

Alma Mater Studiorum - Università degli Studi di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologia della Chimica Industriale

**Ossidazione catalitica del
5-idrossimetilfurfurale con sistemi
Pd/Au supportati su TiO₂**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Luca Utili

RELATORE

Dott.ssa Stefania Albonetti

CORRELATORI

Prof. Fabrizio Cavani

Dott.ssa Alice Lolli

Sessione I

Anno Accademico 2012-2013

Parole Chiave

Sintesi di nanoparticelle

Catalizzatori Pd/Au supportati su TiO₂

Ossidazione catalitica del 5-idrossimetilfurfurale

Valorizzazione delle biomasse

Sintesi dell'acido 2,5-furandicarbossilico

Sommario

SCOPO DELLA TESI	1
CAPITOLO 1	4
Biomasse	4
1.1 Introduzione	4
1.2 Trasformazione delle biomasse in building blocks per la sintesi di prodotti chimici.....	6
1.2.1 Polisaccaridi	7
1.2.1.1 Cellulosa	7
1.2.1.2 Amido	8
1.2.1.3 Emicellulosa	9
1.2.2 Lignina	9
1.2.3 Oli vegetali	10
1.2.4 Zuccheri.....	10
1.2.5 Terpeni	10
1.2.6 Acidi policarbossilici	11
1.2.7 Glicerolo.....	11
1.2.8 Furani	11
1.3 Sintesi di HMF da zuccheri.....	13
CAPITOLO 2	17
Ossidazione degli alcol.....	17
2.1 Introduzione	17
2.2 Catalizzatori supportati a base di Pt e Pd	18
2.2.1 Catalizzatori e condizioni di reazione	18
2.2.2 Meccanismo di reazione.....	20
2.2.3 Disattivazione del catalizzatore.....	22
2.2.4 Ruolo dei promotori	23
2.2.5 Esempi applicativi	25
2.3 Catalizzatori a base di oro supportato.....	28
2.3.1 Tipologia di catalizzatori e condizioni di reazione	31
2.3.1.1 Effetto del supporto	31
2.3.1.2 Effetto delle dimensioni delle nanoparticelle	32
2.3.1.3 Effetto della base	33

2.3.2 Meccanismo di reazione	34
CAPITOLO 3.....	38
Derivati del 5-idrossimetilfurfurale (HMF).....	38
3.1 Introduzione	38
3.2 Sintesi di derivati del 5-idrossimetilfurfurale.....	39
3.2.1 Prodotti di ossidazione.....	39
3.2.2 Prodotti di riduzione	42
3.2.3 Prodotti di idrolisi	43
3.2.4 Prodotti di eterificazione.....	44
CAPITOLO 4.....	47
Parte sperimentale	47
4.1 Introduzione	47
4.2 Materie prime utilizzate	48
4.3 Sintesi delle nanoparticelle.....	49
4.4 Caratterizzazione delle sospensioni nanoparticellari	52
4.4.1 DLS (Dynamic Light Scattering).....	52
4.4.2 XRD (X-Ray Diffraction).....	56
4.4.3 TEM (Transmission Electron Microscopy).....	57
4.4.4 XRF (X-Ray Fluorescence).....	58
4.5 Preparazione dei catalizzatori supportati.....	60
4.6 Caratterizzazione dei catalizzatori.....	61
4.6.1 Area superficiale.....	61
4.6.2 XRD (X-Ray Diffraction).....	62
4.6.3 TGA/DTA.....	62
4.6.4 TEM (Transmission Electron Microscopy).....	63
4.7 Test catalitici.....	63
4.7.1 Analisi della miscela di reazione	65
CAPITOLO 5.....	69
Risultati e discussione	69
5.1 Introduzione	69
5.2 Ottimizzazione della sintesi delle nanoparticelle di Pd.....	70
5.3 Sintesi delle nanoparticelle bimetalliche	76
5.3.1 Analisi mediante Dynamic Light Scattering (DLS)	77
5.3.2 Analisi mediante Diffrazione ai Raggi X (XRD)	79

