

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

Nanoparticelle d'oro supportate su silice
funzionalizzata: sintesi, caratterizzazione e catalisi

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATA

Elisa Bonansegni

RELATORE

Prof.ssa Maria Cristina Cassani

CORRELATORI

Prof.ssa Barbara Ballarin

Prof. Daniele Nanni

Dott.ssa Silvia Fazzini

Sessione III

Anno Accademico 2013-2014

INDICE

Capitolo 1.....	1
1 INTRODUZIONE	1
1.1 Metodi di sintesi di Nanoparticelle metalliche.....	2
1.2. Nanoparticelle d'oro (AuNPs).....	4
1.2.1. Metodi di sintesi delle AuNPs	4
1.2.2. Caratteristiche delle AuNPs.....	8
1.2.3. Catalisi di AuNPs	10
1.3. Nanoparticelle di silice.....	11
1.4.Catalisi eterogenea di AuNPs	14
1.4.1. Sintesi di catalizzatori d'oro supportati su silice.....	16
1.4.2. Riduzione di composti nitro-aromatici.....	18
1.4.3. Nanoparticelle d'oro supportate su Silice-Polietilenimina commerciale	20
1.5. Coupling radicalico "tiol-ino" via click chemistry	22
1.6. Scopo della tesi.....	23
Bibliografia	25
Capitolo 2.....	26
2 Nanoparticelle d'oro supportate su nanoparticelle di silice alchino- funzionalizzate	26
2.1. Risultati e discussione.....	27
2.1.1. Sintesi e caratterizzazione di SiO ₂ @Yne.....	27
2.1.2. Sintesi e caratterizzazione di Au-SiO ₂ @Yne	35
2.1.3. Attività catalitica di Au-SiO ₂ @Yne	41
2.2 Conclusioni.....	44
2.3. Parte Sperimentale.....	46
2.3.1. Materiali e Strumentazione	46
2.3.2. Preparazione del PPTEOS	48
2.3.3. Preparazione di SiO ₂ @Yne	53
2.3.4. Preparazione di Au-SiO ₂ @Yne.....	53
2.3.5. Riduzione catalitica del 4-nitrofenolo	54

Bibliografia	56
Capitolo 3	57
3 Sintesi di nanoparticelle d'oro supportate su silice funzionalizzata.....	57
3.1. Risultati e discussione.....	58
3.1.1. Sintesi di SiO ₂ @Thio-Yne	58
3.1.2. Sintesi di Au-SiO ₂ @Thio-Yne.....	77
3.1.3. Riduzione catalitica del 4-nitrofenolo.....	86
3.2. Conclusioni	91
3.3. Parte sperimentale	93
3.3.1. Materiali e strumentazione	93
3.3.2. Sintesi di SiO ₂ @Thio-Yne	93
3.3.3. Sintesi di Au-SiO ₂ @Thio-Yne.....	109
3.3.4. Attività catalitica di Au-SiO ₂ @Thio-Yne	109
Bibliografia	111
Capitolo 4	112
4.1 Conclusioni	112
4.2 Sviluppi Futuri	114

Capitolo 1

1 INTRODUZIONE

La scienza è un'attività umana volta alla conoscenza delle leggi della natura e all'utilizzo di tale conoscenza. La nanoscienza è la scienza di materiali e di sistemi in scala nanometrica. La tecnologia è l'abilità dell'uomo di sfruttare a proprio vantaggio il progresso della scienza, con lo scopo di creare nuove opportunità per applicazioni pratiche. La nanotecnologia è l'abilità di manipolare individualmente atomi e molecole al fine di produrre materiali nanostrutturati e oggetti di dimensione inferiore al micron che potrebbero trovare applicazione nel mondo reale.¹ La nanotecnologia è un campo interdisciplinare della scienza moderna e dell'ingegneria e può essere definita come la branca della scienza che si occupa della progettazione, caratterizzazione, produzione e applicazione di strutture, dispositivi e sistemi di controllo di forma e dimensione nanometrica. L'unica caratteristica che accomuna le diverse discipline, afferenti alla nanotecnologia, è la dimensione del materiale (1-100 nm). Le proprietà dei nanomateriali possono essere differenti rispetto alla fase massiva per due ragioni. In primo luogo i nanomateriali hanno un'elevata area superficiale relativamente agli stessi materiali in fase bulk. Tale caratteristica può rendere i nanomateriali molto più reattivi chimicamente (infatti in molti casi i materiali massivi sono inerti mentre sono reattivi quando si trovano in scala nanometrica). In secondo luogo, l'effetto quantistico può iniziare a influenzare il comportamento dei materiali in nanoscala per quanto riguarda le proprietà ottiche, elettroniche e magnetiche.

I nanomateriali possono essere prodotti in una dimensione (per esempio, rivestimenti superficiali molto sottili), in due dimensioni (per esempio, nanofili e nanotubi) o in tutte e tre le dimensioni (per esempio, nanoparticelle). Le nanoparticelle metalliche (NPs) esibiscono proprietà uniche, non riscontrabili in fase massiva. Le nanoparticelle d'oro (AuNPs) sono probabilmente le più studiate delle NPs metalliche: hanno, infatti, suscitato un notevole interesse guidato da una varietà di potenziali applicazioni in catalisi, biologia e ottica. Le

proprietà catalitiche delle AuNPs sono state scoperte da Haruta, che evidenziò come le AuNPs supportate su ossidi metallici fossero cataliticamente attive nella reazione di ossidazione del CO. Da tale scoperta l'attività catalitica dell'oro è un argomento di attualissimo interesse.

1.1 Metodi di sintesi di Nanoparticelle metalliche

Esistono due metodi di sintesi di nanoparticelle: *top down* e *bottom up*. Il metodo *top down* consiste nel ridurre le dimensioni del materiale bulk, fino a ottenere il materiale desiderato.² Esistono diversi modi di sintesi *top down*, tra i quali metodi termici, ad alta energia, mediante energia meccanica oppure per litografia. La limitazione principale nella preparazione delle NPs mediante il metodo *top down* è il controllo della dimensione e della forma del materiale.

Il procedimento *bottom up* prevede l'assemblaggio di atomi o molecole, sfruttandone le proprietà di aggregazione, fino al raggiungimento della dimensione desiderata (Figura 1).

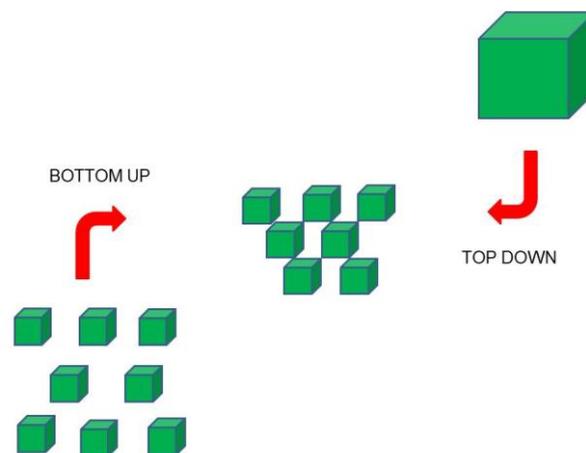


Figura 1- Illustrazione dei metodi bottom up e top down di sintesi di nanoparticelle.

Nel metodo *bottom up* la formazione delle NPs può essere effettuata per riduzione chimica. I processi di riduzione chimica includono tre fasi: nucleazione, crescita e aggregazione. Quando la nucleazione e la crescita avvengono nello stesso processo, quest'ultimo è chiamato *sintesi in situ*; altrimenti il metodo è detto *seed-growth*. I processi di sintesi delle AuNPs per riduzione sono di natura

chimica e consistono di tre fasi: *nucleazione* (formazione del primo atomo di $\text{Au}^{(0)}$); *crescita* (formazione delle AuNPs); *coagulazione* (aggregazione delle AuNPs, che sono stabili solo dal punto di vista cinetico). L'ultima fase deve essere evitata, poiché porta alla formazione del corpo massivo, termodinamicamente favorito. Per prevenire il processo di coagulazione è necessario stabilizzare le NPs. Per mantenere la stabilità del sistema colloidale, occorre massimizzare le forze repulsive tra le NPs. Mediante la teoria DLVO (Derjaguin e Landau, 1941, Verwey e Overbeek, 1948), si può determinare la stabilità del sistema stesso valutando le forze in gioco, che dipendono dalla distanza delle particelle nel sistema. Tali forze sono di due tipi: attrattive, quali le forze di van der Waals, maggiori a brevi distanze e che promuovono l'aggregazione, e repulsive, come le forze elettrostatiche, maggiori a medie distanze e che favoriscono la stabilizzazione. Dunque occorre minimizzare le forze attrattive e massimizzare quelle repulsive per stabilizzare le NPs. Il bilancio delle forze totali che agiscono sul sistema (attrattive e repulsive) determina la stabilità del sistema stesso (Figura 2).

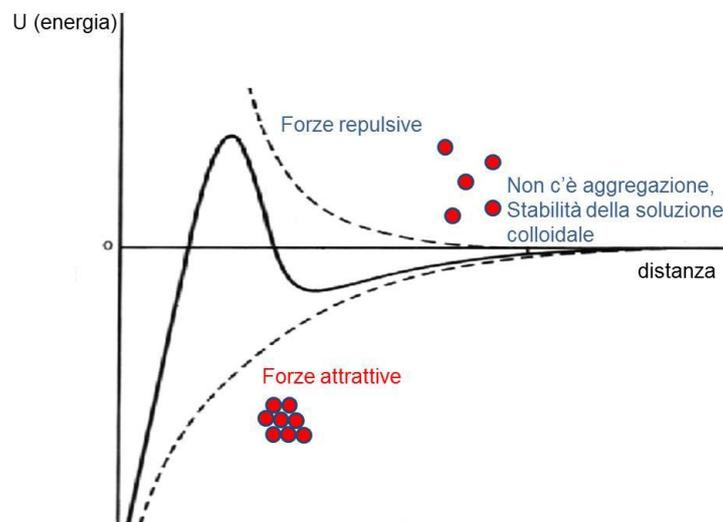


Figura 2 – Andamento delle forze del sistema in funzione della distanza interparticellare.

Ci sono due meccanismi fondamentali che influenzano la stabilizzazione del colloide. Il primo consiste nella *stabilizzazione elettrostatica*: è un importante meccanismo di stabilizzazione dei sistemi in fase acquosa dove vengono introdotti anioni e cationi che si distribuiscono intorno alle NPs proteggendole in un doppio strato elettrico. Quest'ultimo provoca una repulsione coulombiana,

impedendone l'avvicinamento e dunque l'agglomerazione. Il secondo metodo è la *stabilizzazione sterica*: l'aggregazione è impedita grazie all'adsorbimento di molecole voluminose come molecole di tensioattivo o macromolecole polimeriche; in questo modo le NPs non riescono a entrare in contatto poiché circondate da macromolecole che si possono compenetrare solo parzialmente, evitando la coagulazione. Alla base della stabilizzazione sterica c'è la repulsione entropica: quando le catene entrano in contatto tra loro, le NPs si avvicinano provocando una riduzione della mobilità e causando conseguentemente una diminuzione dell'entropia. Pertanto le catene rimangono separate, permettendo la stabilizzazione del sistema. È possibile inoltre combinare i due metodi: *stabilizzazione elettrostatica-sterica* del sistema.

1.2. Nanoparticelle d'oro (AuNPs)

1.2.1. Metodi di sintesi delle AuNPs

Tra le varie procedure di formazione di AuNPs mediante *sintesi in situ* per riduzione chimica, esistono due metodi tradizionali noti come metodi di Turkevich e di Brust.

Metodo di Turkevich.^{2,14} Il metodo di Turkevich consiste nella riduzione di HAuCl_4 (precursore di oro) mediante il citrato trisodico. Fra tutti i riducenti e stabilizzanti per la *sintesi in situ* di formazione delle AuNPs, il citrato è stato considerato il più popolare per lungo tempo, dalla sua introduzione nel 1951 da parte di Turkevich. A livello operativo, occorre portare all'ebollizione una soluzione acquosa di HAuCl_4 e successivamente aggiungere il citrato trisodico. Si forma così una soluzione colloidale di colore rosso, e le dimensioni delle AuNPs sono di circa 15-20 nm. Nel 1973 French pubblicò un miglioramento, riuscendo ad ottenere un vasto intervallo di dimensioni delle AuNPs, da 15 a 150 nm, controllando il rapporto tra HAuCl_4 e il citrato sodico. Il citrato trisodico ha una duplice funzione: è il riducente e lo stabilizzante; infatti, oltre a ridurre il precursore di oro, circonda le AuNPs, adsorbendosi su di esse, stabilizzandole e prevenendo la loro aggregazione per via elettrostatica.¹⁵

Dal momento che tale processo è di natura chimica, le dimensioni delle AuNPs possono variare dai 5 ai 150 nm in funzione delle condizioni di sintesi

(concentrazione dei reagenti, pH, temperatura). Infatti la presenza del sale citrato modifica il pH del sistema e influenza la distribuzione delle dimensioni delle AuNPs. Ad esempio, Kimling *et al.* trovò che ad alte concentrazioni di citrato si stabilizzano rapidamente AuNPs di piccolo diametro, mentre basse concentrazioni di citrato formano AuNPs con diametri maggiori fino all'aggregazione del sistema colloidale.

In generale il citrato svolge un ruolo come agente stabilizzante nella preparazione delle AuNPs in sintesi che richiedono temperature relativamente elevate a causa del suo scarso potere riducente. Fu poi introdotto un metodo di sintesi in cui il citrato è l'agente stabilizzante e come riducente viene usato NaBH_4 . Le AuNPs sono ottenute aggiungendo a una soluzione acquosa di HAuCl_4 una miscela di citrato/ NaBH_4 , a temperatura ambiente. Con questo metodo la dimensione delle AuNPs si abbassa fino a 6 nm, dimensioni decisamente più piccole rispetto al diametro medio di oltre 20 nm ottenuto con il metodo di Turkevich (Figura 3).

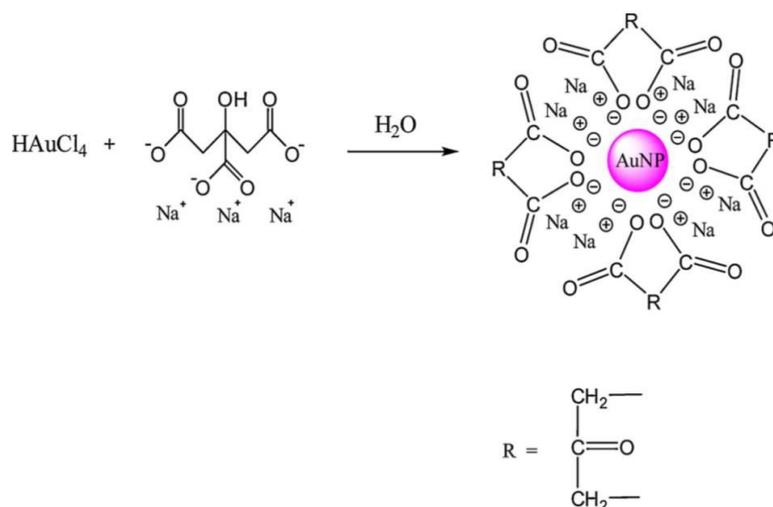


Figura 3 – Schema della sintesi di Turkevich.²

Recentemente, un'altra notevole modifica del metodo di Turkevich coinvolge l'inverso ordine di aggiunta; infatti alla soluzione di citrato si aggiunge la soluzione acquosa di HAuCl_4 . Così condotta, la sintesi produce AuNPs monodisperse con dimensione relativamente piccola, inferiore ai 10 nm.

Metodo di Brust e Brust-Schiffrin.^{2,16,17} Il metodo di Brust consiste nella formazione di AuNPs mediante una sintesi *in situ* bi-fasica utilizzando un sale di alchilammonio come il tetraottilammonio-bromuro (TOAB).¹⁷ Una soluzione acquosa di HAuCl₄ viene addizionata a una soluzione organica di toluene contenente TOAB. Agitando energeticamente il sistema, il TOAB viene a contatto con l'oro, e funge da agente di trasferimento di fase della specie Au(III) come [AuCl₄]⁻TOA⁺ dalla fase acquosa a quella organica. Le due fasi vengono dunque separate. Alla fase organica viene addizionata una soluzione acquosa di NaBH₄ e agitando energeticamente, in modo tale che le due fasi entrino in contatto, il complesso di oro viene ridotto. In questo modo si ottengono AuNPs di dimensioni di 5-10 nm. È importante sottolineare che il TOAB non lega fortemente l'oro e quindi, nel tempo, le AuNPs tendono ad aggregarsi e a precipitare. Per prevenire l'aggregazione, si aggiunge uno stabilizzante, come un tiolo. Tale sintesi *in situ*, nota come metodo di *Brust e Schiffrin*, pubblicato nel 1994, è stato il primo metodo in grado di preparare AuNPs stabilizzate da sistemi tiolici.¹⁷ Questo metodo ha raggiunto subito un grande successo per diversi motivi tra i quali la facilità di esecuzione della sintesi in condizioni blande, l'elevata stabilità termica e in aria delle AuNPs formate, il fatto che le AuNPs possono essere isolate e ri-dissolte ripetutamente senza comportare la loro aggregazione o decomposizione, il facile controllo della dimensione inferiore ai 5 nm con stretta dispersità. Le AuNPs sono stabilizzate da legami relativamente forti Au-S e il loro diametro è compreso nell'intervallo da 2 a 5 nm con forme ottaedriche e icosaedriche. L'agente contenente zolfo inibisce il processo di crescita: maggiori rapporti molari S/Au danno dimensioni del nucleo piccole. Aggiungendo rapidamente il riducente, e raffreddando la soluzione, è possibile produrre AuNPs ancora più piccole e monodisperse. La reazione con il tiolo avviene presumibilmente per addizione ossidativa del legame S-H agli atomi di Au⁽⁰⁾ sulla superficie delle AuNPs. Due legami Au-H contigui sono in grado di fornire una via veloce agli atomi di H, favorendo l'eliminazione riduttiva di H₂. Recentemente, utilizzando la spettroscopia Raman, Li *et al.* ha dimostrato l'intero meccanismo della sintesi di Brust-Schiffrin, mostrando la formazione dei legami Au-S sulla superficie delle AuNPs, rivelando che tali legami si formano solo dopo l'aggiunta del riducente. Il metodo consiste nella stessa procedura

descritta in precedenza, solo che quando si raccoglie la fase organica contenente $\text{TOA}^+[\text{AuCl}_4]^-$ si aggiunge l'alcanotiole (Figura 4).

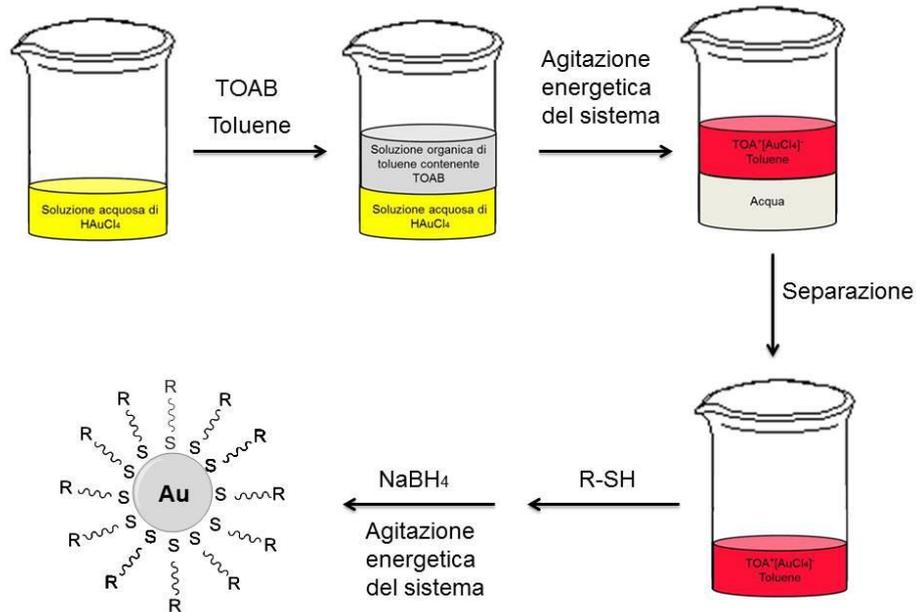


Figura 4- Illustrazione della procedura di sintesi di AuNPs con il metodo di Brust-Schiffrin.

Nel 1995 il metodo è stato migliorato ed esteso ad una procedura nella quale il tiolo (*p*-mercaptofenolo) stabilizza le AuNPs senza l'aggiunta dell'agente di trasferimento in soluzione di metanolo. In questo modo, evitando l'aggiunta del TOAB, si prevengono impurezze dovute all'agente di trasferimento. Il metanolo è un eccellente solvente poiché solubilizza sia il precursore di oro che il *p*-mercaptofenolo, rendendo il sistema a singola fase. Qualsiasi tiolo solubile nello stesso solvente di HAuCl_4 (metanolo, etanolo o acqua) consente l'uso di un sistema monofase per sintesi di AuNPs. Negli anni successivi, ci sono state una grande varietà di pubblicazioni utilizzando la procedura monofase. La forza dell'agente riducente utilizzato nel metodo di Brust-Schiffrin è molto più grande di quella del citrato usato nel metodo Turkevich e, secondo la teoria di Marcus, la velocità di reazione utilizzando NaBH_4 risulta maggiore rispetto all'utilizzo del citrato. La diretta conseguenza dell'utilizzo di un agente che abbia maggiore forza riducente è la più piccola dimensione delle AuNPs.

1.2.2. Caratteristiche delle AuNPs

Il colore di un materiale metallico dipende dall'interazione della radiazione elettromagnetica, con frequenze nel visibile e nell'ultravioletto, con gli elettroni di valenza del metallo. Quando è applicato un campo elettrico (ad esempio il metallo è colpito dalla radiazione elettromagnetica della luce), tali elettroni possono oscillare e muoversi in fase a una propria frequenza, detta *frequenza di plasma*. Il sistema radiazione elettromagnetica - elettroni di valenza entra in risonanza e il moto oscillatorio avrà dunque una propria frequenza, detta *frequenza di risonanza*. Il moto sinusoidale seguito dagli elettroni è detto plasmone. Il campo elettromagnetico può propagarsi efficacemente alla sola frequenza di plasma. Nel caso dell'oro, esso assorbe principalmente nel viola e nelle frequenze adiacenti: le frequenze rimanenti si sommano e di conseguenza gli oggetti ci appaiono gialli.

Anche nel caso delle nanoparticelle metalliche l'interazione della radiazione luminosa con gli elettroni di valenza provoca l'oscillazione collettiva degli elettroni di valenza. Tuttavia, nel caso dei sistemi in scala nanometrica, il moto oscillatorio non dipende solo dal materiale, ma anche dalla dimensione e forma delle NPs e dalla costante dielettrica del mezzo in cui sono immerse. Gli elettroni di valenza nei metalli possono essere considerati liberi. Gli elettroni degli orbitali *d* dell'oro sono liberi di percorrere il materiale: quando la radiazione elettromagnetica incide sulle AuNPs, induce un dipolo elettrico, spostando gli elettroni di valenza e provocando uno sbilanciamento di carica sulla superficie in cui una parte si carica positivamente e una negativamente, (figura 5). Il percorso libero medio degli elettroni nell'oro è di circa 50 nm: in particelle d'oro più piccole di questa dimensione ci si aspetta che ogni interazione sia sulla superficie.³ L'eccitazione collettiva delle cariche elettroniche è detta *Risonanza Plasmonica di Superficie Localizzata (LSPR)* per sottolineare il fatto che tali moti collettivi hanno luogo sulla superficie della nanoparticella (figura 6).³

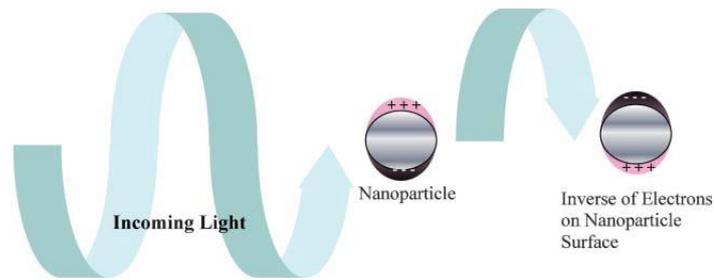


Figura 5- origine della risonanza plasmonica: interazione tra gli elettroni nella banda di conduzione con la luce.

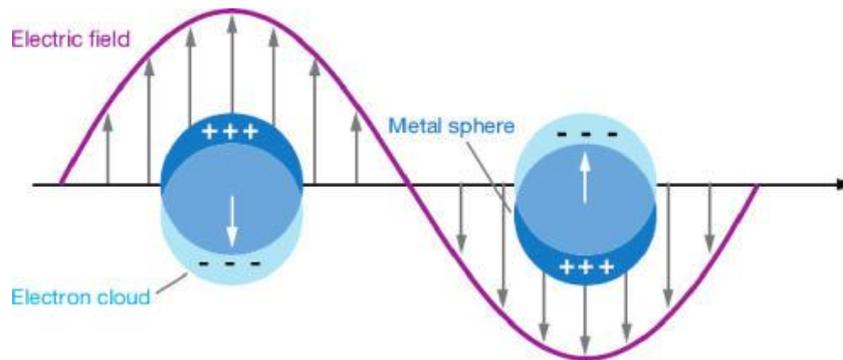


Figura 6- Rappresentazione dell'interazione tra il campo elettrico della radiazione luminosa e gli elettroni liberi di valenza in nanoparticelle metalliche

Al cambiare della forma e della dimensione delle NPs metalliche, cambia anche la geometria della superficie, causando uno spostamento della densità del campo elettrico. Questo, a sua volta causa provoca un cambiamento della frequenza di oscillazione degli elettroni generando diverse proprietà ottiche, inclusi assorbimento e scattering (figura 7). Per questo motivo le nanoparticelle d'oro, così come le nanoparticelle dei metalli nobili in genere, hanno caratteristici colori brillanti.

Il fenomeno della risonanza plasmonica superficiale non avviene nei materiali bulk; infatti, la bassa area superficiale di un materiale massivo comporta una bassa densità di elettroni liberi sulla superficie, mentre nelle NPs l'area superficiale è massimizzata e la densità di elettroni liberi sulla superficie è alta.

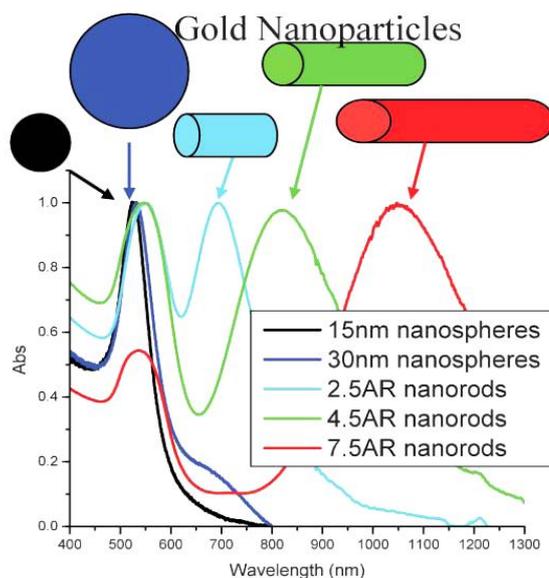


Figura 7 – Dipendenza del colore in funzione della forma e della dimensione della AuNPs.

1.2.3. Catalisi di AuNPs

La catalisi è fondamentale in molte reazioni, in quanto ha la capacità di abbassare l'energia di attivazione, aumentando la velocità della reazione e quindi, in genere, la resa. L'oro massivo è un metallo nobile ed è dunque cataliticamente inerte; pertanto, per molto tempo, si è creduto che l'oro non avesse attività catalitica. Tuttavia, nel 1987, Haruta dimostrò l'attività catalitica delle AuNPs nell'ossidazione del CO.^{4,12,13} Inoltre fu osservato che tanto più piccoli sono i diametri delle AuNPs, tanto maggiore è la loro attività catalitica, seppur con una più spiccata tendenza all'aggregazione.

La catalisi dell'oro nanoparticellare è un argomento di ricerca molto attuale per diversi motivi. Innanzitutto l'attività catalitica dell'oro è strettamente correlata alle dimensioni delle particelle nella scala nanometrica. L'oro è il classico esempio di quelle proprietà che si osservano solo nelle NPs e che poi scompaiono all'aumentare delle dimensioni; infatti, l'attività catalitica diminuisce notevolmente quando il diametro delle AuNPs è superiore a 10 nm. Si è dimostrato che l'oro può essere un catalizzatore efficace per una serie di reazioni di grande importanza quali ossidazioni selettive, idrogenazioni di substrati organici, sintesi diretta dell'acqua ossigenata, riduzione di NO in N₂. L'oro è stato talvolta legato con altri metalli quali Pd, Cu e Ag, ma da solo mostra un'attività catalitica elevata ed eccezionale. Come illustrato in figura 8, le pubblicazioni sulla catalisi dell'oro sono aumentate in modo esponenziale negli

ultimi 20 anni e il tasso di pubblicazione non evidenzia segni di declino.⁴ Infatti, la possibilità di utilizzare meno materiale e avere proprietà diverse per differenti forme di NPs è davvero molto interessante.

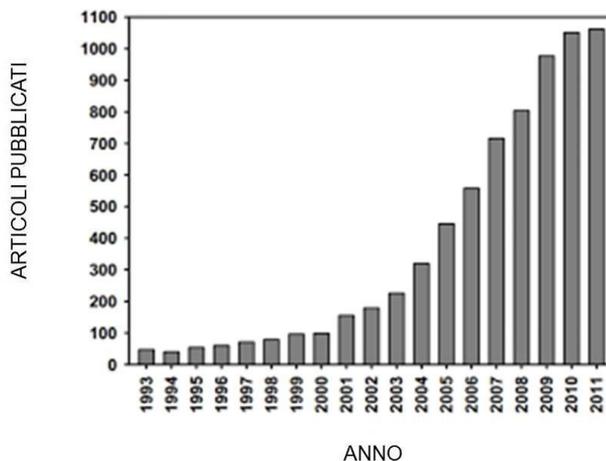


Figura 8- Articoli pubblicati sul tema dei catalizzatori d'oro. Fonte: Web of Science, Thomson Reuters.

La catalisi delle AuNPs è stata investigata sia in catalisi omogenea, dove sia i reagenti che il catalizzatore sono nella stessa fase, sia in catalisi eterogenea, dove il catalizzatore è supportato su un materiale solido. I sistemi eterogenei facilitano il riciclo del catalizzatore ottimizzando la quantità di metallo utilizzato.

1.3. Nanoparticelle di silice

Un sistema colloidale è una sospensione costituita da una fase dispersa in un'altra continua. Tipicamente, la dispersione ha dimensioni nell'intervallo da 1 a 1000 nm. Pertanto le forze a breve raggio, quali attrazioni di van der Waals e le cariche superficiali, dominano, mentre la forza di gravità è trascurabile. Esistono diversi tipi di sistemi colloidali tra i quali: *sol* (fase solida dispersa in una liquida), *aerosol liquido* (fase liquida dispersa in una gassosa), *aerosol solido* (fase solida dispersa in una gassosa), *emulsione* (fase liquida dispersa in un liquido, non miscibile), *schiuma* (fase gassosa dispersa in una liquida).

In un processo *sol-gel* i precursori sono in genere alcossidi di metalli o metalloidi, ad esempio alcossisilani.⁵ Partendo da tali composti, il processo

prevede la sintesi di soluzioni colloidali tipo *sol*, che a loro volta costituiscono i precursori per la formazione di un *gel*. Il gel è tipicamente un reticolo inorganico continuo contenente una fase liquida interconnessa. Il processo *sol-gel* avviene tramite reazioni di idrolisi e condensazione dei precursori. L'idrolisi avviene con attacco nucleofilo dell'ossigeno contenuto nell'acqua sull'atomo centrale, ad esempio silicio:⁵



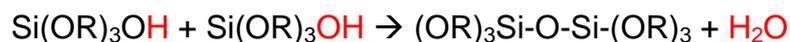
R = H, gruppo alchilico

in base alla quantità di acqua e al catalizzatore utilizzato, l'idrolisi può procedere fino a completezza:

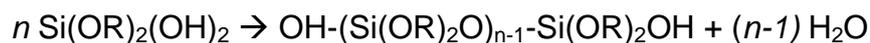


o può essere fermata quando il metallo è solo parzialmente idratato $[\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n]$.

La reazione di condensazione coinvolge reazioni di addizioni tra le molecole formate nello step precedente. Tipicamente le reazioni di condensazione procedono con eliminazioni di piccole molecole come acqua o alcol:



Reazioni consecutive di idrolisi e condensazione portano alla formazione di una catena polimerica a base di silicio:



$$n = 100\,000$$

La polimerizzazione avviene in tre fasi consecutive: la polimerizzazione del monomero per formare dei primi dimeri; la crescita; la connessione delle

particelle nella catena con la fase continua liquida, fenomeno che porta alla formazione del *gel*. La polimerizzazione deve dunque essere controllata.

Il silicio è il metallo più abbondante sulla terra. L'idrolisi e la condensazione dei silicati per formare polisilicati e particelle sono note anche in sistemi naturali. Per esempio, l'opale è un minerale amorfo di silice idrata ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) in cui il contenuto di acqua è variabile. La formazione dell'opale avviene mediante una lenta deposizione di un gel colloidale di silice. Ripetuti step di idrolisi e condensazione che coinvolgono la silice portano alla formazione di specie polisilicati acquose che sotto certe condizioni, evolvono in particelle sferiche di SiO_2 anidra.

I più comuni tetraalcoossisilani utilizzati come precursori nelle sintesi *sol-gel* per la formazione della silice sono il tetraetossisilano [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$] e il tetrametossisilano [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$], generalmente abbreviati rispettivamente come TEOS e TMOS.⁵

La sintesi di Stöber permette la crescita controllata di particelle sferiche di silice di dimensioni uniformi (figura 9) mediante idrolisi di un alchil silicato e successiva condensazione in soluzione alcolica o acquosa.⁶

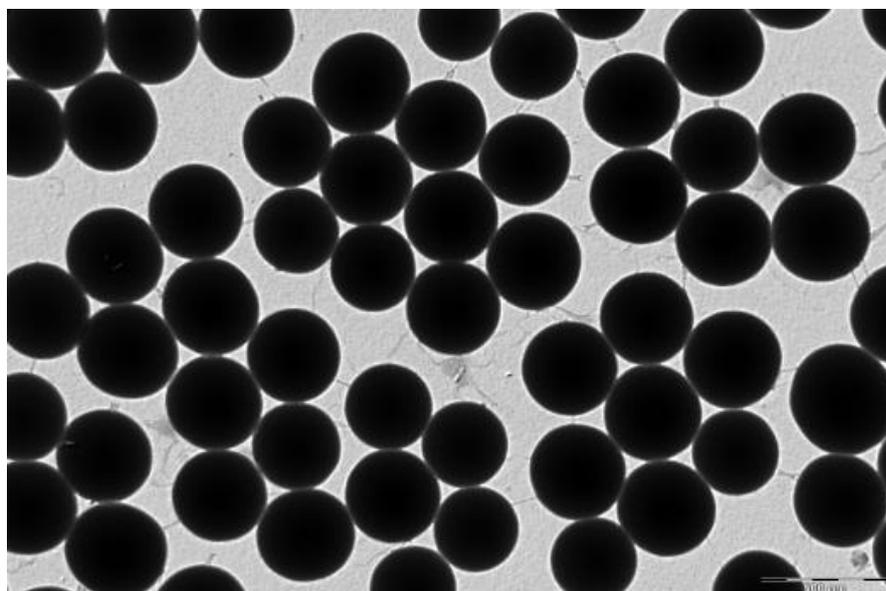


Figura 9- Immagine TEM di nanoparticelle di SiO_2 ottenute con la sintesi di Stöber.

$$\Phi(\text{SiO}_2\text{NPs}) = (360 \pm 15) \text{ nm}$$

L'ammoniaca è utilizzata come catalizzatore morfologico. In assenza di ammoniaca si ottengono particelle di silice che floccula in forme irregolari. È

dunque evidente che l'ammoniaca influenzi la morfologia della silice ottenuta. In base alla quantità di ammoniaca utilizzata si ottengono particelle di silice in sospensione con dimensioni nell'intervallo che va da 0.05 μm a 2 μm di diametro. In particolare, aumentando la concentrazione di ammoniaca si producono particelle di diametri maggiori, ottenendo dimensioni più grandi quando il sistema di reazione è saturo di ammoniaca. Al contrario, la diversa quantità di alchil silicato non influenza in nessun modo la morfologia della silice.⁶

1.4.Catalisi eterogenea di AuNPs

Il ruolo principale di un supporto è evitare la coalescenza e l'agglomerazione delle NPs. Le proprietà del supporto, quali area superficiale, presenza di gruppi funzionali quali gruppi ossidrilici, densità dei difetti, fase cristallina, influenzano la capacità di adsorbimento. Inoltre il supporto può svolgere due ruoli nella catalisi: può, infatti, giocare un ruolo diretto (ed essere quindi attivo a livello catalitico) oppure indiretto (ed essere inerte).

Le generali procedure di preparazione di catalizzatori eterogenei di AuNPs sono note come *adsorption* e *deposition-precipitation*.⁷ Per entrambi i procedimenti, il meccanismo per la formazione di AuNPs supportate consiste nell'adsorbimento di complessi di oro sulla superficie solida del supporto. La principale differenza tra i due metodi è il pH di esercizio: nell'*adsorption* le specie d'oro utilizzate sono ioniche, mentre nel *deposition-precipitation* sono neutre.

Il metodo *adsorption* consiste nello sciogliere, sopra il supporto, sali di AuCl_4^- permettendo lo scambio di ioni Cl^- con ioni OH^- . Tale scambio, seppur lento, causa un aumento del pH formando complessi di Au(III) del tipo $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$. Il pH svolge un ruolo cruciale per la distribuzione reale di specie di Au(III) e nel controllo della carica netta del supporto solido. Infatti quando il pH è inferiore o superiore al punto isoelettrico, la superficie del supporto diventa rispettivamente carica positivamente o negativamente. Inoltre il pH gioca un ruolo fondamentale nel controllo della dimensione delle NPs. Dopo l'ancoraggio sulla superficie del precursore di oro, quest'ultimo viene ridotto per aggiunta di un agente riducente. Si ritiene che, dopo la riduzione, la formazione delle NPs avvenga in due step successivi: nucleazione e crescita. Una volta che gli atomi di oro sono organizzati in piccoli nuclei, avviene la crescita che porta alle AuNPs

di dimensioni finali. L'aurofilicità, che è la tendenza dell'oro a formare legami Au-Au, gioca un ruolo fondamentale durante la nucleazione. I principali parametri che influenzano la crescita sono: la concentrazione, il carico di oro sulla superficie e la presenza degli ioni Cl^- . Ad esempio, è stato osservato che all'aumentare della concentrazione del precursore, la dimensione delle AuNPs diminuisce. È noto che la presenza di cloruri favorisce l'aggregazione delle AuNPs sul supporto, poiché ne promuove la mobilità. È dunque dannoso per l'attività catalitica, ed è fondamentale assicurarsi di averlo rimosso completamente, mediante lavaggi e flussi di idrogeno.⁷

Il metodo *deposition-precipitation* è una valida alternativa al metodo *adsorption* quando l'idrolisi di AuCl_4^- provoca un aumento del pH, che a sua volta può formare $\text{Au}(\text{OH})_3$ insolubile. In questi casi, l'idrossido precipita e si adsorbe sulla superficie del supporto. Questa procedura fu utilizzata per la prima volta dal gruppo di ricerca di Haruta ed è oggi il metodo più diffuso per la preparazione di catalizzatori eterogenei di oro. Haruta propose che la precipitazione di $\text{Au}(\text{OH})_3$ abbia luogo esclusivamente sui difetti, che agiscono come siti di nucleazione. In seguito, la formazione delle AuNPs avviene per nucleazione e crescita. La dimensione finale delle AuNPs è il risultato della combinazione di diversi parametri tra i quali carico d'oro, natura della superficie solida, presenza di cloruri, trattamenti termici. La quantità di cloruri è diminuita quando la procedura è condotta a elevati valori di pH; questo spiega la bassa mobilità dell'oro, in quanto avviene lo scambio dei leganti Cl^- con OH^- per l'oro, e la dimensione delle AuNPs che risultano di dimensioni minori, rispetto alla procedura *adsorption*. Dopo la deposizione e precipitazione delle specie insolubili, l'ultimo step è la riduzione dei cationi di oro per formare clusters metallici. Tale riduzione può essere eseguita mediante un trattamento termico del solido sotto flusso di idrogeno.⁷

La differenza principale tra queste due tecniche è che la grande mobilità delle specie d'oro formate nell'*adsorption* con specie anioniche può condurre alla formazione di NPs di dimensioni maggiori e quindi meno attive. Tuttavia, nel caso di supporti aventi un basso punto isoelettrico, il metodo *deposition-precipitation* non è appropriato, in quanto richiede elevati valori di pH per idrolizzare HAuCl_4 , utilizzato comunemente come precursore di oro. In queste condizioni si ha una debole interazione tra la superficie del supporto (carica

negativamente oltre il punto isoelettrico) e specie di Au(III) del tipo $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$ che ostacola l'assorbimento di oro e facilita la mobilità delle AuNPs.

1.4.1. Sintesi di catalizzatori d'oro supportati su silice

La silice, spesso utilizzata come supporto, ha un basso punto isoelettrico (circa 2) e pertanto, sulla base di quanto evidenziato nel paragrafo precedente, il metodo *deposition-precipitation* non è appropriato per tale materiale.⁴ La silice è un materiale attraente poiché ha strutture porose, ordinate e controllabili, eccellenti proprietà meccaniche, elevata area superficiale e ottima stabilità termica. I supporti di silice sono molto adatti perché forniscono un'elevata dispersione di nanoparticelle metalliche e facilitano l'accesso dei substrati ai siti attivi. Per queste ragioni sono stati fatti notevoli sforzi per lo sviluppo di metodi idonei per sintetizzare catalizzatori di oro supportati su questi materiali.

I metodi più utilizzati per la preparazione di tali catalizzatori includono la modificazione della superficie del supporto di SiO_2 con gruppi funzionali organici, che può essere effettuata con due metodi: *grafting* e *co-condensazione*. Il *grafting* (figura 10) consiste nel modificare la superficie della silice con gruppi funzionali organici prima dell'aggiunto dell'oro per promuovere l'interazione tra il precursore di oro e il supporto.⁴ Questa interazione è fondamentale al fine di evitare la mobilità e prevenire l'aggregazione delle AuNPs sulla superficie della silice. La procedura generale per sintetizzare catalizzatori di oro supportato su silice funzionalizzata con quest'approccio, consiste di due fasi: il *grafting* dei leganti sulla superficie del supporto e il carico di oro. La prima fase (*grafting*) consiste nella reazione di un gruppo funzionale organico adatto, in genere organosilani contenenti gruppi amminici o tiolici, con la silice in un solvente idoneo e sotto flusso di azoto. Recuperato il solido a fine reazione, si disperde in una soluzione acquosa del precursore di oro. Solitamente si utilizza una soluzione acquosa di HAuCl_4 che da gialla passa a incolore quando avviene lo scambio ionico tra la superficie e la soluzione del precursore. Recuperato il solido per filtrazione, i catalizzatori sono lavati abbondantemente con acqua deionizzata per rimuovere gli ioni cloruro residui, essiccati e successivamente calcinati per ridurre le specie ossidate Au(III) a particelle d'oro metallico Au^0 , che

risultano fortemente attaccate al supporto. I catalizzatori preparati con questo metodo possono anche essere ridotti in H_2 o chimicamente utilizzando una soluzione di $NaBH_4$.

