodecano), e si esegue l'analisi gascromatografica della soluzione così ottenuta. Nel caso delle reazioni in acqua, si estrae la parte organica con cloruro di metilene (1ml \times 3) e si effettua l'analisi gascromatografica dell'estratto.

Cinetiche

Anche in questo caso le cinetiche sono state effettuate allo stesso modo per Arsenico e Antimonio. In un reattore si scioglie il catalizzatore in 0,6 ml di aceto nitrile, e si aggiunge il cicloesanololo (52,3 μ l pari a 0,5mmol) e un ancoretta magnetica. Si lascia

agitare per qualche minuto, quindi si effettua un prelievo della miscela di reazione e si aggiunge l'acqua ossigenata (11,19M, 8,94 μ l pari a 0,1mmol). Si pone il reattore in un bagno a 70°C e si segue la reazione a determinati intervalli di tempo. Il prelievo consiste in un'aliquota di 50 μ l della miscela di reazione, che viene diluita con cloruro di metilene contenente un opportuno standard interno (dodecano) e PPh₃ supportata su polimero, che riduce l'acqua ossigenata non ancora reagita in modo da evitare la progressione non controllata della reazione. Si esegue quindi l'analisi gascromatografica della miscela così ottenuta.

3.7 Studio UV-Vis e CD della coordinazione di Poliossometallati sostituiti con Alluminio (TBA6 e TBA7)

Si preparano delle soluzioni madre 0,25mM dei catalizzatori (**TBA6**, **TBA7**) in CH₃CN e delle soluzioni 0,025M e 2,5mM, sempre in acetonitrile, di 3,5-Di-ter-butyl-catecolo, R(-) e S(+) 1-Fenil-1,2-etandiolo e R-(+)-Binaftolo (BINOL).

UV-Vis

Si registrano gli spettri dei catalizzatori da soli e in presenza di 1-8 equivalenti di diolo: per evitare problemi di diluizione, si riprepara ogni volta la soluzione da analizzare ponendo in una cuvetta 1ml (o 400 μ l se si utilizzano cuvette più sottili da 2 mm di cammino ottico) di soluzione di catalizzatore, si aggiunge quindi il diolo (1 equivalente = 10 μ l o 4 μ l) e si porta ad un volume di 2ml (800 μ l) con acetonitrile.

CD

Si registrano gli spettri di dicroismo circolare dei catalizzatori da soli e in presenza di 1-8 equivalenti di dioli chirali. Analogamente a quanto fatto per l'analisi UV-Vis si ripreparano ogni volta le soluzioni da analizzare per evitare di diluire il campione. In una cuvetta con cammino ottico da 1cm (o 2 mm) si pongono 166,5 μ l (33,3 μ l) di soluzione di catalizzatore, si aggiunge quindi il diolo da analizzare e si porta ad un volume di 2ml (800 μ l) con acetonitrile.

L'analisi dei due enantiomeri dell'1-Fenil-1,2-etandiolo è stata effettuata con cuvette da 1cm in un intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 220-400nm; mentre per l'analisi del binaftolo sono state utilizzate cuvette da 2mm in un intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 195-400nm. Le differenze nell'analisi dei 2 diversi dioli sono dovute ad un forte assorbimento nella regione dei 300nm da parte del

binaftolo che portava ad una saturazione del segnale del rivelatore. Si è dunque deciso di utilizzare un cammino ottico inferiore per il BINOL.

3.8 Ossidazioni aerobiche con Polioossometallati sostituiti con Rutenio (8-9)⁸⁴

Si prepara una soluzione madre di catalizzatore (**8**) in acqua, questa verrà utilizzata per tutte le reazioni di ossidazione. In un reattore costituito da un vial in vetro da 2ml si pongono 0,1 μ mol di catalizzatore in acqua, per un volume totale di 500 μ l di soluzione e si aggiungono 0,2mmol di substrato. Si chiude in atmosfera di ossigeno il vial con tappo a vite munito di setto. La soluzione, durante questo passaggio, viene preventivamente “congelata” in un bagno di acetone/ghiaccio secco per evitare eventuali perdite di substrato. Si pone quindi il vial in un reattore in teflon per microonde (A) contenente 15-20ml di acqua (Figura 3.1), questo serve ad assorbire le radiazioni in eccesso e a controllare la temperatura bulk con l'apposito sensore presente nel tappo.

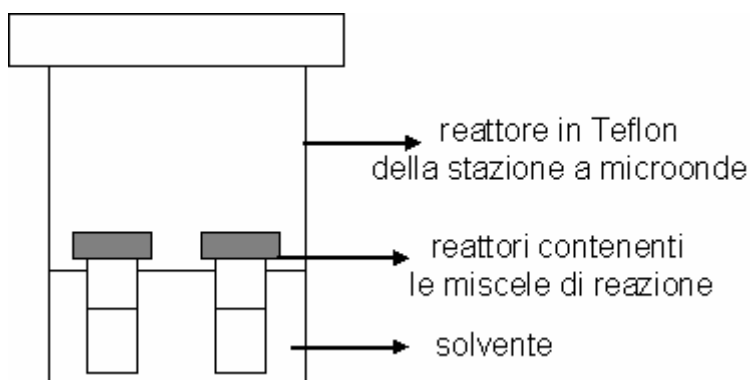


Figura 3.1: Schema dell'apparato usato per le ossidazioni con (**8**)

Si chiude il reattore con vite dinamometrica. La soluzione viene portata in temperatura (150°C) in 5 minuti applicando una potenza di 340W, quindi viene mantenuta per 50 minuti applicando una potenza di 240W. Una volta raffreddato il reattorino, si estrae la parte organica con 3-4 aliquote da 1ml di cloruro di metilene, si aggiunge lo standard (n-dodecano) e si effettua l'analisi gascromatografica.

3.9 Analisi quantitative

Analisi Gascromatografiche

La determinazione quantitativa della scomparsa/formazione di reagenti/prodotti è stata effettuata con il metodo dello standard interno, il composto utilizzato come standard è il dodecano. Quando possibile i tempi di ritenzione sono stati confrontati con standard autentici.

Sono stati usati due tipi diversi di colonne, e quindi sono stati usati diversi parametri e condizioni di analisi:

- A) GC1, utilizzato per l'analisi di alcoli e chetoni riportati in tabella 3.1.
 $T_{inj}=250^{\circ}\text{C}$, $T_{det}=300^{\circ}\text{C}$, flusso costante, carrier gas He. $T_{in}=80^{\circ}\text{C}$ x 5 min, $R=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $T_{fin}=210^{\circ}\text{C}$ x 5 min.
- B) GC7, utilizzato per l'analisi di alcoli e chetoni riportati in tabella 3.1.
 $T_{inj}=250^{\circ}\text{C}$, $T_{det}=350^{\circ}\text{C}$, flusso costante, carrier gas He. $T_{in}=80^{\circ}\text{C}$ x 5 min, $R=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $T_{fin}=210^{\circ}\text{C}$ x 5 min.

Composto	t_R GC1 (min)	t_R GC7 (min)
n-Dodecano	6	7,7
Alcol Benzilico ^a	13,4	15,2
Benzaldeide ^a	10,4	12,3
Feniletanolo	12,9	14,6
Acetofenone	11,7	13,5
Ciclopentanolo	7,4	9,5
Ciclopentanone	5,7	8
Cicloesanololo	8,8	10,8
Cicloesانونe	7,4	9,6
Cicloeptanololo	10,6	-
Cicloeptانونe	9,2	-

2-Cicloesen-1-olo	9,7	11,5
2-Cicloesen-1-one	9,4	11,4
2-Nonanolo ^b	12,5	-
2-Nonanone ^b	11,3	-
1-Indanolo ^a	15	18
1-Indanone ^a	14,7	17,5
Indene	10	11,9

Tabella 3.1: Tempi di ritenzione osservati con l'analisi gascromatografica A.
^aT_{fin}=210°C x 10 min; ^bT_{in}=55°C x 3 min.

B) GC2, utilizzato soprattutto per i solfuri e gli alcheni riportati in tabella 3.2.

T_{inj}=200°C, T_{det}=280°C, flusso costante, carrier gas He. T_{in}=55°C x 3 min,
R=15°C/min, T_{fin}=250°C x 5 min.

Composto	Tempo di ritenzione (min)
n-Dodecano	7,6
p-Tolil-metil-solfuro	8
p-Tolil-metil-solfossido	10,6
Cicloesene	1,2
Cicloesene ossido	2,9
Cicloottene	3,7
Cicloottene ossido	6,7
1-Ottene	1,9
1,2-Epossioottano	5,3

1-Decene	5,1
1,2-Epossidecano	7,8
2-Nonanolo	6,6
2-Nonanone	6,5

Tabella 3.2: Tempi di ritenzione osservati con l'analisi gascromatografica B.

Analisi ¹H-NMR

Le miscele di estrazione di alcol benzilico e 1-esanolo sono state analizzate via NMR protonico per verificare la presenza di prodotti non rilevabili via analisi gascromatografica (acido benzoico e acido esanoico). Il solvente di estrazione viene eliminato mediante evaporazione sotto vuoto e i prodotti vengono ripresi con 1ml di cloroformio deuterato. Dopo aggiunta di un apposito standard (dinitrobenzene) si analizza la miscela all’NMR. Un’alternativa, per evitare eventuali perdite di prodotti, è estrarre direttamente con CDCl₃ ed effettuare analisi NMR e gascromatografica dell’estratto. L’analisi quantitativa si esegue mediante integrazione dei segnali dello standard aggiunto e dei prodotti.

I segnali dei composti che interessano si osservano:

- alcol benzilico: $\delta = 7,40-7,19$ (5H, segnali sovrapposti, protoni aromatici),
4,59 (2H, singoletto, Ar-CH₂-OH), 2,3 (1H, singoletto, Ar-CH₂-OH);
- benzaldeide: $\delta = 10,0$ (1 H, s, Ar-CHO), 7,87 (2 H, multipletto, protoni benzilici orto), 7,64-7,56 (3 H, segnali sovrapposti, protoni meta e para);
- acido benzoico: $\delta = 12,09$ (1 H, singoletto, Ar-COOH), 8,12 (2 H, multipletto, protoni benzilici orto), 7,62-7,45 (3 H, segnali sovrapposti, protoni meta e para);
- 1-esanolo: $\delta = 3,62$ (2 H, tripletto, R-CH₂-OH), 1,56-1,32 (8H, multipletto, protoni alifatici), 0,90 (3H, tripletto, CH₃ terminale);
- acido esanoico: $\delta = 2,35$ (2 H, tripletto, R-CH₂-COOH), 1,64-1,33 (6 H, multipletto, protoni alifatici), 0,90 (3H, tripletto, CH₃ terminale);
- 1,4-dinitrobenzene: $\delta = 8,45$ (4H, singoletto).

3.10 Recupero dei catalizzatori usati

Il recupero dei catalizzatori usati è stato effettuato facendoli precipitare tramite aggiunta di un non-solvente, in genere etanolo, in cui appunto i complessi non sono solubili. Se necessario si evaporava preventivamente parte del solvente per favorire la precipitazione. Nel caso dei composti di alluminio usati in solvente organico, dopo una prima riduzione della quantità di solvente tramite evaporazione, viene aggiunta acqua per farli precipitare. I solidi, recuperati tramite centrifugazione e decantazione, vengono quindi lavati, asciugati e sottoposti ad analisi FT-IR e/o riutilizzati.

Bibliografia

- ¹ Suresh A.K., Sharma M.M., Sridhar T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 3958.
- ² Hoelderich W.F., Kollmer F., *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72(7), 1273.
- ³ Chiron S., Alba A.F., Rodriguez A., Calvo E.G., *Wat. Res.*, **2000**, 34(2), 366.
- ⁴ a) Matatov-Meytal Y.I., Sheintuch M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37, 309.
b) Luck F., *Catalysis Today*, **1996**, 27, 195.
- ⁵ Sheldon R.A., Kochi J.K., *Metal-Catalysed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- ⁶ Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**; Anastas P.T., Warner J.C., *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 686-694.
- ⁷ Bäckvall J.E., *Modern Oxidation Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- ⁸ Bortolini O., Conte V., *Mass Spectrometry Reviews*, **2006**, 25, 724-740.
- ⁹ Sheldon R.A., Arends I.W.C.E., Dijkstra A., *Catal. Today*, **2000**, 57, 157.
- ¹⁰ B. S. Lane, K. Burgess *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2457.
- ¹¹ Pope M.T., Müller A., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, New York, **1983**.
- ¹² Lipscomb W.N., *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 132.
- ¹³ Illingworth J.W., Keggin J.F., *J. Chem. Soc.*, **1935**, 575.
- ¹⁴ Tezé A., Hervé G., Finke R.G., Lyon D.K., *Inorg. Synth.*, **1990**, 27, 71-96.
- ¹⁵ Dawson B., *Acta Crystallogr.*, **1953**, 6, 113.
- ¹⁶ Contant R., *Inorg. Synth.*, **1990**, 27, 71.
- ¹⁷ Acerete R., Hammer C. F., Baker L.C.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5384.
- ¹⁸ Massart R., Contant R., Fruchart J., Ciabrini J.P., Fournier M., *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2916.
- ¹⁹ Judeinstein P., Deprun C., Nadjo L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 1991.
- ²⁰ Filowitz M., Ho R.K.C., Klemperer W.G., Shum W., *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 93.
- ²¹ Hill, C. L.; McCharta, C. M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 407
- ²² Bartis J., Dankova M., Lessmann J.J., Luo Q.H., Horrocks W. DeW. Jr., Francesconi L.C., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 1042.
- ²³ Zhang C., Howell R.C., Luo Q.H., Fieselmann H.L., Todaro L.J., Francesconi L.C., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 3569.
- ²⁴ Boglio C., Lenoble G., Duhayon C., Hasenknopf B., Thouvenot R., Zhang C., Howell R.C., Burton-Pye B.P., Francesconi L.C., Lacôte E., Thorimbert S., Malacria M., Afonso C., Tabet J.C., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 1389.
- ²⁵ Dolbecq A., Compain J.-D., Mialane P., Marrot J., Rivière E., Sécheresse F., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 3371.
- ²⁶ Bosing M., Loose I., Pohlmann H., Krebs, B., *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 1232.
- ²⁷ Carraro M., Bonchio M., Kortz U., Dickman M.H., dati non pubblicati.
- ²⁸ De Liang L., Tsunashima R., Cronin L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1736.
- ²⁹ Carraro M., Bonchio M., Kortz U., Scorrano G., *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, 347, 1909.
- ³⁰ Sartorel A., Carraro M., Scorrano G., Bassil S.B., Dickman M.H., Keita B., Nadjo L., Kortz U., Bonchio M., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 7854.
- ³¹ a) Zhao J.W., Zheng S.T., Yang G.Y., *J. Sol. St. Chem.*, 180, **2007**, 3317. Li B., Yan. b) Y., Li F., Bi L., Wu L., *Inorg. Chim. Acta*, 362, **2009**, 2796.
- ³² a) Wang J.P., Duan X.Y., Du X.D., Niu J.Y., *Crys. Grow. Des.*, 6, **2006**, 2266. b)

