

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

**Nuovi catalizzatori omogenei ed eterogenei per
la reazione di carbonatazione dello stirene ossido**

Tesi di Laurea sperimentale

CANDIDATO

Veronica Marcantoni

RELATORE

Prof.ssa Mariafrancesca Fochi

CORRELATORI

Dott. Paolo Dambruoso

Dott.ssa Caterina Rovegno



Technology Convergence
Against Climate Change

RIASSUNTO

La CO₂ è identificata come uno dei gas responsabili dell'effetto serra, che a sua volta causa i cambiamenti climatici e minaccia la sicurezza ambientale. Per questo motivo, la riduzione dei livelli di CO₂ in atmosfera può aiutare a prevenire eventi catastrofici per la sicurezza e il benessere delle popolazioni.

In questo contesto il progetto “*Technology Against climate chaNge to mitiGate CO₂ envirOnmental security threats*”, acronimo “**TANGO**”, finanziato dal programma *Science for Peace and Security* della NATO, mira alla convergenza di diverse tecnologie per validare un protocollo volto a ridurre i gas serra, tramite la conversione di CO₂ in molecole ad alto valore aggiunto.

Questo lavoro di tesi intende approfondire i processi relativi alla produzione di carbonati ciclici usando la CO₂ come gas reattivo. In particolare, si è voluta paragonare l'efficienza di catalizzatori omogenei con quella dei rispettivi catalizzatori immobilizzati su nanoparticelle *core-shell*, aventi il *core* magnetico e la *shell* di silice. Al fine di raggiungere questo scopo, l'efficienza di entrambe le classi di catalizzatori è stata testata nei confronti della reazione di carbonatazione dello stirene ossido al corrispondente carbonato, scelta come reazione modello dal progetto TANGO. Nello specifico, dal confronto fra cinque catalizzatori omogenei, è stato individuato lo *scaffold* catalitico più efficiente che, fra i bromuri e gli ioduri di ammonio, imidazolio e piridinio, è risultato lo ioduro del 4-prolinol-piridinio. Tale catalizzatore ha permesso di convertire il substrato di partenza in maniera altamente selettiva, con una resa del 44% dopo 16 ore di reazione. Tale specie cataliticamente attiva è stata selezionata per la successiva immobilizzazione su due classi di nanoparticelle magnetiche, differenti fra loro per la natura del *core* magnetico: magnetite e cobalto-ferrite.



*This project
is supported by:*

The NATO Science for Peace
and Security Programme



Technology Convergence
Against Climate Change

I nanocatalizzatori sono stati ottenuti a seguito dell'ottimizzazione della loro procedura sintetica, che ha previsto gli *step* successivi di *coating* con silice del core magnetico, di *grafting* della nanoparticella con propil ioduro (usato come *linker*), e di immobilizzazione superficiale della specie cataliticamente attiva. In condizioni di *on-surface gas-solid reaction*, i nanocatalizzatori ottenuti hanno manifestato attività paragonabile a quella della controparte non immobilizzata.



*This project
is supported by:*

The NATO Science for Peace
and Security Programme



Technology Convergence
Against Climate Change

ABSTRACT

CO₂ is identified as one of the gases responsible for the greenhouse effect, which in turn causes climate change and threatens environmental security. For this reason, the reduction of CO₂ levels in the atmosphere can help prevent catastrophic events for the safety and well-being of the populations.

In this context, the project "Technology Against climate change to mitigate CO₂ environmental security threats", acronym "TANGO", funded by the NATO Science for Peace and Security program, aims at the convergence of different technologies to validate a protocol aimed at reducing greenhouse gases, through the conversion of CO₂ into high added value chemicals.

This thesis intends to investigate the processes related to the production of cyclic carbonates using CO₂ as a reactive gas. In particular, the efficiency of homogeneous catalysts has been compared with that of the immobilized counterparts on core-shell nanoparticles, having a magnetic core and a silica shell. Accordingly, the efficiency of both classes of catalysts was tested against the carbonation reaction of styrene oxide to the corresponding carbonate, chosen as a model reaction by the TANGO project. Specifically, from the comparison between 5 homogeneous catalysts, the most efficient catalytic scaffold was identified to be, among the bromides and iodides of ammonium, imidazolium and pyridinium, the 4-prolinol-pyridinium iodide.

This catalyst allowed the highly selective conversion of the starting material, yielding 44% of the desired carbonate after 16 hours reaction time. This catalytically active species was selected for the subsequent immobilization on two classes of



*This project
is supported by:*

The NATO Science for Peace
and Security Programme



Technology Convergence
Against Climate Change

magnetic nanoparticles, different to each other because of the magnetic core: magnetite and cobalto-ferrite, respectively. Nanocatalysts were obtained through a 3-steps optimized synthetic procedure, consisting of the magnetic core coating with silica, the grafting of the nanoparticle with propyl iodide used as linker, and the surface immobilization of the catalytically active species. Under on-surface gas-solid reaction conditions, the obtained nanocatalysts showed activity comparable to that of the non-immobilized counterpart.



*This project
is supported by:*

The NATO Science for Peace
and Security Programme

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1 Scenario generale e motivazione delle attività di ricerca.....	1
1.2 Progetto TANGO.....	4
1.3 Catalizzatori	6
1.4 Catalizzatori immobilizzati su supporti inerti.....	8
1.5 Reattore	10
1.6 Utilizzo dei carbonati ciclici e policarbonati	13
2. SCOPO DELLA TESI	14
3. DISCUSSIONE DEI RISULTATI	16
3.1 Catalizzatori omogenei e test di efficienza catalitica	16
3.2 Sintesi dei catalizzatori semi-eterogenei	21
3.2.1 Ottimizzazione della procedura di sintesi delle nanoparticelle <i>core-shell</i> 10.....	23
3.2.2 Ottimizzazione della procedura di <i>grafting</i> delle nanoparticelle <i>core-shell</i> con (3-iodopropil)trimetossisilano.	25
3.2.3 Quantificazione del grado di <i>grafting</i> delle nanoparticelle <i>core-shell</i>	27
3.2.4 Immobilizzazione della specie cataliticamente attiva delle MNPs ...	29
3.3 Caratterizzazione morfologica e composizione dei catalizzatori 9a e 9b	30
3.4 Test di efficienza dei nanocatalizzatori in relazione alla reazione modello	37
4. CONCLUSIONI	41
5: PARTE SPERIMENTALE	45
5.1. Reagenti.....	45
5.2 Metodi di caratterizzazione.....	45
5.2.1 <i>Dynamic Light Scattering</i> (DLS) e <i>Zeta Potential</i> (Zp)	45
5.2.2 <i>Infrared Spectroscopy</i> (IR)	45
5.2.3 <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (XPS)	45

5.2.4 <i>Elemental Analysis</i> (EA).....	46
5.2.5 <i>Transmission Electron Microscopy</i> (TEM).....	46
5.2.6 Misurazioni magnetiche	467
5.2.7 <i>High resolution mass spectrometry</i> (HRMS)	47
5.2.8 <i>Nuclear magnetic resonance</i> (NMR)	47
5.3 Sintesi	48
5.3.1 Sintesi dei <i>core</i> magnetici	48
5.3.2 Reazione modello con i catalizzatori omogenei preparati (1, 2, 3, 4, 5)	50
5.3.3 Sintesi della specie cataliticamente attiva da immobilizzare (13)	52
5.3.4 Preparazione del ferrofluido (Fe_3O_4 o CoFe_2O_4 0,8 mg/mL in cicloesano)	53
5.3.5 <i>Coating</i> del <i>core</i> magnetico sia di Fe_3O_4 che di CoFe_2O_4 per ottenere le nanoparticelle 10.....	54
5.3.6 Funzionalizzazione delle nanoparticelle <i>core-shell</i> con (3- iodopropil)trimetossisilano per ottenere le nanoparticelle 12	56
5.3.7 Funzionalizzazione delle nanoparticelle <i>core-shell</i> con (3- amminopropil)trietossisilano per ottenere le nanoparticelle 15	58
5.3.8 Attacco del catalizzatore alle nanoparticelle <i>core shell</i> (Fe_3O_4 e CoFe_2O_4) funzionalizzate con (3-iodopropil)trimetossisilano per ottenere il nanocatalizzatore 9	60
5.3.9 Reazione modello con il nanocatalizzatore magnetico preparato (core Fe_3O_4 e CoFe_2O_4)	62
6. BIBLIOGRAFIA	64

INDICE DEGLI ACRONIMI

AcOEt = Acetato di etile

CCS = *Carbon Capture and Storage*

CCU = *Carbon Capture and Utilization*

CIPT = *Center for Industrial Process Technology*

CNR = Consiglio Nazionale delle Ricerche

CSTR = *Continuous Stirred Tank Reactor*

DCM = Diclorometano

DLS = *Dynamic Light Scattering*

EA = *Elemental Analysis*

ESSL = *European Severe Storms Laboratory*

ESWD = *European Severe Weather Database*

EtOH = Etanolo

HRMS = *High Resolution Mass Spectrometry*

ICP-MS = *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*

IMM = Istituto per la Microelettronica e Microsistemi

ISM = Istituto di Struttura della Materia

ISOF = Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività

IR = *Infrared Spectroscopy*

MNPs = *Magnetic Nanoparticles*

NATO = *North Atlantic Treaty Organization*

NMR = *Nuclear Magnetic Resonance*

PFR = *Plug Flow reactor*

PID = *Proportional Integral Derivative*

SC = Stirene carbonato

SO = Stirene ossido

SS-NMR = *Solid State – Nuclear Magnetic Resonance*

TANGO = *Technology Against climate chaNge to mitiGate CO₂ envirOnmental security threats*

TEM = *Trasmission Electron Microscopy*

TEOS = Tetraetil ortosilicato

THF = Tetraidrofurano

VSM = *Vibrating Sample Magnetometer*

XPS = *X-ray Photoelecron Spectroscopy*

Zp = *Zeta potential*

1. INTRODUZIONE

1.1 Scenario generale e motivazione delle attività di ricerca

Il cambiamento climatico è un fenomeno che affligge la popolazione mondiale con crescente frequenza e con un'intensità di eventi estremi che incrementa con il passare degli anni. Considerando il solo territorio europeo, negli ultimi ventitré anni c'è stata una costante crescita di eventi climatici gravi, come rappresentato in **Tabella 1** e **Figura 1** e riportato dall'*European Severe Weather Database (ESWD)*¹ redatto dall'*European Severe Storms Laboratory (ESSL)*.

Tabella 1: Numero di eventi climatici estremi registrati in Europa e riportati dall'*European Severe Weather Database*¹.

Periodo di riferimento	Numero di eventi climatici estremi*
1 gennaio 2000 – 31 dicembre 2000	836
1 gennaio 2005 – 31 dicembre 2005	1917
1 gennaio 2010 – 31 dicembre 2010	6266
1 gennaio 2015 – 31 dicembre 2015	15463
1 gennaio 2020 – 31 dicembre 2020	25933
1 gennaio 2023 – 28 febbraio 2023	7885

* Dati risalenti al 24 febbraio 2023 alle ore 10.30. Sono stati considerati tutti gli eventi registrati in tutti gli Stati europei ed avvenuti a tutte le latitudini e longitudini sulla terraferma, sulle acque e sconosciuti.

¹ <https://eswd.eu>

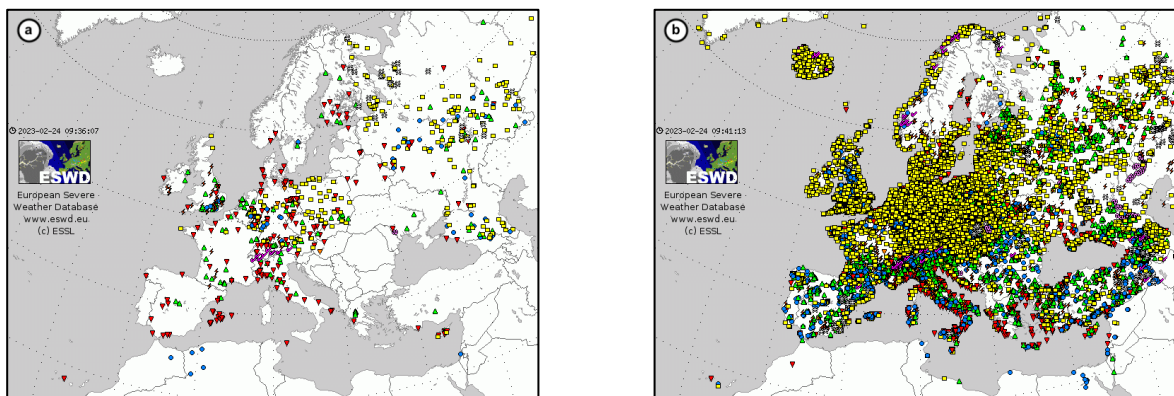


Figura 1: Localizzazione geografica degli eventi climatici estremi registrati in Europa e riportati dall'*European Severe Weather Database*¹ nei seguenti periodi di riferimento: a) 1 gennaio 2000 – 31 dicembre 2000; b) 1 gennaio 2020 – 31 dicembre 2020.

Le città costiere sono particolarmente esposte agli effetti dei cambiamenti climatici, a causa dell'innalzamento del livello degli oceani previsto nei prossimi 80 anni. Tuttavia, non solo le città costiere saranno a rischio: anche lo scioglimento dei ghiacciai (in particolare quelli himalayani) porterà alla formazione di nuove zone aride e a fenomeni di desertificazione, che andranno a colpire particolarmente le zone agricole. Secondo l'*Hindu Kush Himalaya Assessment* [1], anche rispettando i più ambiziosi obiettivi sul contenimento dell'aumento della temperatura globale, circa un terzo dei ghiacciai himalayani andranno incontro alla scomparsa. A causa di questo fenomeno si ipotizzano conseguenze devastanti per 20 milioni di lavoratori agricoli e un'importante perdita di produzione alimentare.

I cambiamenti climatici descritti porteranno inoltre all'instaurarsi di nuove rotte migratorie dalla zona himalayana. Tale fenomeno sarà solo un esempio di una più ampia tendenza globale, che secondo gli esperti genererà un miliardo di "immigrati climatici" per via dei nuovi fenomeni climatici estremi e al tendenziale aumento delle temperature.

I cambiamenti climatici sono quindi un problema globale, con effetti diretti sulla produzione di cibo e sulla sua disponibilità, sui flussi migratori, sulla salute pubblica e infine sulla pace mondiale: tutti questi effetti potrebbero infatti culminare in tensioni tra stati e conseguenti conflitti tra essi. Come viene

affermato da Krakowka *et al.* [2], i conflitti ambientali non sono da considerarsi un fenomeno recente in quanto se ne possono osservare testimonianze già nell'antica Cina e, addirittura, si pensa che siano stati causa del collasso del popolo Anasazi e Accadico. Esempi recenti in Rwanda e Somalia sembrano indicare una sempre più vicina problematica ambientale che potrebbe degenerare in nuovi e violenti conflitti. Successivamente, le conseguenze dei cambiamenti climatici e della scarsità di risorse potrebbero portare ad ulteriori tensioni tra stati.

Le evidenze scientifiche individuano in modo univoco la CO₂ come uno dei gas responsabili dell'effetto serra e legano questo tipo di gas ai cambiamenti climatici, che interferiscono con la sicurezza ambientale [3]. Per queste ragioni, le emissioni di CO₂ in atmosfera giocano un ruolo fondamentale sulla strada che collega le attività economiche umane al rischio di nuovi conflitti tra stati (**Figura 2**). Per questo motivo, la riduzione dei livelli di CO₂ in atmosfera potrà aiutare a prevenire eventi come conflitti e guerre, che risultano essere catastrofici dal punto di vista della sicurezza e del benessere delle popolazioni.

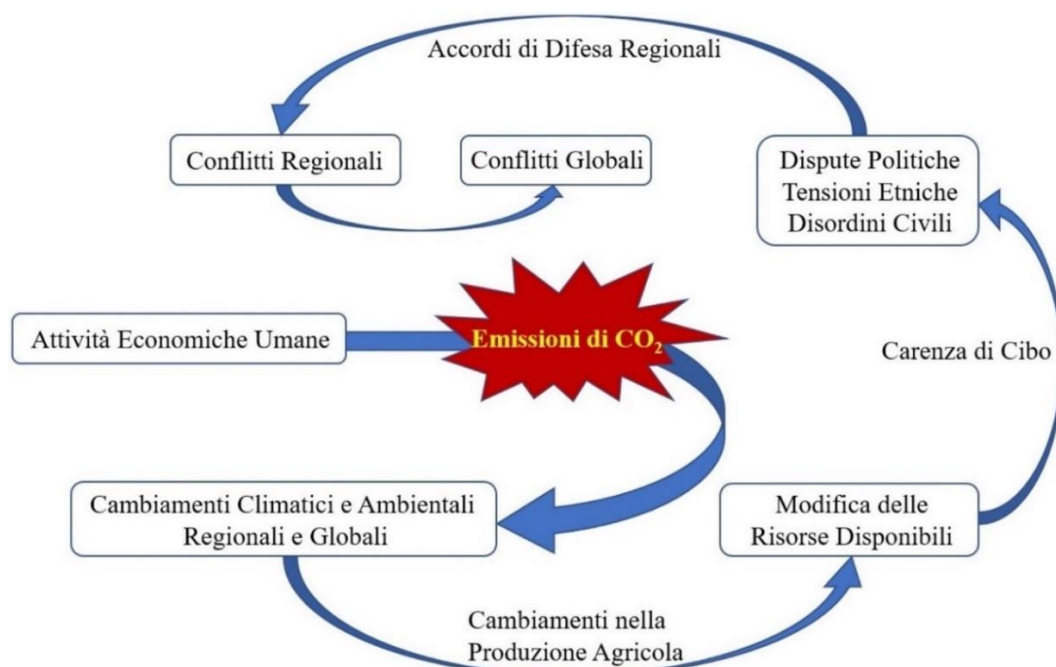


Figura 2: Correlazione fra le attività economiche umane ed il rischio di conflitti militari imputabile all'aumento della concentrazione della CO₂ nell'atmosfera.

Mentre l'Unione Europea è impegnata in un importante piano per la riduzione delle emissioni di gas serra entro il 2030², la comunità scientifica internazionale è coinvolta in molti progetti dedicati allo stoccaggio della CO₂ (*Carbon Capture and Storage*, CCS) e al suo successivo riutilizzo (*Carbon Capture and Utilization*, CCU) con lo scopo di ridurre la CO₂ emessa in atmosfera, usando la stessa per la sintesi di carburanti o prodotti chimici ad alto valore aggiunto [4].