5.3.3 Analisi mediante Transmission Electron Microscopy (TEM)	81
5.4 Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori supportati	87
5.4.1 Preparazione	87
5.4.2 Caratterizzazione	87
5.5 Prove catalitiche.....	99
5.5.1 Introduzione	99
5.5.2 Ottimizzazione delle condizioni di reazione con sistemi a base di Pd.....	99
5.5.2.1 Effetto della quantità di NaOH.....	100
5.5.2.2 Effetto della temperatura e del tempo di reazione	103
5.5.3 Studio del sistema a base di Au.....	104
5.5.4 Studio dell'attività catalitica dei sistemi bimetallici Pd/Au.....	105
5.5.5 Effetto del trattamento termico	109
CONCLUSIONI	121

SCOPO DELLA TESI

Al giorno d'oggi, la produzione di energia e di molecole di base per l'industria chimica è completamente dipendente da risorse non rinnovabili come petrolio, carbone e gas naturale¹; con tali risorse in via di esaurimento e la sempre crescente domanda di energia e materiali da parte di tutte le economie, risulta obbligatorio sviluppare tecniche per la loro produzione da risorse rinnovabili. Le biomasse, oltre ad essere una fonte rinnovabile, generano minori emissioni di gas serra rispetto ai combustibili fossili, perché la CO₂ rilasciata nei processi di utilizzo viene bilanciata da quella consumata nel processo di crescita delle biomasse stesse. Tuttavia, ad oggi, lo sfruttamento di queste fonti risulta ancora sfavorito economicamente a causa di processi industriali non ancora ottimizzati, i cui costi si ripercuotono sul prodotto finale.

Dal punto di vista teorico, le biomasse lignocellulosiche rappresentano un'ottima opportunità per ottenere prodotti chimici e carburanti. Le molecole derivanti dagli scarti lignocellulosici, infatti, possono essere usate come molecole di partenza per industrie chimiche di qualsiasi tipo, da quelle farmaceutiche a quelle plastiche. Queste molecole sono già parzialmente funzionalizzate; ciò significa che la sintesi di prodotti chimici specifici richiede un minor numero di stadi rispetto ai building blocks petroliferi, con conseguente diminuzione di prodotti di scarto e sottoprodotti². Una delle molecole "piattaforma" identificate tra le più importanti per la produzione di diversi prodotti chimici, risulta essere il 5-idrossimetilfurfurale (HMF)³, derivante dalla disidratazione di polisaccaridi esosi, da cui si può ottenere tramite ossidazione selettiva, l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), potenziale sostituto dell'acido tereftalico nella produzione del PET e molti altri prodotti.

L'ossidazione dell'HMF avviene principalmente mediante catalisi eterogenea, utilizzando sistemi a base di metalli quali Au, Pd e Pt^{4,5,6}. Uno dei maggiori problemi per l'applicazione industriale di questo processo è la sua bassa produttività e la disattivazione dei catalizzatori messi a punto fino a questo momento.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato lo studio della reattività di catalizzatori a base di Pd e Au/Pd utilizzati nella reazione di ossidazione dell'HMF a FDCA. Il lavoro svolto ha avuto come obiettivi principali:

- L'ottimizzazione della sintesi di nanoparticelle di Pd e Au/Pd a diverso rapporto molare, mediante un processo di sintesi, in acqua, a basso impatto ambientale. Tale metodo di sintesi si basa sull'azione riducente del sistema glucosio-NaOH ed è stato messo a punto in lavori precedenti^{7,8,9,10,11}. Le nanoparticelle sintetizzate sono state utilizzate, quali fase attiva, per la preparazione di catalizzatori supportati su TiO₂.
- La caratterizzazione dei catalizzatori ottenuti tramite analisi BET, XRD, TEM e analisi termiche TGA/DSC.
- Lo studio dell'attività catalitica dei catalizzatori preparati nell'ossidazione selettiva in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) e del meccanismo di reazione.