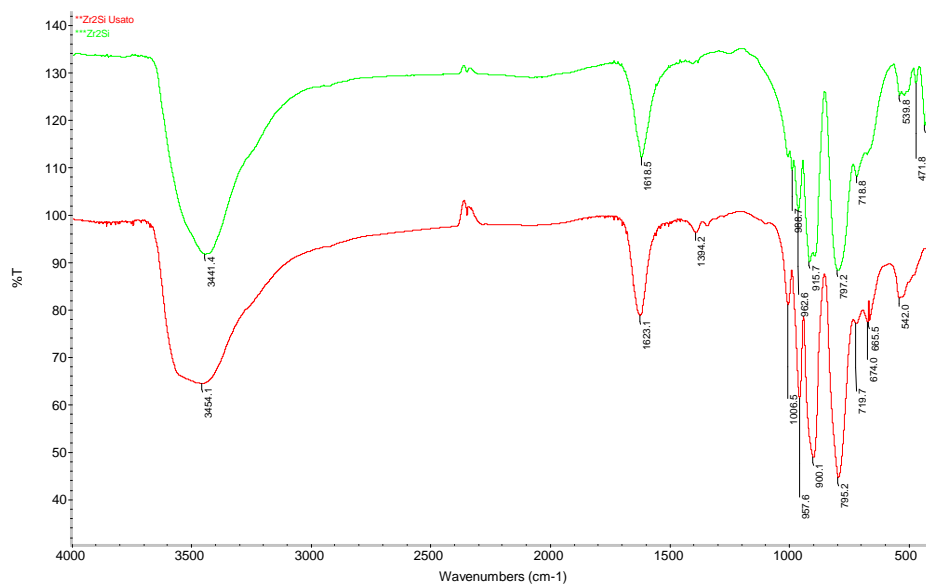
- Wang J.P., Yan Q.X., Du X.D., Duan X.Y., Niu J.Y., *Inorg. Chim. Acta*, 361, **2008**, 2701.
- ³³ a) Pope M. T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**. b) Pope M.T., *Comp. Coord. Chem. II*, **2003**, 4, 635. c) Hill C.L., *Comp. Coord. Chem. II*, **2003**, 4, 679.
- ³⁴ a) Zhang X., O'Connor C.J., Jameson G.B., Pope M.T., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 30. b) Neumann R., Dahan M., *Nature*, **1997**, 388, 353. c) Nozaki C., Kiyoto I., Minai Y., Misono M., Mizuno N., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5724. d) Kortz U., Savelieff M.G., Bassil B.S, Keita B., Nadjo L., *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 783.
- ³⁵ a) Bagno A., Bonchio M., Sartorel A., Scorrano G., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 17. b) Bonchio M., Carraro M., Scorrano G., Kortz U., *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, 347, 1909. c) Bonchio M., Carraro M., Sartorel A., Scorrano G., Kortz U., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 251, 93. d) Bonchio M., Carraro M., Farinazzo A., Sartorel A., Scorrano G., Kortz U., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 262, 36.
- ³⁶ a) Sartorel A., Carraro M., Scorrano G., Bassil B.S., Dickman M.H., Keita B., Nadjo L., Kortz U., Bonchio M., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 7854. b) Sartorel A., Carraro M., De Zorzi R., Geremia S., McDaniel N.D., Bernhard S., Scorrano G., Bonchio M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5006.
- ³⁷ a) Khenkin A.M., Hill C. L., *Mendeleev Commun.*, **1993**, 140. b) Zhang X., Chen Q., C. Duncan D., Lachicotte R. J., Hill C. L., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4381. c) Zhang X., Chen Q., Duncan D. C., Campana C. F., Hill C. L., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4208. d) Zhang X., Anderson T. M., Chen Q., Hill C. L., *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 418. e) Mizuno N., Nozaki C., Kiyoto I., Misono M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9267. f) Seki Y., Min J. S., Misono M., Mizuno N., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 5940. g) Mizuno N., Seki Y., Nishiyama Y., Kiyoto I., Misono M., *J. Catal.*, **1999**, 184, 550. h) Mizuno N., Kiyoto I., Nozaki C., Misono M., *J. Catal.*, **1999**, 181, 171.
- ³⁸ Ishii Y., Yamawaki K., Ura T., Yamada H., *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 3587.
- ³⁹ Venturello C., Alneri E., Ricci M, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 3831.
- ⁴⁰ a) Carraro M., Sandei L., Sartorel A., Scorrano G., Bonchio M. *Org. Lett.* **2006**, 8, 3671. b) Berardi S., Bonchio M., Carraro M., Conte V., Sartorel A., Scorrano G. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8954. c) Nakagawa Y., Kamata K., Kotani M., Yamaguchi K., Mizuno N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 5136.
- ⁴¹ Kikukawa Y., Yamaguchi K., Mizuno N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 6096.
- ⁴² Nakagawa Y., Kamata K., Kotani M., Yamaguchi K., Mizuno N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 5136.
- ⁴³ a) Kholdeeva O.A., Maksimov G.M., Maksimovskaya R.I., Kovaleva L.A., Fedotov M.A., Grigoriev V.A., Hill C.L., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3828. b) Kholdeeva O.A., Kovaleva L.A., Maksimovskaya R.I., Maksimov G.M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 158, 223. c) Kholdeeva O.A., Maksimovskaya R.I., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 262, 7.
- ⁴⁴ Al-Kadamany G.A., Hussain F., Mal S.S., Dickman M.H., Leclerc-Laronze N., Marrot J., Cadot E., Kortz U., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 8574.
- ⁴⁵ Kholdeeva O.A., Donoeva G., Trubitsina T.A., Al-Kadamany G., Kortz U., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 5134.
- ⁴⁶ Maksimchuk N.V., Melgunov M.S., Mrowiec-Białoń J., Jarzėbski A.B., Kholdeeva O.A., *J. Catal.*, **2005**, 235, 175.
- ⁴⁷ a) Schmidt R., Pausewang G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1986**, 535, 135. b)

- Chernyshev B.N., Didenko N.A., Bukvetskii B.V., Gerasimenko A.V., Kavun V.Y., Sergienko S.S., *Zh. Neorg. Khim.*, **1989**, *34*, 1594. c) Chernyshev B.N., Didenko .A., Bakeeva N.G., Bukvetskii B.V., Gerasimenko A.V., *Zh. Neorg. Khim.*, **1991**, *36*, 112.
- ⁴⁸ Dengel A.C., Griffith W.P., *Polyhedron*, **1989**, *8*, 1371.
- ⁴⁹ a) Zhang X., O'Connor C.J., Jameson G.B., Pope M.T., *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 30. b) Neumann R., Dahan M., *Nature*, **1997**, 388, 353. c) Nozaki C., Kiyoto I., Y. Minai, M. Misono, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5724. (d) Kortz U., Savelieff M.G., Bassil B.S., Keita B., Nadjo L., *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 783.
- ⁵⁰ a) Tarafder M.T.H., Khan A.R., *Polyhedron*, **1991**, *10*, 819. b) Tarafder M.T.H., Khan A.R., *Polyhedron*, **1991**, *10*, 973.
- ⁵¹ Tarafder M.T.H., Miah M.A.L., *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 2265.
- ⁵² C. Stanciu, M. E. Jones, P. E. Fanwick, M. M. Abu-Omar, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12400-12401.
- ⁵³ Falber A., Todaro L., Goldberg I., Favilla M.V., Drain C.M., *Inorg. Chem.*, 2008, *47*, 454.
- ⁵⁴ a) Finke R.G., Rapko B., Weakley T.J.R., *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 1573. b) Meng L., Liu J.F., *Transition Met. Chem.*, **1995**, *20*, 188. c) Gaunt A.J., May I., Collison D., Holman K.T., Pope M.T., *J. Mol. Struct.*, **2003**, *656*, 101. d) Fang X., Anderson T., Hill C.L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 3540. e) Fang X., Anderson T., Hill C.L., *Chem. Commun.*, **2005**, 5044. f) Bassil B.S., Dickman M.H., Kortz U., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 2394. g) Yamaguchi S., Kikukawa Y., Tsuchida K., Nakagawa Y., Uehara K., Yamaguchi K., Mizuno N., *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 8502. h) Kholdeeva O.A., Maksimov G.M., Maksimovskaya R.I., Vanina M.P., Trubitsina T.A., Naumov D.Y., Kolesov B.A., Antonova N.S., Carbó J.J., Poblet J.M., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 7224. i) Villanneau R., Carabineiro H., Carrier X., Thouvenot R., Herson P., Lemos F., Ribeiro F.R., Che M., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 12465. j) Carabineiro H., Villanneau R., Carrier X., Herson P., Lemos F., Ribeiro F., Proust A., Che M., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 1915. k) Chauveau F., Eberle J., Lefebvre J., *Nouv. J. Chim.*, **1985**, *9*, 315. l) Gaunt A.J., May I., Collison D., Holman K.T., Pope M.T., *J. Mol. Struct.*, **2003**, *656*, 101.
- ⁵⁵ Wang J., Yan L., Qian G., Li S., Yang K., Liu H., Wang X, *Tetrahedron*, 2007, *63*, 1826.
- ⁵⁶ Rinaldi R., Fujiwara F.Y., Schuchardt U., *Cat. Comm.*, **2004**, *5*, 333.
- ⁵⁷ Rinaldi R., de Oliveura H.F.N., Schumann H., Schuchardt U., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2009**, *307*, 1.
- ⁵⁸ Yamaguchi T., Matsumoto K., Saito B., Katsuki T, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4729.
- ⁵⁹ Naota T., Takaya H., Murahashi S.I., *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 2599.
- ⁶⁰ Neumann R., Dhan M., *Polyhedron*, **1998**, *17*, 3557.
- ⁶¹ Bi L.H., Kortz U., Keita B., Nadjo L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2004**, 3184
- ⁶² Sadakane M., Tsukuma D., Dickman M.H., Bassil B., Kortz U., Higashijima M., Ueda W., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2006**, 4271.
- ⁶³ Sadakane M., Tsukuma D., Dickman M.H., Bassil B., Kortz U., Capron M., Ueda W., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2007**, 2833.
- ⁶⁴ a) Nozaki C., Kiyoto I., Minai Y., Risono M., Mizuno N., *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5724. b) Nakagawa Y., Kamata K., Kotani M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 5136. c) Nishiyama Y., Nakagawa Y., Mizuno N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,

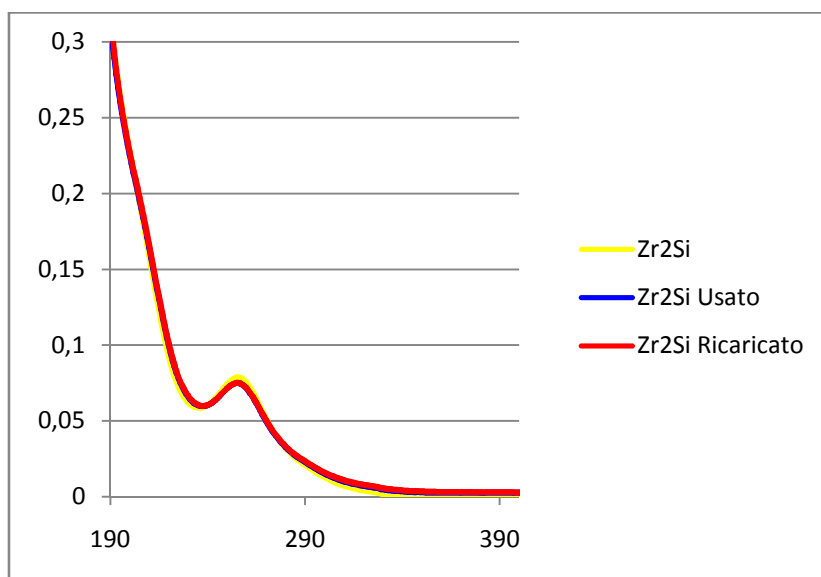
-
- 40, 3639. d) Hayashi T., Kishida A., Mizuno N., *Chem. Commun.*, **2000**, 381. e) Goto Y., Kamata K., Yamaguchi K., Uehara K., Hikichi S., Mizuno N., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 2347.
- ⁶⁵ a) Okuhara T., Mizuno N., Misono M., *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 222, 63. b) Neumann R., *Progress in Inorganic Chemistry*, **1998**, 47, 317. c) Hill C.L., Prosser-McCarthy C.M., *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 407.
- ⁶⁶ Mal S.S., Nsouli N.H., Carraro M., Sartorel A., Scorrano G., Oelrich H., Walder L., Bonchio M., Kortz U., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 7.
- ⁶⁷ Bassil B.S., Mal S.S., Dickman M.H., Kortz U., Oelrich H., Wadler L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 6696.
- ⁶⁸ Groves J.T., Bonchio M., Carofiglio T., Shalyaev K.J., *Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8961.
- ⁶⁹ Morandin M.J., Gavagnin R., Pinna F., Strukul G., *J. Catal.*, **2002**, 212, 193.
- ⁷⁰ Adam W., Alsters P.L., Neumann R., Saha-Möller C. R., Sloboda-Rozner D., Zhang R., *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 1721.
- ⁷¹ Studi condotti dal Dr. Andrea Sartorel.
- ⁷² Sartorel A., Carraro M., Bagno A., Scorrano G., Bonchio M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3255.
- ⁷³ a) Zonnevillje F., Tourné C.M., Tourné G.F., *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 2742. b) Yang Q.H., Zhou D.F., Dai H.C., Liu J.F., Xing Y., Lin Y.H., Jia H.Q., *Polyhedron*, **1997**, 16, 3985.
- ⁷⁴ Hussain F., Reicke M., Janowski V., de Silva S., Futuwi J., Kortz U., *C.R.Chimie*, **2005**, 8, 1045.
- ⁷⁵ a). Öhman L.O., *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 3629. b) Cowan J.J., Bailey A.J., Heintz R.A., Do B.T, Hardcastle K.I., Hill C.L., Weinstock I.A., *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6666. c) Carrier X., d’Espinose de la Caillerie J.B., Lambert J.F., Che M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3377. d) Liu J., Ortéga F., Sethuraman P., Katsoulis D.E., Costello C.E., Pope M.T., *Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 1901. e) Maksimov G.M., Fedotov M.A., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 46, 327. f) Son J.H., Kwon Y.U., Han O.H., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 4153. g) Son J.H., Kwon Y.U., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2001**, 22, 1224. h) Carrier X.J.B., Lambert J.F., Che M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10137. i) Zhou Y., Yin J., Zhang L., *J. Mol. Struct.*, **2009**, 920, 61.
- ⁷⁶ a) Wang J., Yan L., Qian G., Li S., Yang K., Liu H., Wang X., *Tetrahedron*, **2007**, 63, 1826. b) Kikukawa Y., Yamaguchi S., Nakagawa Y., Uehara K., Uchida S., Yamaguchi K., Mizuno N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 15872.
- ⁷⁷ a) Bressel A., Frey J., Filek U., Sulikowski B., Freude D., Hunger M., *Chem. Phys. Lett.*, **2010**, 487, 285. b) Mansilla D.S., Rosario Torviso M., Alesso E.N., Vázquez P.G., Cáceres C.V., *Appl. Catal. A: General*, **2010**, 375, 196. c) Filek U., Bressel A., Sulikowski B., Hunger M., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 19470. d) Wang J., Chen Y., Wang X., Cao F., *BioResources*, **2009**, 4, 1477. e) Zhang C., Howell R.C., Scotland K.B., Perez F.G., Todaro L., Francesconi L.C., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 7691.
- ⁷⁸ Feltrin Valeria, *Attivazione di perossidi mediata da complessi poliossometallati*, Tesi di laurea, Università di Padova, **A.A. 2007/2008**.
- ⁷⁹ Sartorel A., Carraro M., Scorrano G., Bassil B.S., Dickman H., Keita B., Nadjo L., Kortz U., Bonchio M., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 7854.
- ⁸⁰ Carraro M., Modugno G., Sartorel A., Scorrano G., Bonchio M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 5164.