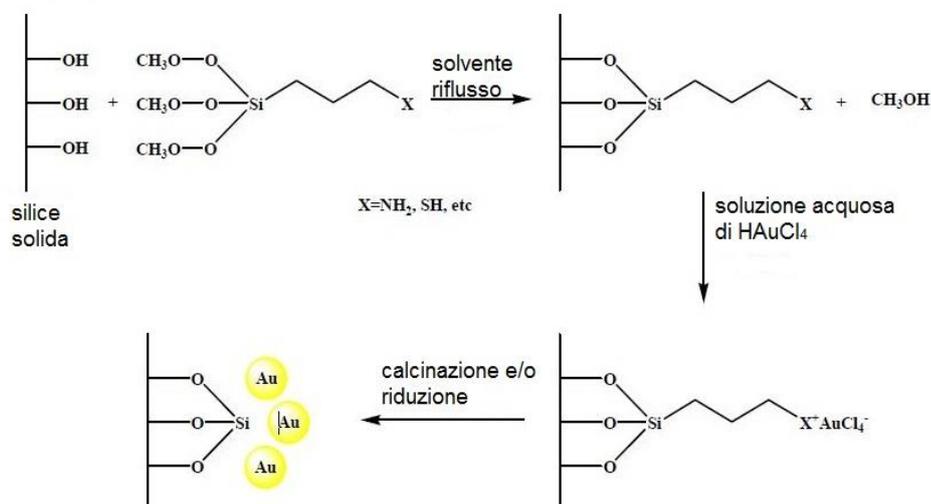


Figura 10 – Procedura generale per la sintesi di catalizzatori d'oro supportati su silice funzionalizzata via grafting.

Una seconda metodologia per funzionalizzare la silice è la co-condensazione (figura 11). Tale metodo consiste nella co-idrolisi e policondensazione del TEOS (ortosilicato tetraetile) con un gruppo funzionale organico, generalmente un organo silano ($RSi(OR')_3$) in grado di caricare positivamente la superficie della silice condensata.⁴ Questo metodo consente ai gruppi funzionali di rimanere ancorati covalentemente sulle pareti della silice. Lo step successivo consiste nell'aggiunta di un precursore di Au(III): le AuNPs vengono formate mediante il metodo *deposition-precipitation*. Una volta che il catalizzatore è stato filtrato lavato ed essiccato, si procede alla calcinazione per ridurre le specie di Au(III) in particelle metalliche di Au^0 . La riduzione può avvenire anche sotto flusso di H_2 o chimicamente con una soluzione di $NaBH_4$.

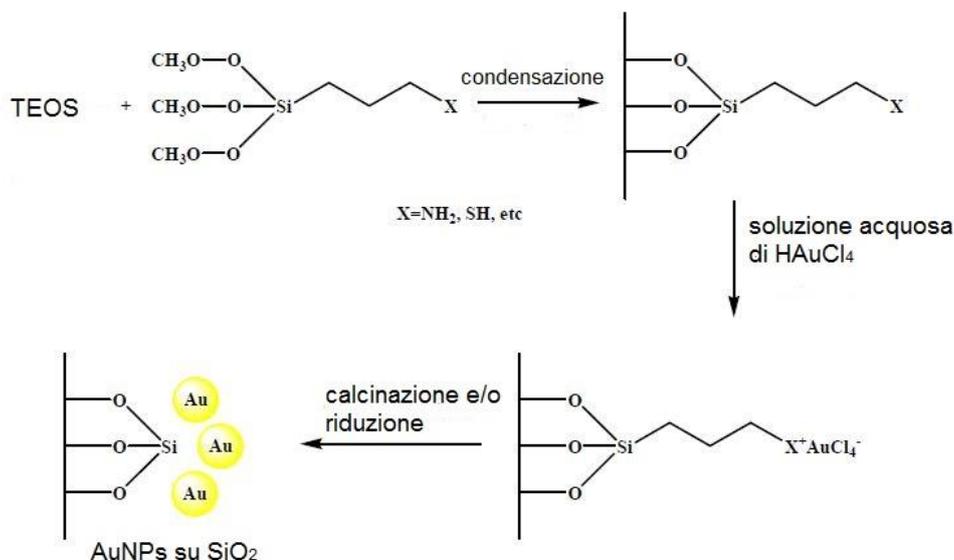
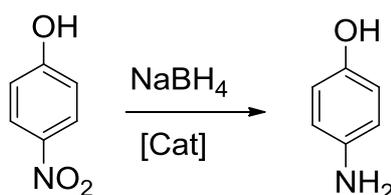


Figura 11 – procedura generale per la sintesi di catalizzatori d'oro supportati su silice via condensazione.

1.4.2. Riduzione di composti nitro-aromatici

Come già detto in precedenza, la catalisi ha lo scopo di abbassare l'energia di attivazione e l'oro nanoparticellare può essere il catalizzatore per varie reazioni. L'attività catalitica delle AuNPs può essere investigata studiando la reazione di riduzione del 4-nitrofenolo (4-NP) a 4-amminofenolo (4-AP) in presenza di NaBH_4 , processo che non avviene in assenza di catalisi (Schema 1).



Schema 1 – Riduzione del 4-nitrofenolo.

La reazione è condotta nel seguente modo: a una soluzione di 4-NP è aggiunta una soluzione acquosa di NaBH_4 . All'aggiunta della soluzione di NaBH_4 il picco massimo di assorbimento del 4-NP, a 317 nm, subisce uno spostamento a 400 nm, corrispondente alla formazione dello ione 4-nitrofenolato (4-NP^-). Nonostante l'utilizzo di un forte riducente, come NaBH_4 , il picco a 400 nm resta inalterato per molto tempo, evidenziando l'incapacità dello stesso agente

riducente a ridurre il 4-NP.¹⁸ L'aggiunta di un opportuno catalizzatore d'oro provoca la conseguente riduzione del 4-NP⁻, e dunque la diminuzione della banda a 400 nm e la contemporanea comparsa di un nuovo picco di assorbimento a 300 nm attribuito alla formazione del 4-AP (figura 12).⁸ Sperimentalmente, utilizzando un eccesso di NaBH₄, è plausibile supporre che la concentrazione di BH₄⁻ in soluzione resti costante durante tutta la prova catalitica, e che dunque ci si trovi in una condizione di pseudo-primo ordine. In letteratura sono riportati diversi esempi di tale reazione testando vari tipi di catalizzatori. Generalmente la costante cinetica è dell'ordine di 10⁻³ s⁻¹, in accordo tra i diversi studi cinetici riportati in letteratura per questa reazione.

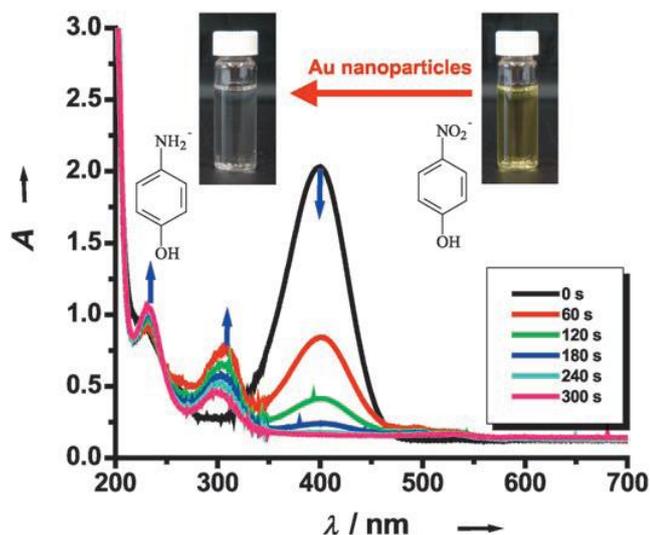
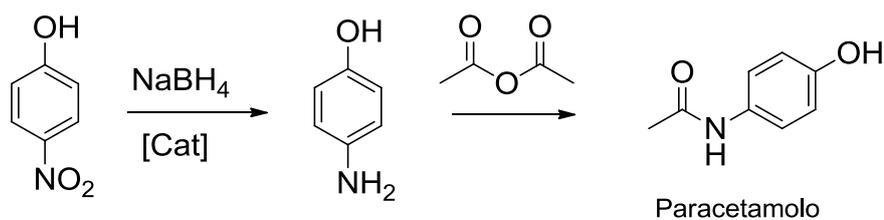


Figura 12 – spettri UV-Vis acquisiti in modo successivo durante la reazione di riduzione di 4-NP a 4-AP in presenza di NaBH₄ e un catalizzatore di oro nanoparticellare.

Questa reazione è stata scelta non solo per la facilità con cui può essere seguita con l'UV-Vis, ma anche perché il 4-AP ha una forte importanza industriale. Nelle industrie farmaceutiche, ad esempio, il 4-NP è utilizzato come starting material per la produzione del 4-AP, che è un importante componente per la sintesi di diversi farmaci analgesici. Ad esempio il paracetamolo è sintetizzato per reazione tra il 4-AP e l'anidride acetica (Schema 2).⁹



Schema 2 – Sintesi farmaceutica del Paracetamolo.

1.4.3. Nanoparticelle d'oro supportate su Silice-Polietilenimina commerciale

Il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il lavoro di tesi sperimentale ha precedentemente sviluppato catalizzatori eterogenei di AuNPs supportati su silice-polietilenimina (SiO₂-PEI) commerciale.¹⁰ La SiO₂-PEI, utilizzata generalmente come resina cationica per scambio ionico, è stata caratterizzata con diverse tecniche quali TGA-DSC, spettroscopia FTIR e ATR-FTIR, microscopia SEM, titolazioni acido-base, analisi di area superficiale e porosità. Da tali analisi sono quindi state definite diverse caratteristiche della SiO₂-PEI: materiale organico (12% in peso), concentrazione dei gruppi amminici sulla superficie (0.103 mmol/g), area superficiale specifica (335 m²/g), volume totale di pori (0.347 cm³/g), dimensione media dei pori (31.9 Å). La preparazione del catalizzatore prevede l'aggiunta di una soluzione di HAuCl₄ a una dispersione acquosa di SiO₂-PEI, agitata a 25°C. Dopo pochi minuti, si nota un cambiamento di colore della soluzione di HAuCl₄, da giallo a incolore, facilmente seguibile all'UV-Vis: è stata infatti monitorata la diminuzione dell'assorbanza a $\lambda = 300$ nm, picco massimo di assorbimento del HAuCl₄. Questo cambiamento di colore è indice dell'immediato assorbimento dell'acido cloroaurico sulla superficie del supporto. La silice diventa marrone – rossa (Figura 13), indice della formazione delle AuNPs sul supporto: dopo la deposizione, si ha la riduzione di Au(III) a Au⁰ ad opera della funzionalità della silice. La tonalità e l'intensità della colorazione del catalizzatore dipendono dal tempo di reazione e dall'iniziale concentrazione dell'HAuCl₄: sono stati prodotti vari tipi di catalizzatori modificando appunto queste due variabili.

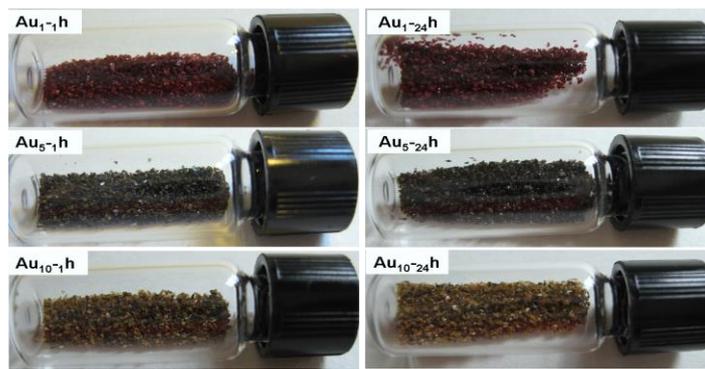


Figura 13 – Fotografie dei campioni AuNPs/SiO₂-PEI. I campioni sono siglati nel seguente modo Au_x-y_h, dove x è la concentrazione (mmol) di HAuCl₄ e y = tempo di reazione espresso in ore.

L'attività catalitica dei vari catalizzatori AuNPs/SiO₂-PEI è stata testata sulla riduzione del 4-NP a 4-AP (discussa nel paragrafo precedente). Tali catalizzatori sono attivi per la reazione provata con costanti cinetiche dell'ordine di 10⁻⁴ s⁻¹, in Figura 14 è riportato un esempio di cinetica e di cicli per il catalizzatore Au₁-1_h

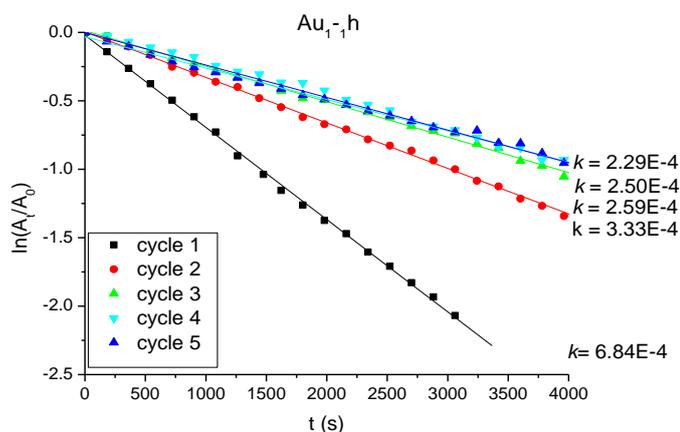


Figura 14 – Diminuzione del $\ln(A_0/A_t)$ del 4-NP⁻ in funzione del tempo. A fine reazione il catalizzatore viene recuperato, lavato, asciugato e riutilizzato per il ciclo successivo.

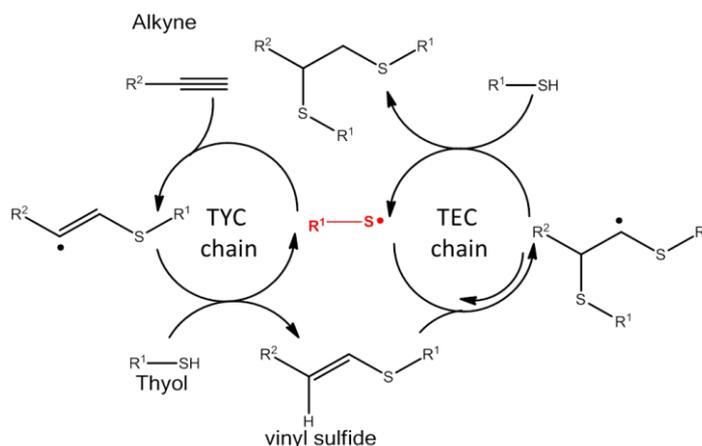
Questo lavoro ha mostrato che la SiO₂-PEI può essere un buon supporto per catalizzatori eterogenei di oro in quanto, oltre a essere un materiale disponibile, la sintesi di catalizzatori AuNPs/SiO₂-PEI, e questo è un dettaglio che va assolutamente sottolineato, non prevede l'aggiunta né di agenti riducenti né degli stabilizzanti tipicamente utilizzati nella sintesi di AuNPs.

1.5. Coupling radicalico "tiol-ino" via click chemistry

Il termine click-chemistry, introdotto da Sharpless nel 2001, si riferisce a un insieme di procedure, molte delle quali note da molti decenni, che hanno trovato nuova vita e nuovo interesse in quanto consentono la sintesi di molecole complesse (o parti chiave di esse) per assemblaggio di molecole semplici e piccole come se si trattasse di un gioco di costruzioni con mattoncini da collegare in maniera diretta, facile e affidabile (cioè con un "click").¹⁹ I criteri richiesti affinché una reazione si possa considerare parte della famiglia della click-chemistry sono piuttosto stringenti: le reazioni devono essere versatili, modulabili, avere rese molto elevate, essere (se richiesto) stereospecifiche, essere efficienti dal punto di vista dell'economia atomica, essere compatibili con ambienti acquosi e/o aria, in modo da necessitare di condizioni sperimentali banali e non macchinose, richiedere condizioni blande (temperature e pressione) e solventi comuni e non tossici, e i prodotti ottenuti devono essere stabili.

La reazione di coupling radicalico (indotta termicamente o fotochimicamente) tra un alchino e un tiolo (abbreviata con l'acronimo TYC, Thiol-Yne Coupling) rappresenta, assieme alla sua analoga TEC (Thiol-Ene Coupling), una delle reazioni più interessanti nell'ambito della click chemistry.^{11, 20} La reazione TYC, come ogni addizione radicalica, include tre fasi che consistono in iniziazione, propagazione e terminazione, come mostrato nello Schema 3. L'estrazione di idrogeno dal tiolo, processo che avviene in presenza di iniziatori termici o fotochimici, quali perossidi o composti fotosensibili che producono radicali per irraggiamento con luce UV, produce un solfanil radicale (fase di iniziazione). La successiva fase di propagazione consiste nell'addizione di questo radicale al triplo legame dell'alchino per produrre un β -solfanilvinil radicale. Quest'ultimo estrae poi un idrogeno da un'altra molecola di tiolo producendo un solfuro vinilico (monoaddotto) e un nuovo solfanil radicale che propaga la catena. In determinate condizioni il doppio legame C=C del monoaddotto può subire addizione da parte di un altro solfanil radicale per dare un α,β -ditiolalchil radicale, che a sua volta può estrarre un altro idrogeno dal tiolo per formare, come prodotto finale, un bis-solfuro (bisaddotto). Dato che l'addizione del solfanil radicale al doppio legame C=C del monoaddotto, a differenza dell'addizione dello stesso radicale al triplo legame dell'alchino di partenza, è sostanzialmente reversibile, le condizioni sperimentali giocano un

ruolo importante. Sono infatti fondamentali il rapporto molare tiolo-alchino, il solvente e la temperatura: una corretta scelta di tutti questi parametri può portare alla formazione selettiva di mono- o bis-addotti, con la possibilità per i primi, se isolati, di reagire con un secondo differente tiolo formando così bis-addotti non simmetrici (cioè bis-solfuri con diversi gruppi R¹), importante strumento nel campo delle bio-coniugazioni.¹¹



Schema 3 – Meccanismo TYC.

L'utilizzo della TYC nel campo della formazione e/o stabilizzazione di nanoparticelle di oro è sicuramente pionieristico: in letteratura esiste infatti un unico lavoro su un argomento affine²², lavoro dove peraltro il materiale (monoliti polimerici) funzionalizzato mediante TYC (tra cisteina e gruppi alchinilici collegati alle catene polimeriche) viene utilizzato per bloccare e stabilizzare sulla sua superficie nanoparticelle di oro preformate. Sistemi funzionalizzati in questo modo non sono mai stati studiati né per quanto riguarda la possibilità di intrappolare e nello stesso tempo ridurre precursori di oro per formare e stabilizzare AuNPs "one-pot" (come osservato per i sistemi SiO₂-PEI), né impiegando silice come supporto.

1.6. Scopo della tesi

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato sintetizzare e caratterizzare nuovi catalizzatori eterogenei a base di oro nanoparticellare (AuNPs) supportato su particelle di silice derivatizzata con funzionalità organiche. A questo scopo il lavoro è stato diviso in tre fasi.

Nella *Fase I* è stato preparato il supporto di silice funzionalizzata. I leganti scelti per funzionalizzare la silice presentano gruppi amminici, solfuri, e alchini. La scelta non è causale: sono, infatti, tutte funzionalità molto affini con l'oro, in grado di ridurlo spontaneamente a Au^0 e capaci nello stesso tempo di stabilizzare le AuNPs prodotte, prevenendone l'aggregazione.

Nella *Fase II* si è proceduto alla sintesi e alla caratterizzazione del catalizzatore di AuNPs supportate sulla silice funzionalizzata facendo reagire quest'ultima con acido cloroaurico.

Nella *Fase III* si sono testate le proprietà catalitiche di questi nuovi materiali nella reazione di riduzione del 4-NP a 4-AP.

Bibliografia

- ¹ The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, *Nanoscience and nanotechnologies. Opportunities and uncertainties*, Royal Society: London, **2004**.
- ² P. Zhao, N. Li, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 638.
- ³ S. Eustis, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 209.
- ⁴ L.-F. Gutiérrez, S. Hamoudi, K. Belkacemi, *Catalysts*, **2011**, 1, 97.
- ⁵ C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc.: New York, **1990**.
- ⁶ W. Stöber, A. Fink, *J. Colloid Interface Sci.*, **1967**, 26, 62.
- ⁷ A. Corma, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 2096.
- ⁸ J. Liu, G. Qin, P. Raveendran, Y. Ikushima, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2131.
- ⁹ R. S. Downing, P. J. Kunkeler, H. Bekkum, *Catal. Today* **1997**, 37, 121.
- ¹⁰ S. Fazzini, D. Nanni, B. Ballarin, M. C. Cassani, M. Giorgetti, C. Maccato, A. Trapananti, G. Aquilanti, S. I. Ahmed, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 118, 24538.
- ¹¹ M. Minozzi, A. Monesi, D. Nanni, P. Spagnolo, N. Marchetti, A. Massi, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 450.
- ¹² M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Lijima, *J. Catal.* **1989**, 115, 301.
- ¹³ M. Haruta, S. Tsuboda, T. Kobayashi, H. Kagehima, M. J. Genet, B. Demon, *J. Catal.* **1993**, 144, 175.
- ¹⁴ J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hiller, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55.
- ¹⁵ D. H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, **1994**.
- ¹⁶ M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R.J. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
- ¹⁷ M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D.J. Schiffrin, C.J. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1655.
- ¹⁸ J. Liu, G. Qin, P. Raveendran, Y. Ikushima, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2131.
- ¹⁹ H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2004.
- ²⁰ A. Massi, D. Nanni, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 3791.
- ²¹ M. Guerrouche, S. M. Chergui, M. M. Chehimi, B. Carbonnier, *Chem. Comm.* **2012**, 48, 7486.

Capitolo 2

2 Nanoparticelle d'oro supportate su nanoparticelle di silice alchino-funzionalizzate

Nanoparticelle di silice funzionalizzata possono essere sintetizzate per co-condensazione di un organosilano con il tetraetossisilano in soluzione alcalina (Figura 1). L'organosilano utilizzato è [3(2-propinilcarbammato)propil]trietossisilano (PPTEOS)¹.



Figura 1- SiO₂@Yne.

Questa funzionalizzazione condensata sulla silice è capace di catturare il precursore di oro (HAuCl₄), ridurlo e stabilizzare le AuNPs formate (Figura 2).

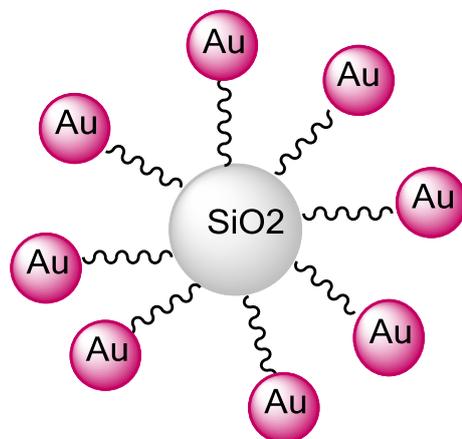


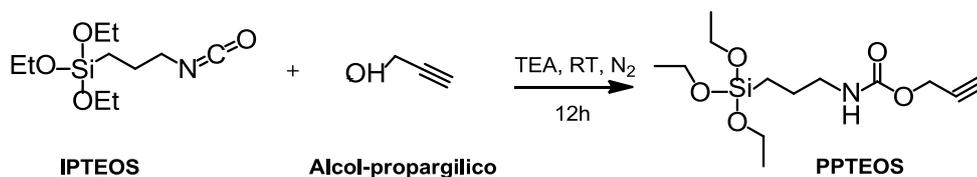
Figura 2 – Au-SiO₂@Yne.

Il supporto ($\text{SiO}_2\text{@Yne}$) e il catalizzatore eterogeneo di oro nanoparticellare supportato su silice funzionalizzata ($\text{Au-SiO}_2\text{@Yne}$) sono stati analizzati con diverse tecniche quali spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS), analisi termogravimetrica (TGA), microscopia elettronica a trasmissione (TEM), spettroscopia di assorbimento atomico (AAS), FT-IR e spettroscopia UV-Vis; l'attività catalitica è stata investigata nella riduzione del 4-NP a 4-AP.

2.1. Risultati e discussione

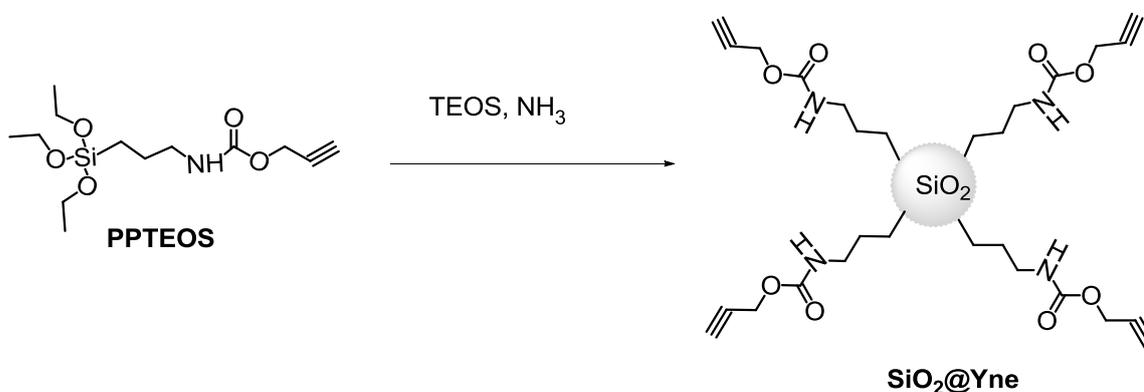
2.1.1. Sintesi e caratterizzazione di $\text{SiO}_2\text{@Yne}$

La sintesi del PPTEOS (Schema 1) è stata effettuata per reazione, catalizzata dalla trietilammina (TEA)², tra l'alcol propargilico e IPTEOS¹. Una volta purificato, si sono registrati gli spettri ^1H e ^{13}C NMR. Il PPTEOS è caratterizzato dalla presenza di un legame carbammato e un gruppo alchinico terminale.



Schema 1 – Sintesi del PPTEOS.

Una volta sintetizzato, il PPTEOS è stato fatto reagire con il TEOS in una sintesi *sol-gel* di *co-condensazione* della silice in presenza di ammoniaca, che funge da catalizzatore morfologico per il controllo delle dimensioni delle nanoparticelle di silice, alla temperatura di 40 °C per 24 h (Schema 2).



Schema 2 – Sintesi di $\text{SiO}_2\text{@Yne}$.

Seguendo la stessa procedura, ma in presenza di due diverse quantità di ammoniaca, sono stati preparati due tipi di silice alchino-funzionalizzata, $\text{SiO}_2@\text{Yne-a}$ e $\text{SiO}_2@\text{Yne-b}$, dove sono stati aggiunte, rispettivamente, 77 mmol e 32 mmol di ammoniaca.³ La dimensione e la morfologia delle nanoparticelle di silice funzionalizzata sono state determinate tramite misure DLS e TEM. Le immagini TEM (Figura 3) mostrano una geometria sferica per entrambi i campioni $\text{SiO}_2@\text{Yne}$, con un diametro medio di 79 ± 23 nm e 45 ± 6 nm per $\text{SiO}_2@\text{Yne-a}$ e $\text{SiO}_2@\text{Yne-b}$ rispettivamente, calcolate utilizzando il programma ImageJ.⁴

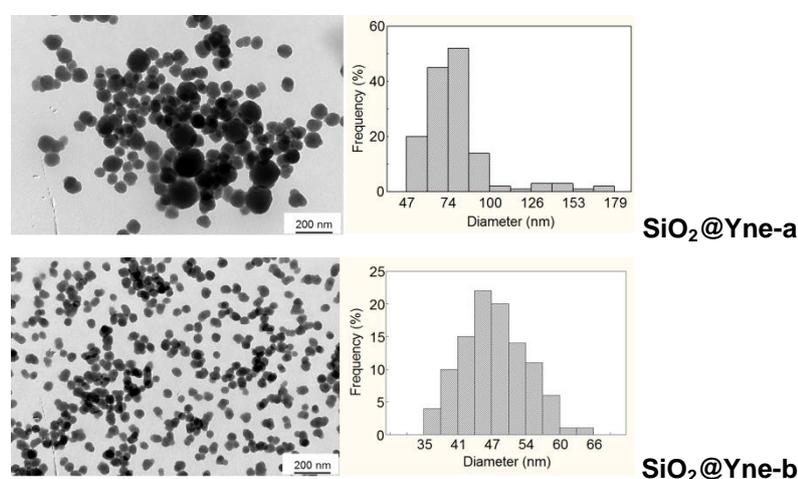


Figura 3 – Immagini TEM delle nanoparticelle di $\text{SiO}_2@\text{Yne-a}$ e $\text{SiO}_2@\text{Yne-b}$ e distribuzione media delle relative dimensioni.

La distribuzione media è stata calcolata su un campione di 100 nanoparticelle di silice misurate sulle immagini TEM. È evidente come l'ammoniaca si comporti da catalizzatore morfologico: in accordo con la sintesi di Stöber, aumentando la quantità di ammoniaca si ottengono nanoparticelle più grandi.⁵ È stato anche osservato che la quantità di ammoniaca influenza sia l'idrolisi sia la condensazione nel processo sol-gel. Infatti, nel caso della $\text{SiO}_2@\text{Yne-a}$ (maggiore quantità di ammoniaca) già dopo 2 minuti dall'inizio della sintesi, la soluzione diventa bianca lattiginosa; lo stesso fenomeno si osserva nella $\text{SiO}_2@\text{Yne-b}$ (minore quantità di ammoniaca) dopo 2 ore. La maggiore concentrazione di ammoniaca idrolizza rapidamente il precursore e conseguentemente provoca una rapida nucleazione. Come si può notare dalla distribuzione delle dimensioni medie del campione $\text{SiO}_2@\text{Yne-a}$, è presente una

piccola popolazione che ha diametro medio di circa 150 nm (Figura 3). La presenza di questa popolazione è probabilmente dovuta alla rapida nucleazione e al contemporaneo accrescimento dei nuclei già formati. Maggiormente monodisperso è il campione $\text{SiO}_2@\text{Yne-b}$, dove la lenta idrolisi produce inoltre nanoparticelle più piccole. Le analisi TEM su varie prove mostrano una buona riproducibilità della dimensione e della morfologia. Sono state inoltre preparate nanoparticelle di silice non funzionalizzata utilizzando le stesse condizioni di TEOS e ammoniaca dei campioni $\text{SiO}_2@\text{Yne-a/b}$, senza l'aggiunta del PPTEOS. I campioni preparati sono bare- $\text{SiO}_2\text{-a}$ e bare- $\text{SiO}_2\text{-b}$, con concentrazione di ammoniaca di 77 mmol e 32 mmol rispettivamente. Le immagini TEM di tali campioni mostrano dimensioni medie delle nanoparticelle di 367 ± 32 nm per bare- $\text{SiO}_2\text{-a}$ e 77 ± 7 nm per bare- $\text{SiO}_2\text{-b}$, (Figura 4).

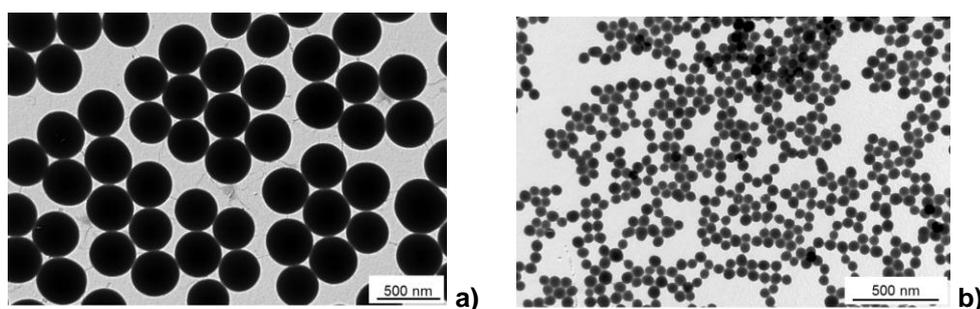


Figura 4 – Immagini TEM dei campioni bare- $\text{SiO}_2\text{-a/b}$ di nanoparticelle di silice non funzionalizzata.

A ulteriore conferma delle osservazioni di Stöber, si sono quindi prodotte nanoparticelle di silice di dimensioni minori in presenza di una minore concentrazione di ammoniaca. Dispersioni acquose di $\text{SiO}_2@\text{Yne}$ sono state investigate con misure DLS e potenziale- ζ , fornendo però raggi idrodinamici maggiori rispetto a quelli trovati nelle analisi TEM.

Dalle analisi TEM e DLS è evidente che le dimensioni medie delle nanoparticelle di silice funzionalizzata sono più piccole di quelle della silice non funzionalizzata (Tabella 1). Tale differenza potrebbe essere spiegata in termini di ridotto numero di gruppi alcossi in $\text{SiO}_2@\text{Yne}$ rispetto a bare- SiO_2 , fatto che, durante l'idrolisi, potrebbe ostacolare la crescita e portare a una diminuzione delle dimensioni.⁶

Tabella 1- Risultati TEM e DLS dei diametri medi dei campioni di silice funzionalizzata e non.

Campione	d_{DLS}^a (nm)	ζ -potential (mV)	d_{TEM} (nm)
Bare-SiO₂-a	437 ± 14	-52.7 ± 6.2	367 ± 32
SiO₂@Yne-a	155 ± 1	-58.9 ± 5.9	79 ± 23
Bare-SiO₂-b	132 ± 4	-42.7 ± 8.1	77 ± 7
SiO₂@Yne-b	102 ± 1	-46.2 ± 5.8	45 ± 6

L'analisi BET per i campioni SiO₂@Yne-b forniscono come area superficiale 98 m²/g.

L'analisi termogravimetrica (TGA) eseguita sui campioni di SiO₂@Yne-(a/b) mostra tre regioni in cui si ha perdita di massa: nel primo intervallo di temperatura (30-150 °C) la perdita in peso è attribuita all'evaporazione dell'acqua e dell'etanolo; nel secondo (150-320 °C) la perdita in peso è associata alla degradazione del materiale organico; nell'ultimo (400-730 °C) essa è dovuta principalmente alla deidratazione dei gruppi SiOH.⁷ La TGA è stata eseguita anche sui campioni di silice non funzionalizzata: la perdita in peso del materiale organico per SiO₂@Yne è maggiore del 9-10% rispetto a bare-SiO₂, evidenziando che le nanoparticelle di silice sono funzionalizzate (Figura 5).

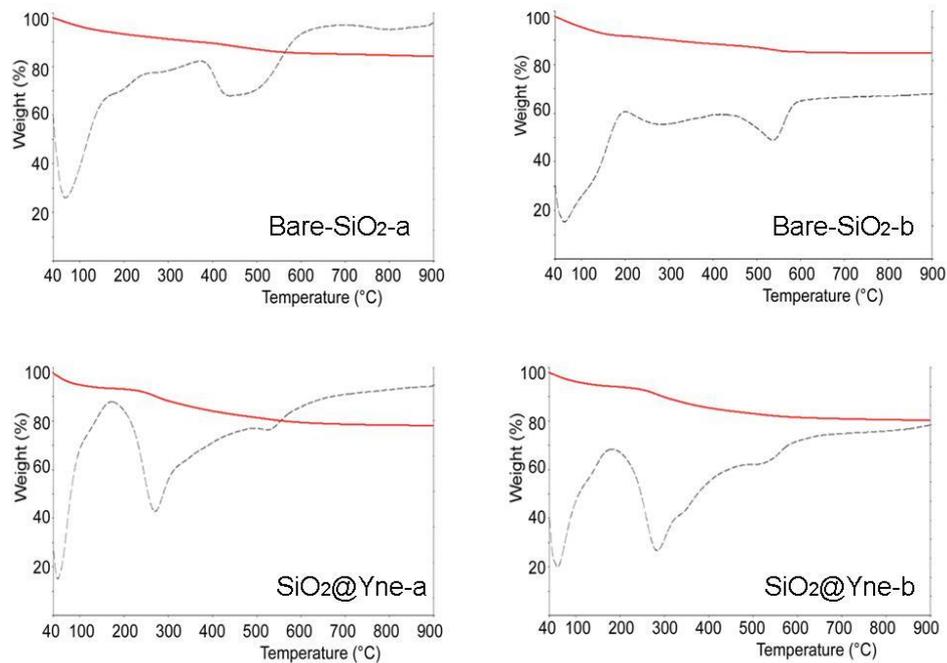


Figura 5 – Analisi TGA: la linea continua rossa è la curva relativa alle analisi termogravimetriche per i vari campioni (come indicato sui grafici); la linea tratteggiata è la derivata prima della % in peso.

L'analisi XPS della superficie dei campioni SiO₂@Yne-a/b mostra che tutti gli elementi rilevabili presenti nei campioni sono in sostanza identici (Figura 6); le energie di legame (BE) e la relativa composizione elementare sono riportate in Tabella 2.

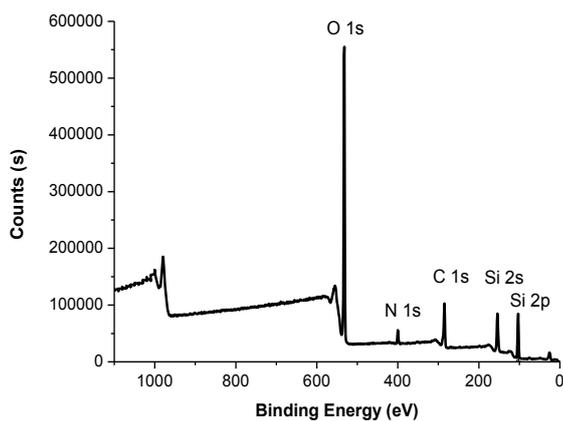


Figura 6 - Spettro XPS del campione SiO₂@Yne-a

Tabella 2 - Analisi XPS: energie di legame e quantificazione elementare atomica % per i campioni SiO₂@Yne-a/b.

Elemento	BE (eV)	SiO ₂ @Yne-a (%)	SiO ₂ @Yne-b (%)
Si	103.5 ± 0.1	19.2	22.1
O	532.8 ± 0.1	49.8	51.0
N	400.2 ± 0.1	3.8	3.1
C	285.1 ± 0.1	27.2	23.8

I dati XPS indicano la presenza, oltre a silicio e ossigeno, di carbonio e azoto, confermando che la funzionalizzazione organica è presente. Inoltre, i risultati ottenuti per i campioni SiO₂@Yne-a/b non mostrano significative differenze, con un errore di circa il 5%. Lo spettro C 1s (Figura 7) mostra tre segnali: il primo a 285.0 eV, attribuibile ai legami C-C, C-H, e C-Si; il secondo a 286.6 eV, associabile ai legami C-N e C-O; infine il segnale a 289.5 eV, attribuibile al legame O-C=O. Il primo segnale (legame C-C) è generalmente affetto da un errore causato dalla contaminazione superficiale del campione esposto all'aria. Considerando il rapporto percentuale dell'area sotto i picchi separati rispetto all'area totale dello spettro C 1s, è possibile ottenere, per ogni tipo di carbonio, la distribuzione percentuale.

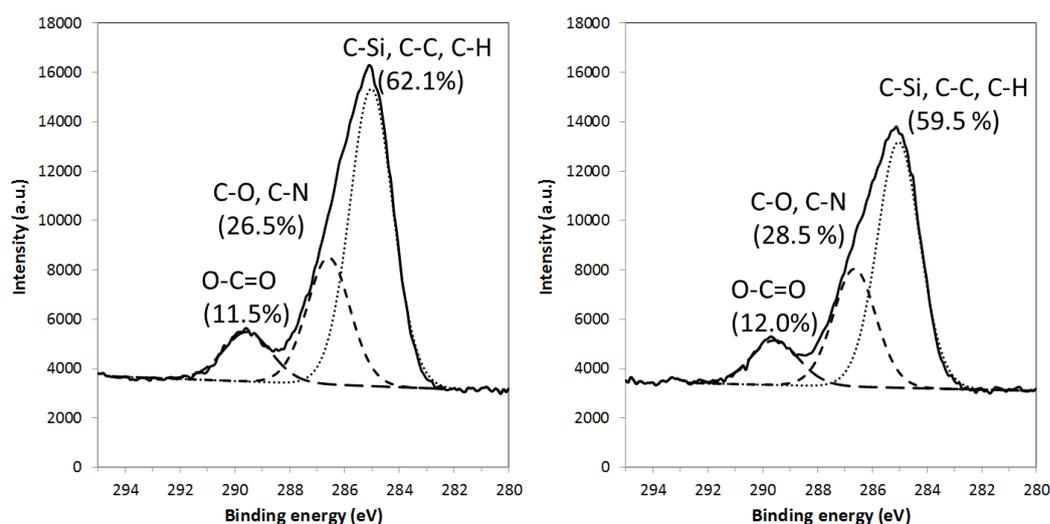


Figura 7 – Scomposizione spettrale dei segnali C 1s XPS dei campioni SiO₂@Yne-a (sinistra) e SiO₂@Yne-b (destra).

Dal rapporto della distribuzione percentuale del gruppo O-C=O con gli altri tipi di carbonio è possibile stimare il differente numero di carboni presenti sulle molecole ancorate alla superficie della silice (Tabella 3).

Tabella 3 – Rapporto tra le funzionalità chimiche contenenti azoto e carbonio con O-C=O per i campioni SiO₂@Yne.

Entry	Rapporto	SiO ₂ @Yne-a	SiO ₂ @Yne-b
1	NH/O-C=O	1	1
2	C-C/O-C=O	5	5
3	C-N, C-O/O-C=O	2	2

Questi dati sono in accordo con la struttura condensata del PPTEOS (Figura 8) per il contenuto di C-N e C-O. Il valore sperimentale del rapporto tra C-C/O-C=O (circa 5) è leggermente più alto del valore teorico: tale errore può essere associato sia all'effetto della contaminazione che alla possibile incompleta idrolisi e condensazione dei residui dei gruppi etossi del PPTEOS e del TEOS, fenomeno spesso osservato nelle sintesi sol-gel.⁹

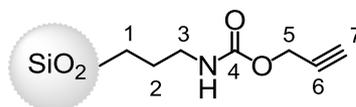


Figura 8 – Struttura della silice funzionalizzata con PPTEOS. Sono presenti tre legami C-C (2 e 6), un legame Si-C (1), un legame C-H (7), un legame C-N (3), un legame C-O (5), un legame O-C=O (4).

Concludendo, l'analisi XPS riprova, in accordo con gli altri risultati ottenuti, che il PPTEOS è ancorato sulla superficie della silice.

I campioni di silice funzionalizzata sono stati caratterizzati anche mediante spettroscopia FT-IR e spettroscopia Raman. Lo spettro IR (Figura 9) mostra il tipico picco di assorbimento dell'alchino (PPTEOS) a circa 2131 cm⁻¹.

