

Alma Mater Studiorum-Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Scissione ossidativa di acido oleico
catalizzata da nanoparticelle di oro
supportate**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Francesca Gambassi

RELATORE

Prof.ssa Maria Cristina Cassani

CORRELATORE

Dott.ssa Chiara Parise

Prof. Daniele Nanni

Anno Accademico 2018-2019

RIASSUNTO

Questo lavoro di tesi si occupa della sintesi, caratterizzazione e applicazione in catalisi di nanoparticelle d'oro (AuNPs) supportate su silice o allumina funzionalizzate tramite grafting con [3-(2-propinilcarbammato)propil]tritosossilano] (PPTEOS). L'attività catalitica di **Au/OS@Yne** (OS= SiO₂, Al₂O₃), insieme a quella del catalizzatore commerciale **AUROlite™** è investigata per la reazione di ossidazione dell'acido oleico (raw material, ottenibile da biomassa) a prodotti a più alto valore aggiunto, come l'acido azelaico e l'acido pelargonico. Sono inoltre sintetizzati i catalizzatori **Au/SiO₂@Yne-TMS** (modificato con trimetilsilossano) e **Au/SiO₂@Yne-NEt₃** (modificato con trietilammina), per studiare sulla stessa reazione di ossidazione l'effetto dell'acidità del supporto di SiO₂. Tutti i catalizzatori sintetizzati vengono caratterizzati per mezzo di diverse tecniche complementari quali la spettroscopia di assorbimento atomico (AAS), la microscopia a trasmissione elettronica (TEM), l'analisi termogravimetrica (TGA), la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) in modo da determinarne le caratteristiche chimiche e strutturali quali il contenuto percentuale in peso di Au(0) e il diametro delle nanoparticelle. Inoltre, sono stati condotti preliminari studi di catalisi per la reazione di scissione ossidativa dell'acido oleico tramite nanomateriali basati su film di ossidi di manganese (MnO₂ e Mn₃O₄) sintetizzati tramite Chemical Vapor Deposition (CVD). I vari test catalitici sono stati eseguiti al fine di ricercare un'alternativa sostenibile al processo industriale di ozonolisi dell'acido oleico sfruttando ossidanti organici come il tert-butilidroperossido (TBHP, 5–6M in decano e 70% in H₂O) e inorganici come l'H₂O₂ (30% e 50% in H₂O). Per tutti i catalizzatori sono variate diverse condizioni di reazione, quali il solvente, la temperatura, i tempi di reazione e gli equivalenti di ossidante, focalizzandosi sull'ottimizzazione della reazione di scissione ossidativa. Infine è eseguito uno studio accurato sulla migliore metodologia per la caratterizzazione dei prodotti di reazione, attraverso analisi NMR, GC-MS e GPC.

ABSTRACT

This work deals with the synthesis, characterization and application as heterogeneous catalysts of AuNPs supported on silica and alumina functionalized by grafting with 3-(2-propynylcarbamate)propyl]triethoxysilane (PTEOS). The catalytic activity of **Au/OS@Yne** (OS= SiO₂, Al₂O₃) and **AUROLite™** is investigated in the oxidation of oleic acid (raw material from biomass) to high value products such as azelaic acid and pelargonic acid. In addition **Au/SiO₂@Yne-TMS** (modified with trimethylsiloxane) and **Au/SiO₂@Yne-NEt₃** (modified with triethylamine) are synthesized in order to study the effect of the acidity of the SiO₂ support. All the catalysts are characterized by means of several complementary techniques such as atomic absorption spectroscopy (AAS), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in order to define chemical and structural characteristics such as the gold loading and the average diameter of nanoparticles. Moreover preliminary catalysis study have been carried out for the oxidative cleavage reaction of oleic acid through nanomaterials based on manganese oxide films (MnO₂ and Mn₃O₄) synthesized by Chemical Vapor Deposition. In order to pursue a sustainable alternative to the industrial ozonolysis process of oleic acid many catalytic tests are carried out using organic oxidants such as tert-butyl hydroperoxide (TBHP, 5–6M in decane and 70% in H₂O) and inorganic like hydrogen peroxide (30% e 50% in H₂O). Different reaction conditions for all the catalysts are studied, by changing solvent medium, temperature, reaction times and oxidant equivalents, focusing on the optimization of the oxidative cleavage reaction. Finally, an accurate study on the best methodology for the characterization of reaction products through NMR, GC-MS and GPC is carried out.

ACRONIMI E ABBREVAZIONI

AuNPs: Au nanoparticles (nanoparticelle d'oro)

Al₂O₃@Yne: allumina funzionalizzata

SiO₂@Yne: silice funzionalizzata

Au/Al₂O₃@Yne: allumina funzionalizzata decorata con oro (catalizzatore)

Au/SiO₂@Yne: silice funzionalizzata decorata con oro (catalizzatore)

Au/SiO₂@Yne-TMS: catalizzatore modificato con tetrametilsilano (TMS)

Au/SiO₂@Yne-NEt₃: catalizzatore modificato con trietilammina (NEt₃)

TGA: Thermogravimetric Analysis (analisi termogravimetrica)

TEM: Transmission Electron Microscopy (microscopia elettronica a trasmissione)

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy (spettroscopia fotoelettronica a raggi X)

AAS: Atomic Absorption Spectroscopy (spettroscopia di assorbimento atomico)

IR-ATR: Infrared-Attenuated Total Reflection Spectroscopy (Spettroscopia Infrarossa in Riflettanza Totale Attenuata)

NMR: Nuclear Magnetic Resonance (Risonanza Magnetica Nucleare)

GC-MS: Gas Chromatography-Mass Spectrometry (gascromatografia-spettroscopia di massa)

MILLI-Q: acqua purificata e deionizzata a un alto livello di purificazione realizzato da Millipore Corporation

CAPITOLO 1	1
1 INTRODUZIONE	1
1.1 Obiettivi	1
1.2 AuNPs in catalisi	2
1.3 Lavoro precedente del gruppo di ricerca	7
1.4 Ossidazione dell'acido oleico	8
1.4.1 I composti della biomassa sfruttati come materia prima	8
1.4.2 Scissione ossidativa dell'acido oleico	10
1.5 Reazioni degli acidi grassi insaturi	15
1.6 Catalizzatori a base di nanoparticelle di MnO _x supportate	18
CAPITOLO 2	22
2 PARTE SPERIMENTALE	22
2.1 Materiali	22
2.2 Strumentazione	23
2.3 Sintesi e caratterizzazione di NPs di Au supportate su diversi ossidi	28
2.3.1 Preparazione di OS@Yne	28
2.3.2 Preparazione di Au/OS@Yne	28
2.3.3 Preparazione di Au/OS@Yne funzionalizzato	29
2.4 Sintesi di Nanoparticelle di MnO _x	29
2.5 Catalisi in Batch	30
2.6 Derivatizzazione BTSFA	31
CAPITOLO 3	32
3 DISCUSSIONE DEI RISULTATI	32
3.1 Sintesi dei catalizzatori di AuNPs	32
3.1.1 Sintesi di Au/OS@Yne	32
3.1.2 Sintesi di Au/SiO ₂ @Yne-TMS e Au/SiO ₂ @Yne-NEt ₃	33
3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori di AuNPs	34

3.2.1 Caratterizzazione di Au/OS@Yne	34
3.2.2 Caratterizzazione di Au/SiO ₂ @Yne-TMS e Au/SiO ₂ @Yne-NEt ₃	40
3.3 Prove di Catalisi	46
3.3.1 Uso di H ₂ O ₂ come ossidante	47
3.3.3 Uso di TBHP _{dec} come ossidante	53
3.3.4 Uso di TBHP _{aq} come ossidante	55
3.3.5 Uso di Catalizzatori a base di MnOx NPs	57
3.4 Problema di caratterizzazione dei prodotti	59
CAPITOLO 4	67
4 CONCLUSIONI	67

Capitolo 1

1 INTRODUZIONE

1.1 Obiettivi

Lo scopo di questo lavoro di tesi è rappresentato dallo studio di catalizzatori a base di nanoparticelle d'oro (AuNPs) supportate su diversi ossidi inorganici, per la reazione di rottura ossidativa dell'acido oleico. In particolare, i catalizzatori sono stati preparati immobilizzando AuNPs su silice (SiO₂) e allumina (Al₂O₃) funzionalizzate con l'organosilano[3-(2-propinilcarbammato)propil]tritossisilano] (PPTEOS). I catalizzatori così sintetizzati e denominati **Au/OS@Yne** sono stati caratterizzati per mezzo di diverse tecniche complementari quali la spettroscopia di assorbimento atomico (AAS), la microscopia a trasmissione elettronica (TEM), l'analisi termogravimetrica (TGA), la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) in modo da determinarne le caratteristiche chimiche e strutturali quali il contenuto percentuale in peso di Au(0), il diametro delle nanoparticelle e lo stato di ossidazione.

L'attività catalitica di **Au/OS@Yne** e del catalizzatore commerciale **AUROLite™** (Au/TiO₂) è stata dunque investigata per la reazione di scissione ossidativa dell'acido oleico (o acido cis-9-ottadecenoico), raw material appartenente alla classe degli acidi grassi insaturi e ottenibile da biomassa. Questa reazione porta alla trasformazione del substrato in prodotti a più alto valore aggiunto, come l'acido azelaico (acido nonandioico, importante bulk chemical per la sintesi di polimeri e fine chemicals dell'industria farmaceutica) e l'acido pelargonico (acido nonanoico, anch'esso bulk chemical e diserbante naturale). La reazione di ossidazione dell'acido oleico è oggi ottenuta industrialmente tramite un processo di ozonolisi, una reazione considerata pericolosa e poco sostenibile dal punto di vista ambientale.^{1,2}

Questo progetto si propone invece di investigare un'alternativa più sostenibile basata sull'utilizzo di ossidanti organici come il tert-butilidroperossido (TBHP, 5–6M in decano e 70% in H₂O) e inorganici come l'H₂O₂ (30% e 50% in H₂O).

¹Biermann U., Bornscheuer U., Meier M. A. R., Metzger J. O., Schafer H. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3854.

²Enferadi-Kerenkan A., Beland F., Do T.O., *Catal.Sci& Technology*, **2016**, 6, 971.

Infine, in collaborazione con il gruppo di ricerca della Prof. Chiara Maccato del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova, è stata studiata la possibilità di catalizzare la reazione di scissione ossidativa dell'acido oleico tramite nanomateriali basati su film di ossidi di manganese (MnO_2 e Mn_3O_4) sintetizzati tramite Chemical Vapor Deposition (CVD) e supportati su Si(100) o allumina o FTO (Fluorine Doped tin Oxide).

1.2 AuNPs in catalisi

La catalisi dell'oro rappresenta oggi un settore di ricerca di grande interesse chimico ed ha recentemente trovato le sue prime applicazioni nell'industria chimica, nonostante per molto tempo si sia creduto che l'oro non avesse alcuna attività catalitica.

L'oro infatti, in accordo con la sua natura di metallo nobile e più precisamente a causa della sua configurazione elettronica $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ che lo rende estremamente stabile, è sempre stato considerato un elemento poco interessante dal punto di vista catalitico, poiché nella sua forma massiva risulta essere inerte e incapace di adsorbire sulla sua superficie molecole reattive quali ossigeno, ossido di carbonio o idrogeno.

La scoperta del primo vero catalizzatore eterogeneo contenente oro, un catalizzatore per l'acetossilazione ossidativa dell'etilene a vinilacetato risale al 1965 con la pubblicazione del brevetto della compagnia tedesca Knapsack.³ Sono poi dovuti passare anni per arrivare alla scoperta di Bond e Sermon dell'attività di un catalizzatore di Au/SiO₂ (preparato tramite un trattamento termico blando di H₂AuCl₄ impregnato) per l'idrogenazione di 1-pentene.⁴ Infine, tre decenni dopo, la svolta per lo studio dei catalizzatori a base di oro arrivò dalla scoperta simultanea di Hutchings⁵ e Haruta⁶ che l'oro nanoparticellare supportato su carboni attivi o su supporti riducibili come la titania è un catalizzatore redox estremamente efficace per l'idroclorurazione di acetilene e l'ossidazione del CO a bassa temperatura. L'importanza di quest'ultima reazione deriva dal fatto che è estremamente selettiva nei confronti del monossido di carbonio, anche in presenza di notevoli quantità di idrogeno. Attualmente è stata inoltre ottimizzata in modo tale da poter operare a temperatura ambiente o addirittura a -80 °C.⁷ Da quest'ultimo

³Sennewald K., Vogt W., Glaser H., *Patent DE1244766B*, 1967.

⁴Bond G.C., Sermon P.A., *Gold Bull*, 1973, 6, 102.

⁵Nkosi B., Coville N.J., Hutchings G.J., *Chem. Soc. Chem. Commun*, 1998, 5, 71.

⁶Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamanada N., *Chem. Lett.*, 1987, 16, 405.

⁷Takei T., Okuda I., Bando K.K., Akita T., Haruta M., *Chem. Phys. Lett.*, 2010, 493, 207.

progresso in poi, sono stati fatti considerevoli sforzi nella ricerca orientata verso la catalisi dell'oro, come è mostrato dalla notevole crescita del numero di pubblicazioni in materia (**Figura 1.1**).⁸

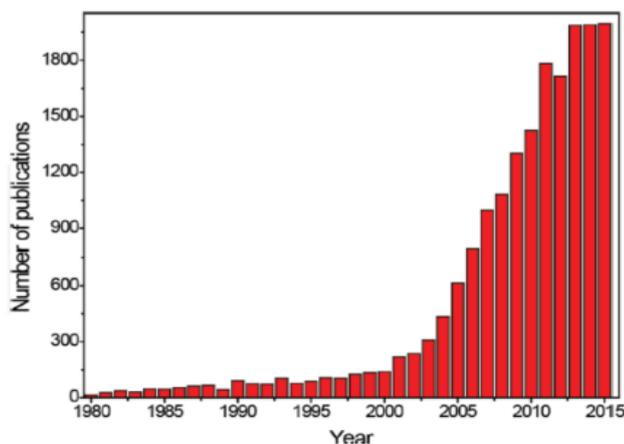
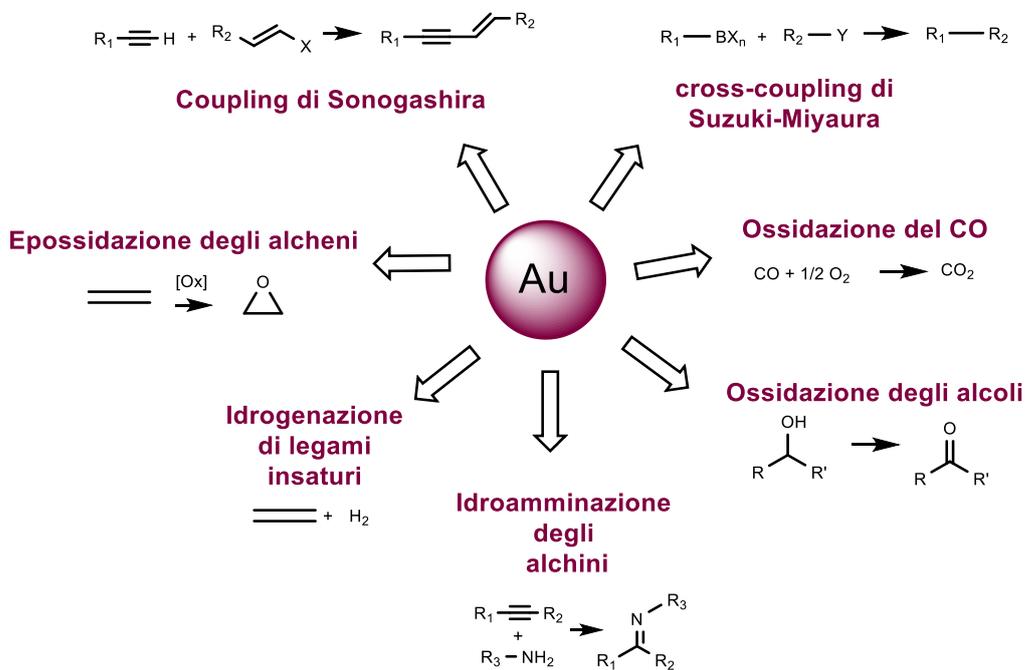


Figura 1.1. Numero di pubblicazioni sulla catalisi dell'oro nella letteratura scientifica

In merito a questo argomento vengono di seguito illustrati diversi esempi di applicazione di nanoparticelle d'oro in catalisi, riassunte nello **Schema 1.2**.



Schema 1.2. Applicazioni di AuNPs in catalisi.

⁸Alshammari A., Kalevaru V. N., *Supported gold nanoparticles as promising catalysts in Catalytic application of nano-gold catalysts*, IntechOpen, London, **2016**.

Per esempio, nel campo delle reazioni di idrogenazione è stato riportato l'efficiente utilizzo di AuNPs supportate su silice per catalizzare la trasformazione di alcheni e alchini, come pentene, 1,3-butadiene e 2-butino nei corrispondenti composti saturi;⁹ inoltre, in letteratura è stato descritto l'uso di un sistema Au/ZrO₂, per l'idrogenazione dell'1,3-butadiene, per cui è stata dimostrata la fondamentale importanza della presenza di ioni Au(III) nel sistema catalitico.^{10,11,12}

Un'altra importante classe di reazioni organiche catalizzata dall'oro è la formazione di legami C-C. Sorprendentemente, Au/CeO₂, nelle tipiche condizioni di reazione per il cross-coupling di Suzuki-Miyaura tra acido fenilboronico e iodobenzene, promuove la formazione del prodotto di homo-coupling. La stessa reazione può essere catalizzata anche da AuNPs stabilizzate su biopolimeri come poli(N-vinil-2-pirrolidone), chitosano e altri supporti.^{13,14,15} Inoltre, AuNPs supportate su silice sono state impiegate per il coupling di Sonogashira di una serie di alchini terminali e aril ioduri in DMF, sotto irraggiamento a microonde.¹⁶

Tra le numerose applicazioni delle AuNPs, hanno ottenuto grande rilevanza reazioni come l'ossidazione degli alcoli a composti carbonilici e l'idroammminazione di alchini. La prima reazione rappresenta una delle più importanti trasformazioni nell'industria chimica e un punto focale di cambiamento in termini di green chemistry. I metodi tradizionali infatti prevedono l'uso di ossidanti metallici tossici e costosi in quantità stechiometrica e solventi organici dannosi. L'uso di nanoparticelle d'oro (AuNPs) invece, specialmente se supportate, può portare efficientemente all'ossidazione degli alcoli in mezzi acquosi per mezzo di aria, O₂ o H₂O₂.¹⁷ Negli anni infatti sono stati riportati vari studi in letteratura riguardanti l'ossidazione degli alcoli catalizzata da AuNPs immobilizzate su differenti tipi di supporti, come ossidi metallici, supporti di

⁹Bond G. C., Sermon P. A., Webb G., Buckanan D. A., Wells P. B. J., *Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1973**, 0, 444.

¹⁰Stratakis M., Garcia H., *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 4469.

¹¹Zhang X., Shi H., Xu B. Q., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 7132.

¹²Zhang X., Shi H., Xu B. Q., *J. Catal.*, **2011**, 279, 75.

¹³Tsunoyama H., Sakurai H., Ichikuni N., Negishi Y., Tsukuda T., *Langmuir*, **2004**, 20, 11293.

¹⁴Primo A., Quignard F., *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5593.

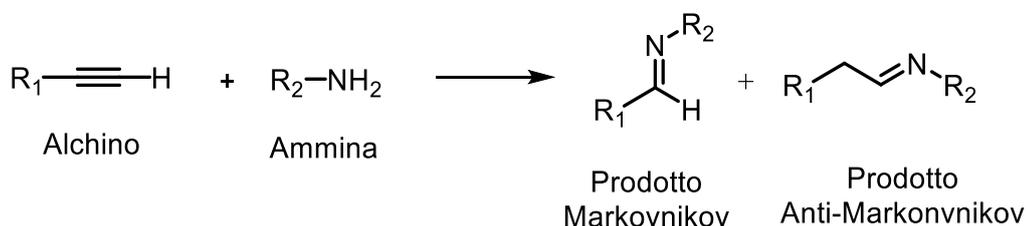
¹⁵Willis N. G., Guzman J., *J. Appl. Catal. A*, **2008**, 339, 68.

¹⁶de Souza R. O. M. A., Bittar M. S., Mendes L. V. P., da Silva C. M. F., da Silva V. T., Antunes O. A. C., *Synlett.*, **2008**, 34, 1777.

¹⁷Ballarin B., Barreca D., Boanini E., Cassani M.C., Dambruoso P., Massi A., Mignani A., Nanni D., Parise C., Zaghi A., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5, 4746.

carbonio, polimeri, etc.¹⁸ Per esempio, Corma riporta alte conversioni e buone selettività per l'ossidazione degli alcoli ad aldeidi e chetoni in assenza di solvente utilizzando O₂ a pressione atmosferica in presenza di AuNPs (2-5 nm) supportate su CeO₂ nanocristallino (5 nm). Le analisi XPS eseguite sul sistema catalitico hanno rivelato la presenza di oro in differenti stati di ossidazione, ossia Au(0), Au(I), Au(III). Questi risultati sono stati spiegati assumendo che le nanoparticelle d'oro interagiscano con la superficie nanometrica di ossido di cerio che stabilizza gli stati di ossidazione positivi dell'Au creando Ce³⁺ e siti ossigeno deficienti sul supporto.¹⁹ Oppure ancora, Cao et al. hanno studiato un semplice protocollo per l'ossidazione di alcoli con perossido di idrogeno supportato su differenti ossidi metallici, come TiO₂, Al₂O₃, CeO₂, Fe₂O₃. Il miglior risultato si ottiene in questo caso con il catalizzatore Au/TiO₂, a causa della dimensione minore delle nanoparticelle e della sinergica interazione della titania con l'H₂O₂, che favorisce la decomposizione di quest'ultima.²⁰

L'idroammminazione di alchini è considerata uno dei processi di sintesi organica più efficienti per la formazione di composti azotati, a causa dell'altissima efficienza atomica data la mancanza di produzione di sottoprodotti (**Schema 1.1**).



Schema 1.1. Reazione di idroammminazione con formazione dei possibili regioisomeri

Ciò che rende difficile questa reazione sono le repulsioni elettroniche tra il doppietto non condiviso dell'azoto e gli elettroni π del substrato insaturo.²¹ Di conseguenza, il processo non avviene spontaneamente, ma necessita di un appropriato sistema catalitico, come il catalizzatore eterogeneo a base di oro, per cui si è osservata inoltre una regiochimica preferenziale per il prodotto Markovnikov. L'Au è infatti un "alchinfilo", data la sua abilità di coordinare preferenzialmente il triplo legame C-C anche in presenza di altri

¹⁸Sharma A. S., Kaur H., Shah D., *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 2868.

¹⁹Abad A., Concepcion P., Corma A., Garcia H., *Angew. Chem.*, **2005**, *44*, 4066.

²⁰Ni J., J. Yu W., He L., Sun H., Cao Y., He H. Y., Fan K. N., *Green Chem.*, **2009**, *11*, 756.

²¹Huang L., Arndt M., Gooßen K., Heydt H., Gooßen L. J., *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 2596.

gruppi funzionali, rendendo il substrato più reattivo agli attacchi nucleofili. In particolare, recentemente sono state pubblicate varie ricerche sull'uso di catalizzatori a base di AuNPs supportate per questa reazione. Corma et al. riportano la regioselettività dell'idroammminazione degli alchini catalizzata da AuNPs immobilizzate su biopolimeri polisaccaridici (chitosano): in questo lavoro vengono dimostrate le migliori performance catalitiche del catalizzatore di Au/chitosano per l'idroammminazione dell'1-ottino con l'anilina in confronto ai comuni catalizzatori commerciali Au/Fe₂O₃, Au/TiO₂, Au/SiO₂ e Au/CeO₂.²²

Un'ultima importante trasformazione che vale la pena citare per questo studio è rappresentata dall'eossidazione di propene e altre olefine catalizzata da Au NPs. Il propilenossido è un importante starting material nell'industria chimica per la sintesi di polieteri, polioli e poliuretani, ma i processi commerciali esistenti per la sua produzione sono il processo cloridrina e il processo Halcon. Nel processo cloridrina il propilene reagisce prima con l'acido ipocloroso producendo cloridrina per poi passare a idroclorurazione con NaOH acquoso per produrre l'eossido. Nel processo Halcon il propilene reagisce con un alchilidroperossido, per ottenere propilenossido e alcol come prodotti. I dettagli di questi processi sono stati recentemente rivisitati perché entrambi presentano seri drawbacks. Il processo cloridrina per esempio produce sottoprodotti clorurati che rappresentano un pericolo per l'ambiente.²³ Per questi motivi sono stati riportati numerosi studi per la catalisi di ossidazione del propilene a propilenossido, con l'utilizzo di nanoparticelle o nanocluster d'oro supportati. Già nel 1998 Hayashi infatti riporta un esempio di ossidazione selettiva del propilene a propilenossido in presenza di ossigeno molecolare e idrogeno, catalizzata da oro depositato su TiO₂ con selettività >90% a 393 K.²⁴ Gli alcheni infatti possono essere considerati molecole modello per gli acidi grassi insaturi come l'acido oleico, la cui ossidazione del doppio legame C=C passa per un intermedio eossidico.

Recentemente, la catalisi eterogenea con AuNPs ha iniziato anche a trovare interessanti applicazioni a livello industriale. Uno degli esempi più rappresentativi è lo sviluppo di un catalizzatore di oro riciclabile per la produzione di vinil cloruro monomero (VCM) tramite idroclorurazione dell'acetilene come alternativa economica e sostenibile al classico metodo basato sul catalizzatore di mercurio (HgCl₂ supportato su

²²Corma A., Concepción P., Domínguez I., Fornés V., Sabater M.J., *J. Catal.*, **2007**, 251, 39.

²³Min B. K., Friend C., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2709.

²⁴Hayashi T., Tanaka K., Haruta M., *J. Catal.*, **1998**, 178, 566.

carbonio). Il catalizzatore di mercurio possiede un tempo di vita limitato (sei mesi) e il suo utilizzo in questo processo, considerando la perdita di mercurio durante le operazioni e il recupero del catalizzatore per tutti gli impianti esistenti, rappresenta il 50% del consumo di mercurio mondiale. La sua sostituzione è stata quindi notevolmente incentivata sia dal punto di vista economico che dal punto di vista ambientale. La problematica di base resta l'inserimento di un nuovo catalizzatore in impianti pre-esistenti: il catalizzatore subentrante deve infatti lavorare sotto condizioni di reazione simili, avere simile attività catalitica, buona selettività ed essere economicamente sostenibile. Il primo catalizzatore eterogeneo a base di oro, preparato semplicemente tramite adsorbimento di HAuCl_4 su carbonio attivato, è stato dimostrato attivo e selettivo quanto quello di mercurio, ma ha presentato problemi di rapida perdita dell'attività catalitica. Dopo il fondamentale contributo del lavoro di Hutchings, che dimostra come la preparazione del catalizzatore rappresenti il mezzo chiave per aumentare le performance catalitiche, nel 2010 da Jacobs è stato finalmente ottenuto un catalizzatore altamente attivato supportando $\text{Na}_3\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ su carbonio estruso. La presenza di anioni solfuro ha contribuito alla stabilizzazione della specie di oro e a migliorare significativamente la resistenza del catalizzatore alla disattivazione.²⁵

È auspicabile inoltre che in futuro il numero di catalizzatori di Au NPs attualmente impiegati per l'industria cresca, non solo nella produzione di bulk chemicals ma anche nella bioraffineria e nell'industria farmaceutica, come dimostra appunto il numeroso aumento di pubblicazioni già sopra citato in merito a questo ambito di ricerca.