-
- ⁸¹ Dolbecq A., D. Compain J., Mialane P., Marrot J., Rivière E., Sécheresse F., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 3371.
- ⁸² Ten Brink G.J., Arends I.W.C.E., Sheldon R.A., *Science* **2000**, 287, 1636.
Yamada Y.M.A., Arakawa T., Hocke H., Uozumi Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 704.
- ⁸³ Sartorel Andrea, *Poliossometallati sostituiti con metalli di transizione come catalizzatori per l'attivazione dell'ossigeno in reazioni di ossidazione*, Tesi di dottorato, Università di Padova, **A.A. 2003**
- ⁸⁴ Berti Sonia, *Ossidazione aerobica di alcoli in acqua catalizzata da un nuovo poliossotungstato di rutenio(IV)*, Tesi di laurea, Università di Padova, **A.A. 2006/2007**.

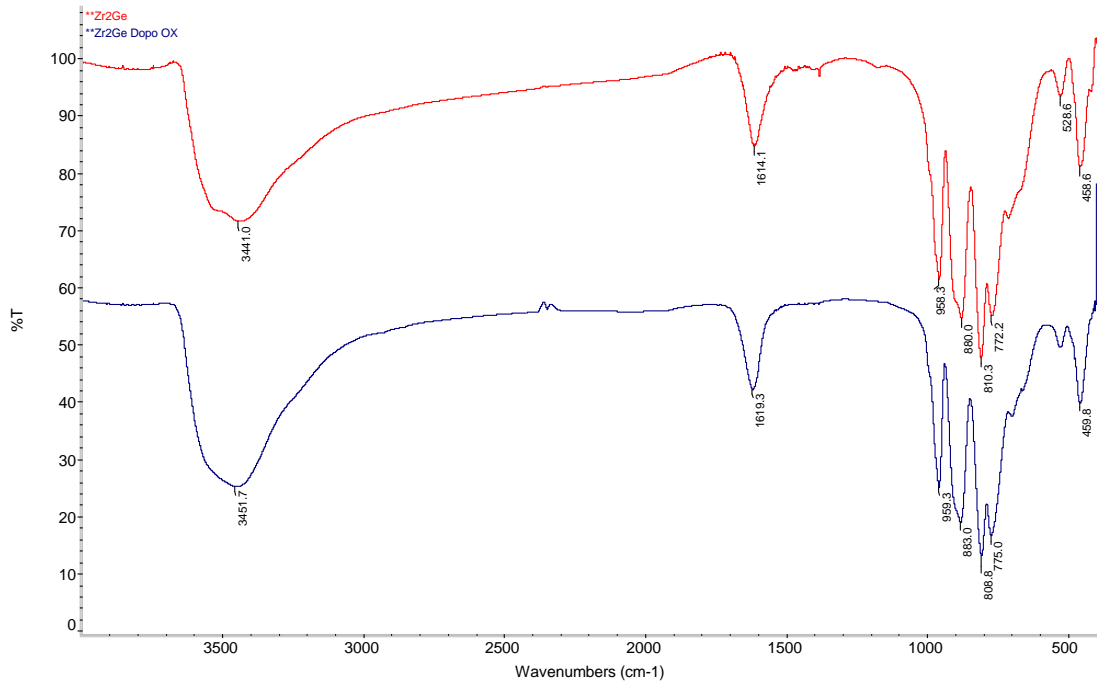
Spettri UV-Vis, CD, FT-IR e grafici delle cinetiche



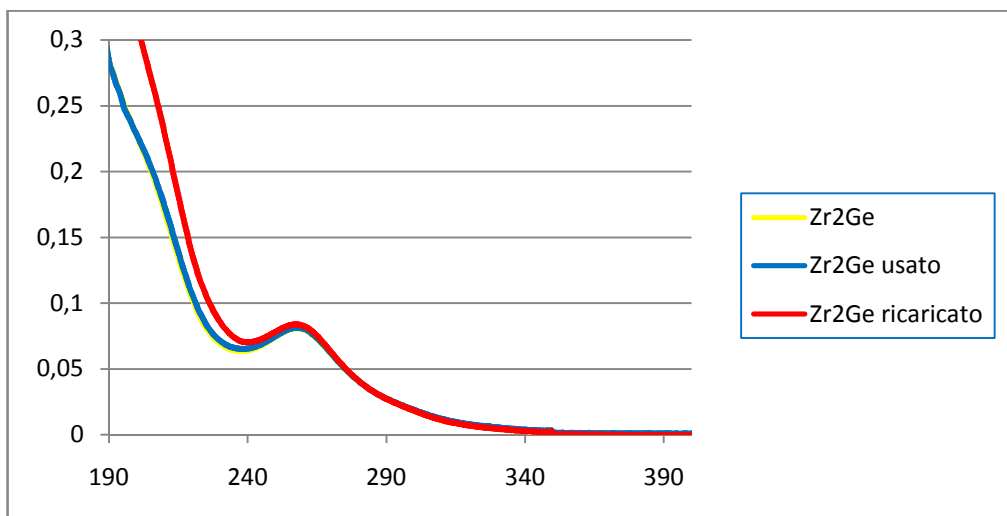
Spettro FTIR di **1** prima (in alto) e dopo (in basso) reazione



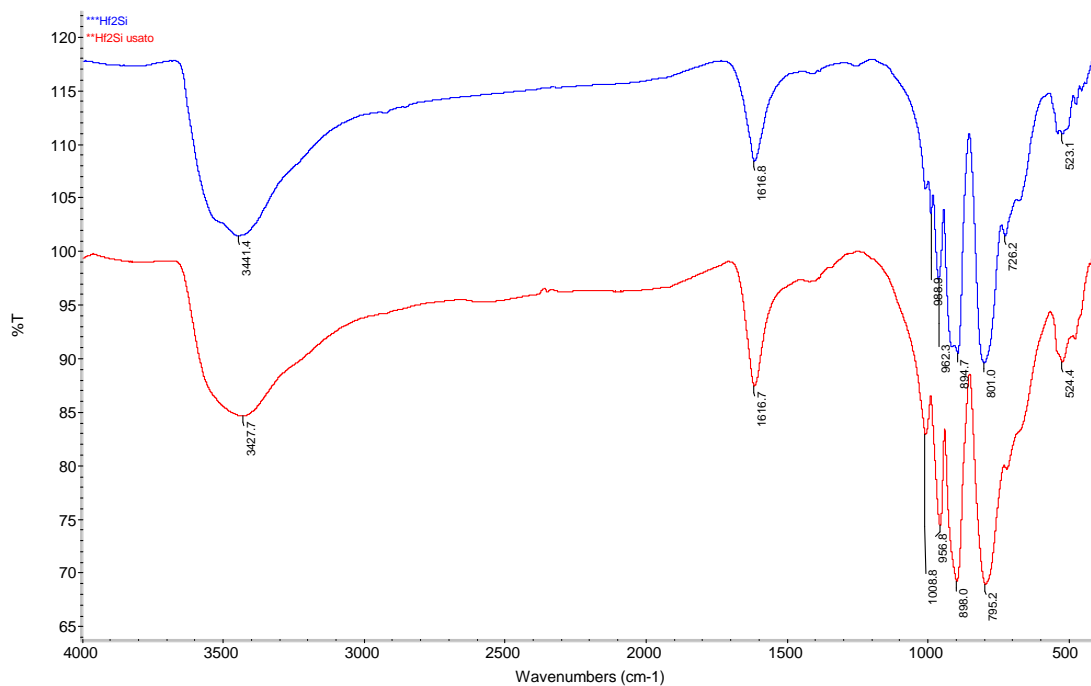
Spettro UV-Vis di **1** (10^{-6} mol/L) prima della reazione (in giallo), dopo (in blu) e dopo ricarica con H₂O₂ (in rosso)



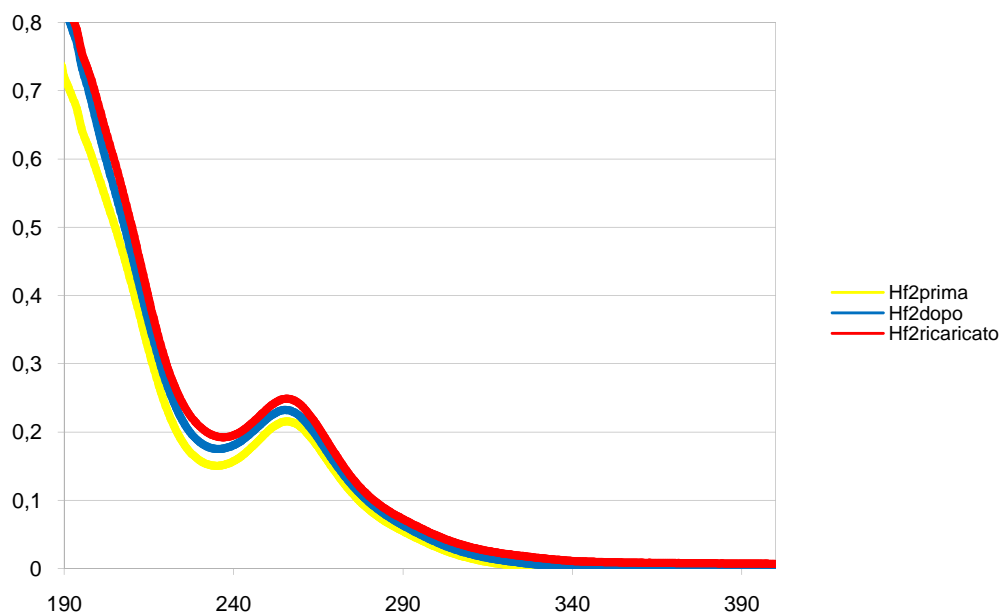
Spettro FTIR di **2** prima (in alto) e dopo (in basso) reazione



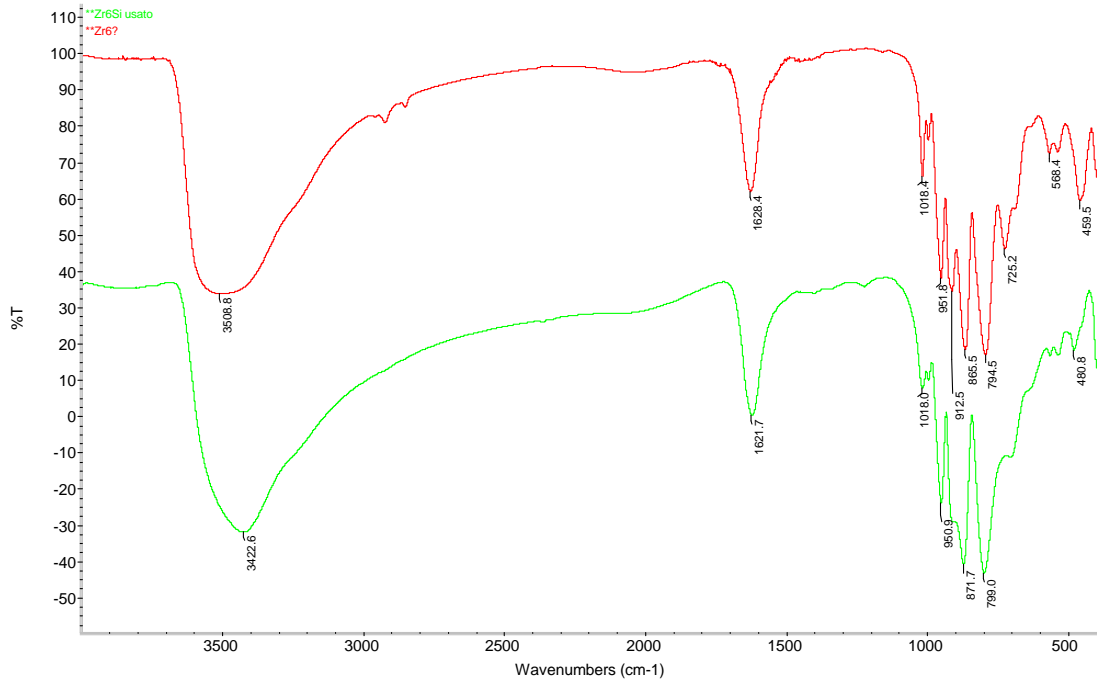
Spettro UV-Vis di **2** (10⁻⁶ mol/L) prima della reazione (in giallo), dopo (in blu) e dopo ricarica con H₂O₂ (in rosso)



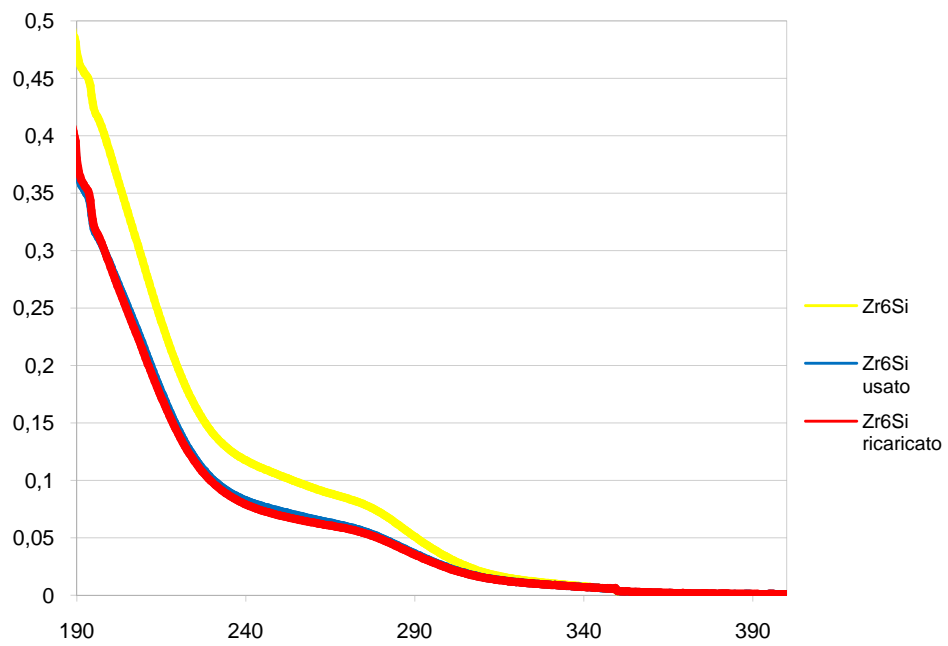
Spettro FTIR di **3** prima (in alto) e dopo (in basso) reazione