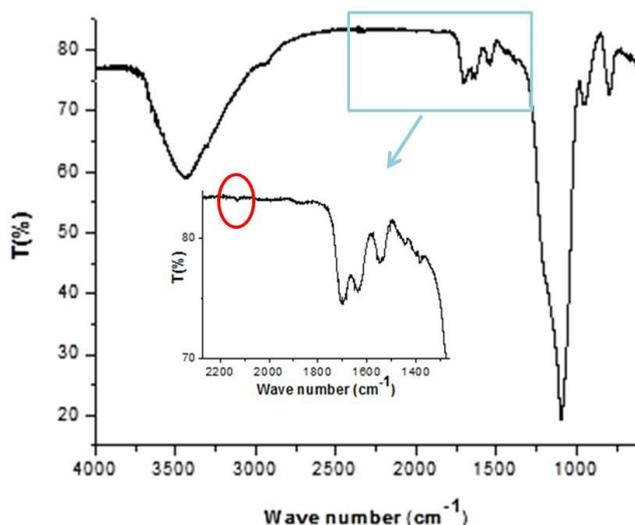


Figura 9– Spettro FT-IR del campione SiO₂@Yne-a e ingrandimento della zona da 2300 a 1280 cm⁻¹. In rosso è cerchiato il picco a 2131 cm⁻¹ dell'alchino.

La banda associata alla SiO₂, nei campioni di bare-SiO₂, è facilmente distinguibile, dato che si tratta di una banda larga di assorbimento associata allo stretching e al bending vibrazionale dei legami Si-OH (3429 cm⁻¹), Si-O-Si (1090 cm⁻¹) e ai legami a idrogeno del gruppo SiOH (1635 cm⁻¹). Le bande di CH₂ e CH₃, rispettivamente a 2977 cm⁻¹ e 2875 cm⁻¹, indicano la possibile presenza sulla superficie della silice dei gruppi etossi dei silani non reagiti.

Gli spettri FT-IR di SiO₂@Yne-a/b mostrano le stesse bande: quella a 3293 cm⁻¹ è attribuibile allo stretching vibrazionale del CH dell'alchino terminale della funzionalizzazione; il picco a 1707 cm⁻¹ è attribuibile allo stretching del doppio legame C=O; infine l'assorbimento a 1538 cm⁻¹ è associabile al bending del legame N-H.⁸

Lo spettro Raman (Figura 10) mostra l'intenso picco di assorbimento a 2122 cm⁻¹, attribuibile alla presenza del triplo legame C≡CH sulla superficie delle silice, e le seguenti bande: 483 cm⁻¹, associabile allo stretching vibrazionale del legame Si-O-Si; 3313, 3454 e 3602 cm⁻¹, attribuibili agli stretching degli OH della silice; 2894 e 2957 cm⁻¹, associabili rispettivamente allo stretching simmetrico e asimmetrico del CH₃; infine 1707 cm⁻¹ (debole), associabile allo stretching C=O.

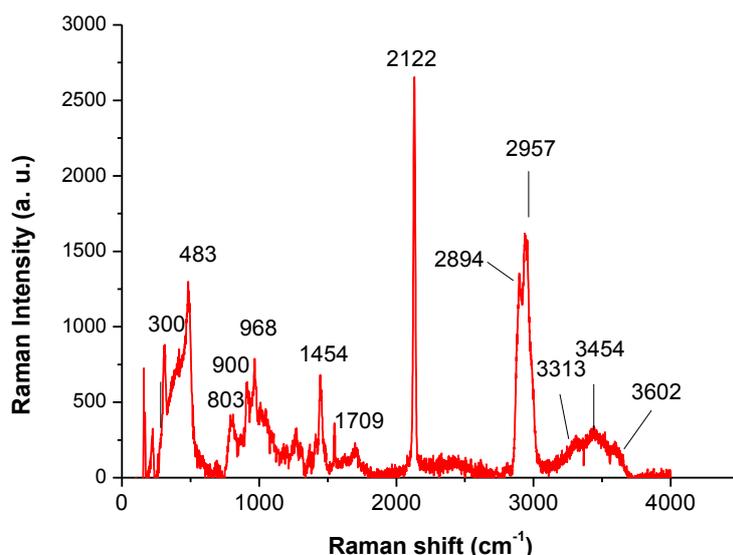


Figura 10– Spettro Raman di SiO₂@Yne-a.

2.1.2. Sintesi e caratterizzazione di Au-SiO₂@Yne

La silice funzionalizzata con l'alchino (SiO₂@Yne) è dunque stata utilizzata come supporto per la sintesi del catalizzatore eterogeneo di oro Au-SiO₂@Yne. Tale catalizzatore è stato preparato per semplice aggiunta di una soluzione acquosa di HAuCl₄ (1 mM) a una dispersione acquosa di SiO₂@Yne (2 mg/mL). La sintesi è stata condotta in un bagno a ultrasuoni per 1 h. Gli ultrasuoni prevengono l'aggregazione delle nanoparticelle di silice e mantengono il sistema omogeneo durante la reazione. La quantità teorica del precursore di Au(III) utilizzata è del 4.7% in peso. Durante i primi 10 minuti di sintesi, il colore giallo pallido della soluzione di HAuCl₄ passa a viola e gradualmente al rosso porpora (Figura 11).

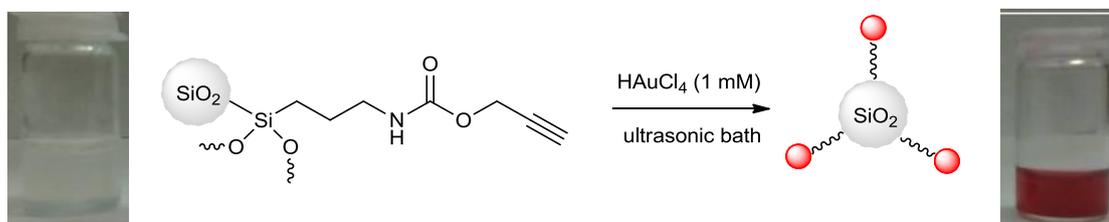


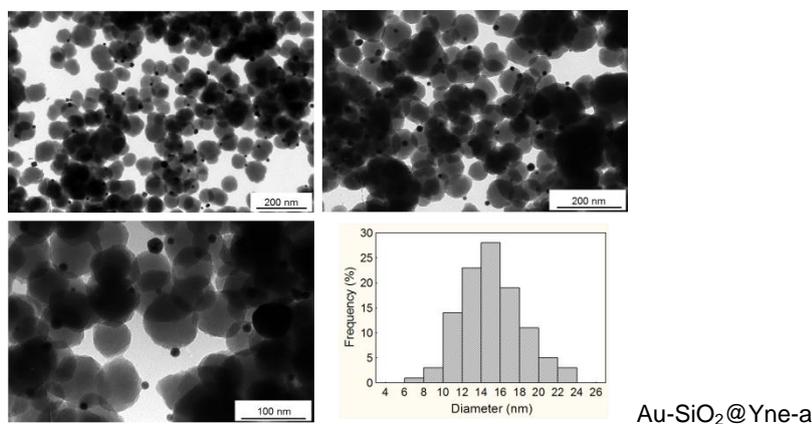
Figura 11 – Schema di reazione della sintesi di Au-SiO₂@Yne.

A fine reazione, una piccola aliquota della dispersione è stata direttamente analizzata al TEM. L'altra parte del campione è stata invece separata per centrifugazione e asciugata sotto flusso di azoto o in stufa a circa 50 °C per 4 h. Il solido ottenuto è una polvere rosso-porpora che costituisce il catalizzatore eterogeneo di nanoparticelle d'oro supportate su nanoparticelle di silice alchino-funzionalizzata Au-SiO₂@Yne.

Al fine di confermare che è la funzionalità ancorata alla silice che riduce l'oro, formando e stabilizzando le AuNPs, si è proceduto a ripetere la sintesi con lo stesso precursore di Au(III), ma utilizzando una dispersione di bare-SiO₂: in queste condizioni, il sistema non cambia colore, perfino a qualche mese di distanza.

Mediante AAS si è determinata la quantità di Au contenuta nei campioni Au-SiO₂@Yne-a/b: per entrambi i campioni si ottiene un valore di 4.7% in peso di oro, pari alla quantità effettiva di oro caricata. Il risultato ottenuto dall'AAS conferma l'assenza di oro sul surnatante, indicando che l'oro si è quantitativamente attaccato alla superficie della silice.

La morfologia dei campioni Au-SiO₂@Yne-a/b è stata indagata mediante analisi TEM (Figura 12). In entrambi i campioni, le AuNPs presentano una forma sferica e sono attaccate alla superficie delle nanoparticelle di silice, con un diametro medio delle AuNPs di 15 ± 3 nm, per Au-SiO₂@Yne-a, e di 11 ± 3 nm, per Au-SiO₂@Yne-b. L'analisi TEM è stata eseguita sul campione tal quale e non si sono osservate AuNPs libere, in accordo con i risultati ottenuti dall'AAS.



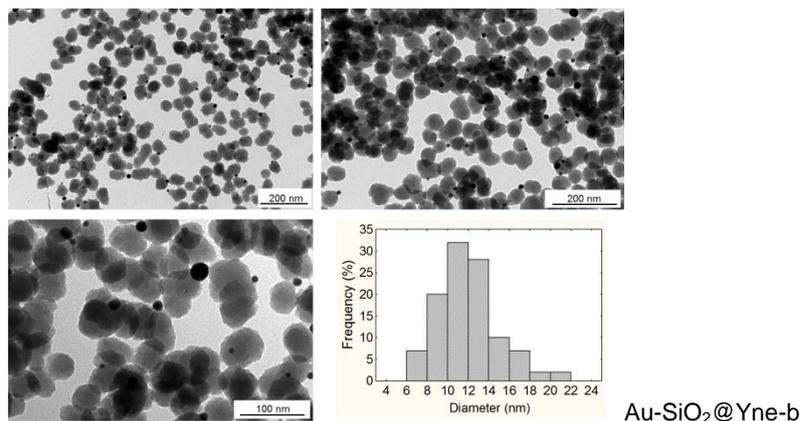


Figura 12 – Immagini TEM e relative distribuzioni delle dimensioni dei campioni Au-SiO₂@Yne-a/b.

Gli spettri XPS acquisiti sui campioni Au-SiO₂@Yne mostrano gli stessi segnali dei campioni SiO₂@Yne, oltre a un nuovo doppietto attribuibile agli orbitali 4f dell'oro, con energie di legame di 84.3 e 88.3 eV, caratteristiche delle specie di oro metalliche (Figura 13).^{10,11} Non si osservano i valori tipici delle energie di legame di specie Au(I) (85.5 eV) e Au(III) (86.5 eV).

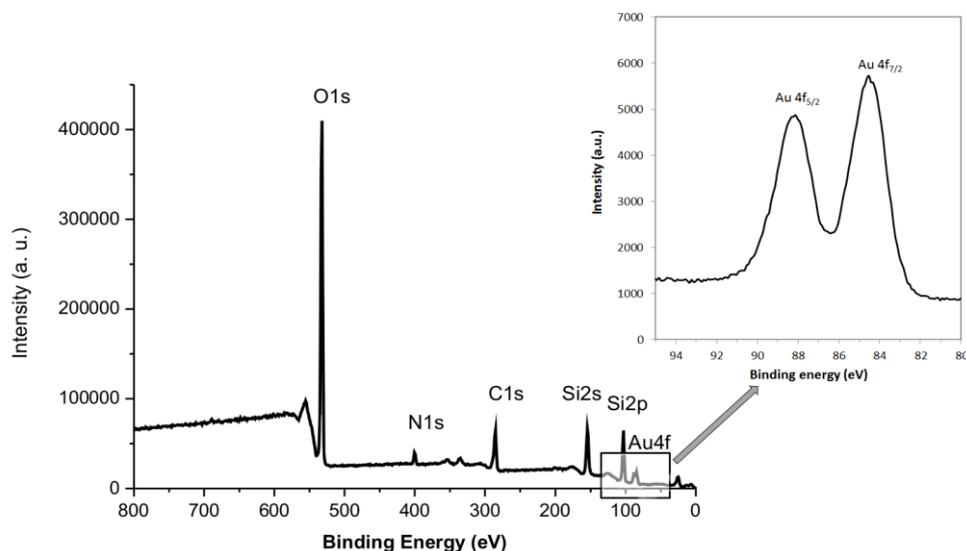


Figura 13 – Spettro XPS del campione Au-SiO₂@Yne-a.

In Tabella 4 sono riportati i valori delle energie di legame (BE) e la relativa composizione elementare per Au-SiO₂@Yne-a e Au-SiO₂@Yne-b, evidenziando una % di Au di 0.5 e 0.4 rispettivamente.

Tabella 4. Energie di legame e % atomica per Au-SiO₂@Yne-a/b.

Elemento	BE (eV)	Au-SiO ₂ @Yne-a (%)	Au-SiO ₂ @Yne-b (%)
Si 2p	103.3 ± 0.1	20.8	22.4
O 1s	532.8 ± 0.1	50.4	50.3
N 1s	400.1 ± 0.1	3.6	3.0
C 1s	285.0 ± 0.1	24.7	23.9
Au 4f	84.2 ± 0.1	0.5	0.4

Il picco 1s C è scomposto in quattro componenti (285.0, 286.6, 289.6 e 288.4 eV), corrispondenti rispettivamente ai legami C-C, C-eteroatomo (C-O, C-N), O=C-O e a una nuova specie o funzionalità chimica, che si forma presumibilmente durante la riduzione di Au(III) a Au(0). In Tabella 5 sono riportati i confronti tra il rapporto % di carbonio tra i campioni SiO₂@Yne e Au-SiO₂@Yne.

Tabella 5 – confronto tra i rapporti % di carbonio tra SiO₂@Yne e Au-SiO₂@Yne per i vari segnali.

C 1s	Au-SiO ₂ @Yne-a (C %)	SiO ₂ @ Yne-a (C %)	Au-SiO ₂ @Yne-b (C %)	SiO ₂ @ Yne-b (C %)
C 1s C-C, C-H	56.3	62.1	53.1	59.5
C 1s C-O, C-N	30.5	26.5	32.5	28.5
C 1s O=C=O	8.5	11.5	8.9	12
C 1s nuovo picco	4.7	-	5.7	-

Come regola generale della tecnica XPS, legami con atomi elettronegativi causano uno shift dell'energia di legame verso valori più alti. Il carbonio del carbammato, legato a un atomo di ossigeno e a un azoto, è associato al picco con energia di legame pari a 289.6 eV, distinguibile dalla nuova specie trovata a 288.4 eV. Quest'ultimo valore di energia di legame sembra quindi essere

caratteristico di un carbonile del tipo $RC(O)R'$, dove R è un carbonio e R' può essere o un carbonio o un idrogeno (chetone o aldeide).¹²

Complessi di Au(III) e Au(I) possono interagire con il triplo legame C-C coordinandosi e attivando l'alchino, che conseguentemente diventa più reattivo nei confronti di specie nucleofile. Poiché in letteratura non è mai stata osservata, per sistemi di questo tipo, la riduzione di Au(III) e Au(I) a Au(0), si suppone che, nel nostro sistema, sia la presenza dell'azoto carbammico a rendere possibile la riduzione a Au(0), spiegando pertanto la formazione delle AuNPs. Il meccanismo proposto per la riduzione del precursore di oro da parte di $SiO_2@Yne$ è riportato in Figura 14. L'oro, come anche riportato in letteratura, attiva il triplo legame, che contemporaneamente riduce parzialmente l'oro producendo miscele di complessi di Au(III)/Au(I), ma non oro metallico.¹³ L'allene (intermedio A) formatosi in seguito a un plausibile meccanismo elettrociclico del tutto simile a quelli riportati in letteratura per sistemi simili potrebbe decarbossilare per dare B e infine riarrangiare per fornire prima l'intermedio C e poi l'immina insatura D. Quest'ultima, mediante una reazione di idrolisi, potrebbe portare all'intermedio E, specie che finalmente potrebbe essere in grado di ridurre le specie Au(III) e Au(I) ad AuNPs metalliche. La funzionalità carbammato verrebbe conseguentemente trasformata in nuovi composti carbonilici (ad esempio aldeidi, intermedio F) sulla silice, confermando quindi anche i risultati delle analisi XPS.

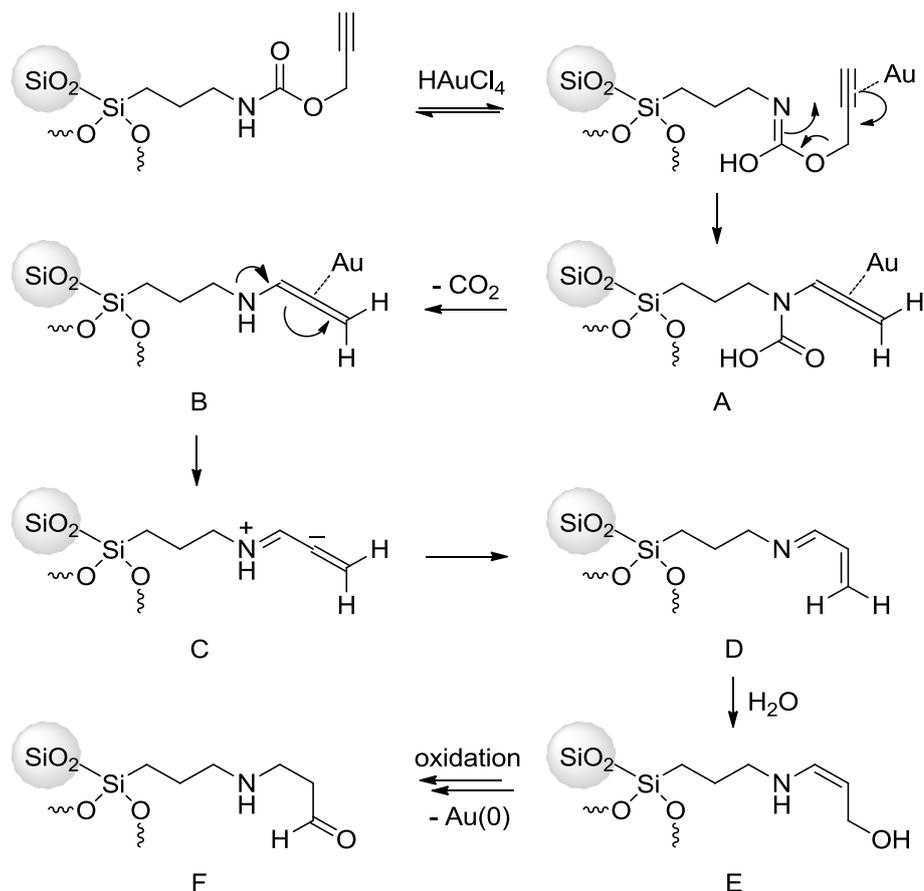


Figura 14 – Meccanismo per la riduzione di Au(III)/Au(I) ad AuNPs nel sistema Au-SiO₂@Yne.

Gli spettri FT-IR dei campioni Au-SiO₂@Yne-a/b sono simili e mostrano, rispetto a quelli dei campioni SiO₂@Yne-a/b, sostanziali differenze: ad esempio, la banda a 1660 cm⁻¹, attribuita allo stretching C=O, e quella a 1538 cm⁻¹, associata al bending del legame N-H, sono diminuite d'intensità, fatto giustificabile con la modificazione avvenuta sul carbammato durante la riduzione delle specie Au(III)/Au(I) a AuNPs. Infatti, il bending del legame N-H nel carbammato rispetto a quello dell'ammina è più intenso (Figura 15).¹⁴

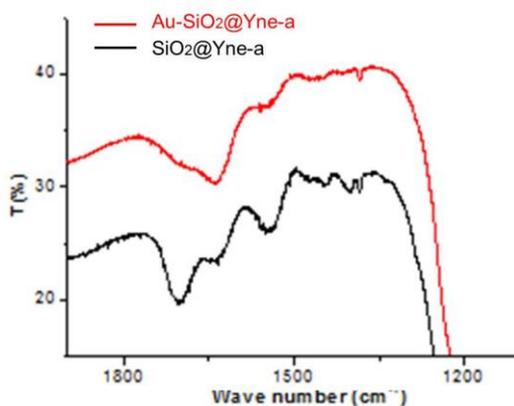


Figura 15 – Confronto spettri FT-IR dei campioni Au-SiO₂@Yne e SiO₂@Yne

2.1.3. Attività catalitica di Au-SiO₂@Yne

L'attività catalitica dei sistemi Au-SiO₂@Yne è stata testata sulla reazione di riduzione del 4-NP a 4-AP. Nella maggior parte dei casi la riduzione del 4-NP a 4-AP avviene in presenza di un metallo (in genere ferro) in condizioni acide; tuttavia questo processo, per essere applicato industrialmente, è associato a forti rischi ambientali. Una possibile via alternativa può essere ridurre il 4-NP a 4-AP utilizzando NaBH₄ in presenza di catalizzatori a base di nanoparticelle metalliche. Questa procedura ha in effetti sostituito quella precedente, sia per la sua semplicità che per il fatto di essere maggiormente "environmentally friendly". Tale reazione, in assenza di un catalizzatore, anche con un forte eccesso di NaBH₄, porta esclusivamente alla formazione della specie 4-nitrofenolato, dimostrando l'incapacità del solo riducente di produrre 4-AP (Figura 16).

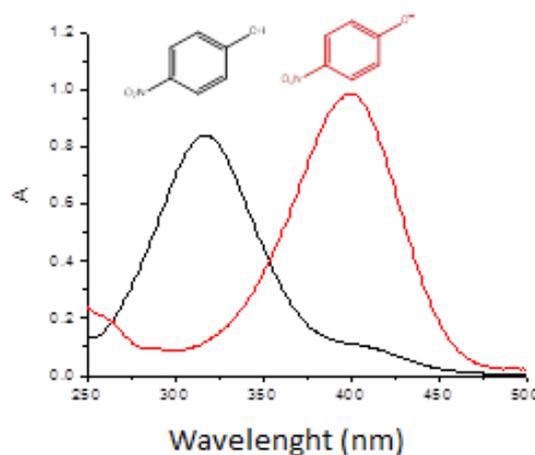


Figura 16–Spettri UV-Vis del 4-NP prima dell'aggiunta di NaBH₄ (linea nera) e dopo (linea rossa).

È stata dunque provata su questa sintesi l'attività catalitica dei nostri sistemi Au-SiO₂@Yne-a/b. La reazione è facilmente seguibile mediante spettroscopia UV-Vis. Sono stati utilizzati diversi rapporti molari 4-NP/NaBH₄/Au, quali 1/1560/1, 4/6250/1 e 10/5600/1. Per entrambi i sistemi Au-SiO₂@Yne si è ottenuta una conversazione totale a 4-AP in pochi minuti. Al fine di confermare che fosse effettivamente l'oro a catalizzare la riduzione, la reazione è stata provata utilizzando come catalizzatore i sistemi SiO₂@Yne. In figura 17 sono riportati i grafici dell'andamento del ln(A_t/A₀) in funzione del tempo per i diversi rapporti testati e per entrambi i sistemi Au-SiO₂@Yne e SiO₂@Yne.

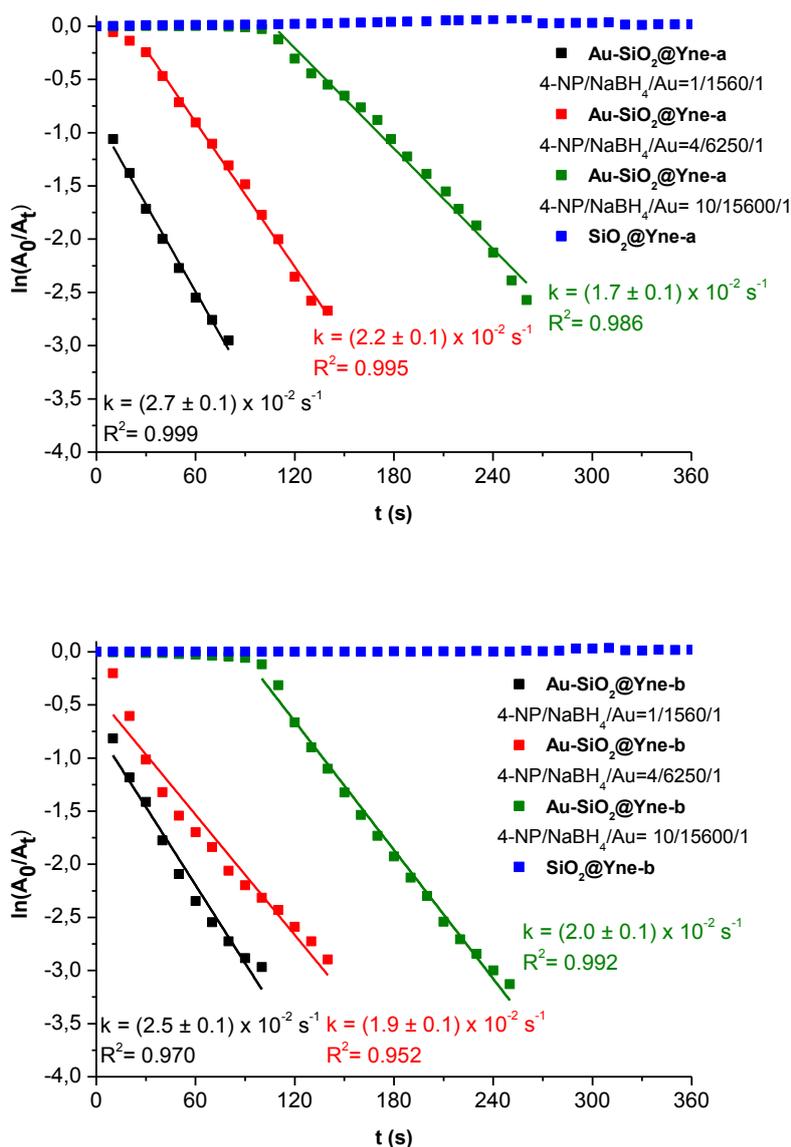


Figura 17 - Andamento del $\ln(A_t/A_0)$ in funzione del tempo per i diversi rapporti testati e per entrambi i sistemi Au-SiO₂@Yne e SiO₂@Yne.

Dall'andamento riportato in Figura 17, risulta evidente come siano le AuNPs a ridurre il 4-NP a 4-AP.

In Tabella 6 sono riportati i valori delle costanti cinetiche calcolate per i catalizzatori Au-SiO₂@Yne e per i vari rapporti reagente/catalizzatore. Sperimentalmente, utilizzando un eccesso di NaBH₄, è plausibile supporre che la concentrazione di BH₄⁻ in soluzione resti costante durante tutta la prova catalitica, e che dunque la cinetica sia di pseudo-primo ordine.

Tabella 6 – Valori delle costanti cinetiche calcolate per i vari campioni e per i differenti rapporti.

* presenza del periodo di induzione.

Entry	Campione	4-NP/NaBH ₄ /Au ($\mu\text{mol}/\mu\text{mol}/\mu\text{mol}$)	k (10^{-2} s^{-1})
1	Au-SiO₂@Yne-a	1/1560/1	2.7 ± 0.1
2	Au-SiO₂@Yne-a	4/6250/1	2.2 ± 0.1
3	Au-SiO₂@Yne-a *	10/15600/1	1.7 ± 0.1
4	Au-SiO₂@Yne-b	1/1560/1	2.5 ± 0.1
5	Au-SiO₂@Yne-b	4/6250/1	1.9 ± 0.1
6	Au-SiO₂@Yne-b *	10/15600/1	2.0 ± 0.1

I valori delle costanti cinetiche osservate, tutte dell'ordine di 10^{-2} s^{-1} , sono più alti di quelli che solitamente si ritrovano in letteratura per casi di catalisi eterogenea su questa reazione, in genere dell'ordine di 10^{-3} s^{-1} , e sono invece comparabili con costanti cinetiche tipiche della catalisi omogenea. L'alta attività catalitica dei sistemi Au-SiO₂@Yne può essere associata sia all'elevata area superficiale del supporto di silice nanoparticellare sia alle piccole dimensioni medie delle AuNPs (11 nm). Per un rapporto 4-NP/Au pari a 10/1 si osserva un periodo di induzione di circa 100 s per entrambi i sistemi Au-SiO₂@Yne, giustificabile con la piccolissima quantità di catalizzatore utilizzata (0.066 mg), che potrebbe rendere molto lento il processo diffusivo del substrato sul catalizzatore stesso, diffusione che diventerebbe quindi il processo realmente controllante la reazione. La velocità di reazione dovrebbe dipendere dal numero di siti attivi introdotti, tuttavia per questi sistemi non si notano sostanziali differenze nelle costanti osservate, che sono tutte dello stesso ordine di grandezza pur variando la quantità di catalizzatore aggiunta. Questo suggerisce che il numero di siti attivi coinvolti nella reazione è sempre circa lo stesso.

A fine reazione, i sistemi Au-SiO₂@Yne sono stati recuperati con lo scopo di procedere a più cicli catalitici e verificare la riusabilità del catalizzatore. Dalla Figura 18 e dalla Tabella 7 si può notare che anche dopo il quinto ciclo tali sistemi continuano a mostrare un'elevata attività catalitica. Nella tabella sono

riportano i valori delle costanti cinetiche per i due campioni Au-SiO₂@Yne per i vari cicli catalitici.

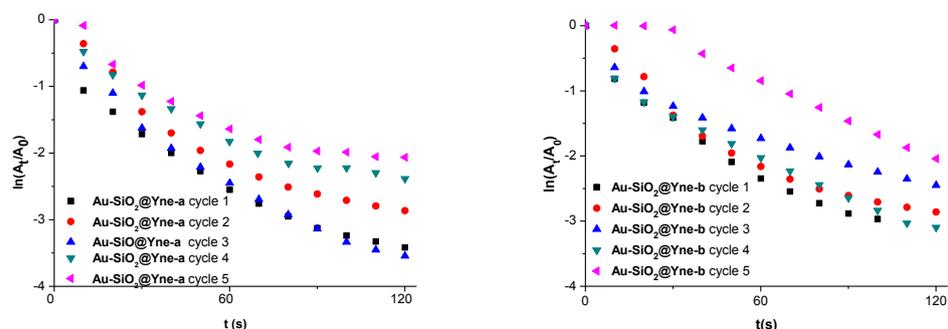


Figura 18 – Andamento del $\ln(A_t/A_0)$ in funzione del tempo per 5 cicli catalitici per i sistemi Au-SiO₂@Yne

Catalizzatore	<i>Primo</i>	<i>Secondo</i>	<i>Terzo</i>	<i>Quarto</i>	<i>Quinto</i>
Au-SiO₂@Yne-a					
$k (10^{-2} \text{ s}^{-1})$	2.7 ± 0.1	2.7 ± 0.1	2.9 ± 0.2	2.2 ± 0.1	2.1 ± 0.1
Au-SiO₂@Yne-b					
$k (10^{-2} \text{ s}^{-1})$	2.5 ± 0.1	2.4 ± 0.2	1.8 ± 0.2	2.2 ± 0.3	$2.0 \pm 0.1^*$

Tabella 7 – Sono riportati i valori delle costanti cinetiche per i 5 cicli di recupero dei catalizzatori Au-SiO₂@Yne. (* presenza del periodo di induzione).

2.2 Conclusioni

Nanoparticelle di silice alchino-funzionalizzata sono state sintetizzate per co-condensazione di TEOS e PPTEOS in ambiente alcalino ad opera di ammoniacca. In base alla quantità di ammoniacca aggiunta sono stati preparati due tipi di SiO₂@Yne (SiO₂@Yne-a e SiO₂@Yne-b), ottenendo in entrambi i casi nanoparticelle di silice alchino-funzionalizzata sferiche ma con due differenti distribuzioni di dimensioni medie. Nel caso si usi una maggiore quantità di ammoniacca, si ottengono nanoparticelle di silice più grandi: per SiO₂@Yne-a (maggiore quantità di ammoniacca) la dimensione media è di 79 ± 23 nm, mentre per SiO₂@Yne-b (minore quantità di ammoniacca) la dimensione è di 45 ± 6 nm. Le analisi XPS, FT-IR, TGA, Raman hanno confermato l'avvenuta funzionalizzazione delle nanoparticelle di silice con il PPTEOS. Per entrambi i

campioni SiO₂@Yne-a/b e in pochissimo tempo l'aggiunta al supporto ottenuto di una soluzione acquosa di HAuCl₄ ha portato alla formazione spontanea di nanoparticelle d'oro stabilizzate sul supporto stesso. Le AuNPs prodotte avevano rispettivamente delle dimensioni medie di 15 e 11 nm per SiO₂@Yne-a/b.

I risultati XPS hanno mostrato un cambiamento strutturale della funzionalità carbammica con plausibile formazione di gruppi carbonilici di diversa natura. Pertanto, è stato proposto un meccanismo di riduzione delle specie Au(III)/Au(I) ad Au(0) in grado di portare alla formazione di nuove specie carboniliche (gruppi aldeidici). Il processo complessivo è in grado di giustificare la riduzione del precursore di Au(III) portando alla formazione di AuNPs stabilizzate sul supporto senza la necessità di aggiungere agenti riducenti e stabilizzanti.

Questi nuovi catalizzatori eterogenei mostrano un'elevata attività catalitica per la riduzione del 4-NP a 4-AP, con costanti cinetiche dell'ordine di 10⁻² s⁻¹: sono quindi catalizzatori potenzialmente ottimi, con efficienze paragonabili a quelle di sistemi omogenei e un alto livello di riutilizzabilità. Per tutte queste loro caratteristiche, tali catalizzatori potrebbero quindi rappresentare una svolta significativa nella produzione *green* di nanoparticelle di oro supportate per applicazioni in catalisi.

2.3. Parte Sperimentale

2.3.1. Materiali e Strumentazione

I seguenti reagenti: 3-(trietossisilano)propil isocianato (IPTEOS, 95%), tetraetossisilano (TEOS, 99%), alcol propargilico (99%), diclorometano (DCM, 99%), etanolo (99%), trietilammina (TEA, 99%), sodio boroidruro (NaBH_4 , 98%), 4-nitrofenolo (4-NP), acido cloridrico (HCl, 37%wt) sono stati acquistati dalla Sigma Aldrich e utilizzati senza ulteriori purificazioni. Soluzione di ammoniaca (NH_4OH , 30%wt, $\rho = 0.904 \text{ g/mL}$) e acido nitrico (HNO_3 , 65%wt) sono stati acquistati dalla Carlo Erba. L'acqua ultrapura utilizzata è stata purificata con sistema Milli-q plus (Millipore Co, resistività maggiore di 18 M Ω). L'acido cloroaurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$) è stato preparato come descritto in letteratura.¹⁵ Il [3(2-propinilcarbammato)propil]trietossisilano (PPTEOS) è sintetizzato in accordo con una sintesi riportata in letteratura.^{1,2} Tutta la vetreria utilizzata è stata immersa in acqua regia per diverse ore, quindi lavata con acqua ultrapura e successivamente acetone e infine asciugata in stufa.

Le analisi termogravimetriche sono state effettuate utilizzando uno strumento Perkin Elmer TGA-7. Il riscaldamento è stato effettuato in un crogiolo di platino, a una velocità di 10 °C/minuto, da 40 °C a 900 °C. I campioni analizzati pesano da 5 a 10 mg.

Le analisi XPS sono state effettuate con uno spettrometro Kratos Analytical AXIS UltraDLD, munito di sorgente di alluminio monocromatica (Al K α = 1486,6 eV) per l'eccitazione. L'analizzatore utilizza un'area di analisi di circa 700 micron \times 300 micron. È applicata una compensazione di carica per compensare l'effetto di carica che si verifica durante l'analisi. Sono state registrate le regioni spettrali Si 2p, O 1s, N 1s e C 1s. Il software CasaXPS è stato utilizzato per la quantificazione e la scomposizione dei segnali sperimentali, sottraendo il fondo spettrale. Il fondo spettrale è abbastanza piatto: in queste condizioni le metodologie basate sulla sottrazione di fondo (*Shirley background subtraction* e *linear background subtraction*) sono equivalenti. Si è deciso di utilizzare il secondo metodo.

Le analisi DLS e le misure di potenziale ζ sono effettuate in dispersione acquose o etanoliche, utilizzando uno strumento Malvern Zetasizer Nano series Nano SZ.

Per l'acquisizione delle immagini TEM è stato usato un microscopio elettronico a trasmissione Philips CM 100 operante a 80 kV. Una goccia di campione della sospensione tal quale è stata trasferita su una griglia di carbonio forata supportata su micro-reti di rame.

La quantità di oro presente nei diversi campioni è stata determinata mediante spettroscopia di assorbimento atomico (AAS, Thermo Scientific), in fiamma aria – acetilene, con una lunghezza d'onda di 242.8 nm e una larghezza di banda spettrale di 0.5 nm. Le analisi sono state condotte sia sul surnatante della soluzione di reazione (metodo indiretto) sia sui campioni solidi (metodo diretto) immediatamente dopo la fine della reazione per confronto con le rette di calibrazione (metodo diretto: $y = 0.0392x + 0,0077$, $R^2 = 0,9993$; metodo indiretto: $y = 0.0370x + 0,0166$, $R^2 = 0,9975$). Gli standard per il metodo diretto sono stati preparati mediante diluizione a 25 mL di diverse quantità di una soluzione acquosa concentrata di HAuCl_4 con l'aggiunta di 6,5 ml di NaOH e 2 mL di acqua regia, mentre gli standard relativi al metodo indiretto sono stati preparati semplicemente per diluizione di una soluzione acquosa concentrata di HAuCl_4 con acqua. Il surnatante è stato separato per centrifugazione a 3000 rpm per 15 min in un filtro centrifuga Amicon Ultra (cutoff: 100 kDa) e analizzati senza ulteriore trattamento. Circa 0.8 mg del campione solido sono sciolti a 60 °C aggiungendo 1 mL di una soluzione acquosa di NaOH 2 M e 2 mL di acqua regia. Ulteriori 5.5 mL di NaOH 2 M sono aggiunti per evitare la precipitazione di silice ed infine è stato diluito con acqua fino ad un volume di 25 mL. I dati ottenuti con i metodi diretti e indiretti sono identici entro gli errori sperimentali.

Le reazioni sono state monitorate mediante cromatografia su strato sottile (TLC) su gel di silice usando, come metodo di rivelazione, luce UV ($\lambda = 254$ nm) oppure KMnO_4 .

Gli spettri ^1H NMR e ^{13}C NMR sono stati acquisiti utilizzando strumenti Varian Inova 300 (^1H NMR, 300.1 MHz; ^{13}C , 75.5 MHz), Varian MercuryPlus VX 400 (^1H NMR, 399.9 MHz; ^{13}C , 100.6 MHz) e Varian Inova 600 (^1H NMR, 599.7 MHz; ^{13}C , 150.8 MHz) e registrati a 298 K. I chemical shift, δ , sono riportati in ppm e riferiti ai picchi ^1H e ^{13}C NMR di solventi deuterati: CDCl_3 (^1H NMR: 7.26

ppm, ^{13}C NMR: 77.00 ppm), DMSO- d_6 (^1H NMR: 2.50 ppm, ^{13}C NMR: 39.52 ppm) entrambi contenenti 0.03% di tetrametilsilano (TMS) come standard interno, D₂O (^1H NMR: 4.79 ppm) non contenente TMS. Le assegnazioni ^1H e ^{13}C NMR sono completate, quando necessario, mediante esperimenti gCOSY, gHSQC, DEPT-135 NMR. Le costanti di accoppiamento, J, sono fornite in Hz. Le seguenti abbreviazioni: s, singoletto; bs, broad singlet; d, doppietto; dd, doppietto di doppietti; t, terzetto; q, quartetto; tt, tripletto di tripletto; td tripletto di doppietto; m, multipletto indicano la molteplicità dei picchi ^1H NMR. Gli spettri acquisiti sono stati elaborati con il software MestRecNova Version: 8.0.2-11021, 2012 (Mestrelab Research S.L.).

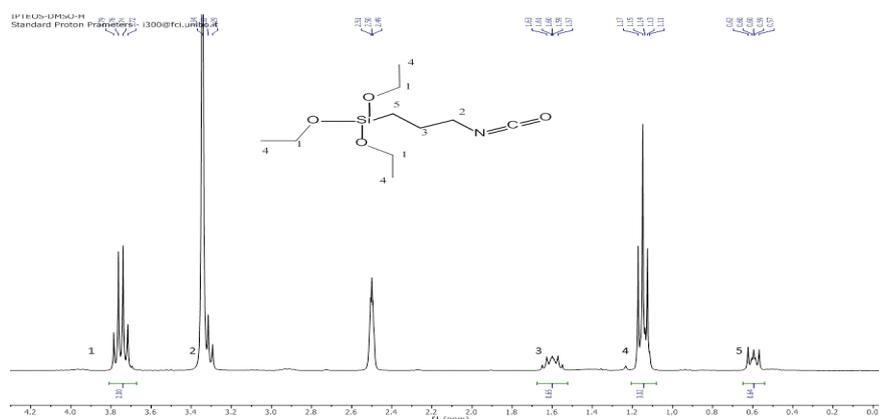
L'abbreviazione SBDS si riferisce al database di spettri per composti organici, dal quale sono presi alcuni spettri (^1H NMR, ^{13}C NMR, EI-MS) di composti noti.

L'analisi ESI-MS è stata eseguita per diretta iniezione di una soluzione di metanolo o di dimetilsolfossido del prodotto utilizzando uno spettrometro di massa Waters ZQ 400.

2.3.2. Preparazione del PPTEOS

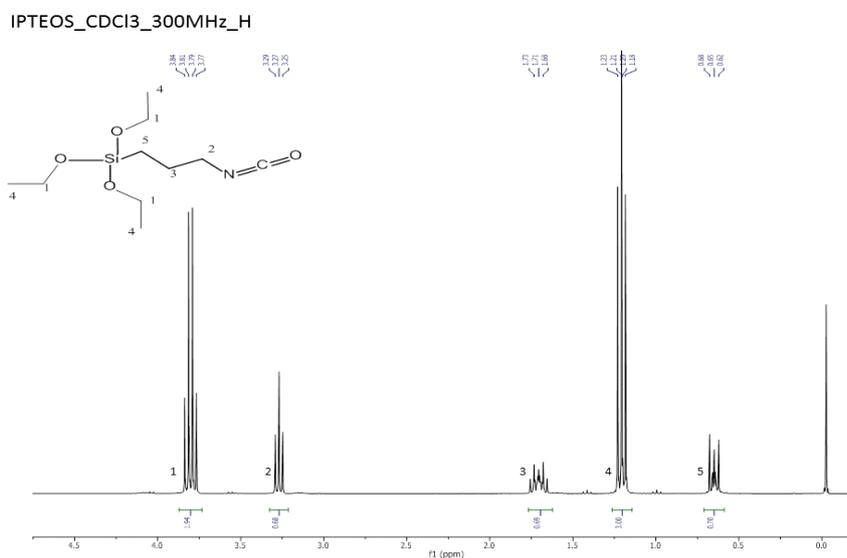
PPTEOS. E' stata utilizzata una procedura già nota in letteratura. In un pallone da 100 mL a due colli, sotto atmosfera inerte (N_2), sono aggiunti 1.2 mL (1 eq, 20 mmol) di alcol propargilico, 2.52 mL (1 eq, 18 mmol) di trietilammina (TEA) e disciolti in 10 mL di DCM. Il sistema è agitato magneticamente. In un imbuto sgocciolatore posto in un collo del pallone sono introdotti 4.45 mL (1 eq, 18 mmol) di IPTEOS disciolti in 5 mL DCM che sono quindi addizionati goccia goccia nel sistema di reazione (in circa 15 minuti). La reazione è mantenuta per 12 h a temperatura ambiente. Il grezzo di reazione viene purificato mediante colonna cromatografica con miscela eluente 1:1 = etere etilico : etere di petrolio. Sia i reagenti utilizzati che il prodotto sono stati caratterizzati con spettri ^1H NMR.