-
- ¹ Chieda, J.n.; Huber, G.W.; Dumesic, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7164.
- ² Gallezot, P. *Green Chemistry*, **2007**, 9, 295.
- ³ Bozell, J. J.; Petersen, G. R. *Green Chem.* **2010**, 12, 539, 65.
- ⁴ Gorbanev, Y. Y.; Klitgaard, S. K.; Woodley, J. M.; Christensen, C. H.; Riisager, A. *ChemSusChem* **2009**, 2, 672.
- ⁵ Vinke, P.; Poel, W. V.; Van Bekkum, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 59, 385.
- ⁶ Casanova, O.; Iborra, S.; Corma, A. J. *Catal.* **2009**, 265, 109.
- ⁷ Lolli A. “Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l’ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale” Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale **A.A. 2010-2011**, Università di Bologna.
- ⁸ Tonini V. “Sintesi e caratterizzazione di nanoparticelle bimetalliche Pd/Au e Pd/Cu” Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale **A.A. 2011-2012**, Università di Bologna.
- ⁹ Pasini, T.; Piccinini, M.; Blosi, M.; Bonelli, R.; Albonetti, S.; Dimitratos, N.; Lopez-Sanchez, J. A.; Sankar, M.; He, Q.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J.; Cavani, F. *Green Chem.* **2011** 13, 8, 2091.
- ¹⁰ Albonetti, S.; Pasini, T.; Lolli, A.; Blosi, B.; Piccinini, M.; Dimitratos, N.; Lopez-Sanchez, J. A.; Morgan, D. J.; Carley, A. F.; Hutchings G. J.; Cavani, F. *Catal. Today* **2012**, 195 (1) 120.
- ¹¹ Albonetti, S.; Blosi, M. Et al. WO Patent 2010/100107 Colorobbia Italia **2010**.

CAPITOLO 1

Biomasse

1.1 Introduzione

Al giorno d'oggi, la maggior parte dei combustibili e dell'energia provengono da fonti energetiche fossili. Tuttavia le preoccupazioni ambientali, insieme all'esaurimento delle risorse petrolifere e al loro conseguente aumento dei prezzi di questa materia prima, stanno diventando importanti forze motrici che incoraggiano la ricerca di nuove materie prime per soddisfare il fabbisogno energetico. In letteratura sono state riportate alcune possibili alternative, ma queste sostituzioni comportano requisiti importanti, come la natura rinnovabile della materia prima per assicurare un approvvigionamento sostenibile, ed una disponibilità molto elevata per garantire una copertura completa dell'attuale domanda di carburanti per autotrazione.

Le biomasse sono una delle poche risorse che mostrano un elevato potenziale per affrontare le sfide della sostenibilità energetica, e perciò si prevede una crescita del loro utilizzo nel prossimo futuro. Infatti, diversi governi hanno attuato una normativa vincolante per aumentare la produzione interna di energia da fonti rinnovabili, in particolare da biomasse. Il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti ha fissato obiettivi ambiziosi per ricavare il 20% del carburante per il trasporto da biomasse entro il 2030. L'Unione europea ha fissato un obiettivo obbligatorio del 20% per la quota di energie rinnovabili sul consumo totale entro il 2020 e un obiettivo minimo obbligatorio del 10% di fonti energetiche rinnovabili nel settore dei trasporti¹.

Per raggiungere questi ambiziosi obiettivi è stato proposto un sistema simile ad una raffineria di petrolio chiamato "bioraffineria". Secondo il National Renewable Energy Laboratory (NREL), una bioraffineria è una struttura che integra i processi di

conversione della biomassa con gli impianti necessari per la produzione di carburanti, energia e prodotti chimici da biomasse, come illustrato in Figura 1-1.