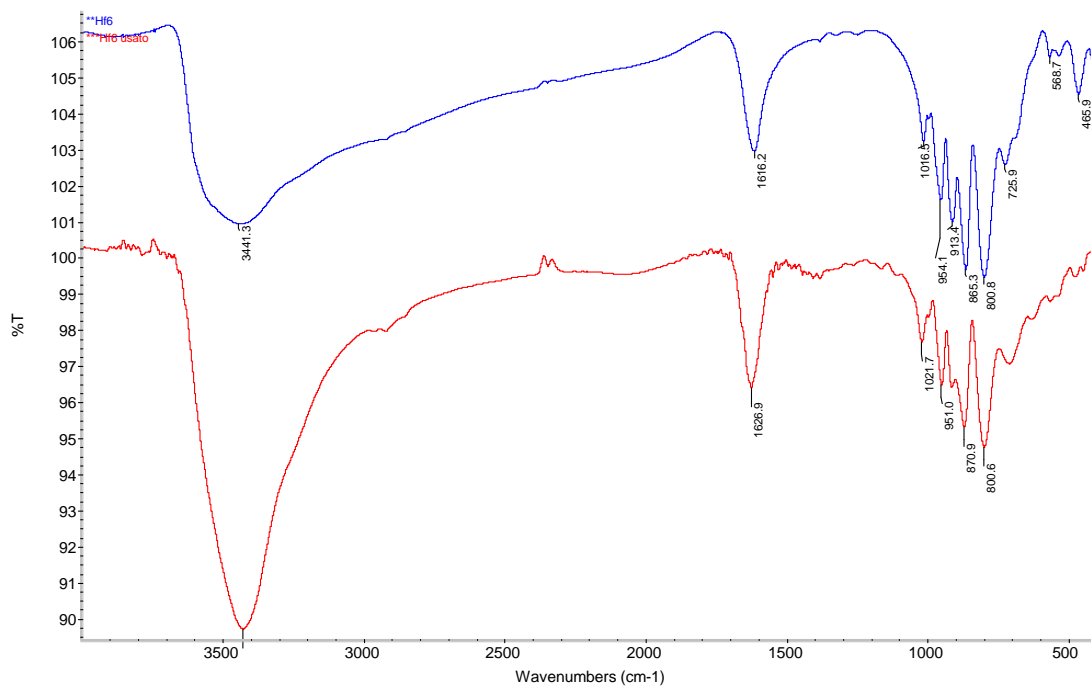
Spettro UV-Vis di **3** (10⁻⁶ mol/L) prima della reazione (in giallo), dopo (in blu) e dopo ricarica con H₂O₂ (in rosso)



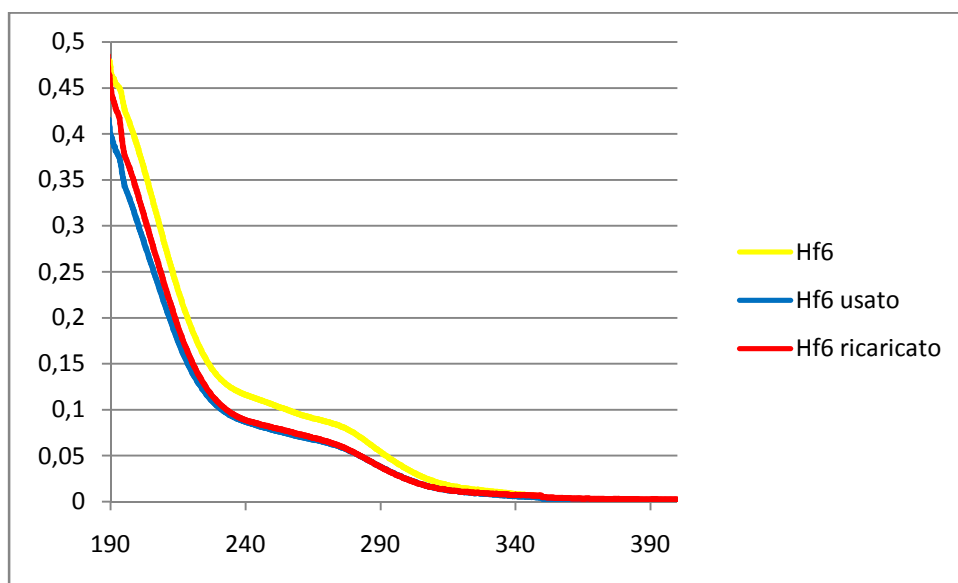
Spettro FTIR di **4** prima (in alto) e dopo (in basso) reazione



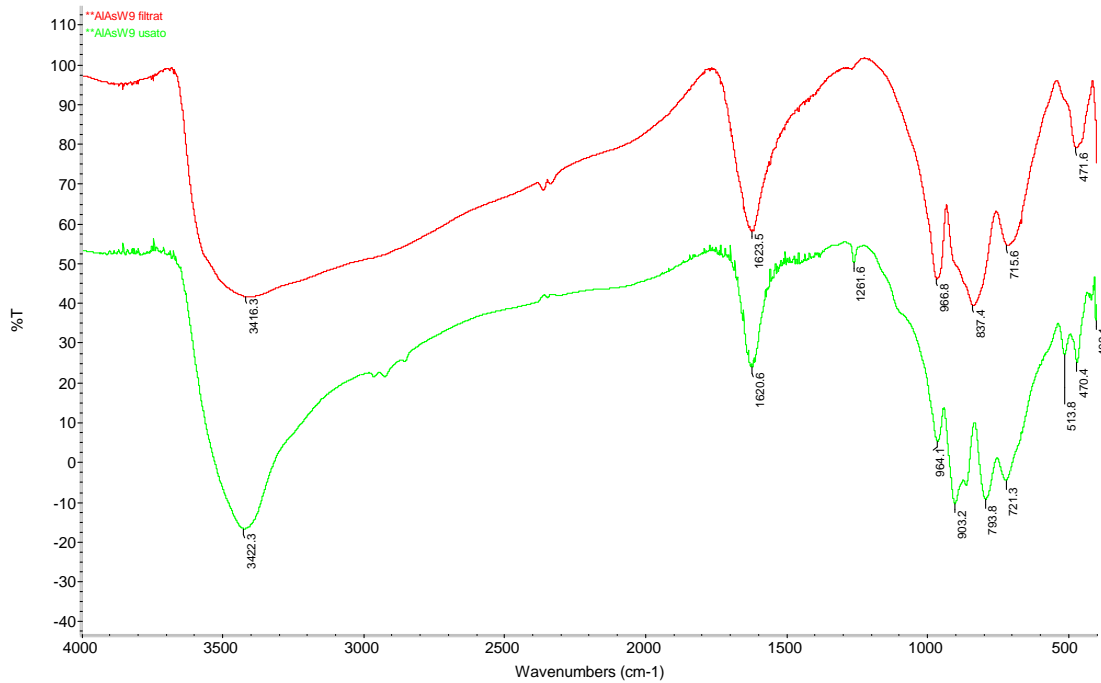
Spettro UV-Vis di **4** (10^{-6} mol/L) prima della reazione (in giallo), dopo (in blu) e dopo ricarica con H_2O_2 (in rosso)



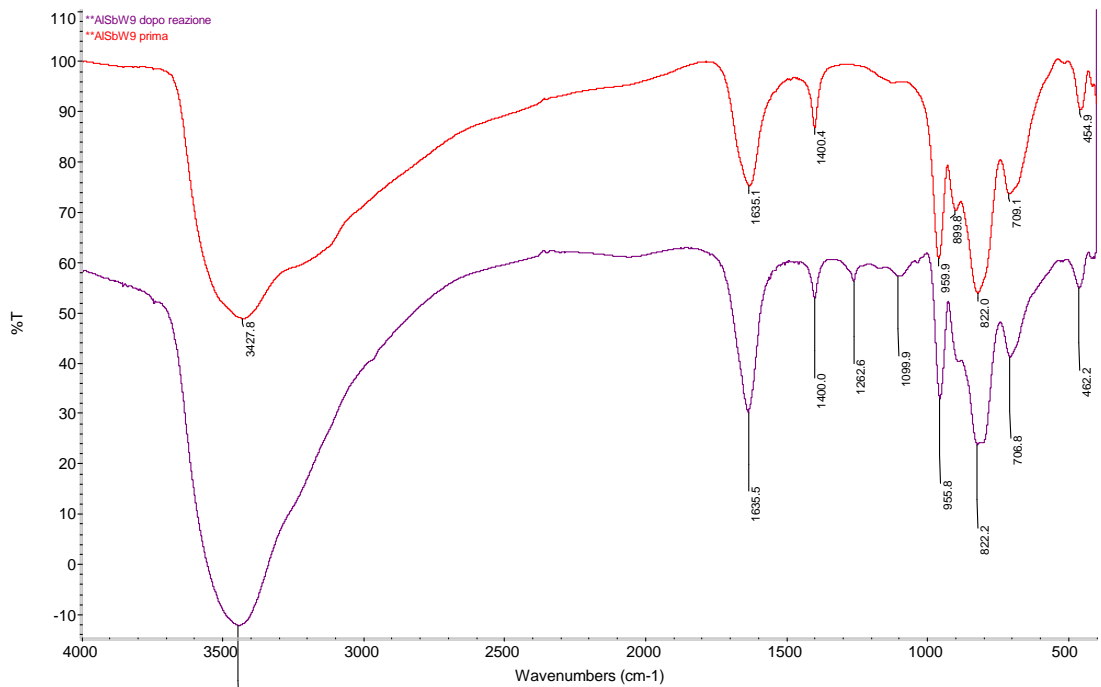
Spettro FTIR di **5** prima (in alto) e dopo (in basso) reazione



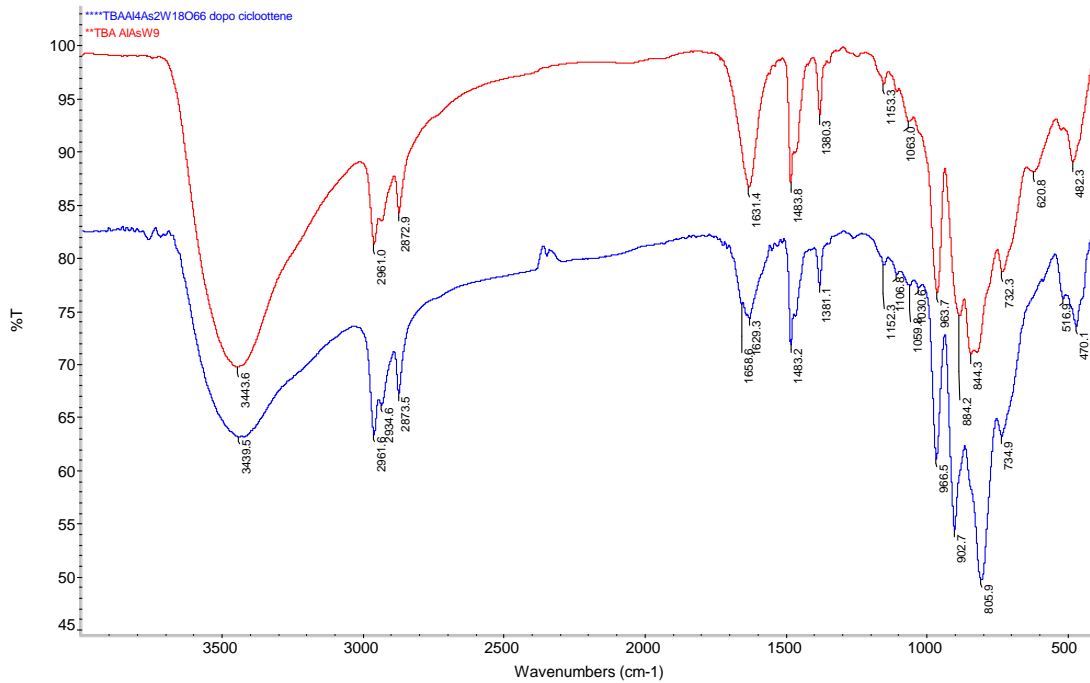
Spettro UV-Vis di **5** (10^{-6} mol/L) prima della reazione (in giallo), dopo (in blu) e dopo ricarica con H₂O₂ (in rosso)



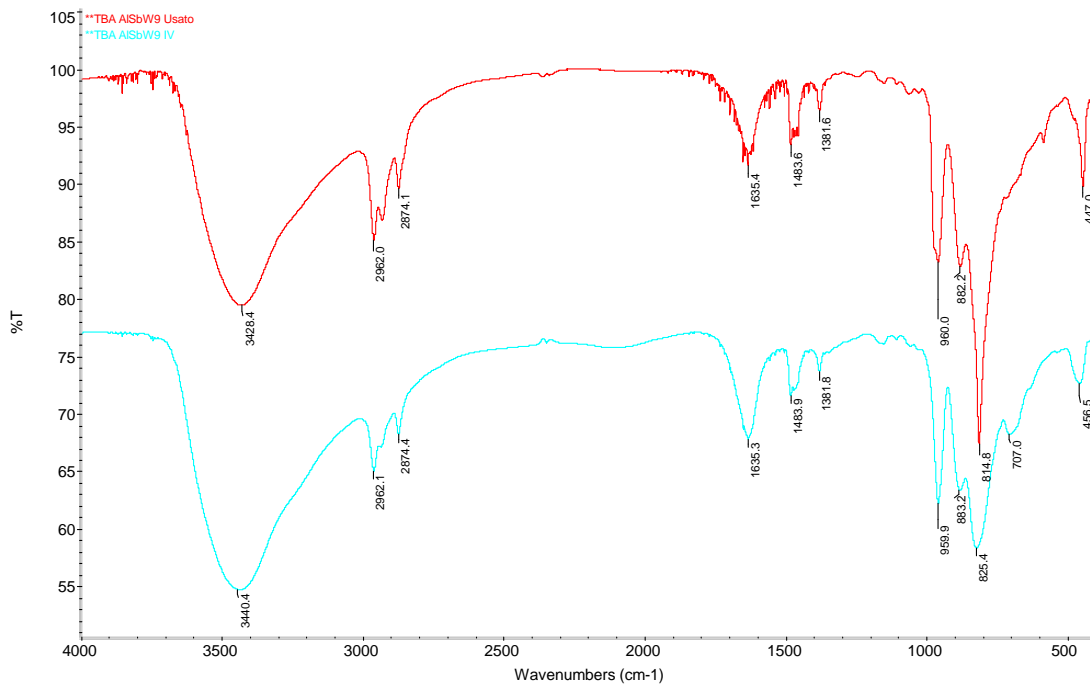
Spettro FTIR di **6** prima (in alto) e dopo (in basso) reazione



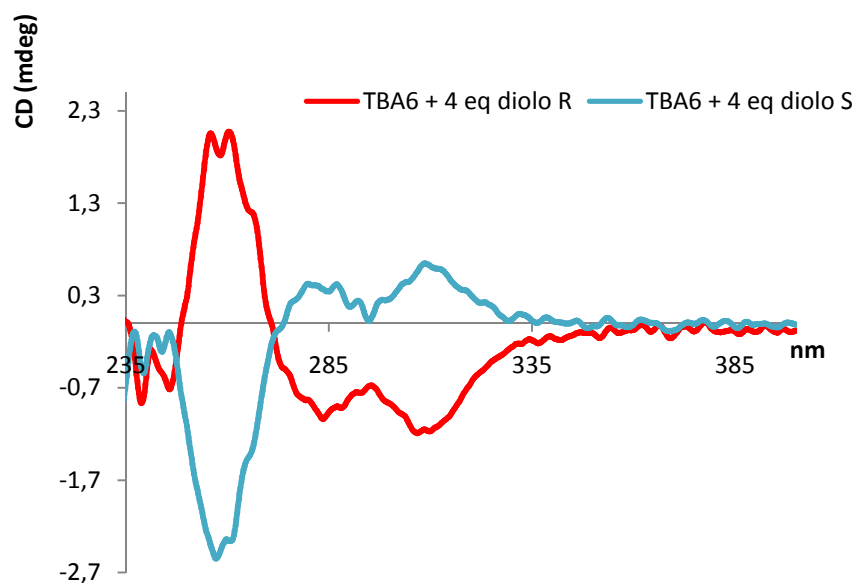
Spettro FTIR di **7** prima (in alto) e dopo (in basso) reazione