1.3 Lavoro precedente del gruppo di ricerca

Negli ultimi anni, il gruppo di ricerca in cui ho svolto il mio lavoro di tesi si è concentrato sulla preparazione, la caratterizzazione e lo studio dell'attività catalitica di catalizzatori eterogenei basati su nanoparticelle d'oro supportate su diversi ossidi commerciali di dimensioni micrometriche (silice, allumina e titania) e nanometriche (magnetite).^{26,27,28} La scelta di studiare e sintetizzare AuNPs è stata presa considerando le numerose applicazioni in catalisi di reazioni organiche riportate in letteratura.^{29,30}

²⁵Cirimma R., Falletta E., Della Pina C., Teles J. H., Pagliaro M., *AngewChem. Int. Ed.*, **2006**, 55, 14210

²⁶Ballarin B., Barreca D., Boanini E., Cassani M.C., Dambruoso P., Massi A., Mignani A., Nanni D., Parise C., Zaghi A., *ACS SustainableChem. Eng.*, **2017**, 5, 4746.

I diversi catalizzatori sintetizzati sono stati inizialmente testati nella reazione di ossidazione degli alcoli primari e secondari, sia in sistemi batch che in flusso continuo e in particolare i catalizzatori contenenti silice come supporto si sono rivelati i più efficienti. Successivamente sulla base di questo risultato il sistema catalitico supportato su silice è stato ulteriormente modificato per essere impiegato nelle reazioni di idroammminazione di alchini al fine di neutralizzare i gruppi idrossilici ancora presenti sulla superficie del supporto.

1.4 Ossidazione dell'acido oleico

1.4.1 I composti della biomassa sfruttati come materia prima

Le materie prime provenienti da fonti rinnovabili potrebbero in un prossimo futuro sostituire i materiali di origine petrolchimica nell'industria grazie alla loro abbondanza in natura, biodegradabilità e alle loro proprietà non tossiche. La biomassa rappresenta infatti la più abbondante fonte rinnovabile di carbonio e il suo uso come risorsa mostra un grande potenziale futuro per la produzione sostenibile di diversi tipi di prodotti chimici.

La biomassa è definita come la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani. È dunque un termine che ha un significato molto ampio e che include una grande quantità di composti come la lignocellulosa, gli zuccheri, la chitina, gli oli e i grassi.³¹

In particolare gli oli e i grassi di origine animale e vegetale hanno recentemente attratto un crescente interesse come raw materials rinnovabili per le industrie oleochimiche e questa attenzione non nasce solamente per ragioni ambientali ma anche per ragioni economiche.³² È per esempio interessante notare come una grande quantità di olio vegetale si trasformi in un rifiuto da smaltire dopo il suo consumo. Una diretta trasformazione dell'olio di scarto in un prodotto ad alto valore aggiunto quindi

²⁷Parise C., Ballarin B., Barreca D., Cassani M.C., Dambrosio P., Nanni D., Ragazzini I., Boanini E., *App.Surf.Sci.*, **2019**, 492, 45.

²⁸Ballarin B., Boanini E., Montalto L., Mengucci P., Nanni D., Parise C., Ragazzini I., Rinaldi D., Sangiorgi N., Sanson A., Cassani M. C., *Electrochimica Acta*, **2019**, 322, 134707.

²⁹Ni J., Yu W. J., He L., Sun H., Cao H.Y., Fan K.N., *Green.Chem.*, **2009**, 11, 756

³⁰Stratakis M., Garcia H., *Chem.Rev.*, **2012**, 112, 4469

³¹Wang M., Ma J., Liu H., Luo N., Zao Z., Wang F., *ACS Catalysis*, **2018**, 8, 2129 .

³²Biermann U., Bornscheuer U., Meier M. A. R., Metzger J.O., Schafer H.J., *Angew.Chem.*, **2011**, 50, 3854.

permetterebbe di valorizzare uno scarto riducendo l'inquinamento e potrebbe rappresentare una promettente via alla sostituzione delle materie prime di origine fossile.³³

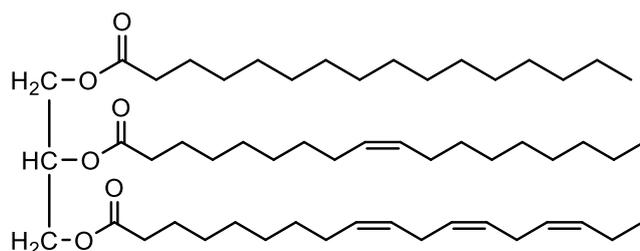
I grassi animali e gli oli vegetali sono principalmente presenti come trigliceridi, che contengono un gran numero di acidi grassi insaturi denominati UFAs, unsaturated fatty acids (**Tabella 1.2**).

Tabella 1.1. Comuni UFAs derivanti da oli e grassi naturali

Nome comune	Nome sistematico	Struttura
oleico	<i>cis</i> -9-ottadecenoico	
palmitoleico	<i>cis</i> -9-esadecenoico	
linoleico	9,12-ottadecadienoico	
vaccenico	<i>cis</i> -11-ottadecenoico	
α -linolenico	9,12,15-ottadecatrienoico	
γ -linolenico	6-9-12-ottadecatrienoico	

Questi ultimi insieme ai corrispettivi composti saturi, fanno parte della più generale classe degli acidi grassi, caratterizzati da una lunga catena alifatica idrofobica e una funzionalità carbossilica idrofilica. Gli UFAs possono essere categorizzati come mono-insaturi (con un solo doppio legame) e poli-insaturi (con più di un doppio legame) (**Schema 1.7**). I due atomi di carbonio vicinali possono possedere configurazione *cis* o *trans*, ma la maggior parte degli UFAs presenti in natura possiedono configurazione *cis*.

³³Wang M., Ma J., Liu H., Luo N., Zao Z., Wang F., *ACS Catal.*, **2018**, 8, 2129.



Schema 1.7. Tipico esempio di struttura lipidica con glicerolo e acidi grassi saturi (acido palmitico), monoinsaturi (acido oleico) e polinsaturi (acido alfa linolenico)

Il più abbondante mono-UFA in natura è l'acido oleico (C_{18}), componente maggioritario di vari oli vegetali. Il suo nome sistematico è acido *cis*-9-ottadecenoico, che esplica il fatto che abbia 18 atomi di carbonio con un doppio legame C=C sul nono carbonio (formula chimica $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$). L'acido oleico, come gli altri acidi grassi, è presente in natura principalmente nella forma di trigliceride e costituisce la maggioranza dell'olio d'oliva, anche se si può ritrovare in grande quantità anche in oli come l'olio di girasole, di arachidi e di soia.³⁴

Recentemente è stato sviluppato un crescente interesse nell'ossidazione di acidi grassi insaturi a mono e di-acidi carbossilici che sono largamente utilizzati per la produzione di fibre, prodotti farmaceutici, cosmetici, plastiche e adesivi.^{35,36}

1.4.2 Scissione ossidativa dell'acido oleico

Il termine scissione ossidativa nelle olefine generalmente significa rottura dei legami carboni-carbonio e la formazione di doppi legami carbonio-ossigeno, a volte accompagnata anche dalla rottura di legami C-H. Dunque, una varietà di prodotti come alcoli, aldeidi o chetoni e acidi carbossilici possono essere ottenuti a seconda della posizione in cui avviene la rottura ossidativa e a seconda delle condizioni di reazione.³⁷

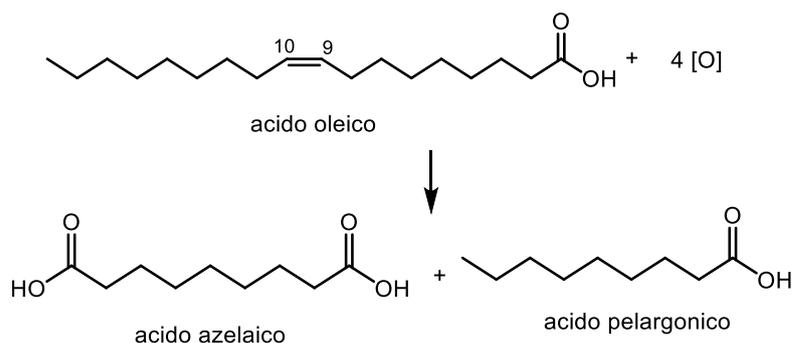
La scissione ossidativa dell'acido oleico (**Schema 1.8**) consiste nella rottura del doppio legame presente tra il C9 e il C10 della catena alchilica con la conseguente formazione di due acidi carbossilici a catena più corta: l'acido azelaico (acido nonandioico) e l'acido pelargonico (acido nonanoico).

³⁴Kerenkan A.E., Béland F., Do T.O., *Catal.Sci.Technol.*, **2016**, 6, 971

³⁵Hill K., *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1255.

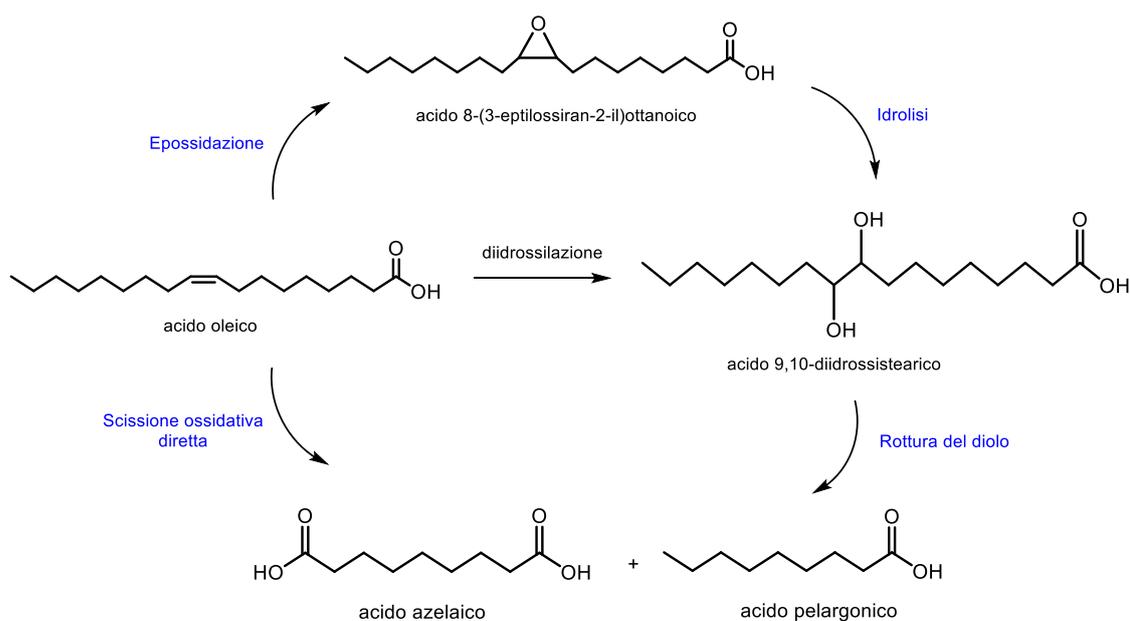
³⁶Kadesh R., *J. Am. OilChem. Soc.*, **1954**, 31, 568.

³⁷Criegee R., *Angew. Chem.*, **1975**, 14, 745.



Schema 1.8. scissione ossidativa dell'acido oleico

Lo schema di ossidazione generale dell'acido oleico comprende in realtà tre principali trasformazioni: epossidazione, diidrossilazione e scissione diretta del doppio legame C=C (**Schema 1.9**).



Schema 1.9. Step principali di ossidazione dell'acido oleico

Questi tre step sono interconnessi ed ogni step ha un intermedio isolabile ed è stato studiato con l'utilizzo di svariati tipi di ossidanti e catalizzatori. I corrispondenti prodotti finali, l'acido azelaico e l'acido pelargonico, possono essere generati dal processo di scissione diretta ma anche dal sistema multistep che passa per la formazione

dell'epossido (acido 8-(3-epitilossiran-2-il)ottanoico] o il diolo (acido 9,10-diidrossistearico) come intermedi.^{38,39}

In generale i diacidi provenienti da oli presenti in natura possono essere utilizzati industrialmente per sintetizzare importanti polimeri come poliesteri e poliammidi. Per esempio, l'acido azelaico o l'acido brassilico, aventi rispettivamente 9 e 13 atomi di carbonio sono monomeri per la sintesi di Nylon avanzati come Nylon-69 e Nylon-1313. In questo modo possono essere quindi prodotti polimeri da biomassa riducendo la dipendenza dei cicli di produzione dalle fonti fossili.

L'acido azelaico fa parte di quegli acidi saturi con un numero dispari di atomi di carbonio, raramente ritrovabili da fonti naturali, ma dall'altra parte molto attrattivi per lo sviluppo di numerosi prodotti basati su fonti bio. Oltre al Nylon sopra citato è infatti utilizzabile come intermedio nella produzione di lubrificanti, plasticizzanti, adesivi, solventi, lubrificanti biodegradabili, inibitori di corrosione e come agente anti-acneico in cosmesi.⁴⁰ Il co-prodotto di reazione inoltre, l'acido pelargonico rappresenta un interessante intermedio per la produzione di lubrificanti, plasticizzanti, erbicidi, fungicidi, resine.⁴¹

La scissione ossidativa di doppi legami viene tradizionalmente condotta tramite un processo di ozonolisi, che ad oggi risulta infatti essere l'unica metodologia per la produzione industriale di acido azelaico da acido oleico. L'ozonolisi è un processo tecnico relativamente ben sviluppato con vantaggi apparenti come la buona selettività e la semplicità di riciclo ma presenta problemi ambientali e di sicurezza associati all'utilizzo dell'ozono.⁴² Risulta quindi necessario lo sviluppo di alternative più economiche, sicure e sostenibili per la produzione di acidi dicarbossilici da biomassa, per esempio l'uso di ossidanti green come l'ossigeno e l'acqua ossigenata che riducono l'emissione di gas serra e richiedono un apporto minore di energia.

Per prima cosa, sono stati studiati forti ossidanti come il sodio periodato (NaIO₄), il sodio ipoclorito (NaClO), il potassio permanganato (KMnO₄), e l'acido nitrico(HNO₃), che possono solitamente ossidare senza bisogno di un catalizzatore attivo. L'utilizzo di questi ossidanti inorganici in quantità stechiometrica però resta non economico e causa di

³⁸Köckritz A., Martin A., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2011**, 113, 83.

³⁹Zaldman B., Kisilev A., Sasson Y., Garti N. J., *Am. Oil Chem. Soc.*, **1988**, 65, 611.

⁴⁰Godard a., De Caro P., Thebald-Roux S., Vedrenne R., Mouloungui Z., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2013**, 90, 133.

⁴¹Godard A., De Caro P., Thiebaud-Roux S., Vedrenne E., Mouloungui Z., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2013**, 90, 133.

⁴²Wang M., Ma J., Liu H., Luo N., Zao Z., Wang F., *ACS Catal.*, **2018**, 8, 2129.

problemi ambientali e inoltre i prodotti vengono ottenuti in basse rese in confronto alla quantità di rifiuto formato (bassa efficienza atomica).⁴³ Al contrario, l'uso di ossidanti più blandi e meno tossici come O₂, H₂O₂ o il tert-butil idroperossido (TBHP) potrebbe essere considerata una valida alternativa. Tuttavia al fine di ottenere conversioni accettabili e tempi di reazione sostenibili è in questo caso necessario l'utilizzo di un sistema catalitico altamente efficiente.

A questo proposito sono state studiate diverse tipologie di catalizzatori omogenei ed eterogenei sfruttabili in condizioni di ossidazione blande (**Tabella 1.3**).

Tabella 1.3. Esempi di vari sistemi catalitici con diversi ossidanti per la reazione di ossidazione dell'acido oleico o del diolo (acido 9,10-diidrossistearico, DSA).

Catalizzatore	Sistema Ossidante	Condizioni di reazione	Prodotti (resa %)	Ref
H ₂ WO ₄ /omogeneo	H ₂ O ₂ /NaClO	100 °C, 8 h	acido azelaico (91%)	[44]
[MoO(O ₂)(2,6-dipicolinato)](H ₂ O)/omogeneo	H ₂ O ₂ in eccesso	90 °C, 5h	acido azelaico (82%)	[45]
Complesso di ossovanadio (IV)/omogeneo	TBHP _{aq} /CHCl ₃	50 °C, 6h	epossido (91%)	[46]
Ti-MCM-41/eterogeneo	TBHP _{dec}	90 °C, 12h	epossido (>95%)	[47]
H ₆ CoW ₁₂ O ₄₀ /omogeneo	H ₂ O ₂ /Co(Ac) ₂ /O ₂	70 °C, 5h	acido azelaico (53 %)	[48]
Au/Al ₂ O ₃ /eterogeneo	O ₂ /NaOH	80 °C, 4h	acido azelaico (86%)	[49]

In particolare, recentemente sono stati riportati metodi alternativi per la scissione degli UFAs che prevedono l'utilizzo di catalizzatori a base di metalli di transizione come Mo, V e W. Questi metalli infatti mostrano uno stato di ossidazione variabile, e possono facilmente formare specie peroxo ed essere largamente applicati nelle ossidazioni di doppi legami.

Per esempio, Ruffo e collaboratori hanno riportato l'utilizzo di acido tungstico (H₂WO₄) come catalizzatore omogeneo per la produzione di acido azelaico, descrivendo

⁴³Ayorinde F. O., Osman G., Shepard R. L., Powers F. T., *J. Am. OilChem. Soc.* **1988**, *65*, 1774.

⁴⁴Benessere V., Cucciolo M. E., De Santis A., Di Serio M., Esposito R., Ruffo F., Turco R., *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2015**, *92*, 1701.

⁴⁵Turnwald S. E., Lorier M. A., Wright, L. J., Mucalo M. R. J., *Mater. Sci. Lett.*, **1998**, *17*, 1305.

⁴⁶Cecchini M., De Angelis F., Iacobucci C., Reale S., Crucianelli M., *App. Cat.*, **2016**, *517*, 120.

⁴⁷Guidotti M., Ravasio N., Psaro R., Gianotti E., Marchese L., Coluccia S., *Green Chem.*, **2003**, *5*, 421.

⁴⁸Santacesaria E., Sorrentino A., Rainone F., Di Serio M., Speranza F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, *39*, 2766.

⁴⁹Kulik A., Martin A., Pohl M.M., Fischer C., Kockritz A. *GreenChem.*, **2014**, *16*, 1799.

due metodi di sintesi alternativi.⁵⁰ Il primo metodo procede in due step, che consistono nell'ossidazione dell'acido oleico con H₂O₂ al 60% per ottenere acido 9,10-diidrossistearico, catalizzata da H₂WO₄, con successiva rottura ossidativa con sodio ipoclorito (NaClO); in questo modo viene ottenuta una resa massima in acido azelaico del 54%. La seconda via propone invece l'utilizzo di un sistema catalitico OA/H₂O₂/H₂WO₄ per la rottura ossidativa diretta del doppio legame C=C dell'acido oleico con la formazione di acido azelaico con una resa del 91% in 8 ore a 373 K. Viene inoltre riportata una tecnica conveniente per la separazione e purificazione dell'acido azelaico tramite una serie di estrazioni con acqua ed etil acetato. È importante sottolineare infatti il fatto che l'acido azelaico è solubile in acqua calda, proprietà sfruttabile per la sua cristallizzazione e per isolarlo dagli altri prodotti o intermedi di reazione.

Turnwald et al. invece riportano la sintesi di un complesso di molibdeno-2,6-dipicolinato, formato tramite la reazione del tetrossido di molibdeno (MoO₄) con acido dipicolinico (C₇H₅NO₄) per l'ossidazione di acido oleico ad acido azelaico e acido pelargonico con eccesso di H₂O₂. Viene ottenuto acido azelaico con una resa dell'82% ma viene consumata una grande quantità di H₂O₂, il che rende il sistema poco adatto ad applicazioni su larga scala.⁵¹

Per quanto riguarda il vanadio, Cecchini e collaboratori descrivono l'ossidazione del metil oleato (estere dell'acido oleico) utilizzando un catalizzatore omogeneo a base di ossido di vanadio (IV) con TBHP al 70% in acqua come ossidante, con e senza solventi. Il prodotto di reazione ottenuto in queste condizioni è però l'eossido. Le migliori rese e selettività (sull'eossido) sono ottenute dopo 6h con TBHP acquoso e CHCl₃ come solvente.⁵² Il TBHP può essere utilizzato anche in forma anidra, come soluzione 5-6 M in decano, come riporta Guidotti, che sfrutta un catalizzatore mesoporoso di titanio-silicato (Ti-MCM-41) per l'ossidazione del metil oleato, ottenendo alte conversioni in eossido(>95%) a 90°C. La reazione in questo caso procede tramite un meccanismo non radicalico, come dimostra la ritenzione di configurazione del doppio legame C=C. Con il catalizzatore Ti-MCM-41 infatti il metil oleato è ossidato a trans-eossistearato con conversione e selettività complete dopo 12 h.⁵³

⁵⁰Benessere V., Cucciolito M. E., De Santis A., Di Serio M., Esposito R., Ruffo F., Turco R., *J.Am.Oil.Chem.Soc.*, **2015**, 92, 1701.

⁵¹Turnwald S. E., Lorier M. A., Wright, L. J., Mucalo M. R. J., *Mater. Sci. Lett.*, **1998**, 17, 1305.

⁵²Cecchini M., De Angelis F., Iacobucci C., Reale S., Crucianelli M., *App. Cat.*, **2016**, 517, 120.

⁵³Guidotti M., Ravasio N., Psaro R., Gianotti E., Marchese L., Coluccia S., *Green Chemistry*, **2003**, 5, 421.

Oltre all'acqua ossigenata e al tert-butil idroperossido anche l'ossigeno molecolare rappresenta un ossidante ideale per le reazioni di ossidazione se si considerano disponibilità e prezzo. Santacesaria e collaboratori infatti utilizzano un poliossometallato di cobalto per la scissione ossidativa del diolo dell'acido oleico, che procede in due step. Prima il doppio legame C=C viene ossidato con H₂O₂ in presenza di H₂WO₄, poi si ottiene la scissione ossidativa del diolo (formato nel primo step) con O₂ sul catalizzatore H₆CoW₁₂O₄₀ formato in situ. La reazione viene promossa dalla presenza sia di Co(Ac)₂ che di H₂WO₄. Tuttavia con questo sistema catalitico la resa in acido azelaico prodotto dall'acido 9,10-diidrossistearico non è molto alta (53%, 70 °C, 270 min).⁵⁴

Considerando l'unico esempio presente in letteratura, anche catalizzatori supportati di Au sono stati recentemente riconosciuti attivi per la rottura ossidativa dell'acido 9,10-diidrossistearico, ottenuto per diidrossilazione dell'acido oleico, a acido azelaico e acido pelargonico. Kulik e collaboratori infatti riportano la rottura ossidativa del diolo utilizzando catalizzatori di oro supportato e O₂ molecolare come ossidante. Tra tutti i supporti investigati, come Al₂O₃, CeO₂, TiO₂, ZrO₂, il catalizzatore Au/Al₂O₃ porta al risultato migliore. L'acido azelaico e l'acido pelargonico sono infatti ottenuti in rese dell'86% e del 99% rispettivamente. Tuttavia, l'attività catalitica diminuisce significativamente dopo il primo ciclo di reazione. In particolare, dopo il primo riciclo, la conversione passa dal 94% al 77%, così come le rese in acido azelaico e pelargonico diminuiscono approssimativamente del 30%. Il meccanismo studiato indica che gli intermedi attivi della reazione potrebbero essere l'idrossichetone e il dichetone; il diolo subisce quindi prima deidrogenazione ossidativa a idrossichetone e dichetone che subiscono a loro volta la rottura del legame C-C perdendo una miscela di prodotti acidi.⁵⁵

1.5 Reazioni degli acidi grassi insaturi

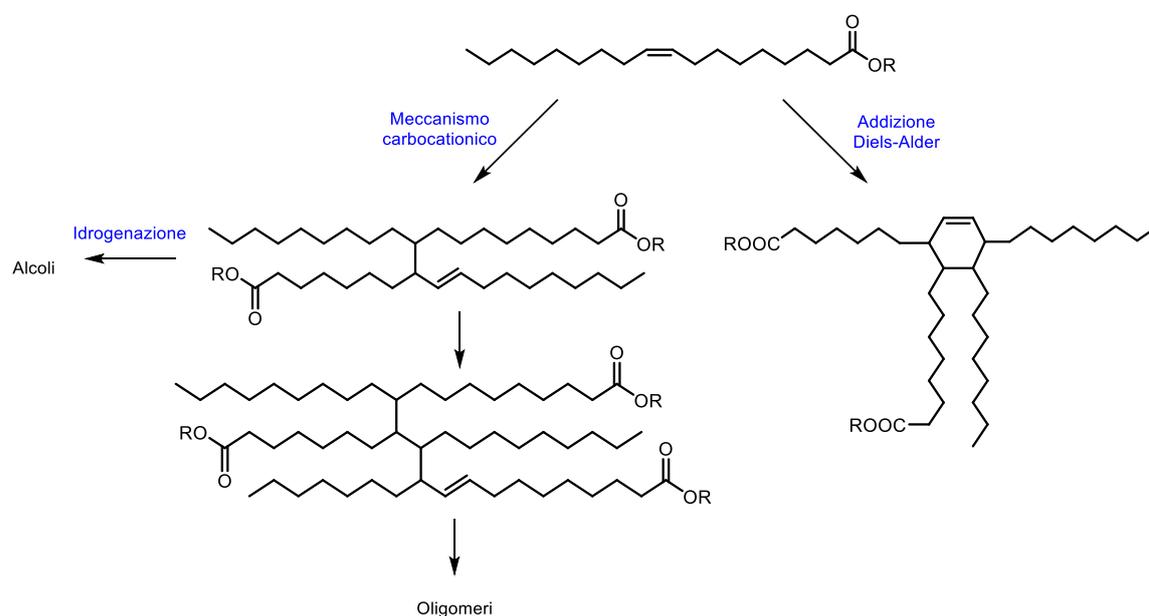
A causa della loro composizione variabile, della loro biodegradabilità, sicurezza e economicità, gli acidi grassi, come già accennato, possono essere fonti rinnovabili importanti per la produzione di energia e chemicals ed iniziano ad essere competitivi rispetto alle materie prime petrolchimiche per la formazione di nuovi prodotti ad alto valore aggiunto. Oltre agli usi tradizionali infatti, come la produzione di saponi,

⁵⁴Santacesaria E., Sorrentino A., Rainone F., Di Serio M., Speranza F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, *39*, 2766.