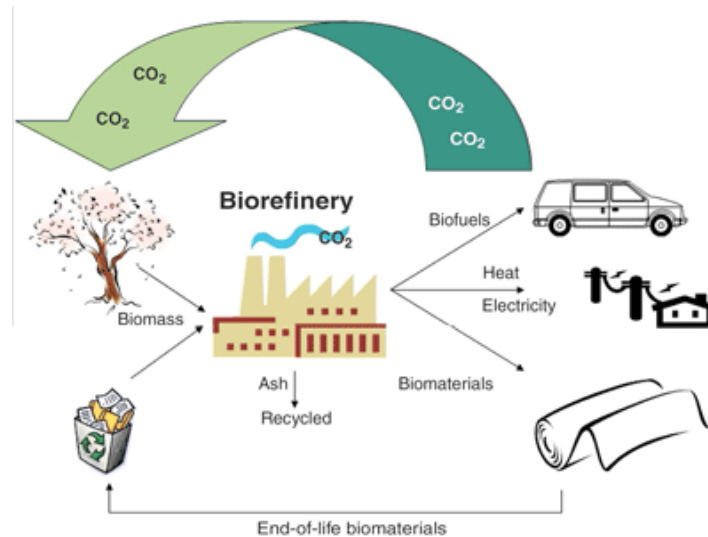


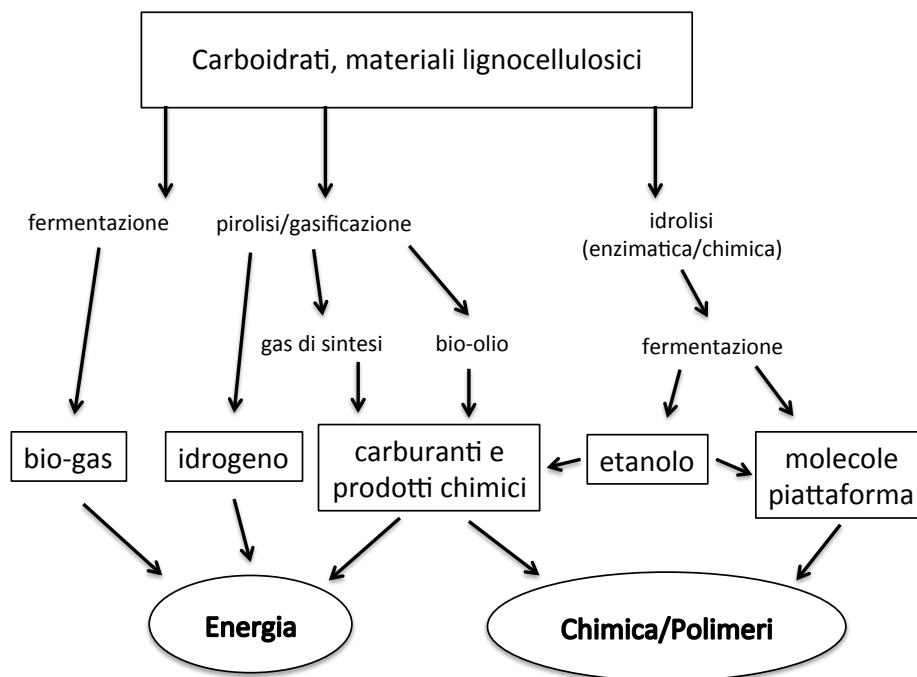
Figura 1-1 Schema di una bioraffineria.

Il concetto di bioraffineria è analogo a quello delle raffinerie di oggi, che producono combustibili e prodotti chimici dal petrolio. Uno dei principali vantaggi nell'utilizzo di queste risorse rinnovabili è l'elevato grado di funzionalizzazione già presente nelle molecole derivanti dalla conversione delle biomasse, che permette di massimizzarne il valore. L'obiettivo principale di una bioraffineria è quello di produrre un basso volume prodotti chimici ad alto valore aggiunto e un grande volume di biocarburanti (di basso valore) utilizzando diverse operazioni unitarie; la generazione di energia elettrica e di calore di processo per uso proprio sono forse abbastanza per la vendita. Le operazioni devono essere progettate per massimizzare l'efficienza in termini di energia e di massa, riducendo al minimo i rifiuti. La conversione delle biomasse per l'ottenimento di fuels o chemicals può avvenire in tre modi² (Schema 1-1):

1. Degradazione delle biomasse per gassificazione o pirolisi per produrre rispettivamente gas di sintesi e bio-oli. Questo processo porta alla formazione di combustibili primari piuttosto che di prodotti chimici.
2. Conversione catalitica di molecole base prodotte dalla bioconversione di fonti rinnovabili in prodotti chimici utili. Questo processo è già ampiamente

utilizzato nell'industria ma è necessario migliorarne l'efficienza, studiando nuovi sistemi catalitici più attivi e selettivi.