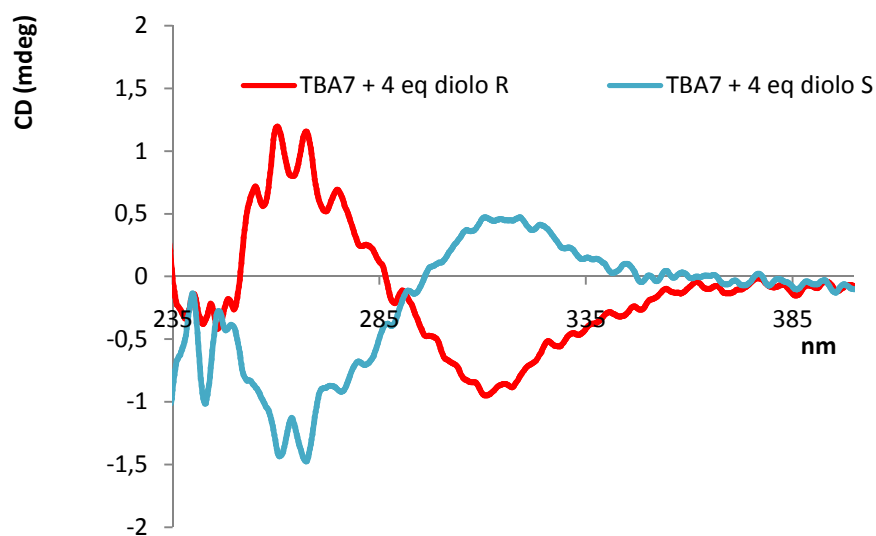
Spettro FTIR di **TBA6** prima (in alto) e dopo (in basso) reazione



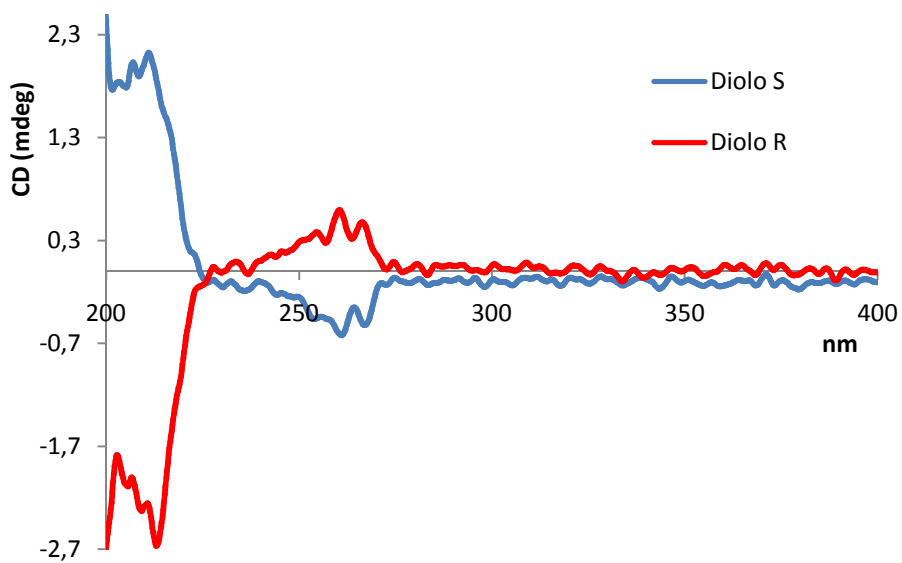
Spettro FTIR di **TBA7** prima (in basso) e dopo (in alto) reazione



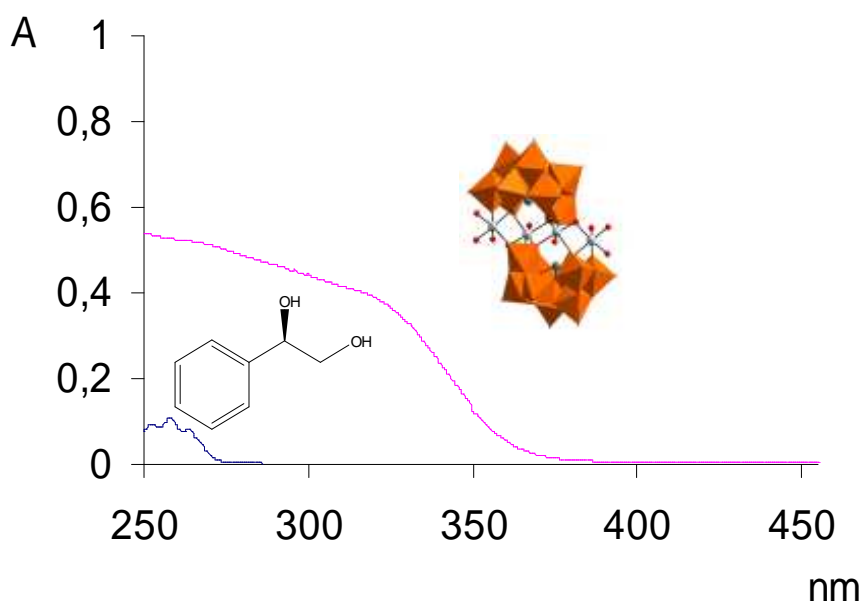
Spettro di dicroismo circolare di **TBA6** (0,125mM) con 4 Equivalenti di 1-Fenil-1,2-etandiolo (0,5mM) in CH₃CN



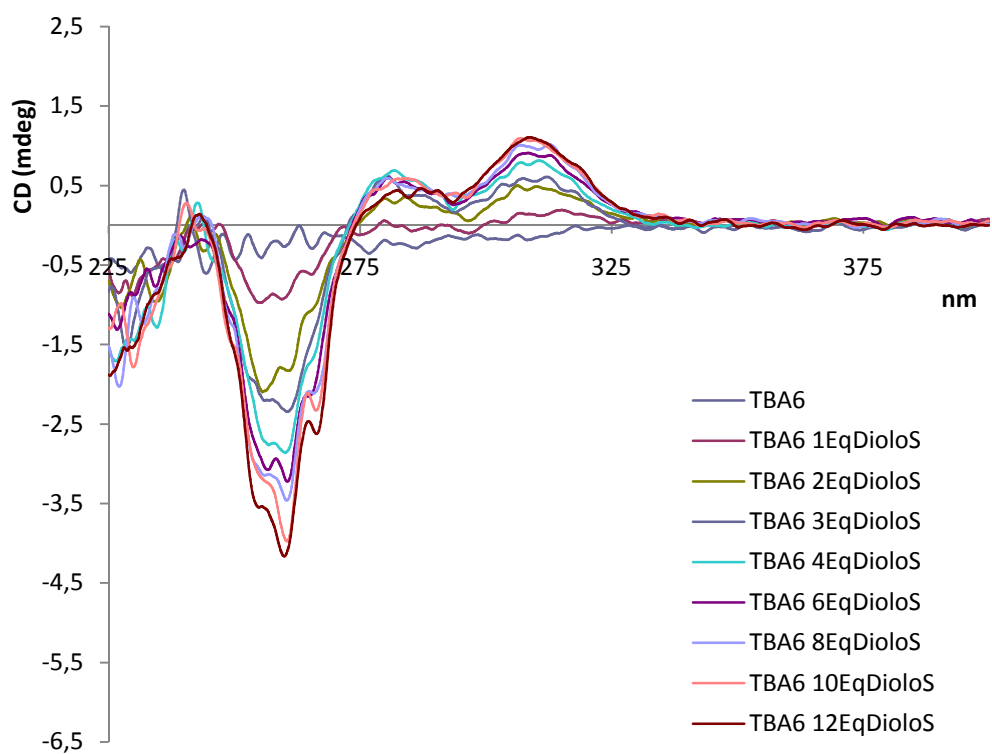
Spettro di dicroismo circolare di **TBA7** (0,125mM) con 4 Equivalenti di 1-Fenil-1,2-etandiolo (0,5mM) in CH₃CN



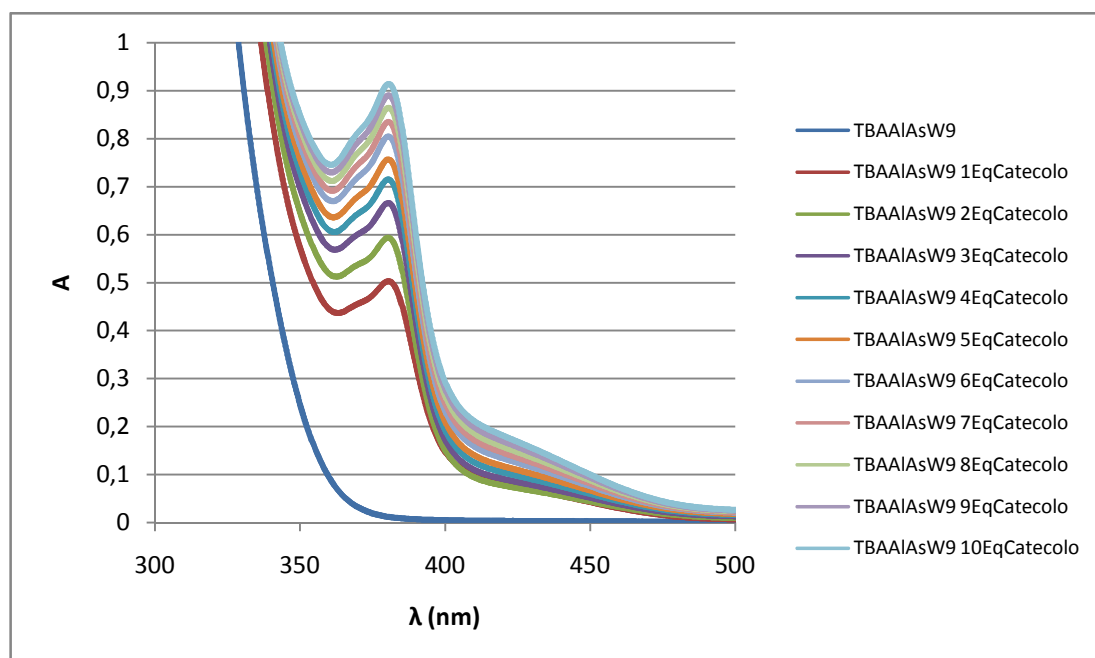
Spettro di dicroismo circolare 4 Equivalenti di 1-Fenil-1,2-etandiolo (0,5mM) in CH_3CN



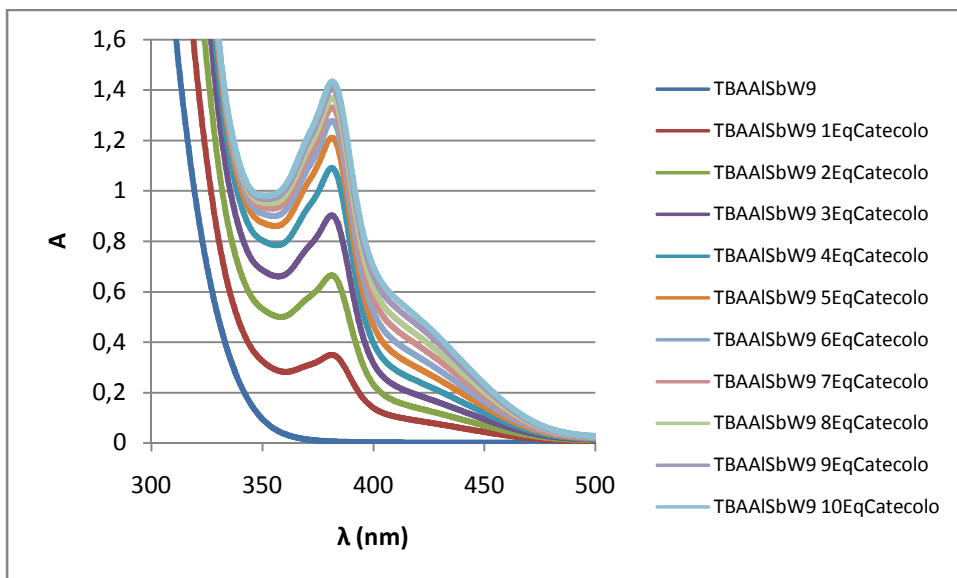
Spettri UV-vis di **TBA6** (0,125mM) e di 1-Fenil-1,2-etandiolo (0,5mM)



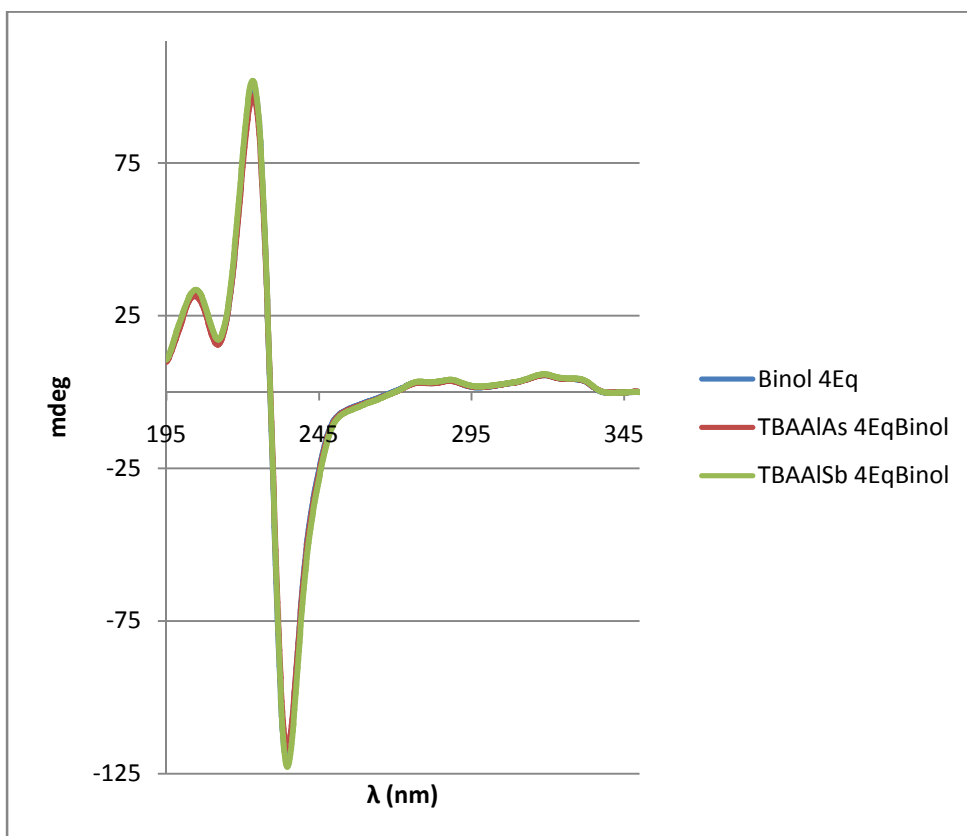
Titolazione di **TBA6** (0,125mM) con (S)-(+)-1-Fenil-1,2-etandiolo in CH_3CN