⁵⁵Kulik A., Martin A., Pohl M.M., Fischer C., Kockritz A. *GreenChem.*, **2014**, *16*, 1799.

detergenti e cosmetici, i derivati epossidici degli oli vegetali trovano applicazione come stabilizzanti e plasticizzanti nella produzione di PVC.⁵⁶ Inoltre, i polioli prodotti dall'eossidazione degli acidi grassi possono essere utilizzati per la produzione di schiume, resine poliuretatiche fluide e disperdenti. Lo sviluppo di questi building blocks per la produzione di polimeri però può essere reso più complicato da diverse reazioni cruciali che avvengono sul doppio legame degli acidi grassi insaturi, come l'eossidazione, l'ossidazione, l'idroformilazione, l'idrocarbossilazione e la dimerizzazione.⁵⁷

Tra le varie reazioni sopracitate è importante approfondire l'oligomerizzazione che porta alla sintesi di acidi dimerici (**Schema 1.10**), sostanze chimiche con proprietà uniche. Questi infatti hanno buone caratteristiche a bassa temperatura (non cristallizzano mai) hanno una massa molecolare relativamente elevata (560 g/m per i dimeri dall'acido linoleico) e contengono legami insaturi difficilmente coniugabili tra loro o con un altro gruppo carbossilico. Questi doppi legami sono quindi reattivi verso l'ossigeno o lo zolfo sotto varie condizioni ma la reazione può essere controllata in diversi modi.



Schema 1.10. possibili vie per la dimerizzazione degli acidi grassi

Tuttavia i dimeri e trimeri che si possono formare possono essere a loro volta idrogenati in dioli dando nuovi interessanti intermedi per la produzione di polieteri e poliuretani.

⁵⁶Kuo M. C., Chou T. C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, 26, 277

⁵⁷Corma A. Iborra S., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2411.

Questi composti presentano proprietà speciali, come elasticità, flessibilità, idrofobicità, stabilità idrolitica e bassa temperatura di transizione vetrosa.

Per esempio Heidbreder et al. ottengono l'acido dimerico C-36 tramite la reazione del doppio legame di acidi grassi insaturi C18.⁵⁸ In seguito viene preparato il diolo dell'acido dimerico ottenuto, che è molto interessante nel campo di applicazione dei poliuretani perché è un raw material a lunga catena idrocarburica liquido, idrofobico e con due gruppi idrossilici primari. Infatti, tramite condensazione del diolo con building blocks aventi alto peso molecolare è possibile preparare segmenti per la produzione di poliuretani termoplastici (TPU) per caratteristiche applicazioni. Il vantaggio di TPU preparati da questi bulding bolck è rappresentata dalla loro stabilità ossidativa e idrolitica e dalla loro resistenza a saponi e solventi polari.

La polimerizzazione degli acidi grassi può essere il risultato di un'addizione Diels-Alder, per dare anelli cicloesenici, oppure di un'addizione dell'acido oleico all'acido linoleico. L'addizione di Diels-Alder avviene quando miscele di acidi grassi poliinsaturi sono fatti reagire, mentre quando sono impiegati acidi grassi monoinsaturi la dimerizzazione segue reazioni ene (reazioni tra un alchene e un sistema allilico) o reazioni con formazione di un carbocatione come intermedio. I prodotti principali sono dimeri, trimeri e acido isosterico e dato che avvengono varie reazioni parassite (trasferimento di idrogeno, shift del doppio legame, isomerizzazione cis-trans) è ottenuta una miscela complessa di prodotti.⁵⁹

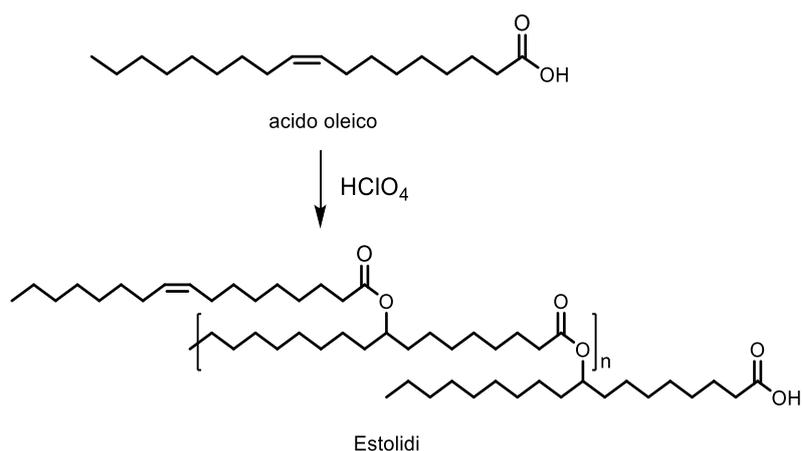
Poli E. et al per esempio,⁶⁰ descrivono infatti la diretta reazione di epossidazione del metil oleato (derivato esterico dell'acido oleico) con H₂O₂ e catalizzata da perossifosfato di tungsteno (POW) in assenza di solvente. Viene ottenuta una miscela complessa di prodotti a causa delle varie reazioni parassite che possono avvenire ed in particolare, durante l'epossidazione possono essere formati sottoprodotti di oligomerizzazione come dimeri e trimeri. Nell'articolo riportato si osserva inoltre come soltanto i picchi del metil oleato (MO) e del corrispettivo epossido sono identificati tramite GC e risulta impossibile utilizzando questa tecnica determinare i sottoprodotti della conversione del MO che completerebbero il bilancio di massa.

⁵⁸Heidbreder A., Hofer R., Grutzmacher R., Westfechtel A., Blewett C., William F., *Lipids*, **1999**, *101*, 418.

⁵⁹Corma A., Iborra S., Vely A., *Chem.Rev.*, **2007**, *107*, 2411.

⁶⁰Poli E., Bion N., Barrault J., Casciato S., Dubois V., Pouilloux Y., Clacens J., *Catal. Today*, **2010**, *157*, 371.

Cermak e Isbell invece riportano un'altra possibile forma di oligomerizzazione dell'acido oleico e di vari acidi grassi. Il trattamento di questi con 0.4 equivalenti di acido perclorico a 45 °C porta alla formazione di estolidi in rese tra il 45 e il 60% (**Schema 1.11**).⁶¹ Gli estolidi sono una classe di esteri basati sugli oli vegetali che viene formata quando una funzionalità carbossilica di un acido grasso si addiziona all'insaturazione di un altro acido grasso con la formazione di un legame estereo.



Schema 1.11. Formazione degli estolidi dall'acido oleico

La formazione del legame estereo conferisce resistenza maggiore all'idrolisi rispetto ai trigliceridi e inoltre la struttura unica di questi composti li porta ad avere proprietà fisiche superiori rispetto agli altri oli vegetali utili per molte applicazioni.

1.6 Catalizzatori a base di nanoparticelle di MnO_x supportate

In collaborazione con il dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Padova, in questo lavoro di tesi è stata infine eseguita un'analisi preliminare dell'attività catalitica di nanoparticelle di Mn₃O₄ e MnO₂ supportate su Si e Al₂O₃.

L'idea di studiare questa tipologia di catalisi nasce dal fatto che catalizzatori basati sul manganese, hanno attratto considerevole attenzione per la loro bassa tossicità e alta attività catalitica nella selettiva epossidazione di olefine.⁶²

In particolare, sono state sviluppate molte ricerche sugli ossidi di manganese come catalizzatori per l'epossidazione degli alcheni.

⁶¹Cermak S. C., Isbell T. A., JAOCS, **2001**, 78, 557.

⁶²Monfared H., Aghapoor V., Ghorbanloo M., Mayer P., *Appl. Catal.*, **2010**, 372, 209.

Ben e collaboratori riportano infatti la preparazione di una serie di ossidi di manganese (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 e MnO_2) e la loro applicazione come catalizzatori eterogenei per l'eossidazione in fase liquida di alcheni con H_2O_2 in una soluzione di NaHCO_3 . MnO in queste condizioni risulta esibire un'attività superiore rispetto agli altri ossidi per la conversione di stirene, portando ad una conversione del 100% con selettività del 92.4% sull'eossido.⁶³ Gli stessi autori, data l'efficienza del sistema catalitico di MnO , hanno in seguito studiato l'influenza di diversi supporti come $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 amorfa, MCM-41 e TiO_2 utilizzati per l'eossidazione selettiva dello stirene con H_2O_2 al 30% in presenza di NaHCO_3 in soluzione acquosa. In particolare in questo studio viene osservata un'attività catalitica maggiore nel caso di MnO supportato su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Infatti, analisi EPR (risonanza paramagnetica elettronica), TPR (riduzione a temperatura programmata) e UV-Vis hanno dimostrato che lo ione Mn^{2+} , la specie cataliticamente attiva, è presente in maggiore quantità in $\text{MnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ rispetto agli altri catalizzatori a causa della forte interazione tra l'ossido di manganese e il supporto di allumina.⁶⁴ Inoltre, Ngonidashe descrive l'utilizzo di catalizzatori di ossidi di manganese mesoporosi, ancora per l'ossidazione degli alcheni ed in particolare per l'eossidazione dello stirene con tert-butilidroperossido (TBPH) come ossidante. Da questo studio emerge che i catalizzatori basati su MnO risultano essere i più selettivi per l'eossidazione dello stirene in confronto ad altri catalizzatori testati come ossidi di cobalto o ossidi misti.

In base a questi esempi di letteratura, è stata quindi analizzata la possibilità di utilizzare device a base di MnO_2 e Mn_3O_4 sviluppati dal gruppo di ricerca della Prof. Chiara Maccato, del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova per la l'ossidazione dell'acido oleico con H_2O_2 e TBHP, per il quale gli alcheni semplici (e la loro ossidazione) possono essere considerati molecole (e reazioni) modello.

In particolare, Maccato e collaboratori propongono un semplice approccio sintetico in fase vapore per la fabbricazione di un film di $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ nanostrutturato (*haussmannite*) tramite chemical vapor deposition (CVD) su un substrato di $\text{Si}(100)$, partendo da un complesso di Mn(II) diammino dichetonato come precursore. L' $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ può essere considerato un ossido multi-funzionale di notevole interesse per numerose applicazioni

⁶³ Ben Q., Lan-Lan L., Ying Y., Yanbing W., Bian W., Liu S., *Cat. Comm.*, **2011**, 15, 52.

⁶⁴ Ben Q., Lan-Lan L., Ying Y., Yanbing W., Bian W., Liu S., *Res. Chem. Intermed.*, **2014**, 40, 2973

tecnologiche come sensori/biosensori, sistemi antibatterici, materiali elettrocromici e catalizzatori eterogenei per una varietà di reazioni.⁶⁵

In generale, il CVD è un processo di fabbricazione di materiali in cui uno o più precursori molecolari trasportati in fase vapore vengono sottoposti a reazione chimica su un substrato riscaldato, portando alla formazione di sottili film/nanosistemi. In questo caso, la strategia sintetica proposta coinvolge l'adsorbimento diretto del complesso di manganese, $\text{Mn}(\text{hfa})_2 \cdot \text{TMEDA}$ (tfa = 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedionate; TMEDA = N,N,N',N'-tetrametilendiammina) su substrati di Si(100), seguito dalla sua reazione con ossigeno per ottenere l'ossido di manganese (**Figura 1.3**).

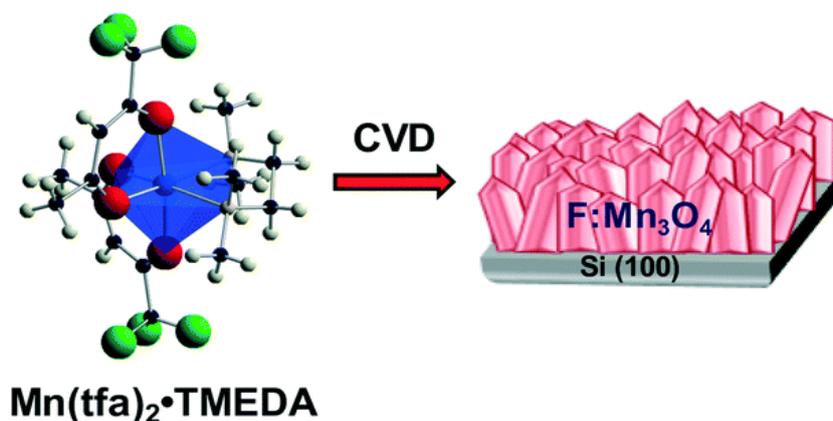


Figura 1.2. Schema di sintesi CVD dei nano materiali di Mn_3O_4 su Si(100)

Sempre dagli stessi autori sono stati fabbricati nanomateriali a base di MnO_2 supportato su substrati di ossido di stagno drogati con fluoro (FTO) utilizzando la tecnica della chemical vapor deposition-plasma assistita (PE-CVD).⁶⁶ Nell'articolo in particolare si afferma la validità del metodo usato per fabbricare il nanomateriale di MnO_2 , che porta ad un prodotto ad alta purezza senza che sia necessario nessun trattamento post sintesi.

⁶⁵Bigiani L., Hassan M., Peddis D., Maccato C., Varvaro G., Sada C., Bontempi E., Marti-Sanchez S., Arbiol J., Barreca D., *ACS Appl. NanoMater.*, **2019**, 2, 1704

⁶⁶Bigiani L., Hassan M., Peddis D., Maccato C., Varvaro G., Sada C., Bontempi E., Marti-Sanchez S., Arbiol J., Barreca D., *Nanoscale*, **2019**, 11, 98.

Il vantaggio di questi potenziali catalizzatori inoltre sta nel fatto che, diversamente dai catalizzatori in polvere riportati in letteratura, sono sistemi costituiti da piastrine decorate con nanoparticelle di ossido di manganese, quindi facilmente separabili dalla reazione senza la necessità di eseguire complessi work-up o lavaggi del catalizzatore.

Capitolo 2

2 Parte sperimentale

2.1 Materiali

Per la sintesi dei catalizzatori e le prove di catalisi sono stati utilizzati i seguenti reagenti: trietilammina (NEt_3 , 99%), perossido di idrogeno (H_2O_2 , 35% e 50% wt. in H_2O), tert-butil-idroperossido organico (TBHP_{org} , 5-6 M in decano), tert-butil-idroperossido acquoso (TBHP_{aq} , 70% in H_2O), etanolo (EtOH , 99%), diclorometano (CH_2Cl_2), idrossido di sodio (NaOH , 50% wt. in H_2O), acido cloridrico (HCl , 37%), acido nitrico (HNO_3 , 65%), acido solforico (H_2SO_4 , 99%), esadecano e cloroformio deuterato (CDCl_3) sono stati acquistati da Sigma-Aldrich e usati senza ulteriori purificazioni ad eccezione del N,N-bis(trimethyl-silyl)trifluoro-acetammide (BSTFA), conservato sotto atmosfera inerte, del cloroformio (CHCl_3), usato nelle analisi GC-MS che viene conservato su allumina sotto N_2 ed etilbenzene distillato sotto azoto su amalgama Na/K e conservato sotto atmosfera inerte su setacci molecolari (4 Å). Per le sintesi in fase acquosa si è sempre utilizzata acqua ultrapura Milli-Q purificata con il sistema Milli-Q plus (Millipore Corporation, resistività di 18 MΩ cm). L'acido cloroaurico $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e il [3-(2-propinilcarbammato)propil]trietossisilano (PPTEOS) sono stati preparati come descritto in letteratura^{67,68}. Il gel di silice commerciale per colonna cromatografica (dimensione delle particelle 63 – 210 μm, volume dei pori ca. 0.8 cm³/g, area superficiale 550 m²/g, Sigma-Aldrich) e l'ossido di alluminio (dimensione delle particelle 63 – 210 μm, volume dei pori ca. 0.27 cm³/g, area superficiale 120 m²/g, Merck) sono anidrificati prima dell'uso scaldando per 6 h a 180 °C in un tubo di quarzo sotto flusso di azoto e in seguito conservati sotto azoto⁶⁹. Il catalizzatore Au/TiO₂ commerciale Gold AUROLite™ (Au: 1 wt% su diossido di titanio estruso) è stato acquistato da Strem, leggermente macinato e passato in un setaccio di acciaio inossidabile di 80 mesh. Solo il materiale con una dimensione delle particelle maggiore di 80 mesh è stato impiegato per i test catalitici.

⁶⁷G. Braurer, *Academic Press: New York*, **1963**, Vol II, 1058.

⁶⁸X. Lu, S. Fu, J. Wang, J. Zhiong, D. Qingzh, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, 30, 2116.

⁶⁹D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Pergamon Press: New York*, **1980**, 2nd edn.

2.2 Strumentazione

Lo strumento utilizzato per l'analisi termogravimetrica è un Perkin Elmer TGA-7. Il riscaldamento del campione sottoposto all'analisi, avente massa pari a circa 5 mg, viene effettuato in un flusso d'aria di 20 cm³/min all'interno di un crogiolo di platino con una programmata di temperatura di 10 °C/min nel range 40-900 °C.

Il contenuto di oro presente nel catalizzatore è stato determinato tramite spettroscopia di assorbimento atomico (AAS Thermo Scientific) con lo spettrometro iCE 3300 AA01124707, una lampada a catodo cavo mono-elemento (Au) alimentata al 75%, una radiazione di lunghezza d'onda pari a 242,8 nm, un monocromatore Ebert con larghezza di banda nominale di 0,5 nm e una lampada al deuterio come correttore del segnale di fondo. Il sistema di atomizzazione scelto è una fiamma aria-acetilene, con altezza del bruciatore pari a 7,0 mm, tempo di risposta del nebulizzatore di 4 secondi e flusso di combustibile di 0,1 L/min. La solubilizzazione dei catalizzatori è stata eseguita come segue: ca. 10 mg di campione vengono trasferiti in un matraccio da 50 mL e il solido viene trattato con alcune gocce di NaOH (50% w/w) su una piastra a caldo al fine di solubilizzare completamente la silice; successivamente si aggiunge acqua regia per solubilizzare l'oro e poi si porta a volume con HCl 0,5 M. La retta di calibrazione è stata costruita analizzando 3 soluzioni standard di H₂AuCl₄ preparate in HCl 0,5 M (**Figura 1**).

Conc (mg/L)	Abs
0,0	0,000
7,8	0,349
9,7	0,424
11,6	0,521

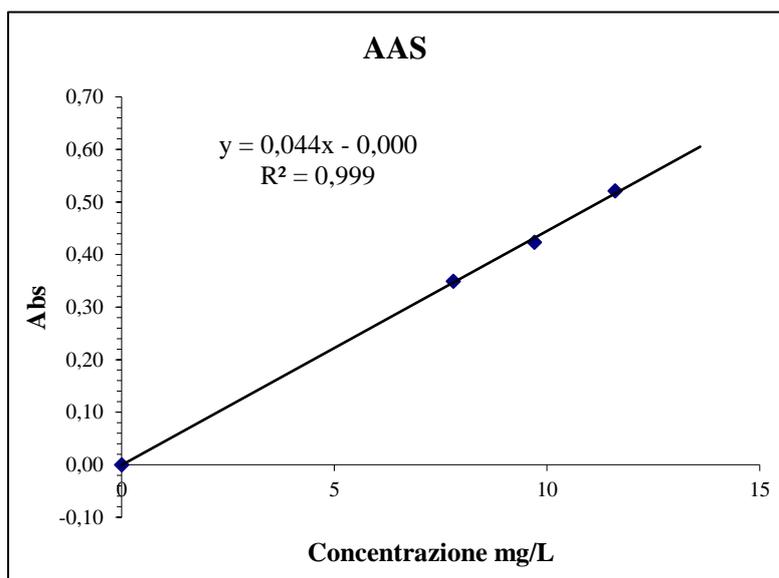


Figura 2.3. Retta di Calibrazione per AAS

La percentuale di Au presente nei campioni è stata calcolata tramite la seguente equazione:

$$\% Au = \frac{V_m * x}{mg_{in}}$$

Dove: V_m = volume del matraccio

mg_{in} = mg iniziali

Lo strumento per la spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (ATR-FTIR), utilizzato per controllare l'avvenuto ancoraggio del PPTEOS sul supporto, è uno spettrofotometro Perkin Elmer SpectrumTwo operante con un filamento di carburo di silicio (SiC) come sorgente ed un interferometro con ottica in KBr. Per lavorare in modalità ATR è stato usato l'accessorio SpectrumTwo UATR (single reflection diamond) nel range 400-4000 cm^{-1} con risoluzione di 0,5 cm^{-1} ; per ogni analisi sono state effettuate 40 scansioni.

Le analisi di microscopia elettronica TEM sono state condotte mediante un microscopio a trasmissione elettronica Philips CM 100 operante a 80 kV. Entrambi i campioni sono preparati portando in sospensione un'aliquota di catalizzatore in isopropanolo attraverso ultrasuoni. Dalla sospensione precedentemente generata viene prelevata una goccia e posta sopra un film di carbonio supportato da una griglia di rame. Il supporto viene quindi inserito nel portacampioni del microscopio e viene effettuata l'analisi. L'analisi dimensionale delle immagini ottenute è stata effettuata utilizzando come software ImageJ, Excel e Origin su un campione di circa 100 particelle, su tutte le immagini del campione ottenute con lo stesso ingrandimento.

Le conversioni e le selettività delle reazioni di ossidazione sono state calcolate tramite dati ottenuti da una GC-MS della Thermo Electron Corporation equipaggiata con una colonna capillare achirale SLB®-5ms fatta di silice fusa (0,25 μm diametro interno) e con uno spettrometro di massa con sorgente (180 °C) ad impatto elettronico (EI) a 69.9 eV come detector. I campioni sono stati introdotti in colonna tramite iniettore splitless (270 °C) utilizzando elio come fase mobile con un flusso di 1.0 ml/min. La temperatura del forno durante le analisi è variata in questo modo: temperatura iniziale di 80 °C tenuta per 4 min, una rampa di riscaldamento di 20 °C/min e una temperatura finale di 250 °C tenuta per 10 min. L'analisi quantitativa di acido oleico e/o acido azelaico presente nei grezzi di reazione è stata ottenuta utilizzando rette di calibrazione realizzate con

l'iniezione di soluzioni standard a concentrazione nota (range tra 0,0005 e 0,005 M) utilizzando esadecano come standard interno e cloroformio come solvente. Sono state eseguite tre iniezioni per ogni analisi.

Soluzioni	Conc (M)
STD	0,005
1	0,0005
2	0,001
3	0,0025
4	0,0035
5	0,005

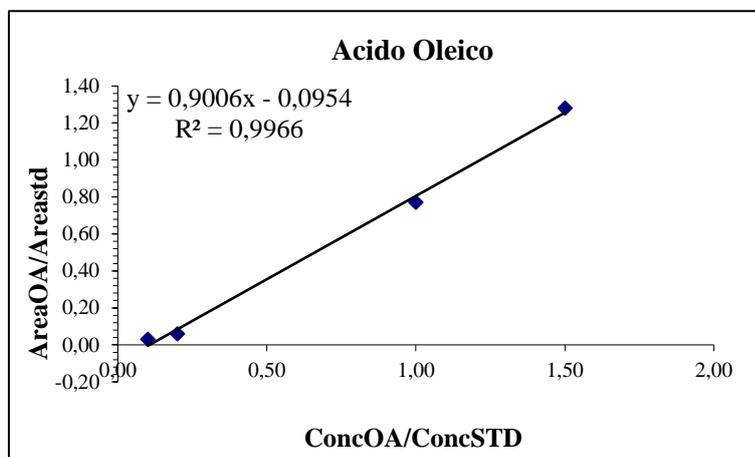


Figura 2.4. Retta di Calibrazione per Acido Oleico

La quantità percentuale in Acido Oleico (OA) è ottenuta tramite la seguente equazione:

$$\%OA = \frac{\left[\frac{1}{V_{prel}} (x \cdot Conc_{STD} \cdot V_{soluz} \cdot V_{grezzo}) \right] \cdot \frac{1}{PM_{OA}}}{V_{in}}$$

Dove V_{prel} = Volume prelevato dalla soluzione del grezzo in $CHCl_3$;

$Conc_{STD}$ = concentrazione dello standard interno;

V_{soluz} = Volume di $CHCl_3$ aggiunto + Volume prelevato;

V_{grezzo} = Volume della soluzione di grezzo;

PM_{OA} = Peso molecolare di acido oleico;

V_{in} = Volume iniziale di acido oleico

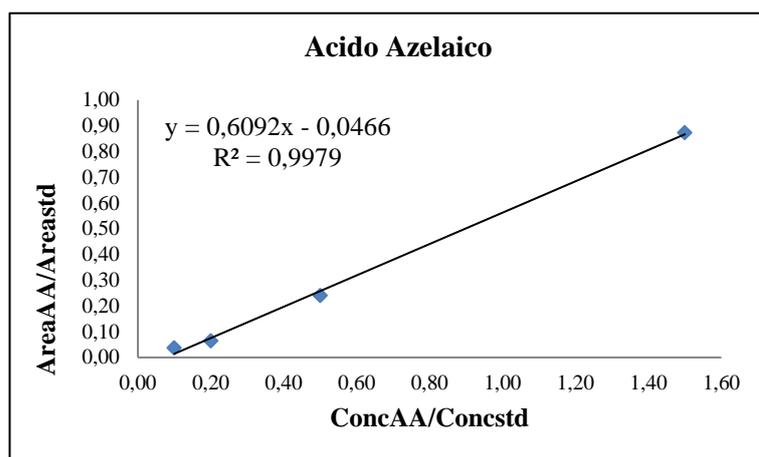


Figura 2.5. Retta di calibrazione per acido azelaico

La resa in acido azelaico è ottenuta tramite la seguente equazione:

$$mg_{AA} = \left[\left(\frac{x \cdot Conc_{STD} \cdot V_{soluz}}{V_{prel}} \right) \cdot V_{grezzo} \right] \cdot PM_{AA}$$

Dove: V_{prel} = Volume prelevato dalla soluzione del grezzo in $CHCl_3$;

$Conc_{STD}$ = concentrazione dello standard interno;

V_{soluz} = Volume di $CHCl_3$ aggiunto + Volume prelevato;

V_{grezzo} = Volume della soluzione di grezzo;

PM_{AA} = Peso molecolare di acido azelaico

Gli spettri NMR sono stati registrati a 298 K in $CDCl_3$ usando gli strumenti Varian Gemini XL 300 (1H 300.1 MHz, ^{13}C 75.5 MHz) e Varian Mercury plus 400 (1H -NMR 400.1, ^{13}C -NMR 101.0 MHz); i chemical shift sono riferiti internamente al picco del solvente residuo ($CDCl_3$: 7.26 ppm per 1H -NMR e 77.0 per ^{13}C -NMR). Gli spettri sono stati elaborati con il software MestReNova Version 12.0.4 Mestrelab Research S.L..

