



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI SCIENZE MM. FF. NN.

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE

(XX CICLO)

**UN CONTRIBUTO ALL'UTILIZZO DI IDROGENO MOLECOLARE IN
PROCESSI ECOCOMPATIBILI: SINTESI DIRETTA DI H₂O₂**

COORDINATORE: CH. MO PROF. MAURIZIO CASARIN

SUPERVISORE: CH. MO PROF. BENEDETTO CORAIN

DOTTORANDO: CLAUDIO BURATO

31 GENNAIO 2008

alla mia Famiglia e a Lara

Indice

Sommario.....
Abstract.....
Capitolo 1: La sfida della sintesi diretta di H₂O₂.....
1.1 H ₂ O ₂ : aspetti generali.....
1.2 Principali aree di utilizzo del perossido di idrogeno.....
1.3 Sintesi di H ₂ O ₂ per autoossidazione dell'antrachinone (AO).....
1.4 Sintesi diretta di H ₂ O ₂ da H ₂ e O ₂
1.5 Quali sono i vantaggi offerti dalla sintesi diretta di H ₂ O ₂
1.6 Come si inserisce questo lavoro di Tesi nella tematica della sintesi diretta di H ₂ O ₂
Capitolo 2: Nanocluster metallici supportati su polimeri funzionali reticolati.....
2.1 Premessa.....
2.2 Resine funzionali: aspetti chimici e morfologici.....
2.3 Principali modalità di sintesi di nanoparticelle metalliche.....
2.4 Catalizzatori su resine funzionali Vs catalizzatori tradizionali	
Capitolo 3: Polimeri funzionali reticolati, approccio TCS per la sintesi dei compositi M°/resina e metodologie analitiche atte alla loro caratterizzazione.....
3.1 Composizione dei polimeri funzionali reticolati.....
3.2 Sintesi dei polimeri funzionali reticolati.....
3.3 Rigonfiamento dei polimeri funzionali reticolati.....
3.4 Fasi dell'approccio TCS per la sintesi di nanoparticelle metalliche all'interno di resine funzionali.....
3.5 Metodologie analitiche atte alla caratterizzazione dei compositi M°/resina....
3.5.1 Misure di rigonfiamento SAV.....
3.5.2 Caratterizzazione ISEC: Inverse Steric Exclusion Chromatography.....
3.5.3 Analisi Termogravimetrica TGA	
3.5.4 Analisi TEM.....
3.5.5 Analisi a-XRD.....
3.5.6 Riepilogo delle tecniche analitiche utilizzate.....
Capitolo 4: Catalizzatori mono e bimetallici a base di Au°, Pd° e Au°/Pd° dispersi su resine funzionali di tipo gel
4.1 Sintesi e caratterizzazione del polimero M-D 10-4.....
4.2 sintesi e caratterizzazione di nanocluster di Au°, Pd° e Au°/Pd° su polimero	

M-D 10-4.....	
4.3 Prove di sintesi diretta di H ₂ O ₂ con catalizzatori di tipo Au ⁰ , Pd ⁰ , e Au ⁰ /Pd ⁰ dispersi su polimero M-D 10-4.....	
4.4 Sintesi e caratterizzazione del polimero lipofilo DOMA VP.....	
4.5 Prove di sintesi diretta di H ₂ O ₂ con catalizzatori a base di Pd ⁰ e Au ⁰ /Pd ⁰ nanostrutturati su polimero DOMA VP.....	
Capitolo 5: Catalizzatori a base di Pd⁰nanostrutturato disperso su polimeri funzionali commerciali.....	
5.1 Introduzione.....	
5.2 Caratteristiche dei polimeri funzionali reticolati utilizzati.....	
5.3 Il sistema catalitico di Fierro per la sintesi diretta di H ₂ O ₂	
5.4 Pd ⁰ nanostrutturato disperso su resine DAE 26-4, XN 10-10, K1221 e K2621 : sintesi e test catalitici preliminari.....	
5.5 Indagine sull'effetto della morfologia del polimero.....	
5.6 Modifica del protocollo di riduzione: studio degli effetti catalitici nella sintesi diretta di H ₂ O ₂	
5.7 Valutazione dell'effetto solvente e prove di ricarica di H ₂	
5.8 Nuova sintesi dei catalizzatori di tipo Pd ⁰ /K2621 e loro caratterizzazione TEM preliminare.....	
5.9 Rivisitazione delle condizioni di reazione per la sintesi diretta di H ₂ O ₂ da H ₂ e O ₂ . Introduzione di un sistema GC.....	
5.10 Prove di sintesi diretta di H ₂ O ₂ in MeOH con catalizzatori del tipo Pd ⁰ /K2621.....	
5.11 Effetto dell'acidità del supporto sull'attività catalitica nella reazione di sintesi diretta.....	
Capitolo 6: Il catalizzatore innovativo Pd⁰/Nafion Sac-13: prove di riciclo e di confronto. Sviluppo di un nuovo reattore.....	
6.1 Pd ⁰ /Nafion Sac-13: sintesi e test catalitici.....	
6.2 Prove di riciclo dei catalizzatori F4 3h e Pd ⁰ /Nafion Sac-13.....	
6.3 Costruzione di un nuovo reattore di tipo starving per la sintesi diretta di H ₂ O ₂	
Capitolo 7: Conclusioni.....	
Capitolo 8: Parte sperimentale.....	
8.1 Sigle e acronimi.....	
8.2 Reagenti utilizzati.....	
8.3 Apparecchiature utilizzate.....	

8.4	Preparazione campioni per analisi.....	
8.5	Sintesi delle resine mediante irraggiamento gamma.....	
8.6	Sintesi dei catalizzatori M-D 10-4/Pd°(1%) e M-D 10-4/Pd°(3%).....	
8.7	Sintesi del catalizzatore M-D 10-4/Au°(3%).....	
8.8	Sintesi dei catalizzatori bimetallici M-D 10-4/Au°Pd°.....	
8.9	Lavaggio preliminare delle resine K1221, K2621 e XN 10-10.....	
8.10	Sintesi dei catalizzatori a base di Pd° disperso su resine K1221, K2621 e XN 10-10.....	
8.11	Sintesi del catalizzatore Pd°/Nafion Sac-13.....	
8.12	Prove di sintesi diretta di H ₂ O ₂ da H ₂ e O ₂	
8.13	Titolazione di H ₂ O ₂	
8.14	Standardizzazione delle soluzioni di Na ₂ S ₂ O ₃	
	Bibliografia	
	Indice	

SOMMARIO

Il perossido di idrogeno, la cui produzione mondiale si attesta intorno ai 3.5 mil.ton/anno ^[1] viene prevalentemente impiegato nell'industria della carta, della sintesi chimica e nell'industria tessile. Il ricorso all'agente ossidante H_2O_2 è sempre più raccomandato in virtù del suo alto contenuto di ossigeno attivo e della formazione di acqua come unico sottoprodotto di ossidazione, ma il suo costo risulta troppo elevato pertanto il suo utilizzo è ancora poco diffuso. La reazione di sintesi diretta di H_2O_2 da H_2 e O_2 , apparsa per la prima volta in letteratura nel 1914, ^[2] si propone come una possibile soluzione strategica del problema permettendo l'ottenimento di soluzioni diluite di H_2O_2 a costo relativamente basso. La reazione (Fig.1) è metallo catalizzata, normalmente condotta in soluzione, in presenza dei reagenti gassosi H_2 e O_2 e di un catalizzatore tipicamente eterogeneo a base di Pd supportato.

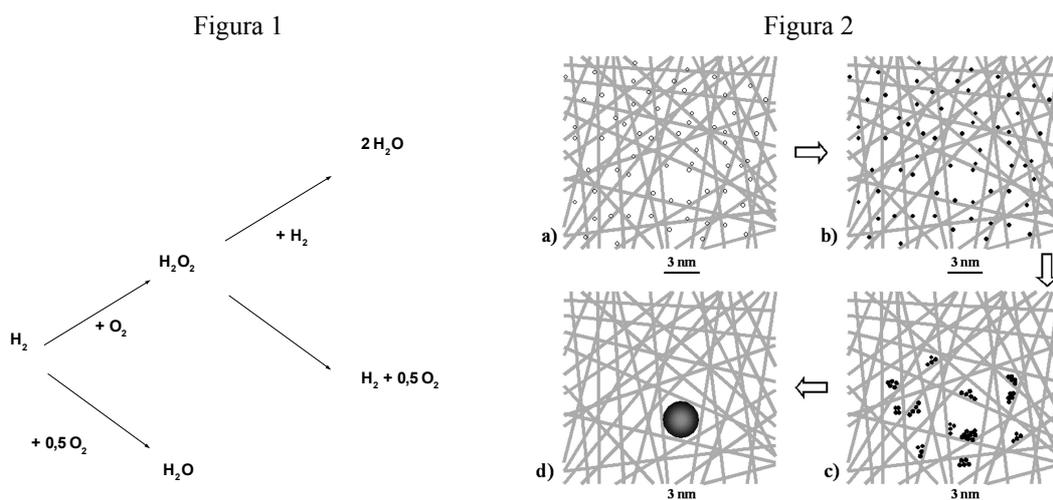


Figura 1: Reazioni coinvolte nella sintesi diretta di H_2O_2 da H_2 e O_2

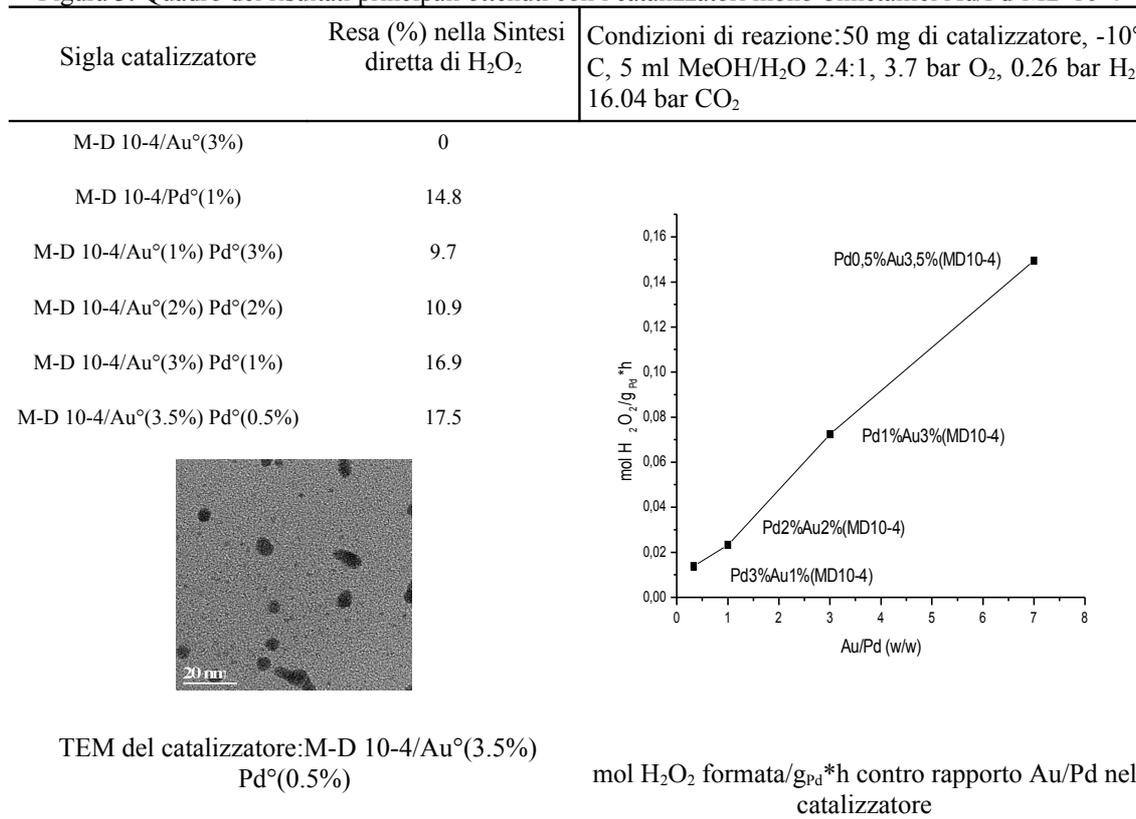
Figura 2: Generazione di nanoparticelle di Pd^0 all'interno di resine funzionali (approccio "Template Controlled Synthesis", TCS). La figura mostra una sezione bidimensionale di un elemento di volume sferoidale di ca. 20 nm di diametro. Le catene macromolecolari sono interconnesse da brevi catene reticolanti (non rappresentate). a) Pd^{II} è disperso omogeneamente all'interno della struttura polimerica; b) Pd^{II} viene ridotto a Pd^0 mediante riduzione chimica; c) atomi di Pd^0 cominciano ad aggregare in subnanocluster; d) si è formato un singolo nanocluster di 3 nm che viene "bloccato" all'interno della maglia più grande presente in questa "sezione" di reticolo polimerico.

Il Gruppo di Ricerca presso il quale ho condotto il Dottorato studia fin dal 1993 ^[3-5] lo sviluppo di reazioni di attivazione di idrogeno e ossigeno molecolare in presenza di nanocluster metallici supportati su polimeri funzionali reticolati. Catalizzatori di questo tipo, sintetizzati attraverso un protocollo analogo a quello schematizzato in Fig.2, sono stati caratterizzati via TEM, EXAFS e AWAX e quindi testati nella reazione

di sintesi diretta di H₂O₂.

Utilizzando come supporto il polimero funzionale di tipo gel MD 10-4: 86% mol. N,N-dimetilacrilammide, 10% mol. (2-(metiltio)etil metacrilato), 4% mol. metilen-bisacrilammide, e come centri catalitici nanocluster mono e bimetallici di Pd⁰ e Au⁰ sono state ottenute rese massime del 17% (Fig. 3). In particolare si è osservato che, a parità di supporto polimerico, i catalizzatori monometallici a base di Au⁰ sono inattivi, mentre risultano attivi i monometallici a base di Pd⁰ e i bimetallici del tipo Au/Pd.

Figura 3: Quadro dei risultati principali ottenuti con i catalizzatori mono-bimetallici Au/Pd-MD 10-4



Seguendo un protocollo di sintesi analogo a quello riportato in Fig. 2 è stata sintetizzata una seconda batteria di quattro catalizzatori disperdendo Pd(OAc)₂ sul polimero scambiatore acido forte Lewatit K2621^[6,7]. Il Pd^{II} è stato poi ridotto utilizzando come miscele riducenti MeOH/H₂O 1:1 e EtOH/H₂O 1:1 a refluxo per 3 e per 22h. Con questi catalizzatori sono state ottenute rese (calcolate rispetto al reagente limitante H₂) superiori al 50% dopo 90 minuti di reazione, senza osservare evidenti variazioni di attività catalitica in funzione della modifica del protocollo di riduzione.

Un nuovo e ancor più promettente catalizzatore è stato ottenuto disperdendo nanocluster di Pd⁰ sul composito Nafion Sac-13. Si tratta di un supporto super acido commerciale in cui il polimero fluorurato Nafion è disperso nella misura del 13% su silice. I risultati raccolti nella reazione di sintesi diretta con questo catalizzatore

evidenziano una selettività calcolata rispetto al reagente limitante H₂ assai elevata (Fig. 4a), superiore al 90% . In Fig. 4 è riportato un confronto tra le sue prestazioni catalitiche e quelle del catalizzatore F4 3h, uno dei quattro ottenuti per dispersione di nanocluster di Pd su Lewatit K2621.

Figura 4: Attività osservate per i catalizzatori F4 3h e Pd°/Nafion Sac-13
 Condizioni di reazione: -10°C, 39 bar CO₂, 8 bar O₂, 0,5 bar H₂, 50 mg catalizzatore, 5 ml MeOH

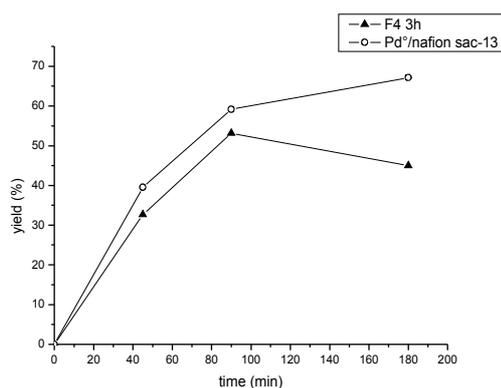


Fig. 4a: conversione (%) Vs. tempo (min.)

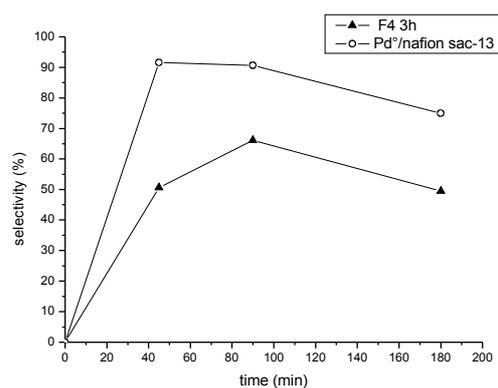


Fig. 4b: selettività (%) Vs. tempo (min.)

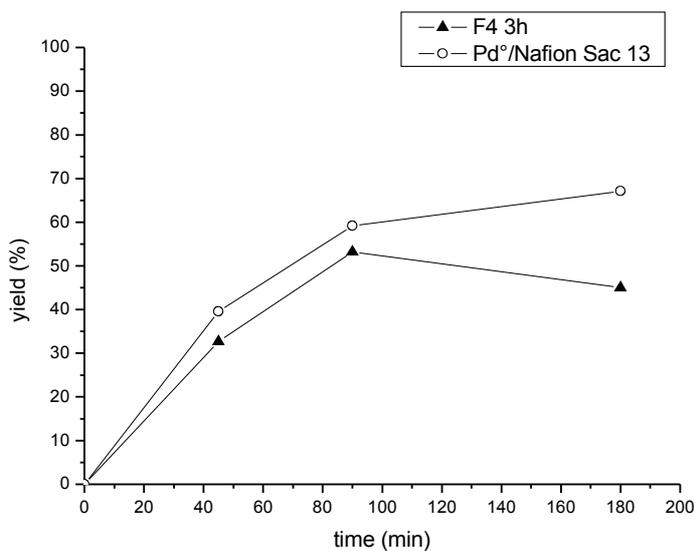


Fig. 4c: resa (%) Vs. tempo (min.)

- 1] *Chem. Week*, 167 (2005) 27 p. 36.
- 2] H Henkel, w. Weber, *US Pat.*, 1 108 752, 1914.
- 3] P. Mastrorilli, C. F. Nobile, N. Ravasio, B. Corain, M. Zecca *J mol Catal* 80 (1993) L5.
- 4] B. Corain, C. Burato, P. Centomo, S. Lora, W. Meyer-Zaika, G. Schmid, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 225 (2005) 189.
- 5] C. Burato, P. Centomo, G. Pace, M. Favaro, L. Prati, B. Corain, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 238 (2005) 26.
- 6] G. B. Brieva, E. C. Serrano, J. M. Campos-Martin, L. G. Fierro, *Chem. Commun.*, 11 (2004) 84.
- 7] C. Burato, P. Centomo, M. Rizzoli, A. Biffis, S. Campestrini, B. Corain, *Adv. Synth Catal.* 348 (2006) 255

ABSTRACT

Hydrogen peroxide, which annual world production is estimated in 3.5 mil tons/year^[1], is prevalently used in paper industry, chemical synthesis and textile industry. The use of the green oxidant H₂O₂ is strongly recommended because of the high content of active oxygen and the formation of water as the only oxidation by-product. However, H₂O₂ is rather expensive, and today its wide employment is unfortunately far. The reaction of direct synthesis of hydrogen peroxide is known from 1914^[2] and it can be considered as a possible strategic solution to obtain in an economic way dilute hydrogen peroxide solution. The reaction (Figure 1) is metal catalyzed, usually performed in solution with H₂, O₂ and a Palladium catalyst.

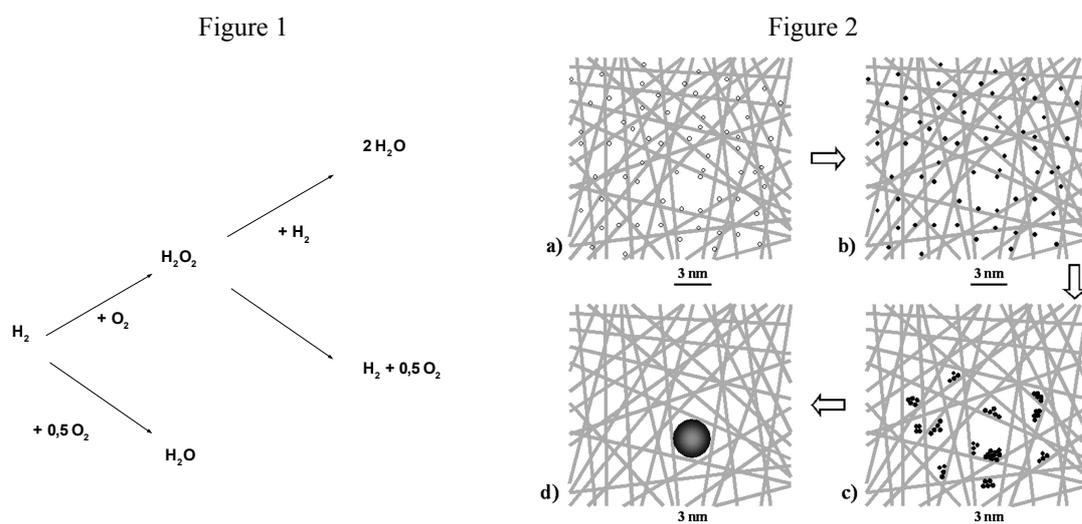


Figure 1: Reactions involved in the direct synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂

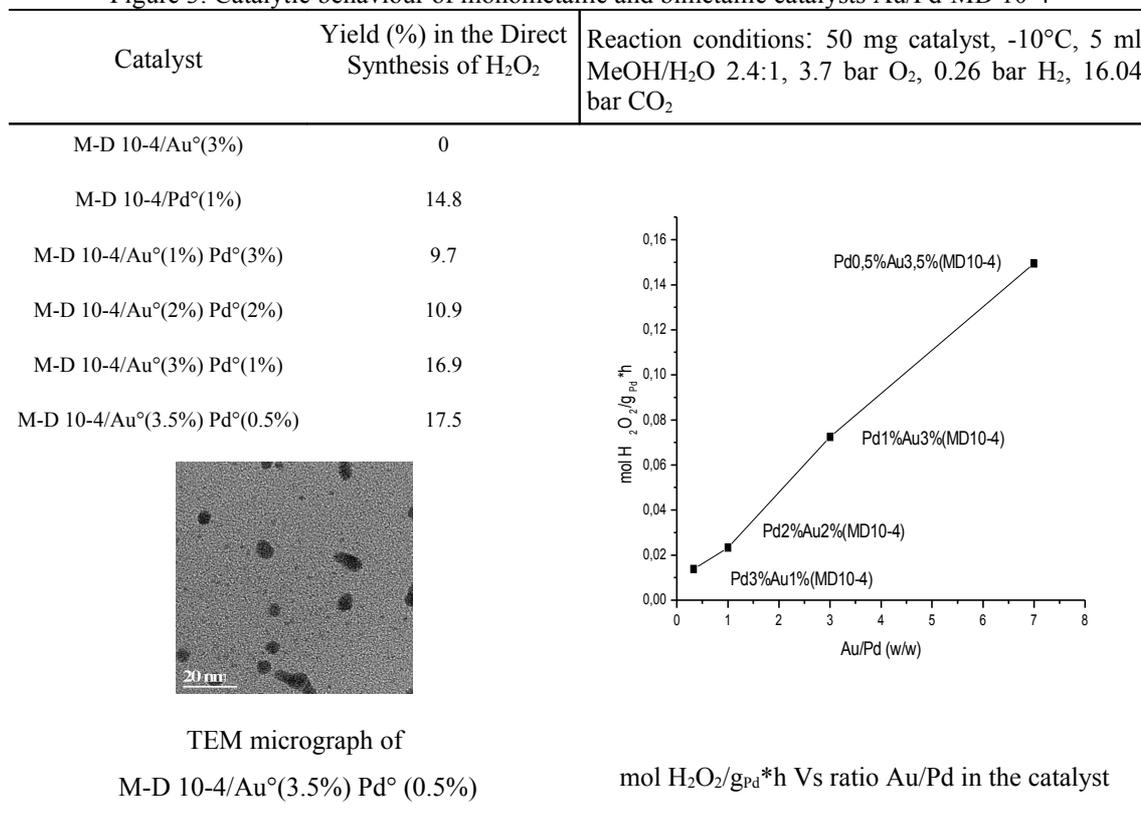
Figure 2: Model for the generation of size-controlled metal nanoparticles inside metallated resins. a) PdII is homogeneously dispersed inside the polymer framework; b) PdII is reduced to Pd⁰; c) Pd⁰ atoms start to aggregate in subnanoclusters; d) a single 3 nm nanocluster is formed and “blocked” inside of the largest mesh present in that “slice” of polymer framework, see text. The polymer network is drawn according to Ogston's model, reference.

The Research Group where I carry out this Thesis work has a long^[3-5] experience in the activation of molecular hydrogen and oxygen upon using size controlled metal nanoclusters supported on cross-linked functional polymers. These type of catalysts, synthesized as reported in Figure 2, were characterized by TEM, EXAFS, a-XRD and tested in the direct synthesis of hydrogen peroxide.

Supporting Au⁰, Pd⁰ and bimetallic Au/Pd nanoclusters inside the gel type polymer M-D 10-4 (86% mol. N,N-dimethylacrylamide, 10% mol. (2-(methylthio)ethyl methacrylate),

4% mol. methylenebisacrylamide) the maximum yield in H₂O₂ was 17% (Figure 3). In particular, monometallic Au⁰ sample was not active, while monometallic Pd⁰ and bimetallic Au/Pd catalysts showed a good activity in the direct synthesis of H₂O₂.

Figure 3: Catalytic behaviour of monometallic and bimetallic catalysts Au/Pd-MD 10-4



Dispersing Pd(OAc)₂ homogeneously inside the strong acidic polymer Lewatit K2621 [6-7] a second group of 4 catalysts was obtained. Pd was then reduced upon refluxing MeOH/H₂O 1:1 or EtOH/H₂O 1:1 for 3 or 22h. With these catalysts, yields greater than 50% (respect the limiting reagent H₂) after 90 minutes were obtained. The activity of the catalysts appeared independent on the reduction protocols employed for the preparation of the materials.

A very promising catalyst was obtain upon generation of Pd⁰ nanoclusters inside Nafion Sac-13. The support is a super acidic commercial material, obtained by dispersion of the perfluorinated polymer Nafion (13% w/w) on silica. This catalyst showed in the direct synthesis of hydrogen peroxide a very high selectivity (higher than 90%, Figure 4), respect to the limiting reagent H₂. This material, at the best of the results reported in the literature, shows the best selectivity to H₂O₂ at high conversion of H₂, for the direct synthesis of hydrogen peroxide. In Figure 4 is reported the comparison between the catalytic activity of Pd⁰/Nafion Sac 13 and of F8 3h catalyst, one of the four

obtained upon dispersion of Pd⁰ nanocluster inside Lewatit K2621 resin.

Figure 4: Catalytic activity of F4 3h and Pd⁰/Nafion Sac-13

Reaction conditions: -10°C, 39 bar CO₂, 8 bar O₂, 0,5 bar H₂, 50 mg catalyst, 5 ml MeOH

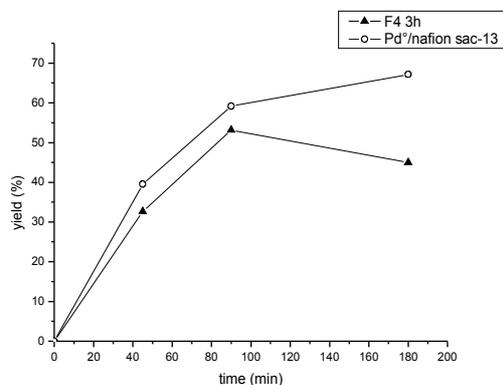


Fig. 4a: conversion(%) Vs. time (min.)

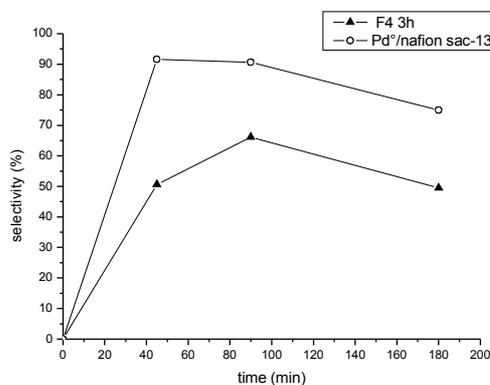


Fig. 4b: selectivity (%) Vs. time (min.)

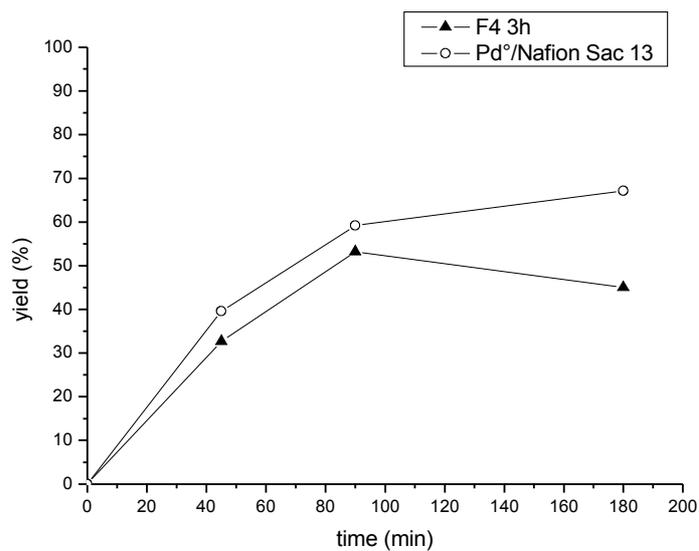


Fig. 4c: yield (%) Vs. time (min.)

1] *Chem. Week*, 167 (2005) 27 p. 36.

2] H Henkel, w. Weber, *US Pat.*, 1 108 752, 1914.

3] P. Mastorilli, C. F. Nobile, N. Ravasio, B. Corain, M. Zecca *J mol Catal* 80 (1993) L5.

4] B. Corain, C. Burato, P. Centomo, S. Lora, W. Meyer-Zaika, G. Schmid, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 225 (2005) 189.

5] C. Burato, P. Centomo, G. Pace, M. Favaro, L. Prati, B. Corain, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 238 (2005) 26.

6] G. B. Brieva, E. C. Serrano, J. M. Campos-Martin, L. G. Fierro, *Chem. Commun.*, 11 (2004) 84.

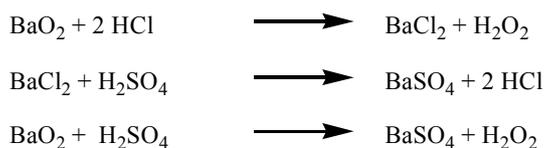
7] C. Burato, P. Centomo, M. Rizzoli, A. Biffis, S. Campestrini, B. Corain, *Adv. Synth Catal.* 348 (2006)

CAPITOLO 1: LA SFIDA DELLA SINTESI DIRETTA DI H₂O₂

1.1 H₂O₂ : ASPETTI GENERALI

Il perossido di idrogeno (H₂O₂) è un liquido incolore miscibile con acqua in tutte le proporzioni ottenuto per la prima volta da Thenard nel 1818 ^[1] per reazione del biossido di bario con acido nitrico. Tale processo chimico venne successivamente perfezionato (Figura 1.1) sostituendo HNO₃ con HCl e precipitando il BaSO₄ ottenuto dalla reazione del BaCl₂ e del BaO₂ con H₂SO₄.

Figura 1.1: Reazione di Thenard per la sintesi di H₂O₂



Il perossido di idrogeno è un efficace agente ossidante che produce acqua come sottoprodotto di ossidazione ed i cui potenziali standard di ossidazione sono pari a E°=1.8V a pH 0, e E°=0,87V a pH 14. Le reazioni chimiche che coinvolgono H₂O₂ possono essere di decomposizione, ossidazione, addizione molecolare, riduzione e sostituzione come riportato nelle equazioni Eq. 1-5.

Equazioni 1-5: Reazioni che coinvolgono H₂O₂



La reazione di decomposizione (Eq. 1) è una reazione esotermica (-98,3 KJmol⁻¹) che sviluppa ossigeno molecolare, motivo per cui deve sempre essere attentamente considerata durante tutte le fasi di manipolazione e di stoccaggio delle soluzioni di

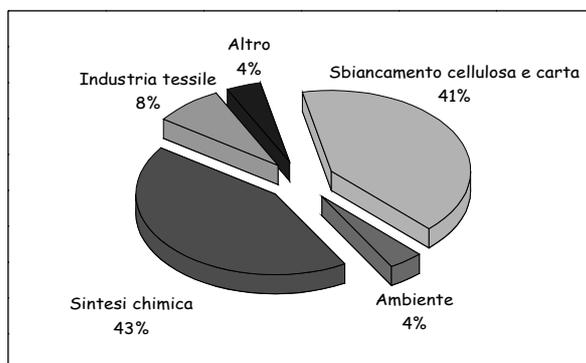
H₂O₂. E' catalizzata dalla presenza di ioni metallici di ferro, manganese, rame, e cromo, dalla presenza di specie insolubili quali ossidi o idrossidi di ferro, rame, palladio o da metalli quali osmio, platino e argento. La rimozione di tali contaminanti, unita all'aggiunta di stabilizzanti come il sodio pirofosfato ^[2] che chela le specie metalliche solubili o il sodio stannato ^[3] che porta invece a colloidali protettivi minimizzano notevolmente la velocità di reazione di decomposizione di H₂O₂.

Il perossido di idrogeno è un forte agente ossidante (Eq. 2) in grado di ossidare in condizioni blande un largo spettro di substrati organici e inorganici in soluzione; inoltre si lega a metalli, sali di ossoacidi, urea o composti azotati (Eq. 3) formando perosso-idrati cristallini. Come agente riducente H₂O₂ è in grado di ridurre forti ossidanti quali KMnO₄, Ce(SO₄)₂, NaClO, e Cl₂ (Eq. 4) ed è in grado di formare, per reazione di sostituzione, (Eq. 5) un'ampia gamma di composti perossidici largamente utilizzati nella sintesi organica.

1.2 PRINCIPALI AREE DI UTILIZZO DEL PEROSSIDO DI IDROGENO

La produzione annuale mondiale di H₂O₂ nel 2005 è stata di circa 3,5 mil/ton ^[4] per un mercato mondiale che ne ha impiegato il 41% circa nello sbiancamento della cellulosa, della carta, e della carta riciclata (Figura 1.2). In questi settori, l'eventuale impiego di prodotti sbiancanti alternativi a base di cloro porterebbe all'accumulo di grandi quantità di sottoprodotti inquinanti.

Figura 1.2: Settori di utilizzo di H₂O₂



Le sue intrinseche qualità di agente sbiancante non inquinante e non corrosivo ne promuovono pure l'utilizzo nell'industria tessile (8%); mentre nel campo ambientale

trova impiego nella rimozione di H₂S dalle acque reflue presso gli impianti di depurazione comunali. Viene anche utilizzata per la rimozione di composti inorganici quali tiocianati, nitriti ed altro ^[5] dalle acque reflue industriali. Importante è il suo utilizzo nell'ossidazione e nell'eliminazione di gas maleodoranti o tossici quali solfuri, mercaptani e composti NO_x attraverso il loro gorgogliamento in soluzioni di H₂O₂; appare inoltre interessante anche il suo recente utilizzo nella bonifica di terreni contaminati. In questi casi viene iniettata nel terreno insieme a nutrienti e opportune colture batteriche per i quali funge da riserva di ossigeno molecolare.

Numerosissime sono le sue applicazioni nel campo della sintesi chimica, sia che venga impiegata direttamente o indirettamente sotto forma per esempio di acidi perossidici. Applicazioni tipiche di H₂O₂ nella sintesi organica sono per esempio le ossidazioni degli alcoli ^[6,7,8] le ossidazioni delle aldeidi ad acidi carbossilici ^[9] l'epossidazione di olefine ^[10] le idrossilazioni ^[11] o il suo più semplice utilizzo quale iniziatore di polimerizzazione radicalica ^[12].

Altre applicazioni industriali prevedono l'impiego di soluzioni ad elevatissima purezza di H₂O₂ nella pulizia di semiconduttori a base di germanio o silicio, o di circuiti elettronici stampati, sono infine numerose le sue applicazioni nel campo dell'industria estrattiva e metallurgica quali l'estrazione e purificazione di uranio, cromo, rame, cobalto tungsteno e molibdeno.

1.3 SINTESI DI H₂O₂ PER AUTO-OSSIDAZIONE DELL'ANTRACHINONE (AO)

A livello mondiale la produzione di acqua ossigenata avviene quasi esclusivamente attraverso il processo di auto-ossidazione (AO) dell'antrachinone introdotto per la prima volta in Germania nel 1940.

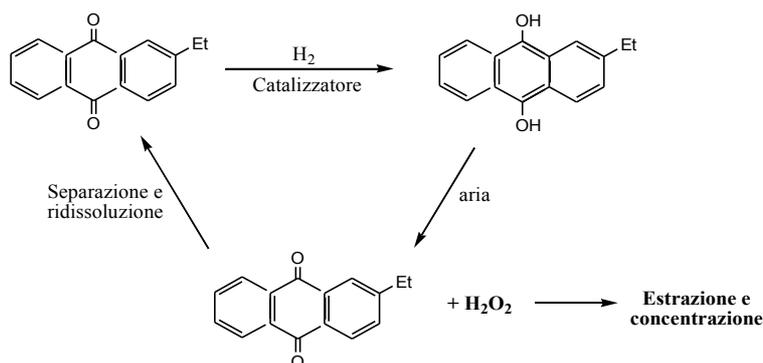
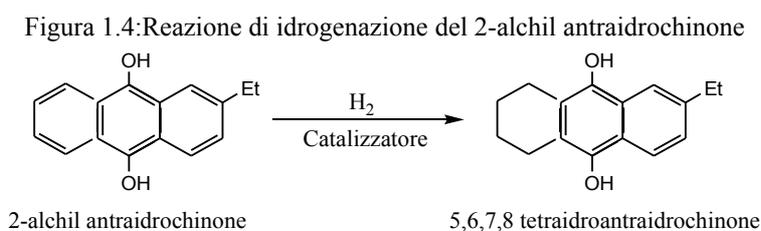


Figura 1.3: Processo AO per la sintesi industriale di H₂O₂

Tale processo prevede che il 2-alchil antrachinone (AQ) venga inizialmente disciolto in una miscela di solventi organici (la cosiddetta “working solution”) e successivamente idrogenato (Figura 1.3) in presenza di catalizzatori eterogenei, a 2-alchil antraidrochinone (AQH₂). AQH₂ viene ossidato in un secondo step con aria compressa formando così H₂O₂ e AQ rigenerato che rientra in circolo

La reazione di idrogenazione viene tradizionalmente condotta a temperature prossime ai 50°C e a una pressione parziale di idrogeno di 4 bar in presenza di catalizzatori eterogenei a base di Ni o di Pd supportato. Nel processo originale, in cui il catalizzatore era costituito da Nickel-Raney, erano ricorrenti serie problematiche legate alla disattivazione del catalizzatore e all'indesiderata e abbondante idrogenazione di AQH₂ a 5,6,7,8 tetraidroantraidrochinone (Figura 1.4), reazione quest'ultima che implicava la perdita pressoché continua di AQ.