IPTEOS:



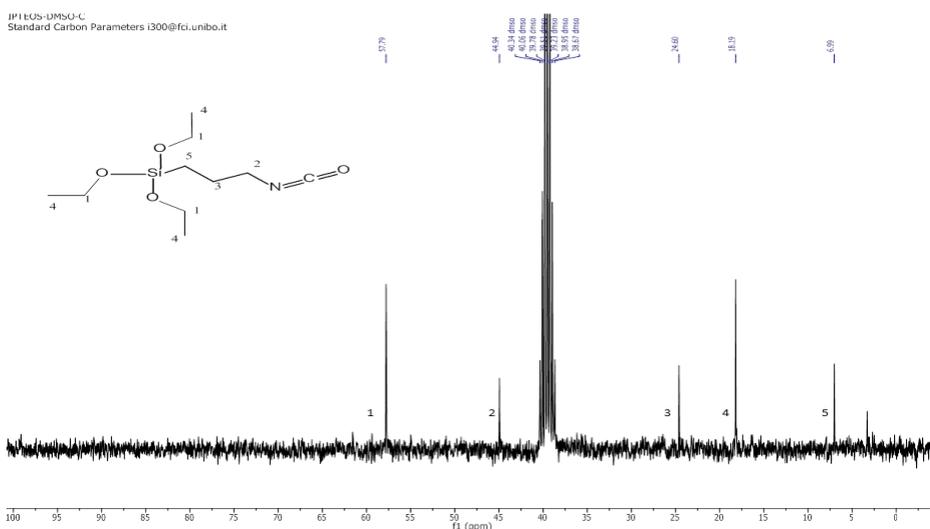
¹H NMR (300.1 MHz, DMSO-d₆): δ 3.77 (q, 6H, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, O-CH¹₂-CH₃), 3.38* (t, 2H, CH²₂-N), 1.61 (m, 2H, Si-CH₂-CH³₂-CH₂-N), 1.18 (t, 9H, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, O-CH₂-CH⁴₃), 0.66 (m, 2H, Si-CH⁵₂).

*il segnale dell'H₂O si sovrappone a quello dei CH₂-N



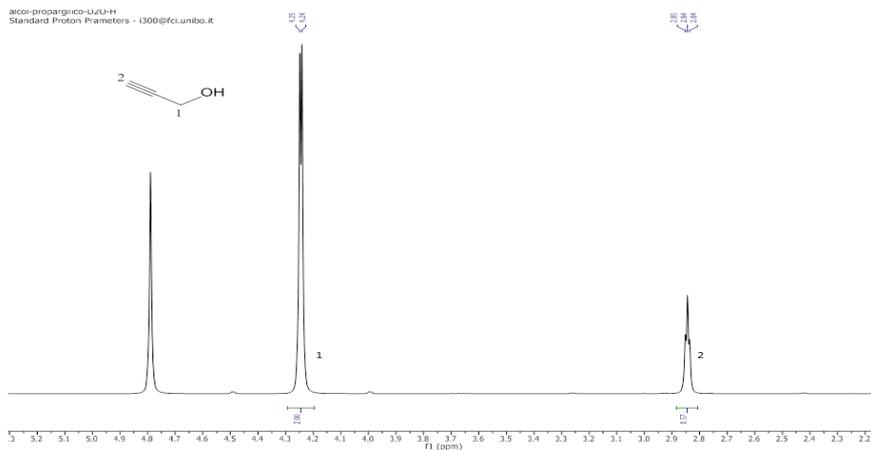
¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ 3.80 (q, 6H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, O-CH¹₂-CH₃), 3.38 (t, 2H, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, CH²₂-N), 1.78-1.64 (m, 2H, Si-CH₂-CH³₂-CH₂-N), 1.21 (t, 9H, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, O-CH₂-CH⁴₃), 0.65 (m, 2H, Si-CH⁵₂).

IP1 tQ5-DMSU-C
Standard Carbon Parameters (300@fci.unibo.it)

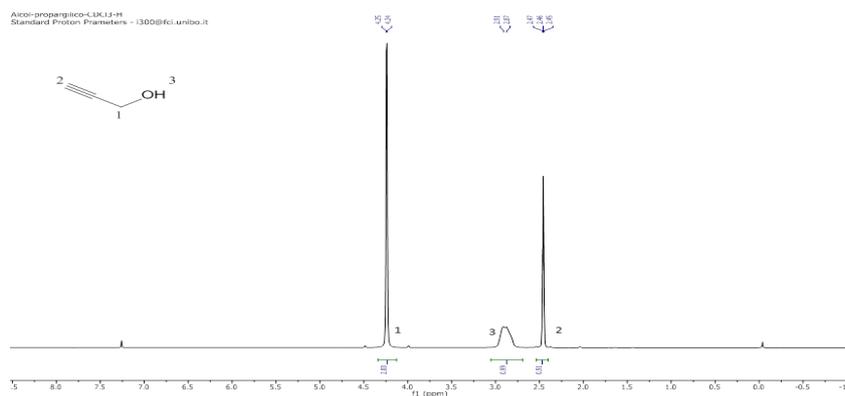


^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO): δ 57.79 (O-C¹H₂-CH₃) , 44.94 (C²H₂-N), 24.60 (C³H₂-CH₂-N) , 18.19 (O-CH₂-C⁴H₃), 6.99 (Si-C⁵H₂).

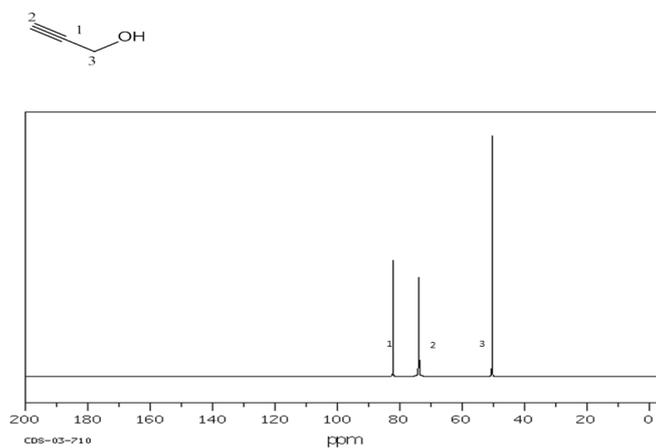
Alcol propargilico :



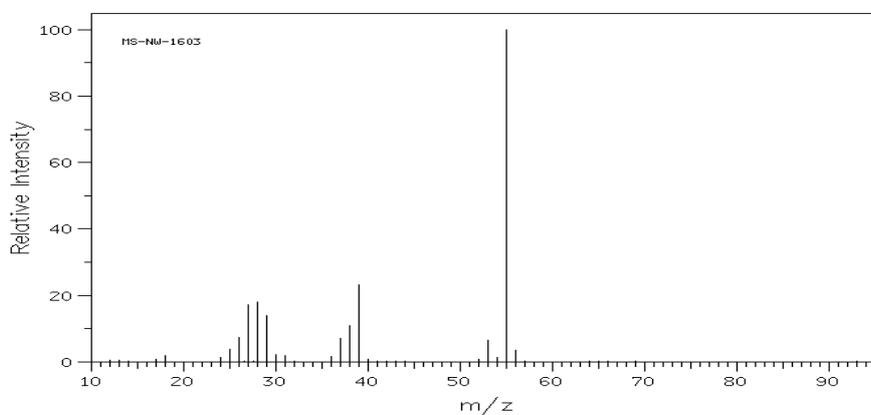
^1H NMR (300.1 MHz, D₂O): δ 4.24 (d, 2H, $^4J_{\text{H,H}} = 3.0$ Hz, HO-CH¹₂), 2.84 (t, 1H, $^4J_{\text{H,H}} = 3.0$ Hz, CH²).



¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ 4.24 (d, 2H, ⁴J_{H,H} = 3.0 Hz, HO-CH¹₂), 2.89 (bs, 1H, H³O-CH₂), 2.46 (t, 1H, ⁴J_{H,H} = 3.0 Hz, CH²).

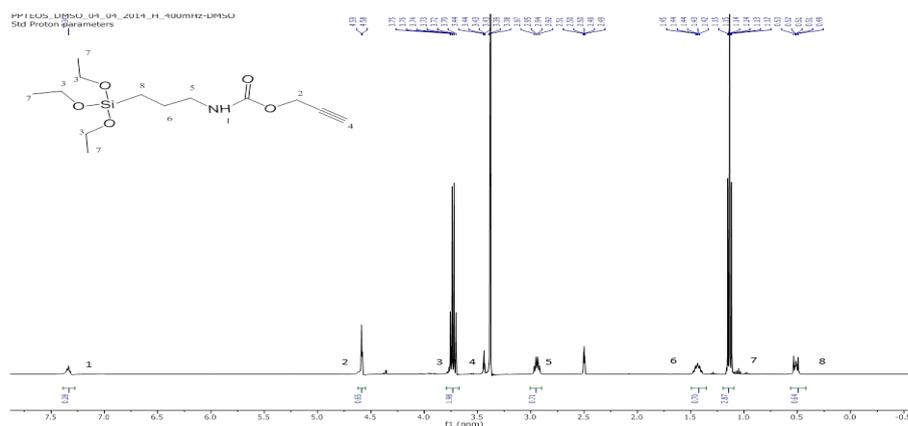


SBDS (n°74): **¹³C NMR (25.2 MHz, CDCl₃):** δ 82.18 (HC-C¹), 73.88 (C²H), 50.40 (C³-OH).

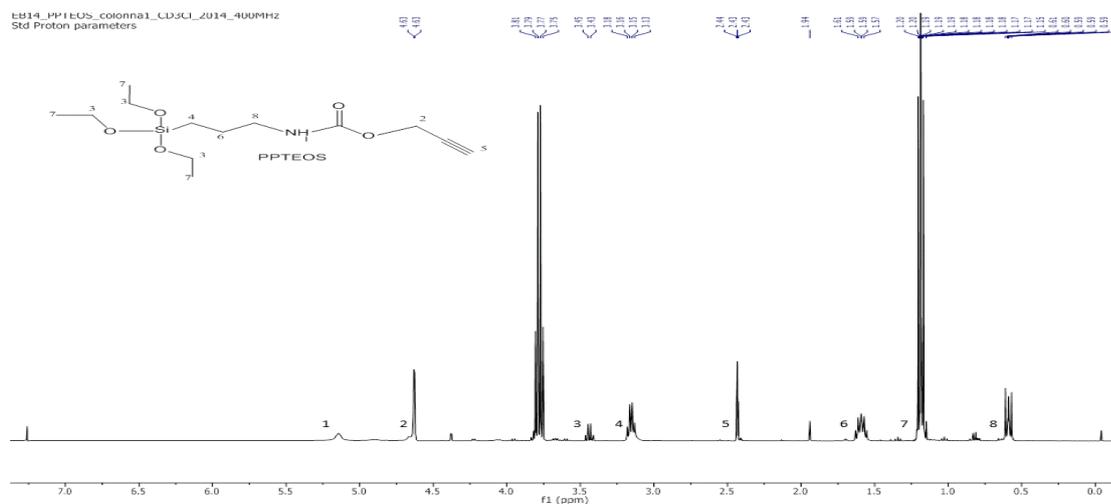


SBDS (n°74): **EI-MS (m/z):** [M-1]⁺ 55.

PPT EOS



^1H NMR (300.1 MHz, DMSO- d_6): δ 7.32 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, $\text{H}^1\text{N-COO-CH}_2$), 4.58 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, HN-COO-CH_2^2), 3.73 (q, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, $\text{Si-O-CH}_2^3\text{-CH}_3$), 3.44 (t, 1H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, CH^4), 2.95 (q, 2H, $\text{CH}_2^5\text{-N}$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz), 1.44 (m, 2H, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}^6_2$), 1.14 (t, 9H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}^7_3$), 0.51 (m, 2H, $\text{Si-CH}_2^8\text{-CH}_2$).



^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3): δ 5.14 (bs, 1H, $\text{H}^1\text{N-COO-CH}_2$), 4.63 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, HN-COO-CH_2^2), 3.78 (q, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $\text{Si-O-CH}_2^3\text{-CH}_3$), 3.15 (m, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, $\text{Si-CH}_2^4\text{-CH}_2$), 2.43 (t, 1H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, CH^5), 1.79 (m, 2H, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}^6_2\text{-CH}_2\text{-NH}$), 1.19 (t, 9H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}^7_3$), 0.59 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}^8_2$).

2.3.3. Preparazione di SiO₂@Yne

Sono stati preparati due diversi supporti SiO₂@Yne, utilizzando due concentrazioni di ammoniaca.

SiO₂@Yne-a. A un pallone a due colli da 100 mL è stato aggiunto TEOS (2.0 mL, 9.4 mmol) e 50 mL di EtOH. La miscela è vigorosamente agitata. Si aggiunge al sistema di reazione PPTEOS (0.67 g, 2.2 mmol) precedentemente sciolto in 15 mL di EtOH. Nel momento in cui il sistema raggiunge la temperatura di 40°C, si aggiunge ammoniaca (10 mL, 77 mmol). La miscela di reazione viene agitata magneticamente per 24 h, alla temperatura di 40 °C e sotto flusso di azoto. In due minuti la soluzione diventa gradualmente bianco lattiginosa, indicando la formazione di nanoparticelle di silice. Al termine delle 24 h, il sistema SiO₂@Yne-a è separato dal surnatante mediante centrifugazione (7800 rpm, 1 h) e ridisperso in 20 mL EtOH mediante ultrasuoni. La procedura di ri-dispersione/centrifugazione è ripetuta per 3 volte.

SiO₂@Yne-b. Si utilizza la stessa procedura per SiO₂@Yne-a ma con una concentrazione diversa di ammoniaca (4.2 mL, 32 mmol).

Entrambi i campioni SiO₂@Yne possono essere conservati in EtOH, in assenza di luce a 4 °C, oppure come polvere essiccata. Per tale scopo, i campioni SiO₂@Yne possono essere concentrati sotto pressione ridotta, essiccati in stufa a 50 °C per 3 h, e sottoposti a un flusso di azoto per eliminare il solvente residuo, ottenendo così una polvere bianca. Per le reazioni successive sono state utilizzate le polveri di SiO₂@Yne.

Per determinare la concentrazione delle nanoparticelle di silice formata, si evapora, si essicca 1 mL della dispersione e si pesa.

Bare-SiO₂@Yne-a/b. Per tali campioni si utilizza la solita procedura precedente, utilizzando TEOS (2 mL, 9.4 mmol) senza l'aggiunta di PPTEOS, utilizzando per il campione bare-SiO₂@Yne-a e bare-SiO₂@Yne-b differenti concentrazioni di ammoniaca (77 e 32 mmol, rispettivamente).

2.3.4. Preparazione di Au-SiO₂@Yne

Au-SiO₂@Yne-a/b. Per entrambi i sistemi si utilizza la stessa procedura. In un contenitore di vetro Pyrex da 50 mL, si aggiungono 80 mg di silice

funzionalizzata SiO₂@Yne in 20 mL di acqua ultrapura. Il sistema è immerso in un bagno ad ultrasuoni per 10 minuti al fine di disperdere la silice. Si aggiungono 20 mL di HAuCl₄ 1 mM. La reazione è condotta per 1 h nel bagno ad ultrasuoni. Dopo i primi 10 minuti il sistema di reazione si colora di viola, cambiando gradualmente colore fino a diventare rosso porpora. Al termine della reazione, il campione Au-SiO₂@Yne così ottenuto viene separato per centrifugazione a 5000 rpm per 30 minuti. Il campione, separato dal surnatante, si ridisperde in acqua e in EtOH, due volte rispettivamente, e nuovamente immerso nel bagno ultrasuoni (per favorire la dispersione). Il solido è poi asciugato sotto flusso di azoto e in stufa per 4 ore a 50 °C.

2.3.5. Riduzione catalitica del 4-nitrofenolo

La tipica procedura seguita per testare l'attività catalitica dei sistemi Au-SiO₂@Yne prevede la dispersione in una cuvetta di quarzo di un'appropriata quantità di catalizzatore in 1.8 mL di acqua ultrapura. La cuvetta è sonicata per 2 minuti al fine di disperdere il catalizzatore. Si aggiungono alla dispersione, 0.90 mL di 4-NP (1.8×10^{-1} mM), soluzione tipicamente gialla; si aggiungono 0.35 mL di una soluzione acquosa preparata di fresco di NaBH₄ (72 mM). La soluzione, all'aggiunta del riducente, cambia rapidamente colore, passando da giallo a incolore. Si registra la diminuzione dell'assorbanza a 400 nm nel tempo e si osserva la contemporanea comparsa di un picco di assorbimento a 300 nm, indicando la formazione del 4-amminofenolo (Figura 19).

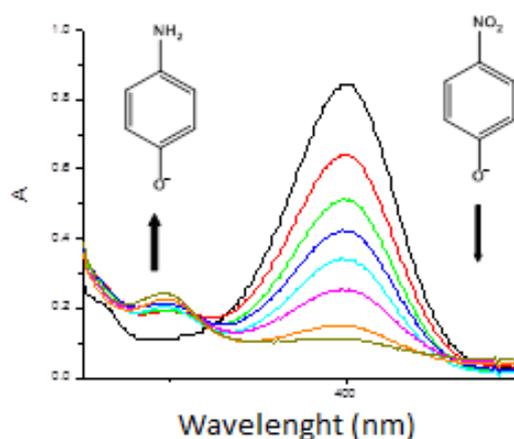


Figura 19 – Registrazione successiva di spettri UV-Vis della riduzione del 4-NP a 4-AP.

Il picco a 400 nm corrisponde alla formazione dello ione 4-nitrofenolato. In assenza del catalizzatore, tale picco resta inalterato per molto tempo, indicando l'incapacità del NaBH_4 di ridurre il 4-NP⁻. Utilizzando un eccesso di NaBH_4 la cinetica è di pseudo-primo ordine e si può quindi considerare che la velocità di reazione dipenda soltanto dalla concentrazione del 4-NP. Pertanto la costante cinetica k (espressa in s^{-1}) corrisponderà alla pendenza dell'andamento rettilineo di $\ln(A_t/A_0)$ in funzione del tempo.

Bibliografia

- ¹ A. Choualeb, J. Ros, P. Braunstein, R. Welter, *Organometallics* **2003**, 22, 2688.
- ² J. Burkus, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 3, 779.
- ³ X. Lu, S. Fu, J. Wang, J. Zhiong, D. Qingzhi, *Macromol. Rapid Commun*, 30, 2116.
- ⁴ *ImageJ*, Image processing and analysis in Java: <http://rsb.info.nih.gov/ij/>.
- ⁵ W. Stober, A. Fink, *J. Colloid Interface Sci* **1968**, 26, 62.
- ⁶ J. Lee, Y. Lee, K. Youn Jong, B. Na Hyon, T. Yu, H. Kim, S.-M. Lee, Y.-M. Koo, H. Kwak Ja, G. Park Hyun, N. Chang Ho, M. Hwang, J.-G. Park, J. Kim and T. Hyeon, *Small* **2008**, 4, 143.
- ⁷ A. Peled, M. Naddaka, J. P. Lellouche, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 11511.
- ⁸ KL. Furer, *J. Mol. Struct.* **1998**, 449, 53.
- ⁹ T. Wu, Q. Zhang, J. Hu, G. Zhang, S. Liu, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 5155.
- ¹⁰ M.P. Casaletto, A. Longo, A. Martorana, A. Prestianni, A.M. Venezia, *Surf. Interface Anal.* **2006**, 38, 215.
- ¹¹ M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Shiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
- ¹² N.s Bhairamadgi, S. Gangarapu, M. A. Caipa Campos, J. M. J. Paulusse, C. J. M. van Rijn, H. Zuilhof, *Langmuir* **2013**, 29, 4535.
- ¹³ Chemistry of Organic Derivatives of Gold and Silver, ed. S. Patai, Z. Rappoport, John Wiley & Sons, **1999**.
- ¹⁴ The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules, ed. D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fately, J. G. Grasseli, Academic Press, New York, **1991**.
- ¹⁵ G. Braurer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Academic Press, New York, **1963**, Vol. II, 1058.

Capitolo 3

3 Sintesi di nanoparticelle d'oro supportate su silice funzionalizzata

Supporti di silice funzionalizzata sono sintetizzati allo scopo di ridurre il precursore di Au(III) ad Au(0), formare e stabilizzare le AuNPs senza l'aggiunta di ulteriori agenti stabilizzanti e riducenti. L'obiettivo di questo lavoro è di funzionalizzare la silice come mostrato in Figura 1 e utilizzare tale supporto per la sintesi del catalizzatore eterogeneo di oro (Figura 2).

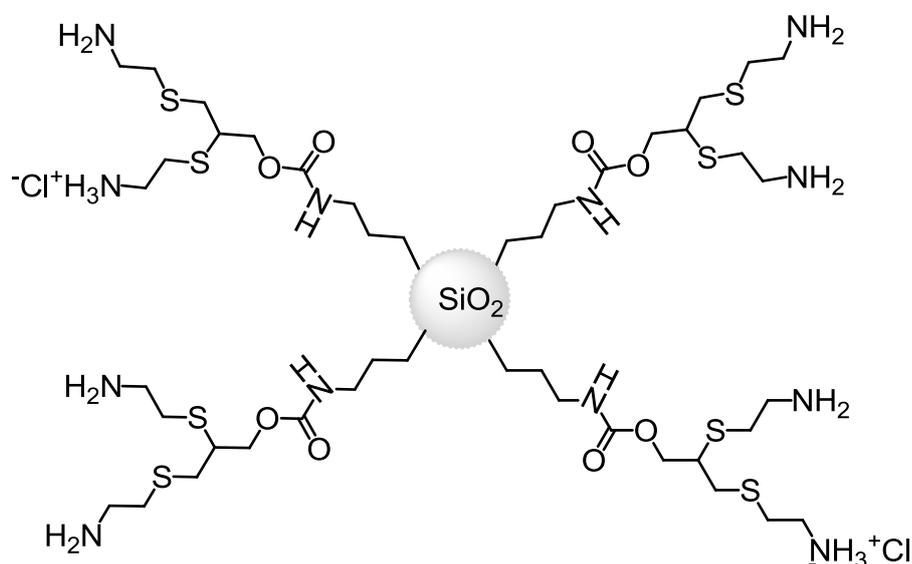


Figura 1 – SiO₂@Thio-Yne.

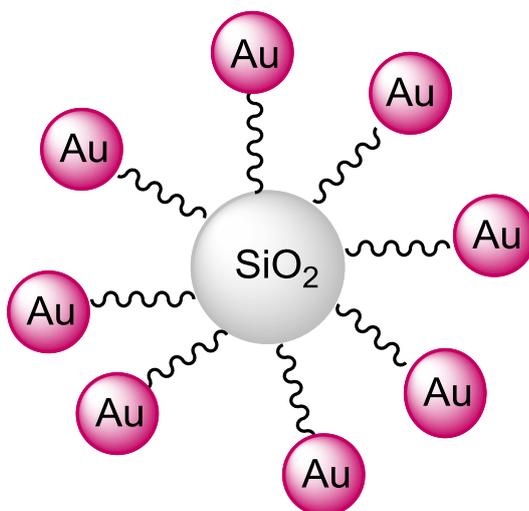


Figura 2 – Au-SiO₂@Thio-Yne.

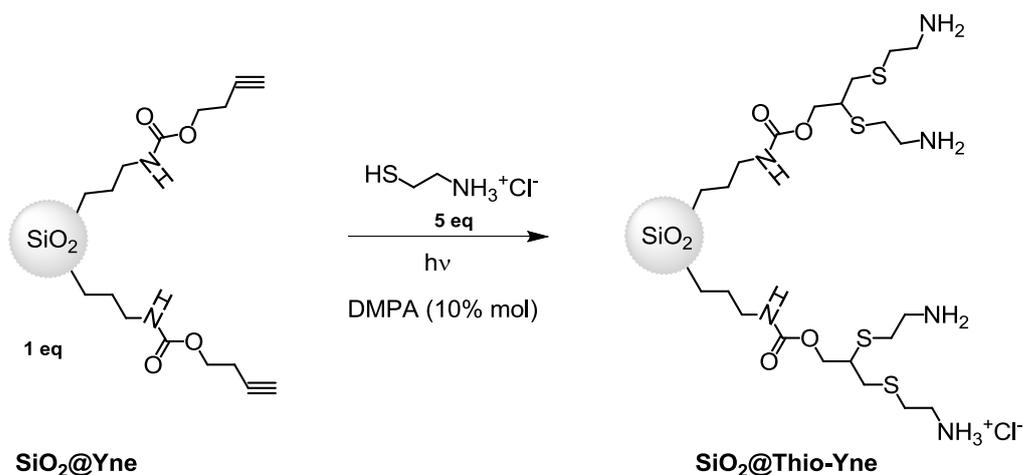
3.1. Risultati e discussione

3.1.1. Sintesi di SiO₂@Thio-Yne

Allo scopo di funzionalizzare la silice come mostrato in Figura 1, sono stati fatti diversi tentativi e seguite diverse strategie di sintesi.

3.1.1.1. Reazione di SiO₂@Yne con cisteamina cloridrato

La prima strategia di sintesi provata è stata quella di modificare l'alchino di SiO₂@Yne-a/b¹ (Capitolo 2) con una reazione click thiol-ino (Schema 1), facendolo reagire con la cisteamina cloridrato, in presenza dell'iniziatore fotochimico radicalico 2,2-dimetossi-2-fenilacetofenone (DMPA), che viene attivato con luce a $\lambda = 365 \text{ nm}$.² Dopo 3 ore, il prodotto SiO₂@Thio-Yne è recuperato per centrifugazione e successivamente lavato con EtOH e acqua. La polvere ottenuta è di colore giallo chiaro.



Schema 1 – Sintesi di SiO₂@Thio-Yne per reazione tra SiO₂@Yne e cisteamina cloridrato.

Un eccesso di cisteamina cloridrato (5 eq), è necessario al fine di spostare l'equilibrio verso la formazione selettiva di SiO₂@Thio-Yne. Sono state provate due procedure di sintesi. Il primo metodo (i) prevede l'aggiunta dei 5 equivalenti di cisteamina cloridrato direttamente a SiO₂@Yne; la seconda (ii) prevede invece l'aggiunta ai campioni SiO₂@Yne di successive aliquote di cisteamina durante la reazione. Si ottengono per entrambi i metodi seguenti campioni: (i)-SiO₂@Thio-Yne-a/b e (ii)-SiO₂@Thio-Yne-a/b.

In Tabella 1 sono riportati i risultati delle analisi termogravimetriche e i confronti tra i campioni $\text{SiO}_2@\text{Yne}$ con i sistemi $\text{SiO}_2@\text{Thio-Yne}$. Il campione (ii)- $\text{SiO}_2@\text{Thio-Yne-a}$ mostra un aumento della funzionalità organica di circa il 10% rispetto al $\text{SiO}_2@\text{Yne-a}$, mentre non si osserva nel campione (i)- $\text{SiO}_2@\text{Thio-Yne-a}$. Tale risultato suggerisce che si può ottenere una maggiore funzionalizzazione della silice aggiungendo aliquote successive al sistema di reazione. Il campione (ii)- $\text{SiO}_2@\text{Thio-Yne-b}$ mostra una funzionalizzazione maggiore di circa 1.8% rispetto al sistema $\text{SiO}_2@\text{Yne-b}$ ma minore di circa il 9.6% di (ii)- $\text{SiO}_2@\text{Thio-Yne-a}$.

Tabella 1– Risultati TGA per i campioni $\text{SiO}_2@-\text{Yne-a/b}$, (i)- $\text{SiO}_2@\text{Thio-Yne-a/b}$, e (ii)- $\text{SiO}_2@\text{Thio-Yne-a/b}$.

Campione	TGA (%) ^a	TGA (%) ^b	TGA% ^c
$\text{SiO}_2@\text{Yne-a}$	22.4	15.8	10.8
$\text{SiO}_2@\text{Thio-Yne-a(i)}$	21.9	17.1	9.3
$\text{SiO}_2@\text{Yne-a(ii)}$	21.7	15.1	10.1
$\text{SiO}_2@\text{Thio-Yne-a(ii)}$	31.3	25.3	20.1
$\text{SiO}_2@\text{Yne-b}$	19.4	13.7	8.7
$\text{SiO}_2@\text{Thio-Yne-b (ii)}$	21.3	15.5	10.5

^a perdita in peso % totale; ^b perdita in peso % totale escludendo la perdita di acqua; ^c perdita in peso % corrispondente alla frazione organica.

Gli spettri FT-IR di $\text{SiO}_2@\text{Thio-Yne-a/b}$ (Figura 3) mostrano il caratteristico picco dell'alchino a 2131 cm^{-1} , indicando che non tutti gli alchini terminali dei campioni $\text{SiO}_2@\text{Yne}$ hanno reagito. Il confronto tra gli spettri $\text{SiO}_2@\text{Thio-Yne}$ e $\text{SiO}_2@-\text{Yne}$ non presenta particolari differenze; tuttavia si può osservare che il picco a 2977 cm^{-1} , presente nei campioni di bare- SiO_2 e $\text{SiO}_2@\text{Yne}$, corrispondente ai gruppi etossi dei silani, scompare nei campioni $\text{SiO}_2@-\text{Thio-Yne}$, indicando la loro completa idrolisi. Inoltre compaiono due nuove bande a 1472 e 1376 cm^{-1} che potrebbero essere associate agli stretching simmetrici e asimmetrici dei legami C-H.

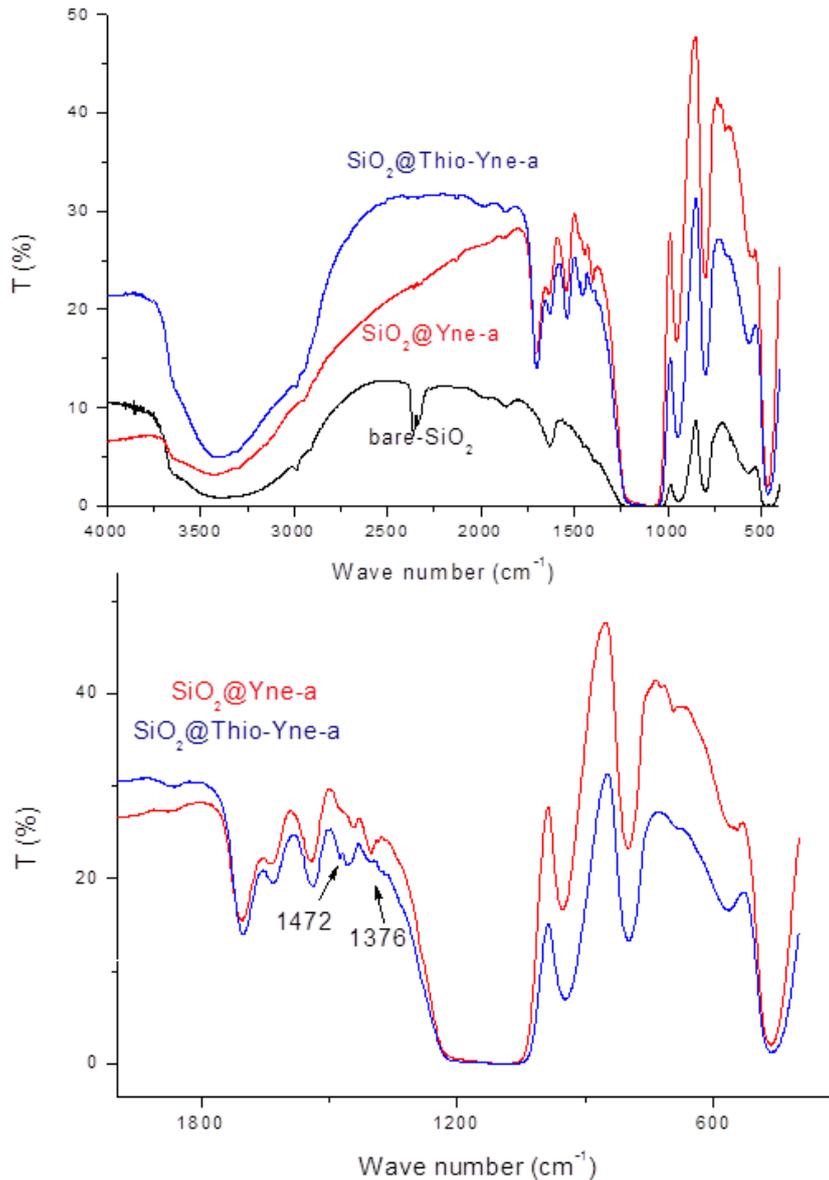


Figura 3 – Spettri FT-IR: in alto, confronto tra i campioni bare-SiO₂-a, SiO₂@Yne-a e SiO₂-Thio-Yne-a; in basso, ingrandimento della zona da 1800-600 cm⁻¹ in cui è possibile osservare la comparsa dei picchi a 1472 e 1376 cm⁻¹.

I legami C-S non sono facilmente riconoscibili mediante spettroscopia IR ma sono ben distinguibili con spettroscopia Raman. Tuttavia, gli spettri Raman acquisiti non forniscono alcuna informazione poiché tutti i segnali sono coperti dalla banda di fluorescenza del campione.

L'analisi XPS (Figura 4) mostra il segnale dello zolfo (S 2p) e del cloro (Cl 2p) rispettivamente a 163.6 e 197.8 eV.

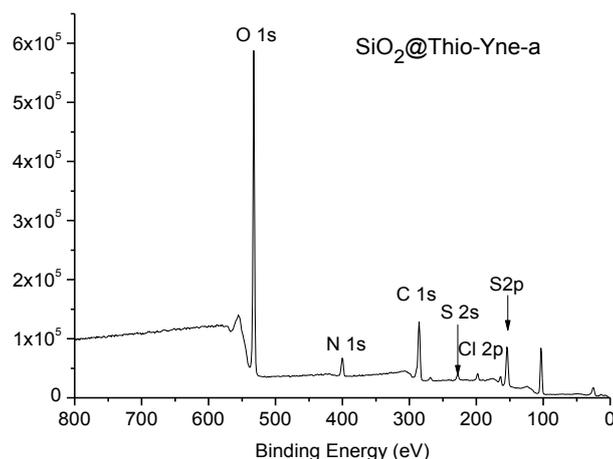


Figura 4 – Spettro XPS del campione SiO₂@Thio-Yne-a.

Il segnale dell'azoto (N 1s) è scomposto in due segnali a 399.9 e 401.7 eV (Figura 5), corrispondenti all'azoto C-NH-(C=O) del carbammato e all'azoto dei gruppi NH₃⁺, rispettivamente (Tabella 2). Il rapporto % tra l'area corrispondente al segnale dei gruppi ammonio o dell'azoto del carbammato con l'area totale, permette di stimare la resa della reazione.

Tabella 2 - % di N calcolata dall'analisi XPS sui campioni SiO₂@Thio-Yne

N 1s	BE (eV)	SiO ₂ @Thio-Yne-a (N %)	SiO ₂ @Thio-Yne-a (N %)
N 1s C-NH-(C=O)	399.9	73.1	78.2
N 1s -NH ₃ ⁺	401.7	26.9	21.8

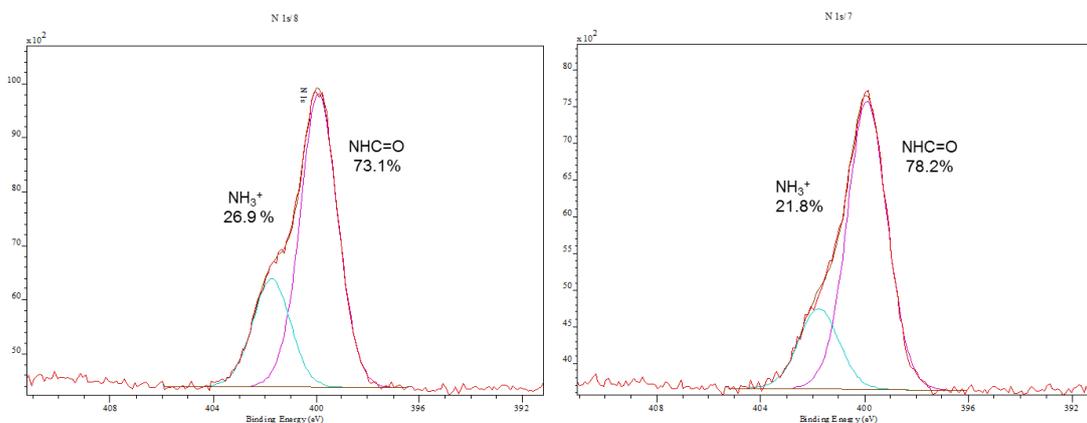


Figura 5 – Spettro XPS 1s N: scomposizione del segnale dell'azoto.

Per ottenere il solfuro bis-addotto, gli alchini terminali devono reagire con due molecole di cisteamina. In caso di conversione totale, la percentuale prevista per NH_3^+ e NH dovrebbe essere di circa 66% e 33% rispettivamente (due NH_3^+ per un NH). Confrontando i valori teorici con le composizioni ottenute dai dati XPS, la resa rispetto all'azoto per $\text{SiO}_2@\text{Thio-Yne-a/b}$ è di 40% e 33% rispettivamente. Poiché si hanno due N amminici per ogni molecola di alchimo reagito, la resa finale della reazione sarà del 20 e 17 % rispettivamente per i campioni $\text{SiO}_2@\text{Thio-Yne-a/b}$.

Lo spettro 1C XPS è scomposto in tre segnali: 285.0, 286.4 e 289.5 eV corrispondenti rispettivamente ai legami C-C, C-eteroatomo (CO, CN, CS) e C=O. Confrontando la composizione % riguardo ai campioni $\text{SiO}_2@Yne$ (Capitolo 2) è possibile osservare un aumento della % di legami C-eteroatomo e una proporzionale riduzione della % di legami C-C, in accordo con la reazione tiolino (Tabella 3).

Tabella 3 – Analisi XPS 1 C: Composizione % di carbonio per i campioni $\text{SiO}_2@Yne$ e $\text{SiO}_2@\text{Thio-Yne}$.

Legami	BE (eV)	$\text{SiO}_2@\text{Thio-Yne-a}$	$\text{SiO}_2@Yne-a$	$\text{SiO}_2@\text{Thio-Yne-b}$	$\text{SiO}_2@Yne-b$
		(C %)	(C %)	(C %)	(C %)
C-C, C-H	285.0	54.5	62.1	54.6	59.5
C-O, C-N, C-S	286.4	36.7	26.5	35.9	28.5
O=C-O	289.5	8.8	11.5	9.5	12

In Tabella 4 sono riportati i diversi rapporti di composizione elementare. Come si può notare, il rapporto tra S/ NH_3^+ è circa 1, suggerendo che il contenuto di zolfo è proporzionale al contenuto di NH_3^+ , in accordo con il solfuro bis-addotto. Il rapporto teorico tra NH_3^+/Cl è 1. Tuttavia si riscontra un valore più alto in entrambi i campioni che può essere giustificato dal limite di rivelabilità dello strumento per i cloruri (<1%). Invece, il rapporto Si/N diminuisce rispetto ai campioni $\text{SiO}_2@Yne$, in accordo con la reazione tiolino sui gruppi alchini terminali.

Tabella 4 – Rapporti di composizione elementare per i campioni SiO₂@Yne e SiO₂@Thio-Yne

Rapporto	SiO ₂ -Thio-Yne-a	SiO ₂ -Thio-Yne-b
S/NH₃⁺	1.1	0.9
NH₃⁺/NH-C=O	0.4	0.398
NH-C=O/C=O	1.3	1.4
NH₃⁺/Cl	1.5	2.1
Si/O	0.4	0.4
Si/N(tot)	3.6	5.2

Si è supposto che la parziale conversione degli alchini non sia dovuta alle condizioni sperimentali, ma principalmente a motivi di ingombro sterico e/o interazioni elettrostatiche tra i gruppi alchinnici condensati sulla silice e la cisteammmina. La formazione di una molecola di bis-addotto potrebbe stericamente ostacolare ai tripli legami vicini l'analoga reazione rendendoli cioè meno accessibili.

3.1.1.2. Condensazione sol-gel di un organosilano funzionalizzato con TEOS

Poiché la strategia di sintesi descritta nel paragrafo precedente porta a una parziale conversione degli alchini terminali, si è cambiato completamente approccio: invece di far reagire gli alchini terminali già condensati sulla silice, si sintetizza un nuovo organosilano **2** (Figura 6). Tale organosilano verrà successivamente fatto reagire per via sol-gel con il TEOS al fine di sintetizzare nanoparticelle di silice funzionalizzata. Questo paragrafo è quindi diviso in due parti: nella prima parte è descritta la sintesi dell'organosilano **2** mentre nella seconda parte la reazione sol-gel di co-condensazione del composto **2** con il TEOS.

Per ottenere in modo selettivo il composto **2** descritto in Figura 5 sono state eseguite diverse prove.

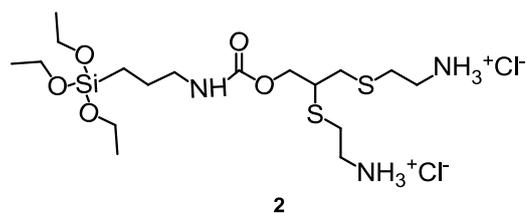
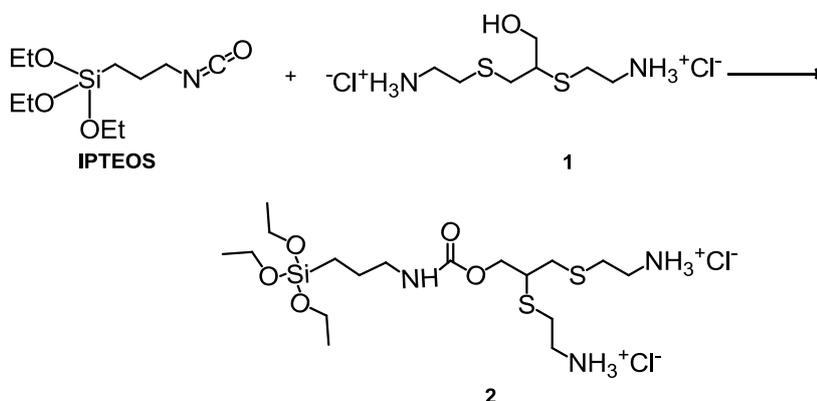


Figura 6 – Struttura dell'organosilano di partenza **2**.

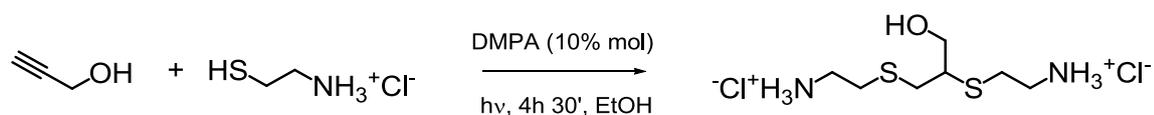
La prima via di sintesi provata è descritta nello Schema 2 e consiste nella reazione di addizione al 3-(trietossisilano)propil isocianato (IPTEOS) di 2,3-bis((2-ammonio-etil)thio)propan-1-olo (**1**).