Le analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) sono state eseguite con uno spettrometro $\Phi 5600ci$ della Perkin Elmer utilizzando una sorgente $AlK\alpha$ non-monocromatica (1486.6 eV) a una pressione operativa $< 10^{-8}$ mbar⁷⁰. I campioni sono stati montati su supporti in acciaio inossidabile e introdotti direttamente nel sistema. Non

⁷⁰ Ballarin B., Barreca D., Boanini E., Cassani M. C., Dambrosio P., Massi A., Mignani A., Nanni D., Parise C., Zaghi A., *ACS Sust. Chem. Eng.*, **2017**, 5, 4746.

sono stati osservati segnali di degradazione del campione a causa del'irraggiamento a raggi X. Oltre alla scansione superficiale totale sono state raccolte informazioni dettagliate per i segnali C1s, O1s, N1s, Si2p e Au4f. Gli shifts della Binding Energy (BE) sono stati corretti per i fenomeni di carica assegnando al segnale C1s del carbonio il valore di 284.8 eV. L'incertezza per i valori di BE è stata stimata essere ± 0.1 eV. A seguito di una sottrazione del background di tipo Shirley, lo spettro iniziale è stato elaborato adottando una forme del picco di tipo Gaussia-Lorentz, utilizzando il programma XPS peak (versione 4.1, <http://xpspeak.software.informer.com/4.1/>, February, 2019). I valori elementari percentuali sono stati valutati utilizzando fattori di sensibilità forniti dal software $\Phi V5.4A$.

Le caratterizzazioni ESI-MS in questo caso sono state condotte presso il dipartimento di Chimica Industriale Toso Montanari tramite lo spettrometro di massa WATERS ZQ 4000 con diretta iniezione di una soluzione in metanolo, temperatura operativa 80-100 °C, concentrazione operativa ca. 10^{-8} g/L, Cone Voltage 10÷30 V, working flow 10 $\mu\text{L}/\text{mine}$ e presso il dipartimento di Chimica Giacomo Ciamician tramite lo spettrometro di massa a triplo quadrupolo Waters Quattro micro API con iniezione diretta tramite siringa dosatrice Gilson da 1000 μL di una soluzione 50:50 H₂O:ACN, working flow 150 $\mu\text{L}/\text{min}$ e Cone Voltage 35 V.

Per l'analisi dei prodotti di reazione ad alto peso molecolare è stata utilizzata la tecnica di cromatografia a permeazione di gel (GPC) in THF su un Linear Instruments UVIS-200 apparatus operante a $\lambda = 300$ nm, equipaggiato con una colonna a letto misto Phenomenex Mixed 5 μ del tipo MXM. Le curve di calibrazione vengono registrate utilizzando standards di polistirene monodisperso.⁷¹

⁷¹Marinelli M., Giorgini L., Lanzi M., Pierini F., Salatelli E., *Polymer (Guildf)*, **2018**, 149, 273.

2.3 Sintesi e caratterizzazione di NPs di Au supportate su diversi ossidi

2.3.1 Preparazione di OS@Yne

SiO₂@Yne. Il grafting del PPTEOS sulla superficie della silice viene ottenuto sotto atmosfera di N₂ a 60°C. Un pallone a tre colli da 50 mL mantenuto sotto atmosfera inerte di N₂ viene caricato con 4.73 g di SiO₂, 98 µL di NEt₃ (0.70 mmol) e 17 mL di toluene anidro. Un eccesso di PPTEOS (2.29, 7.58 mmol), precedentemente dissolto in 12 mL di toluene viene aggiunto sotto vigorosa agitazione. La miscela di reazione viene agitata per 23 h a 60 °C, dopo le quali la temperatura viene alzata a 100 °C per 1 h e il flusso di azoto viene aumentato in modo da rimuovere l'etanolo che si forma come co-prodotto e da ridurre il volume della miscela. La silice funzionalizzata ottenuta (**SiO₂@Yne**) viene recuperata per filtrazione su filtro buchner e tramite lavaggio con EtOH in modo da rimuovere l'eccesso di PPTEOS. Il campione viene a questo punto seccato in stufa a 50 °C per 24 h. Si ottengono 2.78 g di polvere bianca conservata sotto N₂.

Al₂O₃@Yne. Il grafting di ossido di alluminio viene ottenuto seguendo la stessa procedura usata per la silice. Una soluzione di 2.67 g di PPTEOS (8.84 mmol) in 18 mL di toluene viene aggiunta a una sospensione di 6.99 g di Al₂O₃ e 115 µL di NEt₃ (0.83 mmol) in 20 mL di toluene.

2.3.2 Preparazione di Au/OS@Yne

Au/SiO₂@Yne. La sintesi viene portata avanti in un pallone a tre colli da 500 mL sotto atmosfera di N₂. Il pallone viene prima caricato con 1.0 g di **SiO₂@Yne** e 100 mL di H₂O milliQ e la sospensione viene scaldata a 90 °C sotto agitazione magnetica (500 rpm). Una volta che la silice viene dispersa nel solvente, 0.0980 g di H₂AuCl₄·3H₂O (0.25 mmol), precedentemente dissolti in 150 mL di H₂O vengono aggiunti per avere una concentrazione finale di 1.0 mM di acido tetracloroaurico. La miscela di reazione viene lasciata sotto agitazione per 1 h.

Au/Al₂O₃@Yne. La sintesi viene eseguita seguendo la stessa procedura del supporto di silice, partendo con una sospensione di 1.033 g di **Al₂O₃@Yne** in 100 mL di H₂O a cui vengono aggiunti 0.0996 g di H₂AuCl₄ precedentemente dissolti in 150 mL di H₂O.

In tutte e due le procedure, dopo l'aggiunta del precursore di oro si osservato un rapido cambiamento di colore della soluzione da giallo a viola scuro. Alla fine della reazione viene ottenuto un materiale solido che viene separato dal surnatante tramite filtrazione

con un primo lavaggio in acqua ed i seguenti in EtOH e dopo il solido viene seccato in stufa a 70°C per 24 h.

2.3.3 Preparazione di Au/OS@Yne funzionalizzato

SiO₂@Yne-TMS. Un pallone sotto atmosfera di N₂ viene caricato con 3.0 g di **SiO₂@Yne**, 2 mL di TMS (1.28 mmol), 178 µL di NEt₃ (1.28 mmol) e 40 mL di toluene. La miscela viene posta sotto agitazione magnetica per 23 h a 60 °C e in seguito scaldata a 100 °C per 1 h e il flusso di azoto viene aumentato. Il composto ottenuto **SiO₂@Yne-TMS** viene isolato tramite centrifugazione (5400 rpm, 15 min) e dispersa in EtOH. La ridispersione/centrifugazione viene ripetuta tre volte. Il prodotto viene prima seccato in stufa a 65 °C per 24 h, in seguito sotto vuoto per 12h, ottenendo infine una polvere bianca conservata sotto N₂ (2.8 g).

Au/SiO₂@Yne-TMS. In un pallone sotto atmosfera di azoto, 2.5 g di **SiO₂@Yne-TMS** vengono sospesi in 335 mL di H₂O. la miscela viene scaldata a 90 °C e vigorosamente agitata fino ad ottenere una sospensione ben dispersa, a questo punto vengono aggiunti 0.250 g di HAuCl₄·3H₂O (0.63 mmol), precedentemente disciolti in 300 mL di H₂O, in modo da ottenere una concentrazione finale di HAuCl₄·3H₂O 1.0 mM. La miscela di reazione viene posta sotto agitazione a 90 °C per 1h. Il solido ottenuto viene recuperato tramite centrifugazione (5600 rpm, 15 min), lavandolo due volte con H₂O e due volte con EtOH, viene poi seccato in stufa a 65 °C per 24 h e sotto vuoto per altre 12 h. Il prodotto **Au/SiO₂@Yne-TMS** appare come una polvere viola (2.63 g) che viene conservata sotto N₂.

Au/SiO₂@Yne-NEt₃. In un pallone sotto atmosfera di azoto vengono caricati 2.00 g di Au/SiO₂@Yne e 67 mL di una soluzione al 3% v/v di NEt₃ in toluene. La miscela di reazione viene agitata per 1 h a temperatura ambiente e in seguito il solido viene separato dal surnatante tramite decantazione e lavato tre volte con toluene. Il prodotto viene prima seccato all'evaporatore rotatorio a 70 °C e in seguito in stufa a 65°C per 24 h e in fine conservato sotto atmosfera di azoto.

2.4 Sintesi di Nanoparticelle di MnOx

I seguenti materiali sono stati preparati dal gruppo di Ricerca *MultiFunctionalNanomaterial* della Prof.ssa Chiara Maccato del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Padova.

MnH31 (Mn₃O₄/Si-CVD). Le deposizioni dell'ossido di manganese vengono ottenute per mezzo di un reattore di thermal-CVD (a parete fredda) costruito su misura, utilizzando come precursore Mn(hfa)₂TMEDA (tfa = 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedionate; TMEDA = N,N,N',N'-tetrametilendiammina). La temperatura di vaporizzazione del precursore è ottenuta a ca 60 °C mentre la temperatura del substrato è di 500 °C. La deposizione viene portata avanti in atmosfera umida di O₂ per 1h su substrato di Si(100) 1x1 cm² (MEMC[®], Merano, Italy) previa procedura di pulitura per l'eliminazione dello strato di SiO_x per mezzo di un etching HF. Viene utilizzato come gas di reazione e carrier gas O₂ e l'esperimento viene operato ad una pressione di 3.0mbar⁷².

MnT04 (Mn₃O₄/Si-CVD). Il campione viene ottenuto su substrato di Si (100) tramite thermal CVD da Mn(tfa)₂TMEDA, 300°C, 10 mbar, DRY⁷³.

MnT50 (Mn₃O₄/Al₂O₃-CVD). Il campione viene ottenuto su substrato di Al₂O₃ tramite thermal-CVD da Mn(tfa)₂TMEDA, 400°C, 10 mbar, DRY.

MnH18 (Mn₃O₄/Al₂O₃-CVD). campione viene ottenuto su substrato di Al₂O₃ tramite thermal-CVD da Mn(hfa)₂TMEDA, 400°C, 10 mbar, DRY, con annealing in aria a 500°C per 1 h.

MnO₂: PE-CVD da Mn(tfa)₂TMEDA, 300°C, 1 mbar, Al₂O₃, 5sccm O₂, 20W

2.5 Catalisi in Batch

Per condurre la reazione in batch, in un pallone a due colli viene aggiunto il catalizzatore in quantità pari all'1% mol di oro rispetto al reagente. Viene dunque aggiunto l'acido oleico, l'ossidante e l'eventuale solvente a seconda della concentrazione voluta. Sono stati usati due tipi di acido oleico: acido oleico grezzo della fluka con purezza all'88% e Acido oleico puro (Fluka, Standard for GC, purità >99%); l'analisi cromatografica dell'acido oleico all'88% ha rivelato la presenza delle seguenti impurezze: acido palmitoleico (4.9%), acido palmitico (3.6%), acido tetradecanoico (1.7%), acido eptadecenoico (1.2%), acido linolenico (0.8%). La miscela di reazione viene posta sotto agitazione a refluxo per la temperatura e il tempo stabiliti. A fine reazione il catalizzatore viene separato dalla miscela di reazione tramite centrifugazione, lavando con il solvente di reazione utilizzato, seguita da eventuale estrazione con AcOEt nel caso

⁷² Maccato C., Bigiani L., Carraro G., Gasparotto A., Seraglia R., Kim, J., Devi A., Tabacchi G., Fois E., Pace G., Di Noto V., Barreca D., *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 17954.

⁷³ Maccato C., Bigiani L., Barreca D., Gasparotto A., Martì-Sanchez S., Arbiol J., *Chryst.Eng.Comm*, **2018**, *22*,2999.

di solvente acquoso. La fase organica viene anidrificata su Na₂SO₄ e dopo seguente filtrazione concentrata al rotavapor. La conversione e la resa vengono calcolate mediante analisi GC-MS in cloroformio, previa derivatizzazione, con il metodo dello standard interno. Per la preparazione delle soluzioni standard è stato utilizzato acido azelaico da (AA, 98%, Alfa Aesar).

Le catalisi con diversi tipi di solventi sono state eseguite tenendo in considerazione la seguente tabella di solubilità:

Solvente	Acido oleico	Acido azelaico
CHCl ₃	solubile	insolubile
MeOH	solubile	solubile
Eptano	solubile	insolubile
AcOEt	solubile	solubile
Acetone	solubile	solubile
t-BuOH	solubile	insolubile
H ₂ O	insolubile	insolubile

2.6 Derivatizzazione BTSFA

Il protocollo seguito per la derivatizzazione del grezzo è stata messa a punto modificando procedure descritte in letteratura^{74,75,76}.

In un pallone da 100 mL a 3 colli sotto atmosfera di N₂ viene inserita una soluzione in CHCl₃ del grezzo di reazione (0.1 mmol), il derivatizzante BTSFA (0.01 mmol) e CHCl₃ come solvente. La reazione viene condotta per 2h a temperatura ambiente, al termine delle quali si procede con la prima iniezione in GC-MS.

⁷⁴Schummer C., *Talanta*, **2009**, 77, 1473.

⁷⁵Jones J., Stenerson K., *The Reporter*, **2007**, 26, 17.

⁷⁶Orata F., *InTech*, **2012**, 1, 90.

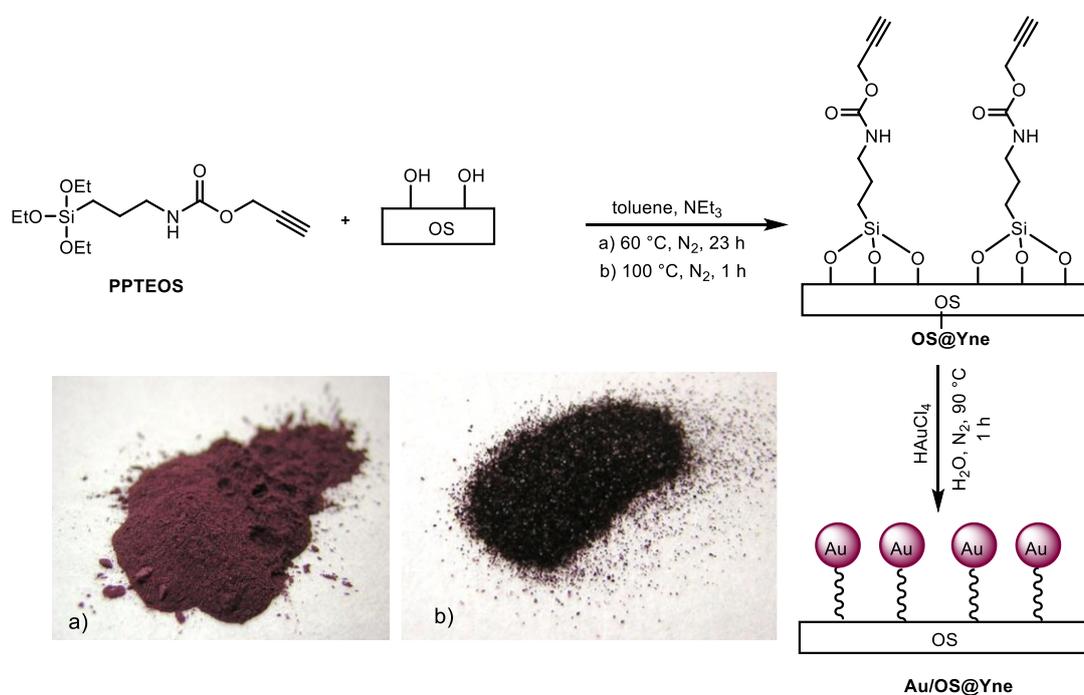
Capitolo 3

3 Discussione dei risultati

3.1 Sintesi dei catalizzatori di AuNPs

3.1.1 Sintesi di Au/OS@Yne

La sintesi del catalizzatore **Au/OS@Yne** è estremamente riproducibile e lineare, partendo da un supporto ottenibile commercialmente ed è stata eseguita in due step: 1) la funzionalizzazione degli ossidi di supporto con PPTEOS e 2) la decorazione con nanoparticelle d'oro. Prima, i supporti modificati (**OS@Yne**) sono stati ottenuti tramite la condensazione tra i gruppi idrossilici presenti sulla superficie dell'ossido e i gruppi etossi del PPTEOS. La reazione è stata effettuata in toluene, sotto atmosfera inerte e in presenza di NEt_3 . In secondo luogo, i supporti funzionalizzati sono stati decorati con AuNPs tramite la semplice aggiunta del precursore HAuCl_4 (1mM) a una sospensione acquosa di **OS@Yne**, a 90°C sotto atmosfera di azoto. (**Schema 3.1**).



Schema 3.1. Sintesi e immagini del catalizzatore di **Au/OS@Yne** [OS= a) Al_2O_3 , b) SiO_2].

Pochi minuti dopo l'aggiunta di HAuCl_4 , il colore della miscela di reazione cambia rapidamente da giallo a viola scuro, segnale della avvenuta formazione delle nanoparticelle d'oro (**Figura 3.1**). Questo avviene grazie alla presenza del gruppo propinil-carbammato che permette la diretta riduzione di Au(III) a Au(0) e l'immobilizzazione delle AuNPs risultanti, senza il bisogno dell'aggiunta di alcun agente riducente o stabilizzante.

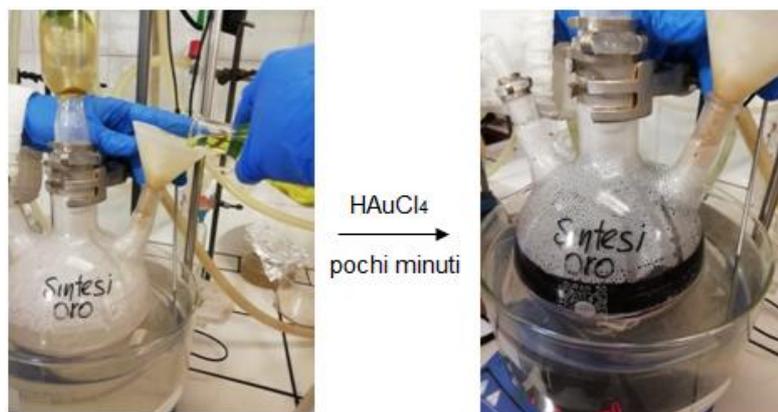


Figura 3.1. Variazione di colorazione della miscela di sintesi di Au/OS@Yne.

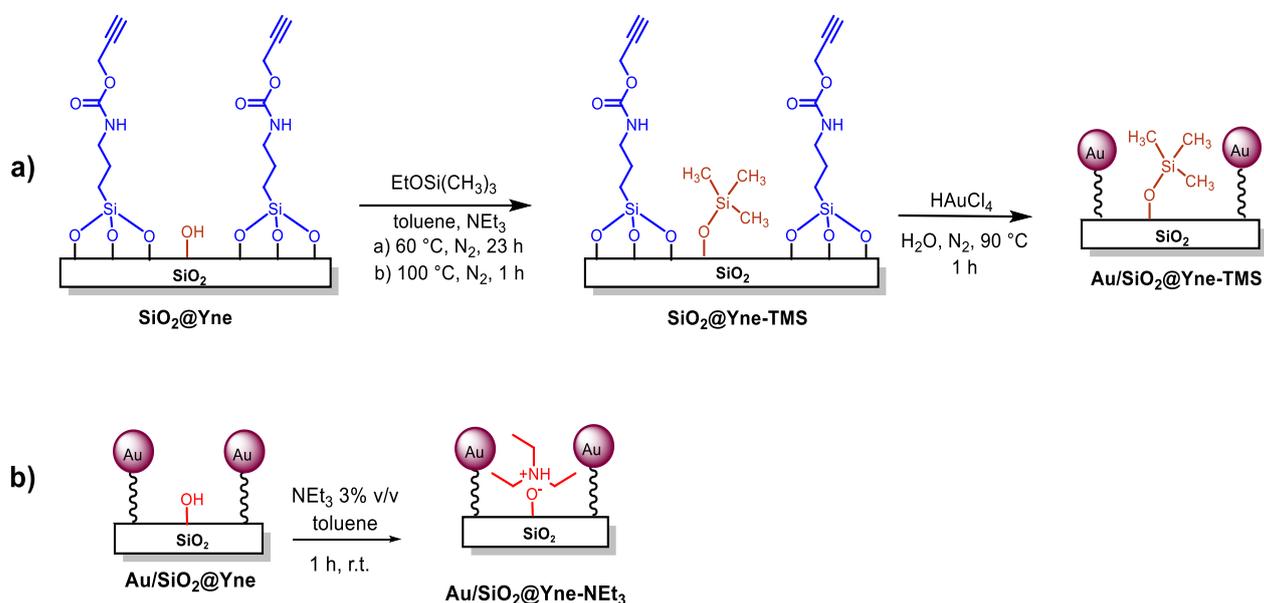
3.1.2 Sintesi di Au/SiO₂@Yne-TMS e Au/SiO₂@Yne-NEt₃

La silice, come ben noto, possiede proprietà acide e, conseguentemente, sistemi basici come le ammine possono restare adsorbite alla superficie o interagire tramite idrolisi. Infatti, nel lavoro di idroammminazione degli alchini svolto precedentemente dal gruppo di ricerca è stata dimostrata tramite SS-NMR e tramite TGA la presenza di gruppi amminici sulla silice quando questa viene posta in sospensione con una soluzione di anilina in toluene (1 M).⁷⁷ Questa probabilità è stata investigata anche per l'acido oleico, modificando il catalizzatore supportato su silice Au/SiO₂@Yne allo scopo di ridurre la presenza di siti acidi con l'aggiunta di etossitrimetilsilossano (TMS) o trietilammina NEt₃.

I nuovi catalizzatori sono stati ottenuti utilizzando due approcci diversi: a) trattamento di silanizzazione di SiO₂@Yne con etossitrimetilsilano, EtOSi(CH₃)₃, seguito da reazione con una soluzione acquosa 1 mM di acido cloroaurico HAuCl_4 per ottenere AuNPs supportate tramite riduzione in situ dell' Au(III) a Au(0) ; b) impregnazione di

⁷⁷Parise C., Ballarin B., Barreca D., Cassani M.C., Dambrosio P., Nanni D., Ragazzini I., Boanini E., *App.Surf.Sci.*, **2019**, 492, 45.

Au/SiO₂@Yne con una soluzione al 3% v/v di trietilammina in toluene per dare il catalizzatore denominato **Au/SiO₂@Yne-NEt₃** (Schema 3.2)



Schema 3.2. a) Preparazione di **Au/SiO₂@Yne-TMS** b) Preparazione di **Au/SiO₂@Yne-NEt₃**.

3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori di AuNPs

3.2.1 Caratterizzazione di Au/OS@Yne

Le proprietà fisiche e chimiche di **Au/OS@Yne** sono state investigate per mezzo di analisi TGA, spettroscopia ATR-FTIR, AAS, microscopia TEM, e spettroscopia a raggi X (XPS). I dati più importanti sono riassunti in **Tabella 3.1**.

Tabella 2.1. TGA, AAS, TEM e XPS di **Au/OS@Yne**

Campione	Yne (wt %) ^a	Au (wt%) ^b	AuNPs _d TEM(nm)	XPS BE Au 4f _{7/2} (eV)
Au/SiO₂@Yne	23± 1	3.7 ± 0.1	15 ± 4	83.3 (Au ^{δ+})
Au/Al₂O₃@Yne	6 ± 1	2.0 ± 0.1	18 ± 7	84.0 (Au bulk)

^aPerdita in peso calcolata tramite TGA, ^bPercentuale in oro calcolata tramite AAS

Le analisi TGA di **Au/SiO₂@Yne** (**Figura 3.2**), usate per valutare l'efficienza del processo di grafting che porta alla funzionalizzazione del supporto con PPTEOS, mostrano tre regioni associate ad una perdita in massa. La prima dovuta all'evaporazione di acqua ed etanolo assorbiti sul catalizzatore tra 30 e 150 °C, la seconda dovuta alla degradazione del materiale organico tra 150 e 500 °C e l'ultima dovuta alla disidratazione dei gruppi Si-OH tra 500 e 700 °C. Specificatamente, la perdita di peso dovuta alla decomposizione della funzionalizzazione organica è stata del 23 ± 1 wt %, percentuale più alta del previsto. L'aumento di funzionalità organica adsorbita può essere riconducibile al fatto che è stato utilizzato un volume di reazione minore (pallone 50 mL), che aumenta la possibile superficie di contatto tra le molecole e di conseguenza il numero di legami covalenti formati tra PPTEOS e i gruppi silanolici.

E' stato ottenuto un termogramma analogo per il campione di **Au/Al₂O₃@Yne** (**Figura 3.3**), con una perdita di massa di 6 ± 1 wt %, minore rispetto a quella osservata per il supporto di SiO₂. Questa differenza in efficienza di funzionalizzazione potrebbe essere attribuita alla diversa acidità del supporto. Infatti il punto isoelettrico (IEP), ovvero il pH al quale la superficie di un supporto ossido ha carica netta pari a zero, per la silice è circa intorno a 2, mentre nel caso dell'allumina ha un valore più alto (ca. 7).^{78,79}

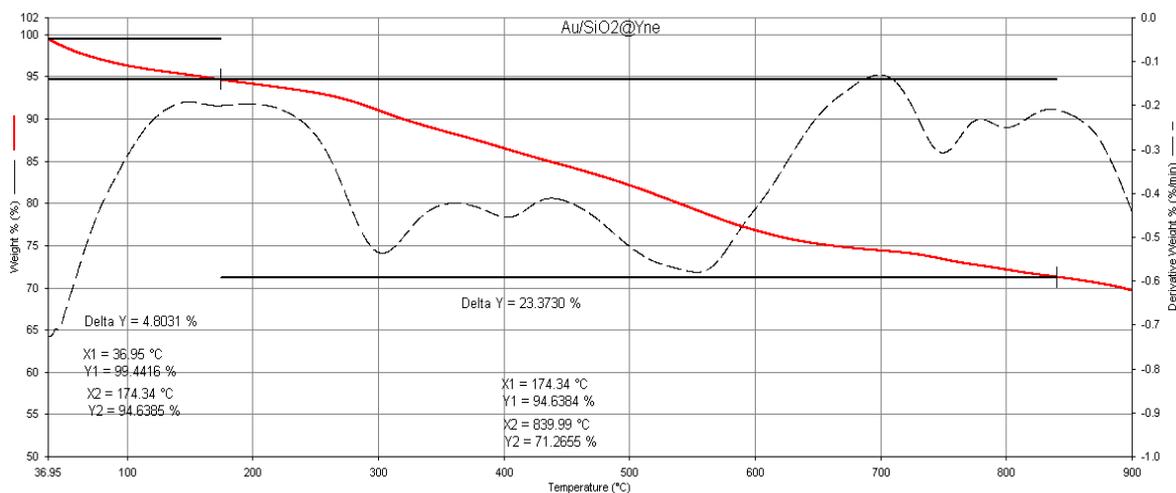


Figura 3.2. Analisi TGA per **Au/SiO₂@Yne**; la linea rossa rappresenta la perdita percentuale in peso, mentre la linea tratteggiata rappresenta la funzione derivata

⁷⁸Parks G.A., *Chem. Rev.*, **1965**, 65, 2, 177.