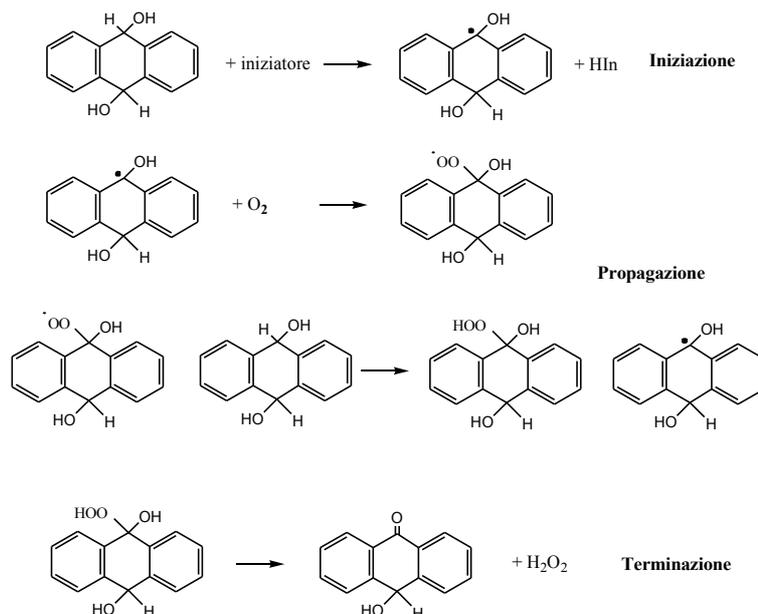
Nel corso degli anni si è cercato di ovviare al problema della scarsa chemoselettività nella reazione di idrogenazione introducendo nuovi catalizzatori; in letteratura sono apparsi promettenti sistemi catalitici nanostrutturati amorfi Ni/B o Ni/Cr/B ^[13, 14] grazie ai quali sono state ottenute rese in H₂O₂ pari al 100% dopo 60 minuti e diminuzioni complessive del titolo di AQ pari al 10% circa dopo 240 minuti. Ma questi risultati non sono mai stati sviluppati a livello industriale e la reazione di idrogenazione, che quindi mantiene ancora il suo carattere di incompleta selettività, viene tuttora condotta in presenza di catalizzatori classici quali Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂ e Pd su SiO₂-Al₂O₃.

La reazione successiva alla reazione di idrogenazione catalitica è quella di ossidazione non catalitica in cui il 2-alchil antraidrochinone a contatto con l'ossigeno dell'aria produce perossido di idrogeno e si ossida nuovamente a 2-alchil antrachinone che torna in circolo. Questa reazione decorre velocemente via meccanismo radicalico (Figura 1.5) ^[15] con una velocità di reazione che è fortemente dipendente dalle restrizioni diffusive legate alla solubilizzazione di O₂ all'interfaccia gas-liquido.

Lo step successivo è quello dell'estrazione, normalmente con acqua, dell'H₂O₂

dalla “working solution”. Nella soluzione organica la sua concentrazione è generalmente compresa tra 0,8-1,9 % m/m ed una estrazione condotta in modo efficiente ne recupera più del 95%. A questo punto si ottiene una soluzione di acqua ossigenata con concentrazione compresa tra il 25-45% che dovrà subire ulteriori step di purificazione e concentrazione.

Figura 1.5: Reazioni coinvolte nell'ossidazione non catalitica del 2-alkil antraidrochinone



1.4 SINTESI DIRETTA DI H_2O_2 DA H_2 E O_2

La reazione di sintesi diretta di H_2O_2 da H_2 e O_2 è, almeno dal punto di vista concettuale, la reazione più semplice per l'ottenimento del perossido di idrogeno (Figura 1.6); si tratta di una reazione metallo-catalizzata apparsa per la prima volta in letteratura in un brevetto del 1914 ^[16]. La reazione è normalmente condotta in soluzione, in presenza di un catalizzatore eterogeneo che permette la formazione di H_2O_2 direttamente dai reagenti gassosi H_2 e O_2 . La maggior parte delle pubblicazioni di tipo scientifico inerenti tale reazione è di tipo brevettuale, ^[17-22] fatto quest'ultimo che sicuramente denota un elevato interesse industriale verso tale tematica; risultano invece meno frequenti le pubblicazioni di articoli in letteratura aperta. Pur nelle loro diversità entrambe le tipologie di lavori sono però concordi nell'individuare il *Pd supportato quale specie cataliticamente più attiva per la reazione di sintesi diretta*, sia esso puro o sotto forma di leghe con altri metalli (es Pd/X , $X = Pt, Au, Ag, Ni$) ^[23-25].

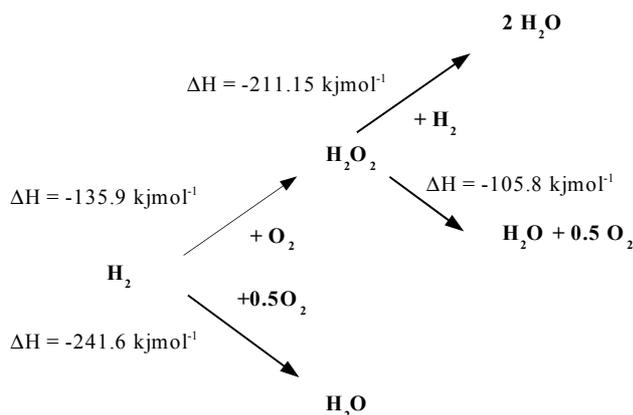


Figura 1.6 : Reazioni coinvolte nella sintesi diretta di H_2O_2

Il catalizzatore ideale per questo tipo di reazione deve promuovere ovviamente la sintesi di H_2O_2 dagli elementi, ma non le reazioni che prevedono la sua degradazione (Fig. 1.6) via riduzione dell' H_2O_2 a $2\text{H}_2\text{O}$ o via reazione di dismutazione ad ossigeno e acqua; bisogna infine evitare la sempre possibile reazione collaterale di formazione diretta di H_2O . Va aggiunto che la reazione di sintesi diretta, che presuppone l'utilizzo di reagenti gassosi e di solventi tipicamente acquosi o alcolici, ^[26] è implicitamente affetta da problematiche legate alla bassa diffusibilità dei gas reagenti, per cui è opportuno adottare tutte le soluzioni di tipo fisico-ingegneristico in grado di contrastare questo limite. Nel contesto degli accorgimenti impiantistici va inoltre considerato che la miscela di gas reagenti H_2/O_2 è potenzialmente esplosiva ed è pertanto necessario ricorrere a tutte le attenzioni del caso e accertarsi sempre di operare in condizioni di non esplosività della miscela. Questa è compresa nel range 4-95,2 % H_2 ^[18] nel caso di una miscela O_2/H_2 a 1 bar e 20°C , per cui normalmente si fa ricorso a larghe percentuali di gas diluente inerte, tipicamente N_2 , ^[27] ma anche CO_2 ^[28].

1.5 QUALI SONO I VANTAGGI OFFERTI DALLA SINTESI DIRETTA DI H_2O_2 ?

Il quadro generale sulla sintesi diretta di H_2O_2 dipinge chiaramente una reazione che non è semplice nei fatti quanto lo è nelle parole, eppure l'interesse verso di essa è continuo e crescente; le spiegazioni di ciò vanno ricercate in molteplici aspetti. Innanzitutto la domanda mondiale di H_2O_2 è in continuo aumento e ciò avviene perché l'Industria Chimica, anche sotto la spinta dei 12 principi della “green chemistry”, sta lentamente abbandonando l'utilizzo di ossidanti fortemente inquinanti quali Cr(VI) , e Mg(VII) o di

altri ossidanti meno inquinanti, ma comunque caratterizzati da scarsa efficienza atomica quali HNO_3 , e NaClO . La Tabella 1.1 riassume in modo schematico le percentuali in peso di ossigeno attivo presenti nei principali agenti ossidanti e i relativi sottoprodotti di ossidazione derivanti dal loro uso. E' immediato osservare che H_2O_2 è di gran lunga il miglior ossidante, sia in termini di sottoprodotto formato (H_2O) che di percentuale di ossigeno attivo; ben il 47%. Ne consegue che sarebbe sicuramente auspicabile un suo largo impiego a livello industriale, ma questo ambizioso traguardo non è ancora stato raggiunto. *E' fondamentale osservare che il principale freno alla diffusione dell'utilizzo di H_2O_2 è rappresentato dal suo elevato costo, che va pertanto ridotto.* Le possibilità di intervento correttivo sono a questo punto di due tipi; si può migliorare l'efficienza dell'attuale processo AO, oppure si possono sviluppare vie sintetiche alternative al processo AO, e tra queste la sintesi diretta di H_2O_2 da H_2 e O_2 è tra le più promettenti.

Tabella 1.1: % di ossigeno attivo e sottoprodotti derivanti dall'uso dei principali ossidanti

Ossidante	Ossigeno attivo (% m/m)	Sottoprodotto
H_2O_2	47,1	H_2O
tBuOOH	17,8	tBuOH
HNO_3	25,0	NO_x , N_2O , N_2
N_2O	36,4	N_2
NaClO	21,6	NaCl
NaClO_2	35,6	NaCl
NaBrO	13,4	NaBr
KHSO_3	10,5	KHSO_4
NaIO_4	29,9	NaI
PhIO	7,3	PhI

Il principale vantaggio della sintesi diretta è che essa è economicamente vantaggiosa anche per impianti di piccola scala, a differenza della sintesi AO che diventa redditizia solo per enormi stabilimenti. La situazione ideale sarebbe infatti quella di dare agli utenti di H_2O_2 la possibilità di sintetizzarla in modo autonomo, e ciò può avvenire solo se gli impianti preposti per tale reazione non sono né troppo grandi, né troppo costosi. Un impianto per la sintesi diretta risponde pienamente a queste esigenze, esso infatti utilizza due reagenti gassosi, ed un solvente di reazione acquoso o alcolico che sarà anche il solvente finale della soluzione di H_2O_2 . Con questo processo verrebbero così eliminate diverse forme di spesa intrinseche al processo AO. Ad esempio le spese legate allo smaltimento di prodotti indesiderati, come il 5,6,7,8 tetraidroantraidrochinone accumulato durante il processo; (Figura 1.4) o i costi di ripristino continuo

dell'antrachinone. Verrebbero inoltre cancellati quelli legati ai processi di distillazione delle soluzioni di H₂O₂ per l'eliminazione dei contaminanti aromatici. Sintetizzare in modo autonomo H₂O₂ significa anche eliminare completamente le spese del suo trasporto, la cui incidenza nel prezzo complessivo finale è elevata vista la pericolosità intrinseca del prodotto, e visto che i siti di produzione essendo pochi sono mediamente assai lontani.

Tabella 1.2: Sintesi diretta di H₂O₂ e sintesi AO a confronto

Sintesi diretta di H₂O₂ da H₂ e O₂	Sintesi via ossidazione antrachinone (AO)
Vantaggi	Vantaggi
Impianti di piccola scala Produzione diretta di H ₂ O ₂ da parte dell'utente Eliminazione dei costi di trasporto	Tecnologia consolidata Ottenimento di soluzioni concentrate e prive di contaminanti
Svantaggi	Svantaggi
Processo ideale per l'ottenimento di soluzioni diluite di H ₂ O ₂ Problemi di selettività verso H ₂ O ₂ Problemi di diffusione dei gas reagenti O ₂ e H ₂ nei solventi di reazione Necessità di operare al di sotto della soglia di esplosività della miscela O ₂ /H ₂	Processo redditizio solo per impianti di grande scala Costi elevati di: - ripristino antrachinone, - smaltimento dei reflui - distillazione delle soluzioni di H ₂ O ₂ Elevate spese di trasporto Pochi impianti gestiti da un cartello di pochi produttori

La realizzazione della reazione di sintesi diretta di H₂O₂ a livello industriale permetterebbe complessivamente di favorire il consumo del perossido di idrogeno agendo così nel rispetto delle norme della chimica verde. Lo scenario immaginabile è che le aziende utenti di *soluzioni diluite* di acqua ossigenata, quali ad esempio cartiere, industrie tessili, aziende farmaceutiche, o aziende produttrici di cosmetici possano scegliere di produrre autonomamente tali soluzioni avvalendosi di impianti aventi costi e dimensioni contenute. In questo senso la tecnologia di sintesi diretta non avrebbe le pretese di sostituire su scala planetaria il processo all'antrachinone, che appare sicuramente vincente nell'ottenimento di soluzioni concentrate e prive di contaminanti, ma sarebbe piuttosto una tecnologia orientata a soddisfare delle esigenze più settoriali, quali sono quelle delle realtà sopra citate.

Sulla base di una analisi dei principali vantaggi e svantaggi della sintesi AO e della sintesi diretta, discussi in precedenza e schematizzati in Tab.1.2, è chiaro lo sforzo

che il mondo della ricerca compie nel tentativo di sviluppare in modo definitivo il processo di sintesi diretta. Risulta incoraggiante in questo senso riportare gli annunci da parte di BASF e Down Chemical dell'avvio nel 2008 di un impianto di sintesi diretta di H_2O_2 accoppiato all'eossidazione di propilene (HPPO: hydrogen peroxide-propylene peroxide) ^[29] e l'annuncio, da parte della Degussa, della nascita di un impianto pilota per la sintesi diretta di H_2O_2 (Figura 1.7). Queste evidenze, se vogliamo, sono la prova più concreta sia della possibilità di condurre a livello industriale tale reazione, sia degli interessi economici in gioco.

Figura 1.7: Impianto pilota della Degussa per la sintesi diretta di H_2O_2



1.6 COME SI INSERISCE QUESTO LAVORO DI TESI NELLA TEMATICA DELLA SINTESI DIRETTA DI H_2O_2 ?

Il Gruppo presso il quale ho condotto il Dottorato di Ricerca si occupa dal 1993 ^[30] della sintesi di catalizzatori eterogenei costituiti da nanocluster metallici supportati su polimeri funzionali reticolati. Tale tematica di ricerca è congiunta in modo diretto alle evidenze di letteratura che indicano nel Pd supportato la specie cataliticamente più attiva per la reazione di sintesi diretta. Il mio progetto di Dottorato si è quindi posto fin dall'inizio l'obiettivo di sfruttare specifiche conoscenze acquisite a Padova nel campo dei compositi polimero/metallo-nanostrutturato, per giungere alla sintesi di efficaci catalizzatori per la sintesi diretta di H_2O_2 . Il prossimo capitolo illustrerà in modo approfondito le caratteristiche di questi importanti compositi organici/inorganici.

CAPITOLO 2: NANOCUSTER METALLICI SUPPORTATI SU POLIMERI FUNZIONALI RETICOLATI

2.1 PREMESSA

I *Polimeri funzionali reticolati*, già noti comunemente come *resine funzionali* ^[31,32], sono da molti anni considerati supporti promettenti in catalisi metallica. Fin dal 1969 Haag e Whitehurst ^[33, 34] proposero di impiegare questi materiali come macro-ioni o macro-leganti per supportare, in fase liquida, specie metalliche cataliticamente attive in fase omogenea. In particolare, per questi complessi macromolecolari Grubbs ha coniato il termine “catalisi ibrida” nel 1972 ^[35]. E’ interessante osservare che, sebbene questa intuizione abbia promosso la produzione di migliaia di pubblicazioni scientifiche e di brevetti ^[36], la prima applicazione industriale pertinente è apparsa solo nel 1998 ^[37].

La proposta di Haag e Whitehurst fu accompagnata nello stesso anno da un altro importante brevetto di Wöllner e Neier, Bergbau Chemie ^[38], in cui i polimeri funzionali reticolati venivano proposti come supporti per palladio metallico per dare catalizzatori metallici polifunzionali del tipo M⁰/resina. Tali materiali trovarono immediate applicazioni nella sintesi innovativa “one-pot” del metilisobutilchetone da acetone e idrogeno molecolare, a cui seguirono altre tre applicazioni significative ^[39].

In contrasto con il forte interesse provocato dall’idea della catalisi in fase ibrida, questa seconda scoperta incontrò un interesse molto contenuto nella comunità accademica ed industriale ^[40], almeno fino all’inizio degli anni ‘90. In quegli anni iniziò a Padova uno studio sistematico della chimica catalitica di nanocluster metallici supportati da resine funzionali. Lo studio venne avviato con la messa a punto di protocolli di metallazione di polimeri funzionali reticolati ^[36] per la generazione di nanocluster metallici di dimensioni controllate all’interno dei loro domini nanoporosi ^[41, 42]. E’ interessante osservare che le numerose pubblicazioni prodotte tra il 1995 e il 2000 dalla collaborazione tra Padova e diverse Sedi universitarie collegate cominciano ad essere affiancate da lavori molto significativi di altri gruppi di ricerca americani ^[43], britannici ^[44,45], giapponesi ^[46] e cinesi ^[47].

Nanocluster metallici, “strange morsels of matter” ^[48] sono aggregati atomici di dimensioni nanometriche, costituiti da poche migliaia di unità (ca. 1000 nel caso di un

nanocluster sferoidale di Pd⁰ di 3 nm di diametro). I nanocluster metallici hanno proprietà fisiche [49] e chimico-fisiche [50,51] intermedie rispetto a quelle dei cluster molecolari e di oggetti metallici di tipo "bulk". A titolo di esempio, le nanopolveri mostrano, rispetto ai relativi materiali massivi, un'attività catalitica più elevata, punti di fusione minori (nanoparticelle di Au⁰ presentano un punto di fusione di ca. 300 °C contro 1057 °C di Au "bulk"), solubilità e velocità di diffusione più elevate; tali materiali, inoltre, possono presentare superplasticità e sono sinterizzabili in condizioni blande, per formare nanofasi ceramiche, che presentano notevoli proprietà meccaniche [49].

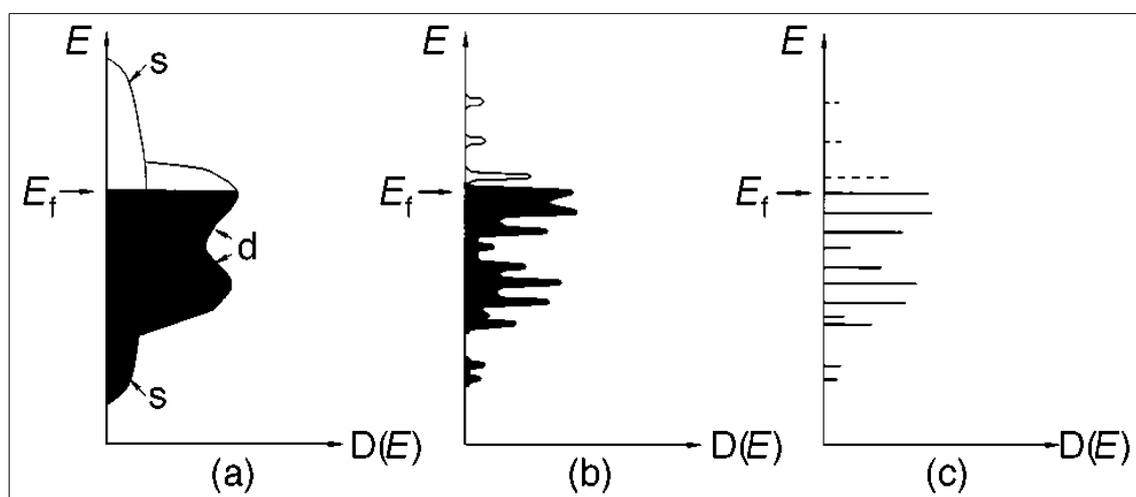


Figura 2.1. Stati elettronici in (a) particelle metalliche "bulk" con elettroni d e s quasi-delocalizzati, a formare una struttura a bande. In (b) gli elettroni cominciano a formare livelli energetici discreti, che sono completi nello stato molecolare (c) con elettroni di legame completamente localizzati.

A prescindere dall'interesse che questi nanosistemi rivestono per i cultori della Scienza dei Materiali, è noto da un secolo che i nanocluster metallici sono i "protagonisti" dell'atto catalitico nei tipici catalizzatori metallici supportati. E' necessario sottolineare che le proprietà di attivazione molecolare possedute da questi nanosistemi scaturiscono dalla loro natura di "quantum dots" (Figura 1.1), cioè di entità fisiche nelle quali i livelli elettronici sono di natura intermedia tra quelli dei sistemi molecolari e quelli dei sistemi metallici macroscopici. Si tratta, infatti, di oggetti nei quali più del 50% degli atomi costituenti sono localizzati sulla superficie e perciò caratterizzati da "dangling bonds" e da elevata insaturazione coordinativa.

Sulla base di una documentata fenomenologia, è noto che, nella catalisi esercitata da nanoparticelle metalliche, alcune reazioni di rilevanza tecnologica sono "structure sensitive" [52]: il loro decorso è cioè fortemente dipendente dalle dimensioni dei nanocluster metallici e dall'interazione che essi realizzano con il supporto.

Tale concetto è clamorosamente illustrato da numerosi esempi riportati in letteratura tra i quali l'ossidazione selettiva di CO a CO₂ ad opera di ossigeno molecolare, in eccesso di idrogeno, a temperature inferiori a 0 °C e in presenza di Au⁰ nanostrutturato di ca. 3 nm ^[53] e l'idrogenazione chemoselettiva di aldeidi α,β -insature e di chetoni α,β -insaturi ai corrispondenti alcoli insaturi catalizzata da Au⁰ nanostrutturato ^[54].

Alla luce di queste considerazioni, è chiaro che protocolli capaci di produrre nanocluster metallici di dimensione controllata, dispersi su supporti di natura chimico-fisica perfettamente predeterminata, sono particolarmente apprezzati da ricercatori e tecnologi dei processi chimici metallo-catalizzati.

2.2 RESINE FUNZIONALI: ASPETTI CHIMICI E MORFOLOGICI

Nell'ottica tradizionale della catalisi metallica eterogenea, i supporti sono utilizzati essenzialmente per disperdere e stabilizzare i nanocluster del componente attivo (metallo, ossido o altro). Tuttavia, in anni recenti, il ruolo chimico dei supporti come strumento di controllo sia della reattività complessiva che della selettività del processo catalitico ^[55] comincia a diventare così evidente da far considerare i supporti come veri e propri promotori dell'efficienza catalitica ^[56]. In questo contesto, la possibilità di realizzare reticoli polimerici *ad hoc* a seconda del tipo di reazione da promuovere, rende le resine dei supporti innovativi, i cui effetti co-catalitici possono essere pianificati in fase di progettazione del catalizzatore ^[57-59].

Le resine funzionali sono materiali organici isotropi, le cui catene macromolecolari risultano interconnesse generalmente da legami covalenti oppure da legami ad idrogeno particolarmente efficaci o fisicamente a causa di un intreccio delle catene polimeriche stesse. Tali materiali sono tipicamente dei polimeri funzionali, le cui catene polimeriche recano infatti gruppi atti a svolgere azioni chimiche, come, ad esempio, l'aggancio di centri metallici.

I polimeri funzionali reticolati possono essere classificati, a seconda della morfologia su scala macrometrica e nanometrica, in *microporosi* (tipo gel) e in *macroporosi* (macroreticolari) ^[60] (Figura 2.2).

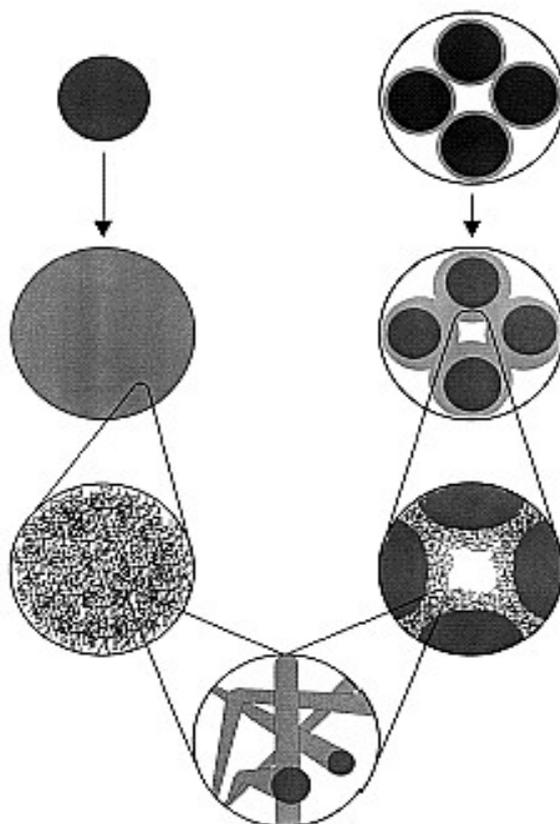


Figura 2.2. Rappresentazione schematica della morfologia su scala micrometrica e nanometrica di resine di tipo gel e macroporose.

Le resine di tipo gel non possiedono, allo stato secco, alcuna porosità su scala micrometrica, in accordo con le caratterizzazioni porosimetriche e con la microscopia SEM; tali sistemi sviluppano comunque un'estesa porosità su scala nanometrica allo stato rigonfiato. Le resine macroporose, invece, possiedono allo stato secco una porosità su scala micrometrica e anche questi materiali, allo stato rigonfiato, mostrano domini nanoporosi. La nanoporosità complessiva di resine funzionali di tipo gel (Figura 2.2) può essere ragionevolmente modulata controllando il grado di reticolazione^[39, 61 62 63, 42] e, conseguentemente, l'accessibilità dell'interno di una data particella di resina vista come "microreattore". Analogamente, anche la porosità di resine macroporose può essere controllata sulla base di espedienti sintetici, ad esempio impiegando opportuni templanti^[60].

E' importante sottolineare che entrambe le categorie di materiali possono svolgere azioni chimiche soltanto nello stato rigonfiato e che possono perciò essere utilizzate per la preparazione di catalizzatori eterogenei da impiegare esclusivamente in *fase liquida*.

La funzionalità chimica di questi materiali influenza la loro capacità di rigonfiarsi in un opportuno mezzo solvente e, di conseguenza, ne condiziona il possibile utilizzo^[60,64]. Passando da gruppi funzionali polari ad apolari, il volume specifico di

questi materiali, in un determinato solvente, cambia drammaticamente ^[61,65], con notevoli conseguenze nel loro utilizzo. I gruppi funzionali giocano (*vide infra*) un ruolo critico nell'aggancio dei centri metallici desiderati e, di conseguenza, nella dispersione delle nanoparticelle metalliche nel corpo delle particelle di resina funzionale.

Altre caratteristiche delle resine funzionali che devono essere considerate, studiate e impiegate sono la porosità e la stabilità termica. Piuttosto sorprendentemente per un materiale organico, la stabilità termica di polimeri funzionali reticolati è significativa fino a 300-400 °C ^[66], come largamente dimostrato in questi laboratori per resine poliacriliche in flusso di azoto ^[42].

2.3 PRINCIPALI MODALITÀ DI SINTESI DI NANOPARTICELLE METALLICHE

La produzione e la dispersione di nanoparticelle metalliche su supporti inorganici e carbone amorfo si basa su tecnologie ben consolidate nella catalisi industriale e nella ricerca di base ^[67,68]. In particolare, le principali strategie di preparazione risultano essere le seguenti:

1. trattamento riduttivo, in condizioni strettamente controllate, dei precursori dei nanocluster metallici, dopo mescolamento (e spesso reazione) con i precursori dei relativi supporti o con i supporti stessi ^[69].
2. adsorbimento dei precursori dei nanocluster metallici sui supporti da una fase fluida e successiva decomposizione termica o riduzione ^[70, 71].
3. generazione di nanocluster metallici metastabili di dimensioni controllate in un mezzo liquido e successivo trasferimento per adsorbimento sul supporto ^[72, 73].
4. deposizione di atomi metallici dalla fase vapore sul supporto, dopo atomizzazione del metallo con mezzi opportuni, quali, ad esempio, trattamenti termici, sputtering, bombardamento con radiazione laser; in particolare, mediante l'uso del laser ("Pulsed Laser Deposition") è possibile ottenere un accurato controllo dimensionale ^[74].
5. riduzione di ioni metallici o di specie molecolari contenenti centri metallici, agganciati a matrici solide di opportuna porosità, attraverso l'interazione con gruppi funzionali della resina, in modo da ottenerne una distribuzione omogenea del metallo all'interno del supporto ^[41].

A quest'ultima categoria si può ricondurre la produzione di nanocluster metallici di dimensioni controllate all'interno di polimeri funzionali reticolati di tipo gel [41, 42,65,75, 76,77.], un metodo finora poco utilizzato e che rappresenta sostanzialmente una novità nel settore.

In seguito al numero di studi delle proprietà nanostrutturali di resine funzionali [62-64,78,79,80,81] condotti in questi Laboratori [62-64,78,79,80,81], è chiaramente emersa la possibilità di utilizzare resine funzionali quali "stampi" macromolecolari per la sintesi di nanocluster metallici con dimensioni controllate ("*Template Controlled Synthesis*", TCS). Il concetto dell'approccio TCS è illustrato in Figura 1.3.

Questo approccio sintetico si basa sull'effetto di "contenimento" della crescita dei nanocluster metallici esercitato dai domini nanoporosi della matrice polimerica. Mediante la strategia TCS è quindi possibile ottenere catalizzatori, con nanoparticelle metalliche di dimensioni controllate, supportati direttamente da resine funzionali di tipo gel. Questi materiali richiedono, in generale, la presenza di un opportuno mezzo liquido per rigonfiare il supporto e rendere accessibili ai reagenti i nanocluster, per cui l'approccio TCS *per sé* appare di interesse per lo sviluppo di catalizzatori utili in reazioni "*structure sensitive*", condotte in condizioni *solido-liquido*.

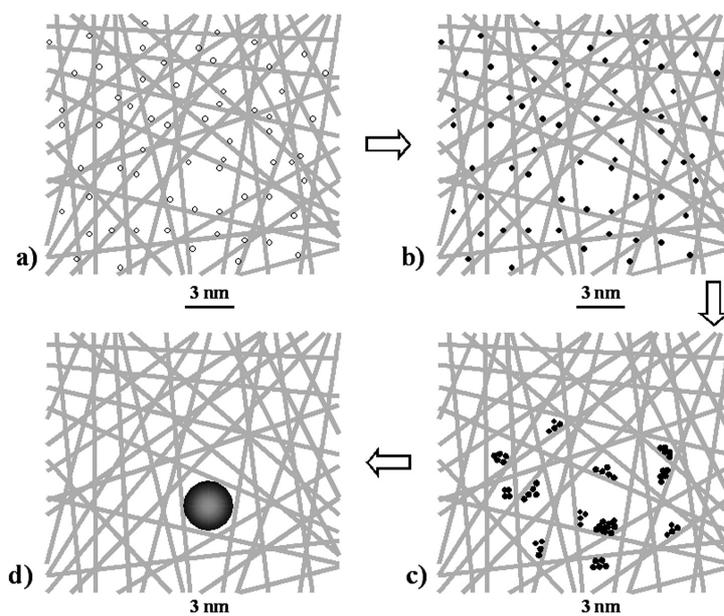


Figura 1.3. Generazione di nanoparticelle di Pd⁰ all'interno di resine funzionali (approccio "Template Controlled Synthesis", TCS). La figura mostra una sezione bidimensionale di un elemento di volume sferoidale di ca. 20 nm di diametro. Le catene macromolecolari sono interconnesse da brevi catene reticolanti (non rappresentate). a) Pd^{II} è disperso omogeneamente all'interno della struttura polimerica; b) Pd^{II} viene ridotto a Pd⁰ mediante riduzione chimica; c) atomi di Pd⁰ cominciano ad aggregare in subnanocluster; d) si è formato un singolo nanocluster di 3 nm che viene "bloccato" all'interno della maglia più grande presente in questa "sezione" di reticolo polimerico.

2.4 CATALIZZATORI SU RESINE FUNZIONALI VS CATALIZZATORI TRADIZIONALI

Dal punto di vista morfologico, su scala nanometrica i catalizzatori metallici supportati su resina differiscono notevolmente dai catalizzatori tradizionali basati su supporti tradizionali (Figura 1.4).

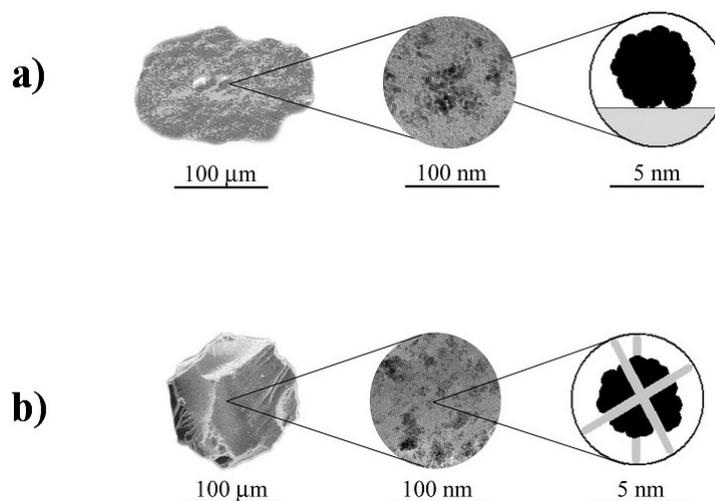


Figura 1.4. Confronto tra catalisi metallica su supporti inorganici (a) e catalisi metallica all'interno di una struttura organica polimerica (b) (vedi testo).

Infatti, nei convenzionali catalizzatori metallici supportati, il supporto è tipicamente una microfase inorganica, le cui proprietà chimiche sono controllabili solo limitatamente. Al contrario, nel caso di nanocluster metallici supportati, le particelle di supporto sono microfasi organiche rigonfiabili, le cui caratteristiche fisiche, fisico-chimiche e chimiche sono progettabili e controllabili [39].

La natura della matrice macromolecolare può modificare apprezzabilmente la selettività, la termodinamica e la cinetica delle reazioni condotte all'interno dei domini rigonfiati della resina, rispetto a quelle attese per la reazione condotta nel solvente bulk [80].

I reagenti coinvolti in una reazione metallo-catalizzata devono riuscire ad entrare nella particella di resina funzionale rigonfiata (*microreattore*); quest'ultima esercita perciò una selettività dimensionale, che può essere controllata variando il grado di reticolazione del reticolo macromolecolare. Nel microreattore i reagenti incontrano un mezzo liquido la cui composizione può risultare piuttosto diversa dalla composizione della soluzione bulk, come avviene, ad esempio, nel caso di una miscela di due solventi, che mostrano affinità diverse con le catene polimeriche [82,80]. Inoltre, come già

anticipato, anche gli aspetti cinetici e termodinamici della reazione catalizzata possono differire significativamente rispetto a quelli esistenti nel mezzo bulk stesso ^[39]. Ne consegue che catalizzatori metallici basati su resine funzionali devono essere considerati catalizzatori innovativi, in cui il supporto è in grado di esercitare una promozione o azioni co-catalitiche che non sono facilmente ottenibili nel caso di catalizzatori metallici convenzionali, supportati da ossidi e carbone amorfo, in condizioni gas-liquido.

Un'ampia documentazione, ottenuta in questi laboratori, mostra che la diffusione molecolare verso l'interno di particelle di resina reticolate al 2-6% non rappresenta una limitazione della reattività di questi sistemi in applicazioni catalitiche ^[62-64, 78-80] : di fatto la mobilità rotazionale e traslazionale di molecole di opportune dimensioni risulta affetta solo moderatamente da effetti di microviscosità in buoni solventi rigonfianti ^[80].

CAPITOLO 3: POLIMERI FUNZIONALI RETICOLATI, APPROCCIO TCS PER LA SINTESI DEI COMPOSITI M°/RESINA E METODOLOGIE ANALITICHE ATTE ALLA LORO CARATTERIZZAZIONE

3.1 COMPOSIZIONE DEI POLIMERI FUNZIONALI RETICOLATI

Nel capitolo precedente l'approccio TCS "*Template Controlled Synthesis*" è stato presentato come una delle valide strategie sintetiche ai fini dell'ottenimento di nanocluster metallici aventi dimensioni controllate. L'approccio si basa sull'utilizzo di un polimero funzionale quale supporto per nanocluster; esso viene comunemente indicato con il termine *resina*, ed è tipicamente costituito da una terna di monomeri che comprende un monomero *strutturale*, un monomero *reticolante* e un monomero *funzionale*. Quello *strutturale* è solitamente presente a maggior concentrazione molare e costituisce il vero e proprio scheletro del polimero, su tale struttura tridimensionale si innesta, in sede di polimerizzazione, il *monomero funzionale*, o *gruppo funzionale pendente*. Il suo nome è dovuto al fatto che esso presenta un preciso gruppo chimico che è funzionale allo svolgimento di una altrettanto precisa azione di tipo chimico. Può ad esempio essere uno scambiatore acido o basico o un gruppo legante per centri metallici. Il monomero *reticolante* infine permette il cross-linking delle catene polimeriche, conferendo al network tridimensionale così ottenuto una resistenza meccanica che normalmente è tanto maggiore quanto maggiore è il grado di reticolazione.

La morfologia dei polimeri funzionali e la loro suddivisione in resine di tipo gel e macroreticolari è già stata discussa nel capitolo 2; in questo contesto è importante ricordare come le proprietà del polimero possano essere modulate in base alla scelta dei monomeri costituenti. La scelta di monomeri idrofilici impartirà al polimero caratteristiche idrofiliche, monomeri idrofobici daranno proprietà idrofobiche, monomeri ingombranti come il dodecilmetacrilato daranno catene polimeriche che, essendo le une ben distanziate dalle altre, rendono il polimero facilmente comprimibile e così via. La scelta di determinati gruppi funzionali, permetterà al polimero di essere uno scambiatore acido o basico, mentre l'impiego di determinati leganti per metalli permetterà di ancorare per esempio molecole cataliticamente attive, rendendo così il

polimero un vero e proprio catalizzatore ibrido [35]. Ai fini del lavoro che verrà presentato in questa Tesi è importante fare alcune precisazioni circa l'aggancio dei centri metallici al monomero funzionale, visto che questa proprietà è alla base del primo step sintetico per l'ottenimento di nanocluster metallici supportati su polimero. In via del tutto generale possiamo affermare che tale ancoraggio può espletarsi attraverso una semplice interazione ionica tra il precursore metallico carico ed il sito ionico fisso (Figura 3.1 equazioni 2, 2') oppure può realizzarsi attraverso la formazione di un legame covalente tra il precursore metallico e il gruppo pendente (Figura 3.1 equazione 1).