Diversi approcci CCS e CCU sono stati identificati e studiati a lungo. Gli obiettivi comuni di tutte queste tecnologie sono l'aumento di efficienza nella cattura della CO₂, del suo stoccaggio e infine del suo successivo utilizzo [5]. Tali propositi si riflettono nella ricerca di una soluzione a basso costo (sia energetico che delle strumentazioni), ad elevata efficienza.

1.2 Progetto TANGO

In questo contesto, il gruppo di ricerca guidato dal Dott. Paolo Dambruoso dell'Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività (ISOF) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), presso il quale è stato condotto il tirocinio finalizzato alla stesura di questa tesi di Laurea Magistrale, coordina le attività del progetto "*Technology Against climate chaNge to mitiGate CO₂ enviroNmental security threats*", acronimo "**TANGO**"³ che, finanziato dal programma *Science for Peace and Security* della *North Atlantic Treaty Organization* (NATO)⁴, si prefigge di individuare un nuovo approccio all'utilizzo della CO₂ tramite reazioni altamente produttive, veloci e selettive, sviluppando un processo altamente efficiente. In letteratura sono riportati svariati approcci sintetici all'utilizzo della CO₂ aventi diverse caratteristiche, fra le quali le reazioni condotte con catalizzatori omogenei o eterogenei, o che usino foto- o elettrocatalizzatori. Tali soluzioni sono spesso condotte a pressioni elevate,

² Anna Wojtowicz. *Common energy policy of the eu—origins, objectives and stages of development*. <https://repozytorium.bg.ug.edu.pl>, 2020

³ <http://www.tangoproject.eu>

⁴ <https://www.nato.int/cps/en/natohq/78209.htm>

affrontando in questo modo le limitazioni dovute al trasferimento di massa all'interfaccia gas-liquido tipiche di un sistema reattivo gas-liquido [6]. In alternativa alle soluzioni proposte in letteratura, TANGO persegue un approccio di convergenza fra diverse tecnologie (**Figura 3**), al fine di validare un effettivo protocollo per la diminuzione dei gas serra basata sulla conversione della CO₂ in molecole ad elevato valore aggiunto.

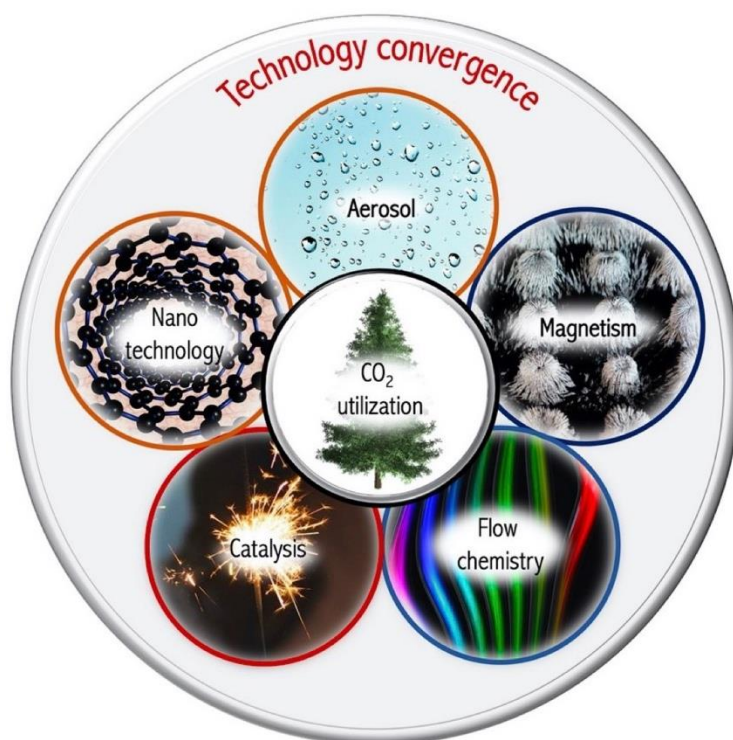
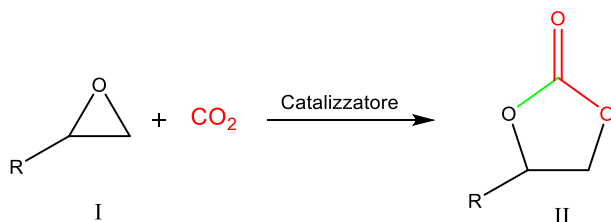


Figura 3: Approccio di convergenza tecnologica adottato dal progetto TANGO.

In particolare, facendo riferimento alla conversione catalitica di un epossido generico **I** al corrispondente carbonato **II** (**Schema 1**), il progetto intende approfondire i processi relativi alla produzione di carbonati ciclici usando la CO₂ come gas reattivo.



Schema 1: Reazione modello a cui si riferisce il progetto TANGO.

A questo scopo, TANGO paragona l'efficienza di catalizzatori omogenei appositamente progettati e sintetizzati, con quella dei rispettivi catalizzatori semi-eterogenei che prevedono l'immobilizzazione delle specie cataliticamente attive sulla superficie di nanoparticelle magnetiche di silice di tipo *core-shell*, nelle quali il *core* è costituito da nanoparticelle magnetiche, e la *shell* dal rivestimento di silice su cui vengono immobilizzate le specie cataliticamente attive.

L'efficienza di tali catalizzatori, sia omogenei che semi-eterogenei, viene valutata in reazioni condotte in reattori tradizionali, in reattori tubolari a flusso segmentato ed in reattori per aerosol, questi ultimi appositamente ideati, progettati, realizzati e testati dal *pool* di chimici ed ingegneri chimici che costituiscono il consorzio che svolge le attività del progetto. Operando con queste tipologie di reattori, TANGO studia la minimizzazione degli effetti delle limitazioni riguardanti il trasferimento di massa. Guidati dai principi di *Green Chemistry*⁵, lo scopo finale del progetto è, pertanto, l'ottenimento di un nuovo processo ottimizzato che massimizzi la conversione dello stirene ossido in stirene carbonato, ed a fine reazione permetta il recupero ed il riciclo del catalizzatore dotato di *core* magnetico, grazie all'impiego di un campo magnetico statico esterno.

1.3 Catalizzatori

La sintesi di carbonati ciclici per reazione di epossidi con la CO₂ è stata approfonditamente studiata nell'ultimo decennio [7]. L'impiego di un catalizzatore è essenziale per il completamento di questo tipo di reazioni. Tipicamente i sistemi catalitici impiegati per promuovere la reazione di carbonatazione includono complessi metallici a base di alluminio, zinco, cobalto, ossidi di metalli, sali di metalli alcalini, sali di ammonio quaternario, liquidi ionici (ILs), sistemi organocatalitici e molti altri [5].

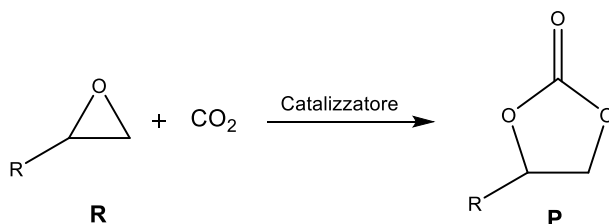
⁵ <https://www.acs.org/greenchemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html>

In generale, i catalizzatori per questa reazione possono essere classificati in sistemi omogenei ed eterogenei, che possono essere a loro volta classificati in base alle loro funzioni catalitiche: sistemi che contengono gruppi funzionali con basi di Lewis, o sistemi catalitici bifunzionali che contengono gruppi con funzioni sia acide che basiche. Un'ulteriore distinzione è fatta tra i catalizzatori basati su elementi metallici e quelli in cui invece la funzione metallica è assente. In questo progetto la nostra attenzione è focalizzata su catalizzatori sia omogenei che eterogenei (sali di tetraalchilammonio, imidazolio e 4-dialchilamminopiridinio), le cui *performance* catalitiche sono largamente riportate in letteratura [8].

I catalizzatori scelti mostrano sia vantaggi che limitazioni: la maggiore problematica nell'uso di catalizzatori omogenei è la separazione del carbonato ciclico prodotto dal catalizzatore, spesso effettuata per distillazione, che richiede un'ingente quantità di energia. Tutti i catalizzatori scelti favoriscono elevata selettività verso i carbonati ciclici, piuttosto che verso i policarbonati.

La temperatura e la pressione di CO₂ impiegate fanno variare la conversione, la distribuzione dei prodotti e il livello di selettività della reazione: alte temperature e pressioni portano ad elevate conversioni e a reazioni veloci, mentre alte pressioni e basse temperature favoriscono la selettività verso la formazione di carbonati ciclici. I sali di 4-dialchilamminopiridinio risultano più efficienti rispetto ai sali di imidazolio, che a loro volta sono più efficaci come catalizzatori rispetto ai sali di tetraalchilammonio. In tutti questi diversi sali, la presenza di ioduro come contro ione viene preferita a quella di bromuro o di cloruro, in quanto aumenta l'efficienza catalitica. Infine, la presenza di pendagli alcolici è in grado di aumentare l'attività catalitica [8]: chiaramente le migliori *performance* sono offerte da catalizzatori bifunzionali. Tutte le proprietà fino ad ora descritte sono riassunte nella **Tabella 2**. [8][9]

Tabella 2: Efficienza di una selezione di catalizzatori (ritenuti rilevanti per questa tesi) utilizzati in letteratura nella sintesi dei carbonati ciclici [8][9].



Entry*	Catalizzatori	Conversione [%]**	Selettività [%]**
1	KBr	2	>99
2	KI	34	>99
3		87,7	>99
4		95,8	>99
5		99,2	>99
6		83	>99
7		84	>99
8		96	>99

*Condizioni di reazione: per Entry 1 – 6: R (0.2 mol), cat (3.2 mmol), CO₂ (19.7 atm), 125°C, 4h; per Entry 7 – 8: R (10 mmol), cat (1% mol), CO₂ (1 atm), 120°C, 4h.

** Calcolata dagli spettri ¹H NMR

1.4 Catalizzatori immobilizzati su supporti inerti

L'immobilizzazione dei catalizzatori su supporti inerti ne permette il recupero e il riciclo. Per questo motivo è, di fondamentale importanza lo studio di diversi supporti per la loro immobilizzazione; strutture metallo-organiche,

polimeri porosi con gruppi funzionali metallici (*metal-POPs*), strutture organiche covalenti senza metalli (*COFs*), cellulosa e chitosano sono stati descritti come sistemi per catalisi eterogenea, mentre i polimeri e i materiali a base di silice, sono stati studiati per immobilizzare le specie attive contenenti il sito catalitico [10].

Le dimensioni e le geometrie dei supporti dei catalizzatori hanno effetto sull'andamento della reazione, in quanto le prestazioni aumentano in maniera proporzionale all'area superficiale.

Considerando tutto ciò, i nanocatalizzatori sono considerati come sistemi di catalisi semi-eterogenea [11], poiché offrono i vantaggi sia dei catalizzatori omogenei, permettendo reazioni veloci a causa del loro intimo contatto con i reagenti, sia di quelli eterogenei che permettono il facile recupero del catalizzatore al termine della reazione.

Il grande vantaggio nell'utilizzo di nanoparticelle magnetiche (*MNPs*) è il semplice riciclo del catalizzatore per mezzo di un campo magnetico: questo metodo di riciclo richiede l'utilizzo di un magnete esterno, che lo rende più semplice rispetto ad altri metodi, e.g. quelli che prevedono la filtrazione. È stato però riscontrato che le *MNPs* hanno la tendenza ad aggregarsi in grandi *clusters* che possono limitarne l'applicazione in molti casi. Il ricorso a nanoparticelle superparamagnetiche appare come un'adeguata soluzione a quest'ultimo problema, anche abbinato al *coating* della loro superficie con opportuni supporti inerti come la silice. I sistemi nanometrici così ottenuti sono noti come nanoparticelle di tipo *core-shell*. In letteratura sono riportate numerose e consolidate tecniche di *coating* con silice delle *MNPs*, che permettono di ottenere, a seconda della diversa procedura, diverse forme, dimensioni e composizioni [12].

Le nanoparticelle ricoperte di silice sono state sfruttate per applicazioni di varia natura, che vanno dalla nanomedicina all'elettronica, fino alla catalisi come supporti inerti. Infatti, a seguito dell'ottenimento di *MNPs* di tipo *core-shell* si riscontrano numerosi vantaggi in catalisi eterogenea: l'elevata area superficiale, il recupero magnetico, la facilità di funzionalizzazione (attacco del catalizzatore

alla superficie a base di silice) e l'elevata stabilità alle alte temperature. La *shell* di silice garantisce inoltre un'elevata stabilità chimica e resistenza alla degradazione della nanoparticella [13].

Riguardo al *core* magnetico della nanoparticella, esso gioca un ruolo fondamentale in quanto permette di recuperare e riciclare il catalizzatore al termine della reazione in cui è coinvolto. Attorno a queste nanoparticelle metalliche (solitamente composte da magnetite, *i.e.* di ossido di ferro con una struttura a spinello, o da cobalto-ferrite) si è generato un forte interesse a causa delle loro numerosissime applicazioni, fra cui la catalisi e il trasporto magnetico di medicinali [14]. Di seguito (**Figura 4**) sono schematicamente rappresentati i nanocatalizzatori magnetici che saranno studiati in TANGO.

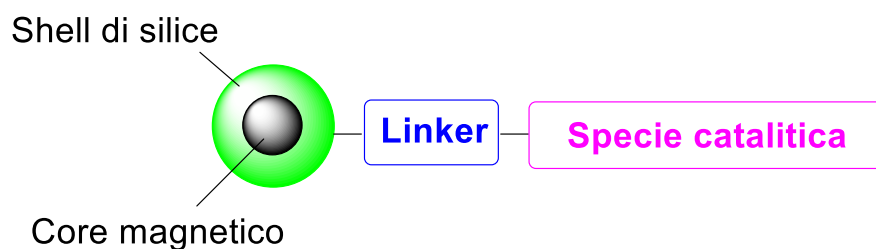


Figura 4: Immobilizzazione dei catalizzatori: da catalizzatori omogenei a catalizzatori semi-eterogenei immobilizzati su MNPs di tipo *core-shell*.

1.5 Reattore

Solitamente le reazioni che coinvolgono la CO_2 procedono come trasformazioni bifasiche gas-liquido. I limiti imposti dal trasferimento di massa hanno effetti sulla cinetica di questa classe di reazioni e le loro *performance* dipendono dalla quantità di gas disciolto in fase liquida.

Infatti, da un punto di vista termodinamico, la solubilità di un gas (CO_2) in un liquido è regolata dalla legge di Henry [15], cioè dipende dalla natura del liquido, dalla pressione parziale esercitata dal gas sul liquido e dalla temperatura. Da un punto di vista cinetico, invece, l'assorbimento della CO_2 all'interfaccia gas-liquido dipende direttamente dal rapporto superficie dell'interfaccia/volume del liquido, seguendo la legge di Fick (**Eq. 1**) [16].

Alla luce di queste premesse, è possibile ottenere reazioni più efficienti passando da un reattore classico discontinuo ad un reattore tubolare a flusso segmentato (di tipo PFR, *Plug Flow reactor*) e infine ad un reattore aerosol. A parità delle altre condizioni (concentrazioni dei reagenti, natura e concentrazione del catalizzatore, natura, temperatura e pressione parziale dei gas componenti la miscela gassosa, natura della fase liquida), il parametro cinematicamente rilevante per le reazioni gas-liquido è la velocità di dissoluzione del gas reattivo nel liquido in cui avviene la reazione, e questo fenomeno è regolato dalla legge di Fick (**Eq. 1**).

$$\frac{d[\text{CO}_{2(\text{sol})}]}{dt} = K_L a ([\text{CO}_{2(\text{sol})}]_{\text{sat}} - [\text{CO}_{2(\text{sol})}]) \quad (\text{Eq. 1})$$

Dove:

- $[\text{CO}_{2(\text{sol})}]$ è la concentrazione di CO_2 in soluzione;
- $[\text{CO}_{2(\text{sol})}]_{\text{sat}}$ è la concentrazione di CO_2 di saturazione;
- K_L è il coefficiente di trasferimento di massa lato liquido;
- a è la superficie di scambio specifica.

Secondo tale equazione, la velocità di dissoluzione del gas reattivo dipende direttamente dal rapporto dell'area superficiale dell'interfaccia gas-liquido rispetto al volume della fase liquida.

Nelle reazioni gas-liquido condotte in reattori tubolari operanti con un flusso segmentato, il rapporto area superficiale/volume può aumentare di un ordine di grandezza rispetto a quello che caratterizza un classico reattore per reazioni discontinue operate nel *bulk* reattivo [16]. Inoltre, in base al diametro delle *microdroplets*, si può avere un aumento della velocità di dissoluzione del gas fino a 50-500 volte passando da un reattore discontinuo convenzionale ad uno in aerosol [17].

In questo modo, la produttività del sistema viene significativamente migliorata dall'uso di queste nuove tecnologie, *i.e.* andando da un sistema *batch*

ad uno in continuo. In letteratura sono riportati diversi esempi di reattori in continuo di tipo PFR e i loro vantaggi rispetto ai tradizionali sistemi *batch* (per reazioni in *bulk*) ed a quelli in continuo di tipo CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*). I vantaggi includono un miglior controllo della temperatura e un miglior trasferimento di massa, come anticipato nel libro di M. D. Johnson [18].

Oggi i reattori di tipo PFR vengono impiegati principalmente nell'industria chimica fine, in cui vengono usati gas come H₂, O₂ e CO come reagenti con sistemi di riscaldamento convenzionali. Tuttavia, gli studi portati avanti con questo tipo di reattori con la CO₂ sono meno frequenti [19].

Per quanto riguarda le reazioni bifasiche gas-liquido in aerosol, sono presenti in letteratura pochissimi (ma molto promettenti) esempi, e.g. l'ossidazione fotochimica con gas reattivi [20]. Gli altri esempi di reazioni in aerosol riguardano miscele in cui il gas funge esclusivamente da *carrier* inerte. Anche in questi casi, è molto interessante il fatto che le reazioni in aerosol procedano più velocemente rispetto alle reazioni in classici reattori *batch* con gas inerte [21], non solo a causa dell'aumento del trasferimento di massa, ma anche per un intrinseco meccanismo chimico-fisico [22].

In questo scenario, considerando i vantaggi dell'utilizzo dei reattori aerosol (**Figura 5**), dei catalizzatori magnetici semi-eterogenei e la letteratura a riguardo, risulta essere molto promettente andare a sfruttare l'integrazione di tutte queste tecnologie diverse, che sinergicamente possono cooperare, per migliorare la velocità, la selettività e la produttività in reazioni gas-liquido, in questo caso, utilizzando la CO₂.