⁷⁹Sun C., Berg J. C., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2003**, 105, 151.

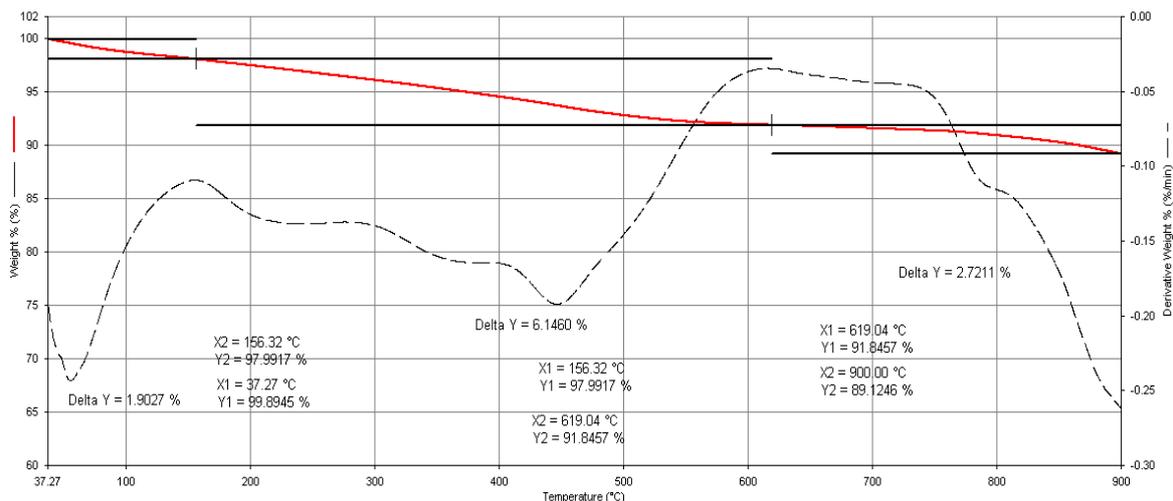


Figura 3.3. Analisi TGA per **Au/Al₂O₃@Yne**; la linea rossa rappresenta la perdita percentuale in peso, mentre la linea tratteggiata rappresenta la funzione derivata.

Sono stati registrati gli spettri ATR-FTIR di **Au/OS@Yne** e in tutti e due i casi la presenza del gruppo carbammato della funzionalizzazione organica è stata provata dalla presenza di due bande a ca. 1700 e 1530 cm^{-1} , associate rispettivamente allo stretching C=O e al bending N-H. Lo spettro **Au/SiO₂@Yne** (**Figura 3.4**) presenta una serie di bande dovute alla regione fingerprint della SiO₂ (1250-400 cm^{-1}), tra cui una principale banda a 1064 cm^{-1} , riconducibile allo stretching Si-O-Si. Lo spettro di **Au/Al₂O₃@Yne** (**Figura 3.5**) invece, mostra una banda larga tra 1000 e 400 cm^{-1} , relativa allo stretching Al-O-Al. Inoltre, non sono state osservate sostanziali differenze tra gli spettri di **OS@Yne** e **Au/OS@Yne**.

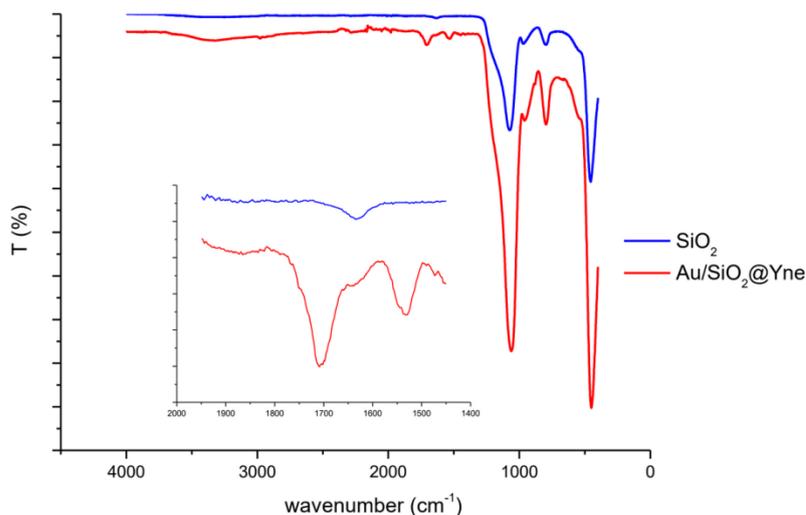


Figura 3.4. ATR-FTIR di **SiO₂@Yne** e **Au/SiO₂@Yne**.

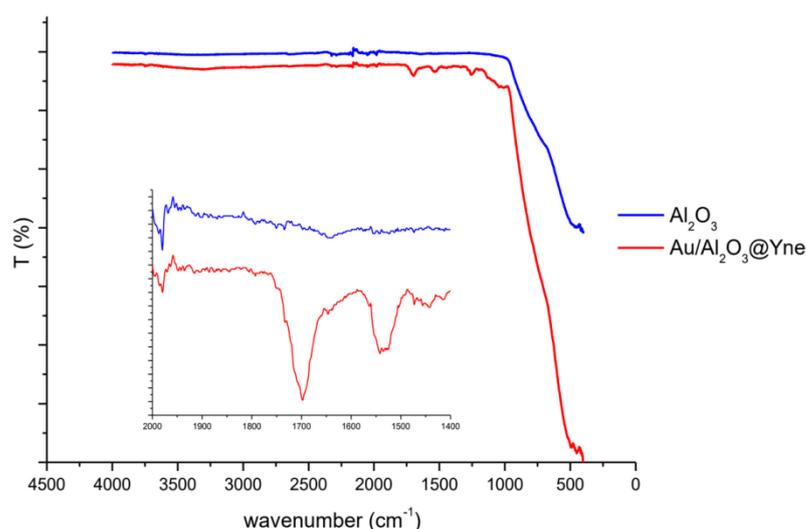


Figura 3.5.ATR-FTR di $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Yne}$ e $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Yne}$.

L'esatto contenuto di oro nei catalizzatori è stato determinato tramite AAS dopo ogni sintesi. La preparazione dei campioni di $\text{Au}/\text{SiO}_2@\text{Yne}$ è stata eseguita con l'aggiunta di NaOH 50 wt % a caldo (per la dissoluzione della silice) e in seguito di acqua regia (per la dissoluzione dell'oro), mentre nel caso di $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ questa procedura non risulta efficiente per cui, seguendo una procedura riportata in letteratura,⁸⁰ i campioni di $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Yne}$ sono stati disciolti in una miscela di 10 mL di HNO_3 al 65 %, 0.5 mL di H_2SO_4 al 98 % e 1 mL di H_2O_2 al 30 % e scaldati in un forno a microonde a 200 °C per 1 h. I risultati delle analisi AAS hanno dimostrato che la percentuale di oro ancorata sul supporto è direttamente correlata alla quantità di funzionalizzazione organica presente. Infatti, il catalizzatore di silice mostra un carico di oro più alto (3.7 wt %) rispetto a quello del catalizzatore di allumina (2.0 wt %).

La morfologia e la dimensione delle AuNPs dei campioni di $\text{Au}/\text{OS}@\text{Yne}$ è stata studiata mediante microscopia TEM. Le nanoparticelle d'oro immobilizzate presentano una forma sferica e risultano ancorate al supporto. In particolare $\text{Au}/\text{SiO}_2@\text{Yne}$ mostra una distribuzione abbastanza uniforme di AuNPs con diametro medio di 15 ± 4 nm (**Figura 3.6**), mentre nel caso di $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Yne}$ le nanoparticelle sembrano formare più aggregati, con risultante diametro medio maggiore (18 ± 7 nm) (**Figura 3.7**).

⁸⁰Jiao X., Li H., Li L., Xiao F., Zhao N., Wei W., *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 47012.

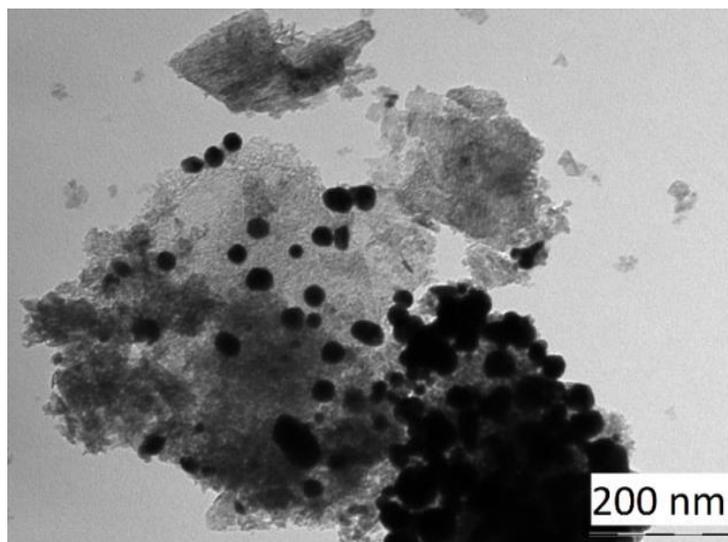


Figura 3.6. Immagine TEM di Au/SiO₂@Yne

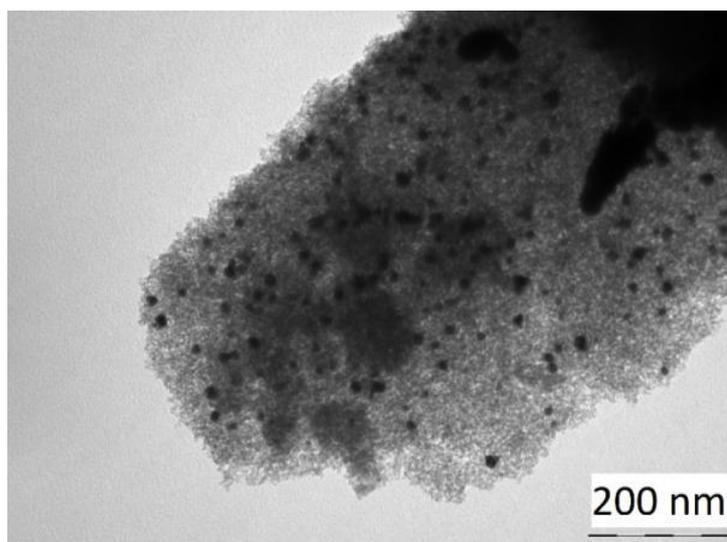


Figura 3.7. Immagine TEM di Au/Al₂O₃@Yne

La composizione chimica superficiale di **Au/OS@Yne** è stata studiata tramite analisi XPS. Lo spettro completo (**Figura 3.8a**) mostra la presenza di C, O, N e Au sia nel campione supportato su SiO₂ che in quello supportato su Al₂O₃, indicando che la funzionalizzazione organica è stata ottenuta con successo.

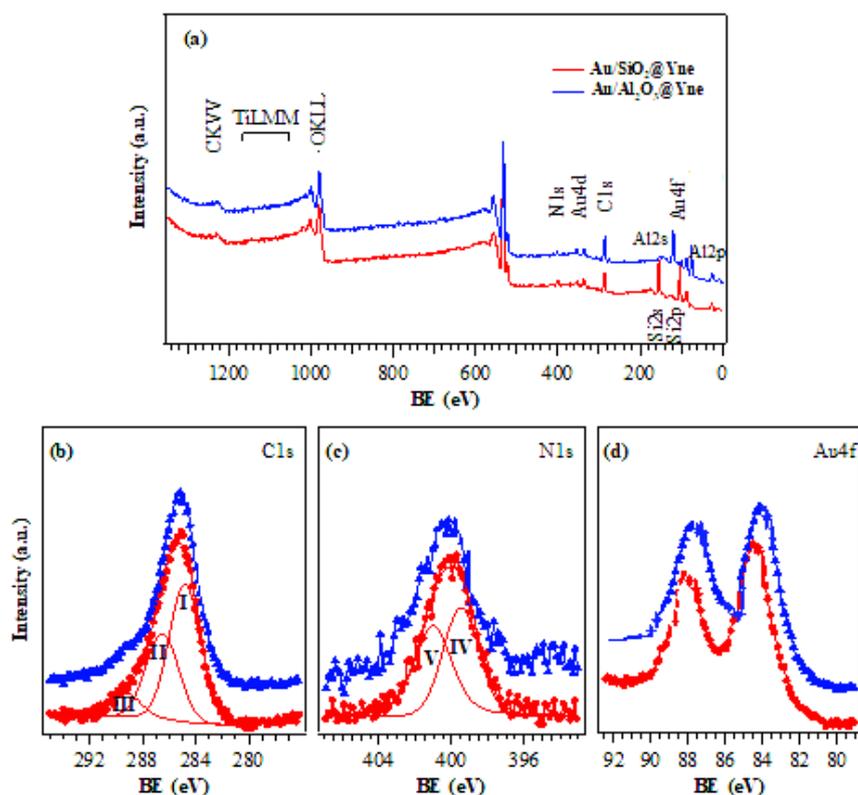


Figura 3.8. a) spettro XPS ad ampia scansione b) picchi C 1s c) picchi N 1s d) picchi Au 4f

Un'ulteriore conferma dell'avvenuto grafting è stata data dall'analisi dei picchi principali del carbonio. Infatti, indipendentemente dal tipo di catalizzatore analizzato, il segnale C 1s (**Figura 3.8b**), risulta composto da tre bande differenti che insieme costituiscono il picco principale, con valori di BE di 284.8 (I; 52-57% del segnale totale), 286.4 (II, 29-39 % del segnale totale) e 289.2 eV (III, 9-14%). Queste componenti possono essere attribuite ai legami C-C, C-H, C-Si per la banda **I**, C-N e/o C-O per la **II** e O-C=O per la banda **III**. L'ancoraggio della funzionalizzazione organica al substrato è stato confermato anche dall'analisi dei picchi 1s dell'N (**Figura 3.8c**), risultato di due diversi componenti: il gruppo amminico (**IV**, BE=399.5 eV, 36-50% dell'azoto totale) e il gruppo NH-COO- (**V**, BE = 401.1). La **Figura 3.8d** invece mostra i segnali superficiali dell'orbitale 4f dell'Au per le due diverse specie (**Au/SiO₂@Yne** e **Au/Al₂O₃@Yne**). Indipendentemente dal supporto, non sono stati chiaramente identificati segnali relativi a Au(I) e Au(III), il che permette di confermare la completa riduzione del precursore di Au(III) a Au(0), in accordo con gli studi precedenti. È stata calcolata la percentuale di Au superficiale per entrambi i catalizzatori (0.7% **Au/SiO₂@Yne** e 0.8 % **Au/Al₂O₃@Yne**).

Queste ultime osservazioni dimostrano come la presenza del gruppo carbammato nella funzionalità alchilica sia essenziale per innescare la riduzione da Au(III) a Au(0). Infatti, le reazioni di substrati di alchini con Au(III) sono ben documentate in letteratura e in generale portano alla riduzione parziale di Au(III) a Au(I) e quindi alla formazione di complessi misti Au(I)/Au(III) non stabili quanto i tioli e fosfine analoghi.^{81,82} Poiché negli studi riportati non è mai stata osservata la riduzione ad Au(0), supponiamo che nel nostro sistema la presenza in **SiO₂@Yne** dell'azoto carbamico invece del gruppo alchilico R potrebbe essere la cruciale differenza in grado di spiegare l'efficiente formazione di nanoparticelle d'oro. Risulta interessante inoltre l'analisi della BE del 4f_{7/2} dell'Au, che evidenzia il leggero shift tra **Au/SiO₂@Yne** e **Au/Al₂O₃@Yne** [rispettivamente BE (Au 4f_{7/2})=84.3 e 84.0 eV]. In generale le nanoparticelle possono essere leggermente positive o negative a seconda del supporto adottato, del metodo di sintesi e delle condizioni di processo. In questo caso, considerando l'Au bulk metallico, con BE= 84.0eV, il supporto di silice, a causa della sua scarsa conduttività fa sì che l'Au risulti possedere una parziale carica positiva δ^+ mentre l'allumina risulta essere un supporto neutro, infatti l'Au in questo caso ha la stessa BE dell'Au metallico.

3.2.2 Caratterizzazione di Au/SiO₂@Yne-TMS e Au/SiO₂@Yne-NEt₃

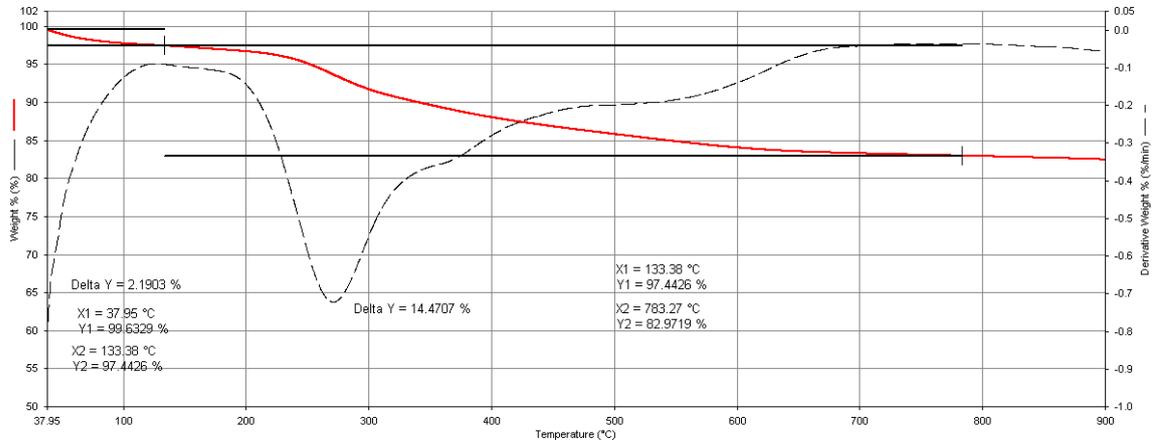
Come discusso nel paragrafo precedente, anche questi catalizzatori di silice modificati sono stati caratterizzati con le stesse tecniche di analisi. La determinazione del contenuto di oro tramite AAS ha stabilito che la percentuale in peso presente in entrambi i nuovi catalizzatori è simile a quanto precedentemente osservato per **Au/SiO₂@Yne**, ovvero il 4,4±0,1 wt%. Inoltre gli spettri IR-ATR mostrano, in entrambi i casi, la presenza di due bande a 1697 e 1528 cm⁻¹ attribuite al gruppo carbammato.

Tramite analisi termo gravimetrica (TGA), è stato analizzato ogni singolo passaggio della sintesi di **Au/SiO₂@Yne-TMS** (**Schema 3.2**). I termogrammi per **SiO₂@Yne**, **SiO₂@Yne-TMS** e **Au/SiO₂@Yne-TMS**, riportati in **Figura 3.9** mostrano in tutti i casi una prima perdita di peso di ca. il 2% tra 38 e 150 °C, dovuta all'evaporazione di acqua e etanolo presenti nei campioni. La decomposizione del materiale organico presente sulla silice inizia a circa 200 °C e termina intorno a 750 °C, con una perdita complessiva del 14% nel caso di **SiO₂@Yne**. Tale perdita diventa il 16% nel caso di **SiO₂@Yne-TMS** per poi calare al 13% nel caso di **Au/SiO₂@Yne-TMS** in

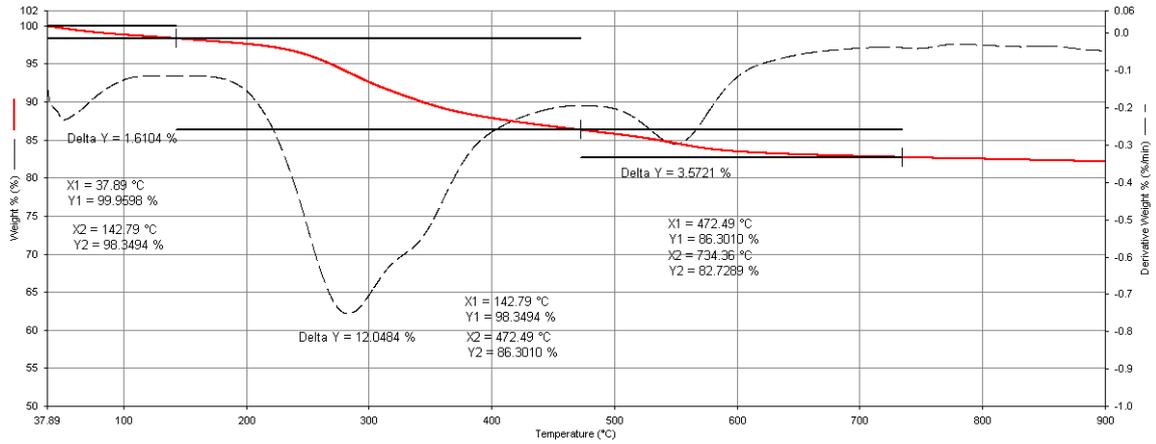
⁸¹ Zhang L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16804.

⁸² Shi F. Q., Li X., Xia Y., Zhang L., Yu Z. X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 15503.

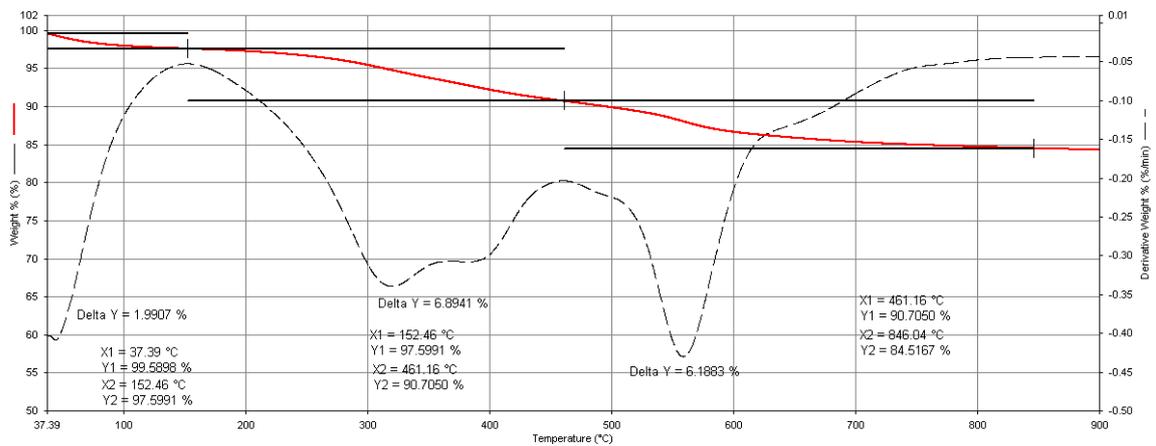
quanto una parte della funzionalità carbammica viene ossidata nel processo di riduzione dell'Au(III) a Au(0).



a)



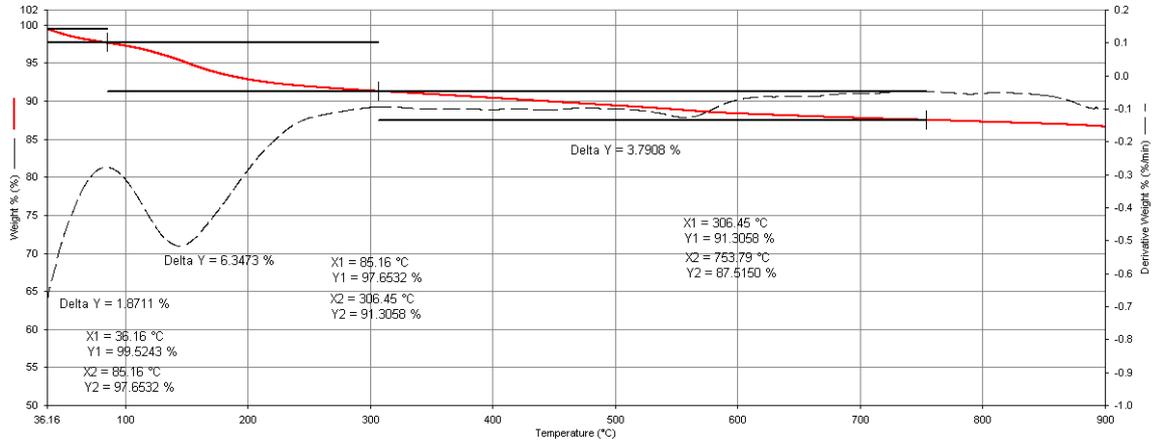
b)



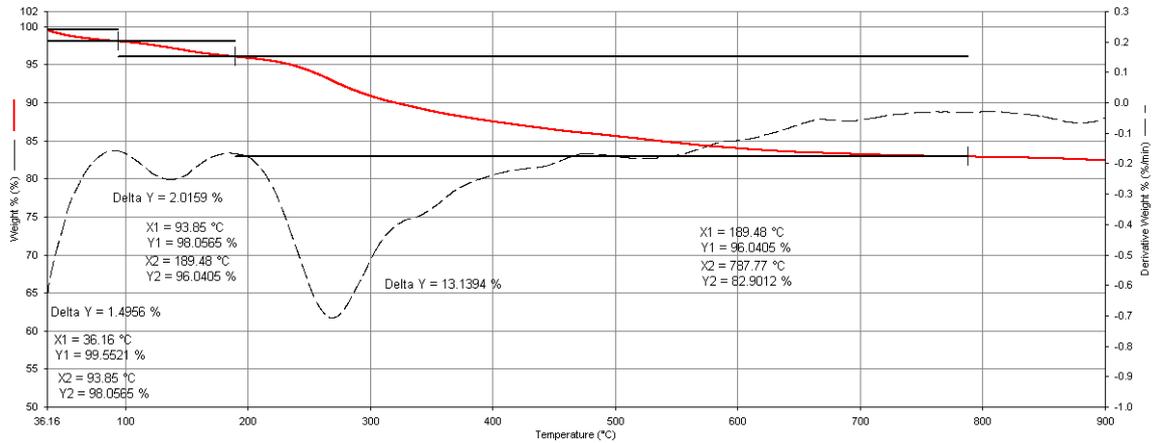
c)

Figura 3.9. Termogramma di a) $\text{SiO}_2@Yne$, b) $\text{SiO}_2@Yne-TMS$, c) $\text{Au/SiO}_2@Yne-TMS$.