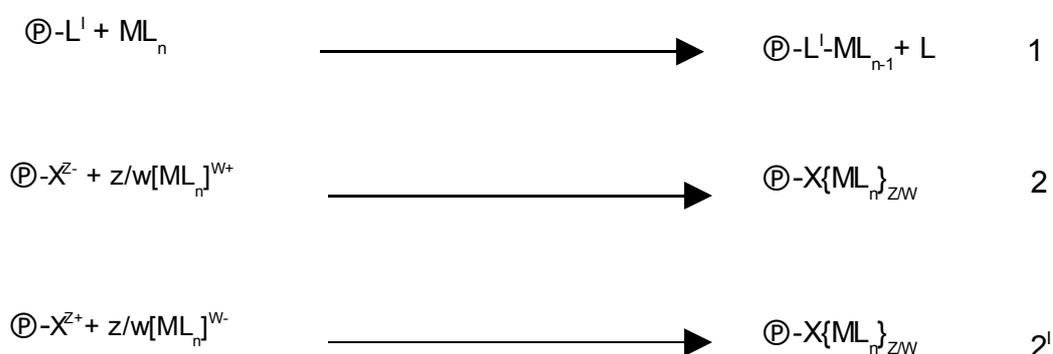


Figura 3.1: Forme di coordinazione di centri metallici ai polimeri funzionali \textcircled{P} = polimero

3.2 SINTESI DEI POLIMERI FUNZIONALI RETICOLATI

Le resine funzionali sono tipicamente ottenute per *polimerizzazione in sospensione* di co-monomeri vinilici [83] ma il metodo alternativo scelto per le polimerizzazioni condotte in questo lavoro di Tesi è la *polimerizzazione radicalica γ -indotta*. La prima via consiste nel preparare una sospensione acquosa della miscela di monomeri a cui si aggiunge un iniziatore radicalico. La polimerizzazione che ne segue è un processo esotermico in un mezzo in cui i monomeri sono insolubili e quindi dispersi sotto forma di piccole gocce; il risultato è la graduale trasformazione della fase liquida in solida e la formazione delle tipiche “perline” che caratterizzano le resine commerciali. L’accurata scelta delle condizioni di reazione e l’uso di tensioattivi permettono un buon controllo dimensionale delle particelle in formazione. Nella polimerizzazione radicalica γ -indotta, invece, si opera su una miscela pura di monomeri, in assenza di catalizzatore e di solvente, evitando così la presenza di prodotti indesiderati nel polimero finale. La miscela viene esposta, a temperatura ambiente, o anche a -70°C a radiazioni γ le quali

inducono la formazione di radicali senza utilizzo di iniziatori. A polimerizzazione avvenuta la resina si presenta di aspetto vetroso, e limpido e non sono osservabili separazioni di fase comunemente derivanti da segregazione di monomeri. La lunga esperienza acquisita con tale polimerizzazione in questi Laboratori ha fatto di questa tecnica un formidabile strumento di sintesi per un vasta tipologia di resine [39]

3.3 RIGONFIAMENTO DEI POLIMERI FUNZIONALI RETICOLATI

Quando sono poste a contatto con opportuni mezzi liquidi, le resine subiscono un fenomeno di rigonfiamento (aumento netto del volume specifico), a seguito del quale le catene polimeriche manifestano una profonda modificazione strutturale e assumono caratteristiche da pseudosoluti. Il fenomeno di rigonfiamento è interpretato, su basi termodinamiche, come un processo di “diluizione” delle catene polimeriche che costituiscono il reticolo. La diluizione risulta favorita entropicamente e può venir inibita o esaltata dal contributo entalpico dovuto alla solvatazione delle catene. L’atto del rigonfiamento cessa quando la tendenza termodinamica del solvente a penetrare nel reticolo viene controbilanciata dalle tensioni generate nella struttura reticolare in espansione. L’espansione del polimero rigonfiato (che allo stato secco si presenta nella tipica forma di particelle submillimetriche) è dovuta infatti alla pressione osmotica esercitata su ogni particella di resina e cessa quando tale pressione è uguagliata da una contropressione generata dalle forze elastiche dovute allo “srotolamento” delle catene polimeriche. Il grado di rigonfiamento dipende quindi dalla natura lipofila o idrofila dei monomeri, dalla reticolazione e dalla natura del solvente.

La fase di rigonfiamento è estremamente importante poiché la solvatazione delle catene polimeriche produce la formazione di una notevolissima nanoporosità (Paragrafo 2.2) che è altrimenti inesistente, *allo stato secco, nelle resine di tipo gel*. Il questo modo si ottiene un aumento marcato dell'area superficiale del polimero e diventano così accessibili tutti i suoi siti funzionali. Per queste motivazioni deve essere ben chiaro che *la chimica delle resine microporose è per definizione una chimica del loro “swollen state”*.

3.4 FASI DELL'APPROCCIO TCS PER LA SINTESI DI NANOPARTICELLE METALLICHE ALL'INTERNO DI RESINE FUNZIONALI

Il protocollo sintetico per l'ottenimento di nanocluster metallici supportati su polimeri funzionali, indicato con l'acronimo TCS (*"Template Controlled Synthesis"*) prevede che il polimero in questione, di granulometria ben definita (Vedi Parte Sperimentale) venga inizialmente rigonfiato per circa due ore in un apposito solvente che sarà, al tempo stesso, il solvente della successiva fase di metallazione.

Quando questa condizione viene raggiunta è possibile operare la dispersione su di esso del complesso precursore metallico (Figura 3.2) mediante semplice aggiunta della soluzione che lo contiene

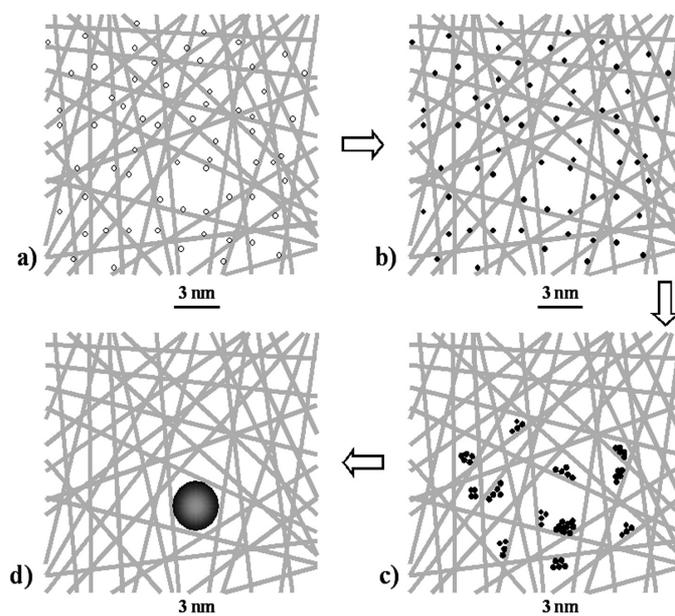


Figura 3.2. Generazione di nanoparticelle di Pd⁰ all'interno di resine funzionali (approccio "Template Controlled Synthesis", TCS). La figura mostra una sezione bidimensionale di un elemento di volume sferoidale di ca. 20 nm di diametro. Le catene macromolecolari sono interconnesse da brevi catene reticolanti (non rappresentate). a) Pd^{II} è disperso omogeneamente all'interno della struttura polimerica; b) Pd^{II} viene ridotto a Pd⁰ mediante riduzione chimica; c) atomi di Pd⁰ cominciano ad aggregare in subnanocluster; d) si è formato un singolo nanocluster di 3 nm che viene "bloccato" all'interno della maglia più grande presente in questa "sezione" di reticolo polimerico.

E' in questa fase che si rivela fondamentale la presenza di un gruppo pendente funzionale che permetta di legare il metallo alla matrice organica attraverso una delle tre forme di coordinazione riportate in Figura 3.1. Se si desidera ottenere una particella di polimero nel quale la distribuzione del metallo sia solo periferica, (pellicolare) è sufficiente scegliere un solvente del complesso precursore che sia scarsamente rigonfiante per il polimero. In tal modo il solvente bagnerà prevalentemente solo la zona

superficiale delle particelle polimeriche permettendo la distribuzione del metallo solo in quest'area. Viceversa per una distribuzione omogenea del metallo si ricorrerà ad un solvente altamente rigonfiante.

La fase successiva è quella detta di *riduzione* in cui il metallo viene ridotto allo stato zerovalente, in questa condizione gli atomi di metallo sono liberi di muoversi nel reticolo polimerico ed iniziano ad aggregare gli uni sugli altri fino a formare singoli nanocluster le cui dimensioni sono correlate alle dimensioni del poro che li ospita ^[41]. Gli agenti riducenti tipicamente utilizzati in questo lavoro di Tesi sono stati alcoli quali MeOH e EtOH a riflusso, oppure NaBH₄.

Da un vista pratico l'approccio TCS è molto semplice e normalmente il successo dei vari step sintetici può facilmente essere riscontrato. Infatti il rigonfiamento delle resine di tipo gel si manifesta attraverso un evidente aumento di volume della massa polimerica, la dispersione del metallo sui gruppi funzionali è invece confermata da una evidente variazione di colore. Infatti la soluzione di complesso precursore normalmente è colorata, e decolora a mano a mano che il polimero coordina, e quindi sottrae, complesso metallico dalla soluzione. Per esempio il Pd(OAc)₂ in acetone è arancione; se tale soluzione viene posta a contatto con un polimero in grado di coordinare il Pd si osserva una progressiva decolorazione della soluzione. La fase di riduzione invece, porta alla formazione di nanocluster che impartiscono una colorazione molto scura al supporto polimerico che in condizioni normali è invece bianco. Questo processo, qualora si ricorra all'utilizzo di riducenti forti, quale il NaBH₄ è immediato al punto che si osserva in pochi secondi un completo annerimento del solido.

3.5 METODOLOGIE ANALITICHE ATTE ALLA CARATTERIZZAZIONE DEI COMPOSITI M⁰/RESINA

3.5.1 MISURE DI RIGONFIAMENTO SAV (SPECIFIC ABSORBED VOLUME)

Disporre di una tecnica in grado di determinare con precisione la rigonfiabilità dei supporti usati costituisce un punto di vitale importanza per il tipo di chimica in cui si innesta questo lavoro di Tesi. La tecnica in questione è indicata con l'acronimo SAV "Specific Absorbed Volume" ed il suo impiego è ormai consolidato presso il Gruppo di ricerca che mi ospita. La misura è basata sulla variazione di peso di una data quantità di resina in seguito al rigonfiamento. Si pone una quantità pesata di campione su di un filtro di Gooch (Figura 3.3b) e si aggiunge una quantità di solvente tale che il suo livello

sia più alto del livello massimo che la resina può assumere in seguito al rigonfiamento (Figura 3.3c). Si lascia rigonfiare la resina per circa 24 ore (Figura 3.3d) e si pone quindi il Gooch in centrifuga per 20 minuti a 2000 giri al minuto (Figura 3.3e) e il peso risultante consente di determinare con cura la massa di solvente assorbito per unità di massa di resina secca. Con questo trattamento si allontana la frazione di solvente che non partecipa direttamente al rigonfiamento della resina. Dopo aver pesato il Gooch carico di resina rigonfiata (*pesata n°1*) si tratta in stufa da vuoto per 48 ore a 60°C a 6 mmHg, e si pesa nuovamente il tutto (*pesata n°2*). Si effettua infine una terza pesata (*pesata n°3*) del gooch perfettamente pulito ed asciutto.

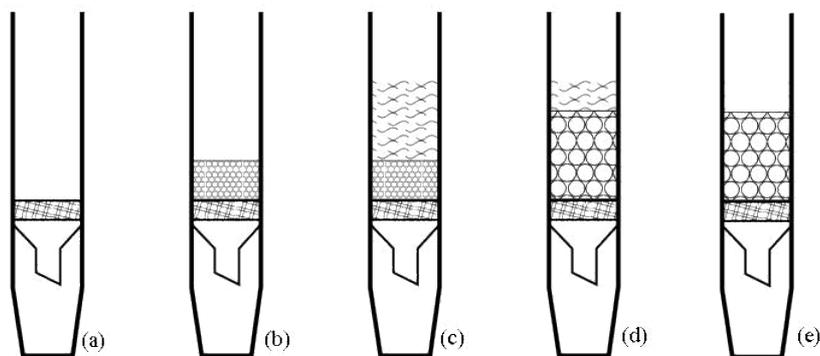


Figura 3.3: Fasi delle prove SAV di rigonfiamento

pesata n°1 = gooch + resina + solv. rigonfiante

pesata n°2 = gooch + resina

pesata n°3 = gooch

I tre valori ottenuti permettono di ricavare la misura di rigonfiamento del campione espressa come volume di solvente assorbito per unità di massa attraverso la seguente relazione

$$SAV = (m_s / d) * 1 / m_c$$

In cui m_s è la massa del campione impregnato di quel dato solvente, d è la densità del solvente e m_c è la massa del campione secco. Le misure condotte hanno dimostrato che dopo i primi 20 minuti di centrifugazione non si verifica ulteriore significativa perdita di peso per altri dieci minuti circa di trattamento.

3.5.2 CARATTERIZZAZIONE ISEC: “INVERSE STERIC EXCLUSION CHROMATOGRAPHY”

La tecnica ISEC (“Inverse Size Exclusion Chromatography”) [84, 85] è un’applicazione particolare della tradizionale cromatografia di esclusione sterica (“Size Exclusion Chromatography”, SEC), detta anche cromatografia a esclusione di gel (“Gel Permeation Chromatography”, GPC). I dati ISEC permettono di ottenere informazioni sulla distribuzione dei volumi dei nanopori del materiale investigato. Ciò è reso possibile da un appropriato trattamento matematico dei volumi di eluizione di una serie di soluti standard. L’apparecchiatura utilizzata per misure ISEC è simile alla strumentazione normalmente usata per misure HPLC.

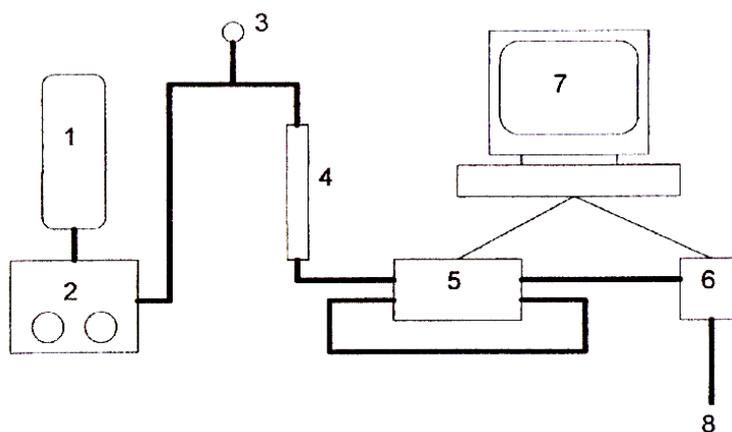


Fig 3.3: Schema dello strumento utilizzato per le misure ISEC: 1) riserva di fase mobile; 2) pompa; 3) iniettore ad anello; 4) colonna cromatografica; 5) rivelatore; 6) contagocce; 7) computer; 8) scarico eluente

La misura ISEC consiste nel monitorare il flusso della fase mobile attraverso una colonna cromatografia riempita con la resina di tipo gel sottoposta ad indagine. Questa deve essere in forma particellare e rigonfiata in un determinato solvente che costituisce, allo stesso tempo, anche la fase mobile nella quale sono contenute sonde molecolari di raggio idrodinamico ben noto. Le molecole di soluto diffondono così selettivamente attraverso la fase gel nanoporosa, con un tempo di ritenzione che dipende esclusivamente dalle dimensioni del soluto solvatato rispetto a quelle delle maglie reticolari. E’ essenziale per misure ISEC che le interazioni tra soluto e fase stazionaria siano di natura esclusivamente sterica, non devono cioè esistere interazioni di tipo entalpico.

INTERPRETAZIONE DATI ISEC

L'interpretazione dei dati cromatografici si basa sul modello matematico dei pori cilindrici ^[84] o sul modello matematico di Ogston ^[85]. Quest'ultimo modello, proposto nel 1958, si applica a sistemi rappresentabili come una sospensione omogenea di fibre cilindriche rigide, di raggio r_c , orientate casualmente nello spazio e di lunghezza (l) "infinita" ($l \gg r_c$). Esso permette di determinare il coefficiente di distribuzione K per particelle sferiche di raggio r_s :

$$K = \exp[-\pi c (r_c + r_s)^2]$$

dove c indica la densità di catena, cioè la lunghezza totale delle fibre per unità di volume di fase stazionaria.

Il volume di eluizione di un soluto può essere espresso con la seguente relazione:

$$V_e = V_0 + KV_p$$

Dove: V_e = volume di eluizione del soluto

V_0 = volume morto della colonna

V_p = volume totale delle "cavità" della fase stazionaria

K = coefficiente di distribuzione del soluto ($0 < K < 1$)

Poiché la fase stazionaria del sistema in esame è polidispersa, il volume di eluizione di un soluto standard può essere descritto come somma di contributi di n domini a diversa densità di catena:

$$V_e = V_0 + KV_p = V_0 + \sum_n K_i V_i$$

Dove: K_i = coefficiente di distribuzione di Ogston per il dominio a densità di catena c_i

V_i = volume del dominio con densità di catena c_i

Per n valori di c_i scelti a priori, si possono calcolare i valori di K ; rimangono, perciò, come uniche incognite i valori di V_i , che si determinano risolvendo numericamente il sistema di equazioni ottenuto dai volumi di eluizione di $n' > n$ soluti standard. Il risultato finale è dato dai volumi caratterizzati dalle densità di catena precedentemente scelte. Tali volumi sono usati per il calcolo della nanoporosità del reticolo macromolecolare.

Questa grandezza viene espressa con la concentrazione di catena polimerica (nm/nm^3) (densità di catena), che nelle resine di tipo gel varia da 2 (corrispondente a nanopori di circa 1 nm) a $0.2 \text{ nm}/\text{nm}^3$ (nanopori da circa 5 nm). La media lineare delle densità di catena c_i pesate con i volumi V_i , dà, infine, il parametro di “densità di catena medio ponderale” c .

Un altro modello usato per la trattazione dei dati cromatografici è il modello dei “pori cilindrici”. In base a questo modello il volume di ogni singolo poro è descritto come la somma dei volumi di un set di cilindri in esso collocato. Un vantaggio immediato che lo caratterizza è quello di fornire direttamente il diametro dei pori in nm anziché fornirne il valore indiretto tramite la densità di catena (modello di Ogston). Per quanto riguarda il presente lavoro di tesi, ho avuto modo di elaborare i dati sperimentali con entrambi i formalismi matematici ed ho scelto di rappresentare i risultati secondo il modello dei pori cilindrici in modo da rendere possibile una immediata correlazione con le dimensioni dei nanocluster.

3.5.3 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA TGA

In una analisi termogravimetrica si effettua la registrazione continua della massa di campione in atmosfera controllata, in funzione della sua temperatura la quale viene aumentata in maniera lineare nel tempo. L'importanza delle indagini termogravimetriche emerge nel momento in cui si vogliono determinare le temperature massime di utilizzo di questi materiali per impedire sia la loro termodecomposizione sia la loro depolimerizzazione. Tali misure permettono di stabilire non solo le temperature massime di esercizio dei compositi $M^{\circ}-\text{P}$ ma possono essere anche utili per l'immediata individuazione del grado di “pulizia” della resina nei riguardi di solventi eventualmente assorbiti.

3.5.4 ANALISI TEM

Un microscopio a trasmissione elettronica è costituito da una sorgente della radiazione, da un condensatore, da un obiettivo e da uno schermo fluorescente. Il fascio di elettroni accelerato da una tensione di 200 kV viene focalizzato in un raggio del diametro di circa $4\mu\text{m}$ attraverso le lenti del condensatore e diretto contro il campione.

Una parte del fascio attraversa il campione e colpisce la lente obiettivo la quale lo proietta su di uno schermo fluorescente (o su una pellicola fotografica) in modo da permettere l'osservazione da parte dell'operatore.

Poiché gli elettroni devono propagarsi nel vuoto al fine evitare collisioni con le molecole dell'aria e quindi deviazioni del fascio si mantiene una pressione dell'ordine di 10^{-9} Pa. Se si vuole ottenere una buona risoluzione, considerando che gli elettroni hanno un basso potere penetrante, bisogna realizzare l'immagine microscopica su dei campioni molto sottili. Si ottiene, nel caso di foto TEM di nanocluster dispersi su resine microporose, una immagine formata da aree più scure corrispondenti ai nanocluster in cui il metallo permette la trasmissione solo di pochi elettroni e da aree chiare, la resina microporosa, dove sono invece trasmessi più elettroni.

L'indagine TEM permette di dare una stima delle dimensioni medie dei nanocluster formati all'interno delle resine microporose. Tale stima è tanto più attendibile quanto maggiore è il numero di nanocluster presi in esame.

3.5.5 ANALISI A-XRD (ANOMALOUS X RAY DIFFRACTION)

La tecnica a-XRD è una valida tecnica spettroscopica che permette di registrare con precisione pattern di diffrazione di sistemi cristallini in condizioni tali da avere lo scattering di un solo elemento alla volta. Questa tecnica è pertanto simile alla più conosciuta tecnica XRD, ma è caratterizzata da una maggiore selettività verso l'elemento indagato. L'elevata selettività deriva dalla sottrazione matematica di spettri di diffrazione ottenuti modulando l'energia del fascio incidente entro un preciso range energetico.

I sistemi chimici esaminati nel presente lavoro di Tesi sono costituiti da sistemi altamente dispersi di nanocluster monometallici di Au⁰ o di Pd⁰ o nanocluster bimetallici Au⁰/Pd⁰. Essendo i parametri reticolari di cella di questi due elementi molto simili per riuscire a discriminare, nel caso di sistemi bimetallici, la diffrazione di uno o dell'altro elemento si richiede una sorgente energetica ad alta brillantezza e ad energia finemente regolabile. Questi requisiti corrispondono alle caratteristiche della luce di sincrotrone di Grenoble presso il quale sono state condotte le misure a-XRD (Beamline BM08 : General Italian Line for Diffraction and Absorption, GILDA, European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, Francia).

3.5.6 RIEPILOGO DELLE TECNICHE ANALITICHE UTILIZZATE PER LA CARATTERIZZAZIONE DEI COMPOSITI M⁰/RESINA

Nei paragrafi 3.5.1 - 3.5.5 sono state presentate una lista di tecniche analitiche utilizzate in questo lavoro di Tesi. Esse hanno permesso di studiare le caratteristiche del supporto polimerico (morfologia e proprietà fisiche) o la natura dei cluster metallici in esso dispersi. La tabella 3.1 di seguito riportata riassume in modo schematico le principali caratteristiche, e le informazioni ottenibili, dalle diverse tecniche analitiche utilizzate nel presente lavoro di Tesi.

Tab. 3.1: Tecniche analitiche utilizzate per la caratterizzazione di polimeri e cluster metallici

Tecnica Analitica	Informazioni ottenibili	Osservazioni
SAV	Permette di determinare la rigonfiabilità dei polimeri nei solventi indagati	Prova condotta in appositi Gooch
ISEC	Determina la distribuzione dimensionale dei pori nel polimero rigonfiato	Prova cromatografica condotta su polimero rigonfiato
TGA	Range termico di impiego del materiale. Presenza nel polimero di solventi o specie volatili	Misura la variazione di massa in funzione della temperatura
TEM	Dimensione media dei cluster supportati su polimero	La dimensione media è tipicamente basata su alcune centinaia di cluster
A-XRD	Informazioni strutturali sui cluster di campioni bimetallici mediante diffrazione dei raggi X.	I contributi di diffrazione di Au e Pd sono ottenuti separatamente sfruttando il fenomeno dello scattering anomalo

CAPITOLO 4 : CATALIZZATORI MONO E BIMETALLICI A BASE DI NANOCUSTER DI Au^0 , Pd^0 E Au^0/Pd^0 DISPERSI SU RESINE FUNZIONALI DI TIPO GEL

4.1 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL POLIMERO M-D 10-4

Allo scopo di sintetizzare dei catalizzatori per la reazione di sintesi diretta di H_2O_2 potenzialmente adatti per l'utilizzo in solventi acquosi o alcolici si è polimerizzata via irraggiamento γ una resina di *tipo gel* dalle caratteristiche spiccatamente idrofiliche. Nella fattispecie la sua composizione monomerica prevede un 4% mol. di reticolante MBAA: N,N'-metilenebisacrilammide, 10% mol del monomero funzionale MTEMA: 2-metiltio etilmetacrilato e 86% mol. del monomero DMAA: dimetilacrilammide (Figura 4.1).

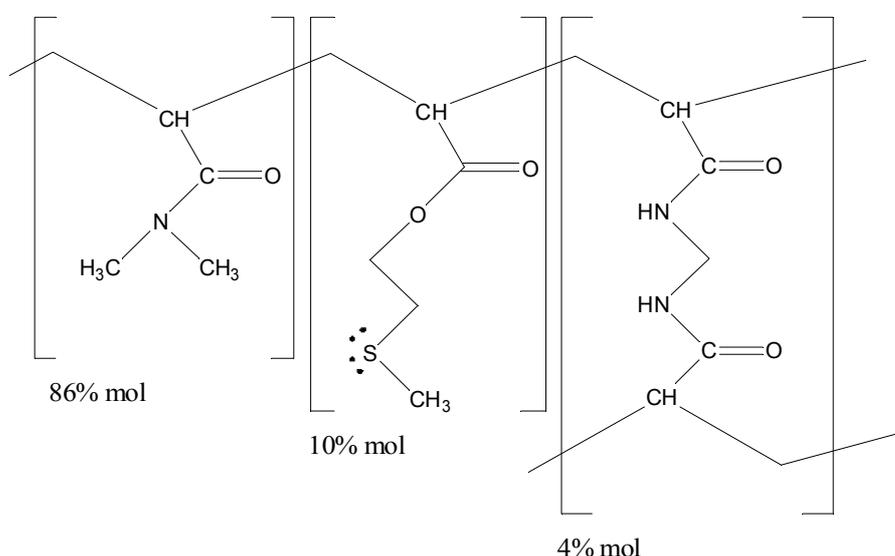


Fig. 4.1: Struttura del polimero M-D 10-4

Resine di simile composizione monomerica erano già state in precedenza sintetizzate presso i laboratori del Gruppo di Ricerca che mi ha ospitato ed utilizzate quali supporti per nanocluster di Au e Pd destinati a catalizzare la reazione di ossidazione con O_2 di alcoli in soluzione. ^[42, 77] La percentuale molare del 4% di reticolante MBAA è stata scelta sulla base dell'esperienza acquisita nella sintesi di resine di tipo gel per le quali, la quantità ottimale di reticolante, è classicamente compresa nel range 2-8% mol.

La polimerizzazione γ indotta, della miscela di monomeri reciprocamente miscibili, è stata condotta in una fiala in vetro pirex ed ha portato all'ottenimento di un cilindro di resina (Vedi parte sperimentale) che è stato poi lavato, frantumato e sottoposto ad alcune analisi di routine quali spettrofotometria IR (Fig. 4.2), analisi termogravimetrica (Fig. 4.3), analisi elementare (Tab 4.1) e analisi SEM (Fig 4.4).

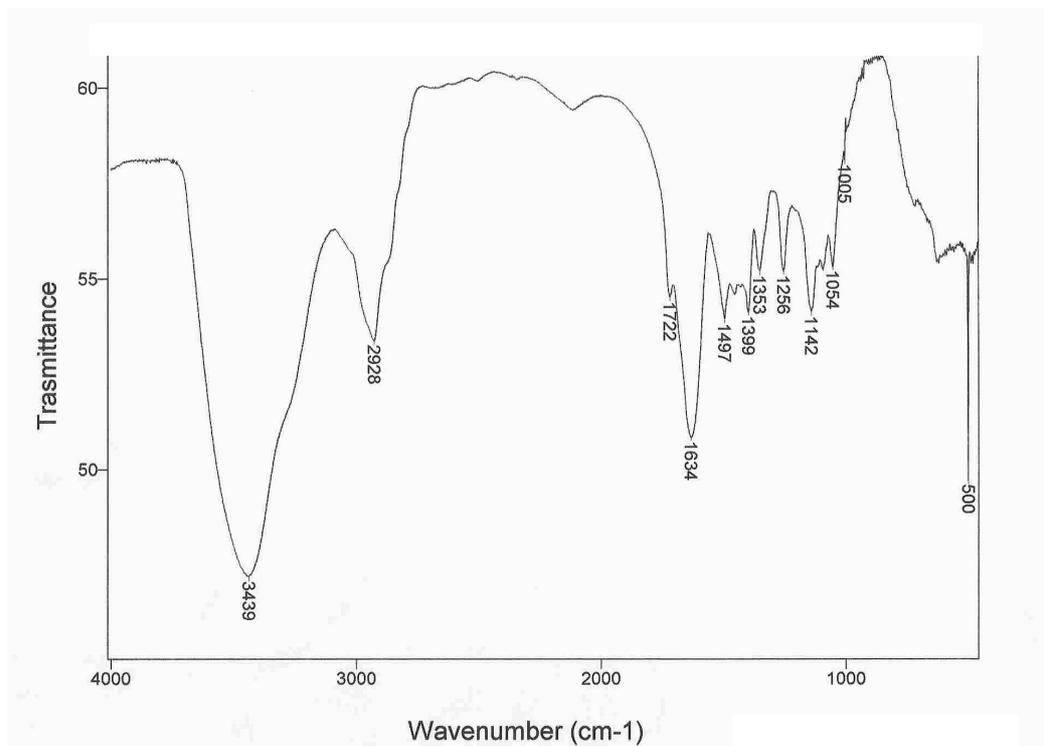


Fig. 4.1 : Spettro IR della resina MD 10-4

Nello spettro IR della resina MD 10-4 riportato in Fig. 4.1 si riconosce un'ampia banda a 3439 cm^{-1} dovuta allo stretching O—H di H_2O e MeOH assorbiti nel corpo della resina. Il picco allargato a 2928 cm^{-1} è relativo allo stretching C—H delle catene alchiliche, mentre il segnale a 1634 cm^{-1} si riferisce allo stretching C=O del legame ammidico.

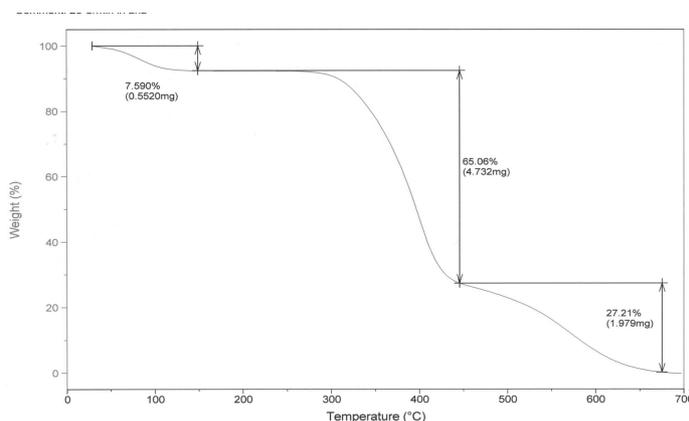


Fig. 4.2 : Termo-gravimetria della resina MD 10-4

La presenza nel polimero MD 10-4 di solvente H₂O e di MeOH proveniente dalle fasi di lavaggio della resina è comprovata anche dalla termogravimetria riportata in Figura 4.2 in cui si osserva una perdita del 7% in peso del polimero, in corrispondenza di temperature di poco inferiori ai 100°C. A questa temperatura si allontanano prima il MeOH e poi H₂O, quindi la massa del campione permane costante fino al raggiungimento dei 300°C circa, al di sopra dei quali ha inizio la depolimerizzazione del materiale. E' sicuramente rilevante l'ottima resistenza alla degradazione termica offerta dal polimero funzionale MD 10-4.

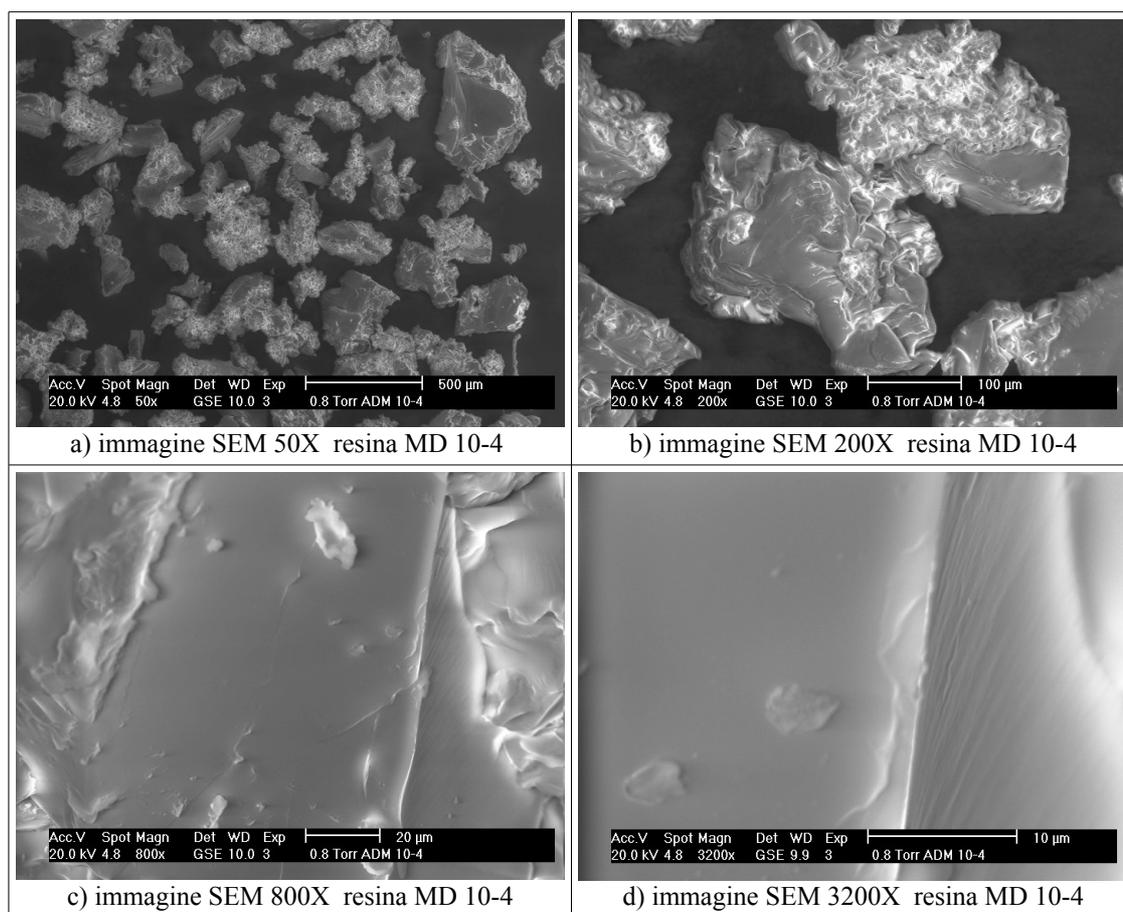


Fig. 4.3a-4.3d : Immagini SEM a vari ingrandimenti della resina MD 10-4

Le immagini SEM riportate in Figura 4.3 evidenziano una morfologia tipica di un materiale vetroso, il solido è liscio e compatto, e come corretto attendersi da una resina di tipo gel, non si osservano macropori. La porosità per questo tipo di materiali è infatti tutta sulla scala nanometrica e si sviluppa in seguito al processo di rigonfiamento come illustrato nel capitolo 3. La resina MD 10-4, la cui resa di polimerizzazione è stata del 97,2% è stata sottoposta ad analisi degli elementi C, H, N, ed S (Tab. 4.1). Si può osservare che le percentuali degli elementi ottenute dall'analisi elementare sono in buon accordo con le loro percentuali teoriche attese. L'accordo è particolarmente preciso nel

caso in cui il valore sperimentale atteso per l'elemento, sia calcolato ipotizzando la presenza del 10% di H₂O nel campione preso in esame. Tale ipotesi, come illustrato sopra, è coerente sia con l'analisi termo-gravimetrica che con l'analisi IR.

Tabella 4.1: Analisi elementare della resina MD 10-4

Tipo Resina	Elemento	% attesa	% attesa in presenza di 10% H ₂ O	% sperimentale
MD 10-4 (resa 97.3%)	C	59,05	53,14	53,37
	H	8,70	8,95	9,38
	N	12,26	11,04	10,92
	S	2,98	2,68	1,63

Va rilevato che il dato relativo allo zolfo è quello più discorde rispetto al valore atteso, ciò può essere dovuto a una incompleta polimerizzazione del monomero MTEMA, ma va anche precisato che questo tipo di analisi applicate a percentuali così basse di zolfo è assai problematica e spesso affetta da imprecisione.

La morfologia su scala nanometrica della resina di tipo gel MD 10-4 è stata indagata mediante analisi ISEC (Inverse Steric Exclusion Chromatography). La teoria dell'ISEC è stata discussa nel capitolo 3, in questa sede è sufficiente ricordare che tale tecnica permette di determinare la distribuzione delle dimensioni dei pori della resina rigonfiata. Ciò è reso possibile dal trattamento matematico dei volumi di eluizione di una serie di soluzioni di standard di raggio idrodinamico ben noto. I risultati raccolti per la resina MD 10-4 rigonfiata in acqua sono riportati in Tab. 4.2.

Tab. 4.2 Quadro ISEC della resina MD 10-4

Diam. medio pori (nm)	cm ³	cm ³ /g
12,0	0,000	0,000
8,0	0,000	0,000
4,0	0,029	0,027
2,0	0,996	0,949
1,0	0,846	0,806
0,5	0,000	0,000

Il quadro ISEC ottenuto evidenzia la presenza di nanopori aventi dimensioni comprese nel range 1-4 nm. Ragionevolmente si attende, sulla base delle misure ISEC, e sulla base dell'approccio TCS (vedi Paragrafo 3.4) che la misura dei nanocluster che si

svilupperanno all'interno di questo polimero funzionale sia approssimativamente di 4 nm. Per quanto riguarda la compatibilità della resina MD 10-4 verso i principali solventi utilizzati in questo lavoro di Tesi, sono state condotte prove SAV (Paragrafo 3.5.1) di rigonfiamento in MeOH, in H₂O e in toluene, ed i risultati ottenuti sono riportati in Tab. 4.3.

Tabella 4.3: Prove SAV di rigonfiamento della resina MD 10-4

Resina funzionale	H ₂ O (ml/g)	MeOH (ml/g)	Toluene (ml/g)
MD 10-4	1,78	1,3	0,1

Le prove SAV confermano che MD 10-4 subisce un buon rigonfiamento in acqua (1,78 ml/g) ed in MeOH, (1,3) il che conferma il carattere idrofilico del materiale; al contrario il suo rigonfiamento nel solvente organico apolare toluene è pressochè nullo come atteso.

4.2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI NANOCUSTER DI Au⁰, Pd⁰ E Au⁰/Pd⁰ SU POLIMERO MD 10-4

Come riportato nel capitolo 1, la specie cataliticamente più attiva nella sintesi diretta di H₂O₂ da H₂ e O₂ è, in base alle indicazioni di una vasta letteratura^[26-28,87-89] il Pd supportato. Nel 2004 un interessante lavoro di Hutchings^[28] ha però dimostrato che il ricorso a leghe Au/Pd supportate su Al₂O₃ catalizzava in modo più efficace, rispetto al sistema Pd/Al₂O₃, la reazione di sintesi diretta, e tale pubblicazione ha richiamato l'attenzione della comunità scientifica verso i catalizzatori supportati di tipo bimetallico.^[90-92] Sull'onda di questi interessanti risultati si è deciso di studiare a Padova l'attività catalitica, nella reazione di sintesi diretta, di nanocluster di Au⁰, Pd⁰ e Au⁰-Pd⁰ supportati non su ossidi inorganici tradizionali, ma su polimeri funzionali, nella fattispecie sulla resina MD 10-4. I motivi che hanno portato alla scelta di questo polimero sono essenzialmente legati alla sua natura idrofila, alla presenza di pori aventi dimensioni massime pari a circa 4 nm, e alla facilità di coordinazione di complessi precursori di metalli nobili al gruppo tiolico del monomero MTEMA.