3. Ricerca di nuove vie sintetiche basate su reazioni in singolo stadio per ridurre drasticamente i costi del processo. Alcuni prodotti possono essere isolati ed ottenuti puri dopo due o tre reazioni a cascata, ma l'economia del processo migliorerebbe enormemente se si riuscissero ad ottenere questi prodotti per reazioni in singolo stadio di materie prime come amido, cellulosa e trigliceridi.



Schema 1-1 Schema dei processi di lavorazione delle biomasse in una bioraffineria.

1.2 Trasformazione delle biomasse in building blocks per la sintesi di prodotti chimici

Nel 2004 il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti ha pubblicato un elenco di 12 prodotti chimici ad alto valore aggiunto prodotti da carboidrati e gas di sintesi, che possono essere impiegati come molecole piattaforma³.

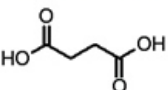
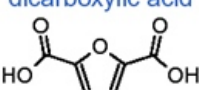
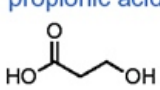
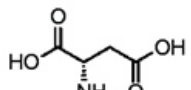
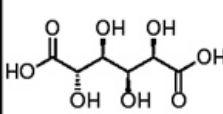
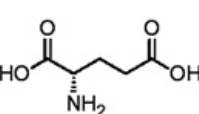
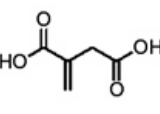
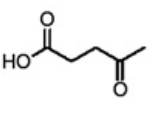
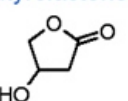
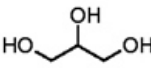
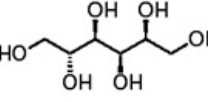
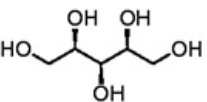
<p>1,4-Diacids</p> 	<p>2,5-Furan-dicarboxylic acid</p> 	<p>3-Hydroxy-propionic acid</p> 	<p>Aspartic acid</p> 
<p>Glucaric acid</p> 	<p>Glutamic acid</p> 	<p>Itaconic acid</p> 	<p>Levulinic acid</p> 
<p>3-Hydroxy-butyrolactone</p> 	<p>Glycerol</p> 	<p>Sorbitol</p> 	<p>Xylitol/Arabitol</p> 

Tabella 1-1 Dodici prodotti chimici ad alto valore aggiunto derivati dai carboidrati.

Nel corso degli ultimi anni, a fronte di un interesse relativamente modesto per gli acidi organici come aspartico, glutammico e itaconico, Bozell e Petersen⁴ hanno stabilito un elenco rivisitato di composti chimici tra cui l'etanolo, furani, glicerolo, acido lattico, acido succinico, acido idrossipropionico, acido levulinico, sorbitolo e xilitolo.

La bioconversione di fonti rinnovabili, porta alla formazione di diverse sostanze che possono essere convertite per produrre i building blocks d'interesse per l'industria chimica. Queste sostanze possono essere raggruppate nelle seguenti famiglie: polisaccaridi, lignina, oli vegetali, zuccheri, terpeni, acidi policarbossilici, glicerolo e furani.

1.2.1 Polisaccaridi

La famiglia dei polisaccaridi è certamente la più importante in quanto costituisce circa il 70% delle biomasse. Inoltre è possibile ottenere una grande varietà di composti macromolecolari, sia per via diretta sia attraverso complessi procedimenti di sintesi. Fanno parte di questa categoria i biopolimeri come la cellulosa, l'emicellulosa e l'amido.