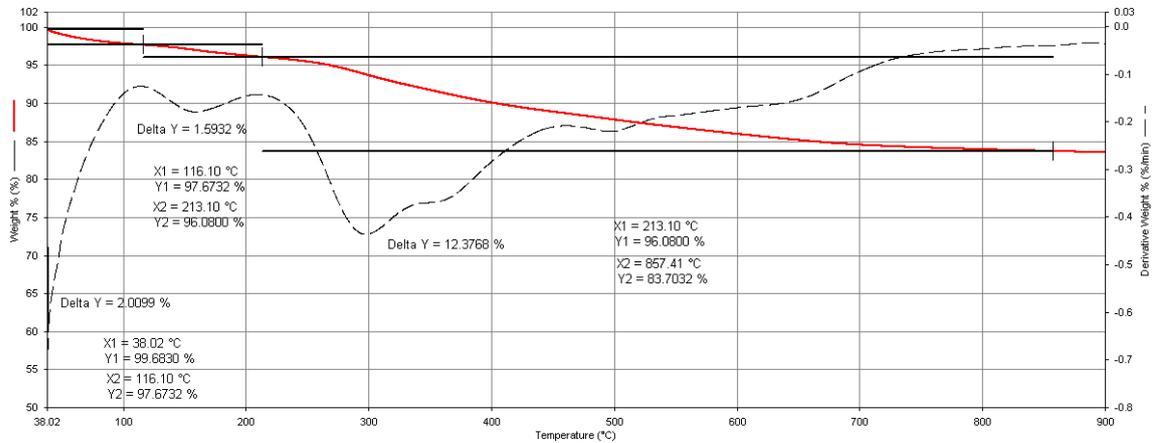
In **Figura 3.10** sono invece riportati e confrontati i termogrammi di **Au/SiO₂@Yne** e **Au/SiO₂@Yne-NEt₃**. Come si può vedere nel caso di **Au/SiO₂@Yne-NEt₃** nell'intervallo 96 - 213 °C è presente una perdita di peso pari all'1,6%, non presente in **Au/SiO₂@Yne** e attribuita alla presenza di trietilammina adsorbita sulla silice.



a)



b)



c)

Figura 3.10. Termogramma di a) SiO₂@Yne, b) SiO₂@Yne-NEt₃, c) Au/SiO₂@Yne-NEt₃.

L'analisi morfologica delle nanoparticelle di oro presenti sui campioni **Au/SiO₂@Yne-TMS** e **Au/SiO₂@Yne-NEt₃** è stata effettuata mediante microscopia TEM: l'analisi dimensionale delle AuNPs supportate è stata fatta con il software ImageJ. L'immagine in **Figura 3.11** mostra, per il campione **Au/SiO₂@Yne-TMS**, la presenza di nanoparticelle metalliche ancorate al supporto di forma sferica e diametro medio pari a 33 ± 10 nm, quindi significativamente più grandi rispetto a quanto precedentemente osservato per il campione **Au/SiO₂@Yne** (15 ± 4 nm).

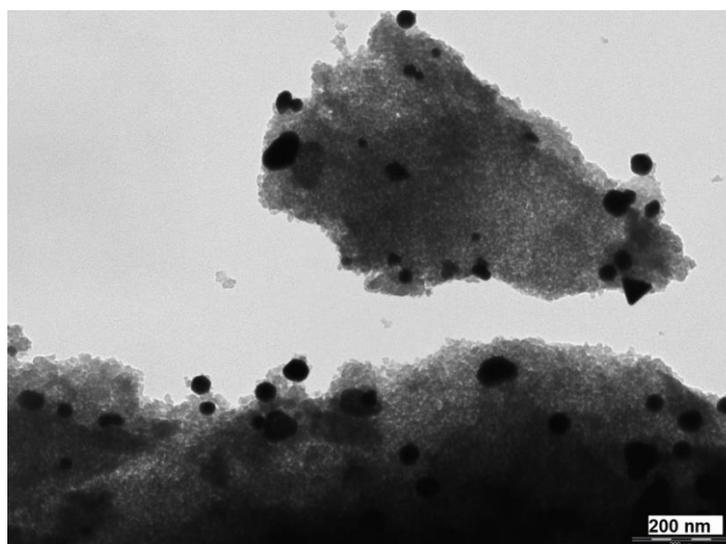


Figura 3.11. Immagine TEM di **Au/SiO₂@Yne-TMS**.

L'immagine in **Figura 3.12** per il campione **Au/SiO₂@Yne-NEt₃** mostra invece la presenza di nanoparticelle metalliche aventi diametro medio pari a 14 ± 5 nm: il

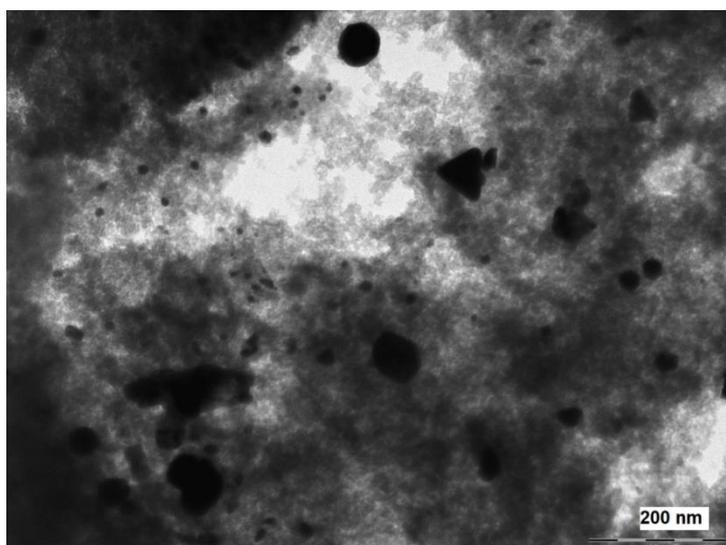


Figura 3.12. Immagine TEM di **Au/SiO₂@Yne**.

trattamento con trietilamina del catalizzatore $\text{Au/SiO}_2\text{@Yne}$ non sembra quindi influenzare le dimensioni delle AuNPs supportate.

Al fine di valutare la composizione chimica superficiale dei campioni sono state eseguite analisi XPS. Lo spettro completo (**Figura 3.13a**), sia di $\text{Au/SiO}_2\text{@Yne-TMS}$, sia di $\text{Au/SiO}_2\text{@Yne-NEt}_3$ è dominato dalla presenza dei picchi caratteristici di C, O, N, Au e Si e non sono stati osservati segnali di impurezze.

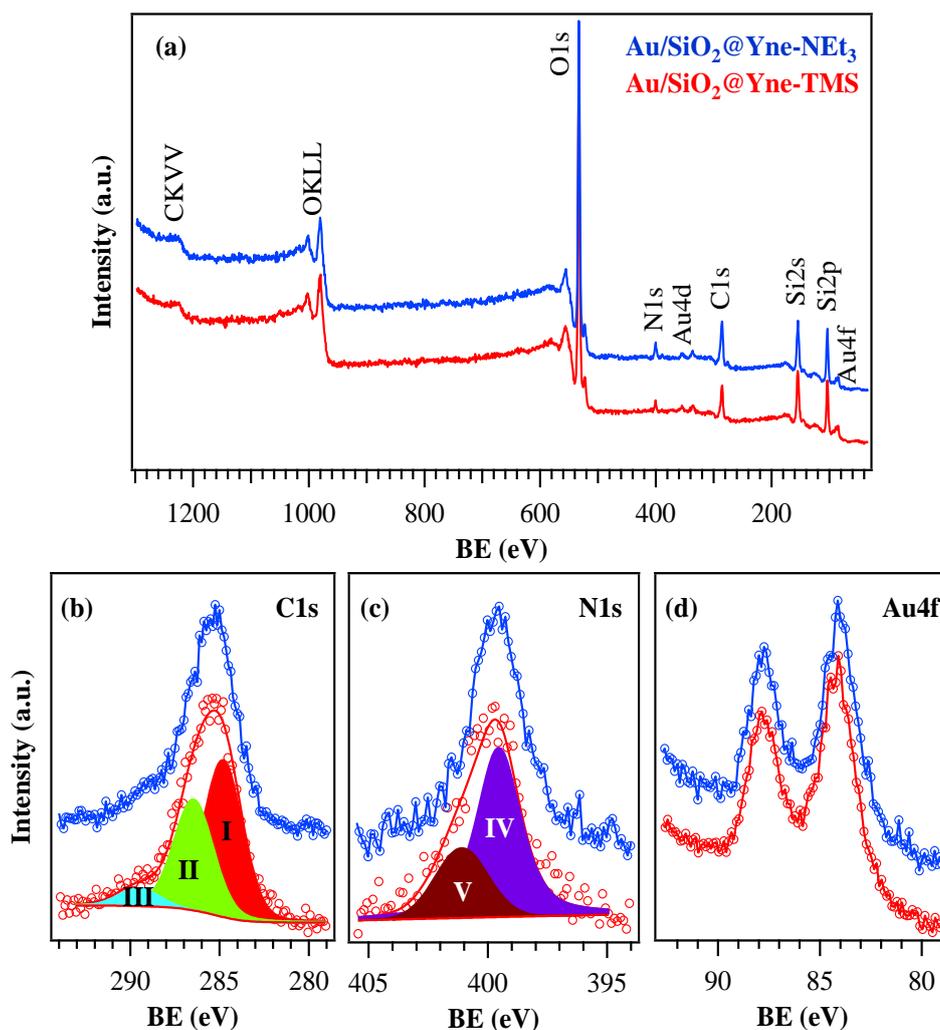


Figura 3.13. Spettro ad ampia scansione a) e picchi b) C 1s c) N 1s d) Au 4f per i campioni $\text{Au/SiO}_2\text{@Yne-TMS}$ e $\text{Au/SiO}_2\text{@NEt}_3$.

Per entrambi i campioni, il picco C 1s risulta generato da tre distinte componenti (**Figura 3.13b**), collocate a valori medi di BE di 284.8 eV (**I**, 53 % del segnale totale del carbonio), 286.4 eV (**II**, 40 % del segnale totale del carbonio) e 289.4 eV (**III**, 7 % del segnale totale del carbonio). Il picco principale (**I**) è il risultato dei contributi simultanei dei legami C-C, C-H e C-Si, nonché del C accidentale dovuto all'esposizione all'aria dei

campioni. Il componente **II** è dovuto invece a legami C-X (X= N o O) mentre la banda **III** potrebbe essere attribuita ai gruppi O-C=O della funzionalità carbammato.^{83,84,85} Il contributo del C accidentale nella componente **I** ha impedito una discriminazione più dettagliata dei vari campioni. Per il segnale N 1s contribuiscono due bande (**Figura 3.13c**), una principale data dall' N dei gruppi amminici (**V**, BE= 399.4 eV), ed una aggiuntiva attribuibile alla funzionalità NH-COO- (**IV**, BE = 401.1 eV).⁸⁶ Come aspettato, il contributo **IV** per il catalizzatore **Au/SiO₂@Yne-NEt₃** aumenta dal 72 all'80% rispetto a **Au/SiO₂@Yne-TMS**, a causa della presenza dei gruppi della NEt₃. Per quanto riguarda il picco 4f di Au, i valori di BE [BE(Au4f_{7/2}) = 84.1 eV, BE(4f_{5/2})= 87.8 eV] sono caratteristici dell' Au metallico ed è stato quindi possibile scartare la presenza di specie Au(I) e/o Au(III) in quantità apprezzabile.⁸⁷ Il contenuto superficiale in Au è stato stimato essere tra lo 0.3-0,4%, che corrisponde ad un rapporto Au/Si dello 0.02 %. Le posizioni dei segnali superficiali O 1s e Si 2p (**Figura 3.14**; rispettivamente BE = 532.5 eV e BE = 103.0) sono in accordo con la presenza di gruppi SiO₂.

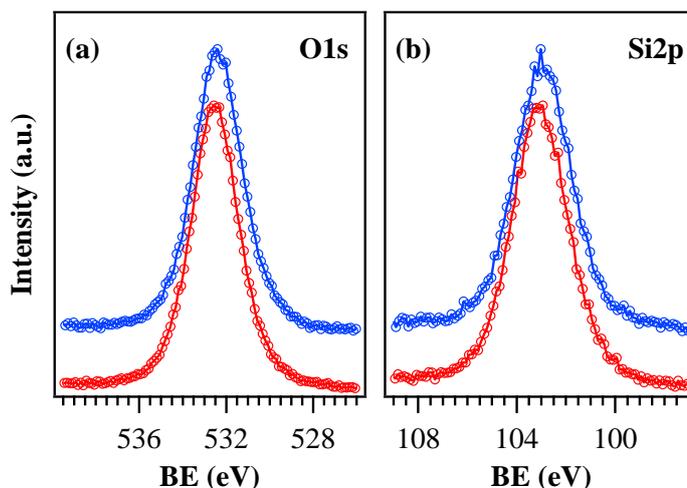


Figura 3.14. Picchi superficiali O1s e Si2p, per **Au/SiO₂@Yne-TMS** (traccia rossa) e **Au/SiO₂@Yne-NEt₃** (traccia blu).

⁸³Fazzini S., Cassani M.C., Ballarin B., Boanini E., Girardon J.S., Mamede A.-S., Mignani A., Nanni D., *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 24538.

⁸⁴Ballarin B., Barreca D., Boanini E., Bonansegna E., Cassani M.C., Carraro G., Fazzini S., Mignani A., Nanni D., Pinelli D., *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 25780.

⁸⁵Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, **1992**, 261.

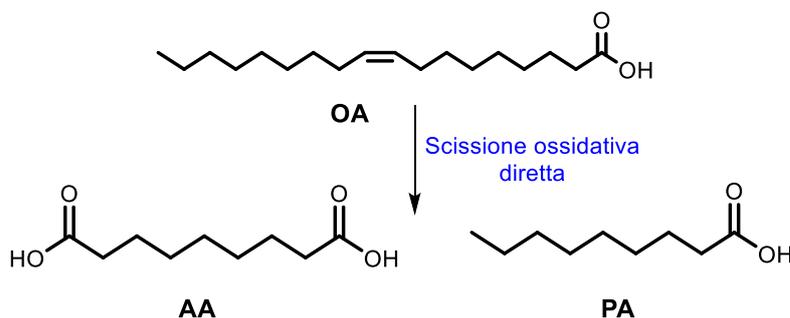
⁸⁶Ballarin B., Barreca D., Boanini E., Cassani M.C., Dambruoso P., Massi A., Mignani A., Nanni D., Parise C., Zaghi A., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 4746.

⁸⁷Sengupta M., Bag A., Das S., Shukla A., Konathala L.N.S., Naidu C.A., Bordoloi A., *ChemCatChem*, **2016**, *8*, 3121.

Per quanto riguarda il segnale di O 1s inoltre la presenza in concomitanza di gruppi –OH, dell’esposizione all’aria e degli atomi di ossigeno presenti nella catena del legante è responsabile di un rapporto O/Si molto più alto rispetto a quello stechiometrico di SiO₂.⁸⁸

3.3 Prove di Catalisi

L’attività catalitica di **Au/OS@Yne** è stata studiata nella reazione di scissione ossidativa diretta dell’acido oleico (con purezza ca 89%) in sistemi batch (**Schema 3.3**).



Schema 3.3. Scissione ossidativa diretta dell’acido oleico (OA) ad acido azelaico (AA) e acido pelargonico (PA)

Per trovare le condizioni di reazione ottimali sono stati variati diversi parametri quali la concentrazione dei reagenti, la temperatura, il tempo di reazione, il solvente e l’agente ossidante. Sono state effettuate, inoltre, prove con il catalizzatore commerciale Gold AUROlite™ a base di nanoparticelle di oro supportate su diossido di titanio (Au/TiO₂, AuNPs 2-3 nm, Au 1% wt), per investigare il possibile effetto del supporto e la dimensione delle AuNPs del catalizzatore nel meccanismo di reazione. Sono stati infine effettuati test catalitici preliminari con catalizzatori a base di nanoparticelle di MnO_x supportati su Al₂O₃ e Si in modo da mostrare il vantaggio di sistemi costituiti da piastrelle decorate con nanoparticelle di ossido di manganese facilmente separabili dalla miscela a fine reazione senza la necessità di eseguire complessi work-up o lavaggi del catalizzatore.

In condizioni di eccesso di ossidante (H₂O₂ o TBHP, 8 equivalenti) e concentrazione di acido oleico elevata (0.8 M) sono state realizzate prove in bianco senza catalizzatore, per le quali non è stata osservata nessuna conversione, come mostrato dalla

⁸⁸ Briggs D., Seah M.P., *Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, New York, 1990.

presenza dei picchi a 5.42 e 5.79 ppm negli spettri $^1\text{H-NMR}$, segnali caratteristici dell'insaturazione dell'acido oleico. È stata quindi supposta la necessità di un'ossidazione catalitica per la rottura del legame $\text{C}=\text{C}$ nel substrato.

3.3.1 Uso di H_2O_2 come ossidante

Per prima cosa, prendendo in considerazione gli esempi riportati in letteratura per l'ossidazione dell'acido oleico con ossidanti blandi,^{89,90} è stata studiata la possibilità di condurre la scissione ossidativa diretta dell'acido oleico in presenza di H_2O_2 (al 30 % e al 50 %) come agente ossidante, scelta da prediligere se si tiene conto della formazione di H_2O come sottoprodotto, quindi della sostenibilità ambientale del sistema oltre che della sua economicità (**Schema 3.4**).



Schema 3.4. ossidazione acqua ossigenata

Il perossido di idrogeno inoltre rappresenta una valida alternativa perché permette di operare in fase liquida rendendo il processo più sicuro e controllato rispetto ai reagenti gassosi come O_2 molecolare, per cui si possono avere problemi di bassa conversione e sovraossidazione.⁹¹

La reazione è stata testata con diversi catalizzatori (**Au/SiO₂@Yne**, **Au/Al₂O₃@Yne**, **AUROLite™**) variando diversi parametri di reazione (tipo di additivo, concentrazione di acido oleico, equivalenti di ossidante) come riassunto nella **Tabella 3.2**.

⁸⁹ Benessere V., Cucciolito M. E., De Santis A., Di Serio M., Esposito R., Ruffo F., Turco R., *J.Am.Oil.Chem.Soc.*, **2015**, 92, 1701.

⁹⁰Turnwald S. E., Lorier M. A., Wright, L. J., Mucalo M. R. J., *Mater. Sci. Lett.*,**1998**, 17, 1305.

⁹¹Nojori R, Aoku M, Sato K.,*ChemCommun*, **2003**, 16, 1977.

Tabella 3.2. Ottimizzazione della reazione di ossidazione dell'acido oleico con H₂O₂ come ossidante^a

prova	Cat.	eq.di ossidante ^b	solvente/additivo	OA(M) ^c	conv (%) ^d
1	Au/SiO ₂ @Yne	8	H ₂ O	0.8	9
2	AUROLite™	8	H ₂ O	0.8	20
3	Au/Al ₂ O ₃ @Yne	8	H ₂ O	0.8	47
4	Au/SiO ₂ @Yne-TMS	8	H ₂ O	0.8	47
5	Au/SiO ₂ @Yne-NEt ₃	8	H ₂ O	0.8	54
6 ^e	Au/SiO ₂ @Yne	2	H ₂ O/MeOH/ACN	0.24	17
7	Au/SiO ₂ @Yne	4	H ₂ O/2-propanolo	0.8	0

^a condizioni di reazione: T= 100 °C, t= 5h, cat. 1% mol rispetto all'OA; ^b 8 eq. divisi in due aggiunte da 4 eq.; ^c concentrazione iniziale prima della seconda aggiunta; ^d conversione determinata tramite GC-MS; ^e prova con T=80 °C.

La reazione inizialmente eseguita con un eccesso di ossidante (8 equivalenti di H₂O₂ in due aggiunte da 4 eq.) e concentrazione 0.8 M di acido oleico ed ha portato a conversioni medio basse sia con l'utilizzo del catalizzatore **Au/SiO₂@Yne** (8%, prova 1) sia sfruttando il catalizzatore commerciale **AUROLite™** supportato su TiO₂ (20%, prova 2). Con il catalizzatore di **Au/Al₂O₃@Yne** invece è stata ottenuta una conversione maggiore (47%, prova 3). Quest'ultimo risultato può essere spiegato considerando che nella catalisi di AuNPs supporti diversi possono essere determinanti per l'attività catalitica, sia a causa della dimensione delle nanoparticelle (in generale, inversamente proporzionale all'attività catalitica) sia a causa del fatto che l'interazione tra AuNPs e supporto (più o meno forte a seconda che il supporto sia più o meno riducente) può attivare maggiormente il catalizzatore per una data reazione.^{92,93} In più, proprio per l'ossidazione dell'acido oleico Kulik in uno studio recente ha dimostrato come tra i vari sistemi supportati testati (Al₂O₃, CeO₂, Fe₂O₃, TiO₂, ZrO₂), il sistema Au/Al₂O₃ risulta essere il catalizzatore con i risultati migliori in termini di conversione (94 %) e resa in acido azelaico (86%). Da notare però che in questo caso la reazione è operata con O₂ molecolare e con un intermedio di ossidazione dell'acido oleico (acido 9,10 diidrosistearico, DSA) come punto di partenza.⁹⁴ Questi diversi parametri possono

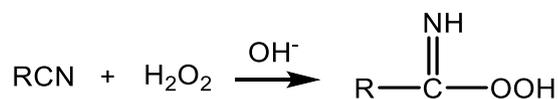
⁹²Alshammari A., Kalevaru V. N., IntechOpen, London, **2016**.

⁹³Tauster S. J., Fung S. C., Baker R. T. K., Horsley J. A., *Science*, **1981**, *211*, 1121.

⁹⁴Kulik A., Martin A., Pohl M.M., Fischer C., Kockritz A. *Green Chem.*, **2014**, *16*, 1799.

spiegare la conversione molto più alta rispetto a quella ottenuta con il nostro sistema catalitico. La conversione migliora anche con i catalizzatori modificati **Au/SiO₂@Yne-TMS** e **Au/SiO₂@Yne-NEt₃** (prova 4 e 5), che raggiungono conversioni simili alla prova 3 (rispettivamente del 47% e del 54%) eseguita con **Au/Al₂O₃@Yne**, rappresentando due ulteriori conferme dell'influenza del supporto sull'attività catalitica; in questi due casi in particolare è possibile supporre che i gruppi –OH liberi sul supporto di SiO₂ siano responsabili di un'interazione negativa con il substrato organico, che non permette di avere una catalisi efficiente.

Nonostante l'aumento di conversione (che supera comunque di poco il 50%) l'utilizzo di 8 equivalenti di ossidante non è una scelta sostenibile e conveniente. Per questa ragione è stata effettuata una prova riducendo la quantità di H₂O₂ e utilizzando acetonitrile come additivo e metanolo come co-solvente, a causa dell'insolubilità dell'acido oleico in CH₃CN, solvente polare aprotico (prova 4). Infatti, l'H₂O₂ è un agente ossidante relativamente blando che si decompone in poco tempo e un metodo per aumentarne il potere ossidante è utilizzarla in combinazione con CH₃CN in modo da ottenere la formazione in situ di un acido perossicarbossimidico non isolabile perché molto reattivo. Questo infatti reagisce immediatamente con qualsiasi agente riducente, ovvero qualsiasi substrato organico (**Schema 3.5**).⁹⁵



Schema 3.5. generazione dell'acido perossicarbossimidico

Nel nostro caso, la reazione catalizzata da **Au/SiO₂@Yne** e con l'utilizzo di CH₃CN come additivo, porta effettivamente ad una conversione migliore (17%) se confrontata con il risultato della prima prova (9%) e considerando la diminuzione degli equivalenti di ossidante.

Allo scopo di studiare il tipo di meccanismo di reazione infine è stata eseguita la reazione aggiungendo alla miscela il 2-propanolo, utile come radical scavenger e scelto perché solubile in H₂O.^{96,97,98} Infatti, nel caso in cui la reazione avvenisse con meccanismo radicalico la conversione dell'acido oleico dovrebbe essere prevenuta o

⁹⁵Payne G. B., Deming H. P., Williams P. H., *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 659.

⁹⁶Santacesaria E., Sorrentino A., Rainone F., Di Serio M., Speranza F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 2766.

⁹⁷Watts R. J., Teel A. L., *Water Research*, **2019**, 159, 46.

⁹⁸Arslan-Alaton I., Ferry J. L., *App. Catal. Env.*, **2002**, 38, 283

fortemente ridotta dalla presenza del radical scavenger. In questa prova (5) la reazione ha conversione nulla perciò è possibile ipotizzare che l'additivo aggiunto inibisca completamente la reazione e che quindi il meccanismo sia di tipo radicalico.

Osservando i risultati generali di queste prove di ossidazione si conclude che l' H_2O_2 non rappresenta un ossidante efficiente per il trattamento dell'acido oleico, molto probabilmente a causa della scarsa solubilità del reagente in un ambiente acquoso. Infatti in questo caso il sistema risulta costituito da tre fasi non omogenee: la fase acquosa ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$), la fase organica (acido oleico) e il catalizzatore solido. La presenza di un sistema multifasico complica maggiormente la catalisi in quanto il trasferimento di massa, fondamentale nella cinetica della reazione, è reso più difficile e più lento (**Figura 3.15**).

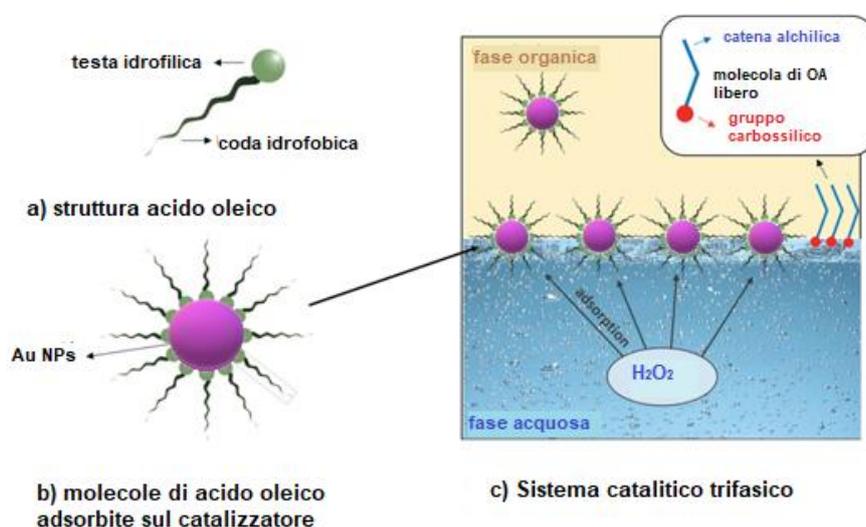


Figura 3.15. rappresentazione schematica del sistema catalitico multifasico $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OA}/\text{AuNPs}$ ⁹⁹

Inoltre, la decomposizione dell' H_2O_2 a temperature elevate (oltre i $130\text{ }^\circ\text{C}$) è rapida e pericolosa e per migliorare l'efficienza della reazione ad alte temperature sarebbe necessaria l'aggiunta al sistema di uno stabilizzante per l'acqua ossigenata.¹⁰⁰

Al fine di acquisire una maggiore esperienza riguardo il trattamento post-reazione dei prodotti di ossidazione ed in particolare ottenere la cristallizzazione dell'acido azelaico, sono state eseguite ulteriori prove con l' H_2O_2 come ossidante sfruttando H_2WO_4 come catalizzatore (omogeneo), seguendo una procedura riportata da Ruffo nel quale è stata raggiunta una resa del 91% del prodotto di interesse tramite diretta scissione

⁹⁹Enferadi-Kerenkan A., Ello A. S., Echched B., Do T. O., *Int. J. Chem. React. Eng.*, **2016**, *14*, 899.