Schema 2– Prima strategia di sintesi di **2**.

Generalmente questa reazione è catalizzata da basi tuttavia, nel nostro caso la base deprotonerebbe i gruppi ammonio e pertanto non può essere utilizzata.

Per prima cosa si è quindi sintetizzato il reagente **1** per reazione tra l'alcol propargilico e la cisteamina cloridrato, in presenza di iniziatore radicalico DMPA (Schema 3). La reazione è stata condotta per 4 ore e 30 minuti, sotto atmosfera inerte, irradiando il sistema con luce a $\lambda = 365$ nm. Le caratterizzazioni ^1H NMR ed ESI-MS (+/-) confermano la formazione del nostro reagente **1** (vedi parte Sperimentale).



Schema 3 – Sintesi del reagente **1**.

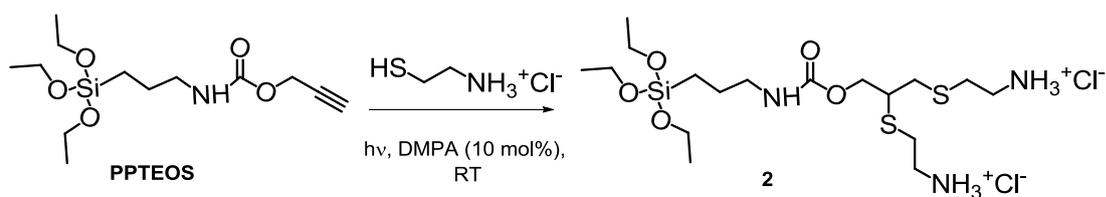
Una volta ottenuto il reagente **1**, si procede alla sintesi descritta nello Schema 2. Il primo problema affrontato è stato quello di trovare un solvente idoneo per la reazione, nel quale entrambi i reagenti potessero sciogliersi. A tale scopo sono effettuate prove di solubilità di **1** in vari solventi come riportato in Tabella 5.

Tabella 5 – Prove di solubilità del composto **1**.

SOLVENTE	Solubilità di 1
DMSO	Solubile
DMF	Solubile
Etere di Petrolio	Non solubile
EtOH	Solubile (ultrasuoni)
Acetone	Non solubile
Acqua	Solubile
Acetonitrile	Poco solubile

Si è quindi proceduto ad una prima sintesi eseguita direttamente in DMSO- d_6 , in modo tale da poter monitorare facilmente la reazione. Sono acquisiti spettri ^1H NMR ogni 15 minuti per 3 volte. L'analisi NMR indica come la reazione porta esclusivamente all'idrolisi dei gruppi Si-**O-CH₂CH₃** dell'IPTEOS con formazione di etanolo. L'analisi ESI-MS sulla reazione svolta in DMSO- d_6 non evidenzia la presenza del bis-addotto confermando l'analisi NMR. In base a questi risultati si è cambiato solvente per la reazione scegliendo DMF. Tuttavia l'analisi ^1H NMR ha mostrato come anche con questo solvente l'unico risultato sia la completa idrolisi dell'IPTEOS (il confronto tra gli spettri ^1H NMR della reazione in DMSO- d_6 , DMF e IPTEOS è riportato nella parte sperimentale di questo capitolo).

Visti i precedenti risultati, una seconda via di sintesi per ottenere la nostra molecola target l'organosilano, **2**, è stata quella di far reagire il PPTEOS con cisteamina cloridrato, in presenza dell'iniziatore fotoradicalico DMPA.² La reazione è stata condotta sotto atmosfera inerte e il sistema è stato irradiato con luce a $\lambda = 365$ nm (Schema 4). La sintesi e caratterizzazione del PPTEOS sono descritte nel capitolo precedente.^{1,3}



Schema 4 – Seconda strategia di sintesi dell'organosilano **2**

Prima di essere utilizzato il PPTEOS è stato purificato mediante cromatografia. Nella reazione descritta nello Schema 4 i rapporti molari dei reagenti così come le condizioni di reazione (solvente e tempi di reazione), sono molto importanti al fine di ottenere il prodotto desiderato in maniera selettiva; per questa ragione sono state fatte diverse prove di cui le più significative sono descritte di seguito. Tutte le sintesi provate prevedono l'utilizzo di un eccesso di cisteamina cloridrato al fine di far reagire completamente l'alchino terminale del PPTEOS.

Il primo set di reazioni è stata eseguito in etanolo con un rapporto molare PPTEOS:cisteamina pari a 1:2, in presenza di DMPA. La reazione è stata condotta per circa quattro ore e mezzo. Sin dai primi minuti di esposizione alla lampada UV, si nota che il sistema si colora di un giallo pallido che dopo circa 3 ore diventa arancione. A fine reazione, si evapora il solvente e si eseguono analisi NMR e ESI-MS (+/-) direttamente sul grezzo di reazione. L'analisi ^1H NMR del grezzo di reazione (Figura 8) mostra la comparsa di nuovi segnali che abbiamo attribuito sia alla formazione del bisaddotto **2** (evidenziati in arancione), sia alla formazione di sottoprodotti tra i quali il più importante è il monoaddotto **3** (evidenziati in verde) derivante dall'addizione di una singola molecola di cisteamina cloridrato al triplo legame con formazione degli isomeri E/Z dell'alchene sostituito (Figura 7).

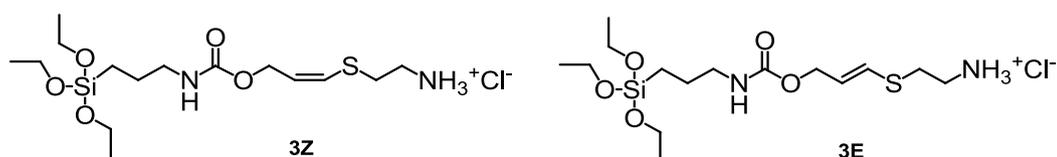


Figura 7 – Miscela E/Z del monoaddotto **3**.

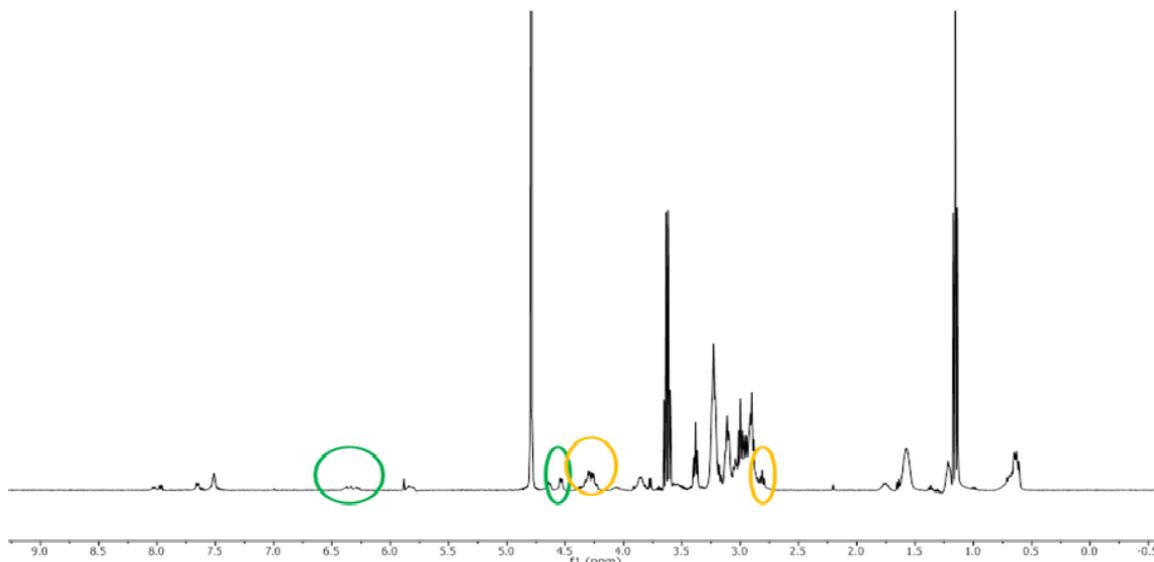


Figura 8- Spettro NMR del grezzo di reazione tra PPTEOS e cisteamina cloridrato in rapporto 1 a 2.

Si è dunque provato a separare i prodotti per TLC preparativa (Figura9) usando la seguente miscela eluente: 100 (CH₂Cl₂): 20 (CH₃OH):1 (NH₄OH).

L'analisi ¹H NMR delle macchie 2 e 3 (che non si è riuscito a raccogliere separatamente) conferma la formazione della miscela degli isomeri E/Z del monoaddotto **3** (Figura 10).

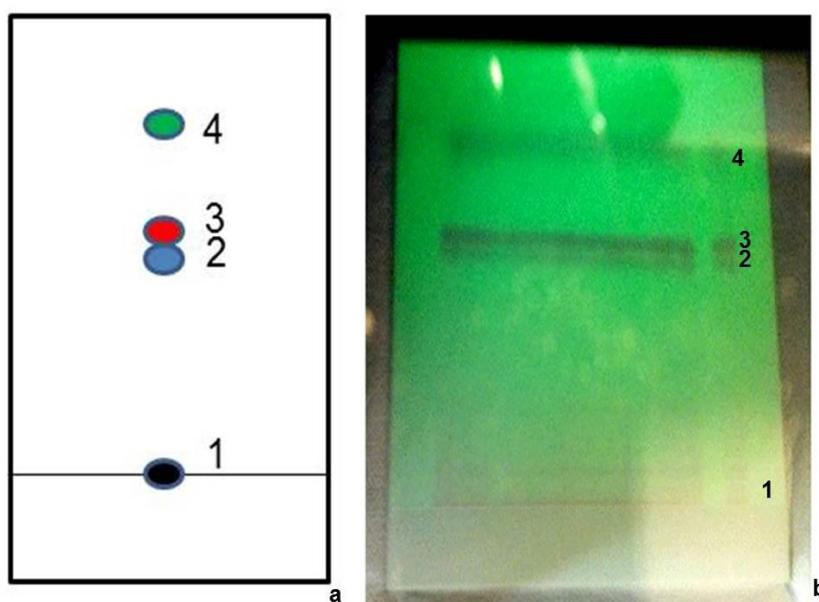


Figura 9– **a)** TLC **b)** TLC preparativa del grezzo di reazione tra PPTEOS e cisteamina rapporto 1 a 2

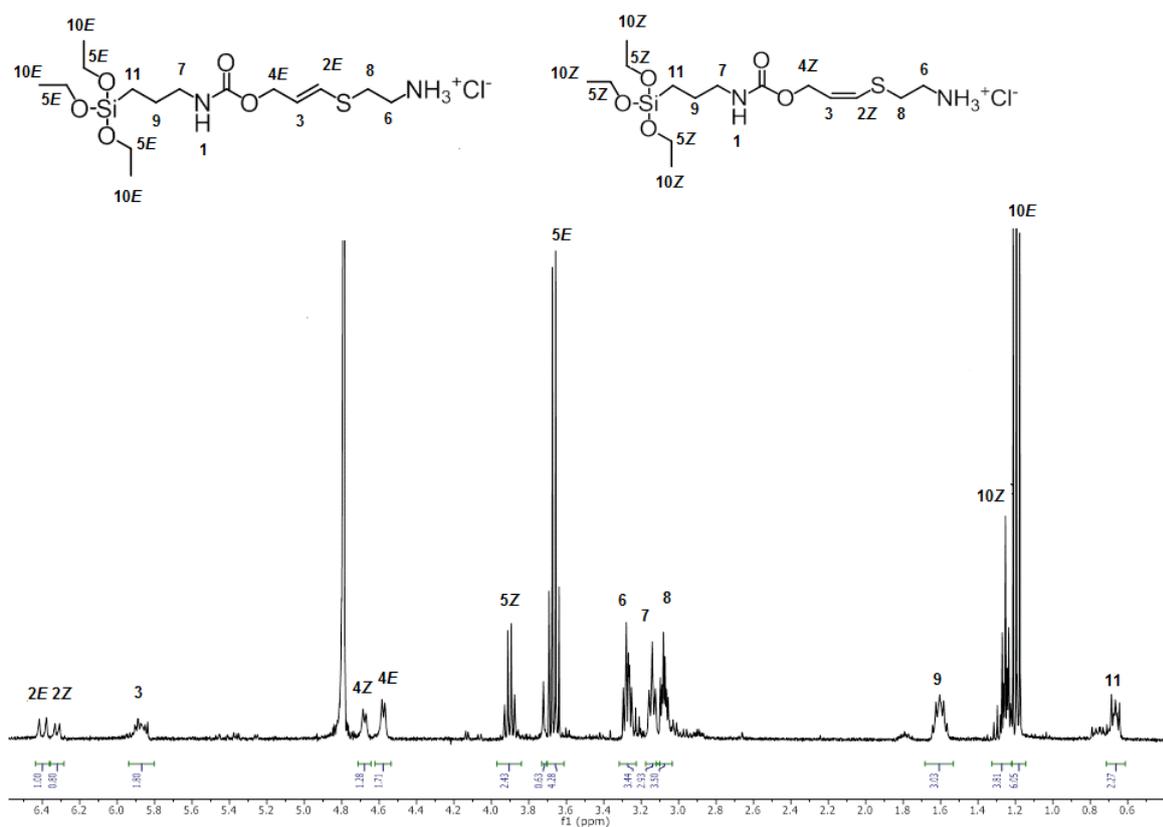


Figura 10- Spettro ^1H NMR delle macchie 2 e 3 raccolte dalla TLC preparativa.

Non è stato possibile identificare con certezza la natura delle altre macchie o perché troppo diluite o perché i corrispondenti prodotti decompongono su silice; questo è sicuramente il caso di **2** che deve essere usato tal quale. Si noti che anche la miscela *E/Z* **3** se lasciata per un maggior tempo a contatto con la silice, come ad esempio in una separazione su colonna cromatografica, decompone quasi totalmente. Attribuendo il segnale a 4.30 ppm al COO-CH_2 del bisaddotto è possibile calcolare il rapporto molare tra il bis-addotto **2** e il monoaddotto **3** che è 1 a 1.

L'analisi ESI-MS (+/-) eseguita sul grezzo di reazione (Figura 11) mostra nello spettro ESI-MS(+) due segnali a 381 e 458 m/z rispettivamente attribuibili agli ioni molecolari di **3** e **2**; lo spettro ESI-MS(-) (Figura 12) evidenzia invece due segnali a 415 e 492 m/z rispettivamente attribuibili agli ioni molecolari **2** e **3** in cui un atomo di idrogeno è stato sostituito da un atomo di cloro.

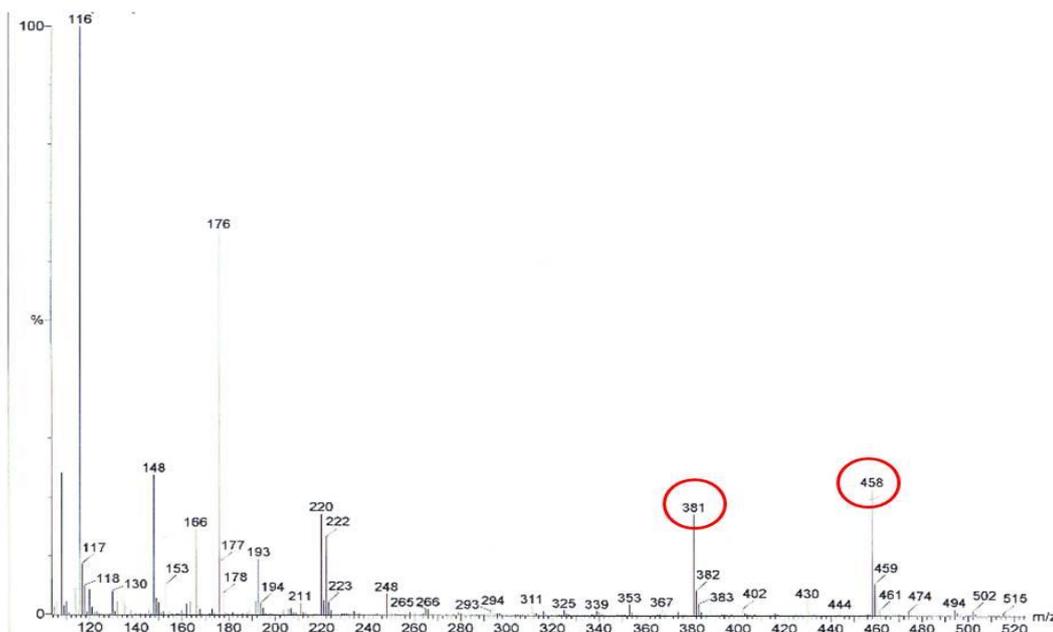


Figura 11– Spettri ESI-MS agli ioni positivi del grezzo di reazione.

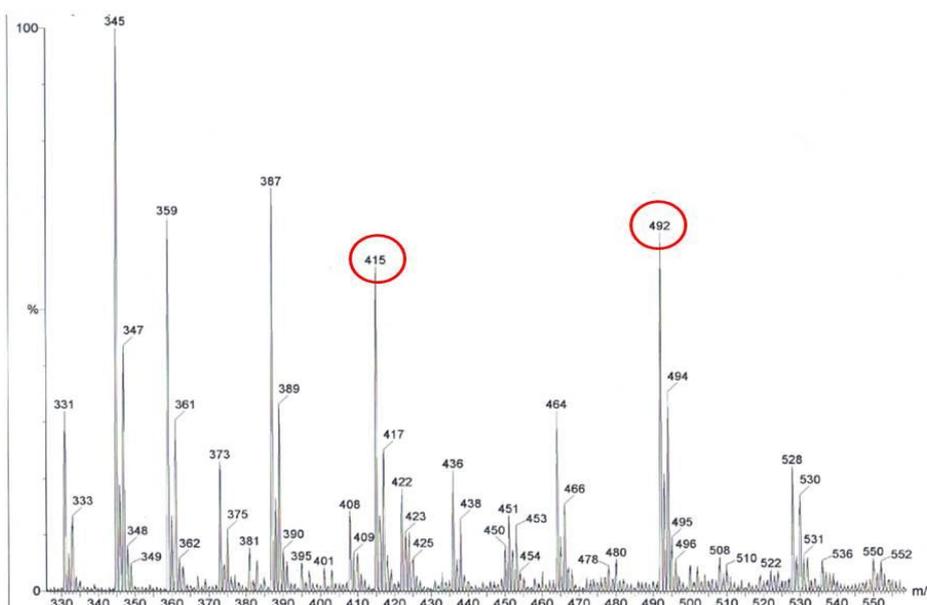


Figura 12 – Spettri ESI-MS agli ioni negativi del grezzo di reazione.

Poiché il nostro obiettivo è sintetizzare l'organosilano **2** in modo selettivo, la formazione della miscela *E/Z* del monoaddotto **3** deve essere evitata. Si è quindi proceduto a cambiare le condizioni di reazioni.

In un secondo set di reazioni la sintesi è stata eseguita utilizzando un rapporto molare PPT EOS:cisteamina pari a 1:5. L'integrazione dello spettro ^1H NMR del grezzo mostra un rapporto **3:2** pari a ca. 1:8 confermando che un

eccesso di cisteamina aumenta la quantità di composto **2** pur non eliminando completamente la presenza di **3**.

A questo scopo, in un terzo set di reazioni, la sintesi è stata condotta mantenendo il rapporto molare PPT EOS:cisteamina pari a 1:5 in presenza di 1% (mol/mol) di trietilil-ammina (TEA) rispetto alla cisteamina. In questo modo la reazione è risultata totalmente selettiva per la formazione del bis-addotto **2**. Come già precedentemente detto, non è possibile separare per cromatografia su colonna i prodotti (Figura 13).

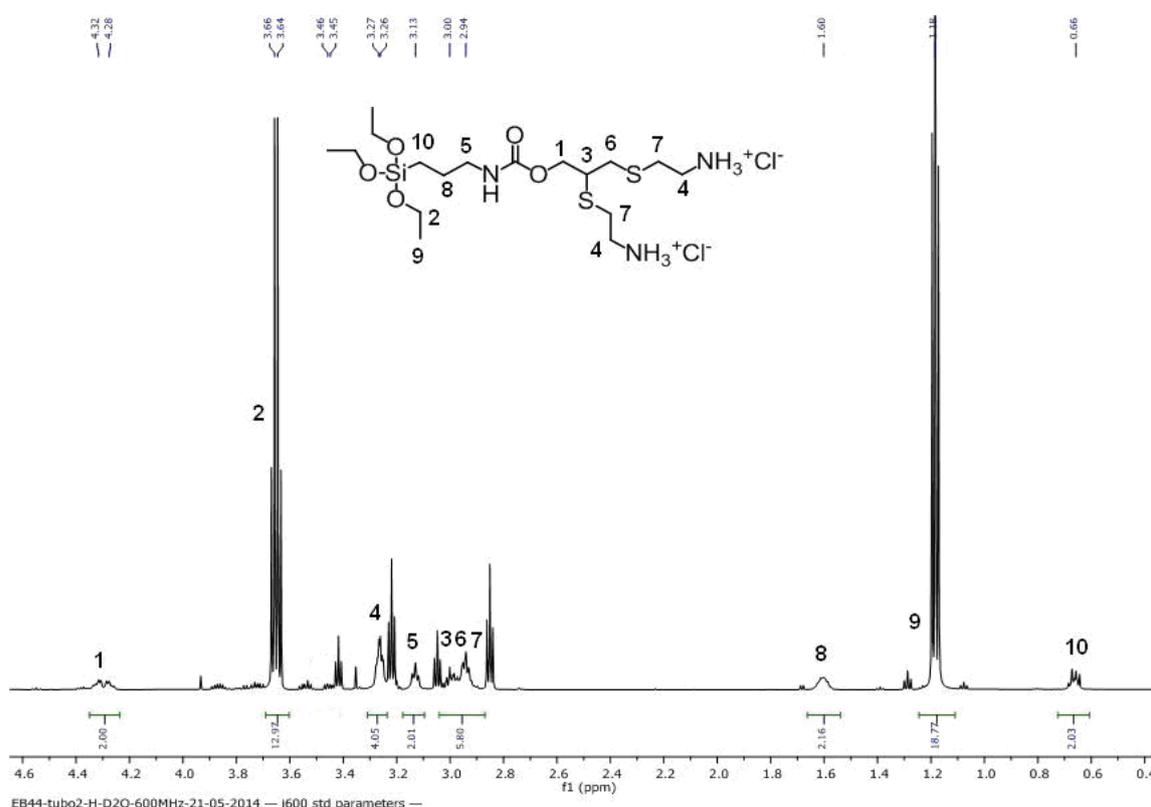
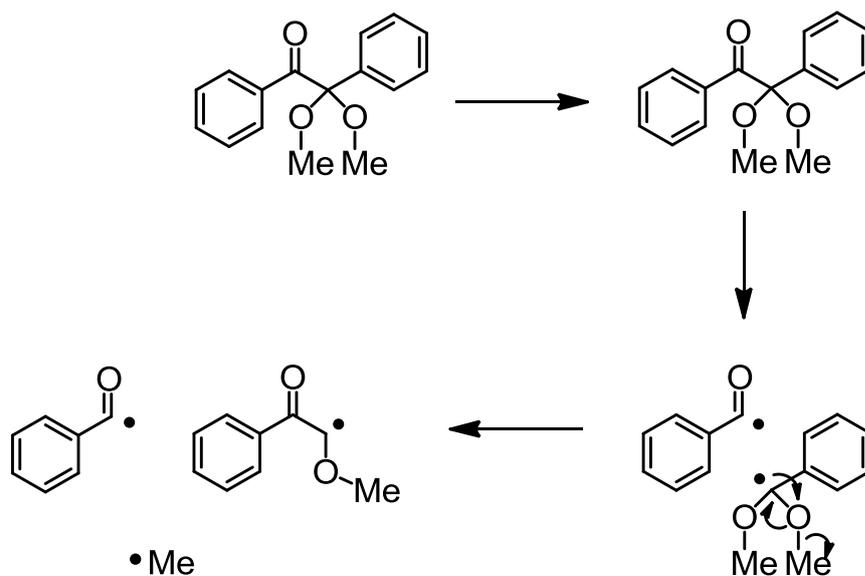
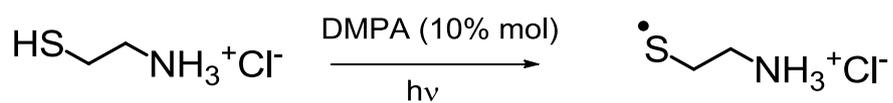


Figura 13- Spettro ^1H NMR del grezzo di reazione: caratterizzazione dell'organosilano **2**.

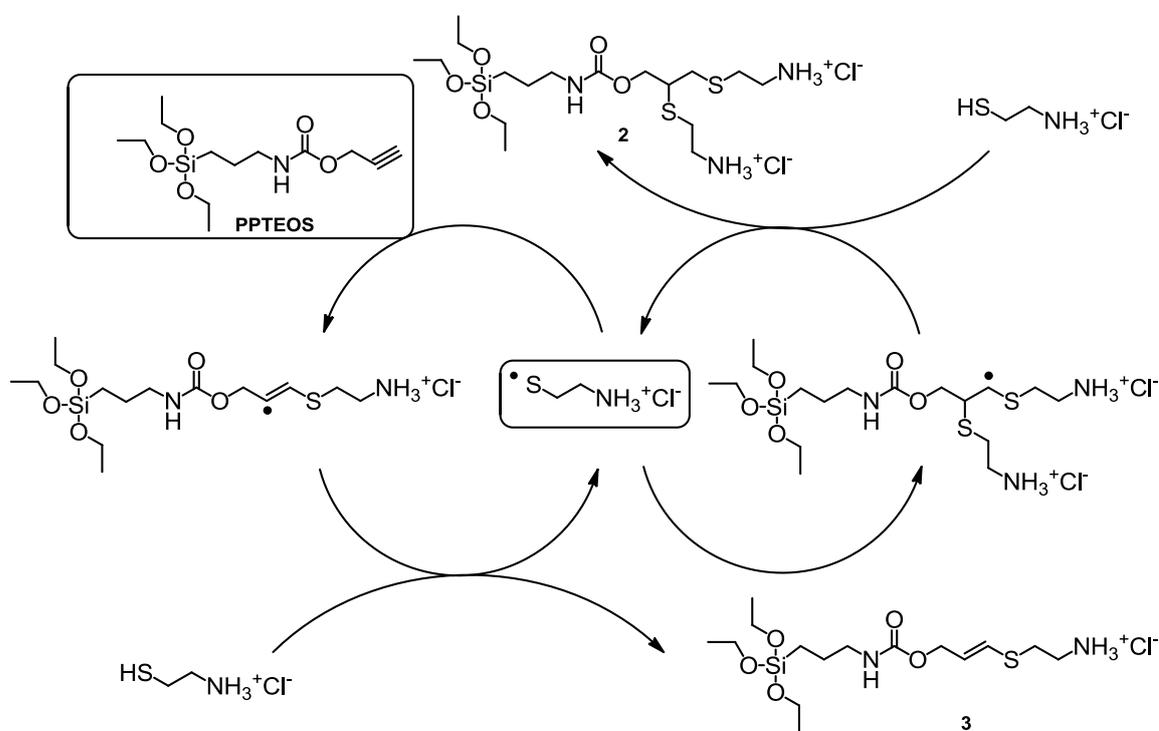
La formazione del bis-addotto **2** avviene tramite il seguente meccanismo: il DMPA in presenza di luce decompone formando radicali liberi (Schema 5); quest'ultimi in presenza della cisteamina cloridrato strappano l'idrogeno dal gruppo SH producendo il solfanil radicale (Schema 6) che innesca la reazione di formazione dell'organosilano **2** (Schema 7).



Schema 5- Meccanismo di generazione dei radicali.

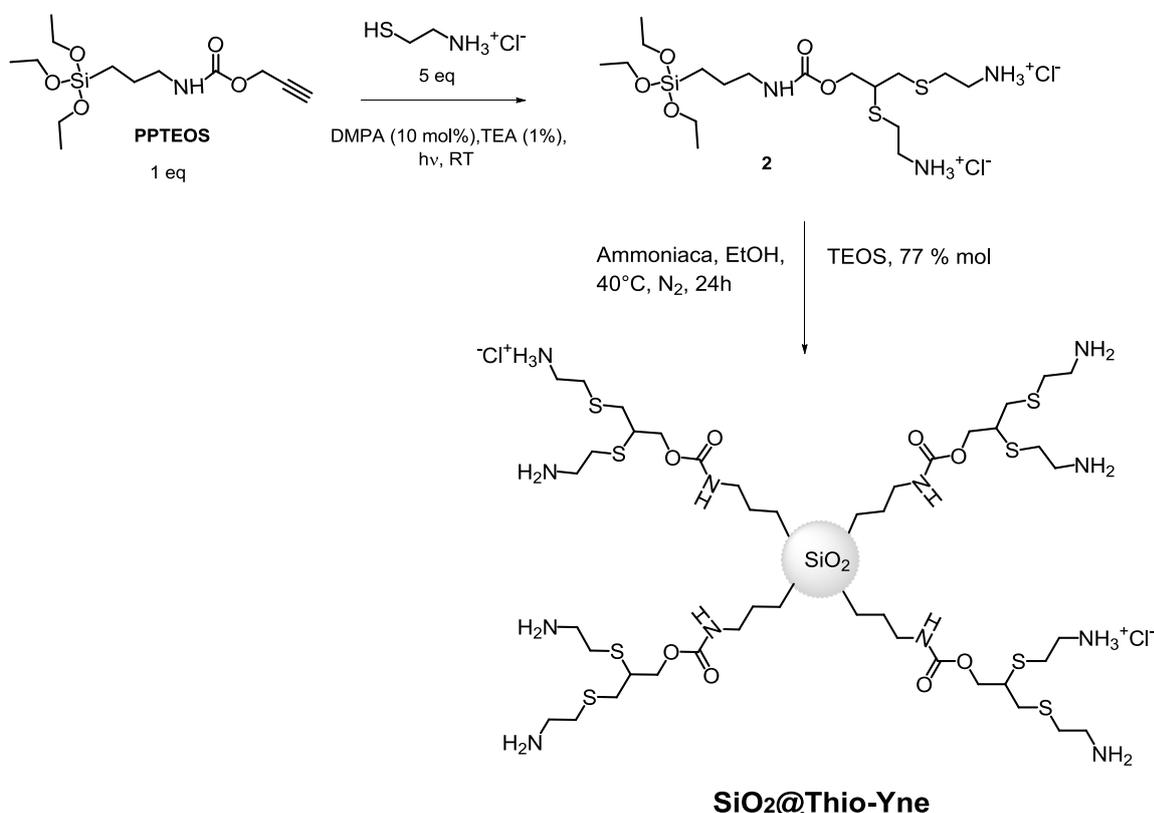


Schema 6- Generazione del solfanil-radicale.



Schema 7 -Meccanismo di reazione di formazione dell'organosilano 2.

Una volta ottenuto selettivamente il bis-addotto **2** ed essersi assicurati che tutto il PPTEOS fosse reagito, al grezzo di reazione viene aggiunto TEOS e ammoniaca. Si procede così alla sintesi sol-gel di condensazione per la formazione di silice funzionalizzata.⁴



Schema 8- Sintesi di $\text{SiO}_2@$ Thio-Yne.

Lo spettro ^1H NMR del surnatante evidenzia che il PPTEOS è completamente reagito mentre sono presenti cisteamina cloridrato e l'iniziatore radicalico, che verranno eliminati mediante i lavaggi della silice assieme all'organosilano **2** che non condensa completamente durante la sol-gel. I lavaggi sono effettuati con acqua e etanolo. La silice così funzionalizzata viene asciugata e quindi caratterizzata mediante varie tecniche quali TGA, FT-IR, titolazione acido-base, TEM.

L'analisi termogravimetrica (Figura 14) eseguita sui campioni di silice funzionalizzata mostra tre intervalli di temperatura in cui si ha una perdita in peso: il primo da circa 38 a 160°C la perdita in peso è attribuita all'evaporazione dell'acqua e dell'etanolo; il secondo da 160 a circa 495°C la perdita in peso è

associata alla degradazione del materiale organico; l'ultimo intervallo da 495 a circa 800°C la perdita in peso è data principalmente alla deidratazione dei gruppi SiOH.

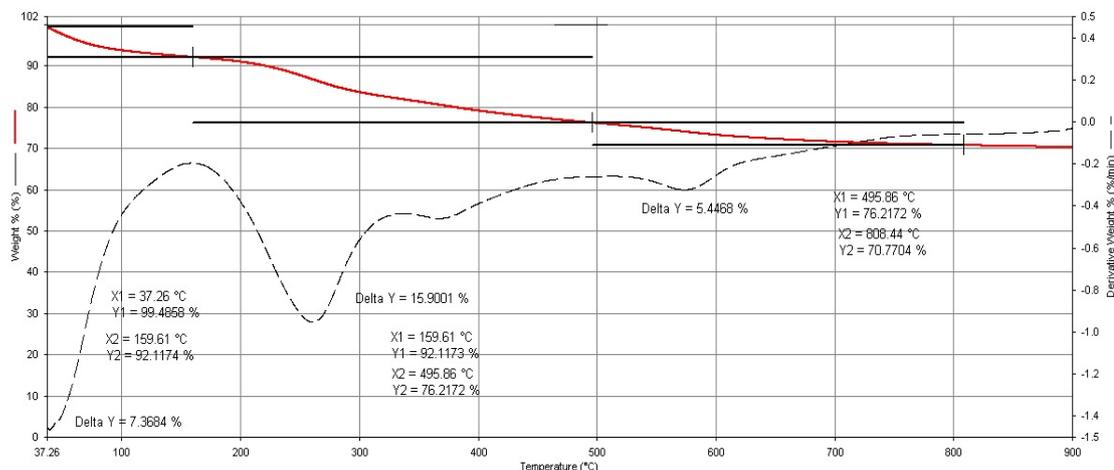


Figura 14 – TGA dei campioni SiO₂@Thio-Yne. La linea continua rossa è la curva relativa alle analisi termogravimetriche; la linea tratteggiata è la derivata prima della % in peso.

La perdita in peso del materiale organico è di circa il 16% indicando che la superficie della silice sia funzionalizzata appunto del 16%.

L'analisi FT-IR mostra che il tipico picco di assorbimento dell'alchino a circa 2131 cm⁻¹ è scomparso, a riprova del fatto che tutto il PPTEOS nella sintesi dell'organosilano **2** reagisce (Figura 15). Tuttavia il confronto tra gli spettri dei campioni SiO₂@Yne e SiO₂@Thio-Yne non mostra sostanziali differenze. Infatti i legami C-S sono piuttosto deboli e sono ben visibili per spettroscopia Raman che, come già osservato in precedenza, risulta inutilizzabile a causa della banda di fluorescenza del campione.

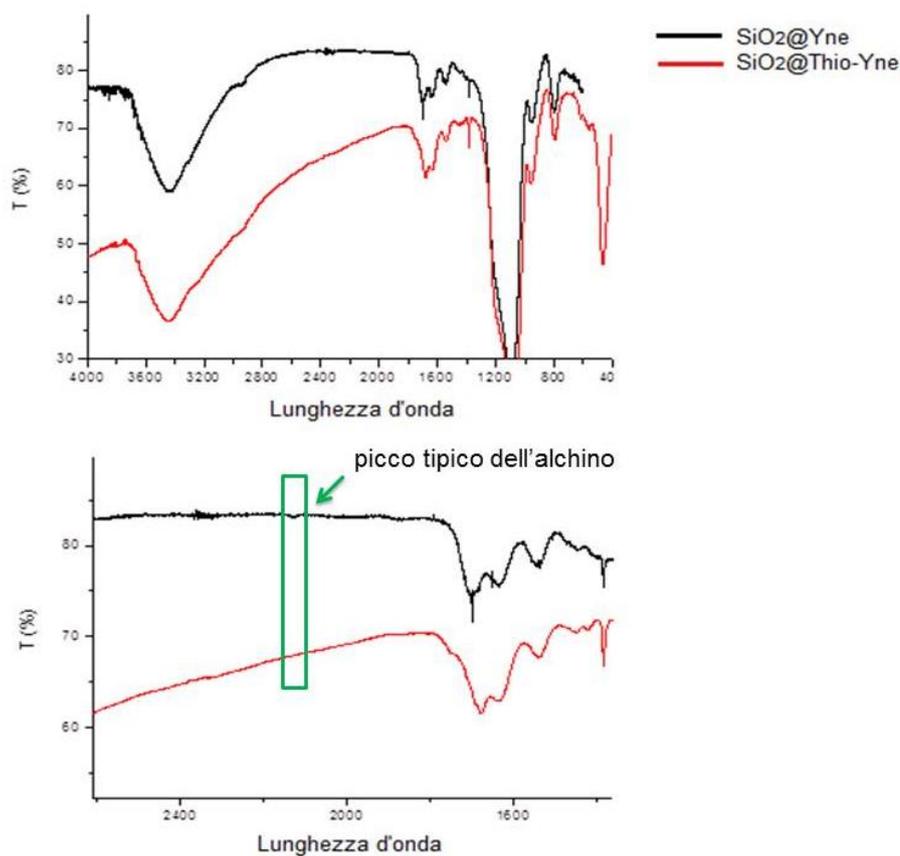


Figura 15- Confronto spettri FT-IR tra i campioni SiO₂@Yne e SiO₂@Thio-Yne.

Al fine di determinare quanti gruppi amminici totali ci sono sulla superficie della silice e quanti di questi gruppi si trovano come gruppi ammonio è stata eseguita una titolazione acido-base.⁵ La titolazione è eseguita in due fasi (Figura 16). La prima fase prevede la dispersione di una nota quantità di SiO₂@Thio-Yne con una quantità nota (10 mL) a titolo noto (0.05 M) di HCl in modo tale da protonare tutti i gruppi amminici (SiO₂@Thio-Yne@NH₃⁺). Il surnatante è quindi titolato con NaOH 0.05 M. In questa prima fase è dunque possibile stimare le mmol di NH₂ per grammo di silice presenti nel campione. La seconda parte della titolazione consiste nel trattare il campione con 10 mL NaOH 0.05 M, dopo essersi assicurati che tutti i cloruri fossero rimossi con lavaggi in EtOH della silice. In questo modo tutti i gruppi ammonio presenti sulla silice verranno deprotonati (SiO₂@Thio-Yne-NH₂). Il surnatante è titolato con HCl 0.05 M: è possibile quindi stimare la quantità totale dei gruppi amminici. Con questa procedura si è valutato le mmol su grammo di silice dei gruppi NH₃⁺ e NH₂ presenti sul campione.

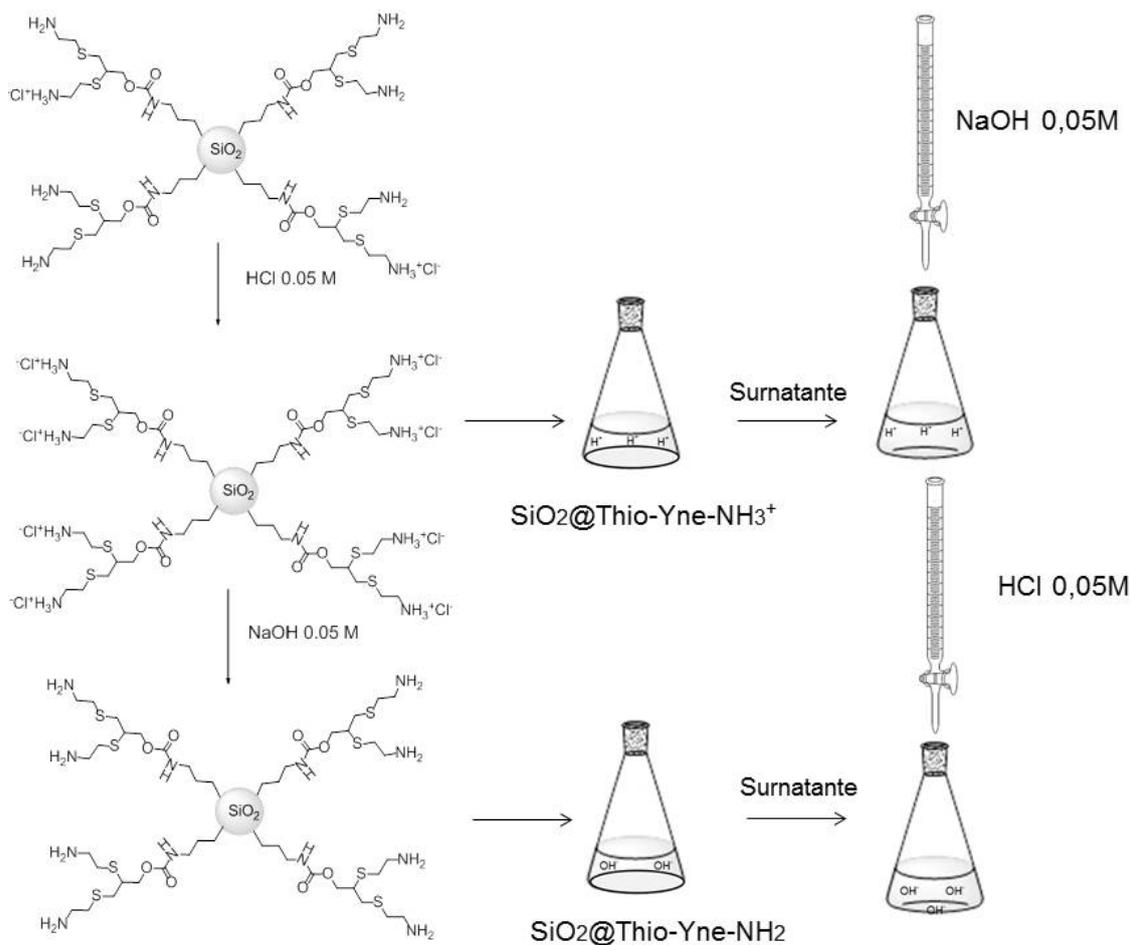


Figura 16 - Titolazione acido-base dei gruppi amminici e ammonio presenti sulla superficie della silice funzionalizzata.

La titolazione è eseguita su circa 0.200 g di $\text{SiO}_2\text{@Thio-Yne}$ che in soluzione acquosa si disperde facilmente, ed è quindi difficile evitare la perdita del solido. Pertanto questa prova fornisce una stima dei gruppi NH_2 e NH_3^+ presenti sulla silice. La titolazione è eseguita su più campioni di $\text{SiO}_2\text{@Thio-Yne}$. In Tabella 6 sono riportati i risultati: il 77% dei gruppi totali amminici si trova come NH_2 ; tale risultato è plausibile poiché la sintesi è condotta in ambiente basico.

Tabella 6– Stima dei gruppi amminici e ammonio sulla superficie dei campioni $\text{SiO}_2\text{@Thio-Yne}$.

	NH_2	Gruppi totali $\text{NH}_2 + \text{NH}_3^+$	NH_3^+
mmol/ g silice	1.22	1.59	0.37
%	77%		23%

L'analisi TEM dei campioni $\text{SiO}_2\text{@Thio-Yne}$, mostrata in Figura 17, evidenzia la presenza di aggregati di nanoparticelle di grandi dimensioni.