1.2.1.1 Cellulosa

La cellulosa è un polisaccaride non ramificato composto da molecole di glucosio collegate attraverso legami 1,4- β -glicosidici (Figura 1-2).

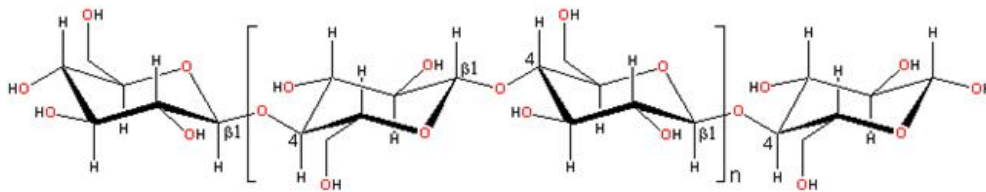


Figura 1-2 Struttura chimica della cellulosa.

Questa struttura è responsabile delle peculiari proprietà della cellulosa, come il suo carattere altamente idrofilo, la sua elevata energia superficiale, la biodegradabilità, la scarsa resistenza alla temperatura e l'elevata reattività associata alla presenza di tre gruppi ossidrilici in ciascuna unità glicosidica. Un'altra peculiare caratteristica della cellulosa è certamente la capacità di cristallizzare attraverso la formazione di un regolare network intra e intermolecolare, grazie alla formazione di legami a idrogeno. La cellulosa è presente in natura sotto forma di materiale fibroso, il cui ruolo è quello di fornire resistenza meccanica alle piante, ed è per questo motivo che per la lavorazione di questo prodotto è necessario prima di tutto uno step di solubilizzazione con varie tecniche⁵.

1.2.1.2 Amido

Come la cellulosa, l'amido è un importante polisaccaride vegetale, ma mentre il primo gioca il ruolo fondamentale di elemento di rinforzo della pianta attraverso la sua morfologia fibrosa, il secondo è un serbatoio di energia e in natura appare sempre sotto forma di granuli. Queste differenze sono dovute al fatto che, nell'amido, le molecole di glucosio sono legate tra loro per lo più con legami 1,4- α -glicosidici e le catene così formate possono presentare un certo numero di ramificazioni dovute ai legami 1,6- α -glicosidici (Figura 1-3).

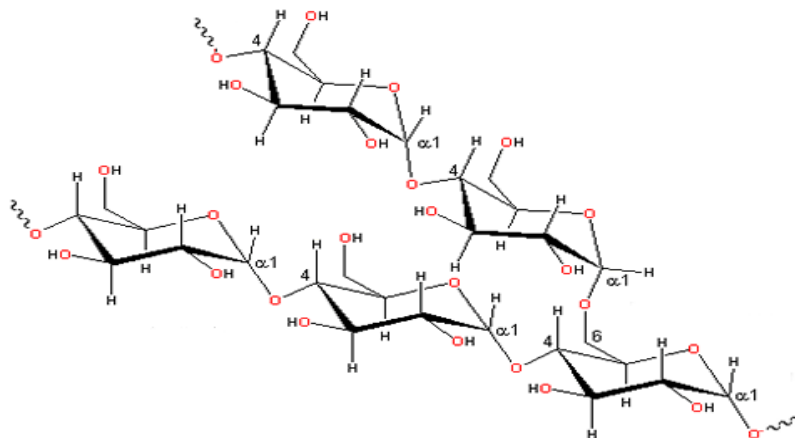
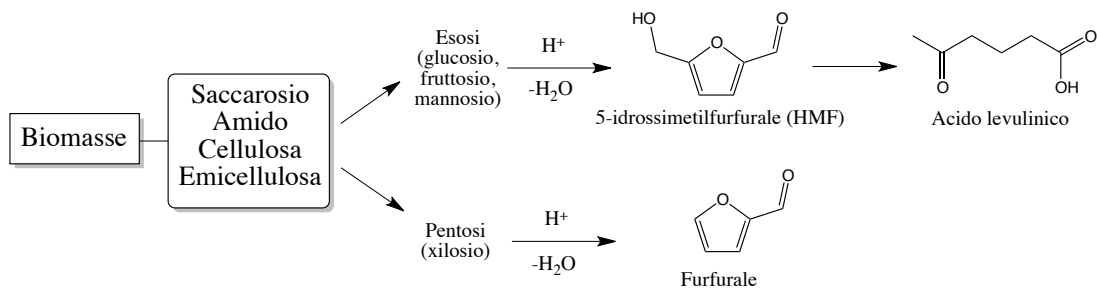