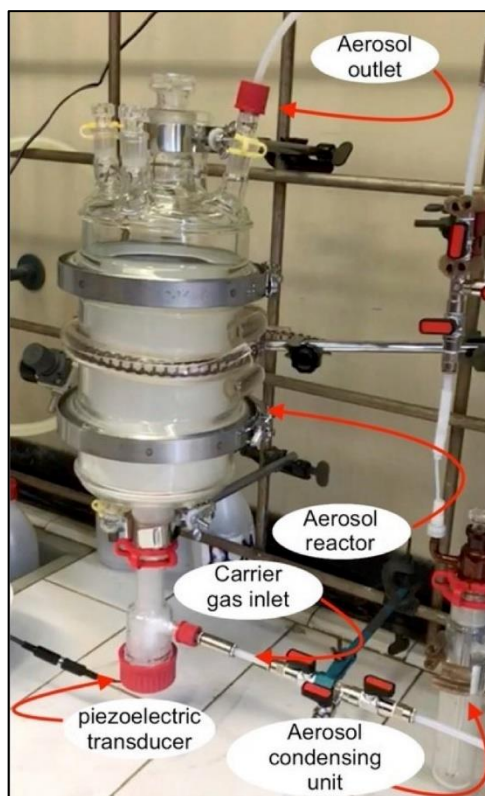


Figura 5: Reattore aerosol.

1.6 Utilizzo dei carbonati ciclici e policarbonati

Sia i carbonati ciclici che i policarbonati hanno una notevole importanza applicativa che si riflette nell'ampio spettro di utilizzo. I carbonati ciclici vengono sfruttati, ad esempio, per l'ottenimento di eccellenti solventi polari aprotici, elettroliti in batterie [23], intermedi per prodotti di chimica fine, prodotti polimerici, intermedi per farmaci [24] e precursori per policarbonati [25]. I policarbonati, invece, trovano particolari applicazioni nel campo dei materiali con particolari proprietà ottiche.

2. SCOPO DELLA TESI

Le attività svolte durante il tirocinio propedeutico alla stesura di questa tesi di Laurea Magistrale sono inquadrate nel flusso di lavoro del progetto TANGO, coordinato dal Dott Paolo Dambruoso dell'Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività (ISOF) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) e condotto in collaborazione con i gruppi di ricerca dei seguenti Co-Direttori di progetto:

1. Prof. Alessandro Massi del Dipartimento di Scienze Chimiche, Farmaceutiche ed Agrarie dell'Università di Ferrara;
2. Prof. Davide Peddis del Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Genova;
3. Prof. Mohammed Lahcini della *Faculté des Sciences et Techniques* della *Université Cadi Ayyad*, Marrakech - Marocco;
4. Prof. Munim Enis Leblebici del *Center for Industrial Process Technology* (CIPT) della *KU Leuven*, Diepenbeek - Belgio.

Nell'ambito di tali attività, gli obiettivi di questa tesi sono stati molteplici. Nello specifico:

- a) Valutare l'efficienza di una collezione di catalizzatori omogenei in reazioni condotte in classici reattori discontinui;
- b) Sintetizzare e caratterizzare completamente due serie di nanoparticelle superparamagnetiche di tipo *core-shell*, sulla cui superficie fossero immobilizzate le specie cataliticamente attive nei confronti della reazione modello scelta da TANGO;
- c) In reazioni condotte in classici reattori discontinui, valutare in via preliminare l'efficienza dei nanocatalizzatori ottenuti.

I catalizzatori omogenei sono stati sintetizzati e caratterizzati dal gruppo del Prof. Massi, che si è occupato anche della valutazione dell'efficienza in un

reattore tubolare operato in flusso segmentato del miglior catalizzatore individuato in classici reattori discontinui.

I core magnetici utilizzati per sintetizzare i nanocatalizzatori sono stati sintetizzati dal gruppo del Prof. Davide Peddis, che si è anche occupato della caratterizzazione magnetica dei catalizzatori finali. La caratterizzazione morfologica e la determinazione della composizione dei nanocatalizzatori sono state effettuate dal Dott. Roberto Balboni, presso i laboratori di microscopia dell'Istituto per la Microelettronica e Microsistemi (IMM) – Sede di Bologna del CNR e dal Dott. Alessandro Kovtun dell'Istituto ISOF del CNR.

3. DISCUSSIONE DEI RISULTATI

3.1 Catalizzatori omogenei e test di efficienza catalitica

I risultati presentati in questa sezione sono stati recentemente pubblicati sulla rivista *Molecules* [26].

I catalizzatori omogenei **1**, **2**, **3**, **4** e **5** riportati in **Figura 6** sono stati sintetizzati e caratterizzati dal gruppo di ricerca del Prof. Alessandro Massi presso l'Università di Ferrara, secondo le procedure sperimentali descritte nell'articolo pubblicato.

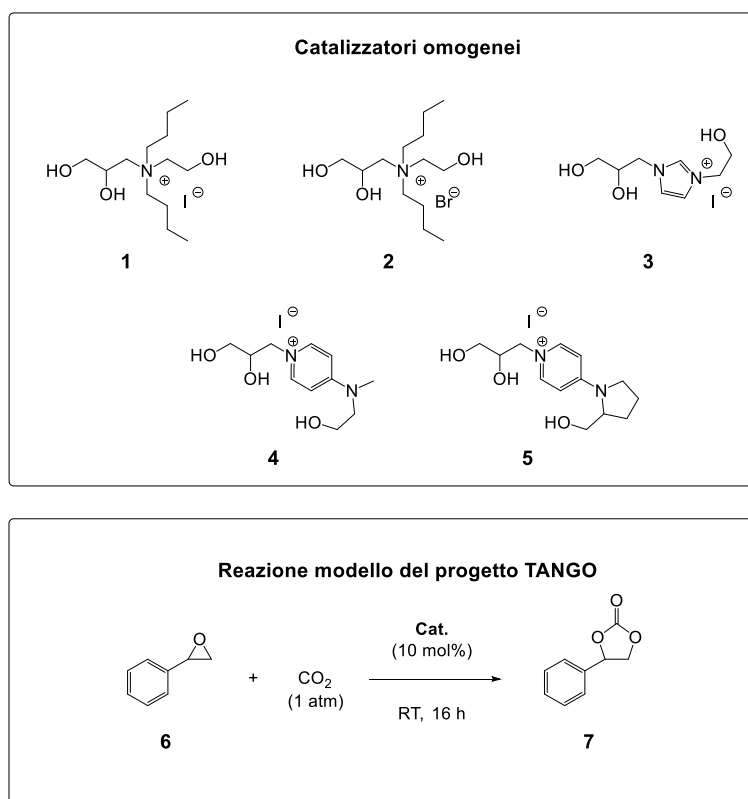


Figura 6: Catalizzatori omogenei e reazione modello mutuata dal progetto TANGO.

Al fine di individuare il catalizzatore più efficiente nei confronti della reazione modello di carbonatazione dello stirene ossido (**6**) a stirene carbonato (**7**) a cui il progetto TANGO fa riferimento (**Figura 6**), nell'ambito di questo tirocinio è stato condotto uno studio comparativo dell'efficienza catalitica dei sali

di ammonio, imidazolio e piridinio. A parità di tutte le altre condizioni operative, i parametri di efficienza presi in considerazione sono stati i seguenti:

1. la conversione dell'eossido modello (**6**) nel corrispondente carbonato (**7**);
2. la selettività della reazione;
3. la resa della reazione nei confronti dello stirene carbonato (**7**).

In tutti i casi, tali parametri sono stati acquisiti campionando la miscela di reazione dopo 16 ore, ed analizzando il campione analitico tramite esperimenti ^1H NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) quantitativi. Nel Capitolo 5.2.8 è descritta la procedura di acquisizione dei dati. Operando in questo modo, la conversione, la selettività e la resa delle reazioni sono state quantificate attraverso il rapporto tra gli integrali dei segnali del composto **6** e del composto **7**. In **Figura 7** è riportato un esempio di spettro ^1H NMR quantitativo della reazione modello, in cui è possibile distinguere i segnali dello stirene ossido e dello stirene carbonato.

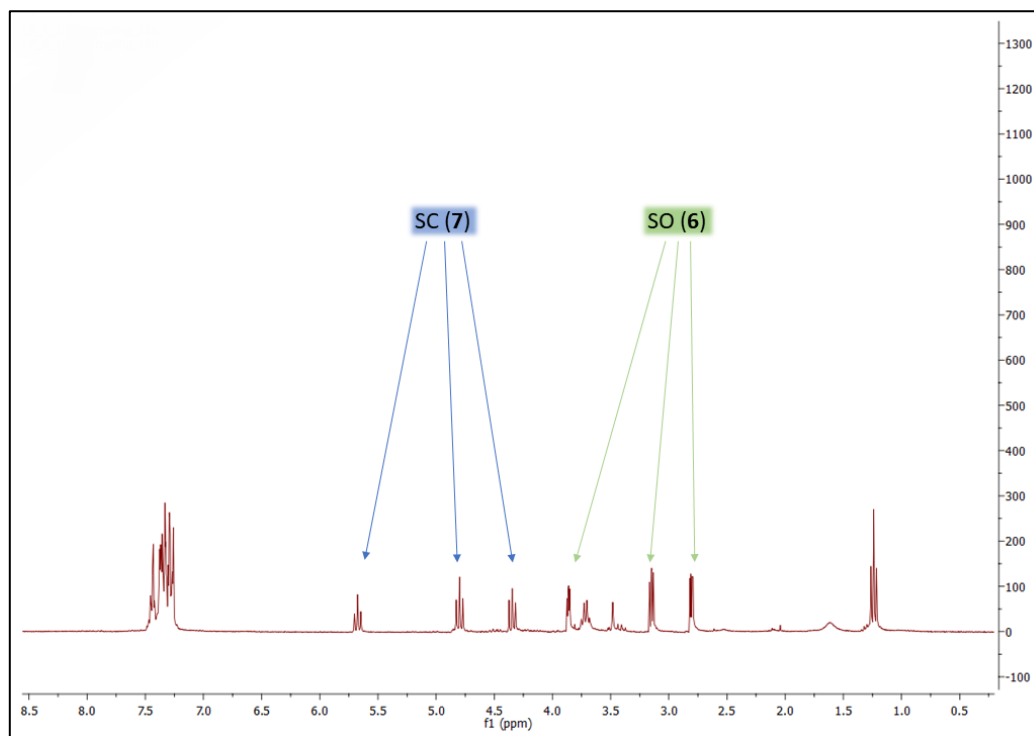
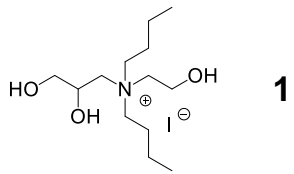
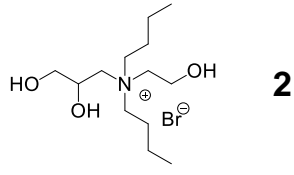
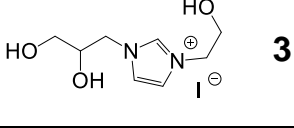
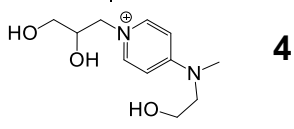
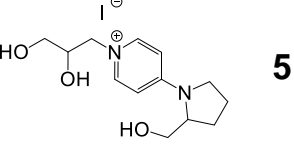


Figura 7: Spettro ^1H NMR della miscela di reazione dopo 16 ore della reazione modello descritta in Figura 2.

Il *setup* sperimentale ha previsto l'utilizzo di classici reattori discontinui nei quali la miscela di reazione, costituita dal catalizzatore disciolto nel substrato di partenza (10% molare rispetto allo stirene ossido), è stata esposta ad un battente di CO₂. Pertanto, tale studio comparativo è stato condotto in assenza di solvente, a pressione atmosferica, a temperatura ambiente e sotto vigorosa agitazione magnetica. L'esito di questo studio è riportato in **Tabella 3**.

Tabella 3: Risultati dei test di efficienza catalitica dei catalizzatori **1,2,3,4** e **5** sulla reazione modello.

Entry	Catalizzatore	Conversione* (%)	Selettività* (%)*	Resa di 7 (%)*
1	 1	30	>99	30
2	 2	5	>99	5
3	 3	27	>99	27
4	 4	35	>99	35
5	 5	44	>99	44

* Calcolata dagli spettri ¹H NMR

In prima istanza è stata comparata l'efficienza catalitica di due sali di ammonio: lo ioduro **1** ed il bromuro **2**. Le maggiori conversione e resa registrate nella reazione condotta col catalizzatore **1** (*Entry 1*) rispetto a quella che utilizzava il catalizzatore **2** (*Entry 2*), hanno permesso di confermare la maggior

efficienza degli ioduri rispetto ai bromuri [8]. Per questa ragione, l'esplorazione è continuata paragonando fra loro le prestazioni degli ioduri di ammonio (**1**), imidazolio (**3**) e piridinio (**4**). I dati riportati nelle *Entry* 1, 3 e 4 individuano il piridinio come lo ioduro maggiormente efficiente (*Entry* 4).

Infine, è stato effettuato un ulteriore *fine tuning* dell'efficienza catalitica valutando l'effetto della libertà conformazionale del pendaglio N-idrossi-etilico sull'esito della reazione. I dati riportati nelle *Entry* 4 e 5 evidenziano l'accresciuta attività del catalizzatore **5** rispetto al corrispondente catalizzatore **4**, stabilendo la rilevanza della rigidità molecolare nei confronti dell'attività catalitica. L'esito di questa esplorazione ha quindi permesso di selezionare il composto **5** quale catalizzatore d'elezione per gli sviluppi del progetto TANGO.

In relazione agli specifici obiettivi di questo tirocinio, i risultati di questo studio hanno permesso di indirizzare l'attività sperimentale verso l'immobilizzazione covalente del catalizzatore d'elezione sulla superficie di due classi di nanoparticelle superparamagnetiche di tipo *core-shell*, differenti fra loro per la natura del *core* magnetico: la prima avente un *core* di magnetite (Fe_3O_4) **8a**, la seconda recante un *core* di cobalto-ferrite (CoFe_2O_4) **8b**. In entrambi i casi, la *shell* è costituita da silice (**Figura 8**).

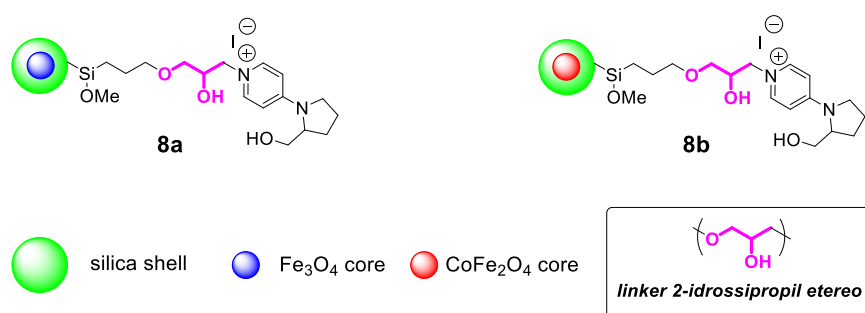


Figura 8: Nanocatalizzatori superparamagnetici di interesse per il progetto TANGO

Tuttavia, le difficoltà sintetiche relative all'introduzione del *linker* 2-idrossipropil etereo, evidenziate dai colleghi dell'Università di Ferrara durante la sintesi dei catalizzatori omogenei [26], hanno suggerito di procedere alla sintesi di nanocatalizzatori superparamagnetici semplificati, al molteplici fine di:

1. ottimizzare la sintesi del substrato nanometrico *core-shell*;
2. post funzionalizzarlo con l'introduzione di un *linker* semplificato (una catena propilica);
3. immobilizzare covalentemente la specie cataliticamente attiva sulla superficie del nanosistema.

Per queste ragioni, le attività sintetiche svolte nel corso di questo tirocinio sono state indirizzate verso la sintesi dei nanocatalizzatori semplificati **9a** e **9b**, riportati in **Figura 9**.

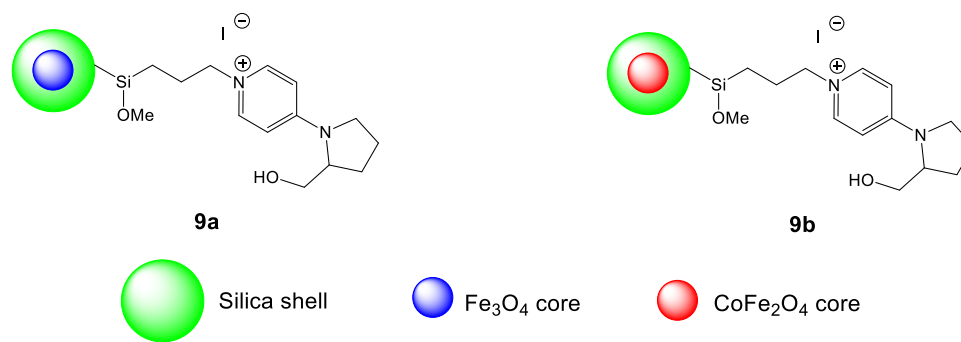


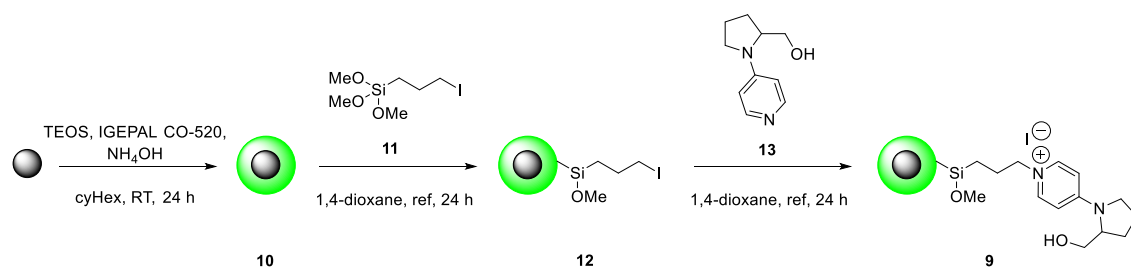
Figura 9: Nanocatalizzatori superparamagnetici semplificati oggetto di sintesi di questo tirocinio. Catalizzatore **9a** con core di magnetite (core blu) e catalizzatore **9b** con core di cobalto-ferrite (core rosso).

Le informazioni acquisite durante questo tirocinio, e le metodologie sintetiche in questo modo ottimizzate, saranno utilizzate nel seguito del progetto TANGO per la sintesi dei nanocatalizzatori superparamagnetici **8a** e **8b**, recanti il catalizzatore **5** immobilizzato sulla loro superficie.