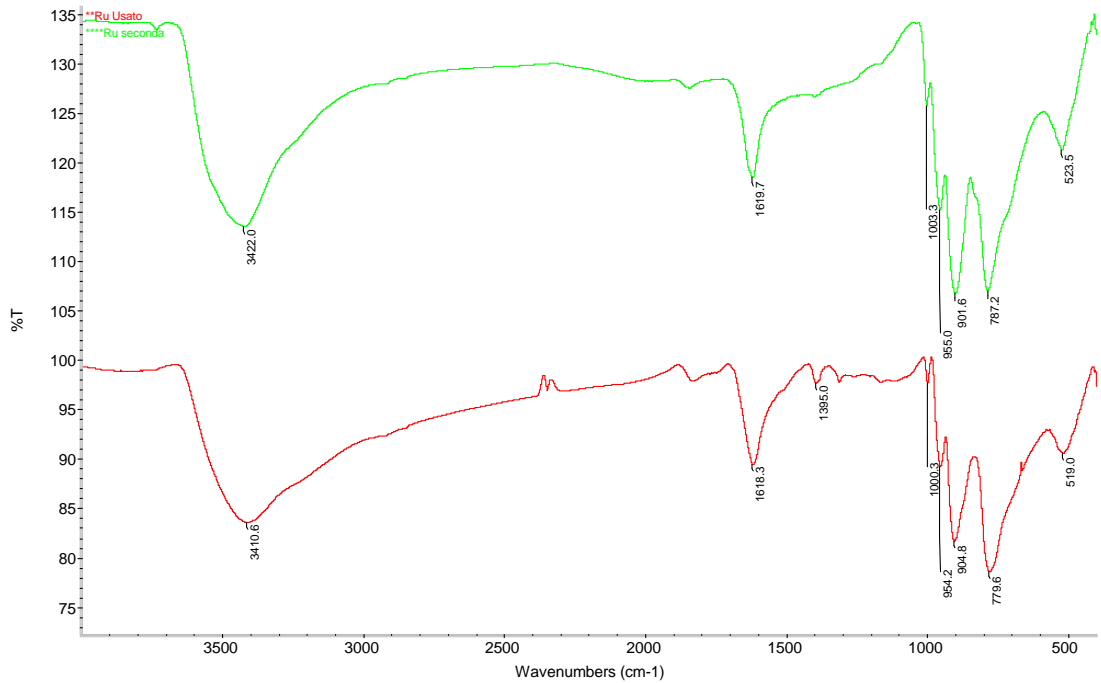
Titolazione di **TBA6** (0,25mM) con 3,5-Di-ter-butil-catecolo in CH_3CN



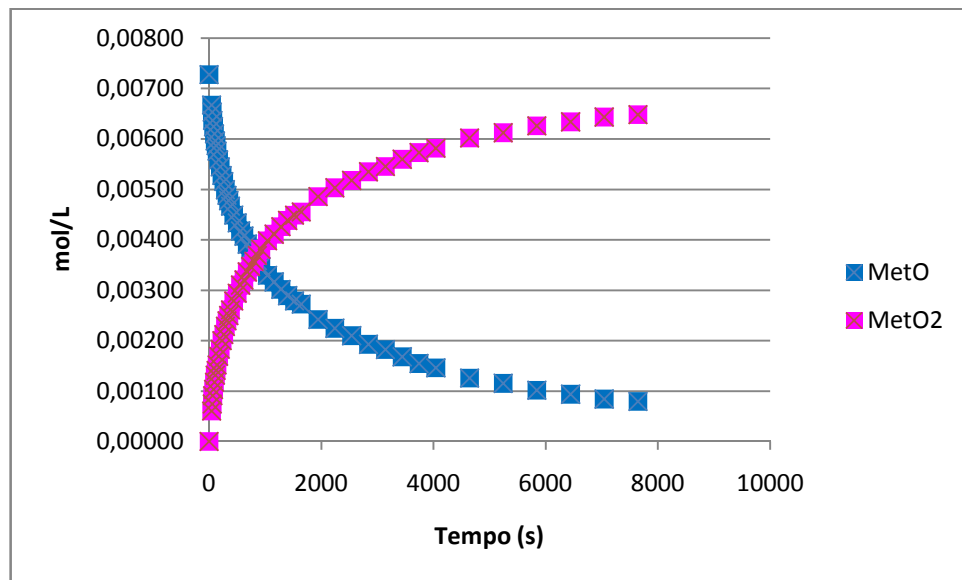
Titolazione di **TBA7** (0,25mM) con 3,5-Di-ter-butyl-catecolo in CH_3CN



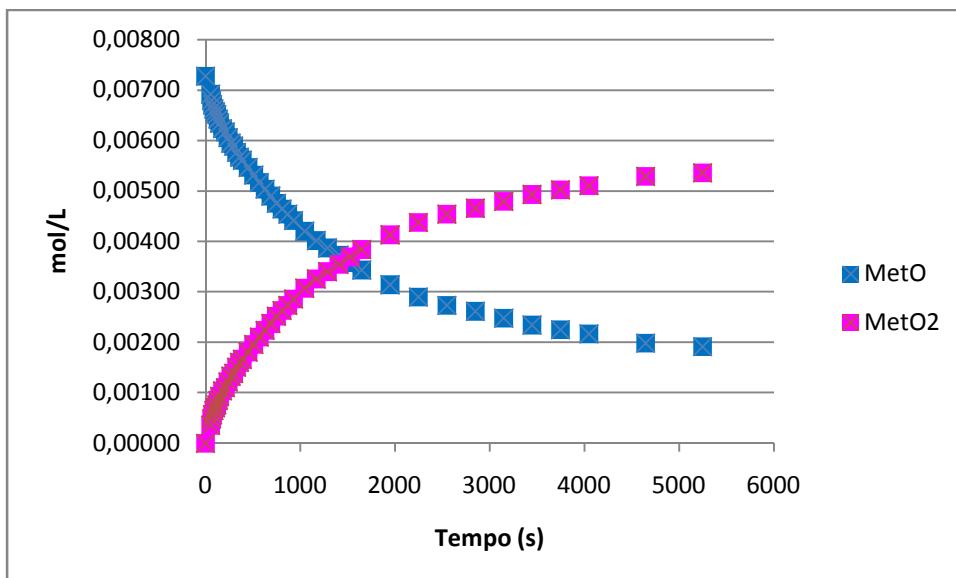
Spettri CD **TBA6** (0,02mM linea rossa) e **TBA7** (0,02mM linea verde) in presenza di 4 equivalenti di R-(+)-Binaftolo (linea blu Binaftolo da solo)



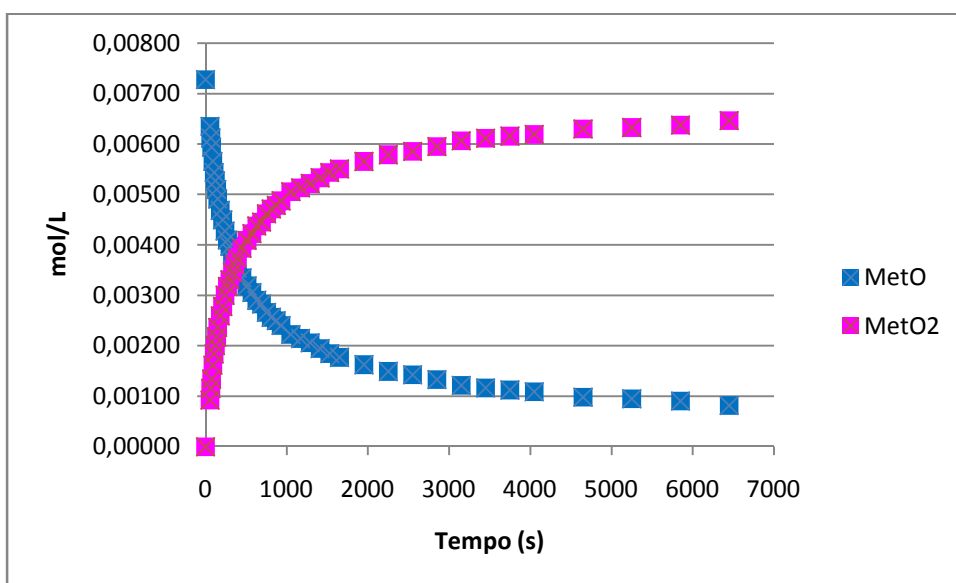
Spettro FTIR di **8** prima (in alto) e dopo (in basso) reazione



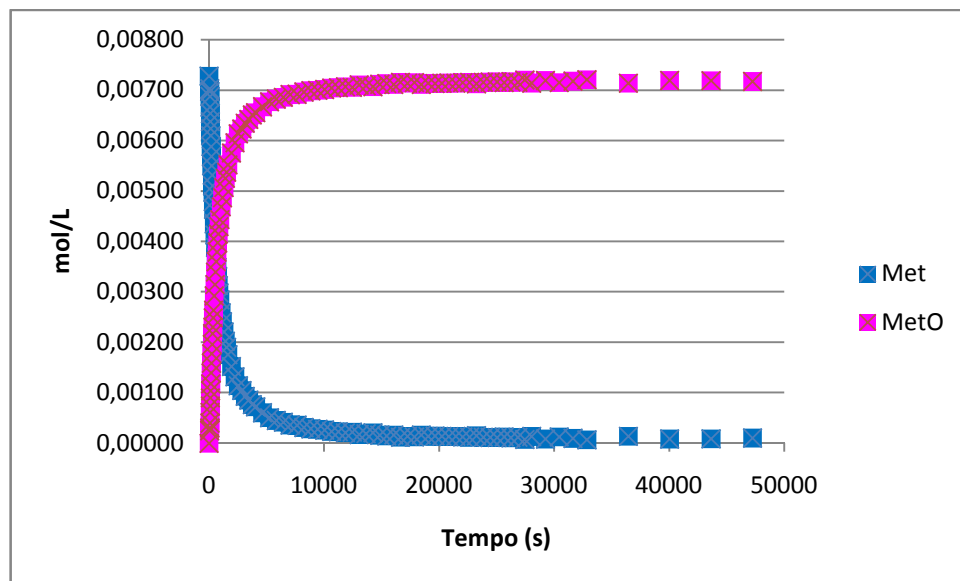
Cinetica di ossidazione di metionina (7,26mM) con **1** (7,26mM) in 500µl di D₂O



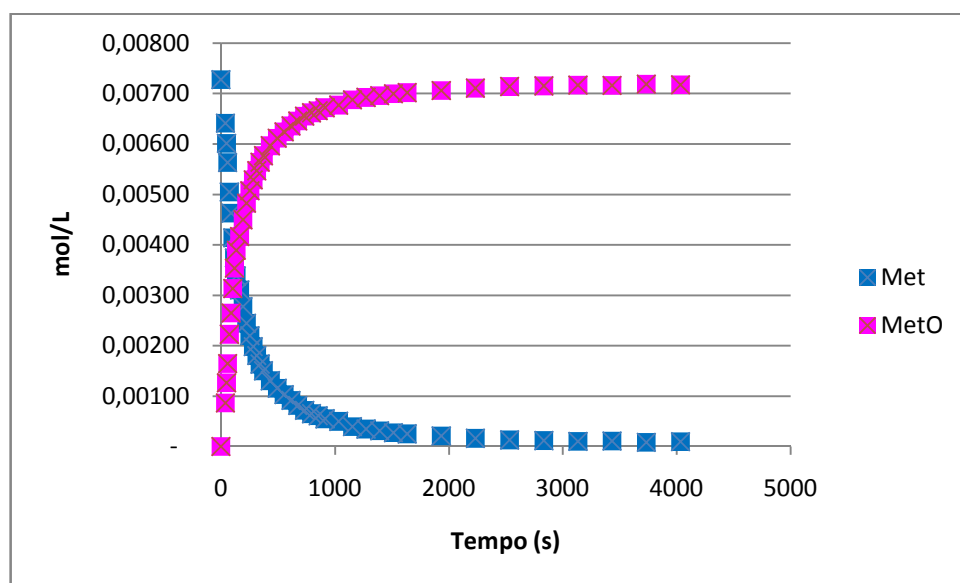
Cinetica di ossidazione di metionina (7,26mM) con **2** (7,26mM) in 500µl di D₂O



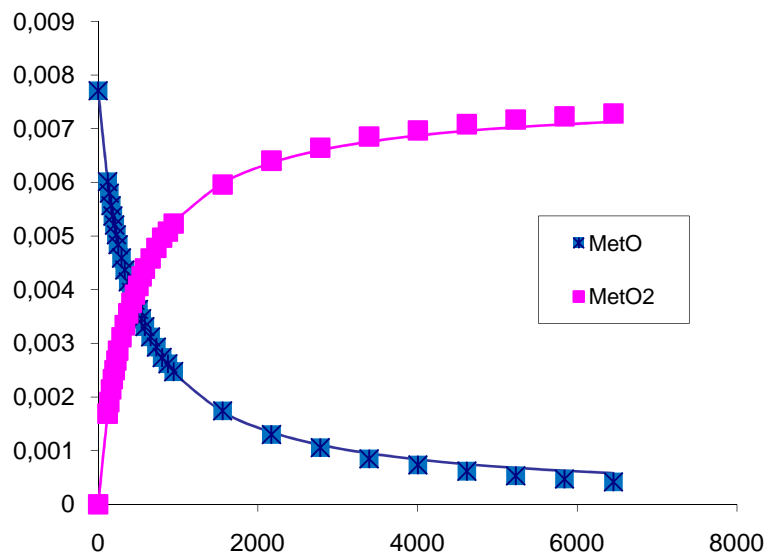
Cinetica di ossidazione di metionina (7,26mM) con **3** (7,26mM) in 500µl di D₂O



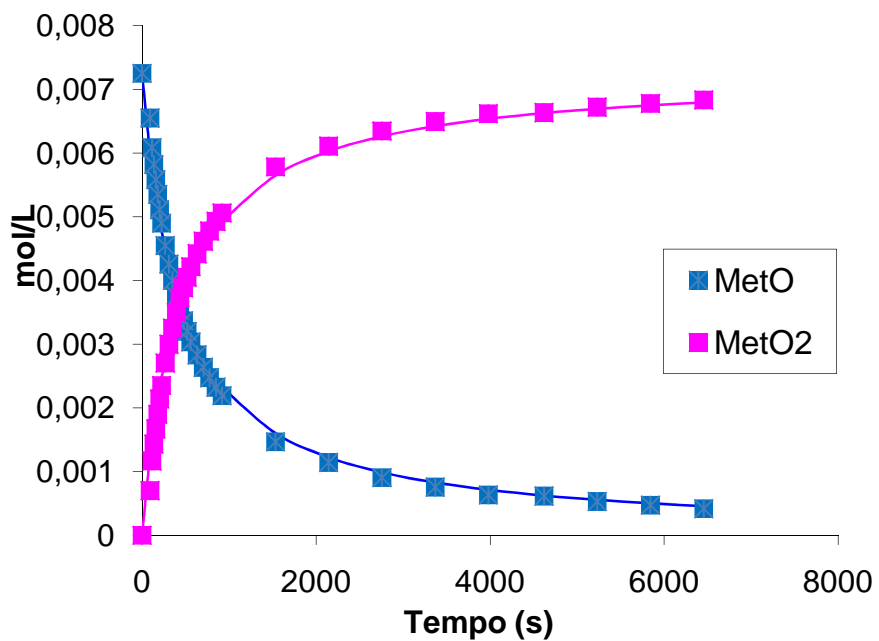
Cinetica di ossidazione di metionina (7,26mM) con **4** (1,21mM) in 500µl di D₂O