¹⁰⁰ Li X., ChooPingSyong J., Zhang Y., *Green Chem.*, **2018**, *20*, 3619.

ossidativa dell'acido oleico.¹⁰¹ In questo caso l'analisi del grezzo non è stata eseguita in GC-MS perché, seguendo il protocollo dell'articolo di Ruffo, dopo la reazione è stata operata un'estrazione che dovrebbe separare l'acido azelaico dal resto della miscela; questo infatti risulta essere solubile in AcOEt a freddo e in H₂O a caldo (**Figura 3.16**).¹⁰²

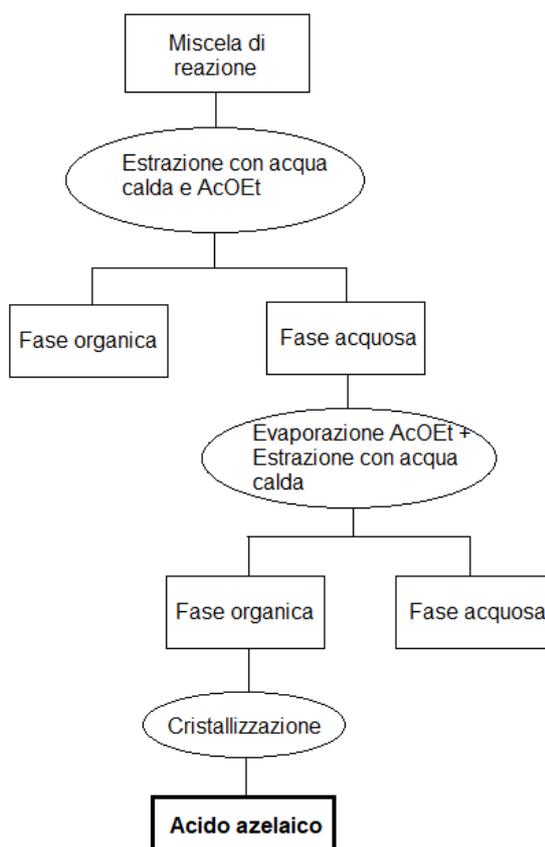


Figura 3.16. Schema di estrazione per l'isolamento dell'acido azelaico

In particolare sono state realizzate tre prove a 70 °C per 8 h e con quantità 10 volte minori rispetto a quelle della procedura pubblicata:

1. La prima prova è stata condotta con 8 equivalenti di H₂O₂ al 30% e H₂WO₄ (1% in moli). In questo caso la procedura di isolamento e cristallizzazione di acido azelaico operata secondo lo schema riportato in **Figura 2.15** non ha portato a nessun prodotto con una resa quantificabile, probabilmente a causa della concentrazione di acqua ossigenata che non corrisponde a quella riportata in letteratura (H₂O₂ 60%).

¹⁰¹ Benessere V., Cucciolito M. E., De Santis A., Di Serio M., Esposito R., Ruffo F., Turco R., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2015**, 92, 1701.

¹⁰² Zaidman B., Kisilev A., Sasson Y., Garti N., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1988**, 65, 611.

2. È stata eseguita una prova nelle stesse condizioni (8 equivalenti di ossidante, 1% in moli di H_2WO_4) della precedente ma con H_2O_2 al 50%. Anche in questo caso non è stato osservato nessun solido quantificabile alla fine della procedura di estrazione. L'acido azelaico non sembra quindi formarsi in quantità apprezzabili, anche se gli spettri 1H -NMR della fase acquosa mostrano alcuni picchi riconducibili al composto. La resa insufficiente in prodotto di interesse è stata probabilmente causata dall'utilizzo di H_2O_2 al 50% piuttosto che al 60% (non reperibile commercialmente). Dallo spettro è stato però comunque possibile osservare la conversione dell'acido oleico, data la scomparsa dei segnali relativi all'insaturazione del composto in posizione 9,10 (5.42-5.79 ppm) oltre che la presenza di segnali riconducibili ai gruppi $-OH$ dell'acido 9,10 diidrosistearico (DSA), intermedio di ossidazione (2.9- 3.8 ppm).

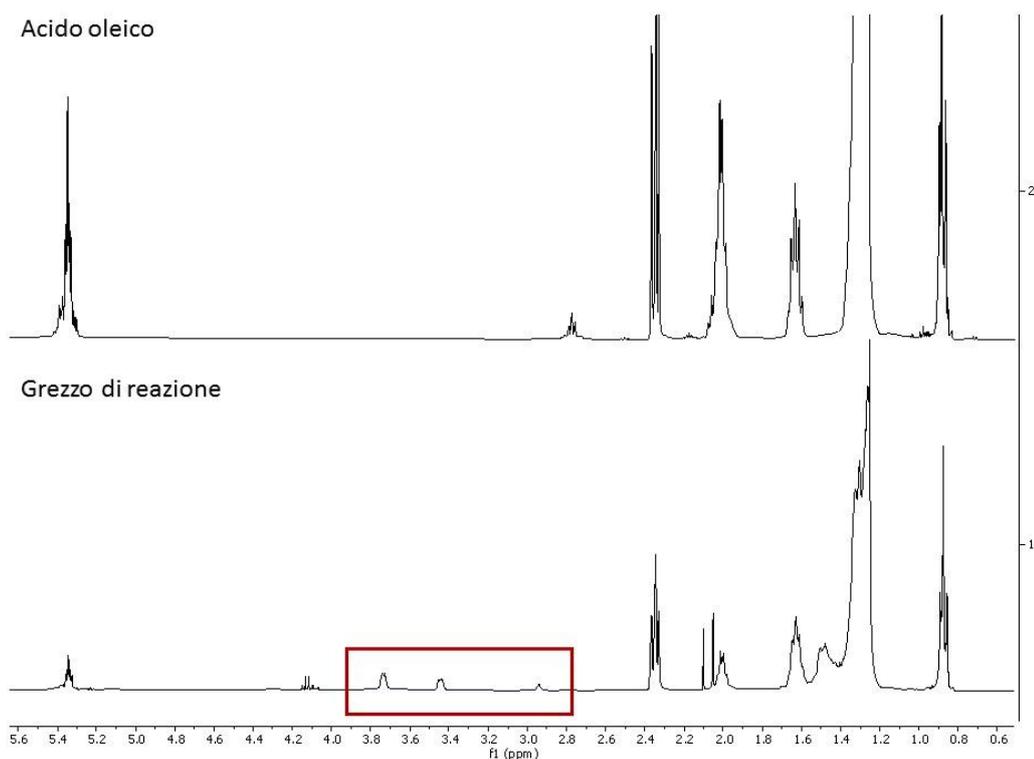


Figura 3.17. Confronto di spettri 1H -NMR di acido azelaico puro e fase acquosa post estrazione del grezzo di reazione

3. È stata eseguita una prova con 8 equivalenti di H_2O_2 al 50% e $Au/SiO_2@Yne$ come catalizzatore per poterla confrontare con la prova precedente. In questo caso, a seguito della procedura di estrazione è stato recuperato quasi tutto l'acido

oleico di partenza (89%) e non è stato isolato nessun prodotto solido riconducibile all'acido azelaico.

3.3.3 Uso di TBHP_{dec} come ossidante

Al fine di ottenere un sistema di reazione più omogeneo, nel quale l'acido oleico è completamente solubile, è stata esplorata la possibilità di utilizzare il tert-butil idroperossido 5-6 M in decano (TBHP_{dec}) come ossidante. Come riportato in letteratura infatti il TBHP risulta un ossidante migliore sia a causa della lipofilità del substrato e sia perché è considerato una delle migliori fonti di atomi di ossigeno per le reazioni di ossigenazione di vari substrati organici. In più è più stabile termicamente e meno sensibile alla decomposizione catalizzata da tracce metalliche rispetto all' H₂O₂.¹⁰³ Inoltre le reazioni di ossidazione con TBHP possono essere considerate sostenibili dal punto di vista ambientale, dato che portano alla formazione di t-BuOH, sottoprodotto non tossico(Schema 3.6).



Schema 3.6. ossidazione di TBHP

Le prove di catalisi effettuate con diversi catalizzatori (**Au/SiO₂@Yne**, **AUROLiteTM**, **Au/SiO₂@Yne-TMS**) e operate variando condizioni di reazione come temperatura, concentrazione di substrato, solvente ed equivalenti di ossidante sono riassunte in **Tabella 3.3**.

¹⁰³ Cecchini M., De Angelis F., Iacobucci C., Reale S., Crucianelli M., *App. Cat.*, **2016**, 517, 120.

Tabella 3.3. Ottimizzazione della reazione catalizzata di ossidazione dell'acido oleico con TBHP_{dec} come ossidante^a

prova	Cat.	eq.di ossidante ^b	solvente/additivo	OA(M) ^c	conv (%) ^d
1	Au/SiO ₂ @Yne	8	decano	0.8	91
2	AUROLite™	8	decano	0.8	100
3	Au/Al ₂ O ₃ @Yne	8	decano	0.8	100
4	Au/SiO ₂ @Yne-TMS	8	decano	0.8	100
5	Au/SiO ₂ @Yne-NEt ₃	8	decano	0.8	88
6 ^e	Au/SiO ₂ @Yne	8	decano	0.8	25
7	Au/SiO ₂ @Yne	2	decano	0.8	55
8	Au/SiO ₂ @Yne	8	decano/eptano	0.5	80
9	Au/SiO ₂ @Yne	8	decano/eptano	0.1	55
10	Au/SiO ₂ @Yne	8	decano/BHT	0.8	76
11	Au/SiO ₂ @Yne	2	decano/BHT	0.8	19

^a condizioni di reazione T=100 °C, t=5 h, cat. 1% mol rispetto all'OA; ^b 8 eq. divisi in due aggiunte da 4 eq.; ^c concentrazione iniziale prima della seconda aggiunta; ^d conversione determinata tramite GC-MS; ^e prova realizzata a 35 °C.

La reazione di ossidazione nelle condizioni descritte nella prova 1, sfruttando **Au/SiO₂@Yne** e 8 equivalenti di ossidante (TBHP_{dec}) a 100 °C, ha raggiunto una conversione molto più alta (91%) rispetto alla stessa prova con H₂O₂. In queste condizioni, la reazione è risultata efficiente in termini di conversione per tutti i tipi di catalizzatore testati: sia con il catalizzatore commerciale di AUROLite™ (prova 2, 100%), sia con **Au/Al₂O₃@Yne** (prova 3, 100%), che con i catalizzatori modificati **Au/SiO₂@Yne-TMS** (prova 4, 100%) e **Au/SiO₂@Yne-NEt₃** (prova 5, 88%). Questi risultati hanno confermato la scelta più opportuna del TBHP come ossidante per la catalisi di un substrato organico come l'acido oleico rispetto all'H₂O₂.

A questo punto il trend dei test di catalisi è stato improntato sull'ottimizzazione delle condizioni di reazione: prima di tutto è stata eseguita una prova a temperatura minore (prova 6) che ha dimostrato l'influenza di questo parametro sulla reazione in quanto la conversione a 35 °C risulta molto più bassa (25%); Un altro parametro esplorato allo scopo di ottimizzare la reazione è stata la diminuzione della quantità di ossidante da 8 equivalenti a 2 (prova 7) che ha portato a risultati meno soddisfacenti (conversione 55%). È stato notato che anche la concentrazione di acido oleico risulta un

parametro importante affinché si possa raggiungere la conversione massima: infatti le prove a concentrazione minore, (prova 8 0.5 M e prova 9 0.1 M) mostrano una conversione più bassa (rispettivamente 80% e 55%) in confronto a quella a concentrazione 0.8 M. Queste ultime due prove sono state realizzate diluendo con eptano in quanto quest'ultimo risulta il solvente migliore nelle prove di solubilità realizzate con acido oleico e acido azelaico. Infine sono state realizzate prove con butilidrossitoluene (BHT) come radical scavenger per ipotizzare il meccanismo della reazione (prova 10 con 2 equivalenti di ossidante e prova 11 con 8 equivalenti). Se la catalisi coinvolgesse un meccanismo radicalico, l'uso di un composto in grado di immobilizzare i radicali potrebbe prevenire la conversione dell'acido oleico e il BHT è noto proprio per essere un inibitore radicalico e un donatore di idrogeno. Nel nostro caso, la conversione delle prove operate in presenza di BHT risulta più bassa (76% con 8 equivalenti e 19% con 2 equivalenti) in confronto alle prove senza l'aggiunta di inibitore, suggerendo quindi l'effettiva presenza di un meccanismo radicalico.

3.3.4 Uso di TBHP_{aq} come ossidante

Al fine di ricercare un compromesso tra ossidante più green ed economico (H₂O₂) e prestazioni migliori (TBHP_{dec}) sono stati operati vari test catalitici utilizzando TBHP al 70 % in H₂O come ossidante. Il TBHP, sia acquoso che organico, come già accennato può essere considerato un'ossidante sostenibile in quanto la sua riduzione porta a t-BuOH come sottoprodotto, ma la soluzione in acqua rappresenta un'alternativa migliore sia dal punto di vista ambientale sia dal punto di vista economico. Il decano infatti è un solvente organico con punto di ebollizione molto alto (170 °C), per cui le fasi successive di work-up di reazione risultano complicate dalla necessità della sua evaporazione, mentre con il TBHP_{aq} il problema è risolto per mezzo di estrazioni con AcOEt. Le prove di catalisi per questo tipo di ossidante, eseguite con diversi catalizzatori e additivi, variando la concentrazione di substrato e il numero di equivalenti sono schematizzate in **Tabella 3.4.**

Tabella 3.4. Ottimizzazione della reazione catalizzata di ossidazione dell'acido oleico con TBHP_{aq} come ossidante.^a

prova	Cat.	eq. di ossidante ^b	solvente/additivo	OA(M) ^c	conv (%) ^d
1	Au/SiO ₂ @Yne	8	H ₂ O	0.8	89
2	AUROLite™	8	H ₂ O	0.8	100
3	Au/Al ₂ O ₃ @Yne	8	H ₂ O	0.8	100
4	Au/SiO ₂ @Yne-TMS	8	H ₂ O	0.8	89
5	Au/SiO ₂ @Yne-NEt ₃	8	H ₂ O	0.8	90
6 ^e	Au/SiO ₂ @Yne	8	H ₂ O	0.8	89
7 ^f	Au/SiO ₂ @Yne	2	H ₂ O/CHCl ₃	0.03	88
8 ^f	AUROLite™	2	H ₂ O/CHCl ₃	0.03	47

^a condizioni di reazione T= 100 °C, t=5 h, cat. 1% mol rispetto all'OA; ^b 8 eq. divisi in due aggiunte da 4 eq.; ^c concentrazione iniziale prima della seconda aggiunta; ^d conversione determinata tramite GC-MS; ^e prova eseguita con acido oleico puro; ^f prove realizzate a 50 °C.

La prima prova, eseguita con 8 equivalenti di ossidante a 100 °C e alta concentrazione di OA (0.8 M) conferma che l'uso del TBPH, anche in ambiente acquoso, porta a conversione maggiore (89%) rispetto all'ossidazione con H₂O₂. È stata ottenuta inoltre conversione massima (100%) applicando le stesse condizioni di reazione sia con il catalizzatore commerciale AUROLite™ sia con **Au/Al₂O₃@Yne** (prove 2 e 3). È possibile dedurre che nel caso di TBHP_{aq} come ossidante il supporto non influenza in alcun modo la catalisi, come mostrato anche dalla prova 4 con **Au/SiO₂@Yne-TMS**, per cui si raggiunge comunque alta conversione (89%) e dalla prova 5 con **Au/SiO₂@Yne-NEt₃** (90%). Le stesse condizioni di reazione sono state applicate anche utilizzando come reagente acido oleico con purezza >99% che ha portato a conversione identica (89%, prova 6) a quella risultante con il reagente grezzo (prova 1). Questa prova si è rivelata importante per confermare la possibilità di utilizzare un raw material per la reazione di ossidazione.

Infine, allo scopo di ottimizzare le condizioni di reazione, è stata eseguita la catalisi utilizzando CHCl₃ come solvente a 50 °C con 2 equivalenti di ossidante (prova 6 e 7). Secondo lo studio di Cecchini infatti il CHCl₃ risulta essere il miglior solvente tra quelli testati (MeCN, THF, CHCl₃ e PEG₄₀₀) in termini di conversione (95%).¹⁰⁴ Nel

¹⁰⁴ Cecchini M., De Angelis F., Iacobucci C., Reale S., Crucianelli M., *App. Cat.*, **2016**, 517, 120.

nostro caso, la prova con **Au/SiO₂@Yne** risulta molto migliore in termini di conversione (88%, prova 5) rispetto a quella con **AUROlite™** (47 %, prova 7), per cui possiamo presupporre un'affinità maggiore del supporto di silice con il CHCl₃ rispetto al supporto di TiO₂. Il vantaggio di questo sistema catalitico può essere ricondotto al fatto che si opera a temperatura più bassa.

3.3.5 Uso di Catalizzatori a base di MnO_xNPs

In collaborazione con il gruppo di ricerca della Prof. Chiara Maccato, dell'Università degli Studi di Padova, sono stati eseguiti alcuni test catalitici preliminari della reazione di ossidazione dell'acido oleico con catalizzatori costituiti da piastrine di diverso supporto (Al₂O₃, Si) decorate tramite tecnica CVD con nanoparticelle di Mn₃O₄ e MnO₂ (**Figura 3.18**).



Figura 3.18. Esempi di catalizzatori a base di MnO_x

Le reazioni sono state operate sfruttando H₂O₂(al 30%) e TBHP_{dec} come ossidanti nelle stesse quantità (8 equivalenti) e variando la concentrazione di substrato di partenza come mostrato in **Tabella 3.5**.

Tabella 3.5. Prove di catalisi della reazione di ossidazione di OA con catalizzatori a base di Mn₃O₄NPs.^a

prova	catalizzatore	Ossidante/eq ^b	solvente/additivo	OA(M) ^c	conv (%) ^d
1	Mn ₃ O ₄ /Si	H ₂ O ₂ /8	H ₂ O	0.011	10
2	MnO ₂ /FTO	H ₂ O ₂ /8	H ₂ O	0.011	100
3	Mn ₃ O ₄ /Si + Mn ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	H ₂ O ₂ /8	H ₂ O	0.042	5
4	Mn ₃ O ₄ /Si	TBHP _{dec} /8	decano	0.01	76
5	Mn ₃ O ₄ /Si	TBHP _{dec} /8	decano	0.8	95

^a condizioni di reazione: T=100°C, t= 5hcat. 1% mol rispetto all'OA; ^b 8 eq. divisi in due aggiunte da 4 eq.; ^c concentrazione iniziale prima della seconda aggiunta; ^d conversione determinata tramite GC-MS.

Nel caso dei catalizzatori di MnO_x il set-up di reazione è stato impostato in modo diverso rispetto alle altre prove di catalisi con AuNPs perché in questo caso è stato utilizzato un agitatore meccanico in modo da evitare il danneggiamento delle piastrine, per cui è stato necessario aggiungere una quantità di solvente maggiore per ottenere una miscelazione omogenea del sistema. Per questo motivo le concentrazioni di acido oleico risultano minori rispetto alle prove con catalizzatori a base di AuNPs. La prova 1 con il catalizzatore a base di Mn₃O₄ ha riportato una conversione (10%) molto bassa, risultato verosimile nel caso dell'H₂O₂ (al 30%), ossidante blando. Il catalizzatore a base di MnO₂ invece sembra essere molto più efficiente rispetto agli altri catalizzatori in H₂O₂ portando a conversione 100% in acido oleico (prova 2). L'utilizzo contemporaneo di catalizzatori su supporti diversi, eseguita allo scopo di aumentare il carico catalitico, invece ha portato ad una conversione molto bassa (5%, prova 3). Il catalizzatore supportato su Si con lo sfruttamento di TBHP_{dec} ha condotto invece ad una conversione alta (76%, prova 3) nonostante la concentrazione di acido oleico sia molto minore rispetto alle prove in TBHP_{dec} eseguite con AuNPs (**Tabella 3.3**). Al fine di avere una prova per un confronto reale con la catalisi con AuNPs, è stata infine realizzata una prova a concentrazione 0.8M in acido oleico, per cui è stata ottenuta una conversione del 95%, paragonabile quindi alle prove con TBHP eseguite con i catalizzatori a base di oro.

3.4 Problema di caratterizzazione dei prodotti

Le prime prove di catalisi eseguite in questo lavoro di tesi sono state analizzate tramite spettroscopia NMR, confrontando gli spettri ottenuti con quelli eseguiti su acido azelaico e acido oleico puro. La difficoltà principale in questo caso è stato discriminare i picchi presenti nella parte alifatica dello spettro, soprattutto nel caso delle ossidazioni con TBHP_{dec} per cui oltre alla sovrapposizione dei segnali relativi alla catena alchilica di reagente e prodotti si aggiungono anche i picchi del decano (esempio **Figura 3.19**).

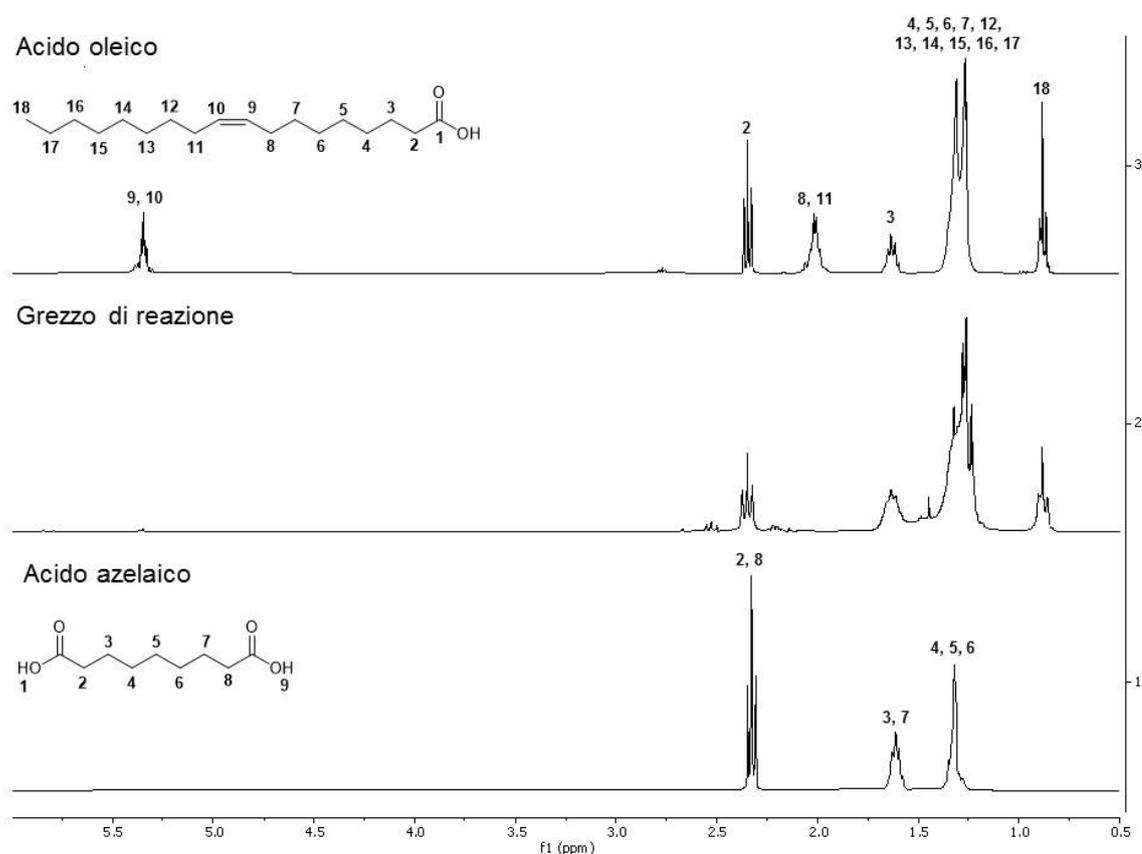


Figura 3.19. Sovrapposizione di spettri ¹H-NMR di acido oleico, acido azelaico e di un grezzo di reazione

Dagli spettri ¹H-NMR è stata verificata quindi solo l'avvenuta conversione dell'acido oleico, data la scomparsa dei segnali tra 5.79-5.42 ppm relativi ai protoni del doppio legame C=C, mentre non è stato possibile ottenere un'analisi quantitativa con uno standard interno a causa della sovrapposizione dei segnali delle diverse specie tra 0 e 2.5 ppm.

Per questo motivo è stato messo a punto un protocollo di analisi in GC-MS con l'utilizzo di rette di calibrazione per acido azelaico e acido oleico basato sul metodo dello

standard interno (esadecano nel nostro caso), in modo da ottenere conversioni e rese percentuali (**Figura 3.20**).