3.2 Sintesi dei catalizzatori semi-eterogenei

Come evidenziato nell'introduzione di questa tesi, il progetto TANGO è impegnato nella proposta di soluzioni innovative, guidate dai principi della *Green Chemistry*, al problema dell'utilizzo della CO₂. In particolare, è di rilevanza fondamentale l'introduzione di nuovi catalizzatori efficienti e riciclabili. Al fine di perseguire questo obiettivo, TANGO ha scelto di immobilizzare le specie cataliticamente attive su supporti nanometrici magnetici di tipo *core-shell*, nei quali il *core* è costituito da un materiale magnetico, mentre la *shell* è costituita da un materiale inerte di supporto all'immobilizzazione delle specie cataliticamente attive. La dimensione nanometrica consente di operare in condizioni di catalisi semi-eterogenea. La natura magnetica del *core* ne permette il recupero ed il riciclo attraverso procedure semplici ed efficaci. Per quest'ultima ragione, risultano fondamentali le proprietà magnetiche dei sistemi nano-catalitici ingegnerizzati. Tali proprietà sono conferite al nanocatalizzatore da opportuni materiali magnetici. Fra i vari materiali magnetici noti, l'attenzione del progetto TANGO è stata focalizzata su due materiali specifici: la magnetite (Fe₃O₄) e la cobalto-ferrite (CoFe₂O₄). Al fine di individuare il materiale magnetico che massimizzi il recupero dei nanocatalizzatori, l'attività di questo tirocinio ha previsto la sintesi delle due corrispondenti classi di nanocatalizzatori magnetici (magnetite Fe₃O₄ **9a**, e cobalto-ferrite CoFe₂O₄ **9b**, **Figura 9**), per poi compararne le prestazioni.

Lo schema sintetico generale, adottato per l'ottenimento del generico nanocatalizzatore **9** (mostrato nello **Schema 2**) ha previsto tre *step* sintetici distinti. Durante il primo *step*, detto di *coating*, il *core* magnetico è stato ricoperto da una *shell* di silice. Successivamente, la superficie delle nanoparticelle *core-shell* **10** è stata funzionalizzata con il (3-iodopropil)trimetossisilano **11**, introducendo così il *linker* iodopropilico per ottenere le nanoparticelle **12**. Infine, la 4-prolinolpiridina **13** è stata covalentemente immobilizzata sulle nanoparticelle **12**, ottenendo il catalizzatore target **9**.

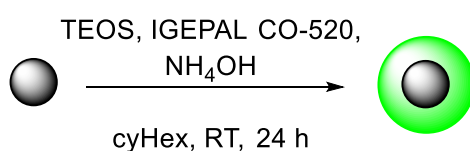


Scheme 2: Sequenza sintetica generale adottata per ottenere il generico nanocatalizzatore target **9**.

Le nanoparticelle magnetiche, successivamente utilizzate come *core* dei nanocatalizzatori, sono state preparate dal gruppo di ricerca del Prof. Davide Peddis dell'Università di Genova, e la loro elaborazione sintetica è stata oggetto di questo tirocinio. Tali nanoparticelle, aventi diametro di circa 8-10 nm, ci sono state fornite in forma colloidale, disperse in toluene (5 mg/mL), e stabilizzate con acido oleico per prevenire la formazione di aggregati. Prima della loro elaborazione sintetica, entrambi i ferrofluidi (magnetite e cobalto-ferrite) sono stati opportunamente manipolati al fine di ottenere due nuovi colloidi dispersi in cicloesano (0.8 mg/mL), in questo modo appropriati per le successive reazioni.

3.2.1 Ottimizzazione della procedura di sintesi delle nanoparticelle core-shell 10.

La procedura utilizzata, così come per i successivi *step* di reazione, è stata la stessa per entrambi i tipi di *core*. Per la reazione di *coating* del *core* magnetico (**Schema 3**), si è fatto riferimento alla procedura descritta da Cannas *et al.* [27], ottimizzandone i vari parametri al fine di ottenere delle *core-shell Magnetic NanoParticles* (MNPs) di diametro uniforme e minimizzandone la polidispersità.



10

Schema 3: *Coating* con silice dei *core* magnetici.

La procedura di ottimizzazione, riportata in **Tabella 4**, è stata condotta variando, uno per volta, i parametri fondamentali, per ottenere nanoparticelle con delle buone caratteristiche dimensionali (*i.e.* uniformemente disperse e con una *shell* di silice adeguatamente spessa per garantirne l'attività ed il recupero magnetico). I parametri ottimizzati sono stati i seguenti:

1. il volume di ferrofluido (*i.e.* Fe_3O_4 o CoFe_2O_4 0,8 mg/mL in cicloesano)
2. il rapporto tra i volumi di IGEPAL CO-520 ed NH_4OH , dove Igepal CO-520 è il tensioattivo utilizzato per la sintesi
3. il volume di una soluzione acquosa di NH_4OH (30% in H_2O)
4. il volume di tetraetil ortosilicato (TEOS) aggiunto.

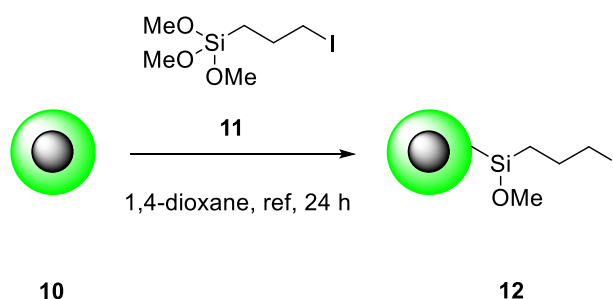
Tabella 4: Ottimizzazione dei parametri per la sintesi delle *core-shell* MNPs. In blu sono evidenziate le condizioni di reazione ottimizzate per ciascun parametro variato.

Parametro ottimizzato	Entry	Volume di ferrofluido [μL]	Igepal CO-520 [μL]	$\frac{\text{Igepal}}{\text{NH}_4\text{OH}}$	NH ₄ OH [μL]	TEOS [μL]
Quantità di cobalto-ferrite	1	250	430	12,29	35	20
	2	300	430	12,29	35	20
	3	350	430	12,29	35	20
Rapporto Igepal/NH ₄ OH	4	350	335	9,57	35	20
	5	350	430	12,29	35	20
	6	350	525	15	35	20
Quantità di NH ₄ OH	7	350	393	12,29	32	20
	8	350	430	12,29	35	20
	9	350	467	12,29	38	20
Quantità di TEOS	10	350	467	12,29	38	15
	11	350	467	12,29	38	20
	12	350	467	12,29	38	25

All'ottimizzazione di tali parametri, è seguita l'ottimizzazione del processo di purificazione delle nanoparticelle ottenute. Tale procedura, che prevede una sequenza di lavaggi con etanolo e centrifugazioni successive, è stata anche utilizzata alla fine di tutti i successivi *step* di sintesi. Operando in questo modo, è stato possibile ottenere le nanoparticelle **10** desiderate che sono state caratterizzate tramite varie tecniche di analisi (vedere Capitolo 3.3) al fine di confermare che la sintesi fosse andata a buon fine e che il materiale avesse le proprietà richieste.

3.2.2 Ottimizzazione della procedura di grafting delle nanoparticelle core-shell con (3-iodopropil)trimetossisilano.

Successivamente, le nanoparticelle **10**, sono state funzionalizzate tramite reazione con (3-iodopropil)trimetossisilano (**Schema 4**) installando, in questo modo, il *linker* iodo-propilico sulla superficie delle nanoparticelle, predisponendole alla successiva immobilizzazione delle specie cataliticamente attive. Anche in questo caso è stato necessario ottimizzare le condizioni di sintesi.



Schema 4: Grafting del linker iodopropilico sulle MNPs core-shell.

Inizialmente si è provato a disperdere le nanoparticelle in tetraidrofurano (THF), ispirandosi alla procedura di post-*grafting* descritta da Rahimi *et. al.*[28], ottenendo però un colloide altamente instabile da cui rapidamente precipitavano le nanoparticelle. Il THF è stato sostituito dal metanolo, che ha dimostrato un'ottima capacità di disperdere le MNPs, tuttavia, si sono riscontrati dei problemi in fase sintetica. Infatti, l'analisi XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) del prodotto di reazione non ha evidenziato tracce di iodio, lasciando ipotizzare che il metanolo, durante le 24 ore a reflusso, necessarie al completamento del *grafting*, sostituisse lo ioduro, portando all'ottenimento di una funzionalizzazione metossilica.

In seguito a numerosi tentativi di dispersione delle nanoparticelle in vari solventi organici, si è scelto il 1,4-diossano come solvente di reazione, per via delle sue proprietà:

1. è in grado di disperdere uniformemente le nanoparticelle;
2. ha una temperatura di ebollizione pari a 101°C, e quindi permette di effettuare la reazione ad una temperatura superiore rispetto ad altri solventi organici;
3. non reagisce con i gruppi funzionali presenti nella miscela di reazione, portando all'ottenimento del solo prodotto desiderato (**12**), senza reazioni parassite.

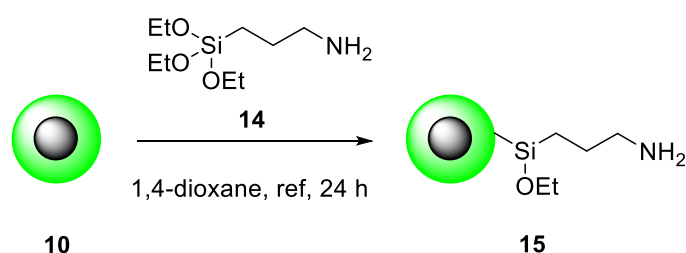
Operando in queste condizioni, è stato possibile ottenere il prodotto **12**, che, dopo purificazione, è stato caratterizzato tramite varie tecniche di analisi, descritte in dettaglio nel Capitolo 3.3.

3.2.3 Quantificazione del grado di grafting delle nanoparticelle core-shell

Particolare attenzione è stata richiesta dalla quantificazione del grado di *grafting* delle nanoparticelle *core-shell*. La quantificazione dello iodio (covalentemente legato alle nanoparticelle) avrebbe permesso la misura diretta del parametro di nostro interesse, ma nessuna delle tecniche analitiche a nostra disposizione e negli allestimenti strumentali disponibili (analisi elementare, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICP-MS), *Solid State NMR* (SS-NMR)) era in grado di fornirci il dato. La quantificazione del carbonio per analisi elementare, possibile coi nostri strumenti, sarebbe stata inattendibile, non essendo noto il grado di metossilazione residua del silicio proveniente dal (3-iodopropil)trimetossisilano.

Per queste ragioni, si è proceduto ad una misura indiretta basata sulla seguente ipotesi: mantenendo inalterata la procedura di sintesi, il grado di *grafting* della nanoparticella *core-shell* è equivalente qualora il (3-iodopropil)trimetossisilano venga sostituito dal (3-amminopropil)trietossisilano. La quantificazione del tenore di azoto tramite analisi elementare ha successivamente permesso di avere una stima adeguatamente attendibile del parametro di nostro interesse.

A tal fine, replicando la procedura precedente, descritta nel Capitolo 3.2.2 è stata sintetizzata la nanoparticella **15** (**Schema 5**).



Schema 5: Reazione finalizzata alla quantificazione della funzionalizzazione ottenuta sulle nanoparticelle **12** preparate.

Tramite analisi elementare effettuata sul prodotto **15**, è stata calcolata la percentuale di funzionalizzazione delle nanoparticelle tramite la quantificazione dell'azoto presente nel campione di analisi (**Tabella 5**).

Tabella 5: Percentuale in peso di ciascun elemento ottenuto tramite analisi elementare.

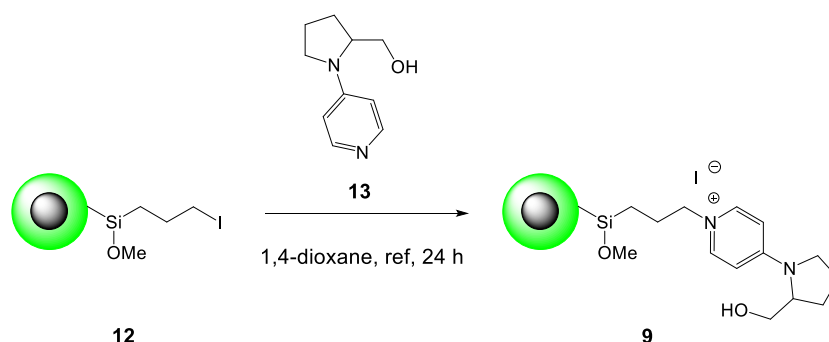
N (% in peso)	C (% in peso)	H (% in peso)
1,89	9,06	2,13

Dai calcoli effettuati sulla base dei risultati dell'analisi elementare riportati in **Tabella 5**, è emerso che le MNPs **15** presentano un livello di funzionalizzazione pari a 1,35 mmol di gruppi funzionali per grammo di nanoparticelle. Questo risultato è stato ottenuto applicando la formula riportata di seguito (**Eq.2**):

$$\frac{N\% / 14}{n^{\circ} \text{ atomi N}} \times 10 = 1,35 \text{ mmol/g} \quad (\text{Eq. 2})$$

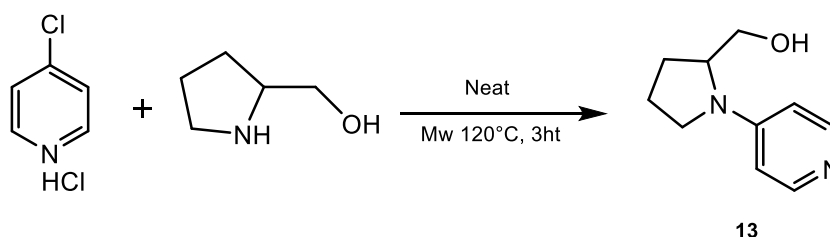
3.2.4 Immobilizzazione della specie cataliticamente attiva delle MNPs

Sulla base di questo risultato, ed assumendo valida l'ipotesi di lavoro iniziale, è stato possibile stimare la quantità di composto **13** necessaria a saturare tutti i *linker* iodo-propilici presenti sulle nanoparticelle **12**. In questo modo è stato possibile procedere con l'ultimo *step* di sintesi e ottenere, in base al materiale magnetico utilizzato in principio, i nanocatalizzatori **9a** e **9b** di entrambe le classi.



Schema 6: Immobilizzazione della specie cataliticamente attiva sulle MNPs *core-shell*.

Questo ultimo *step* di sintesi (**Schema 6**), è stato eseguito utilizzando condizioni simili a quelle utilizzate per lo *step 2* (**Schema 4**) per quanto riguarda solvente, temperatura e tempo di reazione. Il composto **13** è stato preparato seguendo la procedura sintetica riportata in **Schema 7**. Il prodotto di sintesi è stato purificato e caratterizzato tramite le tecniche di analisi descritte nel Capitolo 5.



Schema 7: Preparazione della specie cataliticamente attiva immobilizzata sulle MNPs *core-shell*.

3.3 Caratterizzazione morfologica e composizione dei catalizzatori 9a e 9b

Le tecniche analitiche utilizzate per caratterizzare la morfologia e la composizione dei due catalizzatori nanometrici **9a** e **9b** sono le seguenti:

1. Dynamic Light Scattering (DLS), che ha fornito informazioni sul diametro idrodinamico e la polidispersità delle nanoparticelle;
2. Zeta potential (Z_P), che ha fornito informazioni sulla carica superficiale;
3. Infrared Spectroscopy (IR);
4. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), per conoscere la composizione elementare della superficie delle nanoparticelle;
5. Elemental Analysis (EA), che ha permesso di quantificare l'azoto e il carbonio presenti nei prodotti di funzionalizzazione delle MNPs;
6. Transmission Electron Microscopy (TEM);
7. Misurazioni magnetiche, che hanno fornito informazioni sulla risposta del materiale, in termini di magnetizzazione, ad un campo magnetico applicato;

Dopo ciascuno *step* di sintesi, le misure di DLS sono state effettuate sulle nanoparticelle per valutare, in termini qualitativi, il relativo grado di polidispersità. Il risultato quantitativo derivato da questa analisi, in realtà, non ci è stato utile in quanto la misura dimensionale fornita da questa tecnica è il diametro idrodinamico, *i.e.* il diametro della nanoparticella circondata da una *shell* di solvente, che può essere più o meno voluminosa a seconda dell'affinità della superficie della nanoparticella per il solvente stesso.

Per quanto riguarda lo Z_P , invece, ci ha permesso di confermare che la carica superficiale dei catalizzatori preparati fosse effettivamente positiva, come ci si aspetta dalla superficie di un oggetto sul quale sono stati immobilizzati sali di piridinio, quindi con carica positiva.

Anche gli spettri IR sono stati registrati sulle nanoparticelle ottenute dopo ogni *step* di sintesi. Tuttavia, solo nel caso del primo *step*, quello di *coating* dei *core* magnetici con le corrispondenti *shell* di silice (nanoparticelle **10**), tale

analisi è stata determinante per confermare il positivo decorso della reazione. Infatti, come è possibile osservare in **Figura 10**, lo spettro di **10** risulta essere molto diverso sia rispetto a quello dei *core*, sia rispetto a quello del TEOS non polimerizzato.

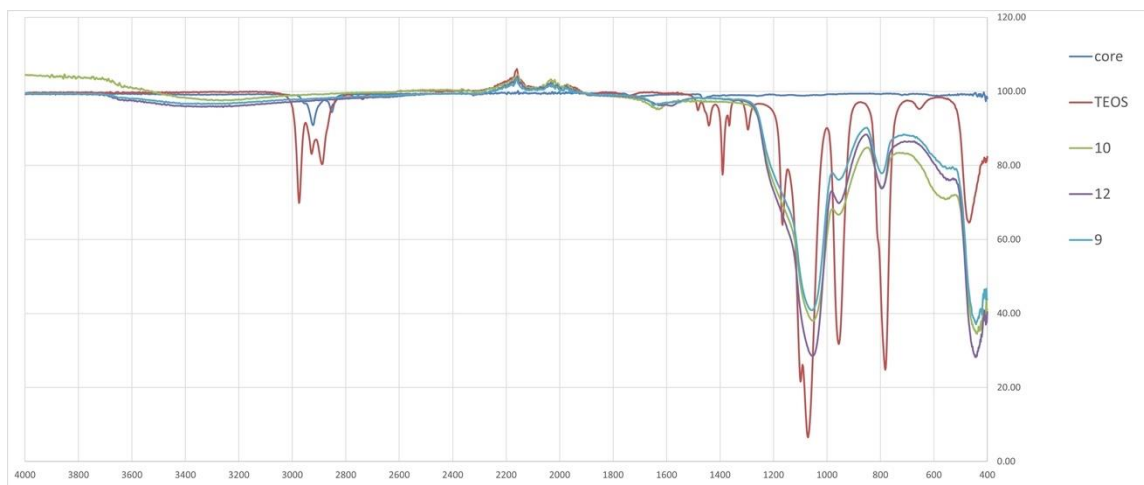


Figura 10: Spettri IR a confronto durante la sintesi dei catalizzatori semi-eterogenei **9**.