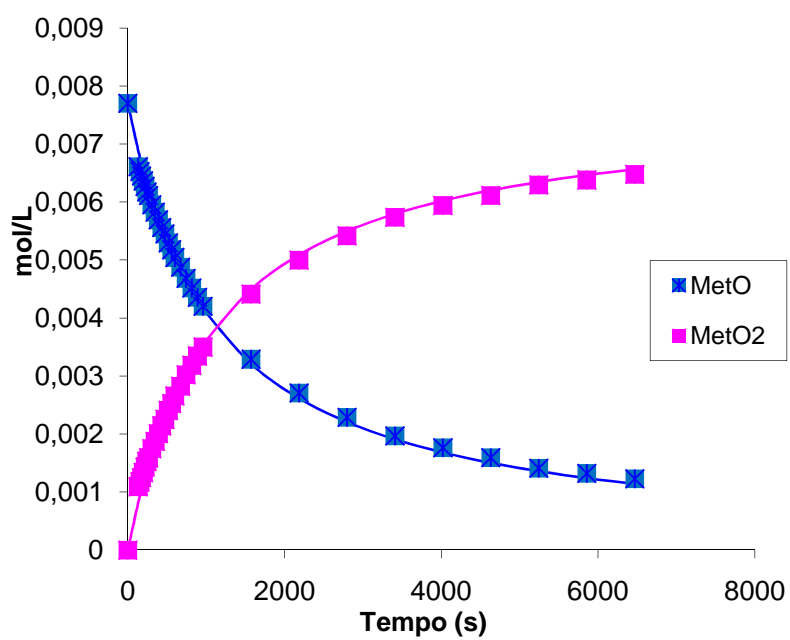
Cinetica di ossidazione di metionina (7,26mM) con **5** (1,21mM) in 500µl di D₂O



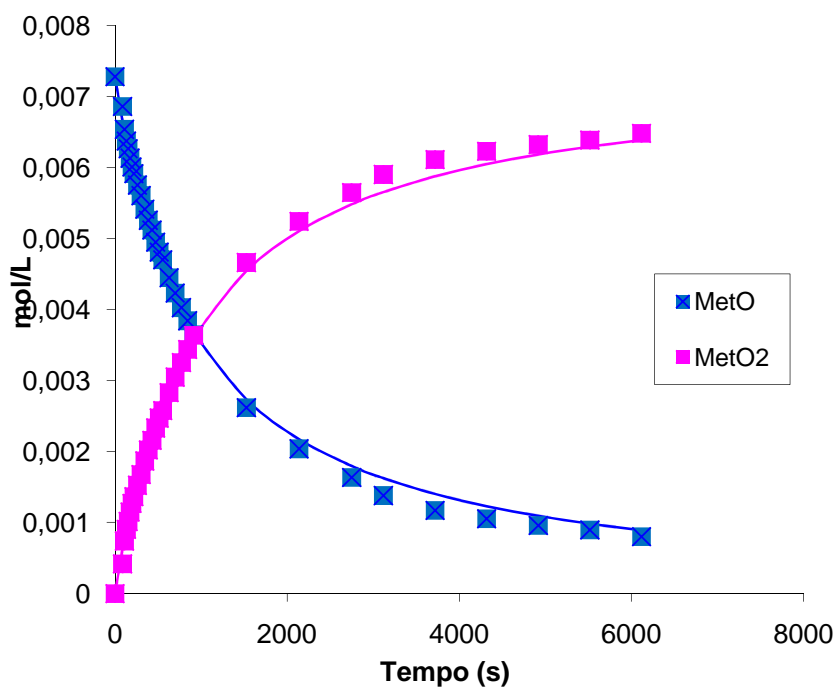
Cinetica di ossidazione di metionina solfossido (7,50mM) con **1** (3,85mM) in 550µl di D₂O



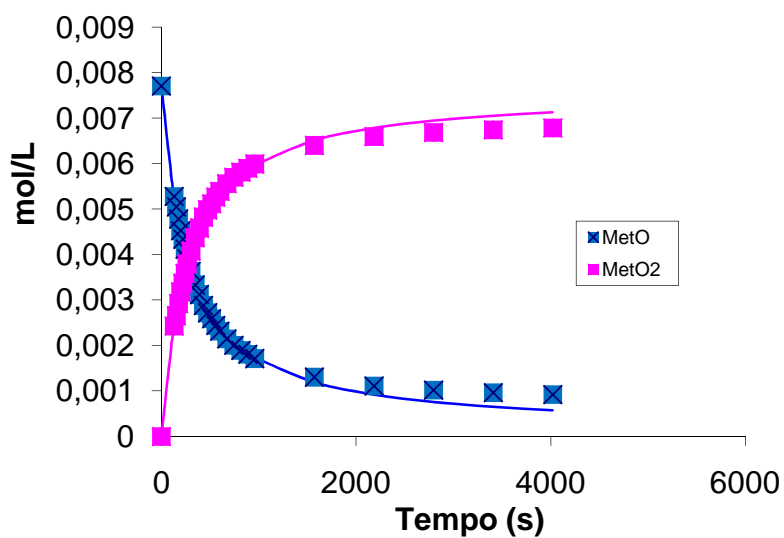
Cinetica di ossidazione di metionina solfossido ricaricata (7,50mM) con **1** (3,85mM) in 550µl di D₂O



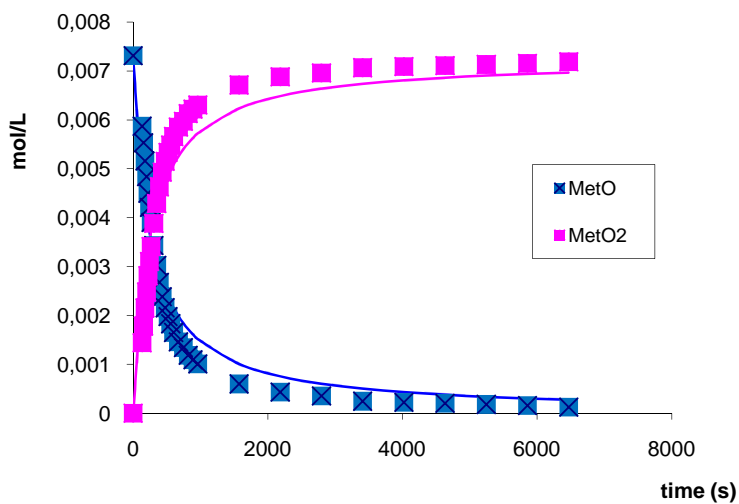
Cinetica di ossidazione di metionina solfossido (7,50mM) con **2** (3,85mM) in 550 μ l di D₂O



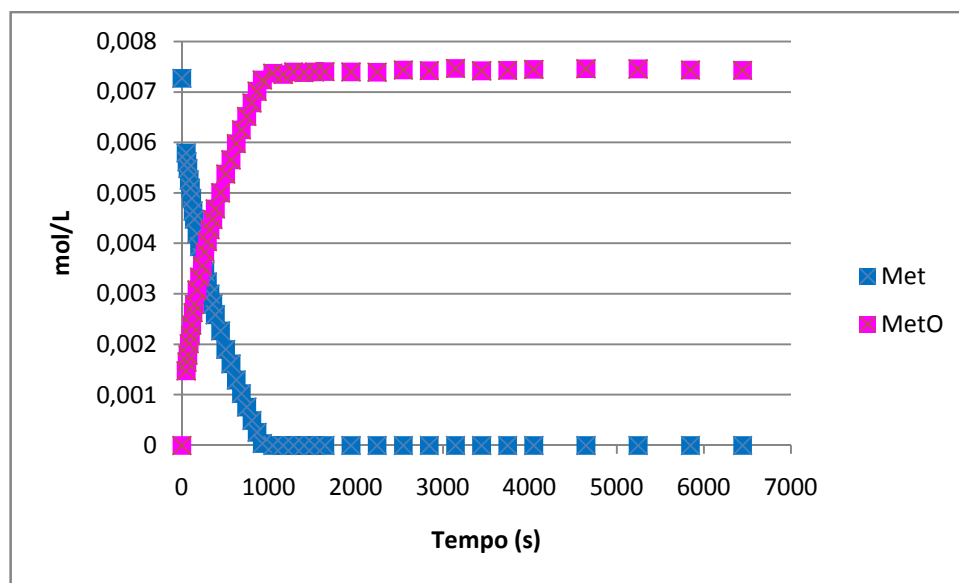
Cinetica di ossidazione di metionina solfossido ricaricata (7,50mM) con **2** (3,85mM) in 550 μ l di D₂O



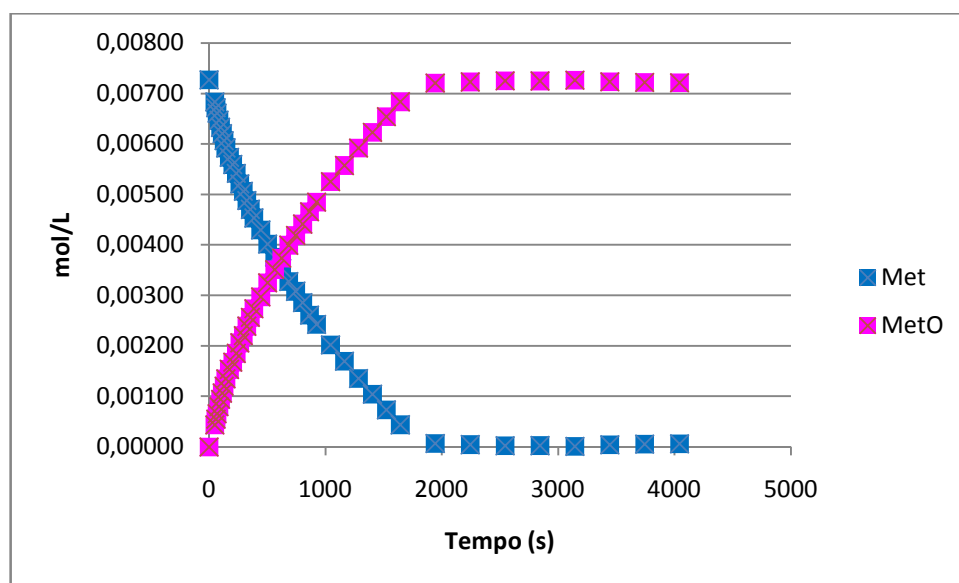
Cinetica di ossidazione di metionina solfossido (7,50mM) con **3** (3,85mM) in 550 μ l di D₂O



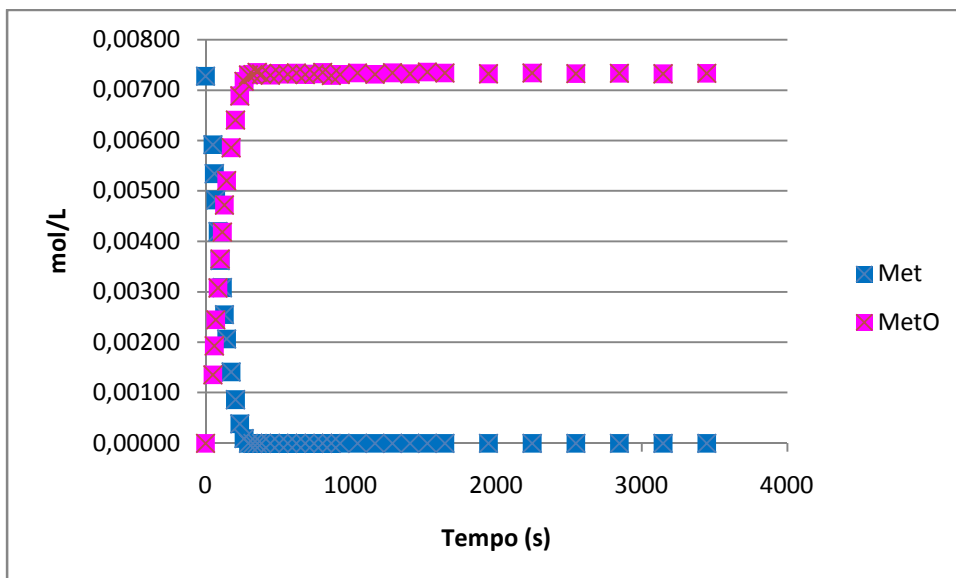
Cinetica di ossidazione di metionina solfossido ricaricata (7,50mM) con **3** (3,85mM) in 550 μ l di D₂O



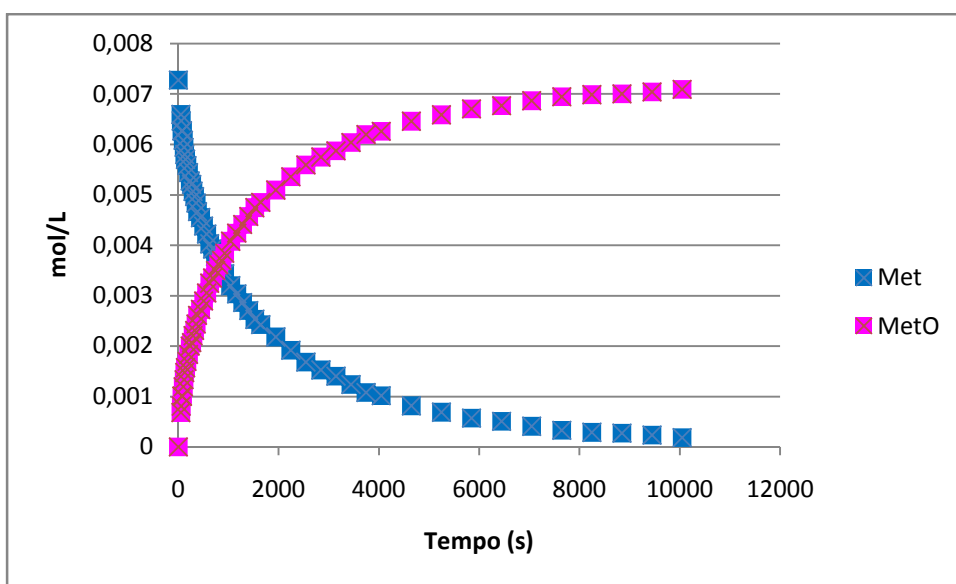
Cinetica di ossidazione catalitica di metionina (7,26mM) con H_2O_2 (9,0mM) con **1** (0,15mM) in 520µl di D_2O