Sono stati sintetizzati una serie di compositi metallo/resina sia monometallici a base di Au o Pd che bimetallici Au-Pd, (Tabella 4.4) seguendo un protocollo sintetico

strettamente correlato allo schema modello dell'approccio TCS (Paragrafo 3.4). In una tipica sintesi di un catalizzatore bimetallico 1.8 g di resina MD 10-4 vengono inizialmente rigonfiati per tre ore in un pallone contenente circa 10 ml di acqua deionizzata. Separatamente una opportuna quantità di PdCl₂, ed una quantità molarmente 10 volte superiore di NaCl in 25 ml di acqua vengono riscaldati a 70 °C per 5 ore, ottenendo una soluzione arancione di Na₂PdCl₄ priva di corpo di fondo. La corretta quantità di HAuCl₄ viene separatamente disciolta in 5 ml di acqua, e quindi aggiunta, insieme alla soluzione di precursore di palladio, al pallone contenente la resina prerigonfiata. Il tutto viene lasciato su agitatore orbitalico per 17 ore quindi si filtra il solido giallo su gooch G4, si raccolgono le acque madri (incolori) e si procede alla fase di riduzione del composito metallo/resina con NaBH₄.

Tabella 4.4: Catalizzatori mono e bimetallici su resina MD 10-4

Tipo catalizzatore	Au ⁰ (% m/m)	Pd ⁰ (% m/m)
M-D 10-4/Au ⁰ (3%)	3.0	-
M-D 10-4/Pd ⁰ (1%)	-	1.0
M-D 10-4/Pd ⁰ (3%)	-	3.0
M-D 10-4/Au ⁰ (1%) Pd ⁰ (3%)	1.0	3.0
M-D 10-4/Au ⁰ (2%) Pd ⁰ (2%)	2.0	2.0
M-D 10-4/Au ⁰ (3%) Pd ⁰ (1%)	3.0	1.0
M-D 10-4/Au ⁰ (3.5%) Pd ⁰ (0.5%)	3.5	0.5

Il polimero funzionale MD 10-4 tal quale è di colore bianco, mentre tutti i compositi M⁰/resina ottenuti si presentano di colore nero; tale colorazione è la conseguenza della formazione di nanocluster metallici per riduzione chimica del metallo dallo stato Mⁿ⁺ a M⁰. La reazione, che si fa avvenire per semplice aggiunta del riducente NaBH₄ alla soluzione contenente la resina metallata, è vigorosa e istantanea.

I catalizzatori ottenuti sono stati sottoposti ad analisi di tipo TEM ed alcune delle foto raccolte sono riportate in Fig. 4.4 – 4.7

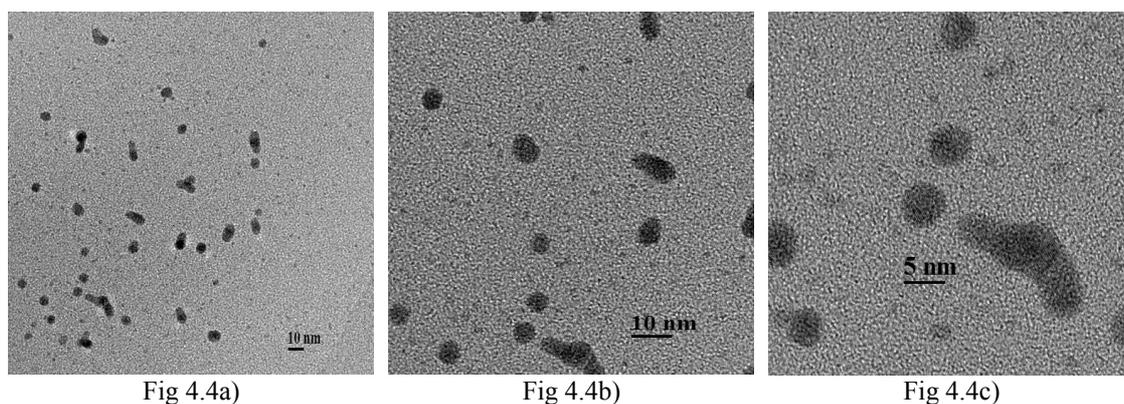


Fig 4.4: Immagini TEM del catalizzatore M-D 10-4/Au⁰(3.5%) Pd⁰(0.5%)

I TEM relativi al catalizzatore M-D 10-4/Au⁰(3.5%) Pd⁰(0.5%) evidenziano una distribuzione bimodale delle dimensioni dei nanocluster (Figura 4.4a-4.4c). Si possono infatti osservare una popolazione di particelle più grandi aventi dimensioni comprese nel range 5-10 nm, ed una per le quali le dimensioni sono inferiori ai 3nm. La prassi normalmente seguita per ottenere una valutazione delle dimensioni medie dei cluster, prevede che vengano acquisite una serie di immagini TEM di un campione di cluster statisticamente rappresentativo e che venga misurato il diametro di ognuno di essi. Non si è riuscito per questo tipo di campioni ad attuare tale procedura. Infatti mentre le immagini dei nanocluster più grandi sono ben definite, non è stato possibile raccogliere immagini sufficientemente dettagliate della numerosa popolazione di nanocluster di dimensioni inferiori ai 2 nm.

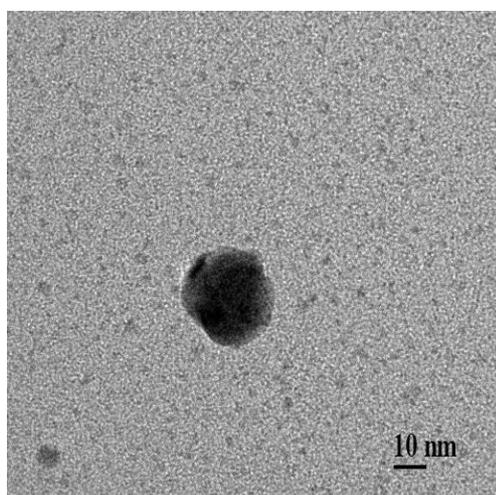


Fig 4.5a)

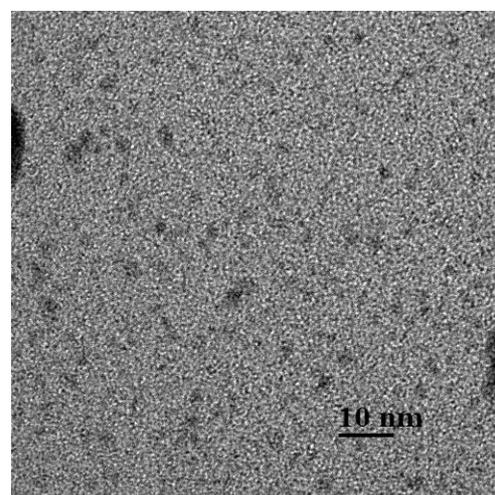


Fig 4.5b)

Fig 4.5: Immagini TEM del catalizzatore M-D 10-4/Au⁰(1%) Pd⁰(3%)

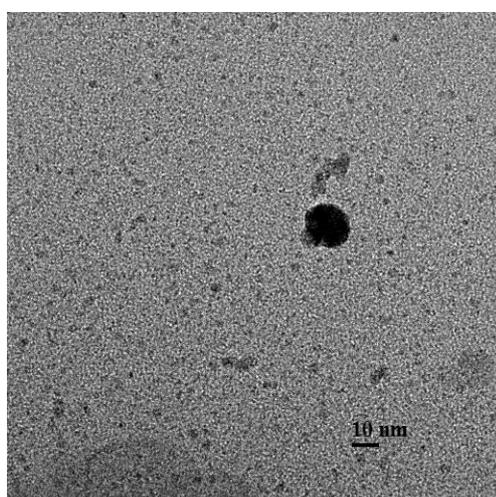


Fig 4.6a)

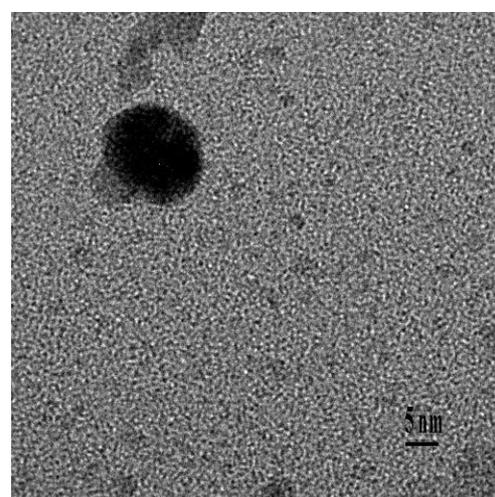


Fig 4.6b)

Fig 4.6: Immagini TEM del catalizzatore M-D 10-4/Au⁰(2%) Pd⁰(2%)

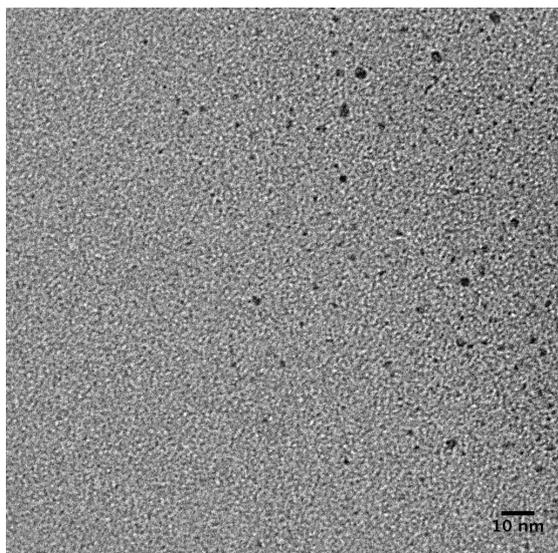


Fig 4.7a)

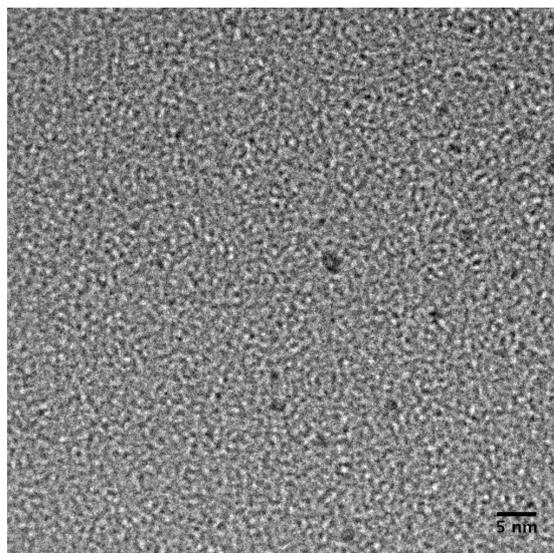


Fig 4.7b)

Fig 4.7: Immagini TEM del catalizzatore M-D 10-4/Au°(1%) Pd°(3%)

Le immagini TEM (Fig 4.5 – 4.7) dei composti M-D 10-4/Au°(1%) Pd°(3%), M-D 10-4/Au°(2%) Pd°(2%), e M-D 10-4/Au°(3%) Pd°(1%) evidenziano la presenza di una popolazione di nanocluster le cui dimensioni medie sono sicuramente inferiori ai 4 nm. Va comunque registrata l'occasionale presenza (Foto 4.5a e 4.6a) di cluster superiori ai 10 nm. Le immagini TEM del composto monometallico a base di Pd° (Fig. 4.8a) e del monometallico a base di Au° (Figura 4.8b) evidenziano ancora una volta per il primo nanocluster mediamente inferiori ai 4 nm, mentre per il secondo il valore medio è sicuramente maggiore, 8-10 nm circa.

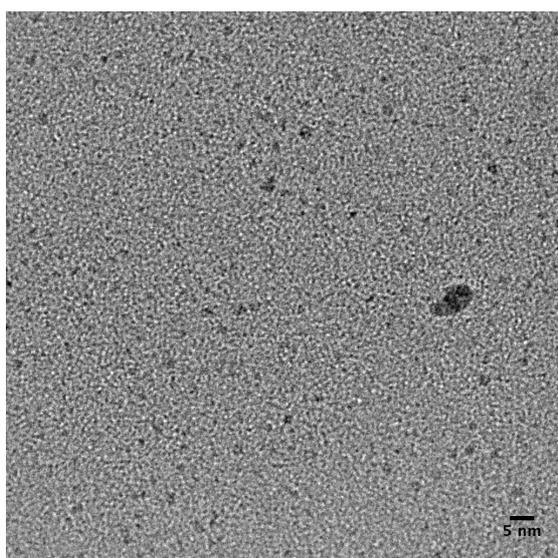


Fig 4.8a) TEM del catalizzatore M-D 10-4/Pd°(1%)

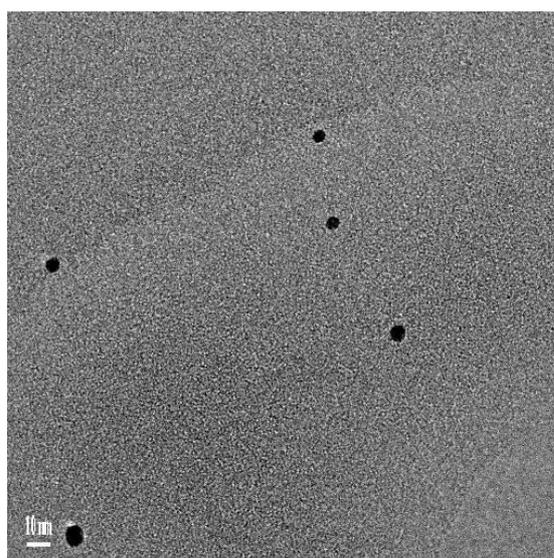


Fig 4.8b) TEM del catalizzatore M-D 10-4/Au°(3%)

Per la difficoltà incontrate nell'ottenere un campione statisticamente rappresentativo, non si è riusciti a fornire un valore di diametro medio, tuttavia sembra ragionevole

affermare che esso, ad eccezione dei catalizzatori M-D 10-4/Au⁰(3.5%) Pd⁰(0.5%) e M-D 10-4/Au⁰(3%) non supera i 4 nm, valore che risulta essere anche in accordo con le dimensioni dei nanopori più grandi ottenute mediante analisi ISEC (Tab. 4.2).

La serie di catalizzatori è stata analizzata anche mediante spettroscopia a-XRD (anomalous X-ray diffraction). Questa tecnica analitica, già introdotta nel capitolo 3, permette di avere precise informazioni di tipo chimico relative alla fase cristallografica esaminata. Nel caso di sistemi catalitici eterogenei, caratterizzati da una fase metallica altamente dispersa e nanostrutturata, ed in particolare nel caso di sistemi bimetallici Au-Pd, in cui i parametri reticolari di cella dei due metalli sono molto simili, la tecnica a-XRD permette una miglior caratterizzazione rispetto alla più conosciuta XRD. Dall'analisi a-XRD ci si attende in particolare di riuscire a discriminare la natura dei sistemi bimetallici, di valutare cioè se i materiali in esame sono effettivamente leghe oro-palladio, (Figura 4.9 a) oppure se i due metalli presentano invece una morfologia differente (Figura 4.9 a-f). Si può ad esempio incontrare il caso di nanoparticelle costituite da un nucleo centrale di un metallo su cui si sviluppa un guscio esterno dell'altro (Figura 4.9 e-f), oppure nanocluster nei quali si osservano settori composti da un metallo e settori composti dall'altro (miscele eutettiche, Figura 4.9d).

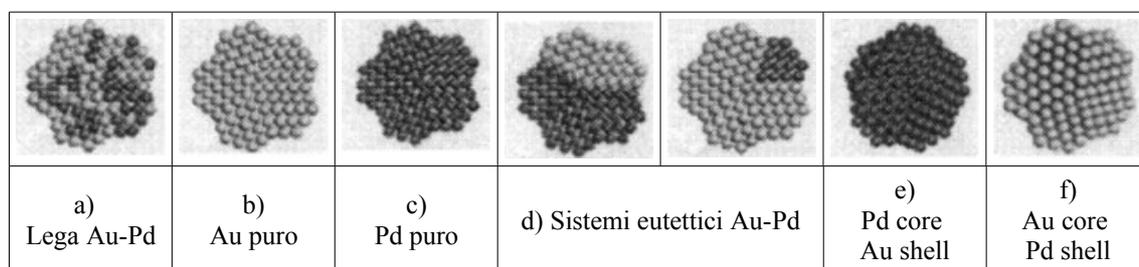


Fig. 4.9: Tipologie di nanocluster bimetallici

In Figura 4.9 è riportato lo spettro a-XRD del catalizzatore M-D 10-4/Au⁰(1%) Pd⁰(3%), per il quale è preponderante la presenza di Pd⁰ rispetto alla presenza di Au⁰. Nello spettro sono contemporaneamente riportati il pattern di diffrazione raccolto per Au e quello per Pd, i due pattern quindi individuano univocamente il segnale relativo a uno o all'altro metallo. Si osservi come il profilo di diffrazione del Pd mostra un picco in corrispondenza alle distanze atomiche tipiche non del Pd, ma di Au. Questa evidenza indica che il Pd presenta un reticolo cristallino che si è sviluppato secondo i parametri reticolari di Au, e ciò è possibile ipotizzando che i nanocluster siano costituiti da un nucleo centrale di Au su cui si sviluppa un guscio esterno di Pd (Au core Pd shell, Figura 4.8f). Infatti, secondo questo modello di crescita, i primi atomi di Pd che si

dipongono sopra al nucleo di Au vanno ad occupare le posizioni disponibili mantenendo, per effetto templante, le distanze reticolari di Au e dando in questo modo una diffrazione analoga a quella di Au.

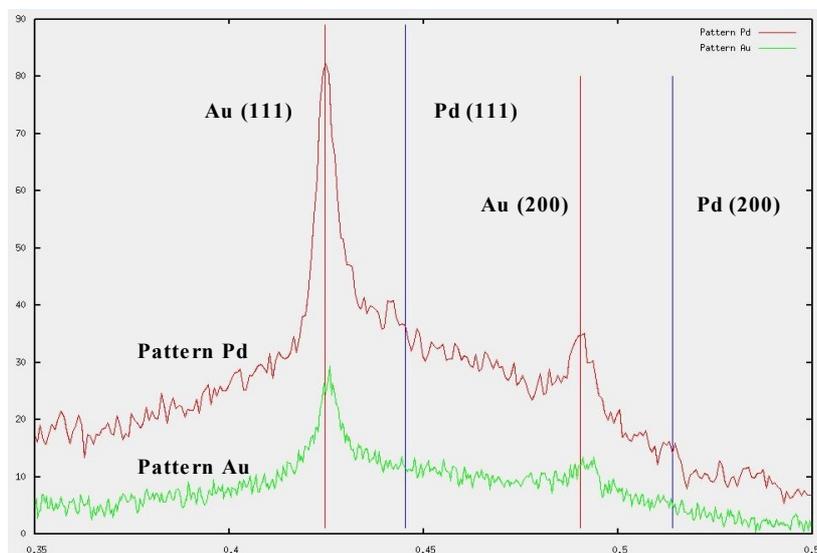


Fig. 4.9: M-D 10-4/Au°(1%) Pd°(3%)

La Figura 4.10 riporta uno spettro analogo, ma relativo al campione M-D 10-4/Au°(3%) Pd°(1%) nel quale è invece preponderante la presenza di Au°.

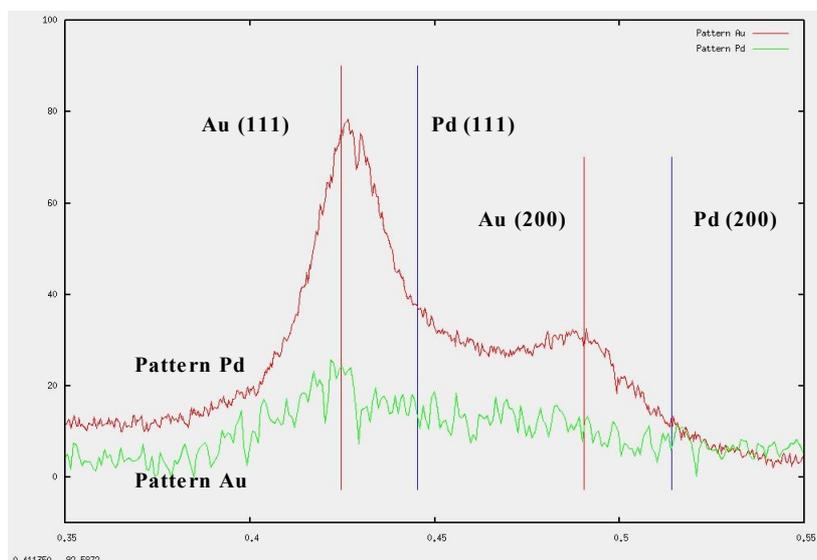


Fig. 4.10: M-D 10-4/Au°(3%) Pd°(1%)

Il segnale di diffrazione di Au mostra, come nel caso precedente, i picchi collocati alle distanze reticolari tipiche di Au. Il segnale del Pd invece è estremamente "rumoroso", e ciò normalmente è causato dalla presenza di particelle molto piccole, nelle quali il numero di filari atomici sovrapposti è modesto per cui la diffrazione risulta debole. Se

ora immaginiamo il quadro di diffrazione delle particelle "Au core Pd shell" applicato al caso del catalizzatore M-D 10-4/Au^o(3%) Pd^o(1%) avremo che nella diffrazione di Au i picchi saranno collocati alle sue distanze tipiche, mentre nella diffrazione di Pd i picchi saranno collocati alle distanze di Au (crescita epitassiale). Se in queste particelle "Au core Pd shell" il guscio esterno di Pd è sottile, il che è verosimile vista l'elevato rapporto Au/Pd avremo per il Pd pochi filari atomici, scarsa diffrazione e quindi un segnale rumoroso come quello effettivamente ottenuto. In Figura 4.11 viene riportato il quadro di diffrazione di Au per tutta la batteria di catalizzatori. Si osservi come l'intensità di segnale diminuisca al diminuire della frazione di Au nel catalizzatore

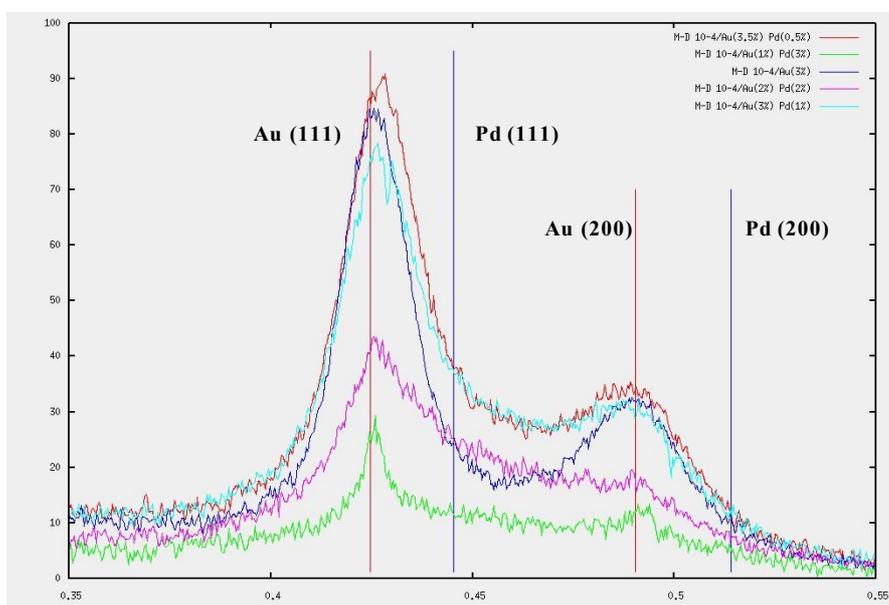


Fig. 4.11: Pattern di diffrazione di Au nei catalizzatori MD 10-4 Au-Pd

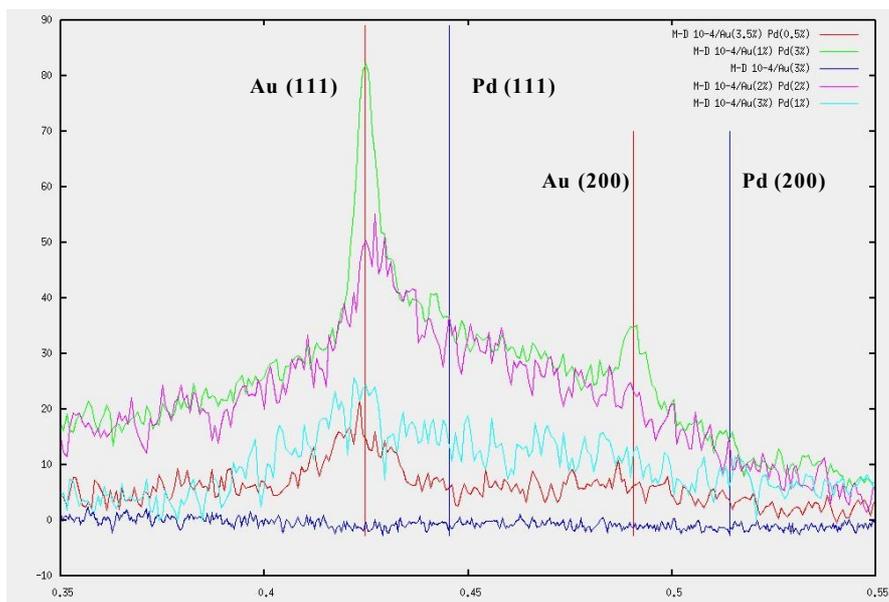


Fig. 4.12: Pattern di diffrazione di Pd nei catalizzatori MD 10-4 Au-Pd

Nel quadro di diffrazione del Pd, presentato in Figura 4.12, si può osservare che il picco di diffrazione cade per ogni campione alle distanze tipiche di Au, e come già detto ciò è compatibile con l'ipotesi di presenza di nanocluster bimetallici a struttura "Au core Pd shell". Il caso di diffrazione del Pd del catalizzatore monometallico M-D 10-4/Pd⁰(1%) è importante poichè nonostante numerosi tentativi di raccolta dello spettro non si è mai riusciti ad isolare un segnale di picco rilevante (Figura 4.12). Questa evidenza sperimentale è correlata alle ridotte dimensioni dei nanocluster di Pd, così ridotte da non produrre nessun rilevante pattern di diffrazione. Gli spettri a-XRD sono stati raccolti anche dopo aver sottoposto i catalizzatori ad una rampa costante di riscaldamento della durata di tre ore (1,66 °C/min) che li ha portati, al momento della misura a-XRD, a una temperatura di 300°C. Il confronto tra il pattern di diffrazione di Au del catalizzatore M-D 10-4/Au⁰(2%) Pd⁰(2%) prima e dopo il riscaldamento (Figura 4.13) mostra per il campione riscaldato un restringimento di picco e un aumento di intensità di segnale. Verosimilmente si è verificato un riarrangiamento degli atomi metallici la cui conseguenza finale è stata una più intensa e meglio definita diffrazione di Au.

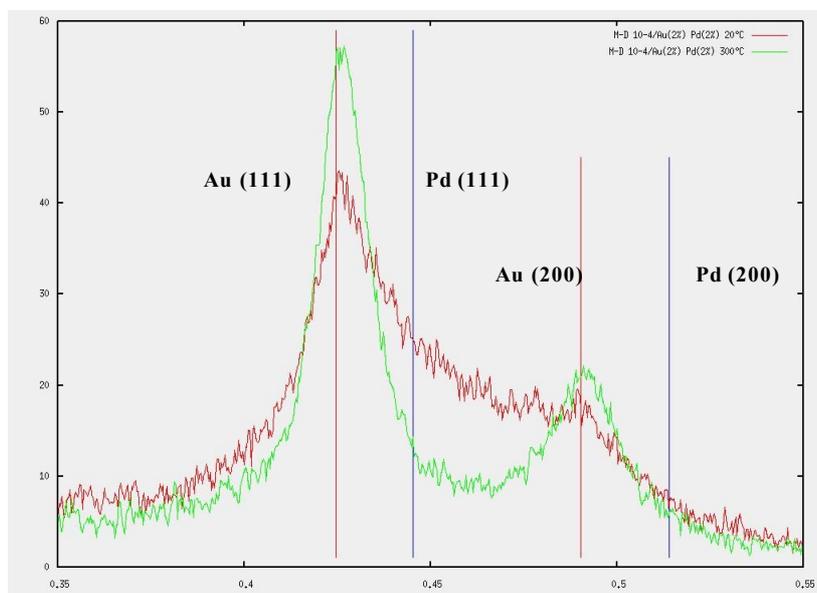


Fig. 4.13: Pattern di diffrazione di Au nel catalizzatore MD 10-4 Au(2%) Pd(1%)

Il confronto tra il quadro di diffrazione del Pd (Figura 4.14) prima e dopo riscaldamento del campione M-D 10-4/Au⁰(2%) Pd⁰(2%) non evidenzia invece sostanziali differenze, ad indicare che il riarrangiamento fisico dei cluster, ben visibile in Figura 4.13 non coinvolge il profilo di diffrazione del Pd. Il Gruppo di Ricerca del Prof. Pal ha studiato in modo approfondito i sistemi bimetallici Au-Pd ed ha dimostrato^[93] che sistemi nanostrutturati "Au core Pd shell" sono instabili alle alte temperature e si

interconvertono a 500K nel loro inverso "Pd core Au shell". Lo stesso comportamento è stato osservato dagli autori anche per la coppia Au-Cu ^[94]. Sulla base della letteratura e dei risultati sperimentali raccolti si può ipotizzare che il riscaldamento del campione esaminato inverte reciprocamente la posizione dei metalli per cui si verifica un aumento del segnale di Au (Figura 4.13) mentre resta sostanzialmente inalterato il diffrattogramma di Pd (Figura 4.14).

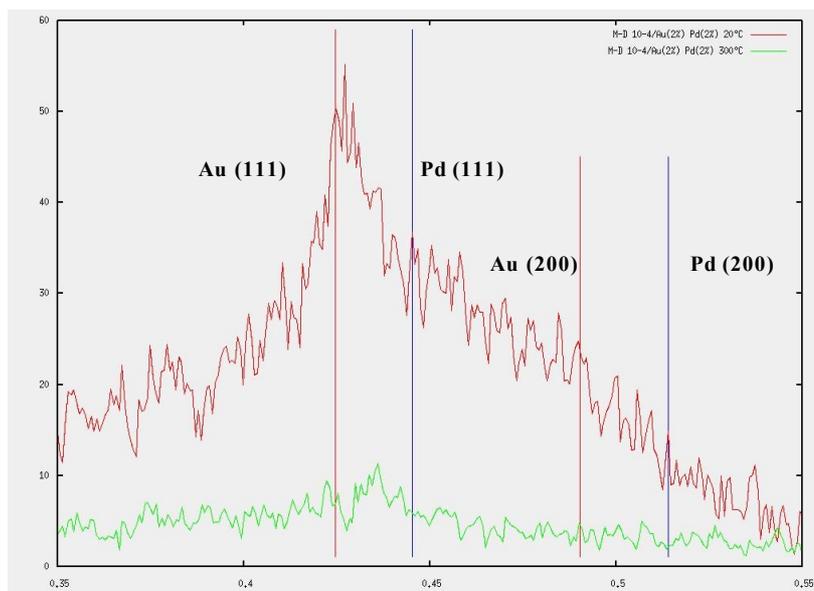


Fig. 4.14: Pattern di diffrazione di Pd nel catalizzatore MD 10-4 Au(2%) Pd(1%)

4.3 PROVE DI SINTESI DIRETTA DI H₂O₂ CON CATALIZZATORI DI TIPO Au⁰, Pd⁰ E Au⁰/Pd⁰ DISPERSI SU POLIMERO MD 10-4

Tutti i catalizzatori fin qui descritti sono stati saggiati in prove di sintesi diretta di H₂O₂ utilizzando un reattore in acciaio inox di tipo batch del volume di 18.5 cm³ termostato alla temperatura di -10°C ed agitato magneticamente (Figura 4.15). Nei test catalitici sono stati normalmente collocati 50 mg di catalizzatore in una fiala in vetro pirex di dimensioni perfettamente coincidenti con le misure interne del reattore in acciaio. Questo accorgimento evita che l'acqua ossigenata sintetizzata venga direttamente a contatto con le pareti metalliche del reattore che ne possono promuovere la degradazione a H₂O e O₂. Come solvente sono stati utilizzati 5ml di soluzione MeOH/H₂O 2.4:1 in analogia con il solvente da sempre utilizzato da Hutchings e collaboratori i quali, dopo uno studio sull'effetto del solvente nella reazione di sintesi diretta ^[95], avevano osservato le migliori performance catalitiche in corrispondenza

all'utilizzo di tale rapporto ponderale MeOH/H₂O.

I gas reagenti sono costituiti da miscele O₂/CO₂ 25% e H₂/CO₂ 5% introdotti realizzando un rapporto O₂/H₂ 15:1 per una pressione totale pari a 20 bar (3.7 bar O₂, 0.26 bar H₂, 16.04 bar CO₂). L'utilizzo del gas diluente CO₂ permette di mantenere la pressione parziale di H₂ al di sotto della soglia di esplosività ^[18] e permette a differenza di altri gas inerti, quale N₂, di diminuire il pH della soluzione; stabilizzando in questo modo il perossido di idrogeno. A prova conclusa il reattore viene depressurizzato e l'H₂O₂ titolata per via iodometrica.



Fig. 4.15: Immagine del reattore utilizzato per le prove di sintesi diretta di H₂O₂

Il ricorso alle basse temperature è motivato dalla necessità di aumentare la solubilità dei gas reagenti O₂ e H₂. Infatti considerando per esempio il gas H₂ ad una pressione parziale di 1 bar ed esprimendo la sua solubilità in acqua come ml di gas disciolto in condizioni normali per ml di solvente, abbiamo che tale valore, conosciuto come coefficiente di Bunsen, passa per H₂ da 0,0154 ml/ml nel caso in cui si operi a 20°C a 0,0215 ml misurati invece a 0°C. Strukul e collaboratori hanno inoltre osservato ^[89] che la resa nella reazione di sintesi diretta utilizzando catalizzatori a base di Pd supportato, aumenta al diminuire della temperatura. Infatti è vero che si registra una attesa diminuzione dell'attività catalitica nella reazione di sintesi diretta, ma questa viene efficacemente contrastata dall'abbattimento, alle basse temperature, delle reazioni collaterale di degradazione di H₂O₂. Il risultato complessivo è che diminuendo la

temperatura si ottiene un aumento di produttività del sistema catalitico.

In tutte le prove catalitiche condotte con i catalizzatori della serie MD 10-4 si dispone solamente del dato di resa (%) calcolata rispetto al reagente limitante H_2 . Per il valore di selettività è infatti necessario disporre di un sistema di analisi cromatografica della miscela di gas di reazione, e tale apparecchiatura analitica non era ancora disponibile in questa fase del lavoro di Tesi. In Figura 4.16 viene diagrammato contro il tempo (min), il profilo di resa (%) nella reazione di sintesi diretta ottenuto utilizzando in un primo caso il catalizzatore monometallico a base di Pd: M-D 10-4/ $Pd^0(3\%)$ e in un secondo caso il catalizzatore bimetallico: M-D 10-4/ $Au^0(3.5\%) Pd^0(0.5\%)$.

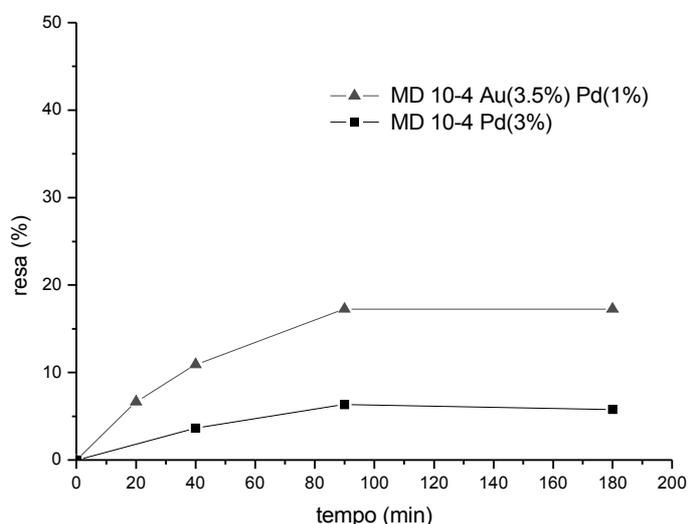


Fig. 4.16: Profilo resa (%) Vs tempo (min) nella prova di sintesi diretta di H_2O_2 50 mg di catalizzatore, $-10^\circ C$, 5 ml MeOH/ H_2O 2.4:1, 3.7 bar O_2 , 0.26 bar H_2 , 16.04 bar CO_2 ; la resa % è calcolata rispetto al reagente in difetto H_2

Si può osservare come, per entrambe le tipologie di catalizzatori, la resa (%) incrementa fino ai 90 minuti di reazione, trascorsi i quali non si osserva un ulteriore arricchimento di H_2O_2 in soluzione. La diminuzione di attività catalitica, verosimilmente legata ad un progressiva perdita di selettività del catalizzatore è tuttavia difficilmente interpretabile a causa della mancanza del dato cromatografico relativo al consumo del reagente idrogeno. Considerando che la resa migliore è stata ottenuta dopo 90 minuti si è scelto di utilizzare questo tempo come tempo standard nelle prove di sintesi diretta ed i dati catalitici ottenuti per la batteria di catalizzatori riportati in Tab. 4.4 sono riportati in Tab. 4.5

Tab. 4.5: Resa dei catalizzatori di tipo MD 10-4 nella reazione di sintesi diretta

	Tipo catalizzatore	Resa (%) ^{a)}
1	M-D 10-4/Au ⁰ (3%)	0
2	M-D 10-4/Pd ⁰ (1%)	14.8
3	M-D 10-4/Pd ⁰ (3%)	6.4
4	M-D 10-4/Au ⁰ (1%) Pd ⁰ (3%)	9.7
5	M-D 10-4/Au ⁰ (2%) Pd ⁰ (2%)	10.9
6	M-D 10-4/Au ⁰ (3%) Pd ⁰ (1%)	16.9
7	M-D 10-4/Au ⁰ (3.5%) Pd ⁰ (0.5%)	17.5

50 mg di catalizzatore, -10°C, 5 ml MeOH/H₂O 2.4:1,

3.7 bar O₂, 0.26 bar H₂, 16.04 bar CO₂

a) La resa % è calcolata rispetto al reagente in difetto H₂, conc. teorica Max H₂O₂= 2.1*10⁻² mol/l

Dai risultati ottenuti si osserva come il catalizzatore monometallico a base di Au⁰ M-D 10-4/Au⁰(3%) (Tab. 4.5 riga 1) risulti totalmente privo di attività catalitica, mentre con il catalizzatore monometallico a base di Pd⁰: M-D 10-4/Pd⁰(1%) (Tab. 4.5, riga 2) si ottiene una resa del 14.8%. Entrambi questi dati vanno rapportati a quello relativo al catalizzatore bimetallico M-D 10-4/Au⁰(3%) Pd⁰(1%) (Tab. 4.5, riga 4) per il quale si osserva un netto miglioramento rispetto all'omologo M-D 10-4/Au⁰(3%), ed un modesto miglioramento (2.1%) rispetto al catalizzatore monometallico M-D 10-4/Pd⁰(1%). Anche operando lo stesso tipo di confronto, ma tra il catalizzatore M-D 10-4/Pd⁰(3%) (Tab. 4.5, riga 3) ed il suo omologo bimetallico M-D 10-4/Au⁰(1%) Pd⁰(3%) (Tab. 4.5, riga 5) si osserva per la seconda volta un modesto miglioramento (3.3%) nella resa ottenuta con il catalizzatore bimetallico. Le evidenze sperimentali ottenute indicano che, nella condizioni di reazione adottate, la specie cataliticamente attiva non è Au⁰ ma Pd⁰, e va osservato che l'attività catalitica di Pd⁰ viene influenzata in modo molto debole dalla presenza di Au⁰. Infatti la produttività dei catalizzatori monometallici di Pd⁰ è soltanto di poco inferiore a quella degli analoghi bimetallici (Figura 4.17) e ciò è in disaccordo con i risultati ottenuti da Hutchings e collaboratori [28]. Gli autori nel loro lavoro del 2003 avevano infatti osservato che la resa nella reazione di sintesi diretta raddoppia nel momento in cui si passa da un sistema monometallico Au/Al₂O₃ o Pd/Al₂O₃ a un sistema bimetallico Au-Pd/Al₂O₃. Considerato che Au⁰ non è cataliticamente attivo (Tab. 4.5 riga 1) si è scelto di diagrammare in Figura 4.17 l'attività catalitica del solo Pd⁰ (espressa come mol H₂O₂/mol Pd*h) contro il rapporto Au/Pd per tutti i catalizzatori sintetizzati. Si osserva una crescita lineare dell'attività in corrispondenza dell'aumentare del rapporto Au/Pd nel catalizzatore.