La formazione del polimero attorno ai *core* si riflette nello spettro con segnali più larghi e meno distinti l'uno dall'altro. Inoltre, si evidenziano i segnali dello *stretching* Si-O, con le tre bande fra 800 e 1100 cm⁻¹. Al contrario, gli spettri acquisiti durante la funzionalizzazione progressiva delle MNPs *core-shell* (sia nello *step* di *grafting* che nello *step* di immobilizzazione superficiale della specie cataliticamente attiva) sono risultati essere molto simili fra loro, in quanto i grossi segnali della silice coprono i segnali relativi ai gruppi funzionali immobilizzati sulla superficie delle nanoparticelle sia nello spettro di **12** che in quello di **9**. Per questo motivo, è stato necessario ricorrere ad altre tecniche di analisi per confermare il successo delle reazioni di funzionalizzazione operate sulle MNPs **10**.

Per poter conoscere la composizione elementare della superficie delle nanoparticelle si è usato l'XPS, che ci ha permesso di confermare o meno la presenza dei vari elementi attesi. Le analisi effettuate con questa tecnica sono state svolte dal Dott. Alessandro Kovtun presso ISOF-CNR di Bologna.

Come è possibile osservare in **Figura 11**, gli elementi presenti nei core delle due tipologie di nanoparticelle non sono visibili nei rispettivi spettri XPS, essendo questa una tecnica di analisi superficiale che permette di analizzare solo pochi nanometri in profondità. Gli spettri in **Figura 11a e 11d**, che fanno riferimento alle nanoparticelle **10a e 10b**, aventi due diverse tipologie di core ma lo stesso tipo di *shell*, *i.e.* silice, hanno confermato la presenza dei soli silicio e ossigeno come elementi costitutivi della superficie delle nanoparticelle. Invece, osservando gli spettri in **Figura 11b e 11e**, relativi alle nanoparticelle **12a e 12b**, è stato possibile individuare i segnali relativi allo iodio e al carbonio, e confermare quindi l'avvenuta funzionalizzazione superficiale della MNPs con il *linker* iodo-propilico. In ultimo, negli spettri in **Figura 11c e 11f**, relativi alle nanoparticelle **9a e 9b**, evidenziano i segnali relativi alla presenza di azoto, che ci hanno confermato la presenza del gruppo cataliticamente attivo immobilizzato sulla superficie. Negli stessi spettri si nota come il segnale relativo allo ioduro abbia perso in intensità rispetto ai precedenti spettri.

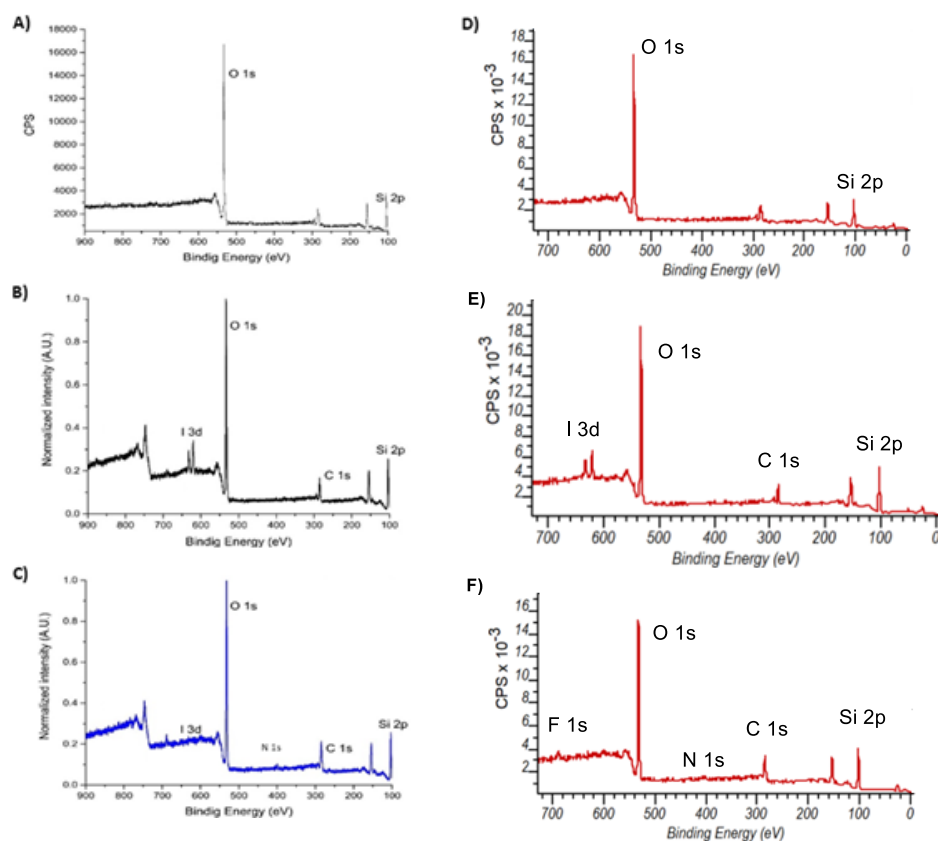


Figura 11: Spettri XPS di: a) 10b; b) 12b; c) 9b; d) 10a; e) 12a; f) 9a.

Se gli spettri XPS ci hanno permesso di avere informazioni qualitative riguardo alla composizione superficiale delle nanoparticelle, l'EA ha permesso di quantificare il numero di gruppi cataliticamente attivi effettivamente legati sulla loro superficie, *i.e.* il *loading* catalitico.

Sia nel caso di **9a** che nel caso di **9b**, applicando l'**Eq. 2**, è stato possibile ottenere il *loading* delle specie cataliticamente attive sui nanocatalizzatori preparati. Esso è pari a 0,19 mmol/g di materiale.

In aggiunta alle analisi di composizione, i materiali preparati sono stati caratterizzati anche dal punto di vista:

1. morfologico/dimensionale
2. funzionale.

Sul piano morfologico/dimensionale, tramite l'acquisizione di immagini al TEM da parte del Dott. Roberto Balboni presso IMM-CNR di Bologna, è stato possibile confermare la struttura *core-shell* delle nanoparticelle ed avere informazioni circa la dimensione dei catalizzatori preparati. In **Figura 12** sono riportate le immagini acquisite al TEM su tutte le nanoparticelle sintetizzate. Le **Figure 12a, 12b e 12c** sono relative alle nanoparticelle aventi il *core* di CoFe_2O_4 e, nello specifico, si riferiscono nell'ordine alle nanoparticelle *post-coating*, *post-grafting* e *post-immobilizzazione* del catalizzatore. Allo stesso modo, le **Figure 12d, 12e e 12f** sono relative alle nanoparticelle *post-coating*, *post-grafting* e *post-immobilizzazione* del catalizzatore aventi il *core* di magnetite.

Come è possibile vedere osservando la **Figura 12**, le nanoparticelle risultano avere una struttura di tipo *core-shell*, nella quale è possibile distinguere le due diverse composizioni elementari per il diverso assorbimento di elettroni, che implica un diverso contrasto nelle immagini.

Di particolare rilevanza risulta la differente aggregazione fra le nanoparticelle aventi il *core* di cobalto-ferrite rispetto a quelle aventi il *core* di magnetite. Le prime risultano maggiormente aggregate rispetto alle seconde. Ciò è da imputare al diverso solvente usato per la preparazione dei campioni.

Nel primo caso (**Figura 12c**), le MNPs sono state disperse in cicloesano prima di essere deposte sulla griglia portacampione, mentre nel secondo caso (**Figura 12f**) le MNPs sono state disperse in etanolo. Risulta così evidente l'effetto del solvente sul grado di aggregazione dei nanocatalizzatori. Tale informazione ha implicazioni sulla scelta del solvente che sarà eventualmente utilizzato nella fase di *testing* dell'efficienza di tali nanocatalizzatori. In quella circostanza, l'etanolo sarà usato come solvente di riferimento.

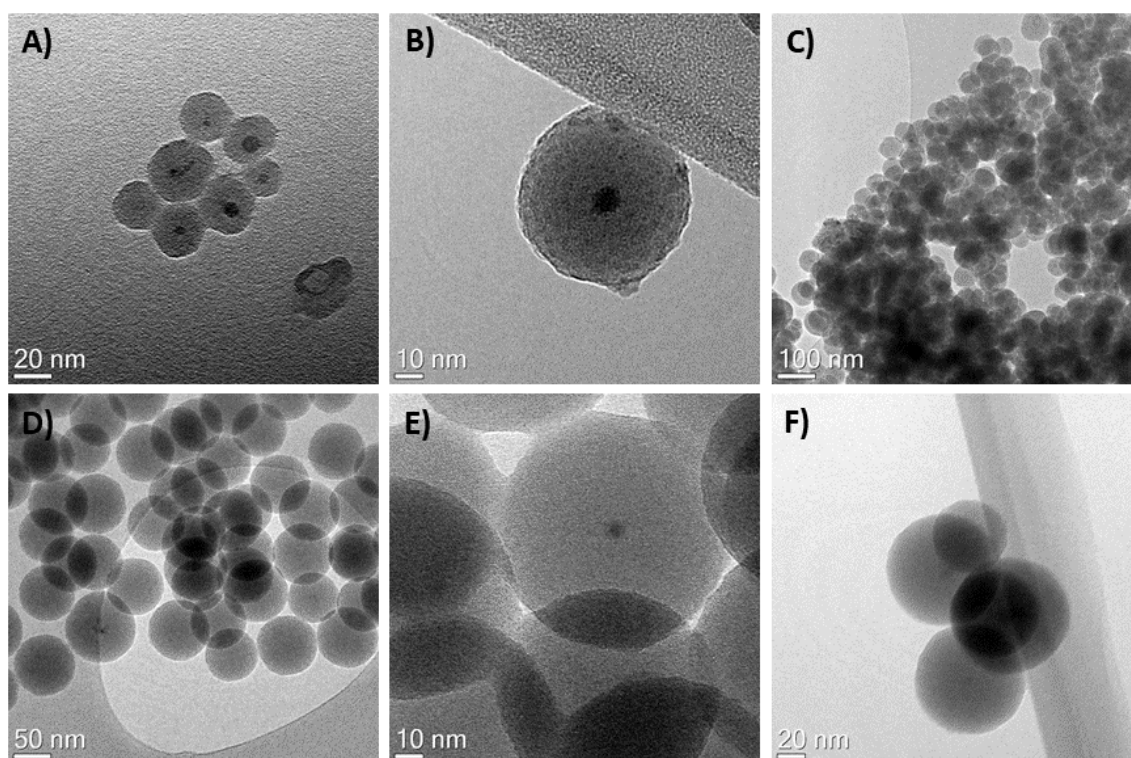


Figura 12: Immagini TEM di: a) **10b**; b) **12b**; c) **9b**; d) **10a**; e) **12a**; f) **9a**

Sul piano funzionale, sono state determinate le proprietà magnetiche dei due materiali **9a** e **9b**. Le misurazioni magnetiche sono state effettuate presso il *Nanostructured Magnetic materials laboratory*⁶ dell'Istituto di Struttura della Materia (ISM-CNR) di Roma, sotto la supervisione del Prof. Davide Peddis.

Dai risultati delle misurazioni magnetiche effettuate a 27°C (**Figura 13**) è possibile escludere la presenza di aggregati nei due materiali, in quanto essi presentano proprietà caratteristiche di nanoparticelle superparamagnetiche

⁶ www.nm2lab.com

[14], ovvero coercitività nulla e magnetizzazione residua nulla. Queste proprietà, misurate sia nei campioni del *core* di magnetite che nei corrispondenti campioni di nanoparticelle di tipo *core-shell* (**Figura 13a**), non hanno mostrato significative variazioni per quanto riguarda il valore di magnetizzazione di saturazione (M_s) dopo i vari *step* di funzionalizzazione ($M_s = 50(2) \text{ Am}^2\text{Kg}^{-1}$ per i *core* di Fe_3O_4). Le stesse osservazioni sono state riportate anche per i composti aventi i *core* di CoFe_2O_4 , (**Figura 13b**). Dalle analisi, quindi, è stato confermato che questi campioni sono nanoparticelle superparamagnetiche che non presentano una variazione significativa nella M_s ($M_s=77(2) \text{ Am}^2\text{Kg}^{-1}$ per i *core* di cobalto-ferrite) dopo il processo di funzionalizzazione.

I risultati ottenuti dalle prove di magnetizzazione hanno anche indicato che la presenza della *shell* di silice e dei vari gruppi funzionali sulle MNPs non influenzano le proprietà magnetiche (*i.e* magnetizzazione di saturazione, interazioni tra le particelle) delle nanoparticelle di magnetite e di cobalto-ferrite, confermando che il processo di sintesi è adeguato per la preparazione dei catalizzatori *target*.

D'altra parte, le differenze riscontrate nei valori di M_s tra i catalizzatori aventi il *core* di cobalto-ferrite e quelli di magnetite è dovuta alle proprietà magnetiche intrinseche dei materiali magnetici che compongono i due tipi di *core*.

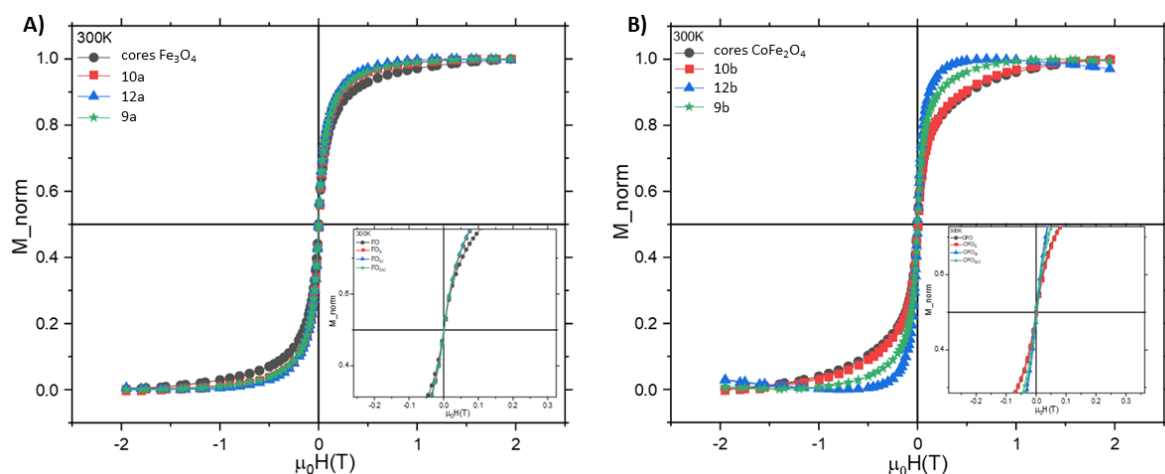


Figura 13: Dipendenza della magnetizzazione rispetto al campo magnetico esterno applicato, misurata a 27°C di: a) ● *core* di magnetite, ■ 10a, ▲ 12a e ★ catalizzatore 9a; b) ● *core* di cobalto-ferrite, ■ 10b, ▲ 12b e ★ catalizzatore 9b. Tutti i campioni sono stati normalizzati da 0 a 1.

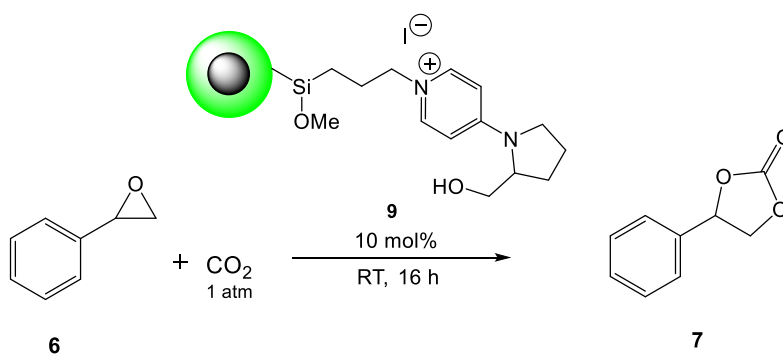
L'altra importante informazione che si è ricavata dai grafici mostrati in **Figura 13** è la differente risposta al campo magnetico esterno manifestata dai due materiali preparati. Si può notare come le MNPs **9b** (**Figura 13b**) manifestino proprietà magnetiche maggiormente adeguate agli scopi di TANGO rispetto alle MNPs **9a**. Infatti, a parità di intensità di campo magnetico esterno applicato, la cobalto-ferrite si magnetizza con maggiore intensità. Per questo motivo è possibile concludere che le nanoparticelle **9b** sono più adatte agli scopi di progetto in quanto, tramite l'ausilio di un magnete, il loro recupero (ed il successivo riciclo) risulterà più efficiente per le migliori proprietà magnetiche che hanno dimostrato. Tuttavia, per confermare quanto emerso dalle misurazioni magnetiche, entrambi i nanocatalizzatori sono stati testati sulla reazione modello di carbonatazione dello stirene ossido.

3.4 Test di efficienza dei nanocatalizzatori in relazione alla reazione modello

Le proprietà catalitiche delle nanoparticelle superparamagnetiche **9a** e **9b**, e le rispettive prestazioni in termini di:

1. conversione dello stirene ossido
2. resa nel corrispondente stirene carbonato
3. selettività della reazione

sono state valutate testandole nei confronti della reazione modello scelta da TANGO (**Schema 8**).



Schema 8: Reazione modello di carbonatazione dello stirene ossido in presenza dei nanocatalizzatori **9**.

Contrariamente allo studio di attività dei catalizzatori omogenei, condotto in presenza del 50% mol di etanolo (EtOH), corrispondente alla concentrazione di stirene ossido pari a 6,97 M, al fine di testare le prestazioni del nanocatalizzatore **9a** in condizioni semi-eterogenee, la reazione è stata dapprima effettuata nel corrispondente colloide di EtOH, che ha richiesto la sospensione delle nanoparticelle in 1 mL di solvente. Operando in tal modo, la concentrazione di partenza dello stirene ossido è risultata pari a 0,1 M. Dopo 16 ore di reazione condotta a temperatura ambiente, vigorosa agitazione magnetica e largo eccesso di CO₂ (4,25 eq di CO₂ vs stirene ossido), l'analisi

^1H NMR quantitativa del grezzo di reazione ha rivelato la resa dello 0,6% di stirene carbonato (**Figura 14**).