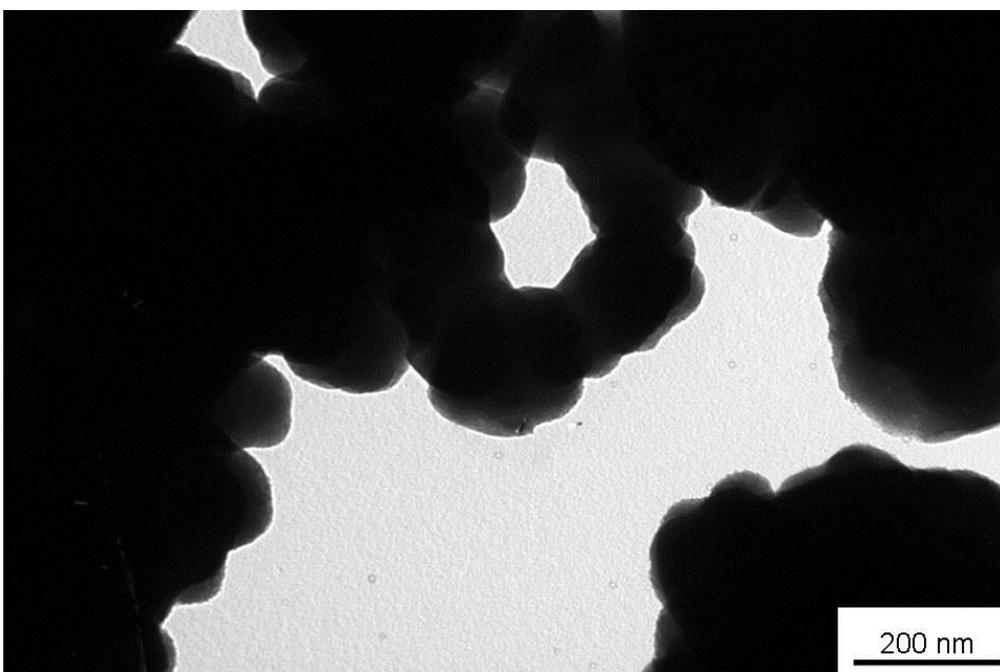
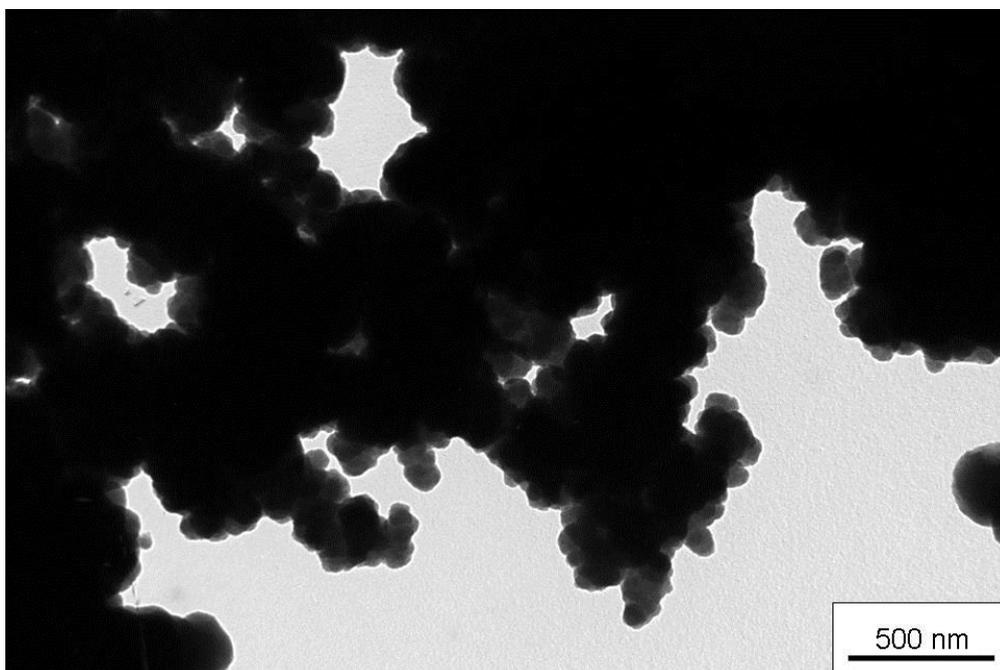


Figura 17- Immagini TEM dei campioni $\text{SiO}_2\text{@Thio-Yne}$.

3.1.2. Sintesi di Au-SiO₂@Thio-Yne

La silice funzionalizzata con bis-addotto (SiO₂@Thio-Yne) è dunque stata utilizzata come supporto per la sintesi del catalizzatore eterogeneo di oro Au-SiO₂@Thio-Yne. Al tale scopo sono state seguite due strategie di sintesi: entrambi i metodi prevedono l'aggiunta di un precursore di oro (HAuCl₄) a una dispersione acquosa di SiO₂@Thio-Yne. Il primo metodo, che identificheremo con la sigla *US* (ultrasuoni), prevede l'utilizzo del bagno ultrasuoni al fine di mantenere omogeneo il sistema di reazione, innescare il meccanismo di riduzione dell'oro e stabilizzare le AuNPs formate; mentre nel secondo, che identificheremo con la lettera *T* (termico), il sistema di reazione è agitato magneticamente alla temperatura di 90 °C.

La prima via di sintesi eseguita (*US*), analogamente al catalizzatore d'oro Au-SiO₂@Yne, è stata per semplice aggiunta di una soluzione acquosa di HAuCl₄ (1mM) a una dispersione acquosa di SiO₂@Thio-Yne (2 mg/mL). Il carico d'oro aggiunto è di 4.7 w/w% in peso teorico. La sintesi è stata condotta in un bagno a ultrasuoni per 1 h. Il sistema di reazione in pochi minuti cambia colore, passando da giallo pallido a incolore, fino a un rosa-rosso intenso. Tuttavia, lasciando riposare il sistema di reazione si osserva che la silice che si deposita sul fondo è bianca, mentre il surnatante è una soluzione colloidale di colore rosso intenso (Figura 18).

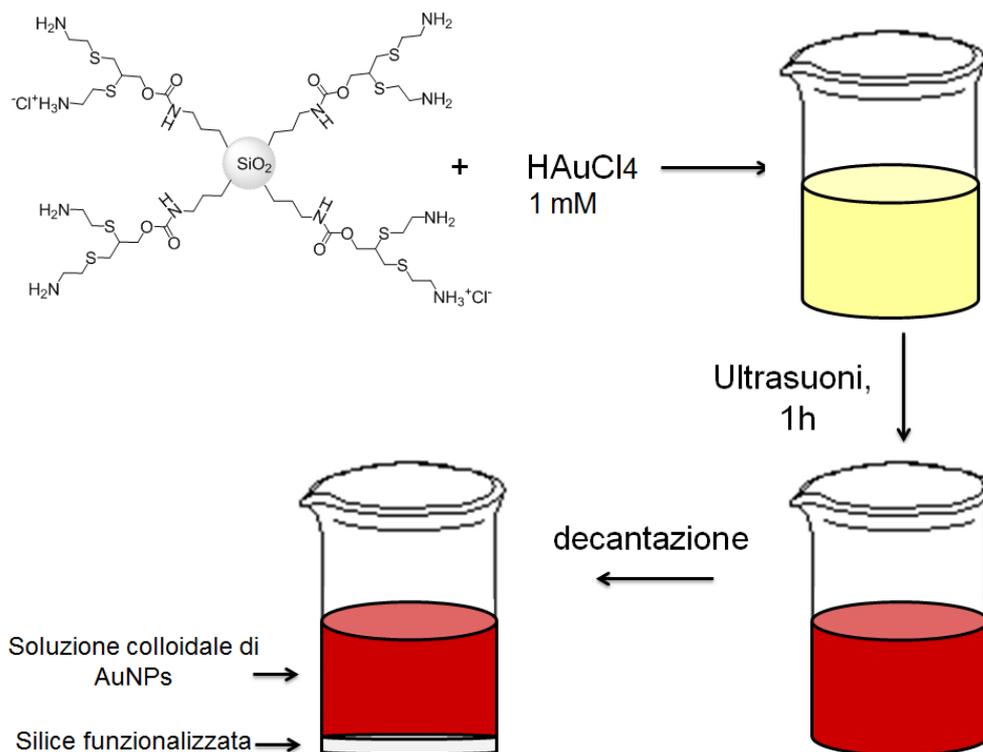


Figura 18 – Illustrazione della sintesi con ultrasuoni di $(US)\text{-Au-SiO}_2\text{@Thio-Yne}$ e $(US)\text{-Au-SiO}_2\text{@Thio-Yne-NH}_3^+$.

Tale osservazione suggerisce che si formano AuNPs che non sono ancorate sul supporto ma libere in soluzione. Questa ipotesi è confermata dalle analisi TEM (Figura 19). La distribuzione media del diametro delle AuNPs è di 20 ± 5 nm, calcolata con il programma ImageJ.⁶

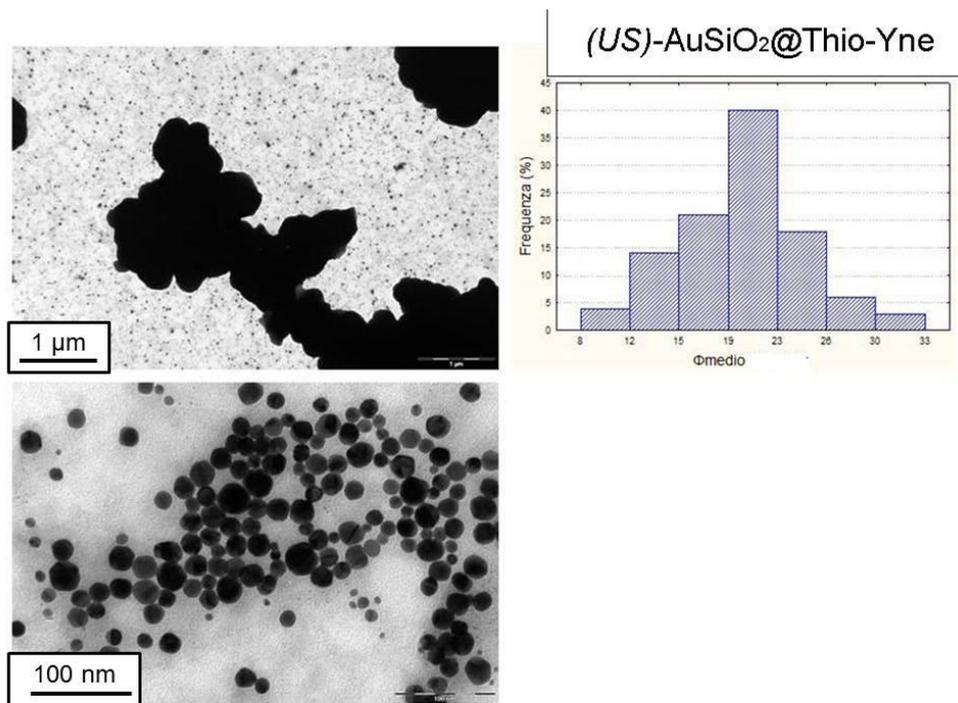


Figura 19 - Immagini TEM del campione *(US)*-Au-SiO₂@Thio-Yne.

Tale risultato è stato imputato all'uso degli ultrasuoni che impediscono l'immobilizzazione delle AuNPs sul supporto. Tale sintesi è stata eseguita su più campioni di SiO₂@Thio-Yne. I risultati ottenuti sono riproducibili ma non interessanti al fine del nostro lavoro.

Come descritto nel paragrafo precedente, al fine di determinare i gruppi amminici totali e i gruppi NH₃⁺ sulla superficie della silice, si è eseguita una titolazione acido-base. L'ultimo step della titolazione consiste nel lavare la silice con NaOH al fine di deprotonare tutti i gruppi NH₃⁺ ed avere solo gruppi NH₂ sulla superficie. Tale silice denominata SiO₂@Thio-Yne-NH₂ è stata testata come supporto per la sintesi del catalizzatore eterogeneo di oro. Perciò a una dispersione di SiO₂@Thio-Yne-NH₂ è aggiunta una soluzione acquosa di HAuCl₄ (1 mM) e la sintesi è condotta agli ultrasuoni per 1 h (*US*). Il primo risultato ottenuto è stato interessante. Il sistema in poco tempo passa da giallo pallido a incolore a fucsia-viola. Lasciando riposare il sistema di reazione è possibile osservare che la silice che si deposita sul fondo è viola, mentre il surnatante è incolore (Figura 20).

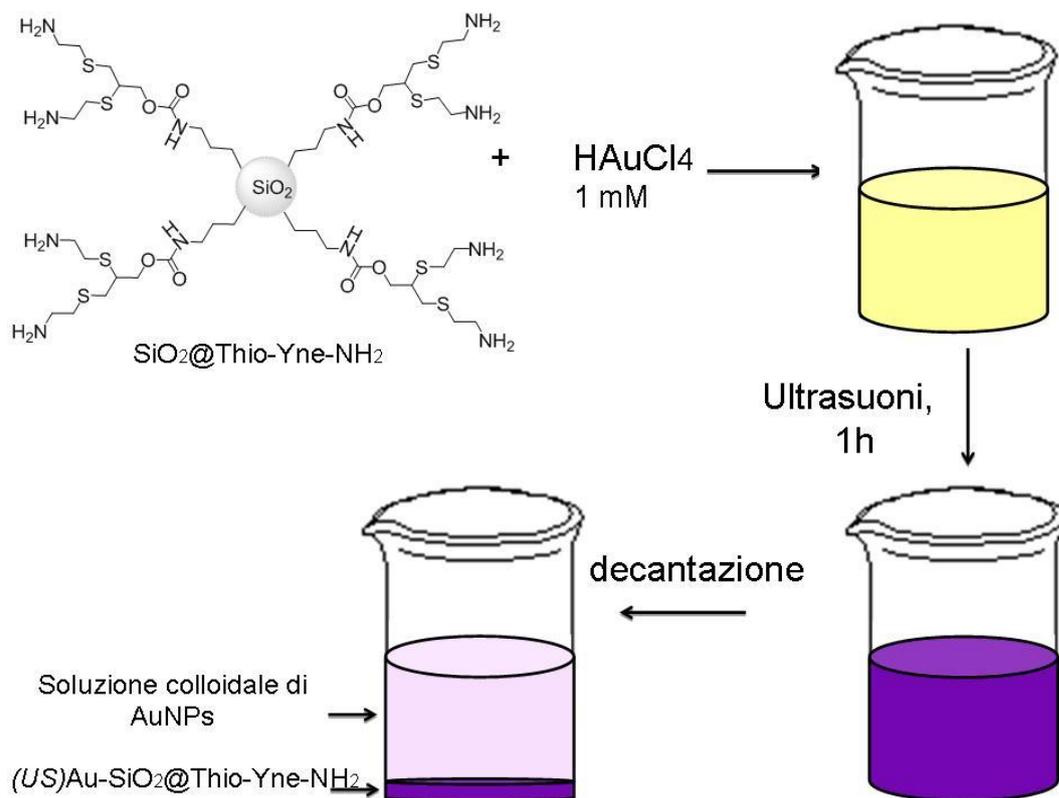


Figura 20- Illustrazione della sintesi con ultrasuoni dei sistemi $(US)\text{-Au-SiO}_2@ \text{Thio-Yne-NH}_2$.

Tale osservazione suggerisce che le AuNPs sono ancorate sulla superficie della silice e non si trovano libere nel surnatante e l'analisi TEM del campione $(US)\text{-Au-SiO}_2@ \text{Thio-Yne-NH}_2$ (Figura 21) lo conferma. La distribuzione media del diametro delle AuNPs, calcolato su un campione di cento nanoparticelle, è di 28 ± 5 nm.

$(US)\text{-AuSiO}_2\text{@Thio-Yne-NH}_2$

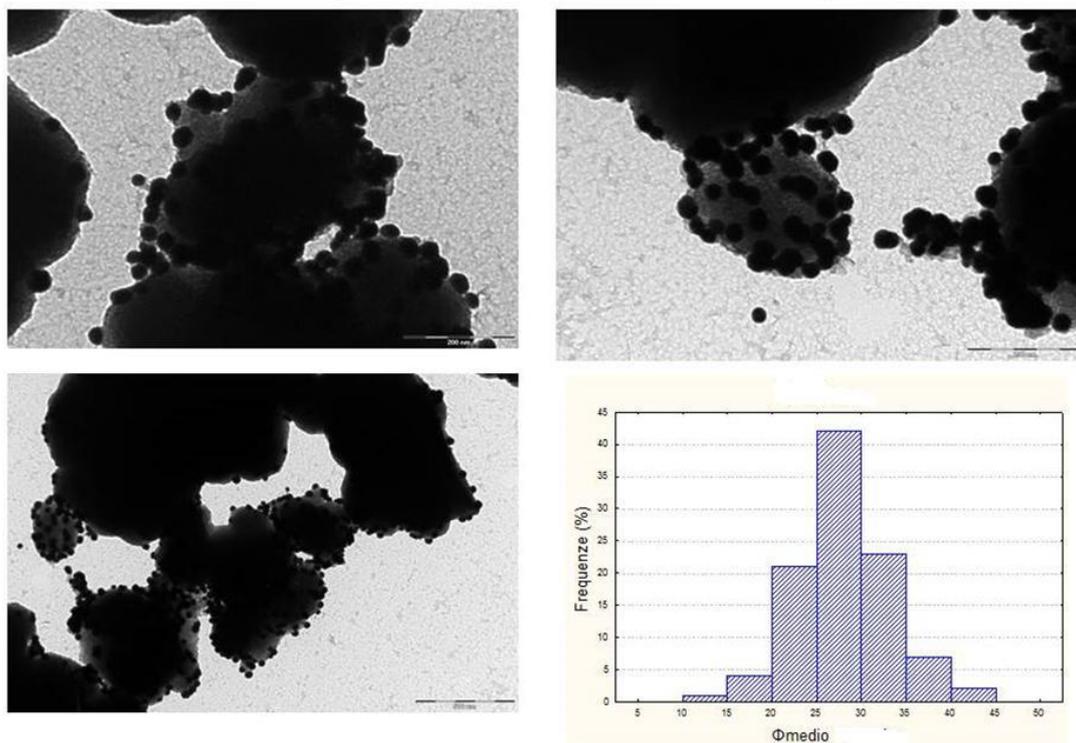


Figura 21 - Immagini TEM del primo campione $(US)\text{-Au-SiO}_2\text{@Thio-Yne-NH}_2$.

Tuttavia tale procedura non ha portato a risultati riproducibili e i sistemi ottenuti presentano in comune il fatto che le AuNPs sono ancorate alla superficie della silice, ma il colore dei campioni varia da viola scuro a diverse tonalità di grigio indicando una grande variabilità nella distribuzione delle dimensioni medie delle nanoparticelle.

Si è anche preparato un campione di silice funzionalizzata in cui tutti i gruppi NH_2 sono protonati e dunque si trovano tutti come NH_3^+ . A tal fine, un campione di $\text{SiO}_2\text{@Thio-Yne}$ è stato lavato con una soluzione di HCl 0.05 M. Il campione $\text{SiO}_2\text{@Thio-Yne-NH}_3^+$ è stato dunque utilizzato come supporto per la sintesi, utilizzando il primo metodo di sintesi (*US*), del catalizzatore eterogeneo. Il sistema di reazione in pochi minuti cambia colore, passando da giallo pallido a incolore, fino a un rosa-rosso intenso (Figura 18). Le immagini TEM del campione $(US)\text{Au-SiO}_2\text{@Thio-Yne-NH}_3^+$ sono uguali ai sistemi $(US)\text{-Au-SiO}_2\text{@Thio-Yne}$; le AuNPs non sono ancorate sul supporto e come già discusso per i sistemi $(US)\text{-Au-SiO}_2\text{@Thio-Yne}$, tali risultati non sono soddisfacenti ai fini del nostro lavoro.

Si è quindi concluso che l'utilizzo del bagno ultrasuoni, mantiene omogeneo il sistema di reazione per i campioni $(US)\text{-Au-SiO}_2\text{@Thio-Yne}$ e $(US)\text{-Au-SiO}_2\text{@Thio-Yne-NH}_3^+$, ma previene anche l'immobilizzazione sul supporto. Nei campioni $(US)\text{Au-SiO}_2\text{@Thio-Yne-NH}_2$ le AuNPs risultano ancorate al supporto, ma le dimensioni delle AuNPs non sono riproducibili. Si conclude che i risultati ottenuti con la sintesi agli ultrasuoni non sono soddisfacenti e pertanto si è tentata una seconda via di sintesi dei catalizzatori eterogenei.

Tale strategia di sintesi (*T*) è stata eseguita per semplice aggiunta di una soluzione acquosa di HAuCl_4 (1mM) a una dispersione acquosa di $\text{SiO}_2\text{@Thio-Yne}$ (2 mg/mL). La sintesi è stata condotta a 90 °C e il sistema è agitato magneticamente. Il carico d'oro aggiunto è di 4.7% w/w in peso teorico. Il sistema di reazione in pochi minuti cambia colore, passando da giallo pallido a incolore, fino a un rosa-fucsia. Lasciando decantare il sistema di reazione (*T*)- $\text{Au-SiO}_2\text{@Thio-Yne}$ è possibile osservare che la silice che si deposita sul fondo è rosa-fucsia, mentre il surnatante presenta lo stesso colore ma con una tonalità molto meno intensa (Figura 22).

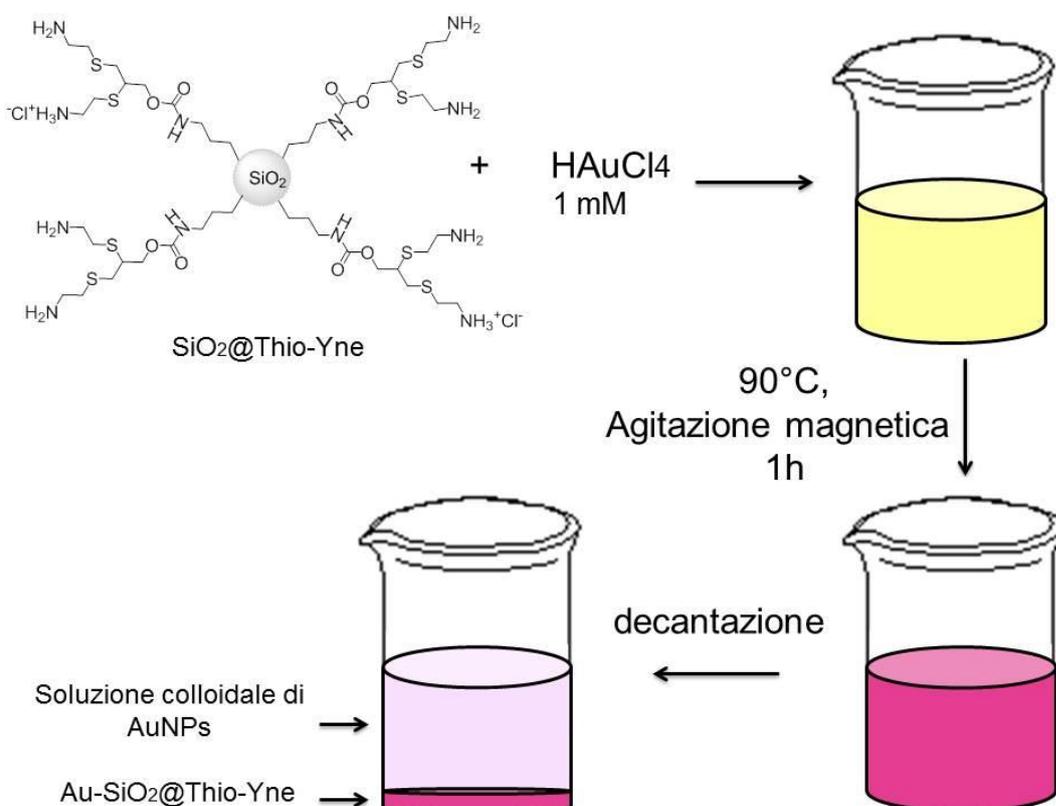


Figura 22- Illustrazione della sintesi *per via termica* per i sistemi $(T)\text{-Au-SiO}_2\text{@Thio-Yne}$.

Tali osservazioni suggeriscono che si formano le nanoparticelle d'oro, che sono per la maggior parte ancorate al supporto, anche se una minima quantità si trova in forma libera nel surnatante. Un'aliquota del sistema di reazione è stato analizzato direttamente al TEM. Le immagini TEM (Figure 23 e 24) confermano queste valutazioni qualitative: la superficie del supporto di silice funzionalizzata, che come già discusso nel paragrafo precedente è aggregata, è completamente ricoperta da AuNPs. La distribuzione media delle AuNPs è di 13 ± 5 nm. Si possono notare alcune AuNPs libere.

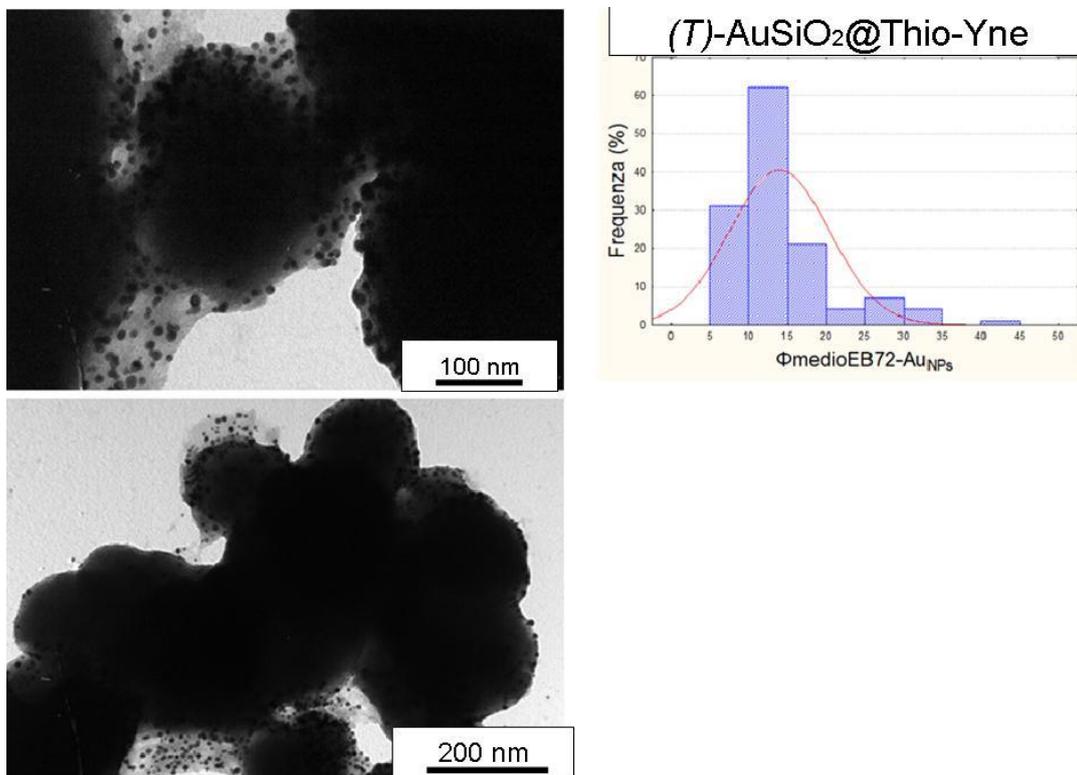


Figura 23- Immagini TEM e distribuzione media delle dimensioni delle AuNPs dei sistemi (T)-Au-SiO₂@Thio-Yne.

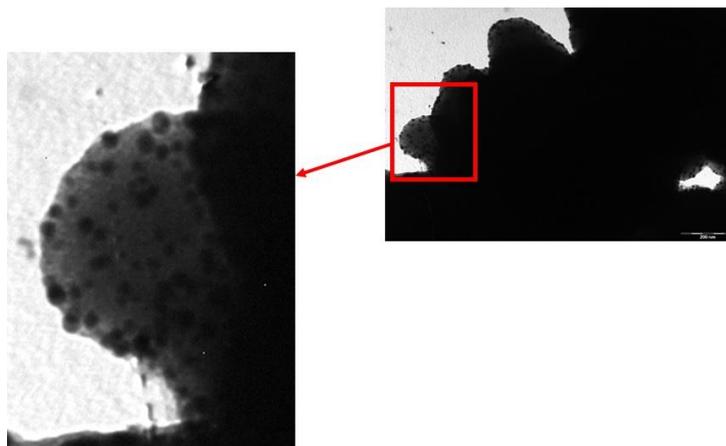


Figura 24 - Ingrandimento TEM dei sistemi $(T)\text{-Au-SiO}_2\text{@Thio-Yne}$.

Mediante AAS si è determinata la quantità di Au contenuta nei campioni $(T)\text{-Au-SiO}_2\text{@Thio-Yne}$. Al fine di trovarci nell'intervallo di linearità della retta di calibrazione dell'oro, si sono pesati circa 4 mg del campione $(T)\text{-Au-SiO}_2\text{@Thio-Yne}$ asciutto. Il surnatante è stato invece analizzato tal quale. Il risultato ottenuto dall'AAS indica che il 5.6% del carico di oro è presente nel surnatante, e che il restante 94.4% di oro sia attaccato alla superficie della silice.

I risultati ottenuti sono molto interessanti: la funzionalità condensata sulla silice è infatti in grado di ridurre, stabilizzare e ancorare le AuNPs sul supporto. È evidente quindi che nei campioni $(US)\text{-Au-SiO}_2\text{@Thio-Yne}$ siano gli ultrasuoni che staccano le AuNPs dal supporto. Anche in questo caso si è utilizzato come supporto una dispersione di $\text{SiO}_2\text{@Thio-Yne-NH}_2$. A entrambe le dispersioni è aggiunto il precursore di oro; le sintesi sono condotte a 90 °C e i sistemi sono agitati magneticamente per 1 h. Nel campione $\text{Au-SiO}_2\text{@Thio-Yne-NH}_2$ la dispersione risultante è blu. Lasciando decantare si osserva che il surnatante è trasparente, mentre la silice è blu (Figura 25).

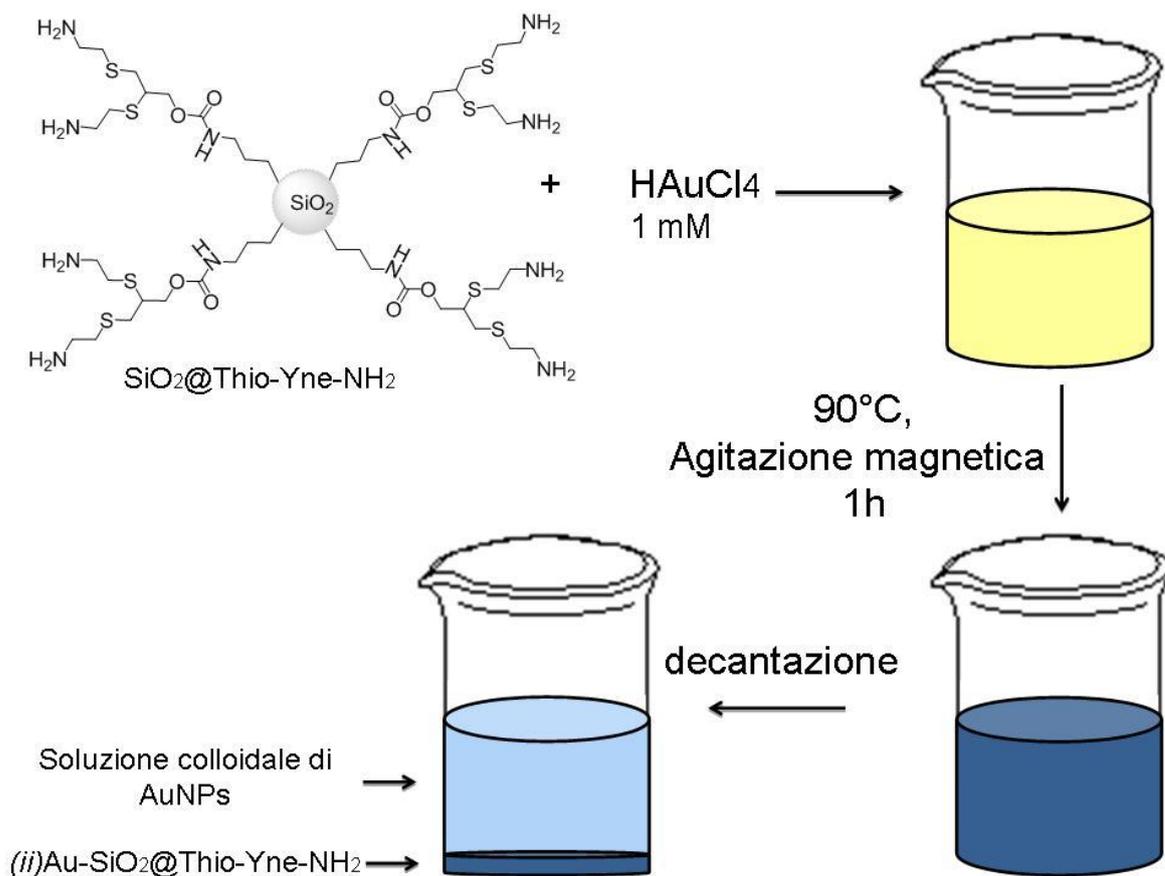


Figura 25- Illustrazione della sintesi per via termica per i sistemi (T)-Au-SiO₂@Thio-Yne-NH₂.

Questo risultato indica che le AuNPs sono sia grandi (blu) che attaccate alla silice (silice colorata).

In conclusione utilizzando la silice SiO₂@Thio-Yne, che presenta sia gruppi NH₂ che NH₃⁺, nella sintesi per via termica, è possibile ottenere catalizzatori eterogenei, in cui quasi quantitativamente l'oro caricato si attacca e si stabilizza sulla superficie del supporto.

I risultati descritti in questo paragrafo sono riassunti in Tabella 7.

Tabella 7- Tabella riepilogativa delle sintesi eseguite per produrre i catalizzatori.

Campione	Sintesi per via ultrasuoni (US)	Sintesi per via termica (T)
Au-SiO₂@Thio-Yne (77% NH ₂ ; 23% NH ₃ ⁺)	Formazione AuNPs (20 nm) di colore rosso intenso ancorate sulla silice.	Formazione AuNPs (13 nm) di colore rosa-fucsia ancorate sulla silice.
Au-SiO₂@Thio-Yne-NH₂	Formazione AuNPs (28 nm) di colore rosso intenso ancorate sulla silice. Sintesi non riproducibile.	Formazione AuNPs di colore blu ancorate sulla silice. .
Au-SiO₂@Thio-Yne-NH₃⁺	Formazione AuNPs (20 nm) di colore rosso intenso non ancorate sulla silice.	Non eseguita.

3.1.3. Riduzione catalitica del 4-nitrofenolo

In modo analogo ai catalizzatori Au-SiO₂@Yne, l'attività catalitica dei sistemi Au-SiO₂@Thio-Yne è stata testata sulla reazione di riduzione del 4-NP a 4-AP. Sono stati utilizzati i seguenti rapporti molari di 4-NP/NaBH₄/Au: 1/1560/1, 4/6250/1, 10/5600/1.

I sistemi (US)Au-SiO₂@Thio-Yne non sono stati provati mentre è stato studiata l'attività catalitica del il primo campione (US)Au-SiO₂@Thio-Yne-NH₂. La velocità di reazione varia in funzione dei siti attivi disponibili del catalizzatore ed è evidente che aumentando la concentrazione di catalizzatore deve necessariamente aumentare la velocità (poiché aumenta il numero di siti attivi introdotti nel sistema). Questo andamento lo possiamo riscontrare per il primo sistema (US)-Au-SiO₂@Thio-Yne-NH₂ le cui costanti osservate e specifiche sono riportate in Tabella 8.

Tabella 8– Costanti cinetiche del primo campione (US)Au-SiO₂@Thio-Yne-NH₂.

Rapporto 4-NP/NaBH ₄ /Au	Costante cinetica $k_{osservata}$ (s ⁻¹) ^a	Costante specifica $k_{specifica}$ (s ⁻¹ * mg _{cat} ⁻¹) ^b
1/1560/1	$1.29 * 10^{-2}$	$2.01 * 10^{-2}$
4/6250/1	$4.72 * 10^{-3}$	$2.51 * 10^{-2}$
10/5600/1	$2.25 * 10^{-3}$	$2.88 * 10^{-2}$

^a $k_{osservata}$ = pendenza della retta del Ln(A_t/A₀) in funzione del tempo espressa in s⁻¹

^b $k_{specifica}$ = k_i osservata/mg catalizzatore (s⁻¹ * mg_{cat}⁻¹) ed è la costante del catalizzatore nei confronti della reazione catalizzata.

Le costanti specifiche evidenziano che il catalizzatore ha un'elevata attività catalitica nei confronti della reazione testata. Inoltre i tempi di induzione, per i rapporti utilizzati tutti di circa 200 secondi, sembrano essere indipendenti dalla quantità di catalizzatore introdotta. Tuttavia come già discusso nel paragrafo precedente, tale sistema non è riproducibile.

In Figura 26 sono mostrati gli spettri UV-vis del catalizzatore (grafico nero), del catalizzatore in presenza di 4-NP (in rosso) e a fine reazione (verde) per il rapporto 4-NP/Au pari a 1.

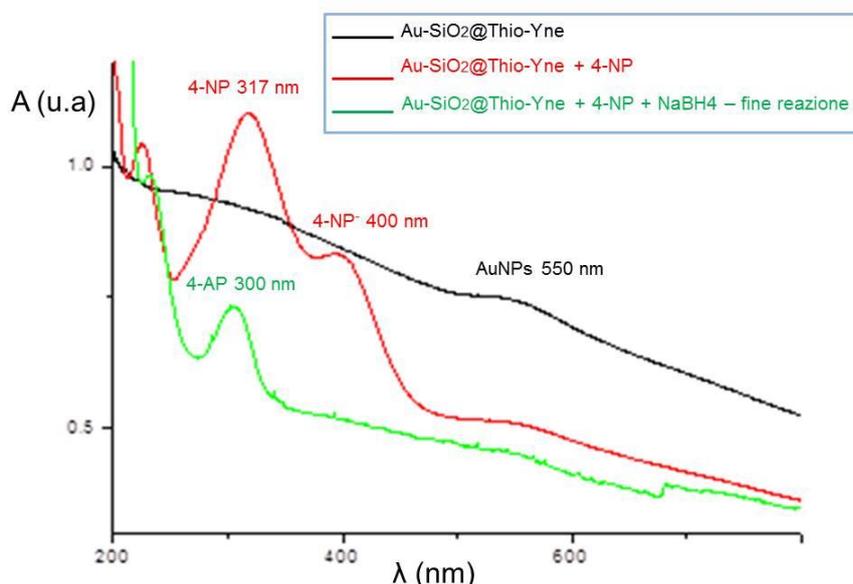


Figura 26– Spettri UV-Vis per la riduzione del 4-NP a 4-AP in presenza di (US)Au-SiO₂@Thio-Yne-NH₂. Il grafico nero è lo spettro del catalizzatore; quello rosso è lo spettro del 4-NP in presenza del catalizzatore prima dell'aggiunta di NaBH₄; mentre quello verde è lo spettro registrato a fine reazione.

Dagli spettri è possibile osservare che la banda plasmonica a 550 nm non subisce modificazioni a fine reazione. In presenza del catalizzatore, il 4-NP ($\lambda_{\max} = 317 \text{ nm}$) viene in parte semplicemente deprotonato a 4-NP⁻ ($\lambda_{\max} = 400 \text{ nm}$). A fine reazione non si osservano più i picchi a 400 e 317 nm, indicando che sia il 4-NP che il [4-NP]⁻ sono ridotti a 4-AP.

Successivamente sono stati testati come catalizzatori per la riduzione del 4-NP, i sistemi (T)-Au-SiO₂@Thio-Yne, che come descritto nel paragrafo precedente, la sintesi risulta essere perfettamente riproducibile. Sono stati utilizzati i seguenti rapporti molari di 4-NP/NaBH₄/Au: 0.5/3120/1, 1/1560/1, 4/6250/1, 10/5600/1. Gli andamenti cinetici per tali campioni e i confronti sono riportati nelle Figure 27 e 28.

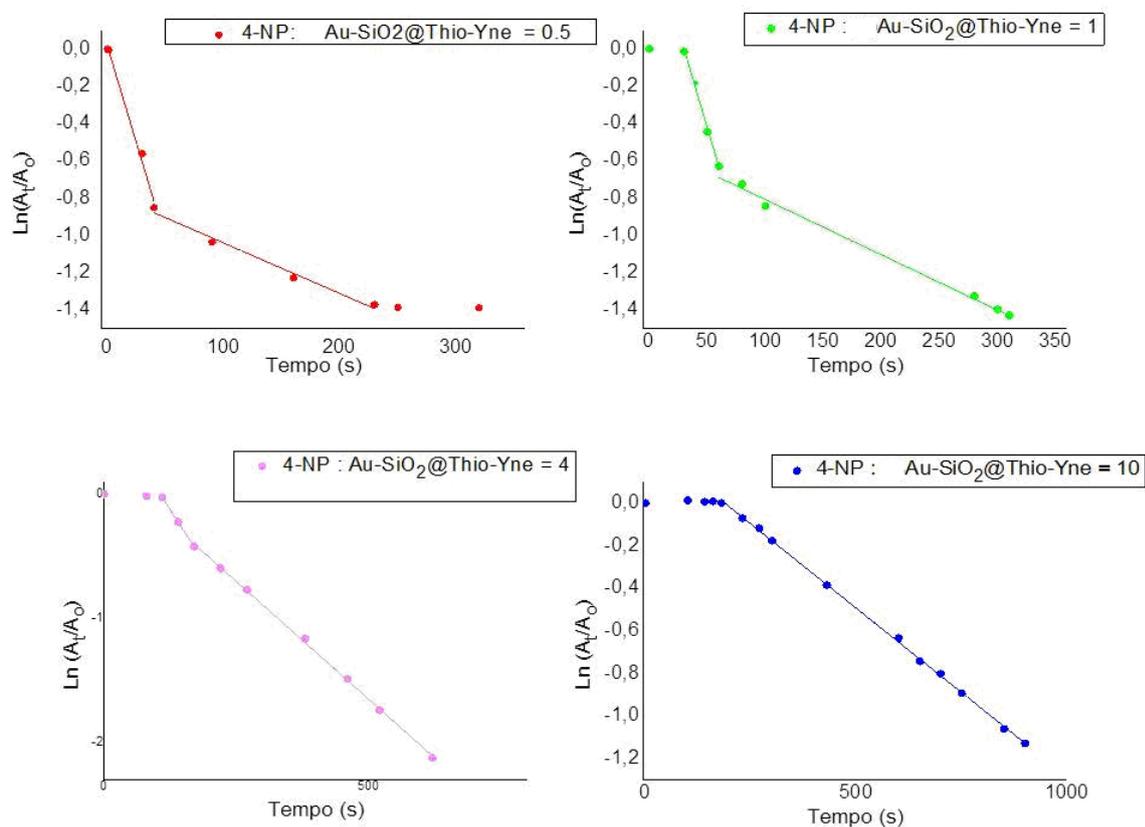


Figura 27-Andamento del $\ln(A_t/A_0)$ in funzione del tempo per i campioni (T)Au-SiO₂@Thio-Yne.