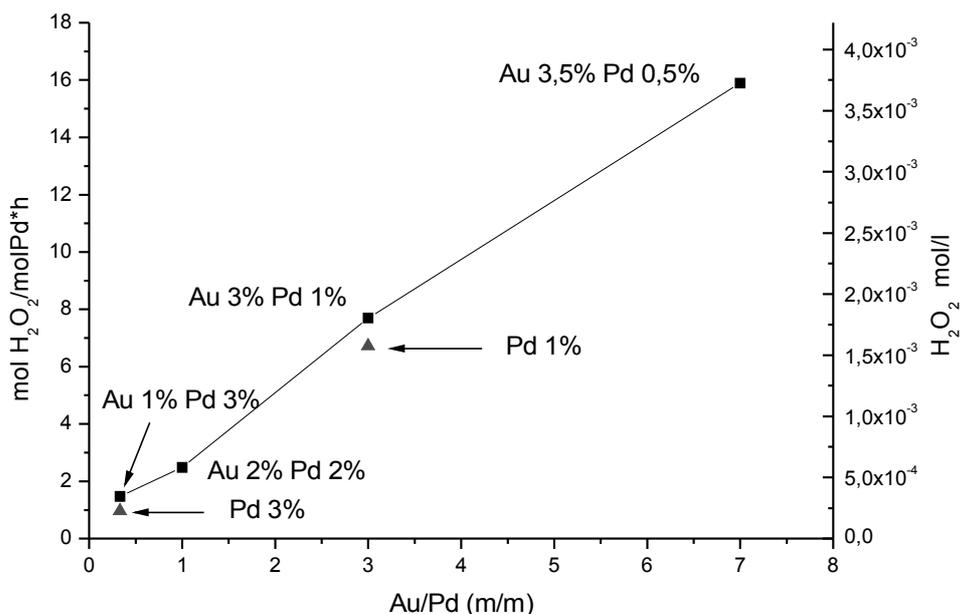


Fig. 4.17: Profilo attività catalitica del Pd° Vs. rapporto Au/Pd nella prova di sintesi diretta di H₂O₂.
50 mg di catalizzatore, -10°C, 5 ml MeOH/H₂O 2.4:1, 3.7 bar O₂, 0.26 bar H₂, 16.04 bar CO₂.

Al fine di valutare in modo più preciso l'effetto della presenza di Au° nei catalizzatori sintetizzati è stato programmato uno studio sulla degradazione di una soluzione 2*10⁻² M di H₂O₂ in presenza di 4 catalizzatori opportunamente scelti. La cinetica di degradazione è stata condotta a 2 °C, in presenza di 50 mg di catalizzatore ed in assenza della miscela di gas reagenti, ovvero in atmosfera d'aria. I risultati raccolti sono esemplificati in Figura 4.18

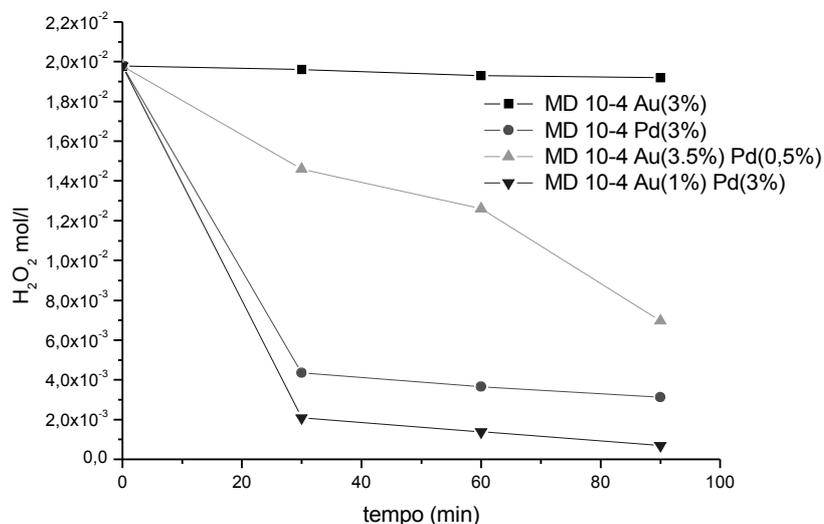


Figura 4.18: Profilo di degradazione di una soluzione 2*10⁻² M di H₂O₂ in presenza di catalizzatori tipo M°/MD 10-4 (M=Au, Pd) e Au°/Pd° MD 10-4

Si può osservare che il catalizzatore monometallico a base di Au⁰ M-D 10-4/Au⁰(3%) non è attivo nella degradazione di H₂O₂, e questa sua inattività ricalca l'inattività catalitica manifestata dallo stesso nella reazione di sintesi diretta. In presenza dei due catalizzatori M-D 10-4/Au⁰(1%) Pd⁰(3%) e M-D 10-4/Pd⁰(3%) si osserva invece, nei primi 30 minuti, una forte diminuzione del titolo di H₂O₂, mentre nei successivi 60 minuti la concentrazione diminuisce in modo pressochè lineare con il tempo. Il catalizzatore M-D 10-4/Au⁰(3.5%) Pd⁰(0.5%) che si era dimostrato il più attivo nella reazione di sintesi diretta si manifesta, come atteso, meno attivo dei precedenti due nella degradazione di H₂O₂.

Il problema della selettività verso il prodotto H₂O₂ è quantomai cruciale visto che un catalizzatore efficiente deve promuovere la reazione di sintesi diretta, e non le reazioni parassite che consumano l'H₂O₂ preformata o i reagenti H₂ e O₂ (Figura 1.6). Choudhary e collaboratori ^[91] hanno dimostrato che un miglioramento della selettività dei catalizzatori si raggiunge modificando la natura dei nanocluster di palladio. Gli autori hanno infatti osservato che nanocluster di Pd⁰ dispersi su zeolite diventano dopo un trattamento ossidativo, meno attivi nelle reazioni di degradazione di H₂O₂; risultati analoghi sono stati raggiunti anche aggiungendo alogenuri sia in soluzione ^[96], che sul catalizzatore stesso ^[97]. L'effetto comune di tutte queste procedure sembra essere quello di disattivare proprio i siti cataliticamente più attivi nella decomposizione di H₂O₂ con il risultato netto di aumentare la selettività verso il prodotto desiderato. Per quanto riguarda la serie di catalizzatori sintetizzati non sono state eseguite prove di sintesi diretta aggiungendo alogenuri in soluzione, ma si è deciso di studiare, in analogia con i lavori di Choudhary, la variazione dell'attività catalitica in seguito all'ossidazione di alcuni catalizzatori con una soluzione al 5% di H₂O₂ per un'ora a temperatura ambiente.

Tabella 4.6: Confronto di attività catalitica nella sintesi e nella decomposizione di H₂O₂ tra alcuni catalizzatori ossidati e non. Tempo di reazione 1,5h

	Resa (%) nella reazione di sintesi		Decomposizione (%) di una	
	diretta di H₂O₂		soluzione 2*10⁻² M di H₂O₂	
	Catalizzatore non ossidato	Catalizzatore ossidato	Catalizzatore non ossidato	Catalizzatore ossidato
M-D 10-4/Pd ⁰ (3%)	6.4	19.9	84.6	7.0
M-D 10-4/ Pd ⁰ (3%) Au ⁰ (1%)	9.7	6.5	96.5	67.8
M-D 10-4/ Pd ⁰ (0.5%)Au ⁰ (3.5%)	17.5	10.4	64.8	65.7

Sono state condotte delle prove sia di sintesi che di decomposizione di H₂O₂ (Tabella 4.6) ed i risultati ottenuti indicano per il catalizzatore M-D 10-4/Pd⁰(3%) ossidato un

aumento di attività catalitica nella reazione di sintesi diretta. Tale aumento deve essere relazionato al dato di decomposizione % di H_2O_2 che registra, per lo stesso catalizzatore ossidato, una notevole diminuzione dal 84,6% a 7,0%. Se il trattamento ossidativo si rivela efficace nel caso di un catalizzatore monometallico a base di Pd° , lo stesso non si osserva nel caso di catalizzatori bimetallici. Per questi ultimi infatti l'ossidazione produce una diminuzione della resa in H_2O_2 nella sintesi diretta e mentre si osserva per M-D 10-4/ $Pd^\circ(3\%) Au^\circ(1\%)$ una diminuzione di circa il 30% nell'attività di decomposizione di H_2O_2 , nel caso del catalizzatore M-D 10-4/ $Pd^\circ(0.5\%)Au^\circ(3.5\%)$ il titolo di H_2O_2 si mantiene pressochè inalterato. E' evidente che nei catalizzatori a base di Pd° l'ossidazione ne migliora la selettività, che invece diminuisce nel caso di leghe Au/Pd. Questi ultimi dati catalitici, unitamente a quelli rappresentati nelle Figura 4.17-4.18 indicano complessivamente che un catalizzatore a base di nanocluster di Pd° dispersi su resina M-D 10-4 e di dimensioni medie inferiori ai 4 nm si rivela un buon catalizzatore per la sintesi diretta di H_2O_2 , ma rimane affetto da problemi di selettività. Questa può essere migliorata effettuando un trattamento ossidativo sul catalizzatore. I catalizzatori bimetallici di tipo Au/Pd sono anch'essi efficaci nella sintesi diretta, e manifestano una attività leggermente superiore a quella degli omologhi monometallici.

4.4 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL POLIMERO LIPOFILO DOMA-VP

La reazione di sintesi diretta di H_2O_2 è affetta, oltre che da problemi di selettività verso il prodotto, anche da problemi di diffusibilità dei gas reagenti O_2 ed H_2 . Per limitare quest'ultima problematica si ricorre normalmente all'utilizzo di soluzioni idroalcoliche MeOH/ H_2O in virtù di una solubilità 5 volte maggiore di H_2 in MeOH rispetto ad H_2O , e di una solubilità 8 volte maggiore di O_2 in MeOH rispetto ad H_2O [98]. Se consideriamo che la solubilità di tali gas reagenti è ancora maggiore in solventi idrocarburici quali il toluene, e diventa fino a 20 volte superiore in solventi fluorurati non stupisce il fatto che la ricerca accademica, e quella industriale [99,100], ipotizzi la realizzazione di sistemi bifasici acqua/solvente organico in cui il catalizzatore stazioni nella fase organica facilmente accessibile ai gas reagenti; ed il prodotto H_2O_2 , che è invece solubile in acqua, subisca stripping ad opera di questa fase e risulti quindi facilmente isolabile.

Al fine di esplorare la possibilità di condurre la reazione di sintesi diretta in sistemi bifasici è stata sintetizzata una resina di tipo gel di natura lipofila di seguito indicata con

l'acronimo DOMA-VP (Figura 4.19). Essa è costituita per l'86% mol dal monomero strutturale dodecilmetacrilato (DOMA) che con la sua lunga catena alifatica C_{12} impartisce il carattere lipofilo al polimero. Il monomero funzionale 4-vinil piridina (VP) presente nella quantità 10% mol permette l'aggancio alle catene polimeriche di complessi metallici ed infine il restante 4% mol è rappresentato dal reticolante etilendimetacrilato (EDMA).

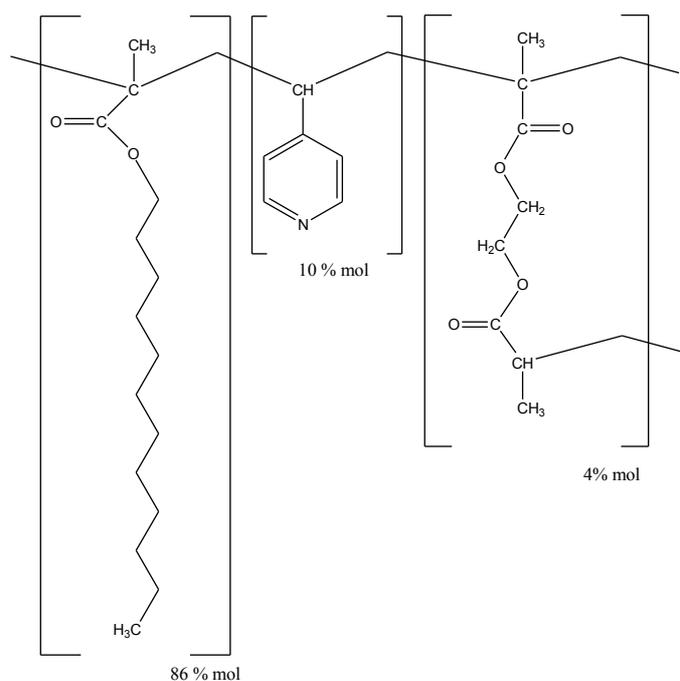


Figura 4.19: Struttura del polimero funzionale DOMA-VP

La polimerizzazione, come per la resina M-D 10-4 è avvenuta per irraggiamento γ con una resa finale superiore al 98%. Il solido è stato sottoposto ad analisi elementare di C, H e N (Tab. 4.7) , prove di rigonfiamento SAV (Tab. 4.8), indagine termogravimetrica (Figura 4.20), indagine SEM(Figura 4.21) e analisi IR(Figura 4.22).

Tabella 4.7: Analisi elementare della resina DOMA VP

Tipo Resina	Elemento	% attesa	% sperimentale
DOMA VP (resa 98.2%)	C	75,28	75,42
	H	11,42	12,26
	N	0,59	0,62

I valori sperimentali ottenuti dalle analisi elementari (Tab. 4.7) sono in buon accordo con i valori teorici attesi ad indicare che la polimerizzazione della miscela di monomeri

è avvenuta in modo completo. A differenza del caso della resina MD 10-4 (Tab. 4.1) non è necessario correggere il valore teorico atteso degli elementi C, H, N, ipotizzando la presenza di acqua assorbita. Infatti la resina DOMA VP, essendo stata progettata come polimero lipofilo subisce soltanto (Tab. 4.8) un modestissimo rigonfiamento in acqua (0.2 ml/g) mentre quello in Toluene è decisamente superiore come atteso.

Tabella 4.8: Prove SAV di rigonfiamento della resina DOMA VP

Resina funzionale	H ₂ O (ml/g)	Toluene (ml/g)
MTEMA-DMAA 10-4	0,2	1,75

L'assenza di solventi come acqua e metanolo, volatili a temperature prossime ai 70-100°C può essere rilevata anche dalla termogravimetria (Figura 4.20). Si osservi che il materiale mantiene un peso costante fino ai 200°C, temperatura oltre la quali inizia la perdita di peso per depolimerizzazione.

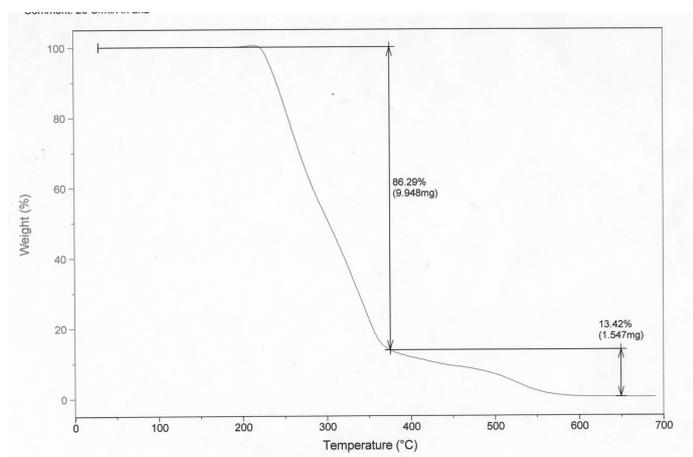
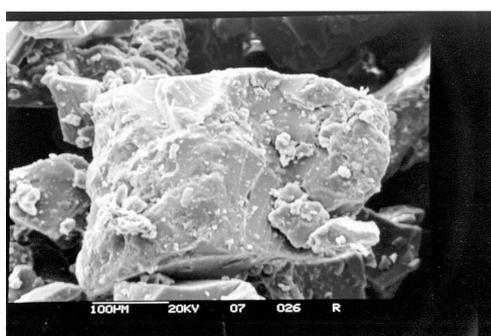
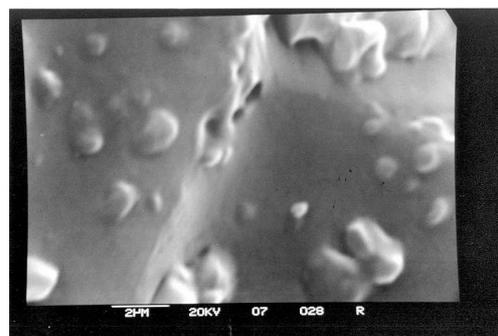


Fig. 4.20 : Termo-gravimetria della resina DOMA VP



Resina DOMA VP: immagine SEM 250X



Resina DOMA VP: immagine SEM 10000X

Fig. 4.21 : Immagini SEM della resina DOMA VP

Le due immagini SEM riportate in Figura 4.21, evidenziano per la resina DOMA VP la caratteristica natura liscia e vetrosa dei polimeri funzionali di tipo gel. Non si riscontrano come atteso, macropori tipici invece delle resina macroporose. La resina DOMA VP è stata infine sottoposta ad analisi IR (Figura 4.22) osservando a 2953 cm^{-1} le bande di stretching dei gruppi CH, a 2924 cm^{-1} lo stretching simmetrico dei gruppi CH_3 , e a 2853 cm^{-1} lo stretching asimmetrico dei gruppi CH_2 . A 1730 cm^{-1} si riconosce il segnale di stretching del gruppo $\text{C}=\text{O}$ e a 1466 il bending dei gruppi CH.

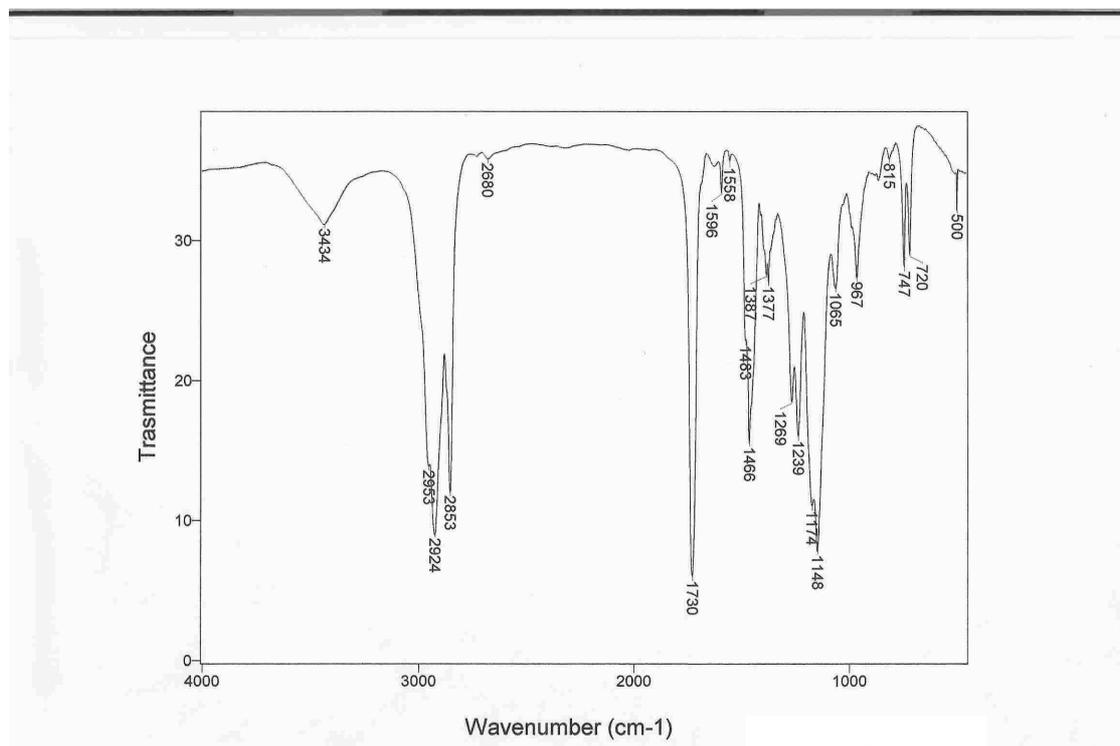


Fig. 4.22 : Spettro IR della resina DOMA VP

4.5 PROVE DI SINTESI DIRETTA DI H_2O_2 CON CATALIZZATORI A BASE DI Pd° E $\text{Au}^\circ/\text{Pd}^\circ$ NANOSTRUTTURATI SU POLIMERO DOMA VP

Seguendo un protocollo di sintesi (vedi parte sperimentale) riconducibile a quello utilizzato per la sintesi dei catalizzatori su polimero M-D 10-4 sono stati sintetizzati un catalizzatore monometallico DOMA VP 10-4/ Pd° (1%) ed uno bimetallico DOMA VP 10-4/ Pd° (1%) Au (3%). Le prove catalitiche sono state condotte utilizzando lo stesso apparato sperimentale impiegato nelle prove con i catalizzatori della serie M-D 10-4, si è operato alla temperatura di 2°C , in presenza di 5 ml di sistema bifasico toluene/acqua 3/2 o Tol/MeOH- H_2O utilizzando le consuete miscele di gas reagenti e realizzando un

rapporto O₂/H₂ 15:1 per una pressione totale pari a 20 bar (3.7 bar O₂, 0.26 bar H₂, 16.04 bar CO₂). Nel bicchiere di reazione collocato all'interno del reattore e contenente il sistema bifasico si osserva che il catalizzatore si colloca nella fase organica come atteso, quindi ci si aspetta che i gas reagenti O₂ e H₂ maggiormente presenti in questa fase reagiscano sulla superficie dei cluster formando H₂O₂ che dovrebbe a sua volta essere trasferita nella fase acquosa in cui è molto più solubile. Il vantaggio complessivo è che il prodotto di reazione H₂O₂ verrebbe allontanato dai nanocluster metallici che ne potrebbero anche promuovere la sua degradazione. I risultati ottenuti per la coppia di catalizzatori sintetizzati sono riportati in Tab. 4.9 e si riferiscono ad un tempo di reazione di 90 minuti.

Tabella 4.9: Test di sintesi diretta con catalizzatori lipofili

Tipo catalizzatore	Resa (%)	
	Tol/H ₂ O	Tol/MeOH,H ₂ O
DOMA VP 10-4/Pd ⁰ (1%)	0	1.2
DOMA VP 10-4/Pd ⁰ (1%) Au (3%)	1.2	10.0

Il sistema bifasico più interessante dal punto di vista tecnologico è sicuramente quello Toluene/Acqua visto che da quest'ultimo si potrebbero ricavare in modo semplice soluzioni di H₂O₂ in acqua, ma i risultati catalitici ottenuti in questa miscela di solventi si sono rivelati pressochè nulli. Con il catalizzatore DOMA VP 10-4/Pd⁰(1%) Au (3%) è stata raggiunta una resa del 10% in solvente Tol/MeOH-H₂O, ma l'eccessiva complessità della miscela di reazione, unita alla bassa resa registrata hanno indotto a sospendere temporaneamente lo sviluppo della sintesi diretta in sistemi bifasici.

CAPITOLO 5: CATALIZZATORI A BASE DI Pd⁰ NANOSTRUTTURATO DISPERSO SU RESINE FUNZIONALI COMMERCIALI

5.1 INTRODUZIONE

In un interessante lavoro del 2004 ^[27] il Prof. Fierro e collaboratori dimostrarono la possibilità di ottenere, nella reazione di sintesi diretta di H₂O₂, rese superiori al 60% utilizzando catalizzatori costituiti da Pd^{II} omogeneamente disperso su polimeri macroporosi commerciali Bayer Lewatit. Questi polimeri sono costituiti da catene di polistirene reticolate con divinilbenzene e funzionalizzate con gruppi solfonici (Figura 5.1). Il ricorso combinato di tale supporto polimerico e di un efficace apparato di reazione hanno portato all'ottenimento di soluzioni di H₂O₂ in MeOH di concentrazione superiore al 5% in soli 120 minuti. In precedenza, Paparatto nel 1999 ^[24] e Hutchings e collaboratori nel 2003 ^[28] avevano dimostrato l'efficienza catalitica nella reazione di sintesi diretta di Pd⁰ disperso su carbone recante funzioni solfoniche. In particolare Hutchings otteneva rese in H₂O₂ calcolate rispetto al reagente limitante H₂ pari a circa il 21% dopo circa 45 minuti operando a 1°C, in soluzione MeOH/H₂O e in assenza di alogenuri. In entrambi i lavori ^[27,28] i buoni risultati conseguiti sono stati caratterizzati dall'utilizzo di Pd disperso su supporto contenenti funzioni solfoniche; e proprio a partire da queste evidenze sperimentali è iniziato a Padova uno studio sull'applicazione alla sintesi diretta di H₂O₂ di analoghi materiali polimerici. Si è scelto di utilizzare prevalentemente polimeri commerciali e in un caso, una resina di tipo gel sintetizzata presso i laboratori del Gruppo di Ricerca che mi ha ospitato.

5.2 CARATTERISTICHE DEI POLIMERI FUNZIONALI RETICOLATI UTILIZZATI

Sono state utilizzate resine acide di *tipo gel* di provenienza commerciale: Bayer Lewatit K1221 e Amberlyst XN 10-10, una resina di *tipo gel* sintetizzata nei laboratori di Padova e codificata come DAE 26-4, ed infine una resina commerciale acida

macroreticolare: Bayer Lewatit K2621. Tutte le resine commerciali menzionate presentano una matrice polimerica chimicamente costituita da polistirene reticolato e recante gruppi funzionali solfonici (Figura 5.1) che conferiscono al polimero caratteristiche acido forti. Tali resine sono particolarmente impiegate nell'industria chimica per reazioni di esterificazione ed eterificazione ed in particolare per la produzioni di additivi per combustibili MTBE, ETBE e TAME. In Tab. 5.1 sono riportate le principali caratteristiche dei supporti polimerici utilizzati.

Tabella 5.1: Caratteristiche principali dei supporti polimerici utilizzati

<i>Resina</i>	<i>Gruppo funzionale</i>	<i>Struttura</i>	<i>Carica acida (meq/g)</i>	<i>Assorbimento H₂O (ml/g)</i>	<i>Assorbimento MeOH (ml/g)</i>
Lewatit K1221	-SO ₃ H	microporosa	1.58	1.9	1.1
Lewatit K2621	-SO ₃ H	macroporosa	1.92	1.6	0.8
Amberlyst XN10-10	-SO ₃ H	microporosa	4.70	1.1	0.5
DAE 26-4	-SO ₃ H	microporosa	1.98	33.5	n.d.

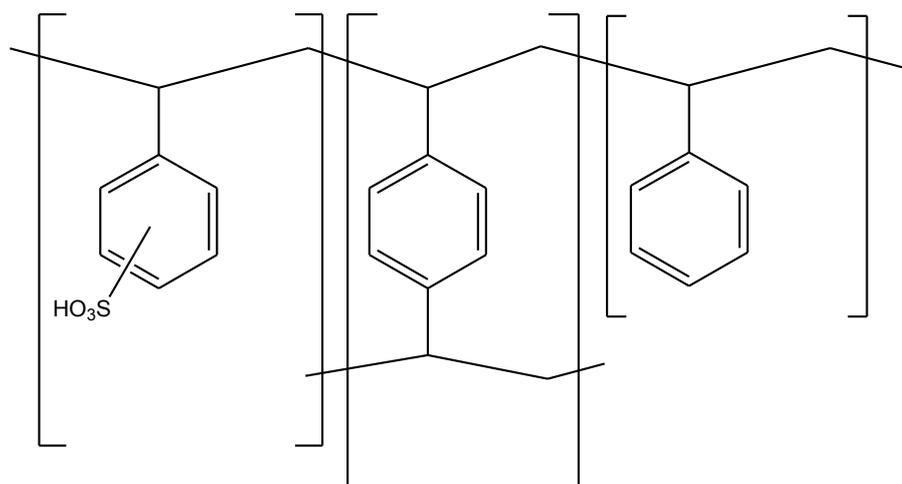


Fig. 5.1 : Struttura chimica delle resine commerciali: K2621, XN 10-10 e K1221

La resina K1221 è stata scelta perchè, a fronte di una funzionalizzazione acida simile a quella della K2621, differisce da essa per la morfologia essendo la K1221 una resina di tipo gel e la K2621 una resina macroporosa (Paragrafo 2.2). Ricordiamo che le resine di tipo gel manifestano soltanto allo stato rigonfiato una porosità sulla scala dei nanometri, mentre nelle macroporose si riconosce una macroporosità sulla scala dei micron già allo stato secco. La differenza morfologica tra i due polimeri si può apprezzare dal confronto tra le immagini SEM della K2621 (Figura 5.2) in cui è evidente la superficie corrugata tipica dei materiali macroporosi; e le immagini SEM della K1221 (Figura 5.3) in cui il

materiale appare liscio e a frattura vetrosa come consueto nelle resine di tipo gel.

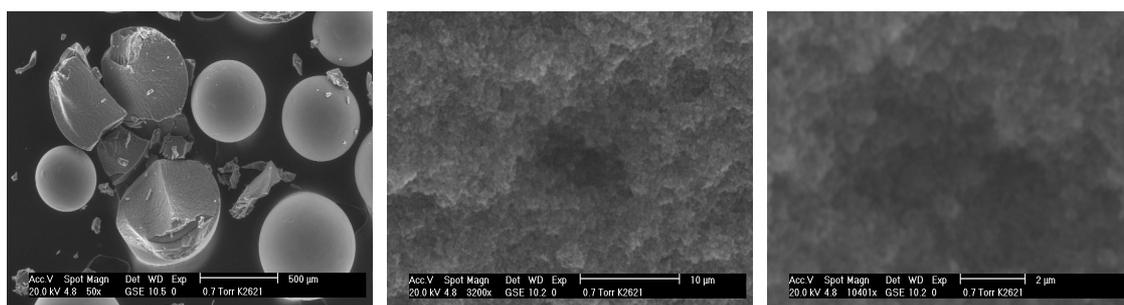


Figura 5.2: Immagini SEM della resina K2621, a)50x, b) 3200x, c) 10401x

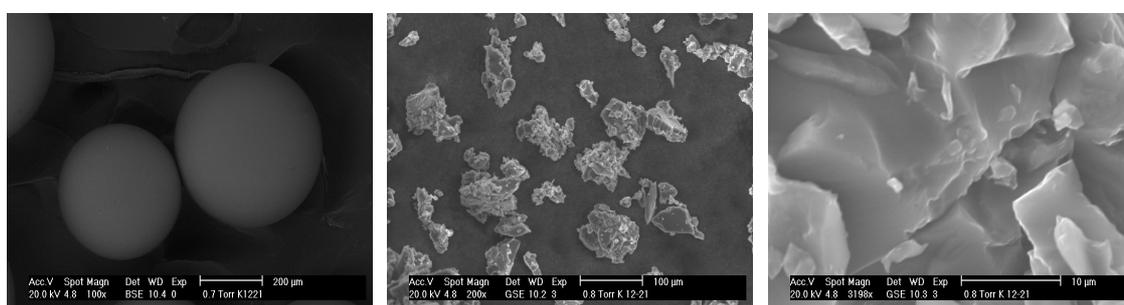


Figura 5.3: Immagini SEM della resina K1221, a)100x, b) 200x, c) 3198x.

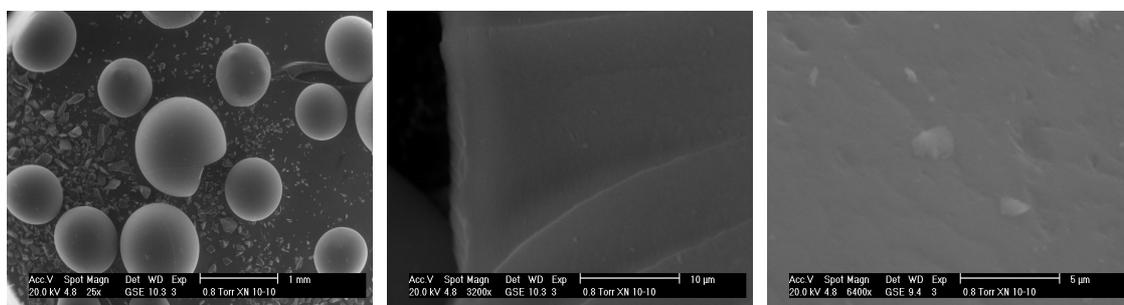


Figura 5.4 Immagini SEM della resina XN10-10, a)50x, b) 3200x, c) 6400x.

La resina di tipo gel Amberlyst XN 10-10 (Figura 5.4) è caratterizzata da un elevato grado di reticolazione, da un *modesto rigonfiamento* in acqua e da un'acidità per unità di massa più che doppia (Tab. 5.1) rispetto agli altri polimeri utilizzati. La scelta di questo polimero funzionale è legata al fatto che esso, pur mantenendo la natura chimica dei precedenti due, offre una carica acida molto elevata la quale, come indicato dal produttore, e come riportato in letteratura ^[101] si colloca, in misura del 52%, sulla superficie esterna delle sferule di polimero. In questo modo si è certi che, nel caso in cui i gruppi SO_3H abbiano un ruolo rilevante nella reazione di sintesi diretta, essi

rimangono sempre facilmente accessibili a tutte le specie chimiche coinvolte nella reazione stessa. Va aggiunto che, in virtù dell'elevato grado di reticolazione, il polimero offre una resistenza meccanica sicuramente superiore a quella degli altri riportati in Tab. 5.1. Questa proprietà spesso viene trascurata, ma diventa fondamentale ogni qual volta si operi con impianti di reazione che per motivi fisico-meccanici provocano erosione del catalizzatore. E' chiaro che se le perline di resina rimangono intatte operazioni anche comuni dal punto di vista pratico, come quelle di filtrazione delle soluzioni e di pulizia del reattore, vengono maggiormente semplificate.

La resina DAE 26-4 (Figura 5.5) è una resina di tipo gel (Figura 5.6) reticolata al 4% mol con etilendimetacrilato (EDMA), avente come monomero strutturale la N,N-dimetilacrilammide (DMAA 70% mol) e come monomero funzionale l'acido 2-acrilammido 1-metilpropansolfonico (AMPSA 26% mol).

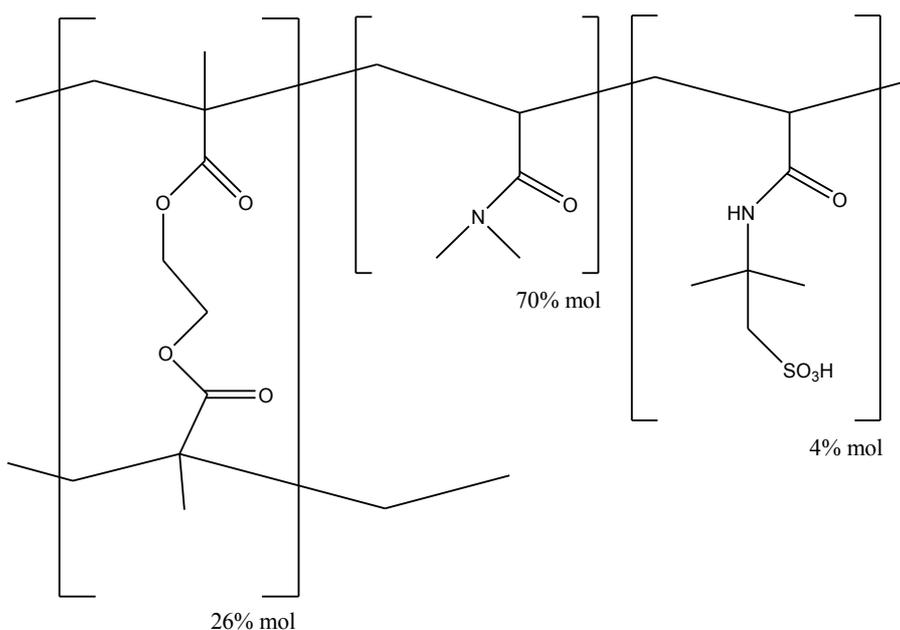


Fig. 5.5: Struttura e composizione chimica della resina DAE 26-4

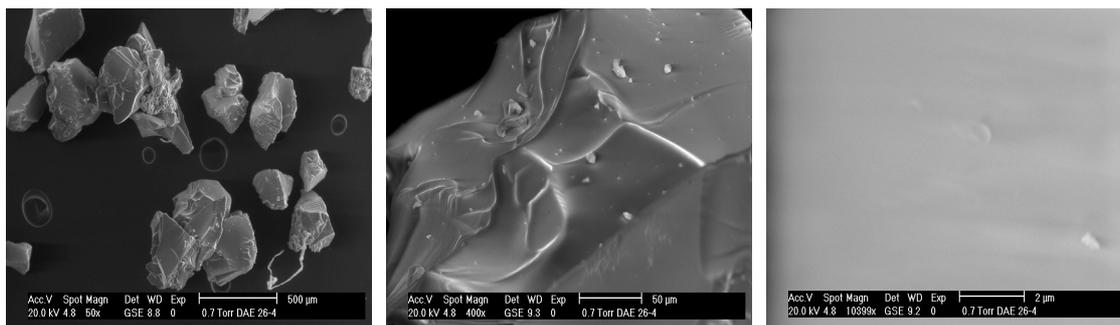


Figura 5.6 Immagini SEM della resina DAE 26-4, a)50x, b) 400x, c)10399x

La resina DAE 26-4 è stata scelta poichè il monomero funzionale AMPSA presenta in analogia con le altre resine finora viste, il gruppo funzionale SO₃H e perchè il materiale dimostra non solo una notevolissima capacità di assorbimento dell'acqua (fino a 33,5 ml per grammo di resina), ma anche di altri solventi meno polari, in particolare esso evidenzia un'insospettabile rigonfiamento in n-ottanolo (fino a 2,2 ml/g), che lo rende un interessante materiale anfifilico.

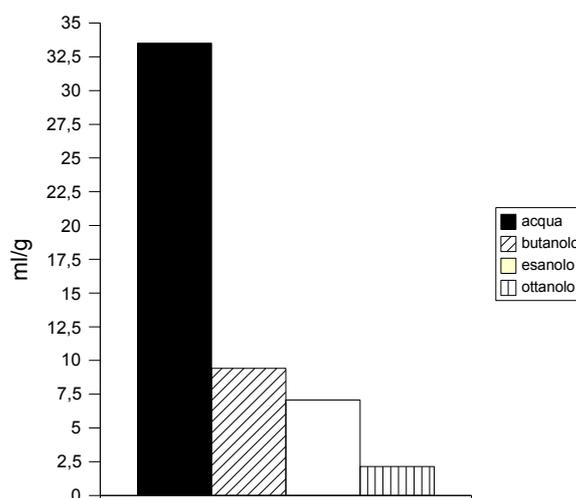


Figura 5.7: Capacità di rigonfiamento (ml/g) in diversi solventi della resina DAE 26-4.