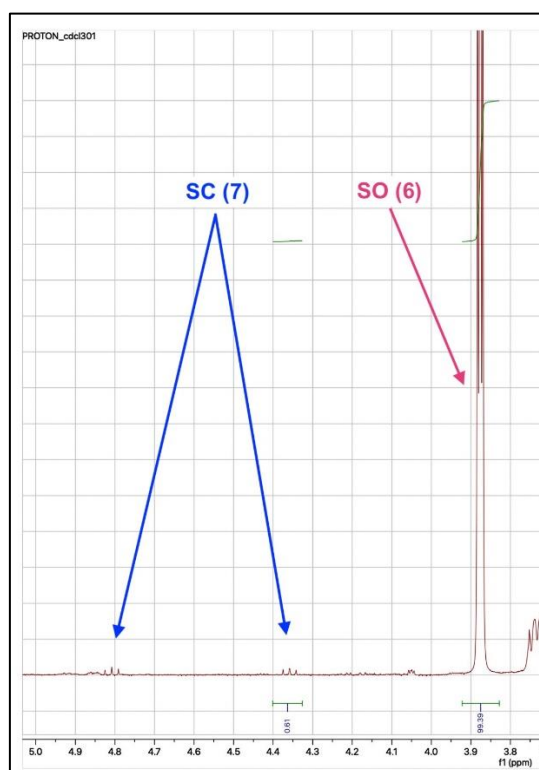


Figura 14: spettro ^1H NMR quantitativo del grezzo di reazione condotta a concentrazione 0,1 M di stirene ossido.

Un'attenta analisi di questo primo risultato apparentemente di scarso rilievo, ha permesso di considerare questo dato in maniera estremamente incoraggiante. Infatti, nella duplice ipotesi di:

1. esistenza di una relazione lineare fra la concentrazione iniziale del substrato di partenza, e la sua conversione nel tempo
2. attività catalitica equivalente fra catalizzatore omogeneo **5** e nanocatalizzatore **9**

è stato calcolato che la resa attesa di stirene carbonato non poteva eccedere lo 0,6% misurato. Infatti, sulla base di tale ipotesi, il rapporto fra:

1. la resa di stirene carbonato (44%), registrata dopo 16 ore della reazione condotta in presenza del catalizzatore **5**

2. rapporto delle concentrazioni di partenza di stirene ossido nelle due reazioni
(6,97 M/0,1 M)

corrisponde alla resa di stirene carbonato dello 0,6% effettivamente misurata nel primo esperimento di attività del nanocatalizzatore **9b**. Sulla base di queste considerazioni, risulta evidente la stretta dipendenza fra concentrazione di partenza del substrato e la sua conversione nel tempo. Si è pertanto deciso di esplorare un cambio di paradigma: invece di verificare l'attività del catalizzatore in condizioni semi-eterogenee (così come inizialmente previsto da TANGO), si è pensato di esplorare l'attività del catalizzatore in condizioni eterogenee solido-gas, adsorbendo il substrato di partenza sulla superficie del nanocatalizzatore magnetico, ed esponendo tale sistema all'atmosfera di CO₂ pura. Operando in tali condizioni, è stata misurata la resa di stirene carbonato, dopo 16 ore di reazione condotta a temperatura ambiente, sonicando il solido sulla cui superficie era adsorbito lo stirene ossido in un bagno di acqua termostata a 20°C. Il risultato di questa esplorazione, separatamente condotta su entrambi i nanocatalizzatori **9a** e **9b** è riportato in **Figura 15**.

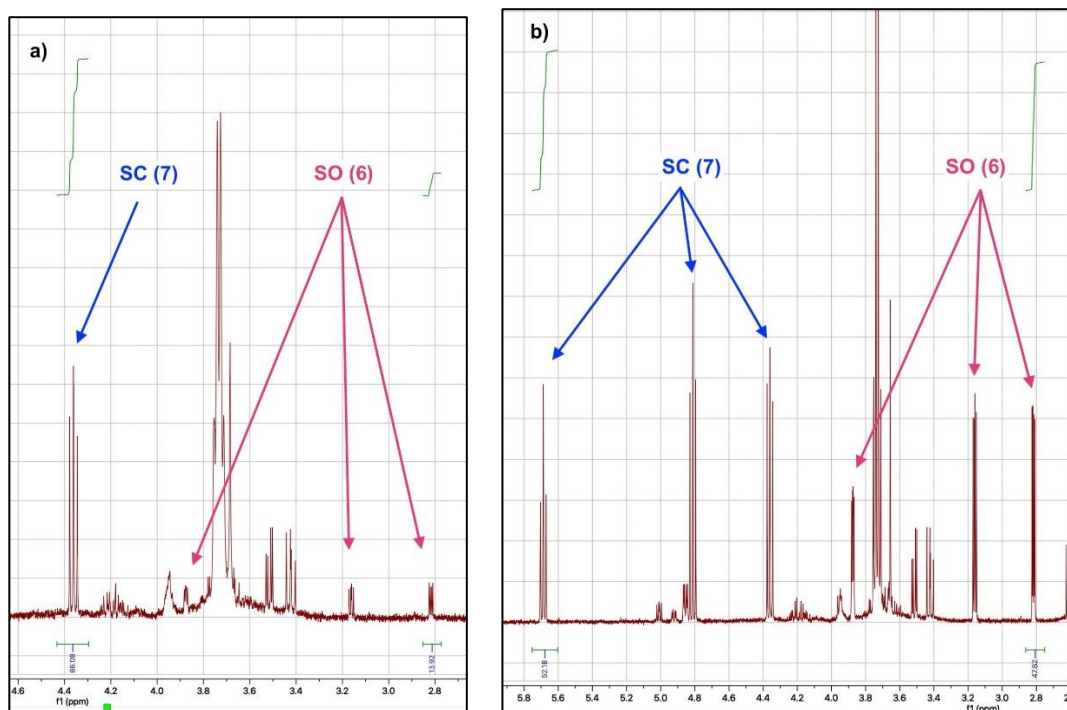


Figura 15: Spettri ¹H NMR quantitativi dei grezzi della reazione modello condotti con: a) nanocatalizzatore di magnetite; b) nanocatalizzatore di cobalto-ferrite.

Emerge chiaramente l'accresciuta resa di stirene carbonato in entrambe le reazioni. La presenza di sottoprodotti (a cui non è ancora stata attribuita la struttura molecolare) nella regione dello spettro compresa fra 4,80 e 5,05 ppm, certifica una ridotta selettività della reazione, ed il valore di tale parametro sarà calcolato dopo aver chiarito la natura dei sottoprodotti (attività tuttora in corso). Quando si ignori il contributo dei sottoprodotti, il rapporto normalizzato a 100 fra gli integrali dello stirene carbonato e del corrispondente ossido permette di sovrastimare la resa di stirene carbonato, che risulta pari al 86% nella reazione condotta con magnetite e al 52% nella reazione condotta con cobalto-ferrite. Sebbene quest'ultimo valore corrisponda a quanto atteso sulla base dell'ipotesi di lavoro iniziale, la resa ottenuta nella reazione catalizzata con magnetite rappresenta un valore eccessivo e, al momento, ingiustificabile. Infatti, non c'è differenza fra le specie cataliticamente attive immobilizzate sulla superficie di entrambi i nanocatalizzatori. Pertanto, questi risultati sono da considerarsi del tutto preliminari, e richiedono un ulteriore approfondimento sperimentale prima di essere confermati.

4. CONCLUSIONI

La ricerca condotta durante l'attività di tirocinio ha avuto lo scopo di studiare l'attività di catalizzatori omogenei per la reazione di carbonatazione dello stirene ossido e, successivamente, la sintesi e le attività di catalizzatori equivalenti immobilizzati su nanoparticelle magnetiche di tipo *core-shell*.

Nel caso dei catalizzatori omogenei è stata studiata l'attività catalitica dei cinque sali **1-5** (**Figura 16**) e, dai risultati ottenuti in termini di conversione e resa di stirene carbonato, è stato possibile constatare che, in riferimento alla reazione modello scelta dal progetto TANGO e dopo 16 ore di reazione a temperatura ambiente:

1. I catalizzatori sotto forma di sale di ioduro sono significativamente più attivi dei corrispondenti bromuri. Nel confronto fra il catalizzatore **1** ed il catalizzatore **2**, il primo si è manifestato 6 volte più attivo rispetto alla controparte.
2. Nella collezione dei catalizzatori studiati, quello maggiormente attivo è risultato il piridinio ioduro (**5**). La conversione selettiva di stirene ossido in stirene carbonato registrata con tale catalizzatore è stata pari al 44%, migliorando di 8,8 volte l'efficienza del catalizzatore **2**, risultato il meno attivo.
3. La rigidità molecolare introdotta nella struttura della specie cataliticamente attiva dal sostituente amminoalchilidrossilico dei sali di piridinio ne migliora l'efficienza catalitica, conferendo al catalizzatore **5** un'aumentata attività del 25% rispetto al catalizzatore **4**.

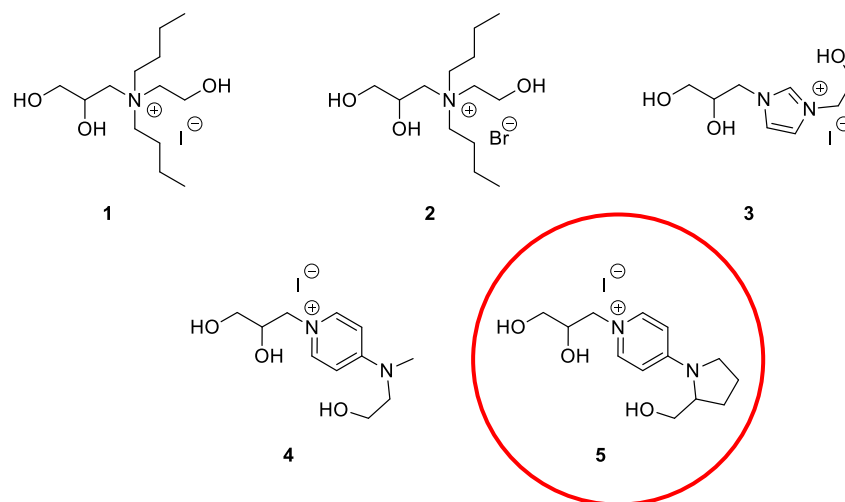


Figura 16: Catalizzatori omogenei di cui è stata misurata l'efficienza e, cerchiato in rosso, il catalizzatore più efficiente individuato

In relazione ai nanocatalizzatori, concepiti al fine di immobilizzare le specie cataliticamente attive sulla superficie di nanoparticelle magnetiche di tipo *core-shell*, è stato possibile:

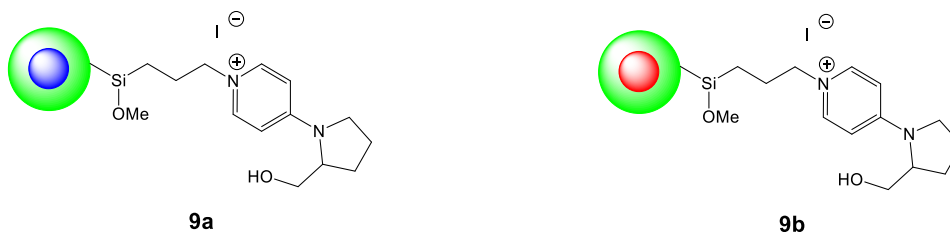
1. Ottimizzare una strategia di sintesi, realizzata nei seguenti tre *step* sintetici consecutivi:

- a) *coating* con silice dei *core* magnetici di magnetite e cobalto-ferrite
- b) *grafting* del *linker* iodopropilico
- c) immobilizzazione delle specie cataliticamente attive sulla superficie delle nanoparticelle

che ha permesso di ottenere due classi di nanocatalizzatori, differenti fra loro per il diverso *core* magnetico utilizzato: magnetite (Fe_3O_4) e cobalto-ferrite (CoFe_2O_4).

2. Attraverso una serie di tecniche analitiche, i catalizzatori ottenuti, **9a** e **9b**, sono stati completamente caratterizzati sul piano morfologico/dimensionale, funzionale ed in merito alla loro composizione;

3. Le nanoparticelle ottenute sono effettivamente risultate di tipo *core-shell*, di forma sferica e di dimensione nell'ordine delle decine di nm;
4. Il *loading* della specie cataliticamente attiva, risultante dalla post immobilizzazione e misurato con l'analisi elementare, è pari a 0,19 mmol di catalizzatore per mg di nanoparticella;
5. Tutte le nanoparticelle sintetizzate sono risultate superparamagnetiche, manifestandosi adeguate alla necessità del loro recupero e riciclo, e non aggregate in assenza di un campo magnetico esterno.



In merito all'attività catalitica nei confronti della reazione modello, dai test condotti è emerso che:

1. In condizioni di catalisi semi-eterogenea (concentrazione iniziale di stirene ossido pari a 0,1M in etanolo), i catalizzatori **9a** e **9b** hanno manifestato attività insoddisfacente. La resa di stirene carbonato è stata pari allo 0,6%
2. Alla luce del precedente risultato, si è deciso di valutare l'efficienza dei catalizzatori **9a** e **9b** in reazioni eterogenee solido-gas, adsorbendo il substrato di partenza sulla superficie dei nanocatalizzatori e sonicandoli in atmosfera di CO₂ pura.
3. Adottando questo nuovo paradigma operativo, i nanocatalizzatori **9a** e **9b** si sono dimostrati attivi, facendo registrare (in via preliminare, ed in attesa di conferme sperimentali definitive) le seguenti rese di stirene carbonato:
 - a) 86 % in relazione al catalizzatore **9a**

b) 52 % in relazione al catalizzatore **9b**

4. L'effettiva selettività delle reazioni effettuate in queste condizioni è in corso di valutazione, e sarà definitivamente misurata quando saranno attribuiti i segnali dei sottoprodotti evidenziati nei grezzi di reazione.

Se confermati dalle sperimentazioni programmate, tali risultati, raggiunti a temperatura ambiente, operando in classici reattori discontinui sonicati, rappresenterebbero un incoraggiante punto di partenza per lo studio della loro efficienza in fase dispersa. Saranno oggetto di studi futuri: a) la conferma dei dati preliminari qui esposti; b) l'eventuale immobilizzazione magnetica in campi magnetici statici dei nanocatalizzatori, per poter condurre reazioni in flusso continuo di CO₂ in reattori tubolari; c) l'implementazione di reazioni aerosol solido-gas.

5: PARTE SPERIMENTALE

5.1. Reagenti

Tutti i reagenti utilizzati, ad eccezione dei ferrofluidi e del composto **13**, sono commercialmente disponibili presso Merck, TCI e Fluorochem (acquistati a seconda della disponibilità del momento e della miglior offerta commerciale) e sono stati utilizzati senza nessuno *step* di purificazione preventivo. Per alcune reazioni, in base alla sensibilità dei reagenti all'umidità, sono stati utilizzati solventi anidri.

5.2 Metodi di caratterizzazione

Per la caratterizzazione dei prodotti preparati sono state utilizzate varie tecniche di analisi.

5.2.1 Dynamic Light Scattering (DLS) e Zeta potential (Zp)

Per effettuare le analisi DLS e Z_P è stato utilizzato uno strumento *Brookhaven NanoBrook Omni*.

5.2.2 Infrared Spectroscopy (IR)

Per l'acquisizione degli spetti infrarossi si è utilizzato uno spettrometro *Agilent Cary 630 FTIR*.

5.2.3 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Gli spettri di fotoemissione da raggi X (*X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS) sono stati acquisiti usando una sorgente con emissione Mg K α (*XR50, Specs*) ed un analizzatore emisferico per elettroni (*Phoibos 100, Specs*). Gli spettri a bassa e ad alta risoluzione sono stati acquisiti

con risoluzioni di 1.4 eV e 0.9 eV, rispettivamente. La calibrazione in energia di legame è stata fatta sul segnale del Au 4f 7/2 a 84.0 eV. I campioni, in stato di polvere secca, sono stati depositati su nastro conduttivo. Gli effetti di caricamento statico sono stati corretti impostando il segnale del C 1s a 285.0 eV. Gli spettri sono stati analizzati dopo la sottrazione del *background* di Shirley tramite CasaXPS.

5.2.4 Elemental Analysis (EA)

Per le analisi elementari è stato utilizzato uno strumento *Elementar UNICUBE*. Per l'elaborazione dei dati è stato utilizzato il *software* dello strumento. La composizione in percentuale è stata calcolata utilizzando la seguente formula (**Eq 3**):

$$\text{Composizione elementare[\%]} = \frac{\text{area del picco} \times \text{fattore di normalizzazione}}{\text{peso del campione}} \quad (\text{Eq. 3})$$

5.2.5 Transmission Electron Microscopy (TEM)

Le MNPs di cobalto-ferrite sono state disperse in cicloesano, mentre quelle di magnetite in etanolo ed entrambe sono state sottoposte a sonicazione in ultrasuoni al fine di massimizzare la loro dispersione. La soluzione è stata quindi deposta su di una griglia portacampione per osservazioni TEM, costituita da un film di carbonio supportato da griglia in rame (*Holey carbon film*) posta su carta da filtro, e lasciata su piastra riscaldante a circa 50° C fino a completa evaporazione del solvente.

Le osservazioni sono state effettuate in un microscopio elettronico in trasmissione (TEM) *FEI Tecnai F20T* operando ad una tensione di accelerazione di 200 kV. In tali condizioni il microscopio consente una risoluzione massima di 0.24 nm. Le immagini sono state in genere ottenute mediante la tecnica di contrasto di diffrazione che mette in evidenza regioni a

differente massa atomica e diversa struttura cristallina, al fine di evidenziare la struttura *core-shell* delle particelle.

5.2.6 Misurazioni magnetiche

Le misurazioni magnetiche sono state effettuate presso il *Nanostructured Magnetic Materials Laboratory*⁷ sotto la supervisione del Prof. Davide Peddis.

Le misurazioni magnetiche sono state eseguite a 27°C utilizzando un magnetometro a campione vibrante (VSM), che è in grado di produrre campi magnetici nel *range* ± 2 T. I campioni, sotto forma di polvere, sono stati immobilizzati su di una resina epossidica per evitare ogni movimento delle MNPs durante le misurazioni. I dati ottenuti sono stati normalizzati da 0 a 1 per semplicità di interpretazione.

5.2.7 High resolution mass spectrometry (HRMS)

Gli spettri di massa ad alta risoluzione (HRMS) sono stati registrati in modalità ioni positivi tramite uno strumento *Agilent 6520 HPLC-Chip Q/TF-MS 229 nanospray*.

5.2.8 Nuclear magnetic resonance (NMR)

Per l'acquisizione degli spettri ^1H NMR e ^{13}C NMR è stato utilizzato uno spettrometro *Agilent 500 MHz*, dotato di un criomagnete *Agilent PremiumCompact+* ultraschermato *narrow bore* (54 mm) a superconduzione, energizzato ad 11.74 T ed equipaggiato con la sonda di analisi ^1H - ^{19}F / ^{15}N - ^{31}P 5 mm *PF1 OneNMR*. Gli spettri sono stati registrati in CDCl_3 a temperatura ambiente.