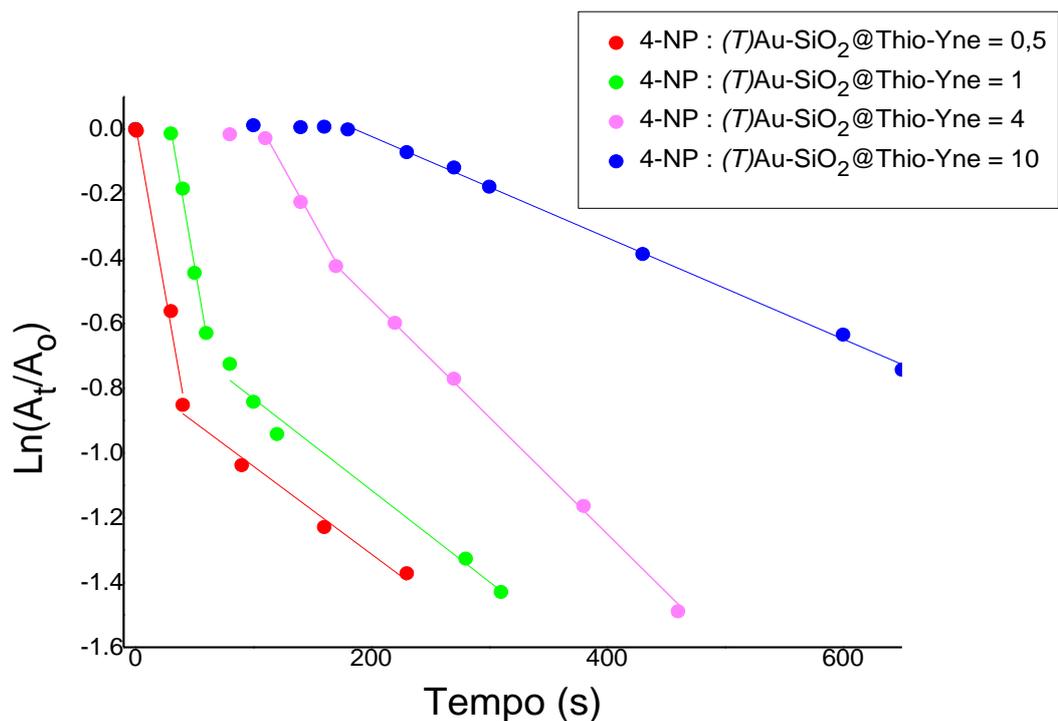


Figura 28– Confronto degli andamenti cinetici per i vari rapporti per il campione (T)Au-SiO₂@Thio-Yne.

Dagli andamenti cinetici è possibile osservare due fenomeni. Innanzitutto al diminuire della quantità di catalizzatore introdotta nel sistema di reazione aumenta il tempo di induzione cioè il tempo necessario al catalizzatore per attivare la riduzione del 4-NP. Inoltre, l'andamento cinetico mostra due pendenze della retta: è quindi possibile calcolare due costanti cinetiche (k osservate espresse in s^{-1}). Tale osservazione suggerisce che a un certo punto si verifica un secondo fenomeno cinetico controllante che causa la diminuzione della velocità di reazione. In Tabella 9 sono riportati i valori delle costanti cinetiche osservate e specifiche per i vari rapporti testati e per le due pendenze della retta.

Tabella 9 – Costanti cinetiche dei catalizzatori (T)-Au-SiO₂@Thio-Yne.

Rapporto 4-NP/Au	T.I. (s)	k_1 osservata ^a (s ⁻¹)	k_2 osservata ^a (s ⁻¹)	k_1 specifica ^b (s ⁻¹ * mg _{cat} ⁻¹)	k_2 specifica ^b (s ⁻¹ * mg _{cat} ⁻¹)
0.5	15	$2.62 * 10^{-2}$	$3.39 * 10^{-3}$	$2.00 * 10^{-2}$	$2.55 * 10^{-2}$
1	38	$2.10 * 10^{-2}$	$4.36 * 10^{-3}$	$2.97 * 10^{-2}$	$5.87 * 10^{-3}$
4	140	$6.90 * 10^{-3}$	$2.52 * 10^{-3}$	$2.76 * 10^{-2}$	$1.67 * 10^{-2}$
10	250	$1.53 * 10^{-3}$	-	$2.32 * 10^{-2}$	-

^a k osservata = pendenza della retta del $\ln(A_t/A_0)$ in funzione del tempo (s⁻¹)

^b k_i specifica = k_i osservata/mg catalizzatore (s⁻¹ * mg_{cat}⁻¹) ed è la costante del catalizzatore nei confronti della reazione catalizzata.

La prima pendenza è associata alla riduzione del 4-NP senza resistenze controllanti, cioè in assenza di fenomeni cinetici che rallentino la velocità di reazione, mentre la seconda è attribuita a un fenomeno cinetico che controlla la velocità di reazione. Per entrambi i fenomeni non si è ancora trovata una plausibile spiegazione, ma è stato possibile solo ipotizzare che la difficile dispersione del catalizzatore (molto aggregato) influenzi sia il tempo di induzione che la seconda pendenza della retta.

La velocità di reazione varia, come già discusso precedentemente, in funzione dei siti attivi disponibili del catalizzatore. Questo andamento lo possiamo riscontrare per i sistemi (T)-Au-SiO₂@Thio-Yne le cui costanti cinetiche specifiche (k_1 specifiche) dell'ordine di 10^{-2} s⁻¹ mg_{cat}⁻¹ mostrano un'elevata attività dei sistemi (T)-Au-SiO₂@Thio-Yne nei confronti della riduzione del 4-NP.

La struttura di SiO₂@thio-yne è stata valutata tramite l'analisi delle isoterme di adsorbimento-desorbimento di azoto (Figura 29a) mentre in Figura 29b è riportato la distribuzione dei pori. I dati di area superficiale e volume dei pori (V_p) sono invece riportati in Tabella 10 e confrontati con SiO₂-PEi, SiO₂@Yne.

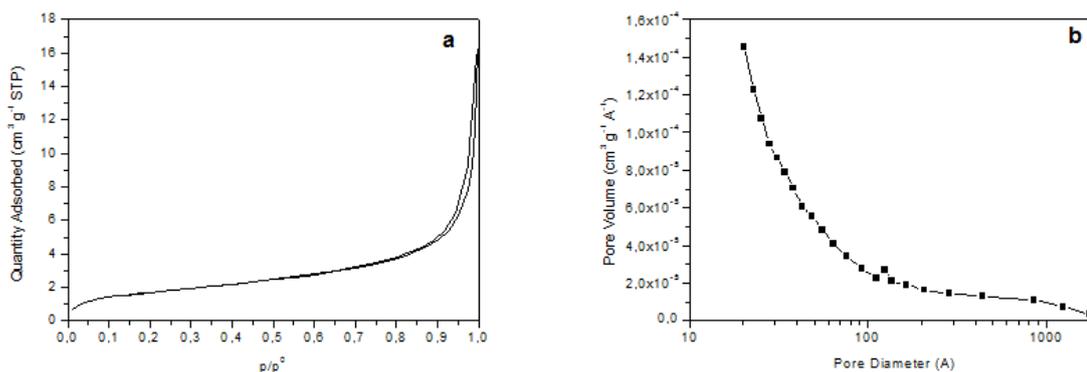


Figura 29- a) isoterme di adsorbimento-desorbimento di azoto; b) distribuzione dei pori

Tabella 10- Confronto tra i volumi medi dei pori e area superficiale per i supporti SiO₂-PEI, SiO₂@Yne e SiO₂@Thio-Yne

Campione	Vp medio(cm ³ /g)	Area Superf. (m ² /g)
SiO ₂ -PEI	0.347	335
SiO ₂ @Yne	Non determinato	98
SiO ₂ @Thio-Yne	0.021	6.3

Come si può vedere dal confronto SiO₂@Thio-Yne non è poroso e anche se questi dati sono ancora in fase di elaborazione potrebbero spiegare il diverso comportamento catalitico riscontrato in quest'ultimo caso.

3.2. Conclusioni

Allo scopo di ottenere i sistemi SiO₂@Thio-Yne sono state provate diverse strategie.

La prima strategia di sintesi è stata quella di far reagire la silice SiO₂@Yne con cisteamina cloridrato. Tuttavia le caratterizzazioni condotte sul prodotto finale dimostrano come non tutti gli alchini terminali dei sistemi SiO₂@Yne-a/b reagiscono con la cisteamina cloridrato, ma si ha una parziale conversione valutata attorno al 20 e 17% rispettivamente.

Si è quindi deciso di cambiare completamente approccio: invece di far reagire gli alchini terminali già condensati sulla silice, si è sintetizzato un nuovo organosilano solfuro bis-addotto **2**, ottenuto per reazione di PPTEOS con cisteamina cloridrato per via radicalica; quest'ultimo è poi fatto reagire per via sol-gel con il TEOS per dare SiO₂@Thio-Yne.

Contrariamente a quanto osservato per SiO₂@Yne, la silice funzionalizzata SiO₂@Thio-Yne si presenta sottoforma di aggregati di grandi dimensioni e non nanoparticellare con una diminuzione dell'area superficiale del supporto. I campioni SiO₂@Thio-Yne sono comunque stati testati come supporti per la sintesi di catalizzatori eterogenei di oro.

L'aggiunta, al supporto ottenuto, di una soluzione acquosa di HAuCl₄, produce spontaneamente nanoparticelle d'oro. Tuttavia le AuNPs sono ancorate al supporto soltanto se la sintesi è condotta alla temperatura di 90 °C e non con il bagno ultrasuoni. È stato, infatti, evidenziato che gli ultrasuoni mantengono omogeneo il sistema di reazione ma prevengono l'immobilizzazione delle AuNPs.

Sono così sintetizzati nuovi catalizzatori eterogenei di oro supportato che mostrano un'alta attività catalitica per la riduzione del 4-NP a 4-AP, le cui costanti cinetiche specifiche (k_1 specifiche) dell'ordine di $10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ mg}_{\text{cat}}^{-1}$.

3.3. Parte sperimentale

3.3.1. Materiali e strumentazione

Di seguito sono riportati solo i materiali e la strumentazione non descritta nel paragrafo 2.2.1. L'area superficiale specifica è stata analizzata tramite assorbimento/ desorbimento di N₂ usando un analizzatore Micromeritics ASAP 2020. L'area superficiale è stata calcolata usando l'equazione BET nell'intervallo di pressioni $P/P_0 = 0.02-0.2$, dove esiste una relazione lineare; la distribuzione è stata calcolata con il modello BJH a pressioni $P/P_0 = 0.95$. I campioni sono degasati sono vuoto a 80°C per almeno due ore prima dell'analisi.

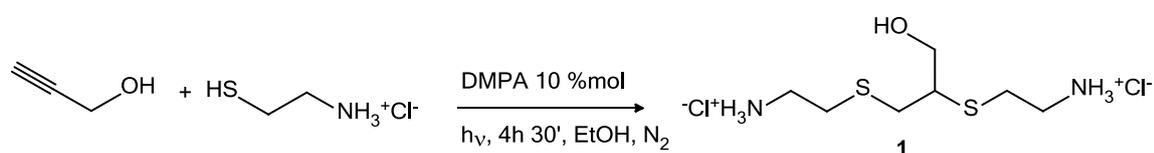
3.2.2. Sintesi di SiO₂@Thio-Yne

3.2.2.1. Reazione di SiO₂@Yne con cisteamina cloridrato

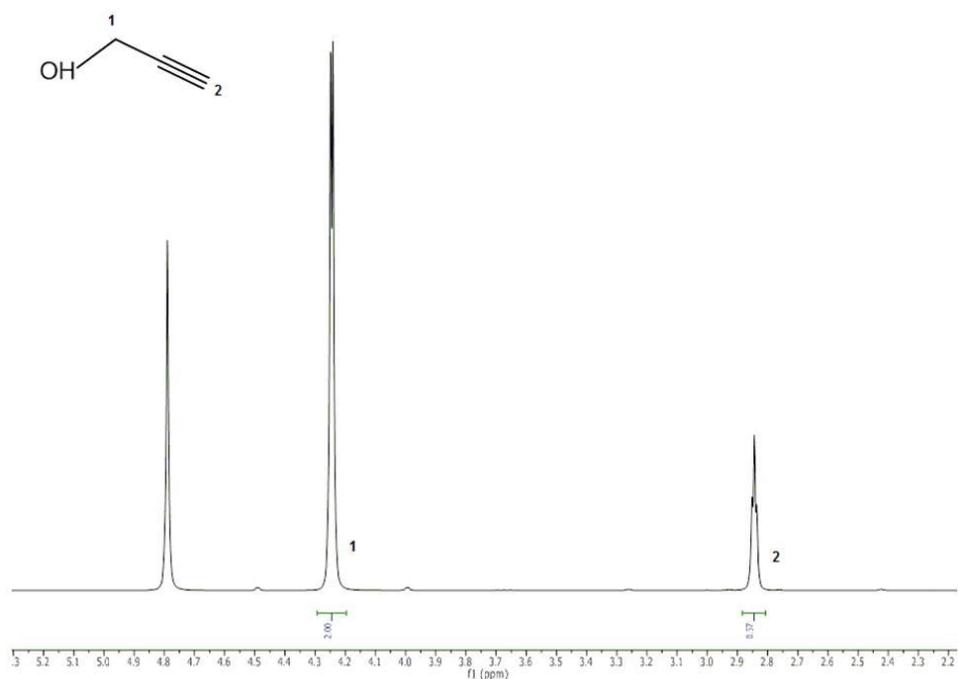
In un pallone da 50 mL a due colli a fondo tondo sotto atmosfera inerte sono aggiunti 100 mg di SiO₂@Yne e dispersi in 8 mL di EtOH con l'utilizzo del bagno ultrasuoni al fine di omogeneizzare il sistema. Una volta che il campione SiO₂@Yne è disperso sono aggiunti 75 mg (0.64 mmol) di cisteamina cloridrato e 15 mg (0.06 mmol) di DMPA. Il sistema è irradiato con luce di una lampada UV a $\lambda = 365$ nm e agitato vigorosamente per 3 h. Durante la reazione la dispersione bianca inizia a colorarsi di giallo pallido. Poiché l'eccesso di cisteamina in soluzione può provocare la formazione di sottoprodotti non reattivi come il disolfuro della cisteamina, si è utilizzato un secondo approccio. Tale strategia di sintesi consiste nell'aggiungere a 100 mg di SiO₂@Yne e 15 mg di DMPA in 8 mL di EtOH, 25 mg di cisteamina cloridrato ogni 30 minuti, per un totale di 75 mg. La sintesi è condotta per 3 h e il sistema irradiato con luce a 365 nm. In entrambe le sintesi (cisteamina aggiunta tutta all'inizio della reazione o aggiunta un po' alla volta), il sistema SiO₂@Thio-Yne ottenuto è separato per centrifugazione. Il solido separato è disperso in etanolo per tre volte mediante l'utilizzo del sonicatore. Successivamente il SiO₂@Thio-Yne è essiccato sotto flusso d'azoto e mantenuto in stufa a 50°C per circa 2h.

3.2.2.2. Condensazione sol-gel dell'organosilano 2 con TEOS.

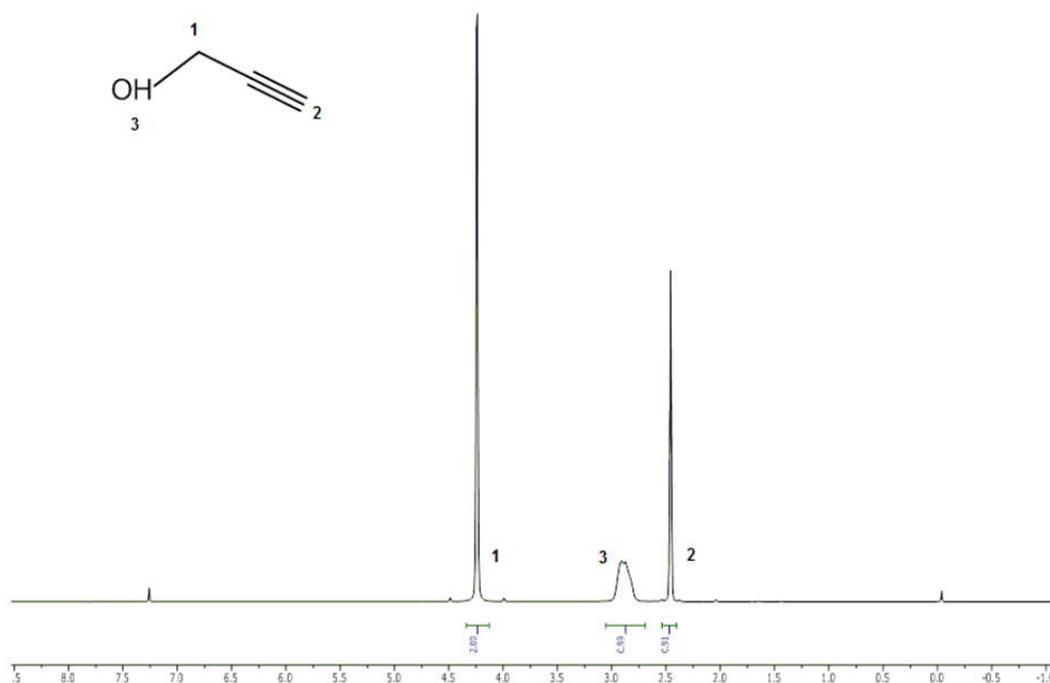
Sintesi di 1. In un pallone a due colli da 100 mL, sotto atmosfera inerte (N_2) sono aggiunti 0.145 mL (2.5 mmol, 1 eq) di alcol propargilico in 50 mL di etanolo e successivamente cisteamina 0.568 g (5 mmol, 2 eq) e DMPA 0.128 g (0.5 mmol, 10% in mol di cisteamina). La reazione viene agitata a temperatura ambiente per 4 ore e 30 minuti, sotto irraggiamento con lampada UV ($\lambda = 365$ nm). Il solvente viene evaporato al rotavapor. Il prodotto viene lavato con DCM per eliminare l'iniziatore radicalico ed eseguita l'analisi NMR e ESI-MS del grezzo di reazione.



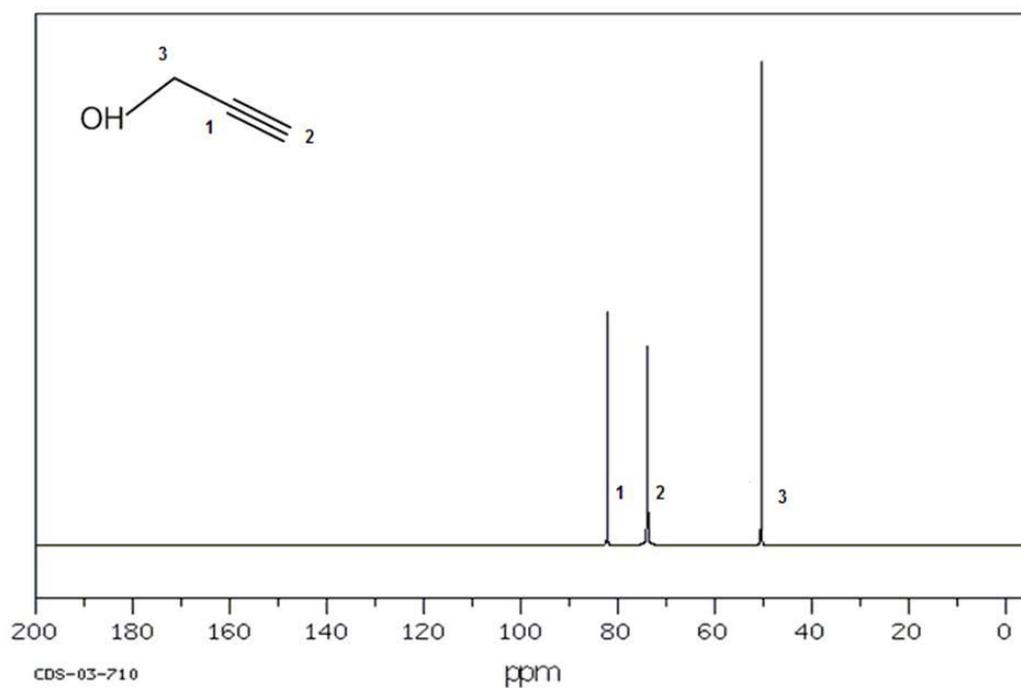
Alcol propargilico:



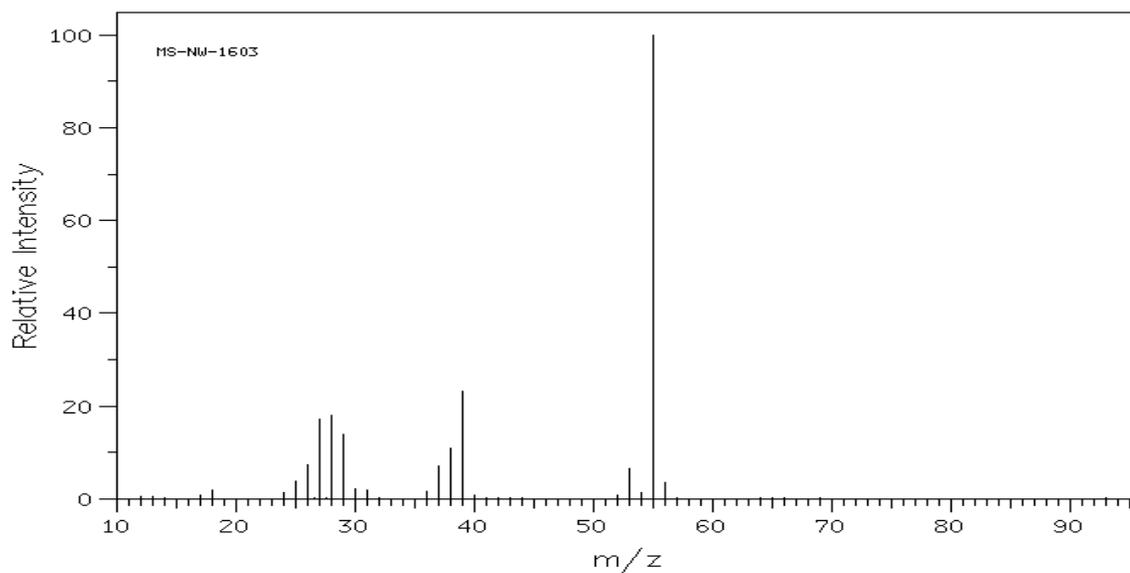
1H NMR (300.1 MHz, D_2O): δ 4.24 (d, 2H, $^4J_{H,H} = 3.0$ Hz, HO-CH 1_2), 2.84 (t, 1H, $^4J_{H,H} = 3.0$ Hz, CH 2).



^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3): δ 4.24 (d, 2H, $^4J_{\text{H,H}} = 3.0$ Hz, HO-CH^1_2), 2.89 (bs, 1H, $\text{H}^3\text{O-CH}_2$), 2.46 (t, 1H, $^4J_{\text{H,H}} = 3.0$ Hz, CH^2).

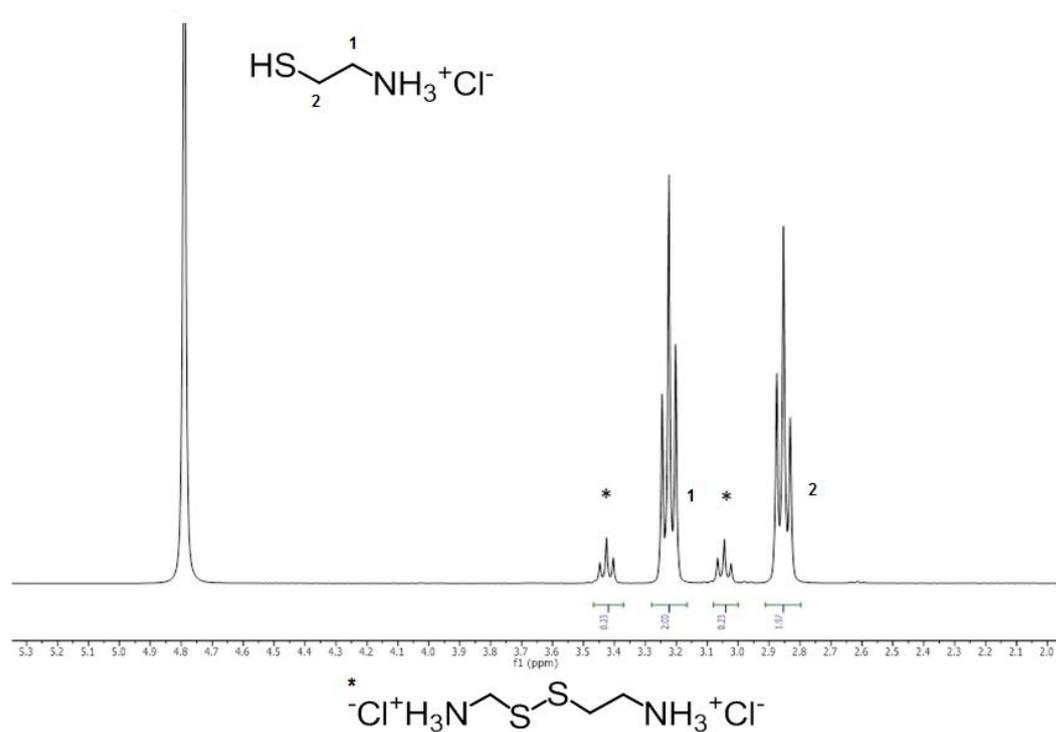


SBDS (n°74): ^{13}C NMR (25.2 MHz, CDCl_3): δ 82.18 (HC-C^1), 73.88 (C^2H), 50.40 ($\text{C}^3\text{-OH}$).

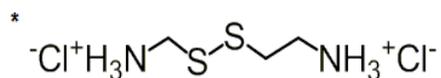
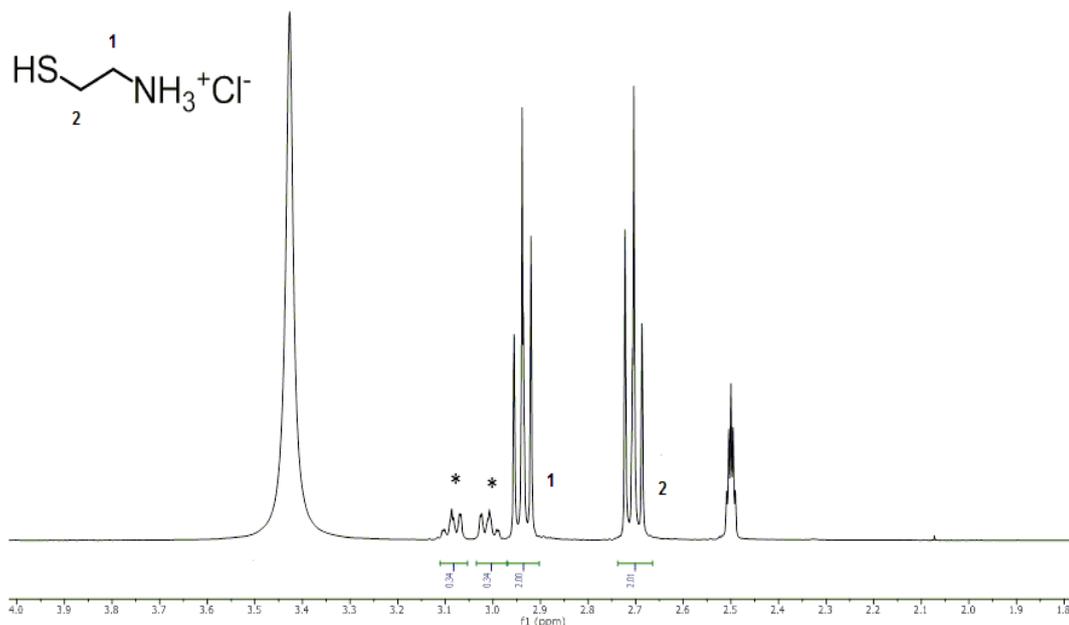


SBDS (n°74): **EI-MS (m/z):** [M-1]⁺ 55.

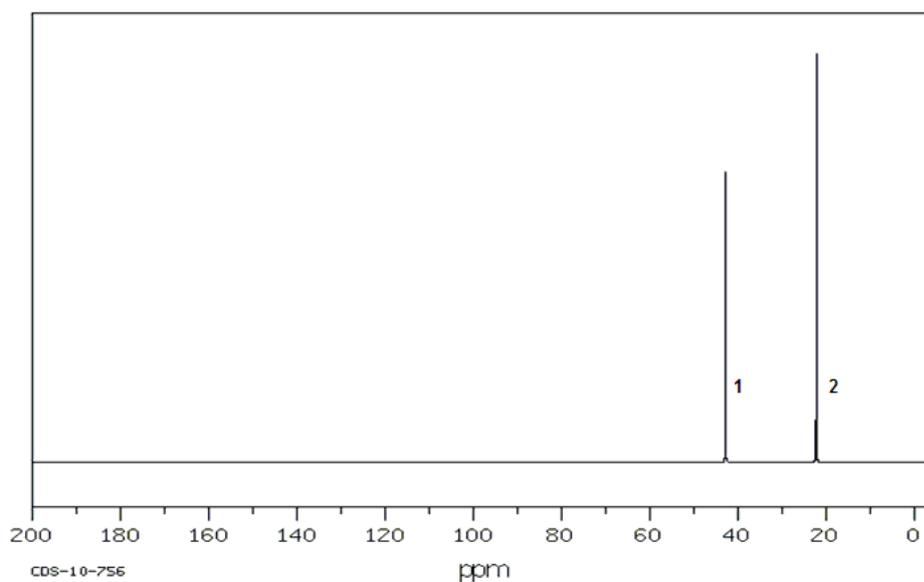
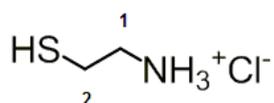
Cisteammina cloridrato:



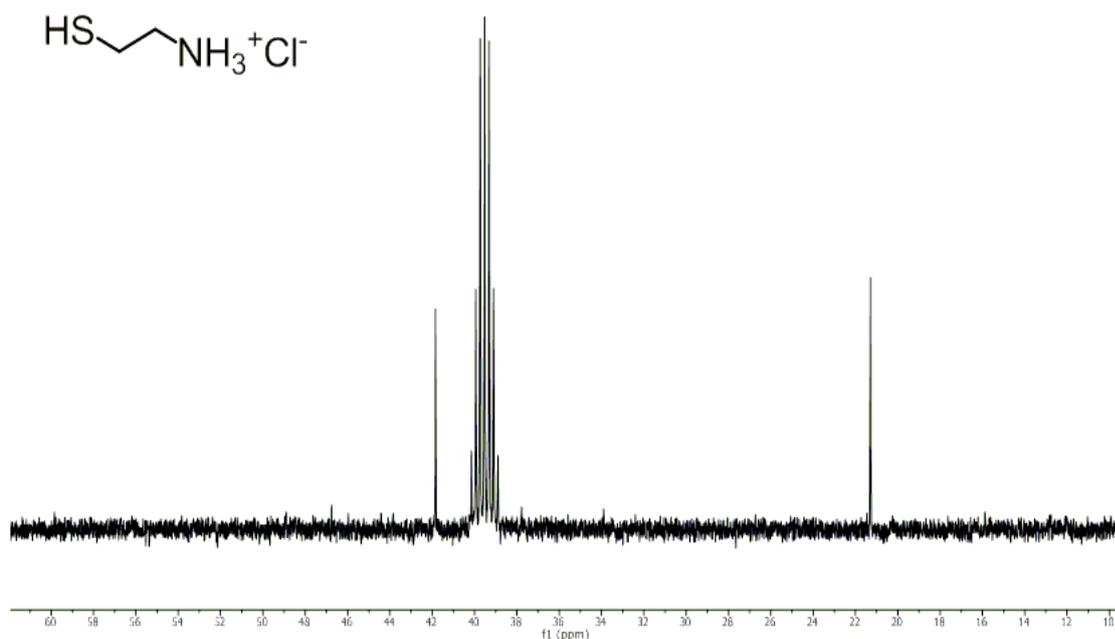
¹H NMR (300.1 MHz, D₂O): δ 3.42 (t, 2H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz)*, 3.22 (t, 2H, CH¹₂-NH₃⁺, ³J_{H,H} = 6.6 Hz), 3.04 (t, 2H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz)*, 2.85 (t, 2H, CH²₂-SH, ³J_{H,H} = 6.6 Hz).



¹H NMR (399.9 MHz, DMSO-*d*₆): δ 3.08 (t, 2H)*, 3.02 (t, 2H)*, 2.94 (t, 2H, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, CH¹₂-NH₃⁺), 2.70 (t, 2H, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, CH²₂-SH).

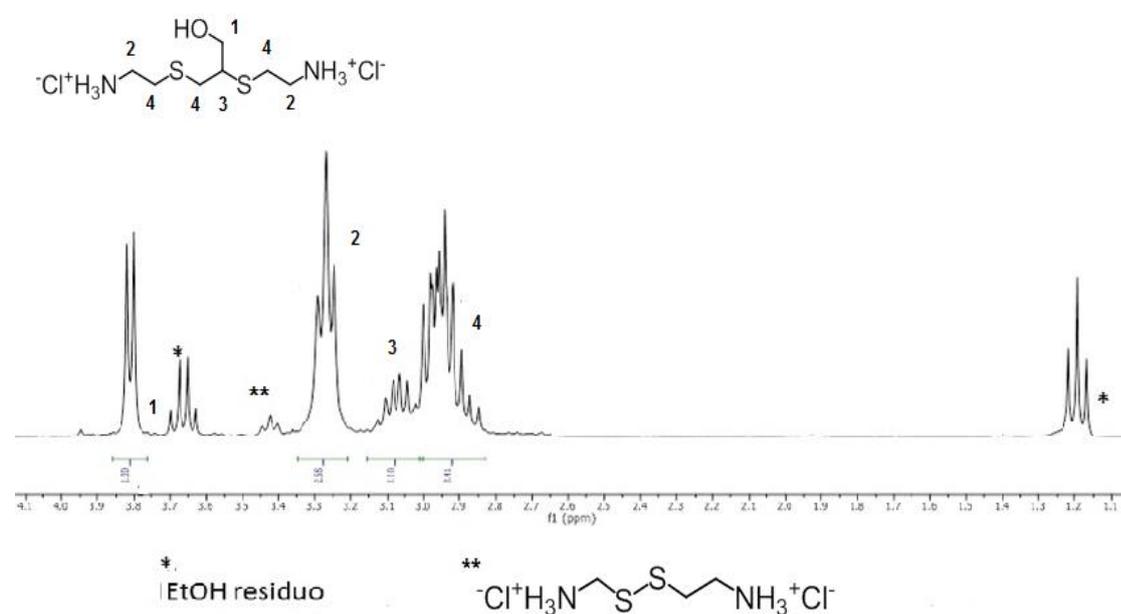


SBDS (n°3607): **¹³C NMR (25.2 MHz, D₂O):** δ 42.83 (C¹-NH₃⁺), 22.22 (C²-SH).

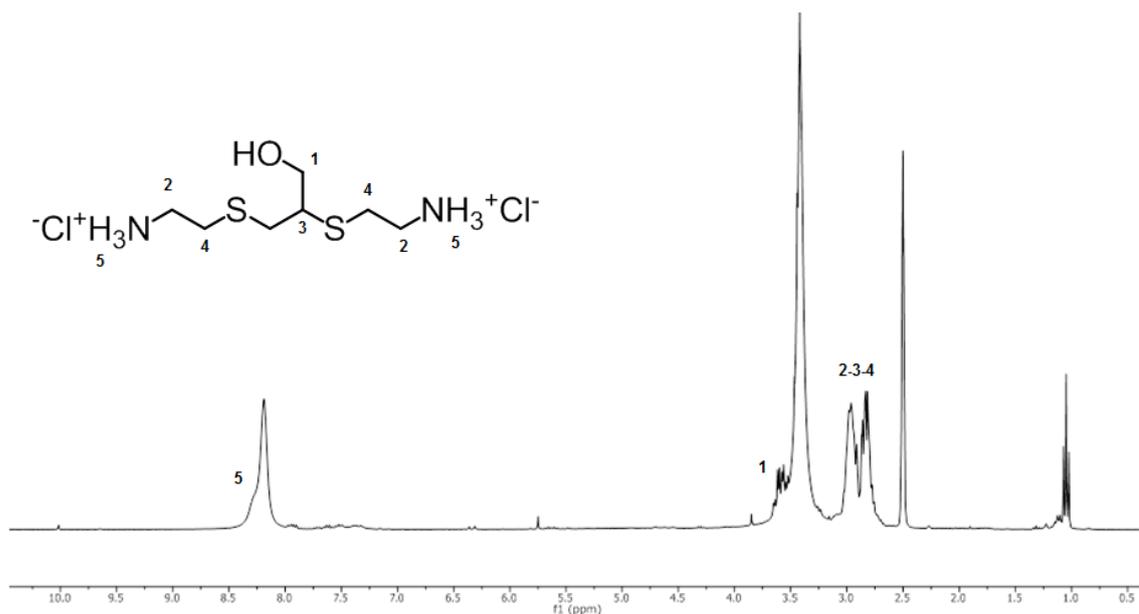


^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO): δ 41.85 ($\text{C}^1\text{-NH}_3^+$), 21.29 ($\text{C}^2\text{-SH}$).

1:

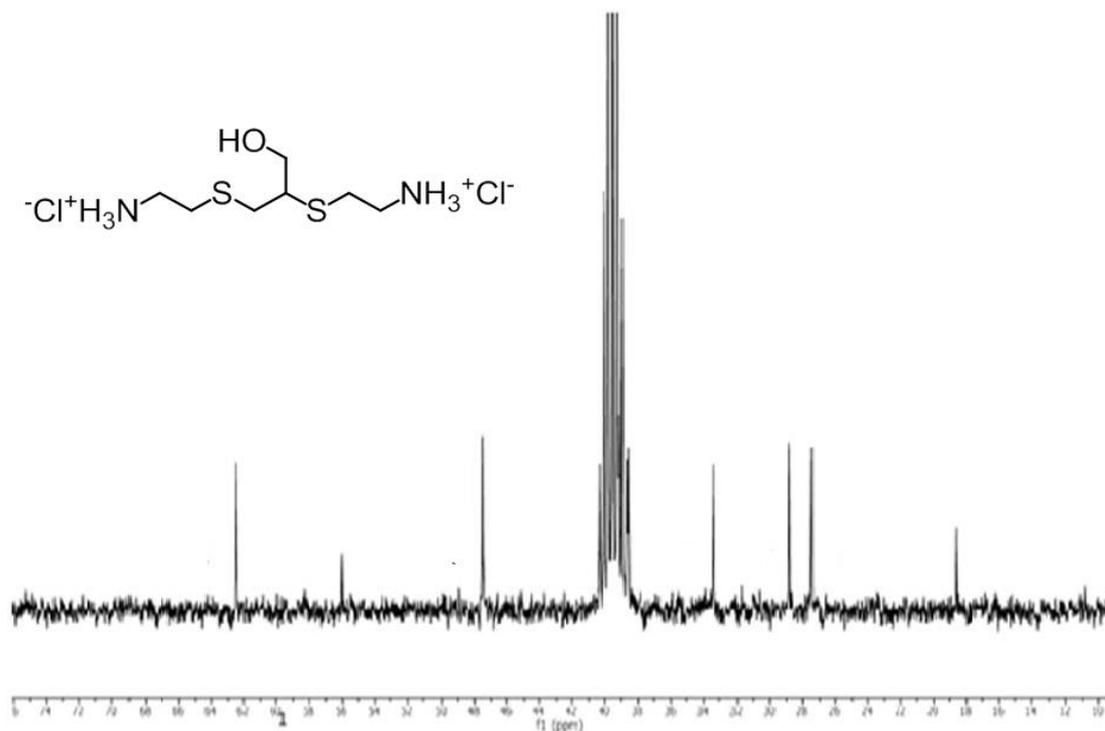


^1H NMR (300.1 MHz, D_2O): δ 3.81 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$ Hz, $\text{CH}^1_2\text{-OH}$), 3.27 (t, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, $\text{CH}^2_2\text{-NH}_3^+$), 3.15-3.01 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH}^3\text{-CH}_2$), 3.02-2.80 (m, 6H, $\text{CH}^4_2\text{-S}$).

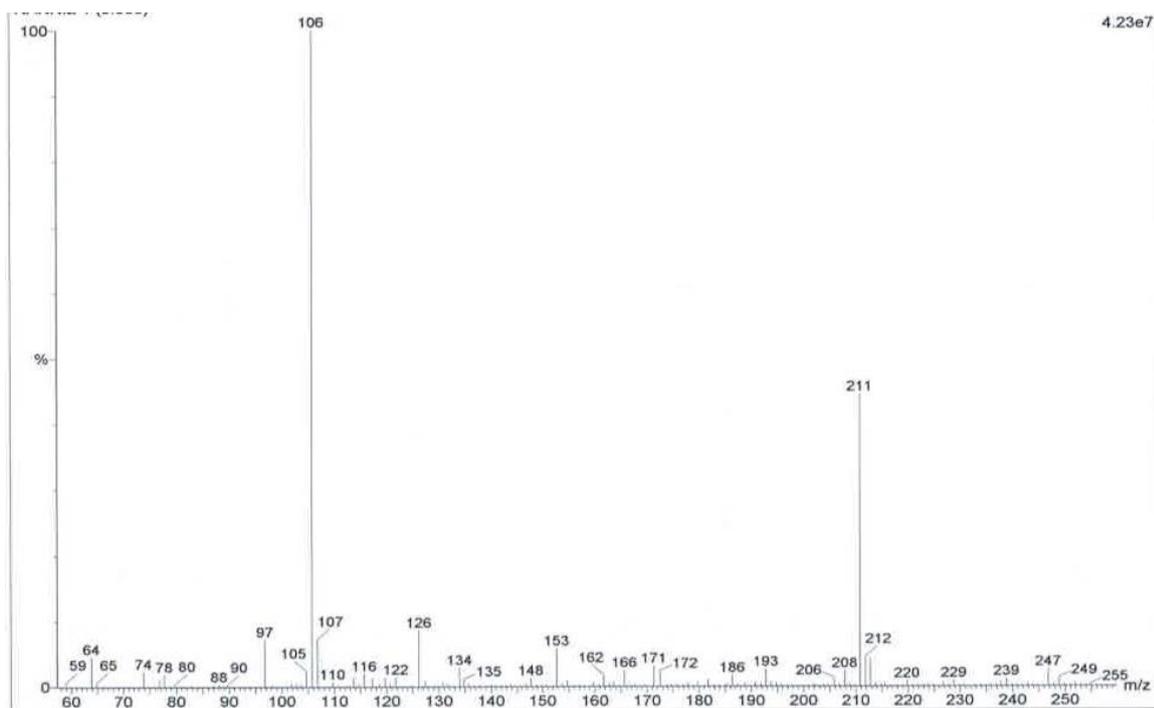


^1H NMR (300.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 8.19 (bs, 6H, $\text{CH}_2\text{-NH}_3^+$), 3.56 (dd, 2H, $\text{CH}^1_2\text{-OH}$, $^3J_{\text{H,H}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Hz)*, 3.17-2.59 (m, 11H, $\text{CH}^2_2\text{-NH}_3^+$, $\text{CH}_2\text{-CH}^3\text{-CH}_2$, $\text{CH}^4_2\text{-S}$).