Tabella 5.2: Distribuzione della dimensione dei pori nei polimeri XN 10-10, K1221, e K2621

<i>K2621</i>		<i>K1221</i>		<i>Xn 10-10</i>	
Diametro pori (nm)	Volume pori (cm ³ /g)	Diametro pori (nm)	Volume pori (cm ³ /g)	Diametro pori (nm)	Volume pori (cm ³ /g)
25.1	0.019	25.1	0.000	20.0	0.000
19.2	0.830	19.2	0.000	15.0	0.000
13.2	0.034	13.2	0.000	10.0	0.356
12	0.000	12	0.000	6.0	0.000
8	0.000	8	0.000	3.0	0.286
4.0	0.000	4.0	0.987	2.0	0.082
2.0	0.025	2.0	1.172	1.5	0.046
1.0	0.736	1.0	0.000	1.0	0.000
0.5	0.000	0.5	0.000	0.8	0.000

L'analisi ISEC (Tab. 5.2) condotta sul polimero funzionali K1221, ne ha ribadito la natura microporosa con pori di dimensione compresa tra i 2 ed i 4 nm. La resina K2621 presenta la classica distribuzione bimodale delle dimensioni dei pori tipica delle resine macroporose con una frazione di pori da 1.0 nm ed una frazione di pori più grandi da

circa 20 nm. Anche la resina XN 10-10 presenta una distribuzione bimodale, ma il diametro dei suoi pori più grandi (10 nm) è inferiore rispetto a quello dei pori della resina K2621. L'analisi ISEC del polimero DAE 26-4 non è stata possibile poiché la natura stessa del materiale impedisce un adeguato impaccamento della colonna HPLC dello strumento.

5.3 IL SISTEMA CATALITICO DI FIERRO PER LA SINTESI DIRETTA DI H₂O₂

Considerando sistemi catalitici a base di Pd⁰ nanostrutturato disperso su polimeri funzionali commerciali sembrava corretto stabilire, come punto di partenza per lo studio della loro efficienza catalitica nella reazione di sintesi diretta, la replica degli esperimenti di Fierro ^[27]. E' stata replicata la sintesi del catalizzatore così come riportata in letteratura rigonfiando per due ore in 6.3 ml di MeOH posti in un pallone da 50 ml 0,5 g di resina K2621 precedentemente lavata (vedi Parte Sperimentale). A tale soluzione è stata aggiunta una soluzione arancione di 11,9 mg di Pd(OAc)₂ in 3 ml di acetone. Il pallone contenente il tutto è stato quindi portato all'evaporatore rotante impostato a 37 °C e la fase liquida allontanata quasi completamente. Si è quindi proceduto aggiungendo 5 ml di acetone e dopo aver osservato che la soluzione è diventata incolore si è portato il catalizzatore a secchezza tramite l'evaporatore rotante. Il solido quindi è stato lavato con acetone avendo premura di raccogliere le acque madri, e poi essiccato in stufa da vuoto (60°C, 6 mm Hg) per una notte.

Fase di metallazione della resina

Catalizzatore ridotto



Catalizzatore di Fierro

Fig. 5.8: Schema di sintesi dei catalizzatori del tipo Pd⁰/Polimero funzionale. Ⓟ= polimero

Attraverso questa sintesi è stato ottenuto, in analogia con il lavoro di Fierro, Pd^{II} disperso su resina K2621, ma è stata eseguita anche una seconda sintesi che ha portato invece all'ottenimento di Pd⁰ disperso su resina K2621. In questo caso il composito Pd^{II}/K2621 ottenuto dopo la fase di metallazione (Figura 5.8) della resina con Pd(OAc)₂ è stato ridotto a Pd⁰/K2621 mediante riscaldamento a refluxo per 12 h in EtOH (vedi parte sperimentale). L'esigenza di sintetizzare un catalizzatore a base di Pd⁰ e non di Pd^{II} nasce dalla considerazione che nelle condizioni di reazione, e cioè in ambiente alcolico, e per di più in presenza di idrogeno molecolare sembra assai improbabile che il Pd^{II} non subisca riduzione. E' infatti lecito attendersi che per effetto di un uso prolungato del catalizzatore si verifichi il processo di riduzione del metallo e che gli atomi di Pd così ottenuti diano luogo a coalescenza e formino cluster di Pd.

I due catalizzatori sintetizzati sono stati provati nella reazione di sintesi diretta di H₂O₂ utilizzando le stesse condizioni sperimentali riportate nel paragrafo 4.2 e cioè -10° C, 5 ml MeOH/H₂O 2.4:1, 3.7 bar O₂, 0.26 bar H₂, e 16.04 bar CO₂. I risultati ottenuti sono riportati in Tab. 5.3 e si riferiscono a prove condotte per 90 minuti in presenza di 50 mg di catalizzatore 1% Pd; le rese in H₂O₂ sono calcolate rispetto al reagente limitante H₂ e viene anche riportata, a titolo di confronto, la resa ottenuta nelle stesse condizioni con il catalizzatore M-D 10-4/Au⁰(3%) Pd⁰(1%) (Tab. 4.4).

Tabella 5.3: Test di sintesi diretta con catalizzatori a base di Pd(II) e di Pd(0)

Catalizzatore	Gruppo Funzionale	Pd (% in peso)	Resa in H ₂ O ₂ (%)
Pd ^{II} /K2621	SO ₃ H	1.0	27
Pd ⁰ /K2621	SO ₃ H	1.0	35
M-D 10-4/Au ⁰ (3%) Pd ⁰ (1%)	-SCH ₃	1.0	17

Si osserva che il catalizzatore Pd⁰/K2621 a base di Pd ridotto con EtOH a refluxo mostra una produttività in H₂O₂ superiore ^[102] all'analogo non ridotto Pd^{II}/K2621 ed entrambi si sono rivelati catalizzatori più efficaci di M-D 10-4/Au⁰(3%) Pd⁰(1%) precedentemente sintetizzato . Il catalizzatore Pd^{II}/K2621 è stato indagato mediante microscopia TEM prima e dopo la prova di sintesi diretta osservando la presenza di alcuni nanocluster di Pd ancor *prima* della reazione (Fig. 5.9) La formazione di tali nanocluster è probabilmente avvenuta nel corso della reazione di sintesi del catalizzatore quando la resina K2621 rigonfiata in MeOH è stata palladiata con la soluzione di Pd(OAc)₂ in acetone. Il solvente MeOH, nonostante la bassa temperatura (37°C) impostata nel bagno dell'evaporatore rotante, è probabilmente l'agente riducente

che ha causato la formazione dei nanocluster osservati. La comparsa invece di numerosi nanocluster di Pd *dopo* la reazione di sintesi diretta condotta con il catalizzatore Pd^{II}/K2621 è ben visibile in Fig. 5.10 e riprova l'attesa instabilità della specie Pd (II) in un ambiente di reazione ricco dei riducenti MeOH e H₂.

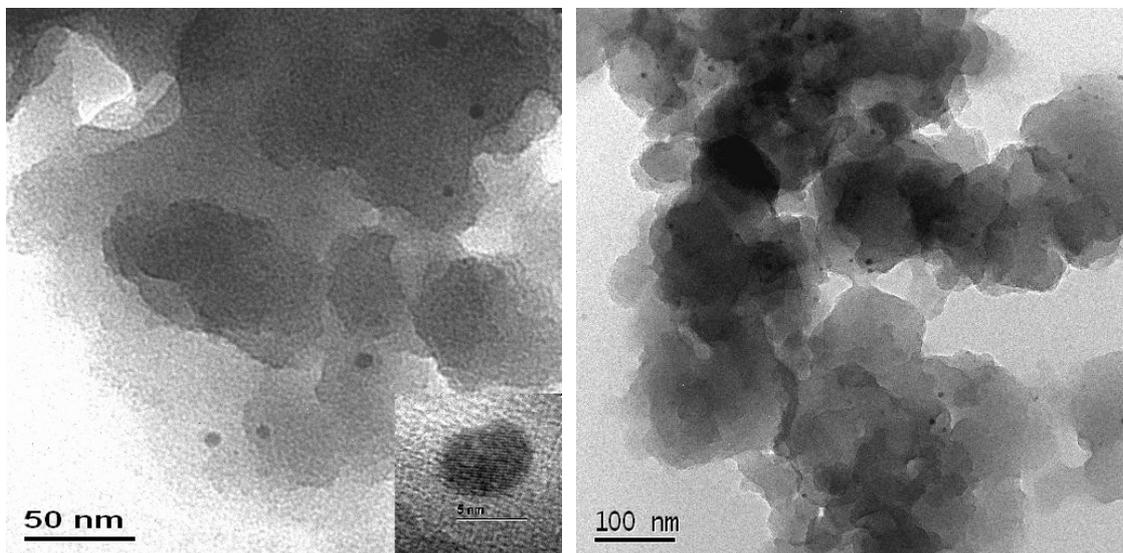


Fig. 5.9: Immagini TEM del catalizzatore Pd^{II}/K2621 prima della reazione di sintesi diretta

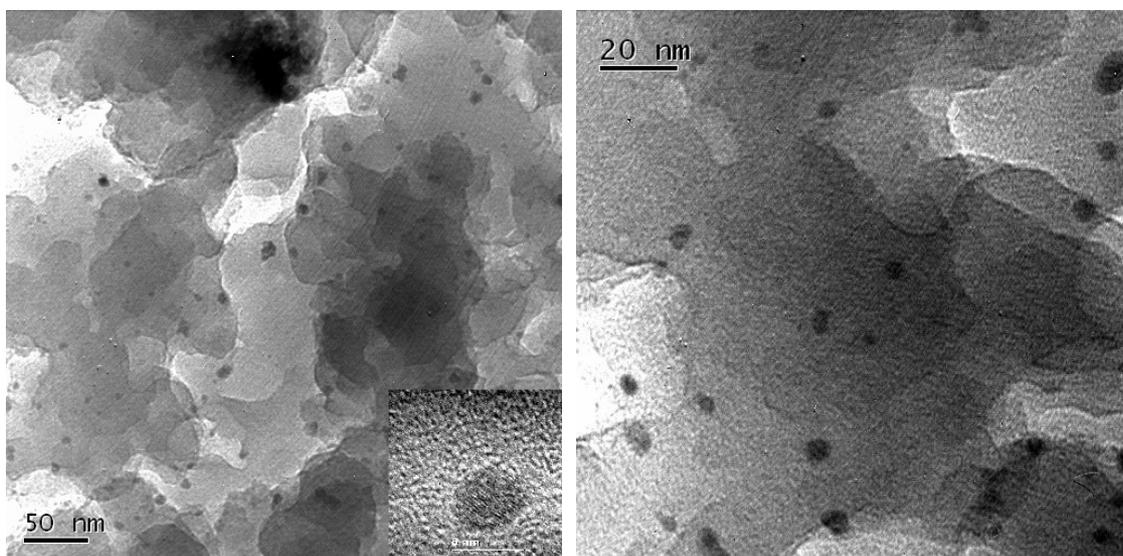


Fig. 5.10: Immagini TEM del catalizzatore Pd⁰/K2621 dopo la reazione di sintesi diretta

Le evidenze sperimentali raccolte hanno orientato il lavoro successivo verso la sintesi di sistemi catalitici modificati rispetto a quello scoperto da Fierro. In particolare è stato introdotto nel protocollo di sintesi dei catalizzatori uno step di riduzione del Pd^{II}, (coordinato alla resina per precedente reazione di scambio ionico) che porta all'ottenimento finale di nanocluster di Pd⁰ dispersi nella matrice polimerica

5.4 Pd⁰ NANOSTRUTTURATO DISPERSO SU RESINE DAE 26-4, XN 10-10, K1221 E K2621: SINTESI E TEST CATALITICI PRELIMINARI

Seguendo un protocollo di sintesi analogo a quello schematicamente riportato in Figura 5.8 sono stati preparati quattro catalizzatori costituiti da nanocluster di Pd⁰ dispersi sulle resine DAE 26-4, XN 10-10, K1221 e K2621. Per tutti i catalizzatori come precursore metallico è stata utilizzata una soluzione di Pd(OAc)₂ in acetone e come riducente una soluzione EtOH/H₂O 1:1 a riflusso (vedi parte sperimentale). In Tab. 5.4 vengono riportati i dati catalitici preliminari di sintesi diretta di H₂O₂ condotta in solvente idroalcolico MeOH/H₂O 2.4:1, e in solvente MeOH.

Tabella 5.4: Test di sintesi diretta con catalizzatori a base di Pd(0)

<i>Catalizzatori</i>	<i>Pd</i> (% m/m)	<i>Solvente MeOH/H₂O 2.4:1</i> <i>Sintesi H₂O₂: Resa (%)</i>	<i>Solvente MeOH</i> <i>Sintesi H₂O₂: Resa (%)</i>
1 Pd ⁰ /DAE 26-4	1.0	3.8	16.9
2 Pd ⁰ /XN10-10	1.0	6,9	14,7
3 Pd ⁰ /K1221	1.0	15.9	28.9
4 Pd ⁰ /K2621	1.0	29,5	37.8

Condizioni di reazione: -10°C, 5 ml solvente, 3.7 bar O₂, 0.26 bar H₂, e 16.04 bar CO₂. Prove condotte per 90 minuti in presenza di 50 mg di catalizzatore; le rese in H₂O₂ sono calcolate rispetto al reagente limitante H₂

I dati preliminari raccolti evidenziano risultati migliori in termini di resa in H₂O₂ per le reazioni condotte in solvente MeOH rispetto al solvente MeOH/H₂O 2,4:1. Il dato superiore ottenuto in solvente MeOH è verosimilmente legato sia ad un incremento di solubilità in esso dei gas reagenti O₂ e H₂ rispetto alla soluzione MeOH/H₂O sia ad un aumento di conversione e selettività come tipicamente osservato accadere in MeOH^[103, 104]. Va ricordato che il rapporto ponderale di quest'ultima miscela è riportato in letteratura^[26, 95] come il rapporto ottimale per l'ottenimento di elevate rese nella sintesi diretta di H₂O₂. La Tab. 5.4 mostra anche che nelle condizioni di sintesi sopra riportate, la coppia di catalizzatori Pd⁰/DAE 26-4 e Pd⁰/XN10-10 è decisamente meno produttiva in entrambi i solventi dei catalizzatori Pd⁰/K1221 e Pd⁰/K2621.

Sulla base dei risultati ottenuti è stato quindi scelto di sviluppare il lavoro successivo proprio a partire da tale coppia di catalizzatori. Essi sono stati sottoposti ad una indagine TEM preliminare che ha permesso, nel caso di Pd⁰/K1221 (Figura 5.11) di stimare in 6,2±1,1 nm la dimensione media dei nanocluster. Il valore è riferito ad un

campione statistico di 259 particelle (Figura 5.12). Nel caso del catalizzatore Pd⁰/K2621 le immagini TEM raccolte non sono state sufficienti ad isolare una popolazione statisticamente rappresentativa di cluster, ma permettono comunque di stimare in 20 nm circa il diametro medio dei cluster di Pd.

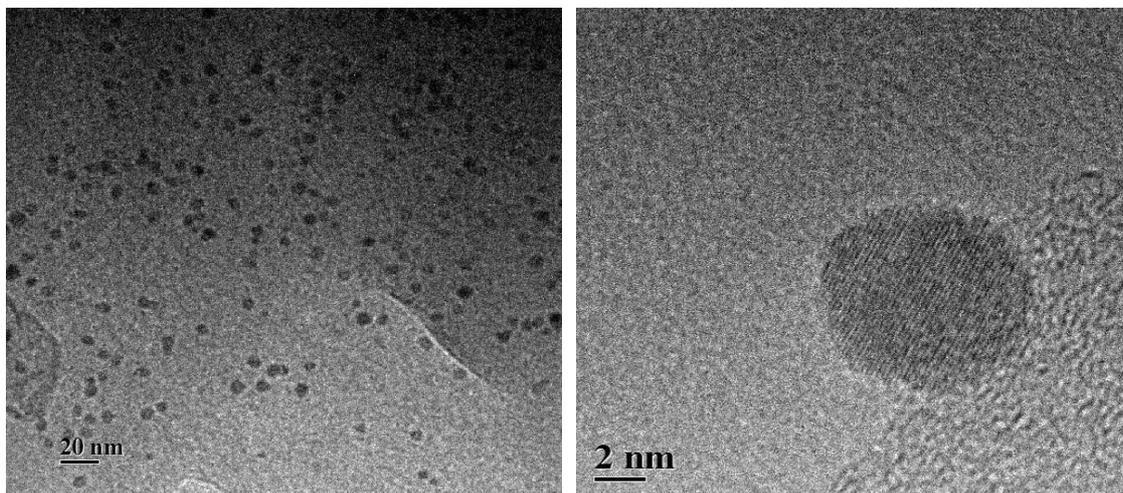


Fig. 5.11: Immagini TEM del catalizzatore Pd⁰/K1221

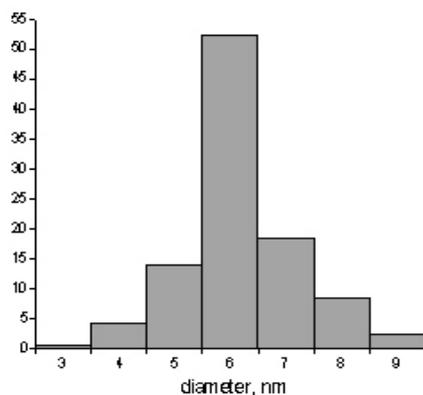


Fig. 5.12: Distribuzione delle dimensioni dei nanocluster nel catalizzatore Pd⁰/K1221

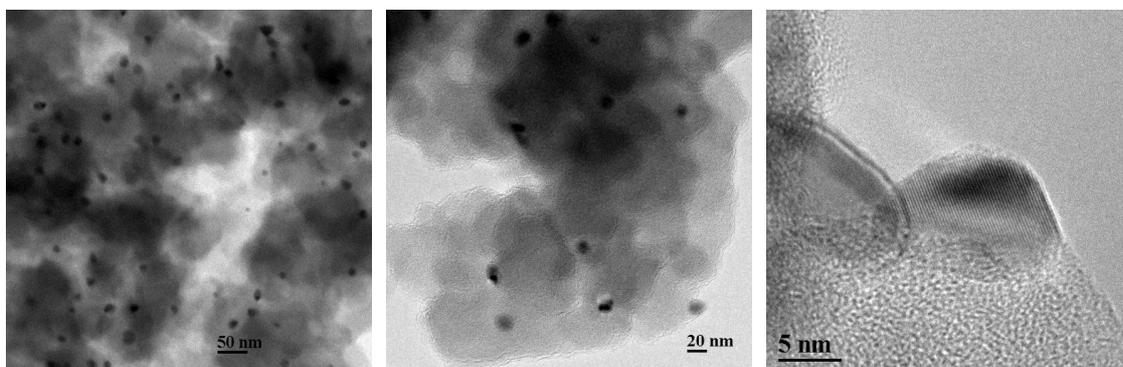


Fig. 5.13: Immagini TEM del catalizzatore Pd⁰/K2621

Si osservi che le dimensioni medie di $6,2 \pm 1,1$ nm dei nanocluster osservati sulla resina K1221 sono prossime alle dimensioni dei pori più grandi (4 nm, Tab. 5.2) osservati attraverso analisi ISEC della resina K1221. Nel caso della resina K2621 i pori più grandi osservati sono invece compresi nel range 13-25 nm, valore che trova buona corrispondenza nel diametro medio di 20 nm circa dei cluster di Pd osservati.

5.5 INDAGINE SULL'EFFETTO DELLA MORFOLOGIA DEL POLIMERO

Considerando che il catalizzatore per la sintesi diretta di H_2O_2 è costituito da nanocluster di Pd^0 dispersi su matrice polimerica ci si è interrogati circa gli eventuali effetti legati alla morfologia su scala macrometrica e nanometrica dei polimeri impiegati. In particolare non è noto a priori se per questo tipo di reazione, ed *indipendentemente dalla natura geometrica dei nanocluster metallici in esso allocati*, un polimero di tipo gel sia preferibile ad un polimero di tipo macroporoso o viceversa. Infatti, poichè nel corso della reazione i gas reagenti devono *i)* diffondere entro la matrice polimerica, *ii)* raggiungere i nanocluster *iii)* reagire in corrispondenza della loro superficie a formare H_2O_2 che deve poi allontanarsi verso la soluzione bulk, sembra lecito chiedersi quanto la diversa morfologia della matrice (Figura 2.2) influisca su tutto questo processo.

Al fine di valutare empiricamente gli effetti della morfologia dei due polimeri sull'attività catalitica di Pd^0 nella reazione di sintesi diretta di H_2O_2 e rammentando che in tale reazione uno dei problemi principali è il rapido allontanamento di H_2O_2 dai centri catalitici che ne promuovono anche la degradazione, sono stati condotti esperimenti di stabilità di una soluzione a titolo noto di H_2O_2 . A tale scopo si è operato utilizzando le resine K1221 e K2621 in forma acida, parzialmente scambiate con ioni Fe^{3+} (5% m/m). Essendo noto infatti ^[105] che sistemi costituiti da Fe^{3+} in soluzione (detti sistemi Fenton) sono estremamente reattivi nella decomposizione di acqua ossigenata con formazione di radicali liberi, si è proceduto a rilevare la concentrazione di H_2O_2 contro il tempo in una soluzione contenente 150 mg di composito $Fe^{3+}/K2621$ in 12 ml di H_2O a $30^\circ C$. Lo stesso esperimento è stato condotto una seconda volta, ma con 150 mg di composito $Fe^{3+}/K1221$ ed infine utilizzando la stessa quantità di Fe^{3+} come $Fe(NO_3)_3$ libero in soluzione. La concentrazione iniziale di H_2O_2 in ogni prova è pari a $5,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l; i dati ottenuti negli esperimenti di decomposizione sono riportati in Figura 5.14. Si osserva chiaramente come il $Fe^{3+}(aq)$ in soluzione sia molto più reattivo nella degradazione di H_2O_2 rispetto a $Fe^{3+}/resina$. In secondo luogo si osserva anche una netta differenza di

reattività connessa all'uso delle due resine. Un sistema costituito da $\text{Fe}^{3+}/\text{K2621}$ degrada H_2O_2 con una velocità inferiore rispetto a quella di uno costituito da $\text{Fe}^{3+}/\text{K1221}$. Essendo le due resine chimicamente uguali e manifestando esse rigonfiamenti comparabili si potrebbe ipotizzare che H_2O_2 incontra restrizioni diffusive diverse nei due polimeri che si riflettono in reattività diverse dei due sistemi.

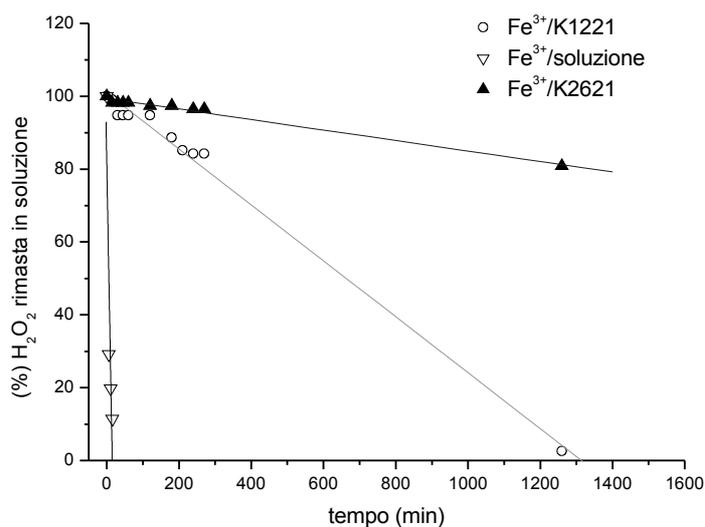


Figura 5.14: Degradazione di una soluzione di H_2O_2 in presenza di Fe^{3+} libero e disperso su resine K2621 e K1221. Concentrazione iniziale di H_2O_2 : $5,5^{-2}$ mol/l

Ogni considerazione è però complicata dal fatto che nel corso dell'esperimento con $\text{Fe}^{3+}/\text{K1221}$ si osserva una lenta ma progressiva degradazione delle sferule di polimero che diventa completa dopo 21h, al punto da osservare una soluzione omogenea di color rosso-marrone. E' probabile che specie radicaliche formate per effetto del sistema Fenton producano una depolimerizzazione della resina K1221 provocando la rottura delle catene e la successiva solubilizzazione del polimero. Per la resina K2621 non è stata invece osservata alcuna modificazione strutturale del polimero anche dopo averlo lasciato in soluzione di H_2O_2 per 24 ore. Sulla base di queste evidenze sperimentali è stato scelto di proseguire lo studio dei catalizzatori per la reazione di sintesi diretta di H_2O_2 utilizzando esclusivamente come supporto la resina K2621.

5.6 MODIFICA DEL PROTOCOLLO DI RIDUZIONE: STUDIO DEGLI EFFETTI CATALITICI NELLA REAZIONE DI SINTESI DIRETTA DI H₂O₂

Dopo aver verificato il vantaggio catalitico derivante dall'introduzione di uno stadio riduttivo durante la sintesi dei catalizzatori (Paragrafo 5.3) si è cercato di valutare se la modifica di tale stadio si riflette in modo marcato sull'attività dei catalizzatori in questione. E' stata pertanto sintetizzata una batteria di catalizzatori variando in ogni sintesi, *a parità di tipo e grado di metallazione*, la metodica di riduzione; di norma ciò si riflette sulla tipologia dei nanocluster ottenuti ed in modo particolare si osservano variazioni delle loro dimensioni ^[106] Sono stati scelti come riducenti in due casi una soluzione di MeOH/H₂O 1:1 a riflusso, ed in altri due casi una soluzione EtOH/H₂O 1:1 a riflusso (vedi parte sperimentale). I tempi di riduzione sono stati protratti per 3 e per 22 ore come riportato in Tab. 5.5.

Tabella 5.5: Sintesi di catalizzatori a base di Pd⁰ su resina K2621

<i>Sigla catalizzatore</i>	<i>Supporto polimerico</i>	<i>Grado di metallazione (% Pd⁰ m/m)</i>	<i>Riducente</i>	<i>Ore riduzione</i>
F4-3h	K2621	1.0%	15ml MeOH/H ₂ O 1:1	3
F4-22h	K2621	1.0%	15ml MeOH/H ₂ O 1:1	22
F5-3h	K2621	1.0%	15ml EtOH/H ₂ O 1:1	3
F5-22h	K2621	1.0%	15ml EtOH/H ₂ O 1:1	22

I catalizzatori così ottenuti sono stati testati nella sintesi diretta di H₂O₂ in solvente MeOH/H₂O 2.4:1 ottenendo i risultati diagrammati in Figura 5.15. Osserviamo che mentre i catalizzatori ottenuti tramite riduzione per 3 ore sia in MeOH/H₂O 1:1 che in EtOH/H₂O 1:1 manifestano la stessa produttività, lo stesso non si può dire per i catalizzatori F4-22h e F5-22h ottenuti per riduzioni protratte 22 ore nell'uno o nell'altro riducente. I dati ottenuti di sintesi diretta di H₂O₂ trovano riscontro in quelli ricavati dalle prove di valutazione della stabilità di una soluzione a titolo noto di H₂O₂ in presenza dei medesimi catalizzatori (Figura 5.16). Questa prova è stata condotta in condizioni sperimentali analoghe a quelle di sintesi diretta eccezion fatta per l'assenza del gas reagente H₂. Più precisamente si sono operate le prove di degradazione in 5 ml di solvente MeOH/H₂O 2.4:1, in presenza di 17 bar di CO₂, e 4 bar di O₂ a -10°C e ad una concentrazione di H₂O₂ pari a 1.58x10⁻² mol/l.

Si osserva che il catalizzatore F5-22h è il più attivo dei tre nella degradazione di una soluzione di H_2O_2 , ed il dato ottenuto è in accordo con la minor produttività da esso manifestata nella reazione di sintesi (Figura 5.15). I catalizzatori F4-22h ed F5-3h manifestano attività simile nella degradazione di una soluzione di H_2O_2 , ma si noti che il catalizzatore F4-22h è più produttivo nella reazione di sintesi diretta di H_2O_2 (Figura 5.16)

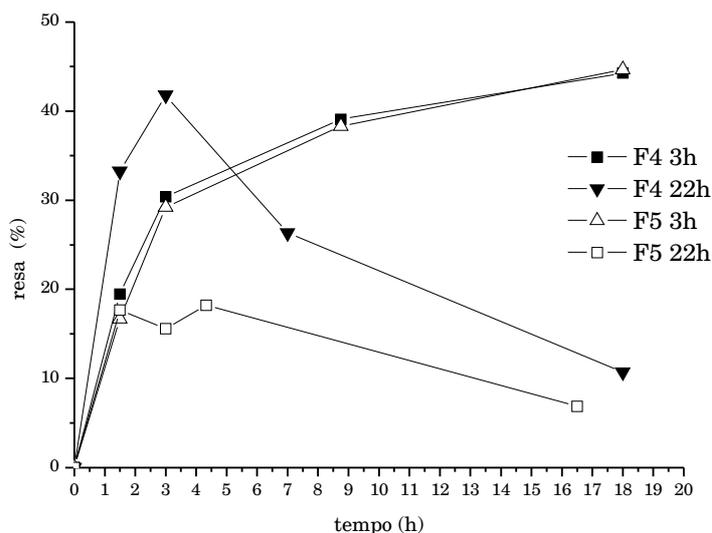


Figura 5.15: Prove di sintesi diretta di H_2O_2 in solvente MeOH/ H_2O 2.4:1. Condizioni di reazione: $-10^\circ C$, 50 mg di catalizzatore, 5 ml solvente, 3.7 bar O_2 , 0.26 bar H_2 , e 16.04 bar CO_2 . Le rese in H_2O_2 determinata per titolazione iodometrica sono calcolate rispetto al reagente limitante H_2 ; ed ogni singolo punto sperimentale del diagramma si riferisce ad una singola prova di sintesi.

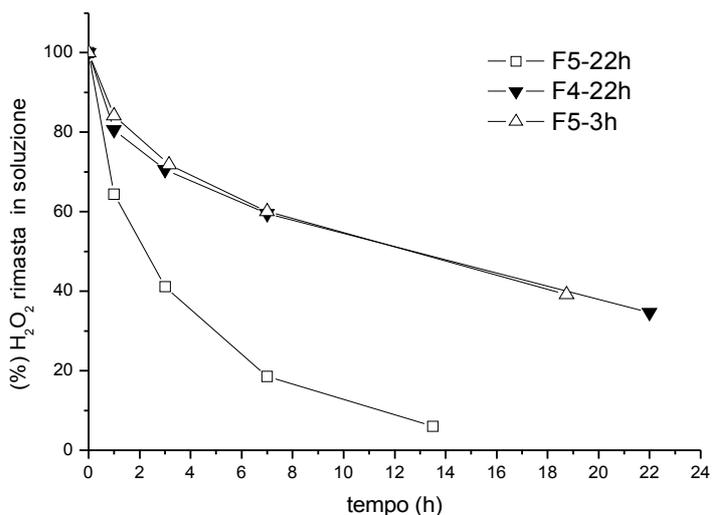


Figura 5.16: Prove di stabilità di una soluzione $1.58E-2$ mol/l di H_2O_2 . Condizioni di reazione: $-10^\circ C$, 50 mg di catalizzatore, 5 ml solvente, 3.7 bar O_2 , 0.26 bar H_2 , e 16.04 bar CO_2 . Il titolo in H_2O_2 è determinato per titolazione iodometrica; ogni singolo punto sperimentale del diagramma si riferisce ad una singola prova di degradazione.

5.7 VALUTAZIONE DELL'EFFETTO SOLVENTE SULLA RESA IN H₂O₂ E

PROVE DI RICARICA DI H₂

Si è effettuato un confronto tra la produttività nella sintesi diretta di H₂O₂ del catalizzatore F4-3h utilizzato in solvente MeOH e in solvente MeOH/H₂O 2.4:1 (Figura 5.17). Come già anticipato in Tab. 5.4 si osserva una maggiore produttività del catalizzatore in metanolo puro, la resa infatti raggiunge un massimo pari a circa il 50% dopo sole tre ore circa, mentre per tempi superiori si osserva un progressivo calo di concentrazione di H₂O₂ dovuto alla sua degradazione ad opera degli stessi centri catalitici. Nel caso in cui la reazione venga invece condotta in MeOH/H₂O 2.4:1 la sintesi di H₂O₂ avviene con velocità decisamente inferiore, ma senza che il sistema catalitico passi attraverso dei massimi relativi di concentrazione entro le 18 ore di reazione.

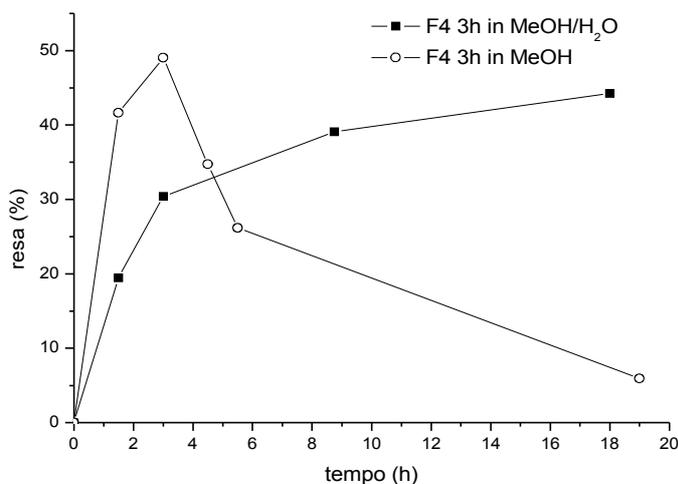


Figura 5.17: Prove di sintesi diretta di H₂O₂ in solvente MeOH e in solvente MeOH/H₂O 2.4:1 Condizioni di reazione: -10°C, 50 mg di catalizzatore, 5 ml solvente, 3.7 bar O₂, 0.26 bar H₂, e 16.04 bar CO₂. Le rese in H₂O₂ determinata per titolazione iodometrica sono calcolate rispetto al reagente limitante H₂; ed ogni singolo punto sperimentale del diagramma si riferisce ad una singola prova di sintesi.

Un profilo catalitico con il raggiungimento di un massimo di resa (%) simile a quello ottenuto in Fig. 5.17 per il catalizzatore F4 3h in MeOH è stato ottenuto anche con il catalizzatore F4 22h in MeOH/H₂O (Fig. 5.15). A questo punto ci si è chiesti se il valore massimo di concentrazione di H₂O₂ raggiunto nelle rispettive prove possa essere superato oppure se esso rappresenti un valore limite caratteristico del sistema chimico descritto. A tale scopo è stato realizzato un esperimento di sintesi diretta di H₂O₂ in

MeOH (Fig. 5.18) utilizzando il catalizzatore F4-3h ma effettuando una ricarica di 0.25 bar di H₂ dopo 1,5 ore. Dopo altre 1,5 ore la reazione è stata arrestata ed è stata titolata la concentrazione di H₂O₂ così ottenuta. La prova è stata quindi ripetuta una seconda volta, caricando il reattore con la consueta miscela di reazione, ricaricando 0,25 bar di H₂ una prima volta dopo 1,5 e una seconda volta dopo tre ore. Nel diagramma riportato in Figura 5.18 gli esperimenti con ricarica, rappresentati da una linea tratteggiata, vengono sovrapposti all'esperimento condotto in assenza di ricarica di H₂.

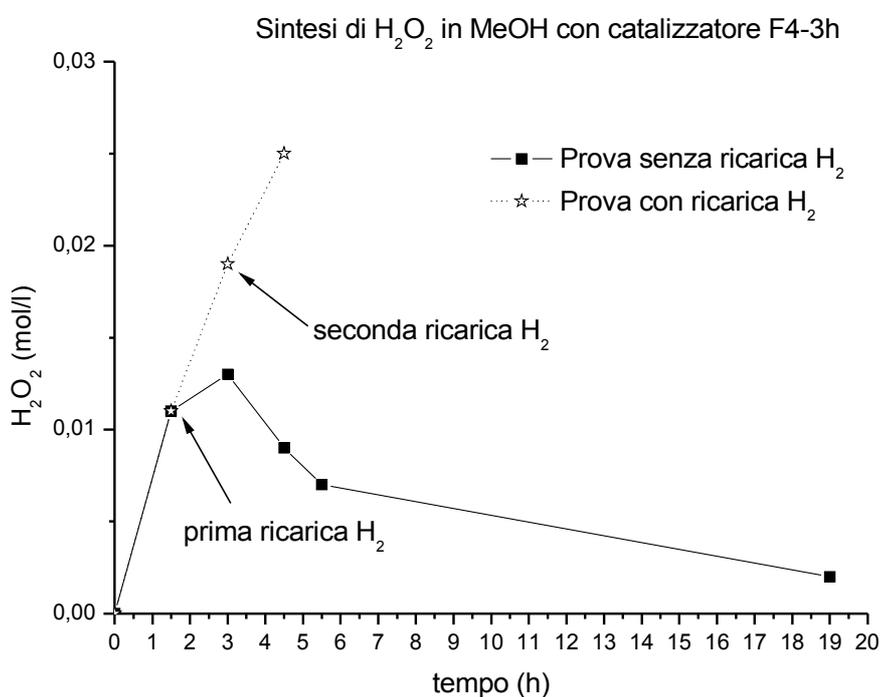


Figura 5.18: prove di sintesi diretta di H₂O₂ con reattore di tipo batch o con ricariche di H₂

Sembra di poter affermare che la reazione di degradazione di H₂O₂ diventa favorita, nelle condizioni sperimentali di cui sopra, quando la concentrazione di H₂ in soluzione scende sotto un determinato valore limite. Se invece la pressione parziale di idrogeno viene mantenuta elevata attraverso cicli di ricarica di gas ciò che si osserva è un continuo arricchimento in H₂O₂.

L'insieme dei dati catalitici fin qui raccolti indica che la reazione di sintesi diretta decorre con una velocità superiore in MeOH rispetto a quella osservata nella miscela MeOH/H₂O, permettendo in questo modo il raggiungimento in solvente MeOH di rese più elevate nell'arco dei 90 minuti come effettivamente osservato in Tab. 5.4. Per

tempi di reazione via via maggiori la concentrazione di H₂ in soluzione diminuisce ed in questa situazione diventano competitivi i processi di degradazione dell'H₂O₂ preformata. Si osserva in questo caso un aumento non più lineare della resa (%) fino ad osservare il decremento di concentrazione di H₂O₂; il fenomeno è particolarmente evidente in MeOH (Figura 5.17). In modo molto semplice il consumo di H₂O₂ preformata può essere contrastato ripristinando la pressione parziale di idrogeno al di sopra di certi valori limite intrinseci al sistema, (Figura 5.18) e grazie a questo accorgimento si ottiene complessivamente un aumento della concentrazione di H₂O₂ nel tempo. I dati schematizzati nelle Figure 5.15 e 5.16 confermano che i migliori risultati catalitici si ottengono utilizzando i catalizzatori che meno di tutti degradano H₂O₂, e cioè quelli che sembrano essere i più selettivi verso la sua formazione. Nei paragrafi seguenti verranno approfondite le questioni di resa, conversione e selettività conducendo le reazioni di sintesi diretta in MeOH e seguendo lo sviluppo della reazione con l'ausilio di un sistema cromatografico allestito durante il secondo anno di Dottorato.