⁷ www.nm2lab.com

5.3 Sintesi

5.3.1 Sintesi dei core magnetici

La sintesi e la caratterizzazione dei core magnetici sono state effettuate presso il *Nanostructured Magnetic Materials Laboratory*⁸, sotto la supervisione del Prof. Davide Peddis, presso l'Università di Genova.

Reagenti	CAS	MW [g/mol]	Densità [g/mL]
Fe(acac)₃	14024-18-1	353,17	5,24
Co(acac)₂	14024-48-7	257,15	0,83
Acido oleico	112-80-1	282,46	0,89
Oleilamina	112-90-3	267,49	0,813
1,2-esadecandiolo	6920-24-7	258,44	/
dibenzilene	103-50-4	198,26	1,043
1-ottadecene	112-88-9	252,48	0,789

Per la sintesi delle nanoparticelle di Fe₃O₄ e di CoFe₂O₄ è stata seguita la procedura descritta di seguito. Fe(acac)₃ (Sigma-Aldrich, per sintesi, 2 mmol), Co(acac)₂ (Sigma-Aldrich, 97%, 1,29 mmol), acido oleico (Sigma-Aldrich, 90%, 6 mmol), oleilamina (Sigma-Aldrich, 70%, 6 mmol) e 1,2-esadecandiolo (Sigma-Aldrich, 90%, 10 mmol) sono stati miscelati in dibenzilene (20 mL) in un pallone a tre colli sotto agitazione magnetica. La sospensione risultante è stata riscaldata a 270°C utilizzando un mantello riscaldante connesso ad un *Proportional Integral Derivative* (P.I.D.) per avere un controllo preciso della temperatura. In **Figura 17** sono riportati i vari passaggi termici del metodo di sintesi e può essere utilizzata come riferimento per il monitoraggio della stessa. Innanzitutto, la miscela di reazione è stata degassata sottovuoto a 110°C per 60 minuti. Successivamente è stata riscaldata ad una temperatura di 200°C per 120 minuti. Nel momento in cui è stato osservato un cambiamento di colore della miscela, che è diventata rosso scuro, si è potuto stabilire che la nucleazione delle nanoparticelle fosse avvenuta con successo, in accordo con

⁸ www.nm2lab.com

la teoria di LaMer [29]. Successivamente la temperatura è stata aumentata fino a 270°C per 60 minuti, per permettere l'accrescimento delle nanoparticelle. La dispersione, di colore nero, è stata raffreddata e la polvere è stata precipitata aggiungendo EtOH. Sono stati effettuati tre cicli di lavaggio con etanolo e centrifugazione. Infine, il precipitato è stato disperso nuovamente in toluene per ottenere il ferrofluido di cobalto-ferrite. Allo stesso modo è stato preparato il ferrofluido di magnetite, applicando però una variazione nell'uso dei reagenti, *i.e.* sono state usate 3 mmol di $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e 1-ottadecene come solvente [27][30][31].

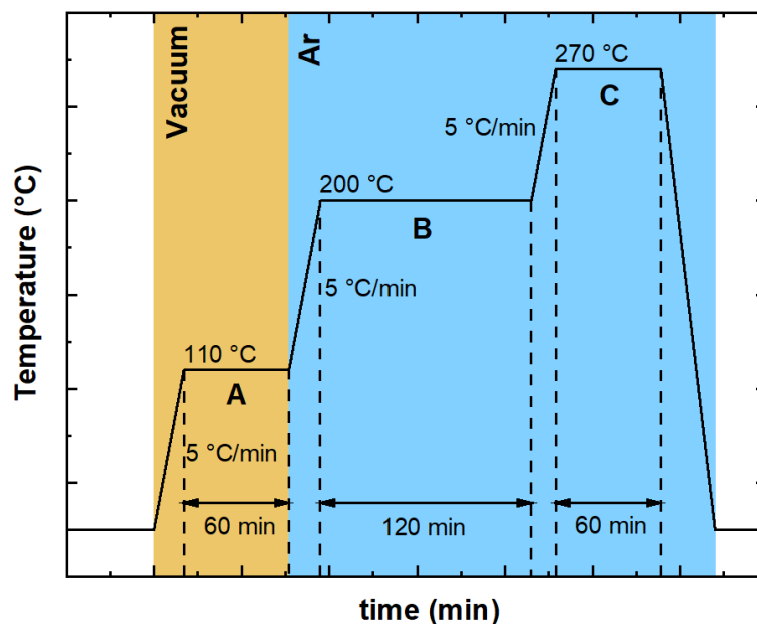
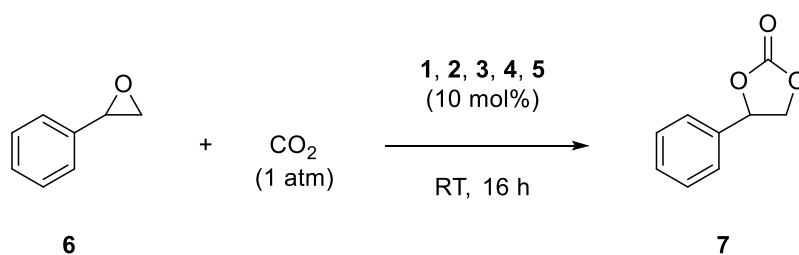


Figura 17: Illustrazione del processo di decomposizione termica.

5.3.2 Reazione modello con i catalizzatori omogenei preparati (1, 2, 3, 4, 5)



Reagenti	CAS	MW [g/mol]	Densità [g/mL]
6	96-09-3	120,15	1,05
1	/	375,3	/
2	/	328,29	/
3	/	314,13	/
4	/	354,19	/
5	/	380,23	/

Lo stirene ossido **6** (2,00 mmol) e uno tra i catalizzatori **1, 2, 3, 4** o **5** (10 mol%) sono stati aggiunti in un *vial* da 10 mL equipaggiato con un'ancoretta magnetica. All'interno del *vial* è stata creata un'atmosfera di CO₂ tramite l'alternanza di tre cicli di vuoto/CO₂. Per mantenere l'atmosfera di CO₂ all'interno del reattore, si è fatto uso di un palloncino di CO₂ connesso al *vial* tramite un ago. La miscela di reazione è stata mantenuta in agitazione magnetica (600 rpm) per 16 ore a temperatura ambiente. Trascorso questo tempo, dopo aver campionato la miscela di reazione per poter quantificare la conversione di stirene ossido **6** in stirene carbonato **7**, la miscela è stata diluita con acetato di etile (AcOEt) per permettere la precipitazione del catalizzatore e centrifugata per permetterne il recupero.

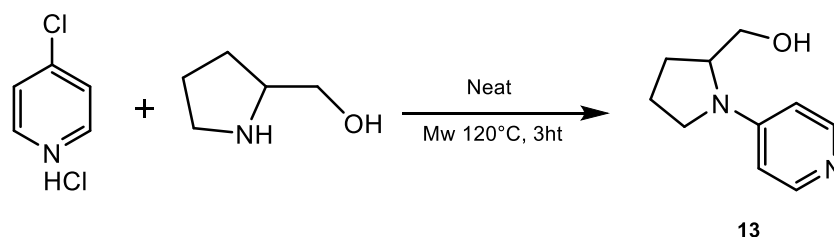
Il prodotto **7** è stato ottenuto, dopo purificazione tramite colonna cromatografica (silice 358 gel, 9:1 cicloesano/AcOEt) sotto forma di olio viscoso ed incolore.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.48-7.41 (m, 3H), 7.36 (dd, J = 7.8, 1.8 Hz, 359 2H), 5.67 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 4.80 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 4.34 (t, J = 8.0 Hz, 1H).

¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 154.8, 135.8, 129.7, 129.2, 125.9, 78.0, 71.2.

HRMS (ESI) m/z: [M + H]⁺ calcolato per C₉H₉O₃⁺ 165.0546; trovato 165.0539.

5.3.3 Sintesi della specie cataliticamente attiva da immobilizzare (13)



Reagenti	CAS	MW [g/mol]	Densità [g/mL]
4-Cloropiridina·HCl	7379-35-3	150,0	/
Prolinolo	498-63-5	101,15	1,04

Per la sintesi del composto **13**, sono stati aggiunti in un *vial* da 5 mL, equipaggiato con un'ancoretta magnetica, la 4-cloropiridina cloridrata (0,70 mmol) e il prolinolo (8,75 mmol). Il *vial* è stato chiuso ermeticamente e posto in microonde. La miscela di reazione è stata agitata e irradiata per 3 ore a 120 °C. Il grezzo di reazione è stato poi trasferito in un pallone che è stato collegato ad una pompa da alto vuoto, al fine di rimuovere l'eccesso di prolinolo non reagito. Dopo 24 ore, la miscela è stata diluita in diclorometano (DCM) e lavata con una soluzione 1 M di K₂CO₃. La fase organica è stata concentrata facendo uso del *rotavapor* e successivamente collegata nuovamente alla pompa da alto vuoto per altre 24 ore. Seguendo questa procedura è stato ottenuto in maniera quantitativa il prodotto **13** come solido marrone amorfo.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.16 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 6.48 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 3.98 – 3.83 (m, 1H), 3.70 (dd, J = 11.0, 4.2 Hz, 333 1H), 3.60 (dd, J = 11.0, 6.9 Hz, 1H), 3.48 – 3.43 (m, 1H), 3.28 – 3.08 (m, 1H), 2.20 – 1.90 (m, 6H).

¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 149.6, 107.4, 62.6, 59.6, 48.1, 28.3, 23.2.

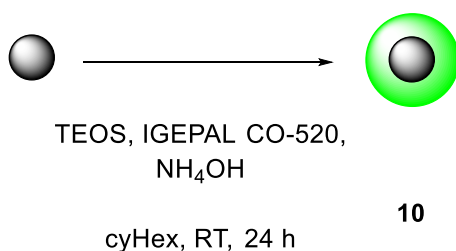
HRMS (ESI) m/z: [M + H]⁺ calcolata per C₁₀H₁₅N₂O⁺ 179.1179; trovata 179.1181.

5.3.4 Preparazione del ferrofluido (Fe_3O_4 o $CoFe_2O_4$ 0,8 mg/mL in cicloesano)

Prima dell'elaborazione sintetica dei core magnetici, il ferrofluido fornitoci è stato ridisperso in cicloesano (*solvent swap*). Il *solvent swap* delle MNPs disperse in toluene è stato condotto in *vial* da centrifuga. A 3 mL di colloide di MNPs (5 mg/mL), è stato aggiunto etanolo (30 mL) e si è centrifugato a 15000 rpm a temperatura ambiente per 15 minuti. Successivamente è stato rimosso il surnatante, sono stati aggiunti 30 mL di una miscela cicloesano:etanolo = 1:1 e si è sonicato fino a dispersione del solido. Una volta ottenuta una dispersione omogenea, senza particelle solide depositate, si è centrifugato nuovamente a 15000 rpm a temperatura ambiente per 15 minuti e, successivamente, è stato rimosso il surnatante. È stato poi aggiunto ulteriore etanolo (16 mL), si è sonicato fino a dispersione del solido e si è ripetuto il ciclo di centrifuga a 15000 rpm a temperatura ambiente per 15 minuti. È stato poi nuovamente rimosso il surnatante e si è lasciato essiccare il solido sotto cappa per 24 ore. Il giorno successivo le MNPs essiccate sono state pesate, si è aggiunto cicloesano in quantità tale da generare una dispersione pari a 0,8 mg di MNPs/mL di cicloesano ed infine si è sonicato il tutto per ottenere una dispersione omogenea.

La procedura è stata effettuata sia sul colloide di magnetite che su quello di cobalto-ferrite.

5.3.5 Coating del core magnetico sia di Fe_3O_4 che di $CoFe_2O_4$ per ottenere le nanoparticelle 10



Reagenti	CAS	MW [g/mol]	Densità [g/mL]
CoFe₂O₄ MNP_s	/	/	/
Igepal CO-520	68412-54-4	441	0,997
TEOS	78-10-4	208,33	0,933
Cicloesano	110-82-7	84,16	0,78
NH₄OH	64-17-5	35,05	0,9

In un pallone ad un collo sono stati inseriti 4 mL di cicloesano, 467 μ L di Igepal CO-520 e un'ancoretta magnetica. Il pallone è stato sonicato in un bagno ad ultrasuoni per circa un minuto e successivamente è stato posto sopra ad un agitatore magnetico a 1200 rpm a temperatura ambiente. 350 μ L della dispersione di MNP_s (0,8 mg di MNPs/mL di cicloesano) sono stati poi aggiunti alla soluzione di cicloesano e Igepal CO-520 ed è stato lasciato il tutto in agitazione a 1200 rpm a temperatura ambiente per 15 minuti. È stato poi aggiunto il tetraetil ortosilicato (TEOS) (15 μ L) goccia a goccia e si è lasciato in agitazione a 600 rpm a temperatura ambiente per 30 minuti. Si sono aggiunti infine 38 μ L di NH₄OH goccia a goccia, lasciando poi in agitazione magnetica a 600 rpm a temperatura ambiente per 24 ore. Le quantità di reagenti utilizzate sono quelle ottenute dalla procedura di ottimizzazione descritta nel Capitolo 3.2.1.

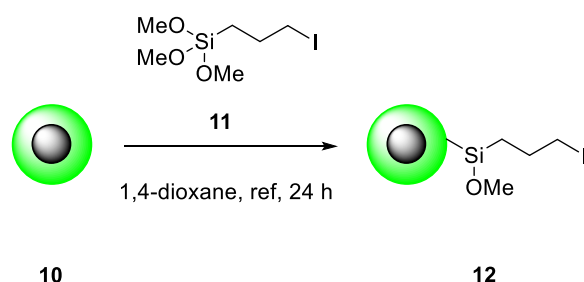
Dopo 24 ore, al contenuto del pallone (circa 5 mL di grezzo di reazione) sono stati aggiunti 4 mL di etanolo. La miscela è stata divisa in quattro aliquote e trasferita in quattro *vial* da centrifuga. I *vial* sono stati centrifugati a 10000 rpm a temperatura ambiente per 15 minuti. Successivamente si è rimosso il

surnatante ed è stata aggiunta una nuova aliquota di etanolo fresco (1 mL per *vial*). Ciascun *vial* è stato successivamente sonicato per circa 15 minuti, fino a dispersione del solido sul fondo. La procedura è stata ripetuta per tre volte aggiungendo 2 mL di etanolo come terza aliquota di solvente fresco. Dopo il terzo e ultimo ciclo di centrifuga (10000 rpm, temperatura ambiente, 15 minuti), è stato rimosso il surnatante e il solido rimasto sul fondo è stato lasciato seccare sotto cappa per 24 ore.

La procedura è stata ripetuta sia per i core di magnetite (**10a**) che per quelli di cobalto-ferrite (**10b**).

Al termine della procedura si è ottenuto un solido di colore nero nel caso in cui il *core* fosse di CoFe_2O_4 e di colore marrone/rosso nel caso fosse di Fe_3O_4 .

5.3.6 Funzionalizzazione delle nanoparticelle core-shell con (3-iodopropil)trimetossisilano per ottenere le nanoparticelle 12



Reagenti	CAS	MW [g/mol]	Densità [g/mL]
10	/	/	/
11	14867-28-8	290,17	1,482
1,3-diossano	123-91-1	88,11	1,034

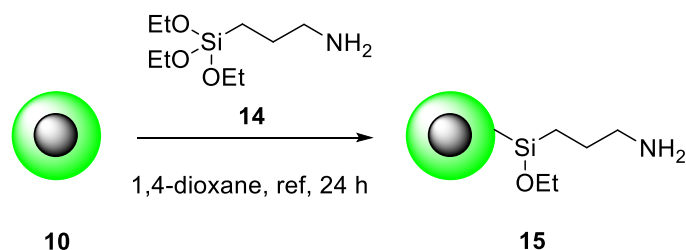
La reazione di funzionalizzazione delle nanoparticelle *core-shell* con (3-iodopropil)trimetossisilano (**11**) è stata condotta in un pallone a un collo collegato ad un refrigerante a bolle. 5,9 mg di nanoparticelle *core-shell* (**10**) sotto forma di solido sono state pesate ed inserite all'interno del pallone, sminuzzandole successivamente con una spatola in metallo. All'interno del pallone si sono poi inseriti 1,5 mL di 1,3-diossano come solvente e un'ancoretta magnetica. Il tutto è stato posto su una piastra magnetica riscaldante e il pallone è stato collegato al tubo refrigerante. Si è impostata la temperatura a circa 40°C e l'agitazione magnetica a circa 800 rpm per permettere alle nanoparticelle di disperdersi nel solvente. Una volta ottenuta una dispersione omogenea si sono aggiunti 80 µL di reagente **11** (rapporto 20:1 in peso rispetto alle MNPs), si è impostata la temperatura a 105°C e la miscela è stata mantenuta in agitazione (800 rpm) a riflusso per 24 ore.

Dopo 24 ore, al contenuto del pallone (1,5 mL di grezzo di reazione), sono stati aggiunti 3,5 mL di etanolo. La miscela è stata divisa in due aliquote e trasferita in due *vial* da centrifuga. I *vial* sono stati centrifugati a 10000 rpm a temperatura ambiente per 15 minuti. Successivamente si è rimosso il surnatante ed è stata aggiunta una nuova aliquota di etanolo fresco, 2,5 mL totali suddivisi

nei due *vial*. Questi sono stati poi sonicati per circa 15 minuti, fino a dispersione del solido sul fondo. La procedura è stata ripetuta per tre volte aggiungendo 2 mL di etanolo come terza aliquota di solvente fresco. Dopo il terzo e ultimo ciclo di centrifuga (10000 rpm, temperatura ambiente, 15 minuti), è stato rimosso il surnatante e il solido rimasto sul fondo è stato lasciato seccare sotto cappa per 24 ore.

La procedura è stata ripetuta sia per le nanoparticelle **10a** che per quelle **10b**, al termine della quale si è ottenuto un solido di colore nero nel caso in cui il core fosse di CoFe_2O_4 e di colore marrone/rosso nel caso fosse di Fe_3O_4 .