* cade in prossimità dell'acqua in DMSO , costante approssimata

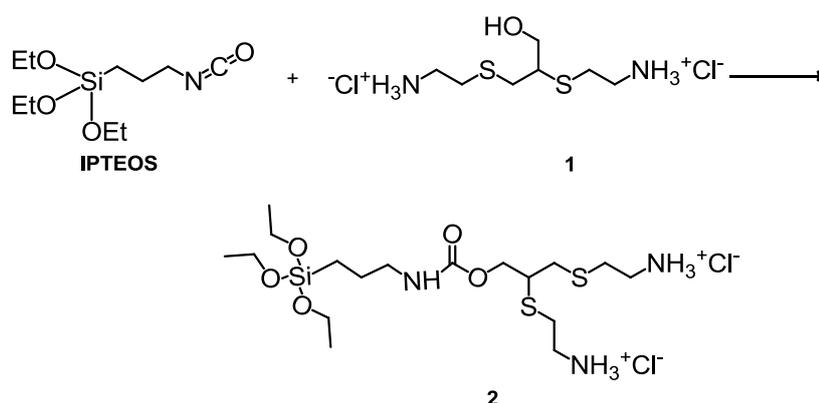


^{13}C NMR (75.5 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 62.48 ($\text{C}^1\text{-OH}$), 47.59 (C^2H), 33.36 ($\text{C}^3\text{-N}$), 28.79 ($\text{C}^4\text{H}_2\text{-CH}$), 27.47 ($\text{C}^5\text{H}_2\text{-S}$).

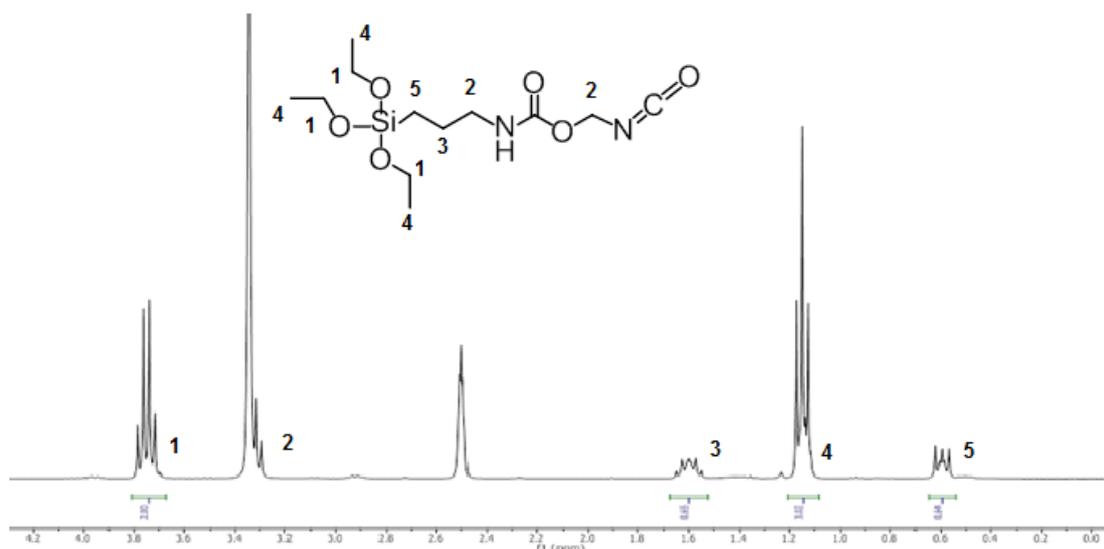


ESI-MS (MeOH, m/z): $[M]^{+1}$ 211, $[M]^{+2}$ 106.

Sintesi di 2. Dopo aver ottenuto il reagente **1** si procede alla sintesi dell'organosilano **2**. La prima sintesi è eseguita in DMSO- d_6 in modo tale da poter monitorare facilmente la reazione. Sono acquisiti spettri ^1H NMR ogni 15 minuti per 3 volte. In un vial sono aggiunti IPTEOS (1 eq, 0.051 mmol, 12.5 μL) e **1** (1 eq, 0.051 mmol, 14.5 mg) precedentemente solubilizzato in 0.8 mL DMSO- d_6 . La reazione è seguita all'NMR.



IPTEOS:



¹H NMR (300.1 MHz, DMSO-*d*₆): δ 3.76 (q, 6H, O-CH₂-CH₃), 3.38* (t, 2H, CH₂-N), 1.61 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-N), 1.14(t, 9H, O-CH₂-CH₃), 0.66 (m, 2H, Si-CH₂).

*il segnale dell'H₂O si sovrappone a quello dei CH₂-N.

L'analisi NMR indica come la reazione porta esclusivamente all'idrolisi dei gruppi Si-O-CH₂CH₃ dell'IPTEOS con formazione di etanolo, come si può osservare dal confronto degli spettri ¹H NMR tra IPTEOS e la miscela di reazione finale (Figura 30). Infatti, scompaiono i picchi dei gruppi etossi dell'organosilano tipicamente a δ 3.77 ppm e 1.18 ppm rispettivamente del CH₂ e CH₃ (cerchiati in giallo), mentre compaiono i segnali del CH₂ e CH₃ a δ 1.06 ppm e 3.44 ppm rispettivamente dell'EtOH in DMSO (cerchiati in rosso).⁷

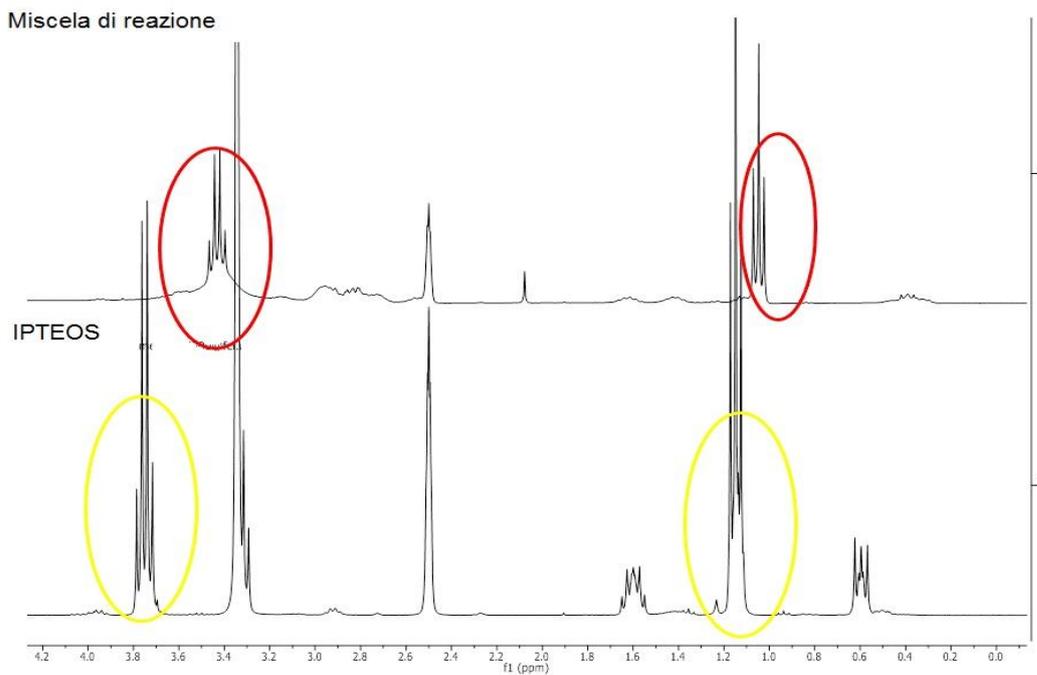


Figura 30- Confronto spettri ^1H NMR tra la miscela di reazione in $\text{DMSO-}d_6$ tra (IPTEOS e **1**) e IPTEOS.

La seconda sintesi è effettuata in DMF. in un vial, munito di ancorotta magnetica, è aggiunto **1** (1 eq, 0.051 mmol, 15 mg) e solubilizzato nella minima quantità di DMF; è dunque addizionato IPTEOS (1 eq, 0.051 mmol, 12.5 μL). La reazione è stata eseguita a T ambiente. Il solvente è stato evaporato al rotavapor. Il grezzo è stato disciolto in $\text{DMSO-}d_6$ ed eseguita l'analisi NMR. Si riporta il confronto tra gli spettri NMR di IPTEOS, **1** e reazione in DMF (Figura 31). Lo spettro ^1H NMR della miscela di reazione non presenta la comparsa di nuovi picchi, indicando che non c'è reattività tra i reagenti e inoltre scompaiono i picchi del CH_3 e CH_2 dei gruppi etossi dell'IPTEOS. Quest'ultimo dato suggerisce che, anche in questo caso, i gruppi etossi idrolizzano. Tuttavia, dagli spettri NMR non si nota la comparsa dei segnali dell'EtOH, poiché il solvente è stato evaporato e con esso anche l'etanolo formato.

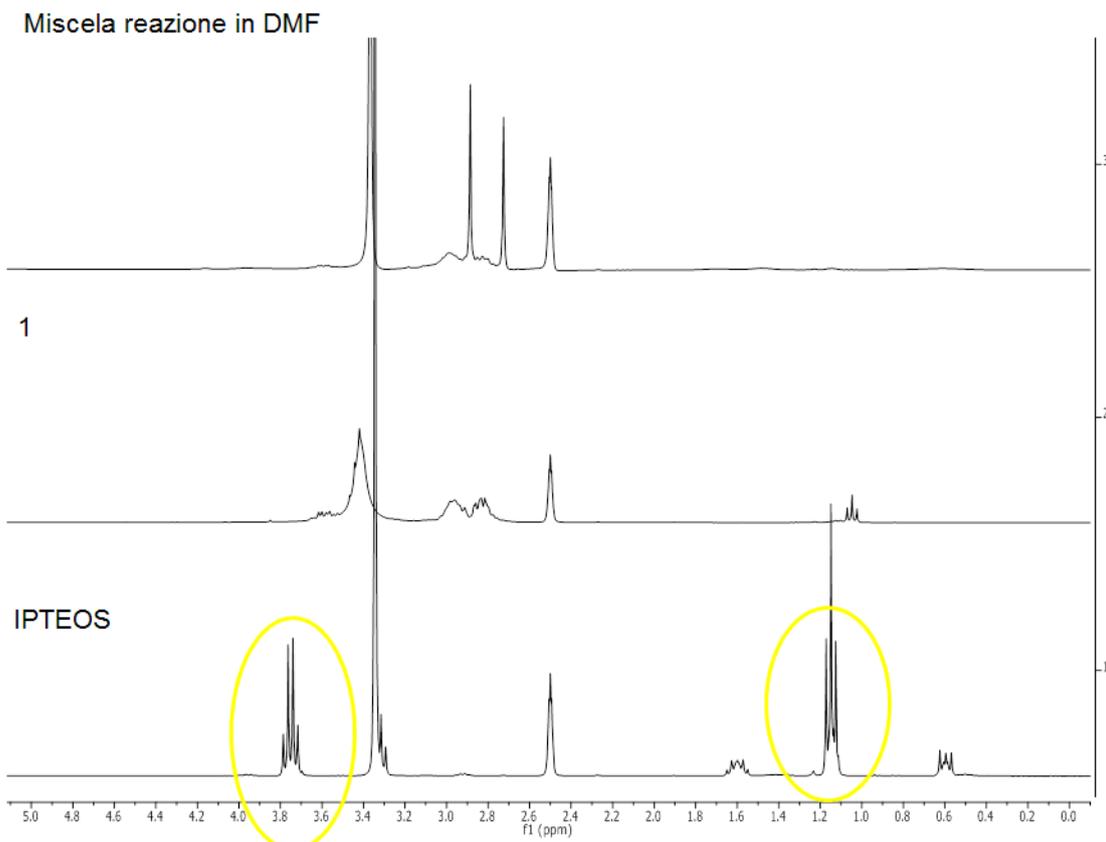
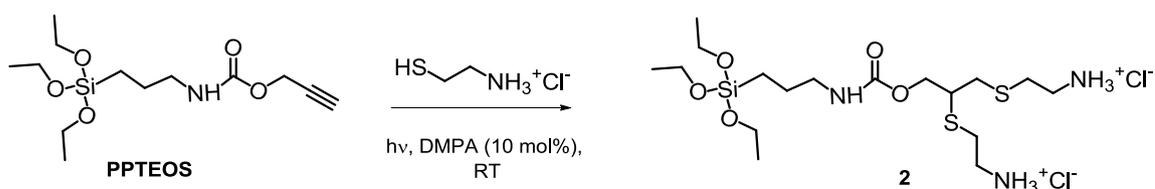


Figura 31.- Confronto tra gli spettri ^1H NMR tra la miscela di reazione in DMF, reagente **1** e IPTEOS.

La seconda reazione eseguita è stata tra PPTEOS e cisteamina cloridrato.



Al fine di ottenere in modo selettivo il prodotto **2** sono stati provate varie condizioni di reazione.

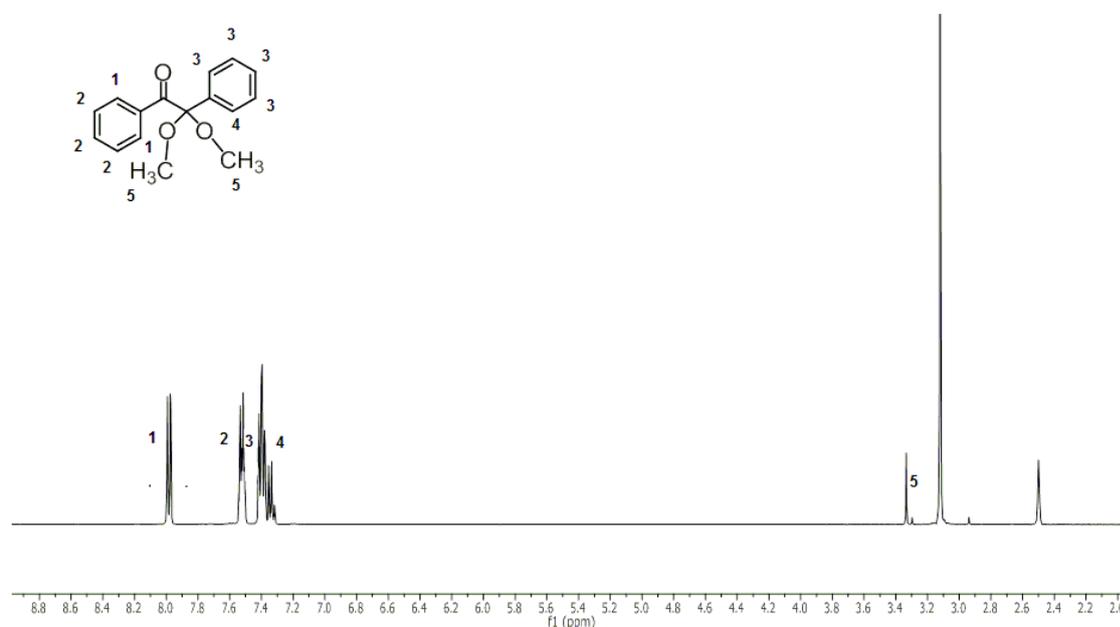
Il primo set di reazioni sono eseguiti in EtOH con rapporto molare PPTEOS e cisteamina pari a 1:2. In un pallone da 100 mL, sotto atmosfera inerte (N_2), è aggiunto PPTEOS (0.290 g, 1 mmol, 1 eq) e solubilizzato in 15 mL di EtOH. Sono addizionati iniziatore radicalico DMPA (0.051 g, 0.2 mmol, 0.2 eq) e cisteamina (0.227 g, 2mmol, 2 eq). La reazione è eseguita in 20 mL totali di EtOH. Il pallone è esposto alla lampada UV a $\lambda = 365$ nm, per 4 ore e mezzo. A fine reazione, il solvente viene evaporato e eseguito l'NMR e ESI-MS (sia ioni

positivi che negativi) sul grezzo di reazione. Sul prodotto è eseguita la TLC preparativa con miscela eluente DMC (100 mL):MetOH (20 mL):NH₄OH (2 mL), mediante la quale è stata isolata la miscela *E/Z* del monoaddotto.

La sintesi e la caratterizzazione del PTEOS sono riportate nella parte sperimentale del secondo capitolo di questa tesi mentre la caratterizzazione della cisteamina cloridrato è riportata precedentemente.

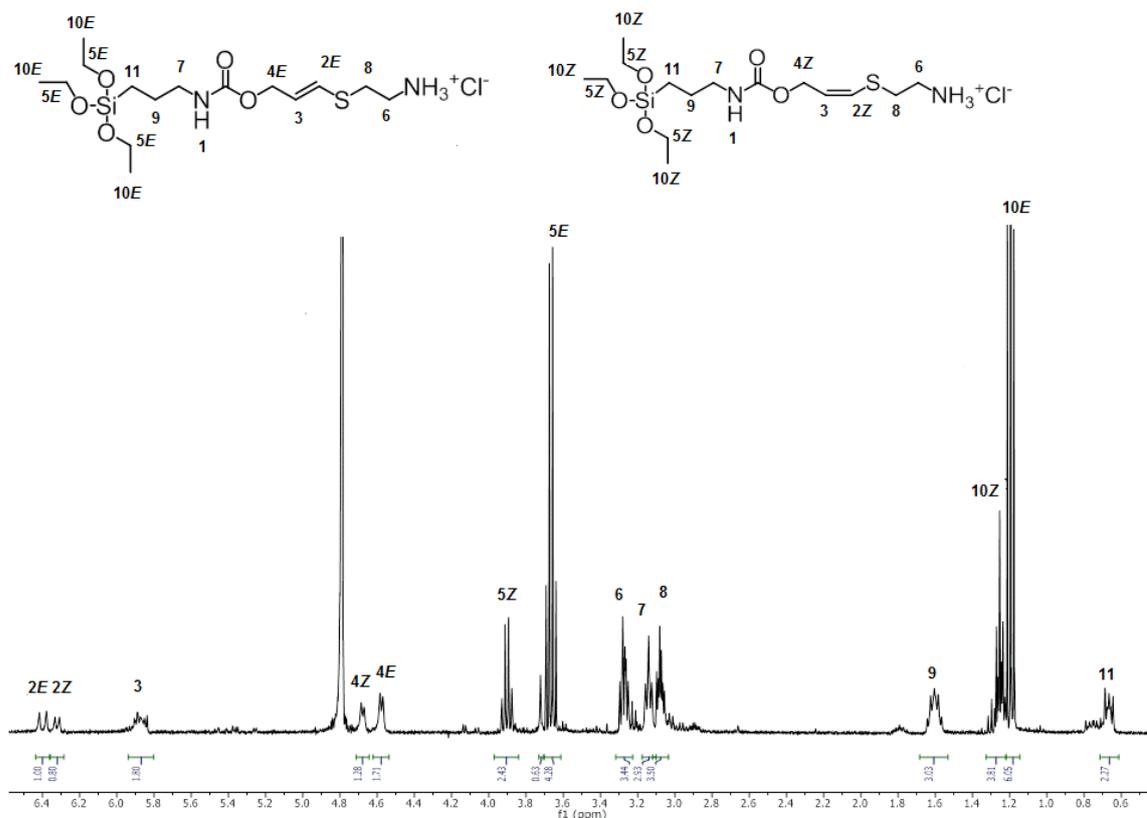
Di seguito si riportano le caratterizzazione ¹H NMR di DMPA e della miscela *E/Z* del monoaddotto **3**. L'analisi ¹H NMR del grezzo di reazione e gli spettri di massa ESI-MS (+/-) sono riportate nel paragrafo **3.1.1.2**.

DMPA:



¹H NMR (399.9 MHz, D₂O): δ 7.98 (dd, 2H¹), 7.52 (m, 3H²), 7.40 (td, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 4H³), 7.34 (tt, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H⁴), 3.12 (s, 6H⁵).

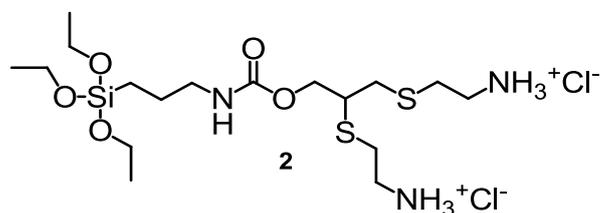
Miscela E/Z monoaddotto 3:



^1H NMR (399.9 MHz, D_2O): δ 7.52 (bs, $2\text{H}^{1E/Z}$, NH), 6.40 (d, 1H^{2E} , $^3J_{\text{H,H}} = 16.0$ Hz, CH=CHS), 6.32 (d, 1H^{2Z} , $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, CH=CHS), 5.86 (m, $2\text{H}^{3E/Z}$, CH=CHS), 4.68 (d, 2H^{4Z} , $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHS}$), 4.58 (d, 2H^{4E} , $^3J_{\text{H,H}} = 4.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHS}$), 3.92 (q, 6H^{5Z} , $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.67 (q, 6H^{5E} , O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz), 3.28 (m, $4\text{H}^{6E/Z}$, $\text{CH}_2\text{-NH}_3$), 3.14 (t, $4\text{H}^{7E/Z}$, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{-NH}$), 3.08 (m, $4\text{H}^{8E/Z}$, $\text{CH}_2\text{-S}$), 1.61 (m, $4\text{H}^{9E/Z}$, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 1.25 (m, 9H^{10Z} , O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.19 (t, 9H^{10E} , O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz), 0.66 (m, $4\text{H}^{11E/Z}$, Si- CH_2).

Il secondo set di reazioni è eseguito in EtOH con rapporto molare PPT EOS e cisteamina pari a 1:5. In un pallone da 100 mL, sotto atmosfera inerte (N_2), è aggiunto PPT EOS (0.303 g, 1 mmol, 1 eq) e solubilizzato in 15 mL di EtOH. Sono addizionati iniziatore radicalico DMPA (0.128 g, 0.5 mmol, 0.5 eq) e cisteamina (0.568 g, 5 mmol, 5 eq). La reazione è eseguita in 20 mL totali di

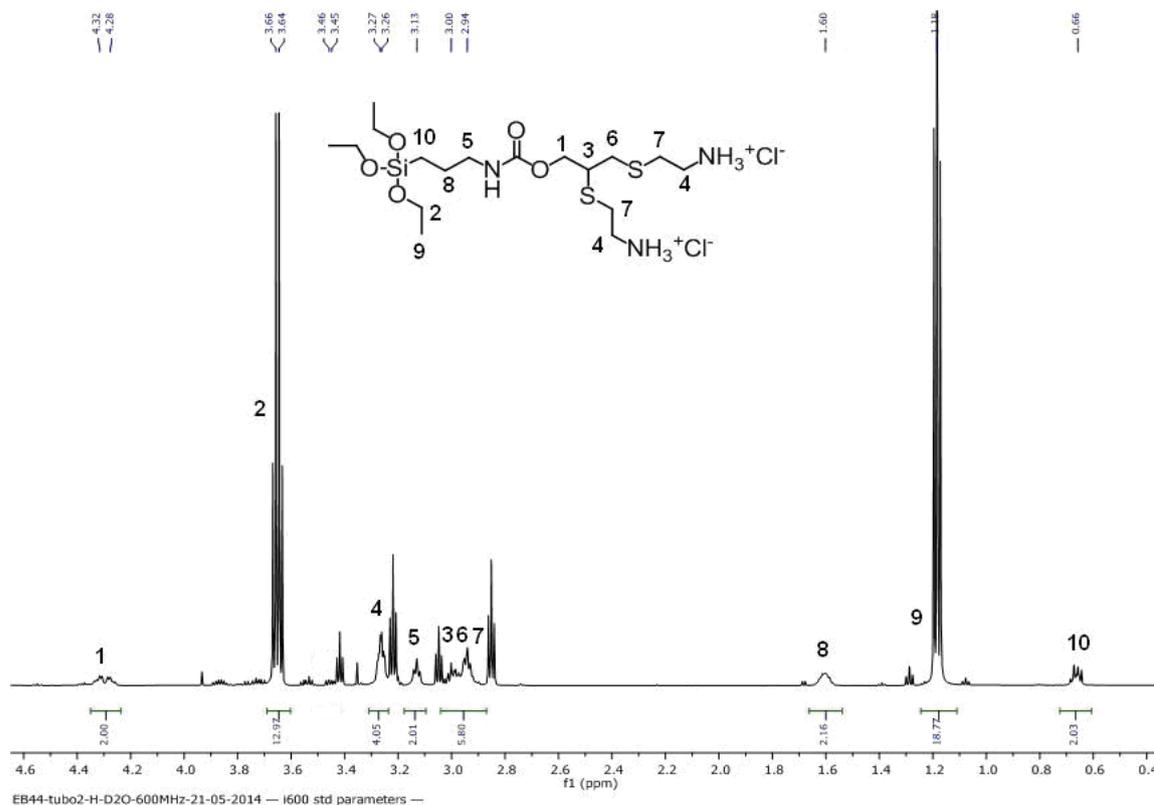
EtOH. Il pallone è esposto alla lampada UV a $\lambda = 365$ nm, per 4 ore e mezzo. Sul grezzo di reazione sono eseguite le analisi ^1H , ^{13}C , gHSQC NMR.



Altre prove sono state effettuate cambiando il solvente di reazione. Sono stati provati diversi solventi tra i quali acqua, propanolo, toluene, metanolo, diclorometano, etilacetato, DMSO- d_6 ; tali sintesi sono state effettuate in piccola scala ma gli spettri ^1H NMR non mostrano i segnali che abbiamo attribuito all'organosilano **2**.

Un terzo set di reazioni è stato eseguito in EtOH con rapporto molare PPTEOS e cisteamina pari a 1:5, aggiungendo TEA. In un pallone da 100 mL, sotto atmosfera inerte (N_2), è aggiunto PPTEOS (0.303 g, 1 mmol, 1 eq) e solubilizzato in 15 mL di EtOH. Sono addizionati iniziatore radicalico DMPA (0.128 g, 0.5 mmol, 0.5 eq) e cisteamina (0.568 g, 5 mmol, 5 eq). La reazione è eseguita in 20 mL totali di EtOH. Al sistema di reazione è aggiunta TEA: al fine di trovare la quantità ottimale di TEA sono state fatte diverse prove. Si è trovato che la reazione porta in modo selettivo all' organosilano **2** è quantità di TEA pari all' 1% in mol di cisteamina (0.05 mmol, 7 μL). Inoltre monitorando la reazione per cromatografia su strato sottile con miscela eluente 1:1 = etere etilico : etere di petrolio, si può notare che la completa scomparsa del PPTEOS avviene dopo 30 minuti di reazione: dopo questo tempo si ha la completa conversione a organosilano **2**. L'organosilano **2** non può essere purificato per cromatografia su colonna poiché decompone. Pertanto di seguito si riporta lo spettro ^1H NMR e del grezzo di reazione.

Organosilano 2:



^1H NMR (600 MHz, D_2O): δ 4.30 (dd, 2H^6 , $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, $^2\text{J}_{\text{H,H}} = 18$ Hz, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$), 3.65 (q, 6H , $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 3.45 (m, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{-S}$), 3.26 (m, ^4H , $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$), 3.13 (t, 2H , $\text{CH}_2\text{-NH}$), 3.01 (m, 2H , SCH_2CH), 2.94 (m, ^2H , $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$), 1.61 (m, ^2H , $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 1.18 (t, ^9H , $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 0.66 (m, ^2H , $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$).

^{13}C NMR (gHSQC D_2O): δ 155.88 ($\text{C}=\text{O}$), 65.84 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$), 57.49 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 43.37 ($\text{CH}_2\text{-NH}$), 38.75 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$), 33.83 (SCH_2CH), 29.35 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$), 28.16 (SCH_2CH), 22.51 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 18.63 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 11.47 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$),

Ottenuto selettivamente l'organosilano **2** si procede alla co-condensazione per ottenere la silice funzionalizzata allo stesso sistema di reazione senza purificazioni. Allo stesso pallone di reazione sono quindi aggiunti 9 mL di EtOH, 0.88 mL TEOS e 1.89 mL NH_3 . Il sistema è agitato a 680 rpm, alla temperatura di 40°C per 24h e sotto atmosfera inerte (N_2). Dopo 10 minuti il

sistema di reazione diventa torbido. Terminata la reazione la miscela di reazione è stata trasferita in una provetta da centrifuga: si separa per centrifugazione il surnatante dal solido. Si procede ai lavaggi della silice: la silice viene dispersa nel solvente e per 20 minuti agitata, quindi centrifugata a 4500 rpm per 20 minuti. I primi tre lavaggi in EtOH, sei lavaggi in acqua ultrapura e infine l'ultimo in EtOH. Si osserva che la silice funzionalizzata in acqua si disperde molto bene e occorre centrifugare per più tempo al fine di evitare di perdere del prodotto. La silice è quindi asciugata sotto flusso di azoto e poi in stufa a 40°C per 4 ore.

Allo scopo di titolare i gruppi amminici si prepara una soluzione di HCl 0.05M e una di NaOH 0.05 M. Entrambe le soluzioni sono preparate per diluizione 1:2 di soluzioni normex rispettivamente di HCl 0.1 M e NaOH 0.1 M. La prima fase della titolazione prevede di disperdere 0.200 mg di $\text{SiO}_2\text{@Thio-Yne}$ in 10 mL di HCl 0.05 M, in modo da protonare tutti i gruppi amminici ($\text{SiO}_2\text{@Thio-Yne-NH}_3^+$). La dispersione è agitata vigorosamente per 30 minuti e in seguito centrifugata per 20 minuti a 4000 rpm. Si prelevano 3 mL del surnatante e si titola con NaOH 0.05 M utilizzando come indicatore fenoftaleina. Si ripete la titolazione tre volte. Poi il campione è lavato con EtOH e separato il solido per centrifugazione: al surnatante è aggiunta una soluzione di AgNO_3 0.1 M. Se all'aggiunta di AgNO_3 si forma opalescenza significa che sono presenti ancora cloruri (formazione di AgCl) e pertanto è necessario continuare a lavare con EtOH. Sono eseguiti 9 lavaggi in EtOH. Dopo aver rimosso i cloruri, si asciuga il campione sotto flusso di N_2 . Al campione asciutto sono aggiunti 10 mL di NaOH 0.05 M e la dispersione è agitata vigorosamente per 1 h, in modo da deprotonare tutti i gruppi amminici. La soluzione è centrifugata per 20 minuti a 4000 rpm. Si prelevano 3 mL di surnatante e si titola con HCl 0.05 M utilizzando come indicatore la fenoftaleina. Si ripete la titolazione tre volte. Il campione viene lavato due volte con 25 mL di EtOH e asciugato sotto flusso di N_2 . A fine titolazione si ottiene il campione $\text{SiO}_2\text{@Thio-Yne-NH}_2$.

3.2.3. Sintesi di Au-SiO₂@Thio-Yne

(US)-Au-SiO₂@Thio-Yne. In un contenitore di vetro Pyrex da 50 mL, si aggiungono 8 mg di silice funzionalizzata SiO₂@Thio-Yne in 2 mL di acqua ultrapura. Il sistema è immerso in un bagno ad ultrasuoni per 10 minuti al fine di disperdere la silice. Si aggiungono 2 mL di HAuCl₄ 1 mM. La reazione è condotta per 1h nel bagno ad ultrasuoni. Dopo i primi 10 minuti il sistema di reazione si colora di rosa, cambiando gradualmente colore fino a diventare rosso intenso. Un'aliquota del sistema, al termine della reazione, è analizzata al TEM. Il campione Au-SiO₂@Thio-Yne così ottenuto, viene separato per decantazione.

(T)-Au-SiO₂@Thio-Yne. In un contenitore di vetro Pyrex da 50 mL, si aggiungono 8 mg di silice funzionalizzata SiO₂@Thio-Yne in 2 mL di acqua ultrapura. Il sistema è immerso in un bagno ad ultrasuoni per 10 minuti al fine di disperdere la silice. Si aggiungono 2 mL di HAuCl₄ 1 mM. La reazione è condotta per 1h a 90°C e sotto agitazione magnetica. Dopo i primi 10 minuti il sistema di reazione si colora di rosa, cambiando gradualmente colore fino a diventare rosa fucsia. Un'aliquota del sistema, al termine della reazione, è analizzata al TEM. Il campione Au-SiO₂@Thio-Yne così ottenuto, viene separato per decantazione. Il catalizzatore (T)-Au-SiO₂@Thio-Yne viene lavato due volte in EtOH e asciugato sotto flusso d'azoto. Tale sintesi è stata in seguito scalata di 5 volte.

3.2.4. Attività catalitica di Au-SiO₂@Thio-Yne

La tipica procedura seguita per testare l'attività catalitica dei sistemi Au-SiO₂@Yne prevede la dispersione, in una cuvetta di quarzo, di un'appropriata quantità di catalizzatore, in 1.8 mL di acqua ultrapura. La cuvetta è agitata meccanicamente per 2 minuti al fine di disperdere il catalizzatore. Si aggiunge alla dispersione 0.90 mL di 4-NP ($1.8 \cdot 10^{-1}$ mM), soluzione tipicamente gialla e successivamente 0.35 mL di una soluzione acquosa preparata di fresco di NaBH₄ (72 mM). La soluzione, all'aggiunta del riducente, cambia rapidamente colore, passando da giallo a incolore, indice della riduzione del 4-NP a 4-NP⁻. Si registra la diminuzione dell'assorbanza a 400 nm nel tempo e si osserva la

contemporanea comparsa di un picco di assorbimento a 300 nm, indicando la formazione del 4-AP.

Utilizzando un eccesso di NaBH_4 la cinetica della reazione è di pseudo-primo ordine, considerando dunque che la velocità di reazione dipenda soltanto dalla concentrazione del 4-NP. Pertanto la costante cinetica k , (espressa in s^{-1}), sarà la pendenza dell'andamento rettilineo del $\ln(A_t/A_0)$ in funzione del tempo.

Bibliografia

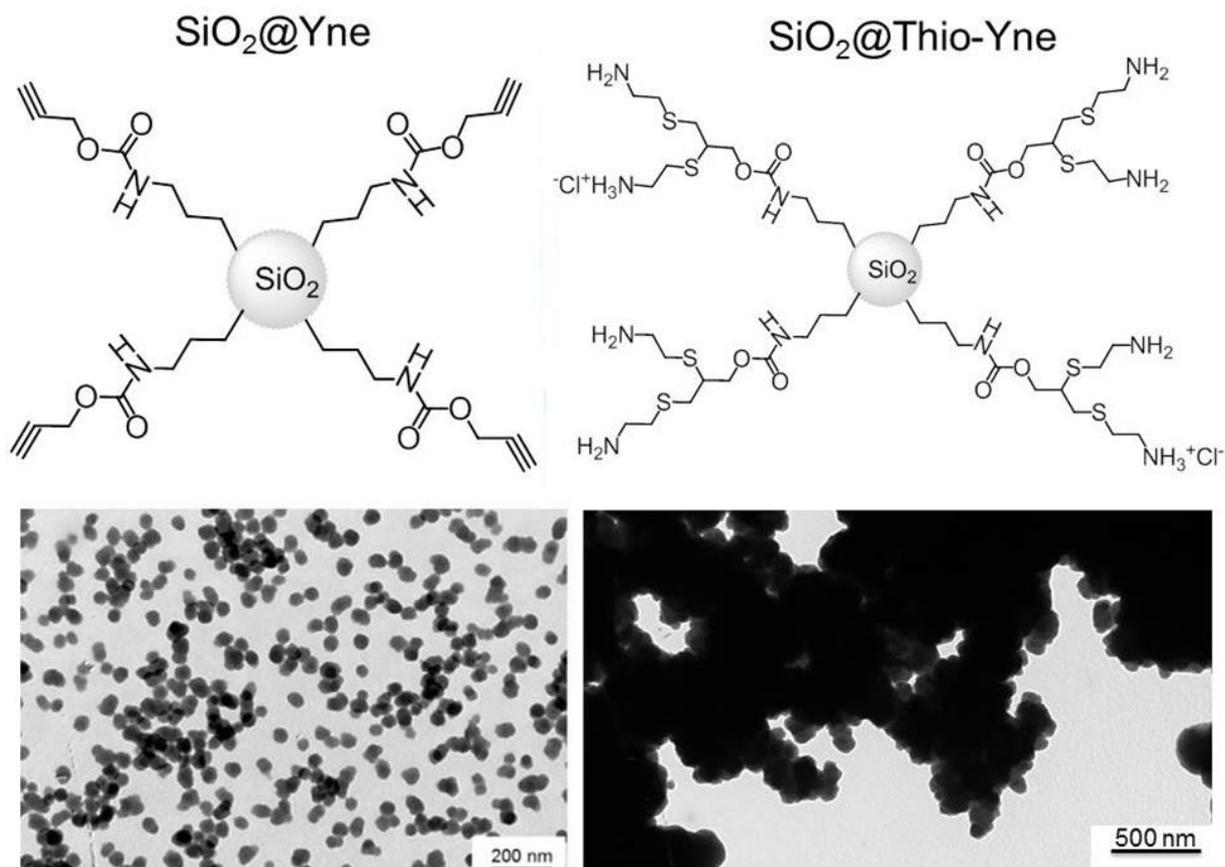
- ¹ A. Choualeb, J. Ros, P. Braunstein, R. Welter, *Organometallics* **2003**, 22, 2688.
- ² M. Minozzi, A. Monesi, D. Nanni, P. Spagnolo, N. Marchetti, A. Massi, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 450.
- ³ J. Burkus, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 3, 779.
- ⁴ W. Stober, A. Fink, *J. Colloid Interface Sci* **1968**, 26, 62.
- ⁵ D. E. Bergbreiter, E. E. Simanek, I. Owsik, *J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chem.*, **2005**, 43, 4654.
- ⁶ *ImageJ*, Image processing and analysis in Java: <http://rsb.info.nih.gov/ij/>.
- ⁷ H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelm, *J. Org. Chem*, **1997**, 62, 7512.

Capitolo 4

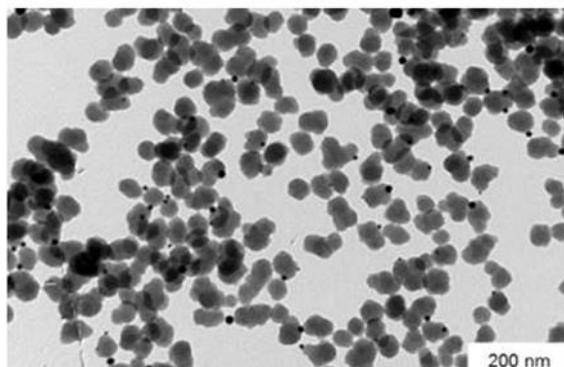
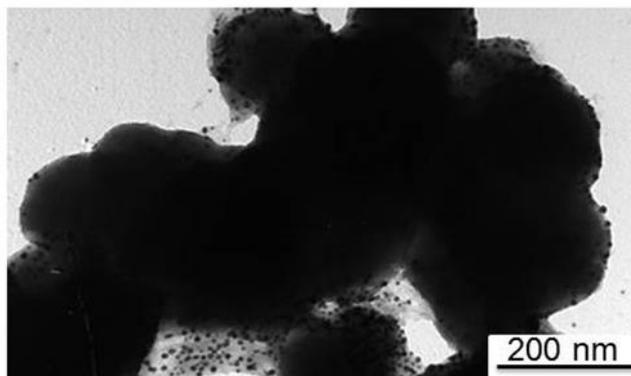
4.1 Conclusioni

Sono stati sintetizzati due tipi di catalizzatori eterogenei di oro supportati su silice funzionalizzata: Au-SiO₂@Yne e Au-SiO₂@Thio-Yne.

Per entrambi i catalizzatori è sintetizzato, mediante la sintesi di Stöber, un supporto di silice funzionalizzata, SiO₂@Yne e SiO₂@Thio-Yne rispettivamente. Il supporto SiO₂@Yne è nanoparticellare mentre il sistema SiO₂@Thio-Yne è un aggregato di nanoparticelle sferiche, con conseguente diminuzione dell'area superficiale rispetto al primo supporto.



Le specifiche funzionalità condensate sulla superficie del supporto di entrambi i sistemi sono in grado di ridurre HAuCl₄, producendo nanoparticelle d'oro metalliche sferiche e stabilizzate sulla superficie, senza l'aggiunta di agenti riducenti e stabilizzanti.

Au-SiO₂@Yne**Au-SiO₂@Thio-Yne**

Per i sistemi Au-SiO₂@Yne le AuNPs presentano un diametro medio di 11 nm rispettivamente. Nei campioni Au-SiO₂@Thio-Yne la superficie del supporto di silice è completamente ricoperta da AuNPs con dimensioni medie di 13 nm.

Entrambi i catalizzatori sono attivi per la reazione di riduzione del 4-nitrofenolo (4-NP) a 4-amminofenolo (4-AP).

I catalizzatori Au-SiO₂@Yne, con costanti cinetiche dell'ordine di 10⁻² s⁻¹, comparabili con quelle della catalisi omogenea, mostrano un'alta attività catalitica associata all'elevata area superficiale del supporto e alle piccole dimensioni delle AuNPs. Tali catalizzatori evidenziano un alto livello di riutilizzabilità risultando attivi anche dopo il quinto ciclo.

Per i campioni Au-SiO₂@Thio-Yne l'andamento cinetico mostra due pendenze della retta: è quindi possibile calcolare due costanti cinetiche (k osservate espresse in s⁻¹). Tale osservazione suggerisce che a un certo punto si verifica un secondo fenomeno cinetico controllante che causa la diminuzione della velocità di reazione. La prima pendenza è associata alla riduzione del 4-NP senza resistenze controllanti, cioè in assenza di fenomeni cinetici che rallentino la velocità di reazione, mentre la seconda è attribuita a un fenomeno cinetico che controlla la velocità di reazione. La velocità di reazione varia, come già discusso precedentemente, in funzione dei siti attivi disponibili del catalizzatore. Questo andamento lo possiamo riscontrare per i sistemi Au-SiO₂@Thio-Yne le cui costanti cinetiche specifiche (k_1 specifiche) dell'ordine di 10⁻² s⁻¹ mg_{cat}⁻¹ mostrano

un'elevata attività dei sistemi (T)-Au-SiO₂@Thio-Yne nei confronti della riduzione del 4-NP.

4.2 Sviluppi Futuri

I catalizzatori Au-SiO₂@Thio-Yne mostrano una buona attività catalitica nei confronti della riduzione del 4-NP a 4-AP che, tuttavia, potrà essere migliorata. A tale scopo saranno seguite due strade. Innanzitutto sarà opportuno trovare un metodo di purificazione dell'organosilano **2** poiché la presenza di cisteamina cloridrato, durante la sintesi sol-gel, può provocare un aumento delle forze di attrazione fino all'aggregazione delle nanoparticelle di silice formata. Si cercherà inoltre, giocando sulla quantità di ammoniaca nella sintesi di Stöber, di evitare l'aggregazione delle nanoparticelle di SiO₂@Thio-Yne.

Infine sarà studiata, mediante cicli catalitici, la riutilizzabilità di tali catalizzatori.