5.8 NUOVA SINTESI DEI CATALIZZATORI DI TIPO Pd⁰/K2621 E LORO CARATTERIZZAZIONE TEM PRELIMINARE

Per proseguire lo studio sull'impiego di catalizzatori del tipo Pd⁰/K2621 è stata ripetuta la sintesi dei catalizzatori riportati in Tab. 5.5.

Tabella 5.5: Sintesi di catalizzatori a base di Pd⁰ su resina K2621

<i>Sigla catalizzatore</i>	<i>Supporto polimerico</i>	<i>Grado di metallazione (% Pd⁰ m/m)</i>	<i>Riducente</i>	<i>Ore riduzione</i>
F4-3h	K2621	1.0%	15ml MeOH/H ₂ O 1:1	3
F4-22h	K2621	1.0%	15ml MeOH/H ₂ O 1:1	22
F5-3h	K2621	1.0%	15ml EtOH/H ₂ O 1:1	3
F5-22h	K2621	1.0%	15ml EtOH/H ₂ O 1:1	22

In modo del tutto analogo alla precedente sintesi la reazione di metallazione della resina K2621 con complesso precursore Pd(OAc)₂ è decorsa a completezza e il successivo step riduttivo condotto con MeOH/H₂O 1:1 a riflusso, e EtOH/H₂O 1:1 a riflusso ha portato all'ottenimento dei quattro catalizzatori già presentati nel Paragrafo 5.6.

I catalizzatori ottenuti sono stati analizzati in via preliminare mediante microscopia

TEM. In Figura 5.19-5.22 sono riportate le immagini TEM più rappresentative di ogni campione che evidenziano la presenza di cluster di Pd molto grandi le cui dimensioni variano approssimativamente nel range 20-70 nm.

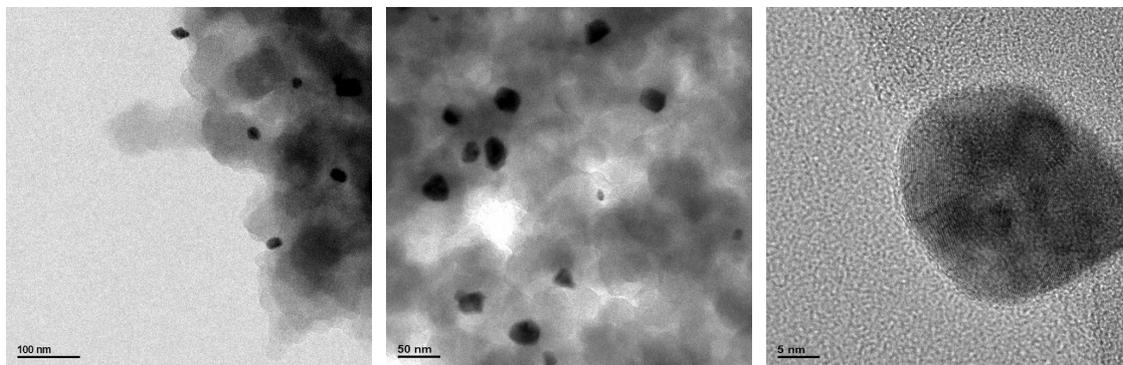


Figura 5.19: Immagini TEM del catalizzatore F4 3h

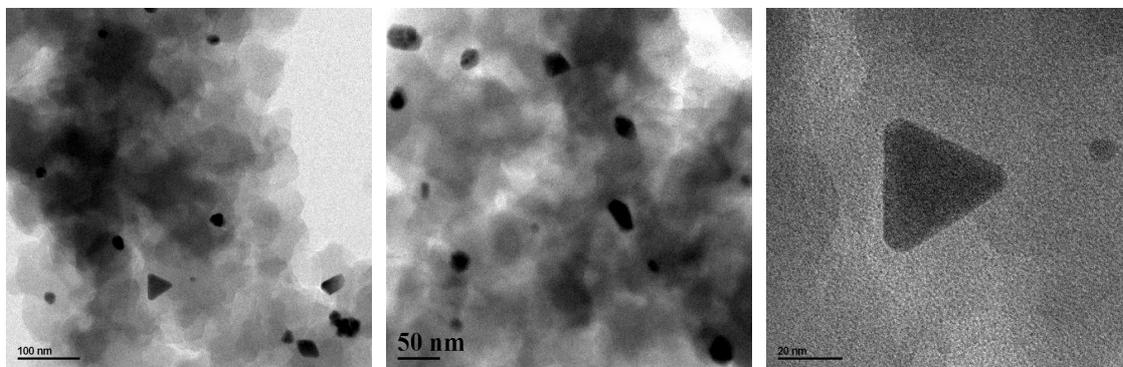


Figura 5.20: Immagini TEM del catalizzatore F4 22h

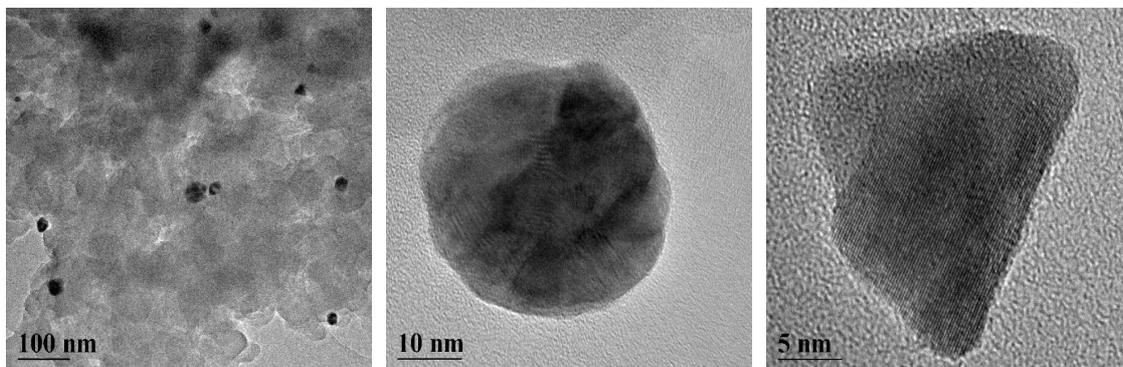


Figura 5.21: Immagini TEM del catalizzatore F5 3h

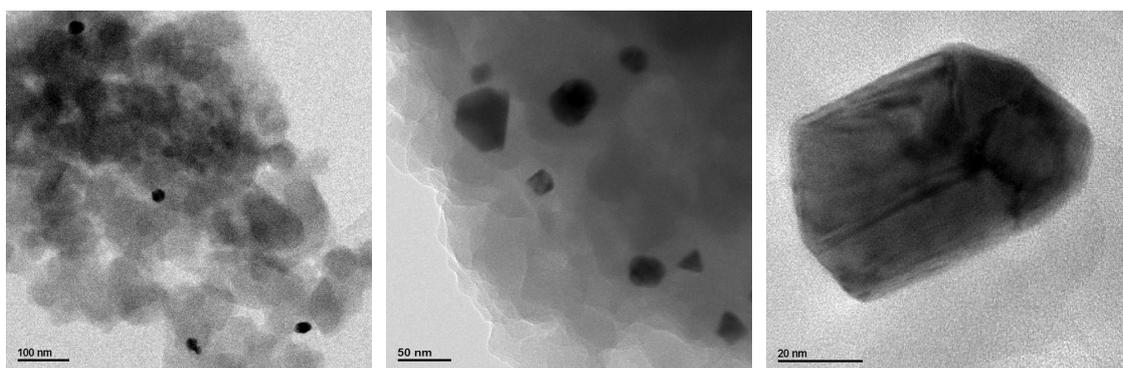


Figura 5.22: Immagini TEM del catalizzatore F7 22h

La tecnica ISEC applicata alla resina K2621 (Tab. 5.2) indica la presenza nel corpo della resina di pori di dimensioni pari a 25 nm, misura che corrisponde al raggio idrodinamico della sonda molecolare più grande utilizzata per effettuare tale analisi. Per la valutazione di pori di dimensioni superiori la tecnica ISEC si rivela inefficace e allora diventa significativo il dato BET fornito dal produttore del polimero il quale stima in 60 nm la dimensione media dei pori del materiale. L'ottenimento nel caso di Pd⁰/K2621 (resina macroporosa) di nanocluster di dimensioni superiori rispetto a quelli ottenuti (Figura 5.12), a parità di riducente e di grado di metallazione, nel caso del catalizzatore Pd⁰/K1221 (resina di tipo gel) conferma la capacità da parte dei polimeri funzionali di influenzarne le dimensioni finali. Tale effetto templante è alla base dell'approccio TCS già illustrato nel Paragrafo 3.4. Va infine osservato che l'utilizzo di riducenti blandi quali gli alcoli favorisce tempi di riduzione più lunghi, durante i quali i processi di accrescimento del singolo cluster diventano competitivi rispetto alla formazione di piccoli nuclei isolati di Pd.

5.9 RIVISITAZIONE DELLE CONDIZIONI DI REAZIONE PER LA SINTESI DIRETTA DI H₂O₂ DA H₂ E O₂. INTRODUZIONE DI UN SISTEMA GC

Come conseguenza dell'introduzione di un sistema gas cromatografico (Figura 5.23) per l'analisi della miscela gassosa all'interno del reattore sono state leggermente modificate le condizioni di reazione di sintesi.



Figura 5.23: Apparato sperimentale utilizzato per la reazione di sintesi diretta di H₂O₂ dopo l'inserimento del microGC (vedi testo)

In particolare per giungere alla determinazione delle nuove condizioni ottimali sono stati condotti alcuni esperimenti mirati a delucidare in modo più completo l'effetto di alcune variabili quali temperatura e tipo di solvente.

Considerando che il catalizzatore è una fase solida immersa e che i reagenti sono gassosi la reazione è favorita all'aumentare della solubilità dei gas O_2 e H_2 in soluzione; tale obiettivo può essere raggiunto principalmente intervenendo su variabili quali temperatura, tipo di solvente, tipo di agitazione e di geometria del reattore. In Figura 5.24 è riportata l'evoluzione temporale della pressione misurata a $25^\circ C$ all'interno del reattore per una miscela costituita da 39 bar CO_2 e 8 bar di O_2 in presenza di 5ml di MeOH sotto agitazione magnetica (profilo■); si osserva un rapido decremento iniziale della pressione che cala e si stabilizza a 30 bar per effetto della solubilizzazione di parte della miscela gassosa. Se lo stesso esperimento viene ripetuto impostando il criostato a $-10^\circ C$ (profilo★) si osserva invece un continuo decremento di pressione in corrispondenza della relativa diminuzione di temperatura, fino al raggiungimento di una pressione finale stabile di 18 bar a $-10^\circ C$. Complessivamente la diminuzione di $35^\circ C$ della temperatura permette la solubilizzazione di 12 bar in più di gas rispetto all'esperimento precedente. Se l'esperimento a $-10^\circ C$ non viene condotto in 5ml MeOH, ma in 5 ml MeOH/ H_2O 2.4:1 (profilo△) si può osservare come sia necessario, al fine di ottenere una pressione totale finale di 18 bar, l'utilizzo di soli 23 bar di CO_2 anziché i precedenti 39 bar; la conseguenza dell'introduzione di una aliquota di H_2O nel solvente di reazione è la diminuzione della solubilità complessiva dei gas.

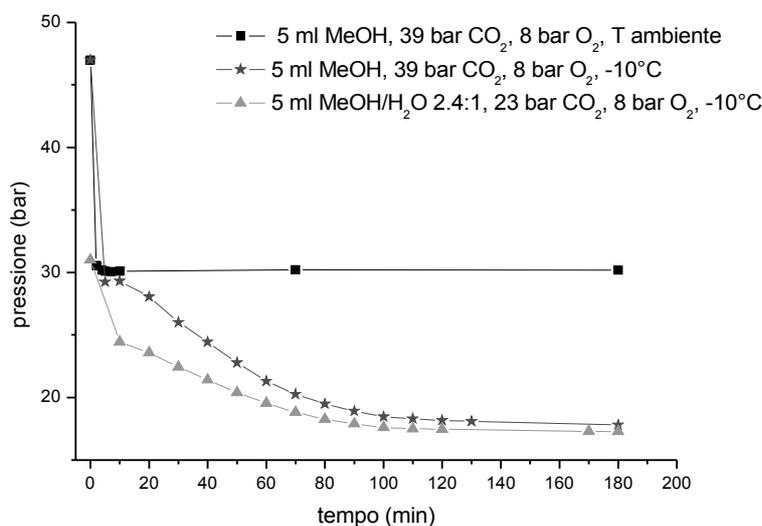


Figura 5.24: Evoluzione temporale della pressione all'interno del reattore in diverse condizioni sperimentali

L'esperimento schematizzato in Figura 5.24 indica anche che la pressione all'interno del reattore raggiunge un valore di stabilità, condizione necessaria per l'utilizzo del GC applicato alla reazione di sintesi diretta, tre ore dopo l'introduzione dei gas CO₂ e O₂. Trascorso questo tempo è possibile introdurre il gas reagente limitante H₂ nella reattore e considerato questo istante come tempo t₀ si lascia decorrere la reazione e si effettuano regolari prelievi di gas per l'analisi GC. L'esperimento di sintesi viene interrotto evacuando il gas residuo attraverso una valvola di sfogo, la soluzione così ottenuta viene quindi filtrata su gooch G3 e l'H₂O₂ titolata per via iodometrica.

In Figura 5.25 è riportato l'effetto della temperatura contro la resa nella reazione di sintesi diretta di H₂O₂ condotta in 5 ml di MeOH, 8 bar O₂, 0.5 bar H₂, 50 mg di catalizzatore F4 22h ed una pressione di CO₂ tale da ottenere una pressione totale stabile a 18 bar dopo 3 ore (tempo t₀) nelle prove a -10, -5, 5, 15, 28°C.

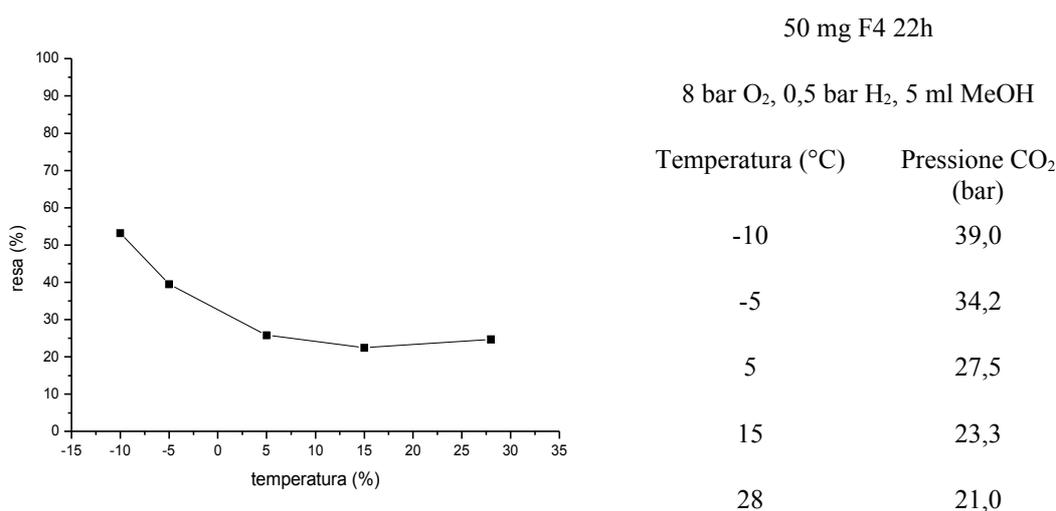


Figura 5.25: Effetto della resa Vs. temperatura nella sintesi diretta di H₂O₂

I valori delle pressioni parziali di CO₂ sono stati ottenuti da simulazioni di processo implementate mediante software *Aspen Plus* presso il Gruppo di Ricerca del Prof. P. Canu del Dipartimento di Processi e Impianti di Ingegneria Chimica. Si osserva un evidente aumento di resa in corrispondenza della diminuzione della temperatura; questo effetto è verosimilmente imputabile sia ad una maggior solubilità dei gas reagenti alle basse temperature (Figura 5.24) sia ad un abbattimento della reazione di degradazione dell'H₂O₂ preformata come indicato nella letteratura inerente ^[89].

Sulla base delle prove sperimentali schematizzate nelle Figure 5.24 e 5.25 si è scelto di saggiare l'attività dei catalizzatori descritti in Tab. 5.5 nella reazione di sintesi diretta di H₂O₂ operando a -10°C in presenza di 39 bar CO₂, 8 bar O₂, 0,5 bar H₂, 50 mg

catalizzatore, 5 ml MeOH e agitazione magnetica 1000 rpm.

5.10 PROVE DI SINTESI DIRETTA DI H₂O₂ IN METANOLO CON CATALIZZATORI DEL TIPO Pd⁰/K2621

I quattro catalizzatori del tipo Pd⁰/K2621 codificati come riportato in Tab. 5.5 sono stati testati nella reazione di sintesi diretta di H₂O₂. I profili ottenuti in termini di resa, conversione e selettività sono riportati nelle Figure 5.26-5.28 e si riferiscono a prove di sintesi monitorate con sistema microGC sopra citato ed arrestate per la titolazione iodometrica dopo 45, 90, 180 min.

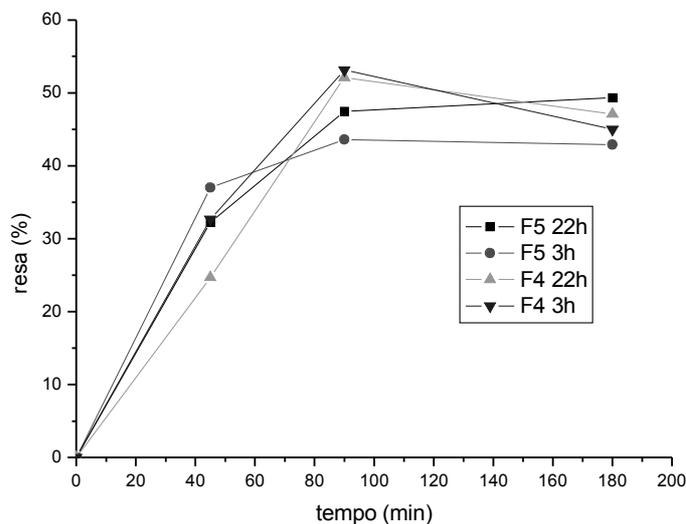


Figura 5.26: Profili di resa(%) Vs. tempo (min) ottenuti utilizzando i catalizzatori Pd⁰/K2621

I risultati catalitici ottenuti indicano buone rese in H₂O₂, complessivamente superiori al 40% e selettività superiori al 50 % dopo 90 minuti; tali valori decrescono per tempi maggiori seguendo un comportamento analogo a quanto già osservato in precedenza (Figura 5.17). Si è però notato che ulteriori ricariche di gas reagente H₂ dopo cicli di reazione di 90 minuti (Figura 5.18) permettono un continuo incremento della concentrazione di H₂O₂.

Complessivamente si osserva come catalizzatori ottenuti da riduzioni con miscele di EtOH/H₂O 1:1 o con miscele MeOH/H₂O 1:1 a tempi di 3 e 22h manifestano produttività simili qualora la reazione di sintesi diretta di H₂O₂ sia condotta in 5 ml di MeOH. L'osservazione è coerente con l'indagine TEM che non evidenzia, per tutta la

serie di catalizzatori, differenze rilevanti nella morfologia e nelle dimensioni dei nanocluster di Pd

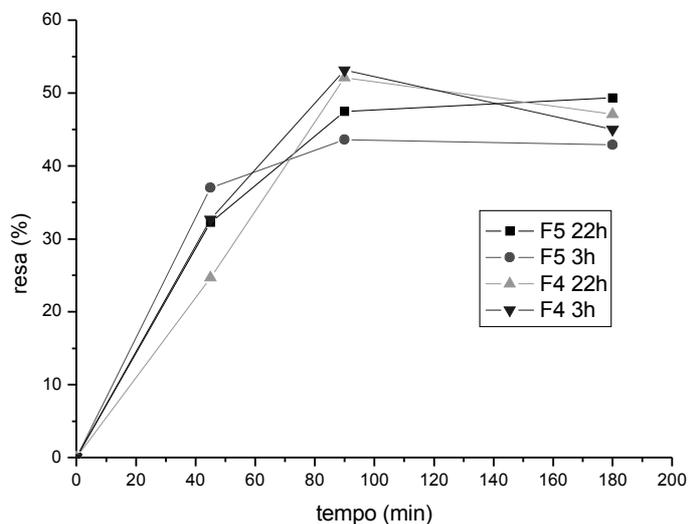


Figura 5.27: Profili della selettività (%) Vs. tempo (min) ottenuti utilizzando i catalizzatori Pd⁰/K2621

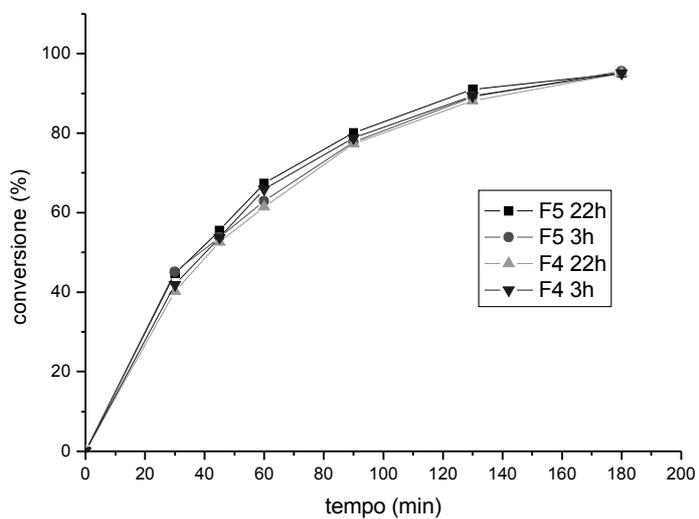


Figura 5.28: Profili della conversione (%) Vs. tempo (min) ottenuti utilizzando i catalizzatori Pd⁰/K2621

5.11 EFFETTO DELL'ACIDITÀ DEL SUPPORTO SULL'ATTIVITÀ

CATALITICA NELLA REAZIONE DI SINTESI DIRETTA

L'acidità di Bronstead delle soluzioni di reazione favorisce aumenti di resa nella reazione di sintesi di H_2O_2 visto che i protoni, come dimostrato ^[107, 108] inibiscono la decomposizione di H_2O_2 nell'ambiente di reazione. Poichè la resina Bayer Lewatit K2621 è un polimero macroporoso fortemente acido ci si è interrogati circa l'importanza dell'acidità del supporto ai fini dell'attività catalitica in termini di resa, selettività e conversione. Si è proceduto neutralizzando separatamente, per reazione acido forte, base forte, due aliquote da 100 mg di catalizzatore F4 22h con soluzioni standard di KOH 0.01M a temperatura ambiente, ottenendo così 100 mg di catalizzatore totalmente neutralizzato e 100 mg di prodotto neutralizzato al 50%. Il confronto dei risultati catalitici ottenuti nella reazione di sintesi diretta di H_2O_2 è riportato in Figura 5.29. Si può osservare come non vi sia alcun evidente effetto di acidità del supporto su resa, selettività e conversione. E' infatti opportuno rilevare che la neutralizzazione della funzione acido-solfonica è di fatto anche una reazione di scambio cationico e la sostituzione di H^+ con K^+ non produce alcun effetto catalitico. Questo aspetto si rivela particolarmente importante nel momento in cui si decida di utilizzare per la sintesi del catalizzatore un riducente forte e assai pratico quale $NaBH_4$ che esercita sia una azione riduttiva sul Pd^{II} sia un'azione neutralizzante della funzione acida che comporta la sostituzione di H^+ con Na^+ .

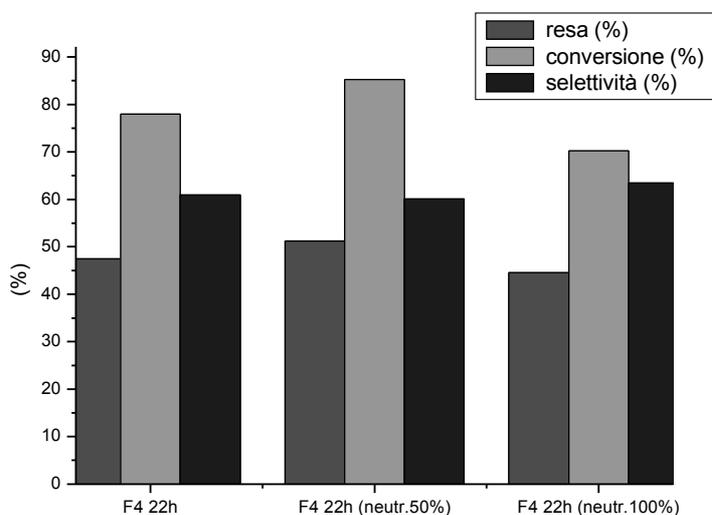


Figura 5.29: Effetto catalitici derivanti dalla modifica della carica acida del catalizzatore F4 22h.

CAPITOLO 6: IL CATALIZZATORE INNOVATIVO Pd°/NAFION SAC-13 : PROVE DI RICICLO E DI CONFRONTO. SVILUPPO DI UN NUOVO REATTORE

6.1 Pd°/NAFION SAC-13 : SINTESI E TEST CATALITICI

Alla fine di questa Tesi di Dottorato si è ritenuto opportuno valutare la possibilità di utilizzare come supporto alternativo alla resina Bayer Lewatit K2621 in forma acida il composito commerciale Nafion Sac-13. Il Nafion è un copolimero (Figura 6.1) di tetrafluoroetene e perfluoro-2-(fluorosolfoniletossi) propil vinil etere prodotto dalla DuPont, classificabile come composto super acido in virtù della presenza nel reticolo polimerico del gruppo SO₃H e degli atomi di fluoro fortemente elettronegativi. Questo polimero funzionale presenta alcuni problemi intrinseci alla sua natura tra cui l'elevato costo, la bassa area superficiale e la sua scarsa rigonfiabilità che ne hanno complessivamente ostacolato fino ad oggi un diffuso impiego nel campo della chimica industriale. Nel 1996 le prospettive di utilizzo del nafion quale materiale di possibile rilevanza tecnologica cambiarono quando ^[109] i ricercatori della DuPont riuscirono ad ottenere un composito nafion/silice che univa le qualità del polimero a quelle del comune supporto inorganico SiO₂. Un composito di questo tipo contenente il 13% di nafion su SiO₂ è ora commercialmente disponibile con il nome di Nafion Sac-13; in Tab. 6.1 ne vengono riportate le sue caratteristiche principali, mentre un'immagine SEM dello stesso è rappresentata in Fig. 10

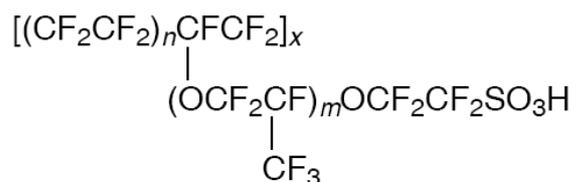


Figura 6.1: Formula molecolare del polimero fluorurato Nafion

Per quanto riguarda la reazione di sintesi diretta di H₂O₂ il composito Nafion Sac-13 si candidava un buon supporto catalitico per il Pd° in virtù della presenza, in analogia con

la resina Lewatit K2621, sia del medesimo gruppo funzionale $-SO_3H$ utilissimo per un facile innesto di Pd^{II} (come acetato) sia di una analoga porosità media nonché per la presenza di gruppi CF_3 verosimilmente atti ad aumentare la solubilità di H_2 nel materiale catalitico.

Tabella 6.1: Principali caratteristiche del composito Nafion Sac-13

	H^+ (meq/g)	Area superf. (m^2/g)	Diam. Medio pori (nm)
Nafion Sac-13	0,22	92	10-25

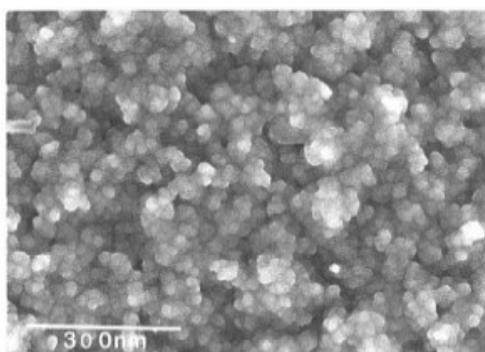


Figura 6.2: immagine SEM del composito Nafion Sac-13

In una tipica sintesi del catalizzatore $Pd^0/Nafion Sac-13$, 1g di nafion Sac-13 viene posto in un pallone da 100 ml contenente 20 ml di CH_2Cl_2 e 21 mg di $Pd(OAc)_2$. Si effettuano 4 cicli vuoto/argon e si lascia sotto moderata agitazione magnetica per tutta la notte. Il giorno seguente il solido così ottenuto si presenta, per effetto della spontanea riduzione del Pd^{II} a Pd^0 di colore nero (Figura 6.3) ed il tenore di Pd nel composito finale ottenuto è pari allo 0,75% w.



Figura 6.3: Aspetto del composito Nafion Sac-13 prima (sinistra) e dopo (destra) palladiazione

Il catalizzatore $Pd^0/nafion Sac-13$ è stato testato (Figure 6.4-6.6) nella reazione di sintesi diretta di H_2O_2 in MeOH utilizzando le condizioni sperimentali adottate in

precedenza con i catalizzatori del tipo Pd⁰/K2621. I dati di attività in termini di resa, di conversione e di selettività vengono confrontati con quelli del catalizzatore F4 3h e con quelli del catalizzatore Pd⁰/SiO₂ gentilmente forniti dal Dott. Han Yi Fan (Istituto di Scienze Chimiche e Ingegneristiche dello stato di Singapore). Il catalizzatore Pd⁰/SiO₂ è costituito da nanoparticelle di Pd di dimensioni medie di 8 nm disperse su un supporto di silice la cui area superficiale è di circa 230 m²/g. Questo catalizzatore per la sintesi diretta di H₂O₂, il cui titolo di Pd è il 3.2% in peso, è stato oggetto di numerose pubblicazioni da parte del Prof. Lunsford e dello stesso Han ^[103,108].

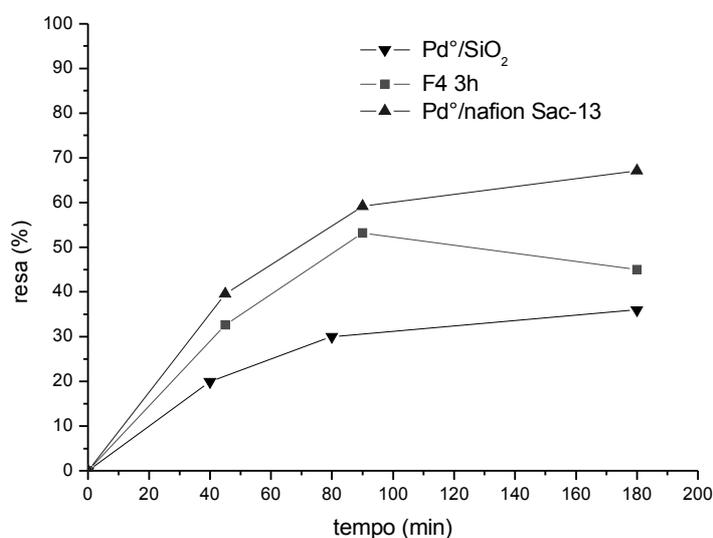


Fig. 6.4: resa(%) Vs. tempo (min.)

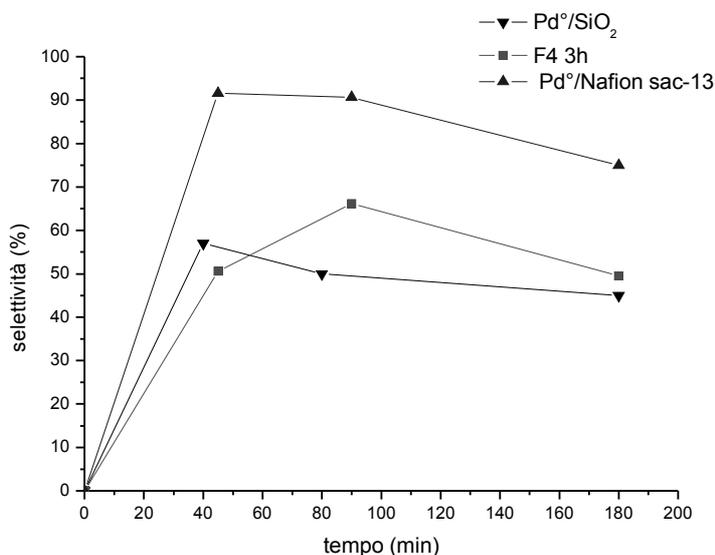


Fig. 6.5: selettività (%) Vs. tempo (min.)

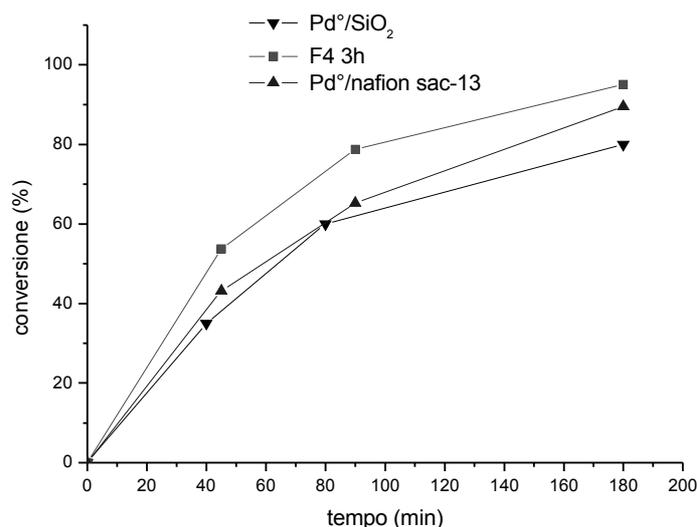


Fig. 6.6: conversione (%) Vs. tempo (min.). Condizioni di reazione: -10°C , 50 mg di catalizzatore, 5 ml MeOH, 8 bar O_2 , 0.5 bar H_2 , e 39 bar CO_2 . Le rese in H_2O_2 determinata per titolazione iodometrica sono calcolate rispetto al reagente limitante H_2 ; ed ogni singolo punto sperimentale del diagramma si riferisce ad una singola prova di sintesi. I dati relativi a $\text{Pd}^{\circ}/\text{SiO}_2$ sono dovuti alla cortesia di H.Y. Fan.

Si può osservare come la conversione di H_2 (Figura 6.6) ottenuta dall'utilizzo di $\text{Pd}^{\circ}/\text{Nafion Sac-13}$ sia sensibilmente inferiore nell'arco dei 180 minuti rispetto a quella relativa ai catalizzatori F4 3h e $\text{Pd}^{\circ}/\text{SiO}_2$, ma questo andamento è compensato da una maggiore selettività la quale raggiunge valori superiori al 90% (Figura 6.5) rendendo in pratica le rese in H_2O_2 complessivamente superiori (Figura 6.4) rispetto a quelle ottenute con gli altri catalizzatori. I dati ottenuti con questo tipo di catalizzatore innovativo appaiono sicuramente molto promettenti; lo sono in particolare quelli relativi all'elevata selettività che deve essere considerata tra le migliori presenti in letteratura.

La morfologia su scala nanometrica del nafion prevede la presenza di domini idrofobici costituiti dalle catene fluorurate le quali avvolgono microcanali idrofilici nei quali si individuano le funzioni acide solfoniche ^[110]. All'interno della zona idrofila sono verosimilmente alloggiati i nanocluster di Pd e la reazione di formazione diretta di H_2O_2 prevede pertanto che i gas reagenti O_2 e H_2 oltrepassino con relativa facilità il dominio fluorurato verso il quale sono particolarmente affini e reagiscano quindi sulla superficie del cluster per formare H_2O_2 . Questa sotto la spinta del gradiente di concentrazione si allontana dal centro metallico, che ne può provocare la degradazione ad O_2 e H_2O , in modo probabilmente più efficace rispetto a quanto non avvenga in presenza del supporto polimerico K2621. Non sono ancora disponibili dati TEM del catalizzatore innovativo $\text{Pd}^{\circ}/\text{nafion sac-13}$ visto che una sua caratterizzazione più completa è attualmente in corso.

6.2 PROVE DI RICICLO DEI CATALIZZATORI

F4 3H E Pd⁰/NAFION SAC-13

A partire dal recupero del solido mediante filtrazione su Gooch G3 al termine di ogni reazione di sintesi sono state effettuate delle prove di tre ricicli successivi dei catalizzatori F4-3h e del catalizzatore Pd⁰/Nafion Sac-13. I dati ottenuti e riportati in Figura 6.7 evidenziano per entrambi i catalizzatori un calo di resa le cui cause, vanno ricercate tipicamente in fenomeni di lisciviazione del metallo o in modifiche alla natura dei cluster, quali sinterizzazioni, avvelenamenti o forme di passivazione superficiale degli stessi.

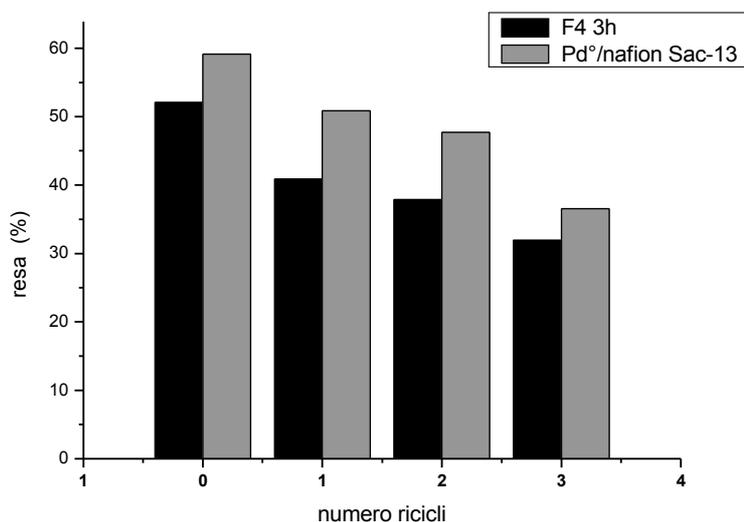


Figura 6.7: Prove di riciclo dei catalizzatori F4 3h e Pd⁰/Nafion Sac-13.