5.3.7 Funzionalizzazione delle nanoparticelle core-shell con (3-amminopropil)trietossisilano per ottenere le nanoparticelle 15



Reagenti	CAS	MW [g/mol]	Densità [g/mL]
13	/	/	/
14	919-30-2	221,37	0,946
1,3-diossano	123-91-1	88,11	1,03375

La reazione di funzionalizzazione delle nanoparticelle *core-shell* con (3-amminopropil)trietossisilano (**14**) è stata svolta in un pallone a un collo collegato ad un refrigerante a bolle. 7,3 mg di nanoparticelle secche *core-shell* (**10**), sono state pesate ed inserite all'interno del pallone, sminuzzandole successivamente con una spatola in metallo. All'interno del pallone si sono poi inseriti 2 mL di 1,3-diossano come solvente e un'ancoretta magnetica. Il tutto è stato posto su una piastra magnetica riscaldante e il pallone è stato collegato al tubo refrigerante. Si è impostata la temperatura a circa 40°C e l'agitazione magnetica a circa 800 rpm per permettere alle nanoparticelle di disperdersi nel solvente. Una volta ottenuta una dispersione omogenea si sono aggiunti 154 µL del reagente **14** (rapporto 20:1 in peso rispetto alle MNPs), si è impostata la temperatura a 105°C e la miscela è stata mantenuta in agitazione (800 rpm) a riflusso per 24 ore.

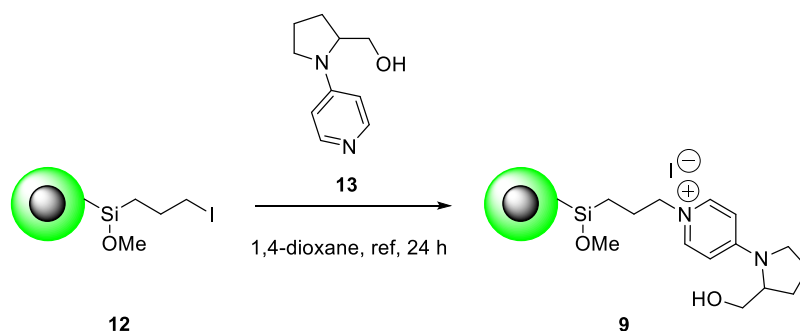
Dopo 24 ore, al contenuto del pallone (2 mL di grezzo di reazione), sono stati aggiunti 2 mL di etanolo. La miscela è stata divisa in due aliquote e trasferita in due *vial* da centrifuga. I *vial* sono stati centrifugati a 10000 rpm a temperatura ambiente per 15 minuti. Successivamente si è rimosso il surnatante ed è stata aggiunta una nuova aliquota di etanolo fresco, 2 mL totali suddivisi

nei due *vial*. Questi sono stati poi sonicati per circa 15 minuti, fino a dispersione del solido sul fondo. La procedura è stata ripetuta per tre volte aggiungendo 2 mL di etanolo come terza aliquota di solvente fresco. Dopo il terzo e ultimo ciclo di centrifuga (10000 rpm, temperatura ambiente, 15 minuti), è stato rimosso il surnatante e il solido rimasto sul fondo è stato lasciato seccare sotto cappa per 24 ore.

La procedura è stata ripetuta sia per le nanoparticelle **10a** che per quelle **10b**.

Dopo tale procedura si è ottenuto un solido di colore nero nel caso in cui il *core* fosse di CoFe_2O_4 e di colore marrone/rosso nel caso fosse di Fe_3O_4 .

5.3.8 Attacco del catalizzatore alle nanoparticelle core shell (Fe_3O_4 e $CoFe_2O_4$) funzionalizzate con (3-iodopropil)trimetossisilano per ottenere il nanocatalizzatore 9



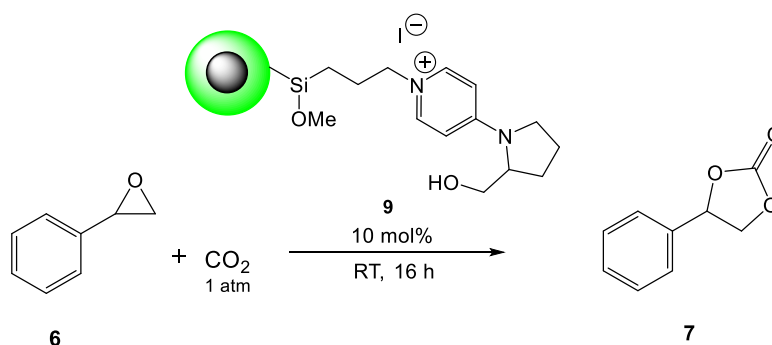
Reagenti	CAS	MW [g/mol]	Densità [g/mL]
12	/	/	/
13	/	178,24	/
1,3-diossano	123-91-1	88,11	1,03375

La reazione di sostituzione dello iodio terminale con il catalizzatore **13** nelle nanoparticelle *core-shell* funzionalizzate con (3-iodopropil)trimetossisilano (**11**), si è svolta in un pallone a un collo collegato ad un refrigerante a bolle. Si sono pesate 11,7 mg di nanoparticelle secche funzionalizzate con iodio (**12**) e sono state inserite all'interno del pallone, sminuzzandole successivamente con una spatola. Si sono poi inseriti 3 mL di 1,3-diossano all'interno del pallone insieme ad un'ancoretta magnetica. Il pallone è stato posto su una piastra magnetica riscaldante e collegato poi al tubo refrigerante. Si è impostata una temperatura di circa 40°C e l'agitazione magnetica a circa 800 rpm per permettere alle nanoparticelle di disperdersi nel solvente. Dopo circa 15 minuti, una volta ottenuta una dispersione omogenea, si sono aggiunti 11,9 mg (*loading* delle MNPs iniziali moltiplicato per cinque) di composto **13**, si è impostata la temperatura a 105°C e la miscela è stata mantenuta in agitazione (800 rpm) a riflusso per 24 ore.

Dopo 24 ore, al contenuto del pallone (3 mL di grezzo di reazione), sono stati aggiunti 3 mL di etanolo. La miscela è stata divisa in quattro aliquote e trasferita in quattro *vial* da centrifuga. I *vial* sono stati centrifugati a 10000 rpm a temperatura ambiente per 15 minuti. Successivamente si è rimosso il surnatante ed è stata aggiunta una nuova aliquota di etanolo fresco, 3 mL totali suddivisi nei due *vial*. Questi sono stati poi sonicati per circa 15 minuti, fino a dispersione del solido sul fondo. La procedura è stata ripetuta per tre volte aggiungendo 3 mL di etanolo come terza aliquota di solvente fresco. Dopo il terzo e ultimo ciclo di centrifuga (10000 rpm, temperatura ambiente, 15 minuti), è stato rimosso il surnatante e il solido rimasto sul fondo è stato lasciato seccare sotto cappa per 24 ore.

La procedura è stata ripetuta sia per le nanoparticelle **12a** che per quelle **12b**, al termine della quale si è ottenuto un solido di colore nero nel caso in cui il core fosse di CoFe_2O_4 e di colore marrone/rosso nel caso fosse di Fe_3O_4 .

5.3.9 Reazione modello con il nanocatalizzatore magnetico preparato (core Fe_3O_4 e $CoFe_2O_4$)



Reagenti	CAS	MW [g/mol]	Densità [g/mL]
6	100-42-5	104,15	0,906
9	/	7	/

A 179 mg di catalizzatore **9** in un *vial*, si sono aggiunti 39 μ L di stirene ossido e, nel primo esperimento effettuato (vedere Capitolo 3.4) è stato aggiunto 1 mL di EtOH come solvente (stirene ossido 0,1 M), mentre nel secondo esperimento 200 μ L. Questo è stato chiuso con un tappo in gomma forabile, è stato sottoposto a cinque cicli di vuoto/ CO_2 ed infine riempito di CO_2 . Successivamente è stato posto in un bagno ad ultrasuoni termostato a 20°C e si è lasciato reagire per 16 ore.

In entrambi gli esperimenti si sono poi aggiunti 5 mL di EtOH e, successivamente, la miscela di reazione è stata centrifugata a 15000 rpm per 15 minuti. Sono stati prelevati 2 mL di surnatante che sono stati nuovamente centrifugati a 15000 rpm per 15 minuti per rimuovere dalla miscela liquida tutte le nanoparticelle solide. Successivamente il solvente presente nel volume di liquido omogeneo prelevato è stato evaporato tramite *rotavapor* e il residuo è stato analizzato tramite 1H NMR (in $CDCl_3$) per poter quantificare la conversione di carbonato.

Le nanoparticelle sono state recuperate, lavate con etanolo e conservate secche per poter essere riutilizzate per reazioni future.

La procedura utilizzata è stata la stessa sia per il catalizzatore **9a** che per il catalizzatore **9b**.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.48-7.41 (m, 3H), 7.36 (dd, J = 7.8, 1.8 Hz, 359 2H), 5.67 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 4.80 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 4.34 (t, J = 8.0 Hz, 1H).

¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 154.8, 135.8, 129.7, 129.2, 125.9, 78.0, 71.2.

HRMS (ESI) m/z: [M + H]⁺ calcolato per C₉H₉O₃⁺ 165.0546; trovato 165.0539.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] *The Hindu Kush Himalaya Assessment, Mountains, Climate Change, Sustainability and People*; Wester, P., Mishra, A., Mukherji, A., Shrestha, A., Eds.; 2019; ISBN 9783319922874.
- [2] Richmond, A.; Heimel, N.; Galgano, F. Modeling Environmental Security in Sub-Saharan Africa. *The Geographical Bulletin* 2012, 53, 21–38.
- [3] Dalby, S. Climate Change. *Rusi J* 2013, 158, 34–43, doi:10.1080/03071847.2013.807583.
- [4] Song, C. Global Challenges and Strategies for Control, Conversion and Utilization of CO₂ for Sustainable Development Involving Energy, Catalysis, Adsorption and Chemical Processing. *Catal Today* 2006, 115, 2–32, doi:10.1016/j.cattod.2006.02.029.
- [5] Zhang, H.; Kong, X.; Cao, C.; Pang, G.; Shi, Y. An Efficient Ternary Catalyst ZnBr₂/K₂CO₃/[Bmim]Br for Chemical Fixation of CO₂ into Cyclic Carbonates at Ambient Conditions. *J Co₂ Util* 2016, 14, 76–82, doi:10.1016/j.jcou.2016.03.001.
- [6] Lekhal, A.; Chaudhari, R.V.; Wilhelm, A.M.; Delmas, H. Gas-Liquid Mass Transfer in Gas-Liquid-Liquid Dispersions. *Chem Eng Sci* 1997, 52, 4069–4077, doi:10.1016/s0009-2509(97)00249-2.
- [7] Sun, J.; Wang, L.; Zhang, S.; Li, Z.; Zhang, X.; Dai, W.; Mori, R. ZnCl₂/Phosphonium Halide: An Efficient Lewis Acid/Base Catalyst for the Synthesis of Cyclic Carbonate. *J Mol Catal Chem* 2006, 256, 295–300, doi:10.1016/j.molcata.2006.05.004.
- [8] Sun, J.; Zhang, S.; Cheng, W.; Ren, J. Hydroxyl-Functionalized Ionic Liquid: A Novel Efficient Catalyst for Chemical Fixation of CO₂ to Cyclic Carbonate. *Tetrahedron Lett* 2008, 49, 3588–3591, doi:10.1016/j.tetlet.2008.04.022.

[9] Zhang, Z.; Fan, F.; Xing, H.; Yang, Q.; Bao, Z.; Ren, Q. Efficient Synthesis of Cyclic Carbonates from Atmospheric CO₂ Using a Positive Charge Delocalized Ionic Liquid Catalyst. *Acs Sustain Chem Eng* 2017, 5, 2841–2846, doi:10.1021/acssuschemeng.7b00513.

[10] Li, C.; Ma, C.; Wang, F.; Xi, Z.; Wang, Z.; Deng, Y.; He, N. Preparation and Biomedical Applications of Core–Shell Silica/Magnetic Nanoparticle Composites. *J Nanosci Nanotechnol* 2012, 12, 2964–2972, doi:10.1166/jnn.2012.6428.

[11] Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J.R. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* 2005, 44, 7852–7872, doi:10.1002/anie.200500766.

[12] Sun, Y.; Duan, L.; Guo, Z.; Duanmu, Y.; Ma, M.; Xu, L.; Zhang, Y.; Gu, N. An Improved Way to Prepare Superparamagnetic Magnetite-Silica Core-Shell Nanoparticles for Possible Biological Application. *J Magn Magn Mater* 2005, 285, 65–70, doi:10.1016/j.jmmm.2004.07.016.

[13] Joo, S.H.; Park, J.Y.; Tsung, C.-K.; Yamada, Y.; Yang, P.; Somorjai, G.A. Thermally Stable Pt/Mesoporous Silica Core–Shell Nanocatalysts for High-Temperature Reactions. *Nat Mater* 2009, 8, 126–131, doi:10.1038/nmat2329.

[14] Cannas, C.; Musinu, A.; Piccaluga, G.; Fiorani, D.; Peddis, D.; Rasmussen, H.K.; Mørup, S. Magnetic Properties of Cobalt Ferrite–Silica Nanocomposites Prepared by a Sol-Gel Autocombustion Technique. *J Chem Phys* 2006, 125, 164714, doi:10.1063/1.2354475.

[15] Petropoulos, J.H.; Havredaki, V.I. On the Fundamental Concepts Underlying Henry-Law Adsorption and Adsorbed Gas Transport in Porous Solids. *J Chem Soc Faraday Transactions 1 Phys Chem Condens Phases* 1986, 82, 2531–2545, doi:10.1039/f19868202531.

[16] Lévesque, F.; Seeberger, P.H. Highly Efficient Continuous Flow Reactions Using Singlet Oxygen as a “Green” Reagent. *Organic letters* 2011, 13, 5008–5011, doi:10.1021/ol2017643.

[17] Ioannou, G.I.; Montagnon, T.; Kalaitzakis, D.; Pergantis, S.A.; Vassilikogiannakis, G. A Novel Nebulizer-Based Continuous Flow Reactor: Introducing the Use of Pneumatically Generated Aerosols for Highly Productive Photooxidations. *ChemPhotoChem* 2017, 1, 173–177, doi:10.1002/cptc.201600054.

[18] Johnson, M.D.; May, S.A.; Kopach, M.E.; Groh, J.M.; Braden, T.; Shankarraman, V.; Merritt, J.M. Chemical Engineering in the Pharmaceutical Industry. 2019, 367–385, doi:10.1002/9781119600800.ch16.

[19] Seo, H.; Katcher, M.H.; Jamison, T.F. Photoredox Activation of Carbon Dioxide for Amino Acid Synthesis in Continuous Flow. *Nat Chem* 2017, 9, 453–456, doi:10.1038/nchem.2690.

[20] Chaudhuri, A.; Kuijpers, K.P.L.; Hendrix, R.B.J.; Shivaprasad, P.; Hacking, J.A.; Emanuelsson, E.A.C.; Noël, T.; Schaaf, J. van der Process Intensification of a Photochemical Oxidation Reaction Using a Rotor-Stator Spinning Disk Reactor: A Strategy for Scale Up. *Chem Eng J* 2020, 400, 125875, doi:10.1016/j.cej.2020.125875.

[21] Fallah-Araghi, A.; Meguellati, K.; Baret, J.-C.; Harrak, A.E.; Mangeat, T.; Karplus, M.; Ladame, S.; Marques, C.M.; Griffiths, A.D. Enhanced Chemical Synthesis at Soft Interfaces: A Universal Reaction-Adsorption Mechanism in Microcompartments. *Physical Review Letters* 2014, 112, 3–5, doi:10.1103/physrevlett.112.028301.

[22] Kayahan, E.; Urbani, D.; Dambruoso, P.; Massi, A.; Braeken, L.; Gerven, T.V.; Leblebici, M.E. Overcoming Mass and Photon Transfer Limitations in a

Scalable Reactor: Oxidation in an Aerosol Photoreactor. *Chem Eng J* 2021, 408, 127357, doi:10.1016/j.cej.2020.127357.

[23] Mindemark, J.; Mogensen, R.; Smith, M.J.; Silva, M.M.; Brandell, D. Polycarbonates as Alternative Electrolyte Host Materials for Solid-State Sodium Batteries. *Electrochem Commun* 2017, 77, 58–61, doi:10.1016/j.elecom.2017.02.013.

[24] Duval, A.; Avérous, L. Cyclic Carbonates as Safe and Versatile Etherifying Reagents for the Functionalization of Lignins and Tannins. *Acs Sustain Chem Eng* 2017, 5, 7334–7343, doi:10.1021/acssuschemeng.7b01502.

[25] Pyo, S.-H.; Persson, P.; Mollaahmad, M.A.; Sörensen, K.; Lundmark, S.; Hatti-Kaul, R. Cyclic Carbonates as Monomers for Phosgene- and Isocyanate-Free Polyurethanes and Polycarbonates. *Pure Appl Chem* 2011, 84, 637–661, doi:10.1351/pac-con-11-06-14.

[26] Poletti, L.; Rovegno, C.; Carmine, G.D.; Vacchi, F.; Ragno, D.; Brandolese, A.; Massi, A.; Dambruoso, P. Efficiency in Carbon Dioxide Fixation into Cyclic Carbonates: Operating Bifunctional Polyhydroxylated Pyridinium Organocatalysts in Segmented Flow Conditions. *Molecules* 2023, 28, 1530, doi:10.3390/molecules28041530.

[27] Cannas, C.; Musinu, A.; Ardu, A.; Orrù, F.; Peddis, D.; Casu, M.; Sanna, R.; Angius, F.; Diaz, G.; Piccaluga, G. CoFe₂O₄ and CoFe₂O₄/SiO₂ Core/Shell Nanoparticles: Magnetic and Spectroscopic Study. *Chem Mater* 2010, 22, 3353–3361, doi:10.1021/cm903837g.

[28] Rahimi, J.; Mirmohammadi, S.S.; Maleki, A. Trihydrazinotriazine-Grafting Fe₃O₄/SiO₂ Core-Shell Nanoparticles with Expanded Porous Structure for Organic Reactions. *Front Chem Sci Eng* 2021, 15, 1008–1020, doi:10.1007/s11705-020-1996-8.

[29] Mer, V.K.L. Nucleation in Phase Transitions. *Industrial Eng Chem* 1952, *44*, 1270–1277, doi:10.1021/ie50510a027.

[30] Peddis, D.; Cannas, C.; Musinu, A.; Ardu, A.; Orrù, F.; Fiorani, D.; Laureti, S.; Rinaldi, D.; Muscas, G.; Concas, G.; et al. Beyond the Effect of Particle Size: Influence of CoFe₂O₄ Nanoparticle Arrangements on Magnetic Properties. *Chem Mater* 2013, *25*, 2005–2013, doi:10.1021/cm303352r.

[31] Peddis, D.; Orrù, F.; Ardu, A.; Cannas, C.; Musinu, A.; Piccaluga, G. Interparticle Interactions and Magnetic Anisotropy in Cobalt Ferrite Nanoparticles: Influence of Molecular Coating. *Chem Mater* 2012, *24*, 1062–1071, doi:10.1021/cm203280y.