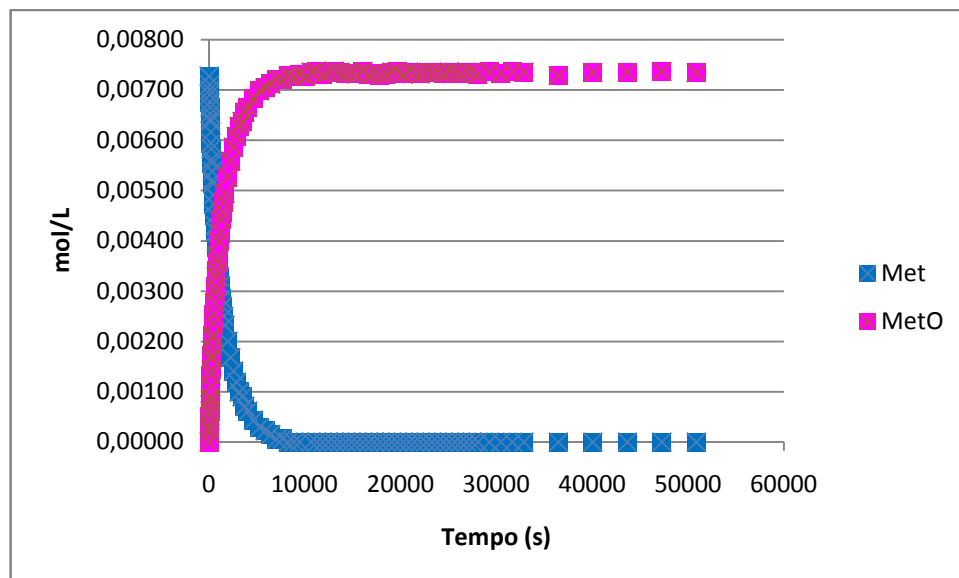
Cinetica di ossidazione catalitica di metionina (7,26mM) con H_2O_2 (9,0mM) con **2** (0,15mM) in 520µl di D_2O



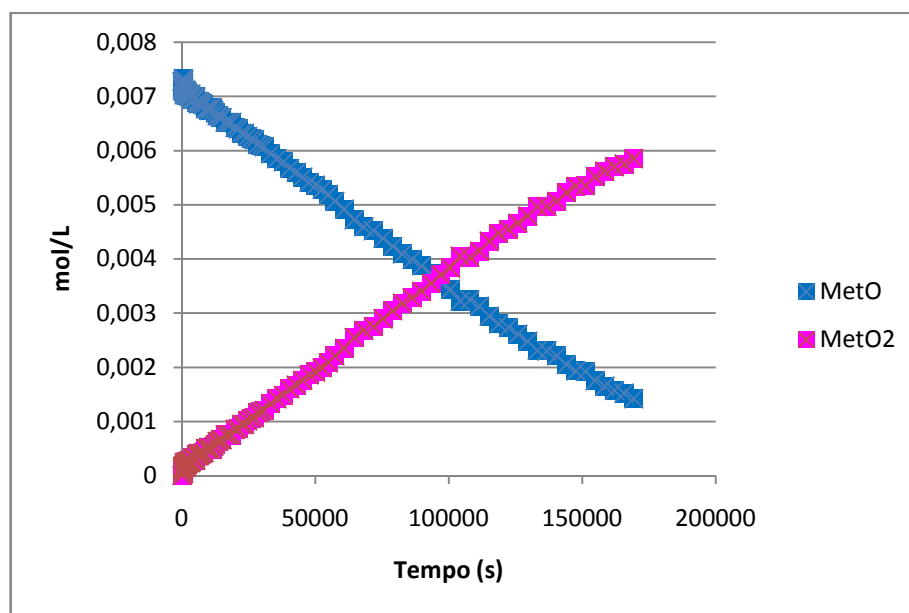
Cinetica di ossidazione catalitica di metionina (7,26mM) con H_2O_2 (9,0mM) con **3** (0,15mM) in 520µl di D_2O



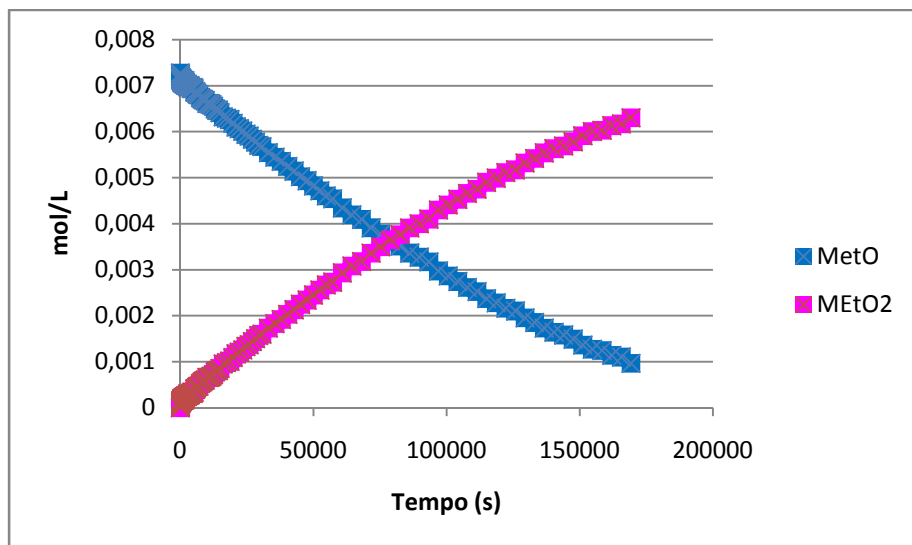
Cinetica di ossidazione catalitica di metionina (7,26mM) con H_2O_2 (9,0mM) con **4** (0,29mM) in 520µl di D_2O



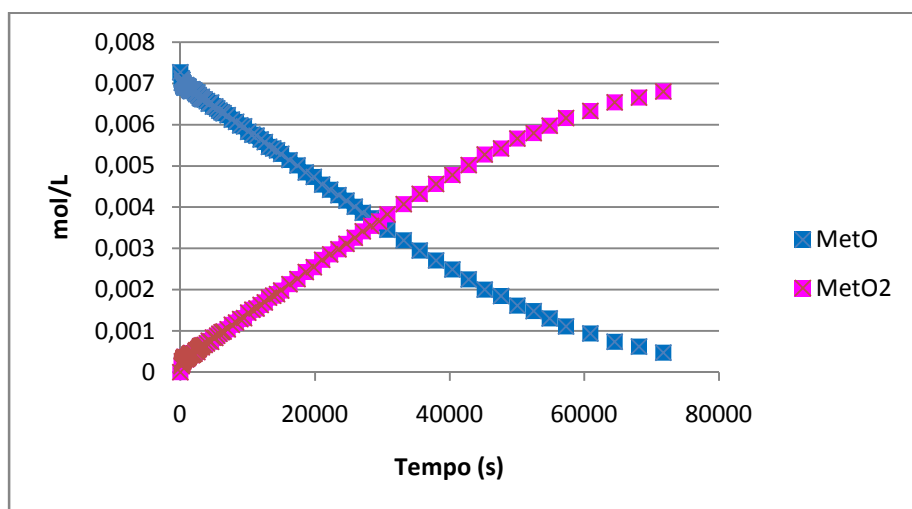
Cinetica di ossidazione catalitica di metionina (7,26mM) con H₂O₂ (9,0mM) con **5** (0,29mM) in 520µl di D₂O



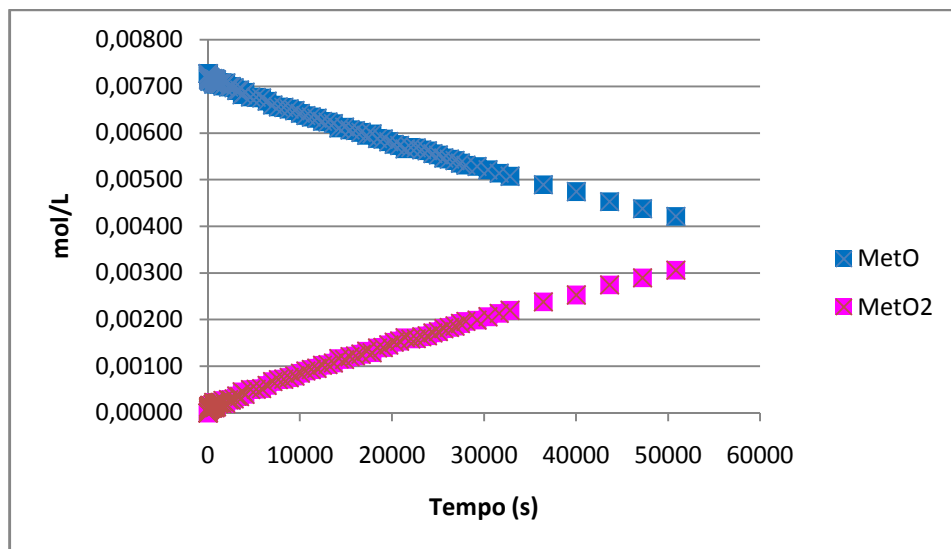
Cinetica di ossidazione catalitica di metionina solfossido (7.27mM) con H₂O₂ (9.0 mM) con **1** (0.15 mM) in 520 µl di D₂O.



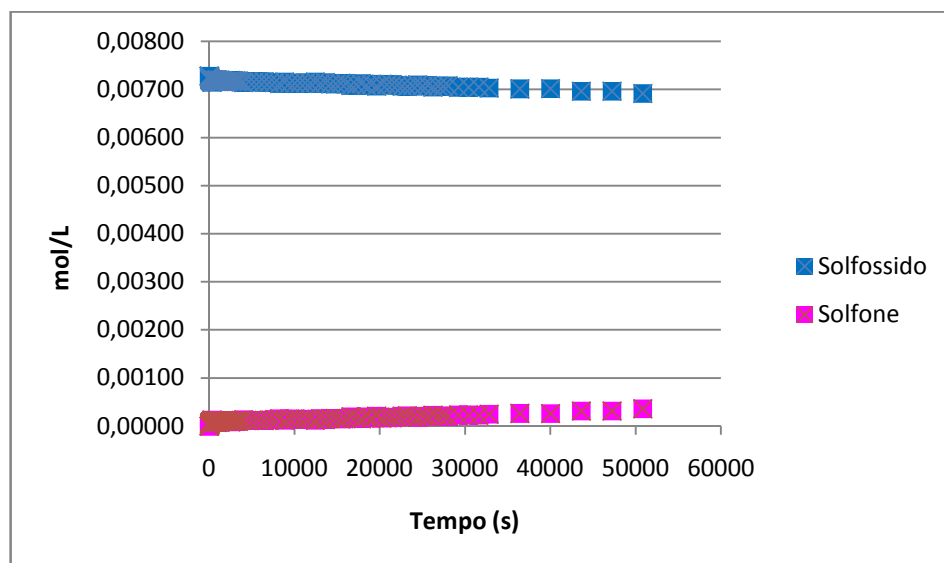
Cinetica di ossidazione catalitica di metionina solfossido (7.27mM) con H₂O₂ (9.0 mM) con **2** (0.15 mM) in 520 µl di D₂O.



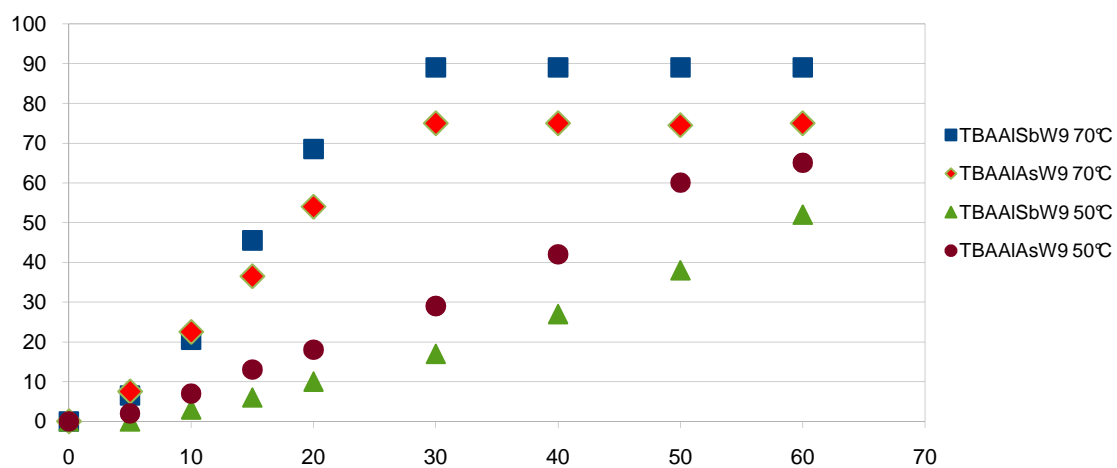
Cinetica di ossidazione catalitica di metionina solfossido (7.27mM) con H₂O₂ (9.0 mM) con **3** (0.15 mM) in 520 µl di D₂O.



Cinetica di ossidazione catalitica di metionina solfossido (7,26mM) con H₂O₂ (9,0mM) con **4** (0,29mM) in 520µl di D₂O



Cinetica di ossidazione catalitica di metionina solfossido (7,26mM) con H₂O₂ (9,0mM) con **5** (0,29mM) in 520µl di D₂O



Cinetiche di ossidazione di cicloesano (0,5mM) con H₂O₂ (0,1mM) catalizzate da **TBA6-TBA7** (0,8μM) in 0,6ml di CH₃CN a due diverse temperature

Ringraziamenti

Innanzitutto vorrei ringraziare il Dott. Mauro Carraro per la disponibilità, la cordialità e la pazienza con cui mi ha seguito in questo lavoro di Tesi e mi ha addestrato al mestiere del chimico. Ringrazio la Dott.ssa Antonella Glisenti per i consigli e la grande disponibilità dimostratami.

Desidero ringraziare la Dott.ssa Marcella Bonchio per aver contribuito alla programmazione del lavoro ed alla discussione dei risultati., ed il Prof. Gianfranco Scorrano per la possibilità di svolgere l'internato di Tesi presso i laboratori di cui è responsabile.

Vorrei ringraziare anche il Dott. Andrea Sartorel per l'assistenza ricevuta per lo studio delle reazioni con i POM di Rutenio, per aver effettuato i calcoli DFT, per la pazienza e la disponibilità accordatami. Ringrazio la Dott.ssa Serena Berardi per l'assistenza ricevuta per lo studio con i POM di Alluminio e la gentilezza con cui mi ha aiutato.

Un ringraziamento anche al Prof. Ulrich Kortz ed alla Dott.ssa Nadeen Nsouli (Jacobs University-Bremen) per aver fornito i POM di Zirconio e Hafnio.

Ringrazio moltissimo i ragazzi del laboratorio 106: Giulia F., Gloria, Martino, Massimo, Melissa, Giulia B., Andrea, Irene e Lorenzo per la simpatia, i bei momenti e l'aiuto ricevuti in questi mesi.

Un ringraziamento anche a tutti i professori, ricercatori, dottorandi, assegnisti, borsisti e laureandi che ho avuto il piacere di conoscere e che spesso mi hanno aiutato in questi mesi all'ITM.

Grazie anche a tutti i miei compagni di corso per la simpatia dimostrata in questi cinque anni, soprattutto a Andrea Contin, compagno di laboratorio, per la gentilezza e la simpatia.

Grazie infine a mamma Odilla e papà Augusto che mi hanno sopportato/supportato durante gli studi, grazie a mia sorella Cecilia per la pazienza, ai miei zii Albino e

Graziana e ai miei cugini Paolo e Franco per tutto il sostegno. Grazie a tutti i parenti e gli amici che mi hanno seguito in tutti questi anni.

Grazie ancora a tutti, non ce l'avrei fatta senza di voi !