Per quanto riguarda il catalizzatore F4 3h l'analisi ICP delle acque madri di reazione esclude la presenza di specie di Pd in soluzione per cui il fenomeno di lisciviazione del metallo può essere considerato assente. Va osservato che le prove di riciclo sono complicate dal fatto che si verifica, durante la prova di sintesi per effetto meccanico da parte dell'ancoretta magnetica, una erosione superficiale dei beads di catalizzatore che produce, a sua volta, una finissima sospensione solida in soluzione. Tale sospensione rende assai difficile la filtrazione della soluzione che, per motivi di titolazione dell'H₂O₂ in presenza di Pd, deve comunque essere effettuata in tempi rapidi. Nella pratica degli originali 50 mg di catalizzatore utilizzato in ogni prova di sintesi se ne recuperano complessivamente circa 40mg mentre i restanti 10 mg vengono persi nelle operazioni di

filtraggio. Il problema della resistenza meccanica di questo catalizzatore è in definitiva tale per cui la sua natura varia durante il normale decorso della reazione falsandone sicuramente in questo modo le relative prove di riciclo; si renderebbe pertanto opportuno approntare un sistema fisico che protegga i beads di polimero dall'attrito meccanico nel corso dell'esperimento. Per quanto riguarda le prove di riciclo di Pd⁰/nafion Sac-13 il calo di produttività osservato è certamente attribuibile ad una modifica chimica del catalizzatore visto che il recupero fisico del solido è molto semplice, veloce e totale. Prove qualitative condotte con dimetilgliosima ^[96] sulle acque madri di reazione escludono la presenza di specie di Pd in soluzione motivo per cui si tende a ritenere che la causa della disattivazione non sia legata a semplici fenomeni di lisciviazione di Pd⁰. Al fine di stabilire se la disattivazione dei catalizzatori dipende da modificazioni superficiali dei cluster quale ad esempio la formazioni di strati di ossido di palladio sono stati progettati alcuni esperimenti mirati. In particolare si prevede di effettuare prove di sintesi diretta con catalizzatori che, dopo aver sostenuto tre cicli successivi di sintesi, siano stati trattati in maniera riduttiva con flusso di H₂, o ossidativa mediante trattamento in soluzione 5% H₂O₂.

6.3 COSTRUZIONE DI UN NUOVO REATTORE DI TIPO "STARVING" PER LA SINTESI DIRETTA DI H₂O₂

Le prove di sintesi diretta con ricarica di H₂ riportate nel paragrafo 5.7 hanno evidenziato che il reattore migliore per questo tipo di reazione non è un reattore di tipo batch come quello utilizzato, ma un reattore di tipo continuo, o di tipo "starving" che permetta cioè un apporto costante e controllato di H₂. Queste considerazioni vanno aggiunte a quanto riportato nel precedente paragrafo 6.2. Il reattore ideale dovrebbe cioè preservare il catalizzatore da ogni forma di erosione meccanica ed essere dotato di sistemi di estrazione di campioni di soluzione liquida per l'analisi iodometrica di H₂O₂.

Queste caratteristiche sono complessivamente alla base della costruzione presso i laboratori del Prof. Canu del Dipartimento di Principi e Impianti di Ingegneria Chimica dell'Università di Padova, di un nuovo e più evoluto reattore di tipo "starving". Esso prevede la presenza di un elemento immerso, coassiale con l'albero meccanico di agitazione che mantiene il catalizzatore fisicamente separato da tutti i corpi rotanti (Figura 6.8). Il reattore, collegato ad un opportuno microGC, permette inoltre di caricare gas in modo controllato e pressoché continuo e di effettuare micro-estrazioni di

liquido senza che vi sia il bisogno, come successo per ogni prova riportata nel presente lavoro, di arrestare la reazione per effettuare titolazioni iodometriche di H_2O_2 .

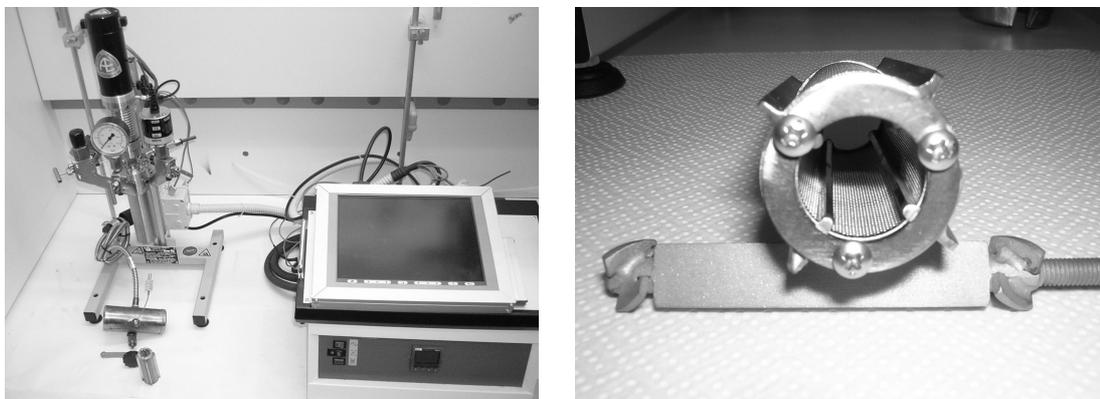


Figura 6.8: Immagine del reattore in costruzione (sinistra) e particolare degli elementi interni portacatalizzatore e pala per agitazione meccanica (destra)

Dall'utilizzo di questo nuovo reattore e dalla collaborazione tra il Dipartimento di Chimica e quello di Ingegneria Chimica ci si attende in particolare di ridurre le limitazioni diffusive alla barriera gas-liquido tipiche della reazione di sintesi diretta. In questo senso sembra promettente la scelta di adottare un sistema di agitazione meccanica a pale contrapposte che forzano i gas reagenti a fluire attraverso l'elemento coassiale contenente il catalizzatore.

CAPITOLO 7: CONCLUSIONI

Catalizzatori a base di Pd⁰ nanostrutturato del tipo Pd⁰/S (S= copolimero funzionale reticolato, composito Nafion/silice) usati in condizioni batch sono efficaci promotori della sintesi diretta di H₂O₂ dagli elementi in fase liquida e in condizioni blande e non esplosive. La chemoselettività in favore del prodotto desiderato sembra essere favorita da nanocluster di Pd⁰ relativamente grandi (decine di nm) e varia tra 60 e 90% con rese calcolate rispetto al reagente limitante H₂ comprese tra 50 e 65%. I catalizzatori risultano discretamente stabili nel tempo anche se questa caratteristica deve essere testata con un reattore di tipo continuo ad apporto costante di idrogeno ("starving reactor").

CAPITOLO 8 : PARTE SPERIMENTALE

8.1 SIGLE E ACRONIMI

Sigla/acronimo	nome
EtOH	etanolo
MeOH	metanolo
Tol	toluene
AMPSA	acido 2-acrilammido 1-metilpropansolfonico
DMAA	<i>N,N</i> -dimetilacrilammide
DOMA	dodecilmetacrilato
EDMA	etilendimetacrilato
MTEMA	(2-metiltio)etilmetacrilato
MBAA	<i>N,N'</i> -metilene-bis-acrilammide
VP	4-vinilpiridina
DAE 26-4	poli(<i>N,N</i> -dimetilacrilammide (70% mol)-acido 2-acrilammido 1-metilpropansolfonico (26% mol)-etilenedimetacrilato (4% mol))
DOMA-VP	poli(dodecilmetacrilato (92% mol)-4-vinilpiridina (4% mol)-etilenedimetacrilato (4% mol))
MD10-4	poli((2-metiltio)etilmetacrilato (10% mol)- <i>N,N</i> -dimetilacrilammide (86% mol)- <i>N,N'</i> -metilene-bis-acrilammide (4% mol))
K1221	Polistirene solfonato reticolato con divinilbenzene: Resina di tipo gel
K2621	Polistirene solfonato reticolato con divinilbenzene: Resina di tipo macroporoso
XN 10-10	Polistirene solfonato reticolato con divinilbenzene: Resina di tipo gel
aXRD	Anomalous X-Rays Diffraction
SAV	Specific Absorbed Volume
TCS	Template Controlled Synthesis

Sigla/acronimo	nome
TGA	Termogravimetria
IR	Spettroscopia Infrarossa
ISEC	Inverse Steric Exclusion Chromatography
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Trasmission Electron Microscopy
a-XRD	Beamline BM08 (General Italian Line for Diffraction and Absorption, GILDA), European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, Francia

8.2 REAGENTI UTILIZZATI

Composto	Produttore
Acetone	Aldrich
Diclorometano	Carlo Erba
Etanolo	Aldrich
Metanolo	Carlo Erba
Toluene	Aldrich
HAuCl ₄	Aldrich
Pd(OAc) ₂	Strem
PdCl ₂	Aldrich
Fe(NO ₃) ₃ * 9 H ₂ O	Aldrich
KI	Aldrich
HCl	Aldrich
CH ₃ COOH	Aldrich
K ₂ Cr ₂ O ₇	Aldrich
Na ₂ S ₂ O ₃	Aldrich
acido metacrilico	Aldrich
<i>N,N</i> -dimetilacrilammide	Aldrich
dodecilmetacrilato	Aldrich
etilenedimetacrilato	Aldrich
<i>N,N'</i> -metilene-bis-acrilammide	Fluka

Composto	Produttore
(2-metiltio)etilmetacrilato	Aldrich
4-vinilpiridina	Aldrich
NaBH ₄	Aldrich
KOH	Carlo Erba

8.3 APPARECCHIATURE UTILIZZATE

- *Analisi Metalli:* Sono state condotte analisi ICP delle acque madri ed il contenuto di metallo nei campioni è stato determinato per differenza rispetto al metallo inizialmente impiegato.
- *TEM:* JEOL 2010 con GIF (Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti, Università di Modena)
- *ISEC:* apparato assemblato e reso disponibile dal Dr. K. Jerabek, Istituto dei fondamenti del processo chimico dell'Accademia ceca delle Scienze (Prague-Suchdol). Le operazioni basilari e la scelta delle sonde molecolari sono descritte in ^[84,85].
- *SEM:* Cambridge Stereoscan 250 EDX PW 9800 (CNR, Padova).
- *TGA:* Termogravimetric System Perkin-Elmer (Facoltà di Ingegneria, Padova).
- Macinatore a impatto: IKA A10.
- Stufa da vuoto: Büchi TO-51.
- Setacci: Edecotts.
- Irraggiamento γ : cortesia dell'Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività CNR, Legnaro (PD).
- Analisi elementari: Dipartimento di Scienze Chimiche, Padova.

8.4 PREPARAZIONE CAMPIONI PER ANALISI

- *TEM:* i campioni per l'analisi sono stati ottenuti per frantumazione meccanica del campione solido tal quale e successiva dispersione in etanolo con bagno ad

ultrasuoni per 5 minuti. Una goccia di tale sospensione è stata trasferita su un retino di rame (200 mesh) ricoperto da un film di carbonio, che è stato seccato a temperatura ambiente e inserito nel microscopio.

- *SAV* (“*Specific Absorbed Volume*”): La misura viene condotta all’interno di un espansimetro, come descritto nel paragrafo 3.5.1. Tale strumento è un tubo di vetro che reca un setto poroso ed un cono smerigliato maschio ($d = 13 \text{ mm}$) ad una estremità e un cono smerigliato femmina dall’altra. Sul setto poroso dell’espansimetro viene posta una certa quantità di campione e si aggiunge una quantità del solvente di interesse, tale da assicurare che il materiale risulti completamente immerso anche dopo il rigonfiamento. Si lascia riposare il sistema fino alla completa espansione della resina (ca. 10 h). Si allontana, quindi, il solvente non assorbito dalle particelle mediante centrifugazione a 2000 giri per 20 minuti. Dopo aver pesato il Gooch carico di resina rigonfiata (*pesata n°1*) si tratta in stufa da vuoto per 48 ore a 60°C a 6 mmHg, e si pesa nuovamente il tutto (*pesata n°2*). Si effettua infine una terza pesata (*pesata n°3*) del gooch perfettamente pulito ed asciutto.

pesata n°1 = gooch + resina + solv. rigonfiante

pesata n°2 = gooch + resina

pesata n°3 = gooch

I tre valori ottenuti permettono di ricavare la misura di rigonfiamento del campione espressa come volume di solvente assorbito per unità di massa attraverso la seguente relazione

$$\text{SAV} = (m_s / d) * 1 / m_c$$

In cui m_s è la massa del campione rigonfiato di quel dato solvente, d è la densità del solvente e m_c è la massa del campione secco. Le misure condotte hanno dimostrato che dopo i primi 20 minuti di centrifugazione non si verifica ulteriore significativa perdita di peso per altri dieci minuti circa di trattamento.

8.5 SINTESI DELLE RESINE MEDIANTE IRRAGGIAMENTO γ

(2-metiltilio)etilmetacrilato, 1.49 g (10% mol), *N,N'*-metilene-bis-acrilammide, 0.57 g (4% mol), *N,N*-dimetilacrilammide, 7.93 g (86% mol) sono posti in tubo da 20 ml di vetro filettato, con tappo a vite. Il tubo viene immerso in un bagno ad ultrasuoni per 3

minuti trascorsi i quali la miscela risulta perfettamente limpida. Dopo rimozione dell'aria disciolta tramite gorgogliamento di azoto per cinque minuti, la soluzione viene irradiata con radiazioni γ (distanza dalla sorgente di ^{60}Co = 15 cm; t = 24 h, T = 15 °C, dose totale = ca. 10 KGy). Il polimero dopo irradiazione si presenta come una barretta di colore giallo pallido e trasparente del peso di 9.73 g (resa 97,3%).

In seguito a tre giorni di rigonfiamento in MeOH, il campione mostra estesa frammentazione. Si conclude la frantumazione del materiale mediante macinazione ad impatto e si lava in continuo a refluxo con MeOH (Soxhlet) per 4 giorni per rimuovere gli eventuali monomeri non polimerizzati. Si secca il prodotto in stufa da vuoto (60 °C, 6 mm Hg) e si ottiene solido di colore bianco. Il prodotto viene vagliato per ottenere tre frazioni di dimensioni superiori a 400 μm , comprese tra 180 e 400 μm e inferiori a 180 μm .

8.6 SINTESI DEI CATALIZZATORI M-D 10-4/Pd°(1%) E M-D 10-4/Pd°(3%)

Di seguito viene riportata la procedura seguita per la sintesi del catalizzatore M-D 10-4/Pd°(1%), il protocollo seguito nel caso del catalizzatore M-D 10-4/Pd°(3%) è analogo ad eccezione di alcune quantità di reagenti riportate in Tab 8.1.

Vengono riscaldati per tre ore mediante bagno ad olio ($T=70$ °C) 0.0198 g di PdCl_2 e 0.0661 g di NaCl in un pallone con 15 ml di acqua ottenendo una soluzione arancione priva di corpo di fondo. 1.2006 g di resina M-D 10-4 vengono separatamente rigonfiati per 2 ore in un beker in 15 ml di acqua deionizzata. La soluzione contenente la resina prerigonfiata viene quindi aggiunta a temperatura ambiente al pallone contenente la soluzione del precursore di palladio osservando dopo 15 minuti una evidente decolorazione della soluzione. Il pallone di reazione viene lasciato agitare moderatamente su agitatore orbitalico per 24 ore. Il solido di colore giallo viene quindi filtrato su gooch G4, vengono raccolte le acque madri in un pallone da 100 ml per l'analisi ICP del Pd e viene infine effettuata la riduzione in un beker coperto da vetrino con 0.2008 g di NaBH_4 in 70 ml di acqua. Si osserva una reazione assai vigorosa con immediato imbrunimento del solido. La riduzione perdura tre ore, quindi si filtra il solido scuro su gooch G4, e si pone in stufa da vuoto per una notte (60°C, 6 mmHg).

Tab. 8.1 Quantità di reagenti usati per la sintesi dei catalizzatori M-D 10-4/Pd°(1%) e M-D 10-4/Pd°(3%)

catalizzatore	MD 10-4 (g)	PdCl ₂ (mg)	NaCl (mg)	NaBH ₄ (mg)	resa (%)
M-D 10-4/Pd°(1%)	1.2	19.8	66.1	200.8	97.9
M-D 10-4/Pd°(3%)	1.2	60.1	197.1	200.2	98.4

8.7 SINTESI DEL CATALIZZATORE M-D 10-4/Au°(3%)

1.2002 g di MD 10-4 vengono rigonfiati per 2 ore in un pallone contenente 15 ml di acqua deionizzata. 0.0640 g di HAuCl₄ viene separatamente disciolto in 5 ml di acqua deionizzata ed aggiunto alla soluzione contenente la resina prerigonfiata osservando una veloce decolorazione della soluzione. Il pallone di reazione viene quindi lasciato sotto moderata agitazione su agitatore orbitalico per 3.5 h. Al termine del trattamento di metallazione il solido viene filtrato su carta, le acque madri raccolte in un pallone da 100 ml, ed il solido è ridotto per tre ore in un beker coperto da vetrino con 0.2002 g di NaBH₄ in 70 ml di acqua. Si osserva una reazione assai vigorosa con immediato imbrunimento del surnatante; dopo tre ore si filtra su carta e si lava 4 volte con 10 ml di acqua. Si pone in stufa da vuoto per 12 ore (60°C, 6 mmHg).

8.8 SINTESI DEI CATALIZZATORI BIMETALLICI M-D 10-4/Au°Pd°

Di seguito viene riportata la procedura seguita per la sintesi del catalizzatore M-D 10-4/Au°(3%) Pd°(1%), il protocollo seguito nel caso degli altri catalizzatori è analogo ad eccezione delle quantità di reagenti come riportato in Tab 8.2.

Vengono riscaldati per tre ore mediante bagno ad olio (T=70 °C) 0.0290 g di PdCl₂ e 0.1030 g di NaCl in un pallone con 15 ml di acqua ottenendo una soluzione arancione priva di corpo di fondo. 1.8003 g di MD 10-4 vengono rigonfiati per 2 ore in un beker in 15 ml di acqua deionizzata e 0.0971 g di HAuCl₄ viene separatamente disciolto in 5 ml di acqua. La soluzione contenente la resina prerigonfiata viene quindi aggiunta alla soluzione del precursore di palladio e subito dopo si aggiunge anche la soluzione gialla del precursore di oro osservando dopo 15 minuti circa una completa decolorazione della soluzione. Il pallone viene quindi lasciato su agitatore orbitalico per 18 ore al termine delle quali si osserva un solido di colore giallo-arancio. Si filtra il composito su gooch G4, e aver raccolto le acque madri in un pallone da 100 ml, viene effettuata la sua riduzione in un beker coperto da vetrino con 0.3020 g di NaBH₄ in 70 ml di acqua. Si osserva una reazione assai vigorosa con immediato imbrunimento del

solido. La riduzione perdura tre ore, quindi si filtra il solido scuro su gooch G4 e si lava con 4 porzioni da 10 ml di acqua. Si lascia in stufa da vuoto per 12 ore (60°C, 6 mmHg).

Tab. 8.2 Quantità di reagenti usati per la sintesi dei catalizzatori bimetallici M-D 10-4/Au°Pd°

Catalizzatore	MD 10-4 (g)	PdCl ₂ (g)	NaCl (g)	HauCl ₄ (g)	NaBH ₄ (g)
M-D 10-4/Au°(1%) Pd°(3%)	1,8004	0,0859	0,2975	0,0367	0,3008
M-D 10-4/Au°(2%) Pd°(2%)	1,8004	0.0598	0.1972	0.0620	0.3010
M-D 10-4/Au°(3%) Pd°(1%)	1,8003	0.0290	0.1030	0.0971	0.3020
M-D 10-4/Au°(3.5%) Pd°(0.5%)	1,8002	0,0150	0,0502	0,1093	0.3008

8.9 LAVAGGIO PRELIMINARE DELLE RESINE K1221, K2621 E XN 10-10

Tipicamente le resine di provenienza commerciale necessitano di un lavaggio preliminare a qualunque loro uso. Esse infatti normalmente presentano tracce di specie non polimerizzate ed impurezze provenienti dall'originale miscela di polimerizzazione. In una tipica procedura di lavaggio 5 g di polimero vengono collocati in un gooch G1 e lavate per lento gocciolamento per 4 volte con 30 ml di soluzione 0,5 M NH₃. Seguono 4 lavaggi con porzioni da 30 ml di acqua deionizzata e quindi 5 lavaggi con porzioni da 30 ml di H₂SO₄ 0,5 M. La resina viene quindi lavata per tre volte con 30 ml di Acqua e quindi essiccata in stufa da vuoto (60°C, 6 mmHg) per 24 ore.

8.10 SINTESI DI CATALIZZATORI A BASE DI NANOCLUSTER DI Pd° DISPERSI SU RESINE K1221, K2621 E XN 10-10

Per la sintesi di nanocluster di palladio all'interno delle matrici polimeriche K1221, K2621 e XN 10-10 si è operato rigonfiando in un pallone da 100 ml, per almeno due ore, una opportuna quantità di polimero in 10 ml di soluzione MeOH/acetone 1:1. A tale sospensione è stata successivamente aggiunta una soluzione di Pd(OAc)₂ in acetone; (Tab. 8.3) il solvente è stato subito allontanato a 38°C all'evaporatore rotante quindi il solido residuo ripreso con 10 ml di acetone e riportato a secco per altre due volte. Dopo aver ripreso il polimero con acetone per la terza volta si osserva totale scomparsa della colorazione arancione impartita dal Pd(OAc)₂ in soluzione. Il solido ottenuto viene lavato su Gooch G4 con 5 porzioni da 10 ml di acqua deionizzata e quindi ridotto con

soluzioni idroalcoliche EtOH/H₂O 1:1 o MeOH/H₂O 1:1 a riflusso come riportato in Tab. 8.3

Tab. 8.2 Quantità di reagenti usati per la sintesi dei catalizzatori bimetallici M-D 10-4/Au⁰Pd⁰

Catalizzatore	Tipo supporto	(g) supporto	Pd(OAc) ₂ (g)	%Pd m/m	Soluzione riducente	Tempo riduzione (h)
Pd ⁰ /XN10-10	XN 10-10	1,0	0,02	1,0	15ml EtOH/H ₂ O 1:1	12
Pd ⁰ /K1221	K1221	1,0	0.2	1,0	15ml EtOH/H ₂ O 1:1	12
F4-3h	K2621	2,0	0,041	1,0	15ml MeOH/H ₂ O 1:1	3
F4-22h	K2621	2,0	0,041	1,0	15ml MeOH/H ₂ O 1:1	22
F5-3h	K2621	2,0	0,041	1,0	15ml EtOH/H ₂ O 1:1	3
F5-22h	K2621	2,0	0,041	1,0	15ml EtOH/H ₂ O 1:1	22

8.11 SINTESI DEL CATALIZZATORE Pd⁰/NAFION SAC-13

1,0 g del composito nafion Sac-13 vengono collocati in un pallone da 100 ml contenente 20 ml di CH₂Cl₂ e 21,0 mg di Pd(OAc)₂. Si effettuano 4 cicli vuoto/argon e si lascia a temperatura ambiente sotto moderata agitazione magnetica per tutta la notte. Dopo 12 ore il solido originariamente bianco si presenta di colore nero per effetto della spontanea riduzione del Pd^{II} a Pd⁰. Si procede filtrando su gooch G3 e si raccolgono le acque madri per l'analisi ICP. Il tenore di Pd nel composito finale ottenuto in questa sintesi è pari allo 0,75% in peso. Il solido è stato essiccato in stufa da vuoto (60°C, 6 mmHg) per 24 ore.

8.12 PROVE DI SINTESI DIRETTA DI H₂O₂ DA H₂ E O₂

I catalizzatori sintetizzati sono stati saggiati nella reazione di sintesi diretta di H₂O₂ operando in un reattore di acciaio inox (Figura 5.23) del volume di 19.77 ml, collegato ad un microGC e termostato da un criostato Haake contenente una soluzione acquosa di glicole etilenico. In un tipico esperimento di sintesi una fiala in vetro pirex contenente 50 mg di catalizzatore, un'ancoretta magnetica e 5 ml di solvente viene inserita all'interno del reattore. Il reattore viene quindi chiuso e ripetutamente flussato ed evacuato con tre cicli da 2 bar di CO₂. terminate le operazioni di lavaggio si procede caricando a temperatura ambiente un'opportuna quantità di gas inerte CO₂ e di gas reagente O₂, si lascia partire l'agitazione e si termostata il reattore alla temperatura desiderata. Quando il sistema gas-liquido ha raggiunto l'equilibrio (condizione valutabile attraverso lettura del manometro) si immette il gas reagente limitante H₂, e si lascia partire il cronometro, considerando quest'ultimo come momento t₀. Durante il

normale decorso della reazione si effettuano prelievi di gas per l'analisi GC; l'esperimento di sintesi viene interrotto evacuando il gas residuo attraverso una valvola di sfogo, la soluzione ottenuta viene quindi filtrata su gooch G3 e l'H₂O₂ titolata per via iodometrica. La resa percentuale viene calcolata rispetto al reagente in difetto H₂ secondo la formula sotto riportata:

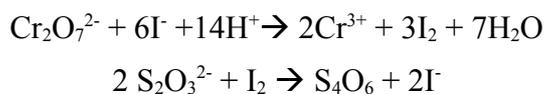
$$\text{Resa (\%)} = (\text{molH}_2\text{O}_2 / \text{molH}_2) * 100$$

8.13 TITOLAZIONE DI H₂O₂

Quando la prova di sintesi diretta così come descritta nel precedente paragrafo 8.12 viene conclusa il bicchiere di vetro contenete la soluzione ed il catalizzatore viene estratto dal reattore, il suo contenuto filtrato su Gooch G3 e quindi lavato con due porzioni da 10 ml di acqua deionizzata. Le acque madri vengono accuratamente raccolte e portate a volume in un matraccio da 50 ml. 20 ml di questa soluzione vengono prelevati con una pipetta tarata e destinati alla prova di titolazione di H₂O₂. Si procede aggiungendo alla soluzione 2 ml di soluzione di acido acetico concentrato, 10 ml di soluzione di KI 5% w e 3 gocce di soluzione indicatrice salda d'amido. Lo iodio formato per ossidazione dello ioduro viene quindi titolato al ritorno con Na₂S₂O₃ (soluzione standardizzata: Paragrafo 8.14) fino ad osservare scomparsa della colorazione viola. Il titolo di H₂O₂ viene determinato a partire dal titolo di I₂ consumato.

8.14 STANDARDIZZAZIONE DELLE SOLUZIONI DI Na₂S₂O₃

La standardizzazione della soluzione di Na₂S₂O₃ viene eseguita titolando in presenza di salda d'amido una soluzione di K₂Cr₂O₇ fatta reagire con un eccesso di ioduro in ambiente acido secondo le equazioni di seguito riportate.



Si è proceduto trattando per 2 ore a 170°C 1.5 g di K₂Cr₂O₇, ne sono stati poi prelevati 0,1403g e disciolti in un matraccio in 500 ml di acqua deionizzata. 5 ml di questa soluzione sono stati prelevati ed aggiunti ad una beuta contenente 50 ml di acqua. In

un'altra beuta è stata preparata una soluzione contenente 50 ml di acqua, 1 g di KI, e 0,01 moli di HCl; tale soluzione è stata aggiunta alla soluzione di $K_2Cr_2O_7$ precedentemente preparata e dopo aver aggiunto alcune gocce di soluzione di salda d'amido si è lasciato riposare al buio per 5 minuti. La soluzione così ottenuta è stata titolata fino alla scomparsa del colore viola da una soluzione costituita da 0.3552 g di $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ in 500 ml di acqua deionizzata. Il titolo finale della soluzione di $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ è risultato $2,587 \cdot 10^{-3}$ mol/l. La soluzione di $Na_2S_2O_3$ è stata poi conservata al buio e standardizzata ogni tre settimane.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. J. Thenard, *Ann. Chim. Phys.* 8 (1818) 306.
- [2] P. V. Rutledge, D. S. Bell (Laporte Chemicals Ltd.), GB 893 069, (1959).
- [3] Columbia-Southern Chemical Corp., US 2 904 517, 1959 (P. H. Baker).
- [4] *Chem Week* 167 (2005), 27.
- [5] K. Kosaka, H. Yamada, K. Shishida, S. Echigo, R.A. Minear, H. Tsuno, S. Matsui, *Water Res.* 35 (2001) 3587.
- [6] K. Sato, M. Aoki, J. Takagi and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 12386.
- [7] T Mashmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* 378 (1995) 159.
- [8] R. van Grieken, J. L. Sotelo, C. Martos, J.L. Fierro, M. Lopez Granados, R. Mariscal, *Catal Today* 61 (2000) 855.
- [9] K. Sato, M. Hyodo, J. Takagi, M. Aoki and R. Noyori, *Tetrahedron.*, 41 (2000) 1439.
- [10] K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto and R. Noyori, *J. Org. Chem.*, 61 (1996) 8310.
- [11] S. Niwa M. Eswaremoorthy, J. Nair, F. Mizukami *Science* 295 (2002) 105.
- [12] C.D. Immanuel, F.J. Dole III, C.F. Cordeiro, S.S. Sundaram, *AIChE J.* 49 (2003) 1392.
- [13] B. Liu, M. Qiao, J. Wang, K. Fan, *Chem. Commun.* (2002) 1236.
- [14] X. Chen, H. Hu, B. Liu, M. Qiao, K. Fan, H. He, *J. Catal.* 220 (2003) 254.
- [15] R.A. Sheldon, J.K. Kochi in *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York 1981.
- [16] H. Henkel, W. Weber, US Patent No 1,108,752 (1914).
- [17] P.N. Dyer, F. Moseley, (Air Products & Chemicals Inc) DE2710279 8 (1977).
- [18] L.W. Gosser (E.I. Du Pont de Nemours and Company) EP 132294 (1985).
- [19] C. Pralus, J.-P. Schirmann (Atochem ELF SA) EP 364374 (1990).
- [20] H. Nagashima, M. Ishiuchi, Y. Hiramatsu (Mitsubishi Gas Chemical Co) EP 504741 (1992).
- [21] S.P. Webb, J.A. McIntyre (Dow Chemical Co.) US 5800796 (1998).
- [22] M. Devic, L. Delais (Atofina) WO 9941190 (1999).
- [23] L. Kim, G.W. Shoenthal (Shell Oil) US 4,007,256 (1977).
- [24] G. Paparatto, R. D'Aloisio, G. De Alberti, R. Buzzoni (Eni) EP 1,160,196A1 (2001).
- [25] B. Betsch-Frank, I. Hemme, L. Von Hoppel, S. Katusic, J. Rollmann, (Degussa Huls) US 6,387,346B1 (2002).
- [26] R. Burch, P.R. Ellis, *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 203.
- [27] G.B. Brieva, E. Cano-Serrano, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro *Chem. Commun.* (2004) 1184.
- [28] P. Landon, P.J. Collier, A. Carley, D. Chadwick, A.J. Papworth, A. Burrow, C. Kiely, G.J. Hutchings *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1917.
- [29] *Hydrocarbon Process.* 85 (2006) 29.
- [30] P. Mastrolilli, C. F. Nobile, N. Ravasio, B. Corain, M. Zecca *J mol Catal* 80 (1993) L5.
- [31] D. C. Sherrington, P. Hodge (ed.s) *Synthesis and Separations using Functional Polymer* Wiley, New York.

- [32] Macromolecular Division-IUPAC *Raccomendation* 2004.
- [33] W. O. Haag, D. D. Whitehurst (Mobil Oil) EP 1800371 (1969).
- [34] W. O. Haag, D. D. Whitehurst (Mobil Oil) EP 1800379 (1969).
- [35] R. H. Grubbs *Chemtech* 7 (1977) 512.
- [36] B. Corain, P. Centomo, M. Zecca *Chim. Ind.* 114 (2004) 86.
- [37] N. Yoneda, S. Kusano, M. Yasui, P. Pujado, S. Wilcher *Appl. Catal. A: General* 221 (2001) 253.
- [38] J. Wöllner, W. Neier EP 1260454 (1969).
- [39] B. Corain, P. Centomo, S. Lora, M. Kralik *J. Mol. Catal. A: Chem.* 204-205 (2003) 755.
- [40] N.-H. Li, J. M. J. Frechet *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 1100.
- [41] B. Corain, K. Jerábek, P. Centomo, P. Canton *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 959.
- [42] C. Burato, P. Centomo, G. Pace, M. Favaro, L. Prati, B. Corain *J. Mol. Catal. A: Chemical* 238 (2005) 26.
- [43] S. N. Sidorov, I. V. Volkov, V. A. Davankov *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 10502.
- [44] C. Ramarao, S. V. Ley, S. C. Smith, I. M. Shirley, N. DeAlmeida *Chem. Commun.* 1132 (2002).
- [45] S. V. Ley, C. Mitchell, D. Pears, C. Ramarao, J.-Q. Yu, W. Zhou *Org. Lett.* 4665 (2003).
- [46] Y. Uozumi, R. Nakao *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 194.
- [47] F. Shi, Y. Deng *J. Catal.* 211 (2002) 548.
- [48] R. Pool *Science* 248 (1990) 99.
- [49] S. C. Tjong, H. Chen *Mat. Sci. Eng. R* 45 (2004) 1.
- [50] G. Schmid *Nanoparticles* Wiley-VCH (2004).
- [51] G. Schmid *Chem. Rev.* 92 (1992) 1709.
- [52] M. Che, C. O. Bennet *Adv. Catal.* 36 (1989) 555.
- [53] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada *Chem. Lett.* 4 (1987) 405.
- [54] C. Milone, R. Ingoglia, A. Pistone, G. Neri, F. Frusteri, S. Galvagno *J. Catal.* 222 (2004) 348.
- [55] B. Coq N. Russo, D. R. Salahub *Metal-Ligand Interactions* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- [56] G. J. Hutchings, *Catal. Lett.*, 75 (2001) 1.
- [57] R. Wagner, P. M. Lange, *Erdol Kohle Erdgas*, 105 (1989) 414.
- [58] P. M. Lange, F. Martinola, S. Oeckel, *Hydrocarbon Process*, (1985) 51.
- [59] A. Biffis, R. Ricoveri, S. Campestrini, M. Kralik, K. Jerábek, *Chem. Eur. J.*, 8 (2002) 2962.
- [60] A. Guyot, *Synthesis and Separations using Functional Polymer*, (D. C. Sherrington, P. Hodge (ed.s)), Wiley, New York, 1988.
- [61] R. Arshady, *Adv. Mater.*, 3 (1991) 182.
- [62] A. Biffis, B. Corain, M. Zecca, C. Corvaja, K. Jerábek, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 1603.
- [63] A. A. D'Archivio, L. Galantini, A. Panatta, E. Tettamanti, B. Corain, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 6779.
- [64] B. Corain, M. Kralik, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 173 (2001) 99.
- [65] P. Centomo, M. Zecca, S. Lora, G. Vitulli, A. M. Caporusso, M. L. Tropeano, C. Milone, S. Galvagno, B. Corain, *J. Catal.*, 229 (2005) 283.
- [66] F. M. Uhl, G. F. Leverik, C. Dick, J. J. Liggat, C. N. Snape, C. A. Wilkie, *Polim. Degrad.*

- Stabil.*, 71 (2001) 317.
- [67] G. Ertl, H. Knötzinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Jossey Bass: New York, 1997.
- [68] E. Gallei, E. Schwab, *Catal. Today*, 51 (1999) 535.
- [69] P. Claus, *Appl. Catal. A: General*, 291 (2005) 222.
- [70] M. Haruta, *Chem. Rec.*, 3 (2003) 75.
- [71] A. Wolf, F. Schueth, *Appl. Catal. A: General*, 226 (2001) 1.
- [72] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.*, 206 (2002) 242.
- [73] C. L. Bianchi, S. Biella, A. Gervasini, L. Prati, M. Rossi, *Catal. Lett.*, 85 (2003) 91.
- [74] L. Guczi, D. Horváth, Z. Pászti, G. Petö, *Catal. Today*, 72 (1-2) (2002) 101.
- [75] F. Artuso, A. A. D'Archivio, S. Lora, K. Jerábek, M. Kralik, *Chem. Eur. J.*, 9 (2003) 5292.
- [76] M. Kralik, V. Kratky, M. De Rosso, M. Tonelli, S. Lora, B. Corain, *Chem. Eur. J.*, 9 (2003) 209.
- [77] B. Corain, C. Burato, P. Centomo, S. Lora, W. Meyer-Zaika, G. Schmid, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 225 (2004) 189.
- [78] M. Zecca, A. Biffis, G. Palma, C. Corvaja, S. Lora, K. Jerábek, B. Corain, *Macromolecules*, 29 (1996) 4655.
- [79] B. Corain, M. Kralik, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 159 (2000) 153.
- [80] B. Corain, M. Zecca, K. Jerábek, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 177 (2001) 3.
- [81] F. Pozzar, A. Sassi, G. Pace, S. Lora, A. A. D'Archivio, K. Jerábek, A. Gra, *Chem. Eur. J.*, 00 (2005) 00.
- [82] P. Hodge, *Chem. Soc. Rev.*, 1 (1997) 417.
- [83] C. E. Harland, Ion exchange: Theory and Practice, Royal Society of Chemistry, 1994.
- [84] K. Jerabek, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 1598.
- [85] K. Jerabek in *Cross Evaluation of Strategics in Size-Exclusion Chromathography*, ACS Symposium Series 635 (M. Potschka, P.L.Bubbin Ed.s) 211 (1996).
- [86] G. Ogston, *Trans. Faraday Soc.*, 54 (1958) 1754.
- [87] D. P. Dissanayake, J. H. Lunsford *J. Catal* 214 (2003) 113.
- [88] V. R. Choudhary, A. G. Gaikwad, S. D. Sansare *Angew. Chem* 40 (2001) 1776.
- [89] S. Abate, G. Centi, S. Melada, S. Perathoner, F. Pinna, G. Strukul, *Catal Today* 104 (2005) 123.
- [90] Q. Chen, E. J. Beckman *Green Chem.* 9 (2007) 802.
- [91] V. R. Choudhary, C. Samanta, T. V. Choudhary *Appl. Catal. A* 308 (2006) 128.
- [92] T. Ishihara, Y. Ohura, s. Yoshida, Y. Hata, Y. Takita *Appl. Catal. A* 291 (2005) 215.
- [93] H.B. Liu, U. Pal, A. Medina, C. Maldonado, A. Ascencio *Phis Rew. B.* 71 (2005) 75403.
- [94] J. A. Ascencio, H. B. Liu, U. Pal, A. Medina, and Z. L. Wang, *Microsc. Res. Tech.* to be published.
- [95] J. K Edwards, A. Thomas, B. Solsona, P. Landon, A. Carley, G. Hatchings *Catal Today* 000 (2007) 000.
- [96] C. Samanta, V. R. Choudhary, *Catal. Commun.* 8 (2007) 73.
- [97] V. R. Choudhary, C. Samanta, G. Gaikwad, *Chem. Commun.* 2054 (2004).
- [98] V.V. Krishnan, A.G. Dokoutchaev, M. E. Thompson, *J. Catal.* 196 (2000) 366.

- [99] D. Hancu, E. Beckman *Green Chem* 2001 3 80.
- [100] Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. EP 0 623 552 B1
- [101] S. K. Ihm, M. J. Chung, K.Y. Park *Ind. Eng. Chem. Res.* 1, 27 (1988) 42
- [102] C. Burato, P. Centomo, M. Rizzoli, A. Biffis, S. Campestrini, B. Corain, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 255.
- [103] Y.F. Han, J. H. Lunsford *Catal Lett.* 99 (2005) 13.
- [104] A.I. Dalton, R.W. Skinner, EP 49806 (1982)
- [105] J. Herney Ramirez, C. A. Costa, L.M. Madeira *Catalysis Today* 107 (2005) 68
- [106] T. Teranishi, M. Miyake *Chem. Mater.* 10, (1998), 594
- [107] V.R. Choudhary, C. Samanta, P. Jana, *Appl. Catal. A.* 317 (2007) 234.
- [108] Y.F.Han, J.H. Lunsford, *J. Catal.* 230 (2005) 313.
- [109] M. A. Harmer, W. E. Farneth, Q. Sun, *J. am. Chem. Soc.* 118 (1996) 7708
- [110] N. Blake, M. Peterson, G. Voth, H. Metiu *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 24244