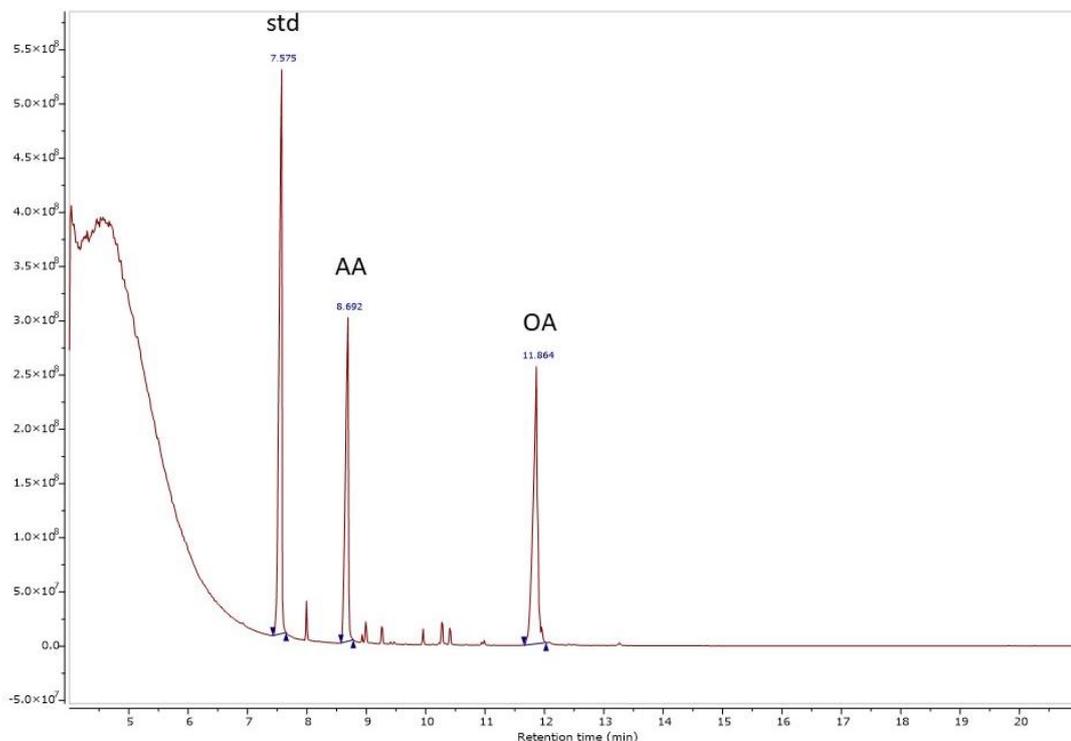


Figura 3.20. Gas cromatogramma con picchi di riferimento per standard (esadecano, STD), acido azelaico (AA) e acido oleico (OA)

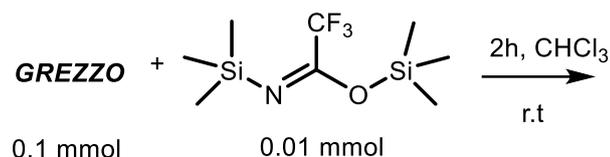
Prima delle iniezioni in GC-MS per ogni prova è stato operato un opportuno work-up per separare il grezzo di reazione dal catalizzatore, variabile a seconda del solvente utilizzato: nel caso di acqua come solvente è stata eseguita un'estrazione con AcOEt prima della separazione del catalizzatore tramite lavaggi in centrifuga con lo stesso solvente; nel caso di solvente organico (decano) semplice lavaggio e centrifugazione del catalizzatore con AcOEt.

Dopo di che è stata eseguita la derivatizzazione con BTSFA dei grezzi di reazione (**Schema 3.4**), seguendo un protocollo messo a punto adattando procedure riportate in letteratura.^{105,106,107} Per tutti i grezzi di reazione sono stati prelevati 0.1 mmol di reagente che sono stati fatti reagire in un pallone con 0.01 mmol di BTSFA per 2h a temperatura ambiente. Con queste quantità è stato appurato (in GC-MS) che la derivatizzazione dei substrati (acido oleico e/o acido azelaico) è completa.

¹⁰⁵Schummer C., *Talanta*, **2009**, 77, 1473.

¹⁰⁶ Jones J., Stenerson K., *TheReporter*, **2007**, 26, 17.

¹⁰⁷Orata F., *InTech*, **2012**, 1, 90.



Schema 3.4. Derivatizzazione dei grezzi di reazione

Le reazioni di derivatizzazione sono un metodo per trasformare i gruppi funzionali dell'analita di interesse in modo da renderli separabili e analizzabili in GC-MS: per questo tipo di tecnica i composti contenenti gruppi funzionali con idrogeni attivi, come nel nostro caso -COOH non sono adatti perché hanno la tendenza a formare legami a idrogeno intermolecolari che influiscono sulla volatilità del composto e hanno la tendenza a interagire con il materiale impaccato della colonna. Per gli acidi carbossilici molto reattivi e polari, la prima scelta è l'esterificazione utilizzando solitamente reazioni di silanizzazione. I silani (come il BTSFA) possono reagire con gli acidi carbossilici per formare trimetilesteri: derivati volatili e facilmente separabili.¹⁰⁸

I grezzi di reazioni derivatizzati sono a questo punto iniettati in GC-MS e nella maggior parte dei casi sono state registrate analisi in cui è possibile osservare la scomparsa del picco del reagente (OA-derivatizzato, RT= 11.86min) ma il picco del prodotto di interesse (AA-derivatizzato, RT= 8.69min) risulta quantitativamente insufficiente per equilibrare il bilancio di massa, come mostrano i valori in **Tabella 2.6** (**Figura 3.21**).

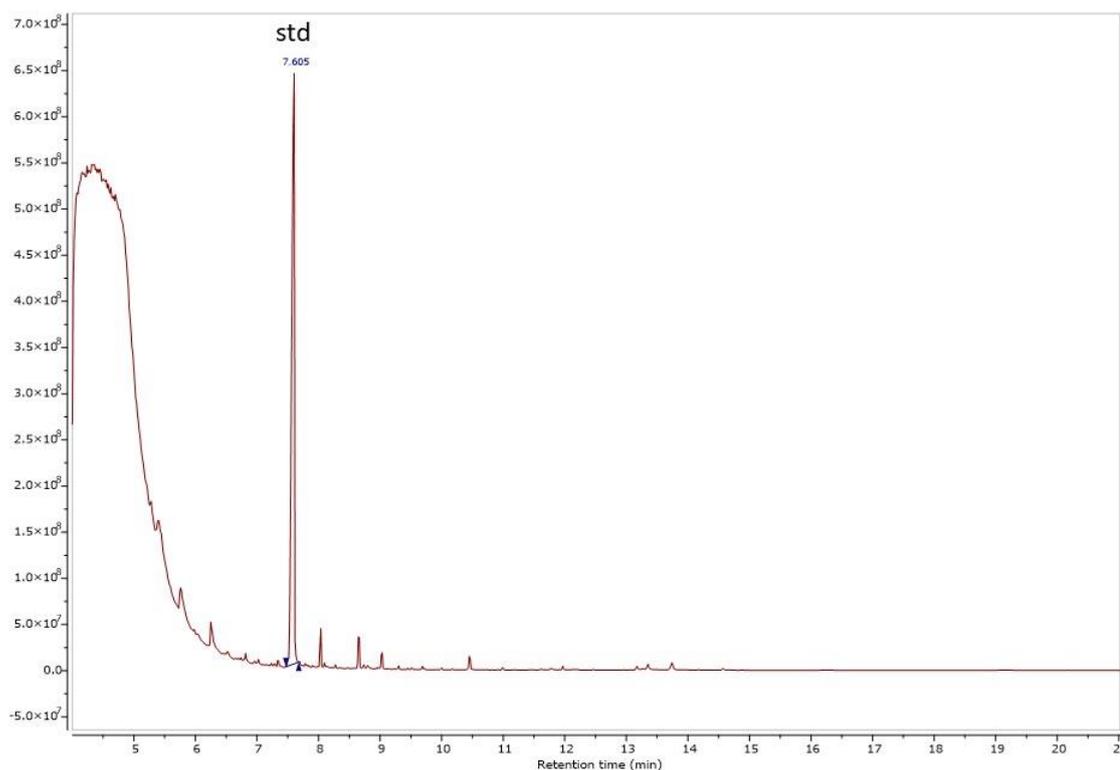


Figura 3.21. Esempio di spettro in GC-MS di grezzo di reazione.

Tramite questa analisi quantitativa è stato appurato che in tutti i test catalitici eseguiti l'alta conversione ottenuta non equivale ad una resa in acido azelaico corrispondente. Di seguito, si riportano le reazioni che hanno portato a migliore conversione per i diversi ossidanti con una bassa resa in acido azelaico (**Tabella 3.6**), dalle quali si evince che è stato riscontrato un problema di bilancio di massa, che in alcuni casi è arrivato sino al 100% di perdita di prodotto (**prova 6**).

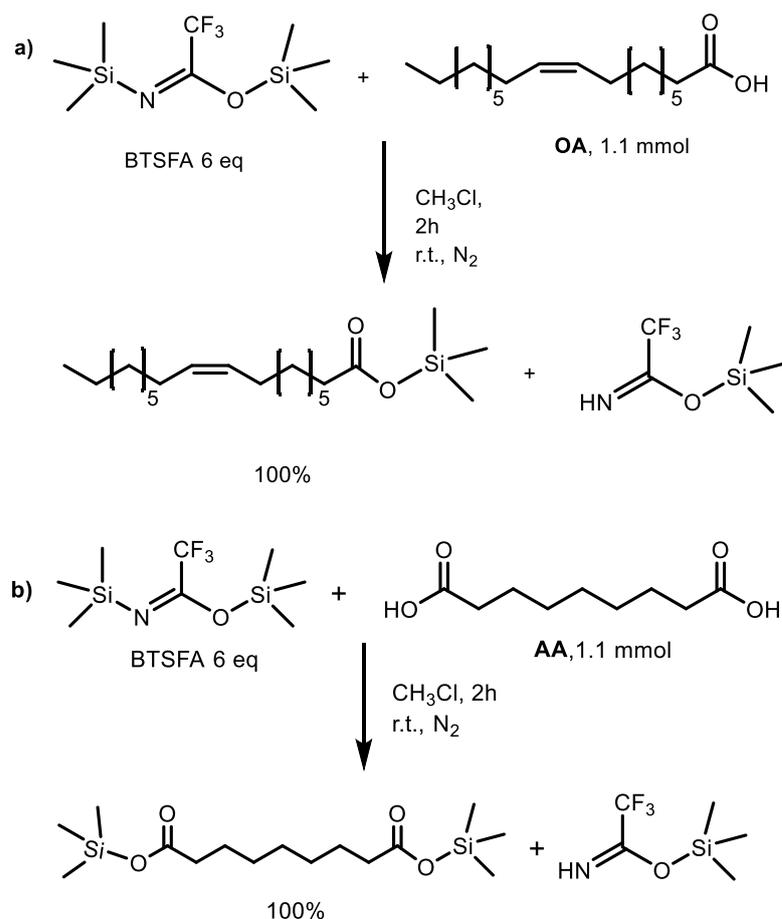
Tabella 3.6. test catalitici con migliori conversioni per i diversi ossidanti e rese in acido azelaico.^a

prova	Cat.	Ossidante/eq ^b	solvente/additivo	OA(M) ^c	conv (%) ^d	resa AA (%) ^d
1	Au/Al ₂ O ₃ @Yne	H ₂ O ₂ /8	H ₂ O	0.8	47	0
2	Au/SiO ₂ @Yne	TBHP _{dec} /8	decano	0.8	91	6.8
3	<i>AuroLITE</i> [®]	TBHP _{dec} /8	decano	0.8	100	10
4	Au/SiO ₂ @Yne-TMS	TBHP _{dec} /8	decano	0.8	100	5.2
5	Au/SiO ₂ @Yne	TBHP _{aq} /8	H ₂ O	0.8	89	4.7
6	<i>AUROLite</i> [™]	TBHP _{aq} /8	H ₂ O	0.8	100	0

^a condizioni di reazione T= 100 °C, t=5 h, cat. 1% mol rispetto all'OA; ^b8 eq. divisi in due aggiunte da 4 eq.;^c concentrazione iniziale prima della seconda aggiunta; ^d conversione e resa determinate tramite GC-MS;

Per cui, sono state eseguite alcune prove volte ad assicurarsi che non ci fossero perdite di prodotto nella procedura di derivatizzazione con BTSFA.

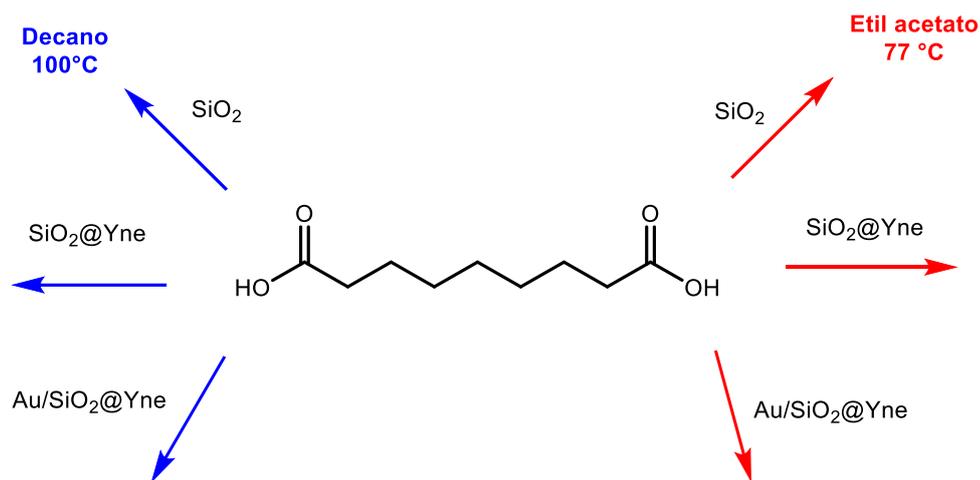
Il protocollo è stato convalidato quindi eseguendo la reazione con acido oleico e con acido azelaico puri (**Schema 3.5a-b**) che ha portato in entrambi casi ad un recupero del 100% dei composti.



Schema 3.5. a) derivatizzazione dell'acido oleico con BTSFA b) derivatizzazione dell'acido azelaico con BTSFA

In questo modo è stato possibile affermare che il problema del bilancio di massa non dipendesse dal metodo di funzionalizzazione dei substrati. In più, la stessa prova è stata realizzata con l'acido oleico all'89 %, sfruttato nella maggior parte dei test catalitici, in modo da dimostrare che il problema non fosse relativo alle impurezze presenti. Anche in questo caso però è stato ottenuto un recupero totale del materiale.

A questo punto è stata investigata la possibilità di un adsorbimento dell'acido azelaico sul catalizzatore e sono state eseguite prove con **SiO₂**, **SiO₂@Yne** e **Au/SiO₂@Yne** in due solventi diversi (decano a 100°C e etil acetato a 77°C) in modo da esaminare in dettaglio le interazioni che possono aver causato la possibile perdita di massa (**Schema 3.6**).



Schema 3.6. Prove di adsorbimento con decano e con etil acetato

In ogni prova è stato riscontrato un recupero del 100% di acido azelaico, che dimostra che il catalizzatore o la SiO_2 o il supporto funzionalizzato non influiscono in nessun modo sulla perdita di materiale.

Come ulteriore ipotesi, è stata considerata la possibilità di degradazione post-sintesi del prodotto di interesse. Per verificarla, è stata eseguita una prova con H_2O_2 ed una prova con TBHP_{dec} come ossidante. È stato osservato un solido residuo bianco depositato sul pallone, e inoltre per recuperare anche le possibili tracce di acido azelaico rimaste disciolte nel surnatante, quest'ultimo è messo in una capsula tarata e lasciato evaporare all'aria. Il precipitato risultante in capsula è stato poi sciolto in esano e portato infine a secco. La somma del peso del residuo nel pallone e di quello nella capsula è risultata pari alla quantità iniziale di acido azelaico utilizzata. È possibile dedurre perciò che l'acido azelaico non subisce degradazione né in presenza di H_2O_2 né in presenza di TBHP_{dec} come ossidante.

In ultima ipotesi sono state considerate le altre possibili reazioni che possono avvenire sull'insaturazione dell'acido oleico, tra cui in particolare l'oligomerizzazione. In letteratura infatti è riportato come sia con l'utilizzo di H_2O_2 che con l'utilizzo di ossidanti organici è possibile ottenere dimeri e/o trimeri dell'acido oleico o estolidi.^{109,110,111}

¹⁰⁹Heidbreder A., Hofer R., Grutzmacher R., Westfechtel A., Blewett C., William F., *Lipids*, **1999**, *101*, 418.

¹¹⁰Poli E., Bion N., Barrault J., Casciato S., Dubois V., Pouilloux Y., Clacens J., *Catal. Today*, **2010**, *157*, 371.

¹¹¹Cermak S. C., Isbell T. A., *JAACS*, **2001**, *78*, 557.

Per verificare questa possibilità sono state sfruttate analisi ESI e GPC. Si riporta a titolo di esempio un cromatogramma in cui è possibile identificare picchi relativi a specie dimeriche e trimeriche (**Figura 3.22**).

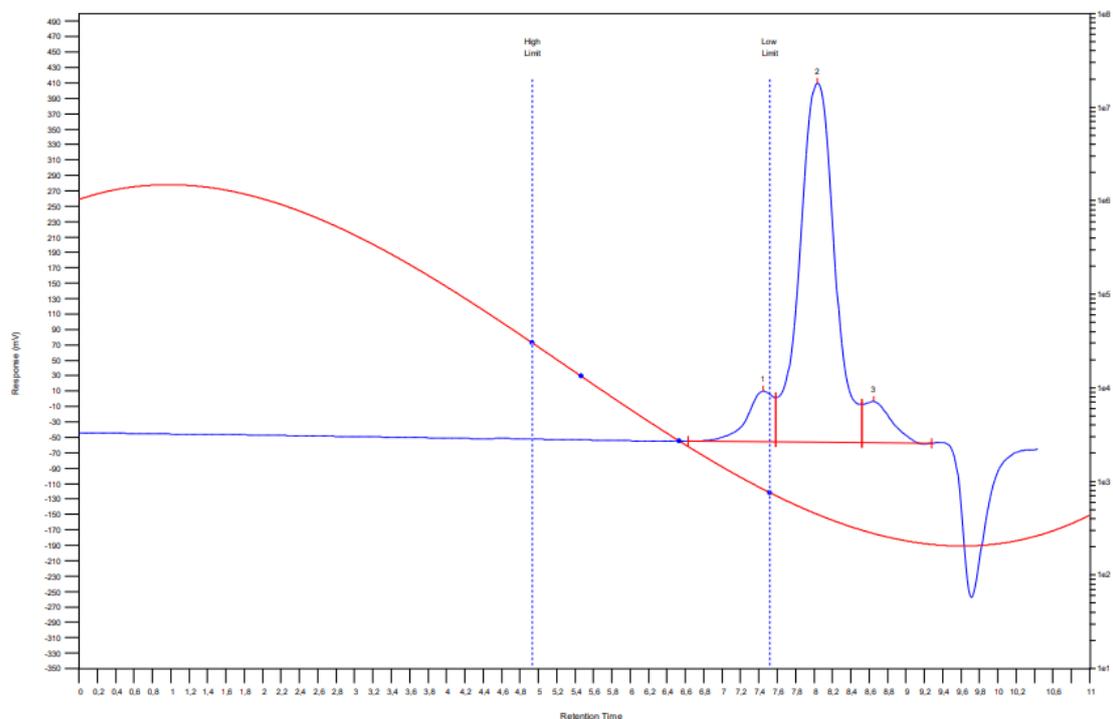


Figura 3.22. Analisi GPC di un grezzo di reazione

In particolare, nel caso dei nostri campioni è stato possibile riconoscere una specie dimerica principale (picco centrale, RT=7.6-8.4min), una prima frazione con una massa ponderale media riconducibile ad una specie trimerica (RT=7-7.4min) e una terza che invece potrebbe essere l'acido oleico (RT= 8.8-9.2min). In effetti, proprio per quel che riguarda la catalisi di AuNPs nell'ossidazione dell'acido oleico anche Kulik riporta un problema di caratterizzazione dei prodotti in GC-MS (parlando di un recupero calcolato solo del 29%) e afferma la presenza di specie dimeriche tramite analisi ESI.¹¹²

¹¹²Kulik A., Martin A., Pohl M.M., Fischer C., Kockritz A. *GreenChem.*, **2014**, *16*, 1799.

Capitolo 4

4 Conclusioni

Questo lavoro di tesi si è concentrato principalmente sulla ricerca di un adeguato sistema catalitico, attraverso lo studio di diversi catalizzatori e/o ossidanti per la reazione di scissione ossidativa diretta dell'acido oleico. In più, per ogni tipo di ossidante e catalizzatore sono state investigate le condizioni di reazione ottimali attraverso una serie di test catalitici confrontabili e riproducibili.

Allo scopo di testarne l'attività catalitica per l'ossidazione dell'acido oleico è stata effettuata prima di tutto la sintesi diretta ed altamente riproducibile di catalizzatori di AuNPs basata sul preliminare *grafting* del PPTEOS sulla superficie degli ossidi di supporto (OS@Yne, con OS= SiO₂, Al₂O₃), seguito dalla riduzione del precursore HAuCl₄ e conseguente immobilizzazione delle nanoparticelle di oro (Au/OS@Yne) senza lo sfruttamento di alcun agente riducente e/o stabilizzante. Il tipo di supporto è ha un'influenza sulla formazione e stabilizzazione delle nanoparticelle, in particolare la maggiore quantità di funzionalizzazione organica (12% wt) e il maggior carico catalitico di Au (3.7% wt) sono stati ottenuti con la silice. Inoltre, le immagini ottenute tramite TEM hanno mostrato nel caso di **Au/SiO₂@Yne** una distribuzione delle dimensioni omogenea di AuNPs di forma sferica (diametro medio 15 nm). Le analisi XPS per i due differenti catalizzatori di **Au/OS@Yne** hanno confermato poi che la superficie del supporto è stata decorata con nanoparticelle di Au(0), dal momento che non è stata identificata la presenza di segnali relativi a specie di Au(I) o Au(III). Tramite questa analisi è stato anche osservato lo shift della BE dell'orbitale Au 4f_{7/2} (rispettivamente 84.3 eV per **Au/SiO₂@Yne** e 84.0 eV per **Au/Al₂O₃@Yne**) in confronto alla BE dell'Au bulk metallico (84.0 eV), che ha indicato come la natura del supporto può indurre una carica differente sulle AuNPs immobilizzate.

Sono stati inoltre sintetizzati i catalizzatori **Au/SiO₂@Yne-TMS** e **Au/SiO₂@Yne-NEt₃**, per investigare l'effetto dell'acidità del supporto di SiO₂ sull'acido oleico: la prima sintesi è stata eseguita tramite l'immobilizzazione di AuNPs sul supporto funzionalizzato con PPTEOS e TMS, la seconda attraverso l'impregnazione di Au/SiO₂@Yne con trietilammina. I catalizzatori sono stati in seguito caratterizzati tramite analisi TGA, che ha confermato la presenza dei gruppi funzionali organici su

entrambi i sistemi. La caratterizzazione TEM di **Au/SiO₂@Yne-TMS** ha rivelato la presenza di AuNPs di diametro medio di 33 ± 10 nm, significativamente maggiore rispetto a quello presente sul catalizzatore di **Au/SiO₂@Yne** (15 ± 4 nm), mentre sono state trovate dimensioni completamente comparabili nel caso di **Au/SiO₂@Yne-NEt₃** (15 ± 4 nm), indicando che il trattamento con trietilammina non influenza la dimensione delle AuNPs. La BE osservata nelle analisi XPS eseguite su entrambi i catalizzatori modificati, con valore tipico dell' Au metallico, ha confermato l' assenza di specie Au(I) e Au(III). Inoltre, l' aumento del contenuto percentuale di N nel catalizzatore **Au/SiO₂@Yne-NEt₃** ha confermato la presenza di trietilammina sul supporto.

I catalizzatori sintetizzati e caratterizzati, il catalizzatore commerciale **AUROlite™** e i catalizzatori a base di MnO_x NPs (in collaborazione con il gruppo della Prof. Chiara Maccato dell'Università degli studi di Padova) sono stati testati per la reazione di scissione ossidativa diretta dell'acido oleico con lo sfruttamento di H₂O₂ (al 30 e al 50%) o TBHP (in decano 5-6 Mo acquoso al 70%) come ossidanti.

Dai test catalitici eseguiti sfruttando il perossido di idrogeno è stato possibile convenire l'importanza del supporto nell'ossidazione di un substrato organico. Le catalisi con supporto a base di allumina e silice modificata infatti sono risultate le più efficienti (conversione $50\% \pm 3$). È stato alla fine possibile concludere, nonostante siano state effettuate anche prove già presenti in letteratura, sfruttando per esempio il catalizzatore omogeneo H₂WO₄, che l' H₂O₂ non rappresenta l'ossidante migliore in termini di conversione dell'acido oleico, a causa della scarsa solubilità del reagente in un ambiente acquoso. La presenza di un sistema multifasico infatti (catalizzatore solido, fase acquosa e fase organica) complica maggiormente la catalisi in quanto il trasferimento di massa, fondamentale nella cinetica della reazione, è reso più difficile e più lento.

Invece, è stata notata una buona efficienza catalitica utilizzando il TBHP_{dec} come ossidante, raggiungendo nelle migliori prove conversione completa (100% per **Au/SiO₂@Yne-TMS** e **AUROlite™**, in eccesso di ossidante). Attraverso i test catalitici con questo ossidante è stata inoltre dimostrato l' influenza della temperatura sulla reazione: la prova eseguita a temperatura ambiente mostra conversione molto minore rispetto a quelle eseguite a temperatura più alta.

Il TBHP si è confermato un ossidante migliore dell' H₂O₂ anche in soluzione acquosa al 70%, scelta per promuovere l' approccio green del progetto. Anche in questo caso si raggiunge in eccesso di ossidante conversione completa (100% per **AUROlite™** e **Au/Al₂O₃@Yne**). Tramite questo sistema catalitico è stata confermata la possibilità di

utilizzare un raw material per la reazione di ossidazione, dato che in una prova condotta con acido oleico (99 %) puro è stata ottenuta la stessa conversione delle prove con acido oleico grezzo (89 %).

Per ogni ossidante sono state eseguite prove volte ad individuare il tipo di meccanismo di reazione, attraverso l'utilizzo di inibitori radicalici quali 2-propanolo e BHT: sia per l' H_2O_2 che per il TBHP è stata osservata una diminuzione della conversione, suggerendo un meccanismo di tipo radicalico per questo tipo di ossidazioni.

In collaborazione con il gruppo di ricerca della Prof. Maccato dell'Università degli studi di Padova è stata studiata, in via preliminare, la possibilità di catalizzare la reazione di scissione ossidativa dell'acido oleico tramite MnO_2 e Mn_3O_4 NPs sintetizzate tramite Chemical Vapor Deposition (CVD) e supportati su Si(100) o allumina o FTO. In particolare è stato osservato il notevole vantaggio di eliminazione del work-up di separazione del catalizzatore in quanto questi catalizzatori risultano costituiti da semplici piastrine decorate. È stato possibile osservare una catalisi simile a quella delle AuNPs nel caso dei catalizzatori a base di Mn_3O_4 , sia per l'ossidazione con TBHP che con H_2O_2 , mentre osservando gli esiti di conversione per il catalizzatore basato su MnO_2 è stato possibile ipotizzare un'efficienza catalitica maggiore con H_2O_2 rispetto ai catalizzatori d'oro.

Infine è stato affrontato il problema di caratterizzazione del prodotto tramite la messa a punto di un metodo di analisi quantitativa in GC-MS basato su una preliminare procedura di derivatizzazione con BTSFA del grezzo di reazione. Data l'impossibilità di individuare il prodotto di reazione desiderato, ossia acido azelaico, sia tramite analisi NMR sia in GC-MS, sono state approfondite varie cause, come il possibile adsorbimento del prodotto sulla superficie catalitica o la degradazione post reazione dell'acido azelaico. In ultima analisi, la causa più plausibile per il mancato ottenimento dell'acido azelaico è stata proposta con uno studio delle altre possibili reazioni degli acidi grassi ed in particolare la loro polimerizzazione. Tramite analisi in GPC infatti sono stati identificati possibili dimeri e trimeri di acido oleico o azelaico.