Figura 1-3 Struttura chimica dell'amido.

1.2.1.3 Emicellulosa

L'emicellulosa è formata da polisaccaridi aventi strutture macromolecolari più irregolari rispetto all'amido e alla cellulosa, per la presenza di diverse unità monomeriche nelle loro catene, come glucosio, galattosio, mannosio, xilosio e arabinosio. Di conseguenza, questo polimero naturale è generalmente amorfo e ed è presente nelle piante attorno alle fibre di cellulosa per conferire elasticità e flessibilità alla struttura fibrosa, assieme alla lignina.

I polisaccaridi possono essere convertiti in prodotti della chimica fine e di base attraverso reazioni di ossidazione, idrogenazione e idrolisi. Tuttavia è possibile lavorare sui monosaccaridi (esosi e pentosi) per ottenere delle importanti molecole piattaforma (Schema 1-2); la reazione di disidratazione è uno dei processi più studiati in quest'ambito.



Schema 1-2 Prodotti di disidratazione di monosaccaridi.

La disidratazione degli zuccheri a cinque e sei atomi di carbonio in mezzo acido porta alla formazione di tre importanti molecole base: il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ottenuto dalla disidratazione degli esosi, il furfurale (2-furancarbossialdeide) ottenuto dalla disidratazione dei pentosi e l'acido levulinico che deriva dall'idratazione dell'HMF.

1.2.2 Lignina

La lignina è un biopolimero con una struttura altamente ramificata costituito in prevalenza da composti fenolici. All'interno di questa struttura si possono distinguere principalmente tre unità ripetitive, ovvero l'alcol p-cumarilico, l'alcol coniferilico e l'alcol sinapilico. La lignina è un polimero presente in natura in grandi

quantità, si può trovare nella parete cellulare, attorno al gel fibroso formato da cellulosa ed emicellulosa. Essa ha la prerogativa di conferire un'ottima adesione alla parte legnosa della pianta e una protezione dall'umidità.

1.2.3 Oli vegetali

La struttura di questi prodotti naturali è sostanzialmente quella dei trigliceridi caratterizzati da catene alifatiche di acidi grassi, che possono variare nel numero di atomi di carbonio (da C12 a C22), nel numero di insaturazioni (da zero a 6) e nella possibile presenza di altre funzionalità, come gruppi ossidrilici o epossidici. Un trigliceride incorpora spesso catene alifatiche identiche, ma un olio è sempre costituito da una miscela di trigliceridi (tipicamente da 3 a 5), spesso con una o due strutture predominanti che costituiscono il 70-80% della sua composizione.

Gli oli vegetali sono ampiamente sfruttati nell'industria per la produzione di sapone, inchiostri plasticizzanti, resine e prodotti agrochimici. Recentemente sono stati utilizzati per la sintesi di biodiesel⁶.

1.2.4 Zuccheri

I carboidrati sono una fonte rinnovabile molto importante di building blocks per la preparazione di un'ampia varietà di polimeri, che trovano applicazioni pregiate, in particolare in campo biomedico, grazie alla loro biocompatibilità e biodegradabilità.

Gli zuccheri possiedono più di due gruppi ossidrilici e quindi, per ottenere dei polimeri lineari, il numero di queste funzioni deve essere ridotto a due, mediante procedure di protezione adeguate o da idonee modificazioni chimiche. Una volta effettuate queste modifiche, i composti ottenuti hanno la struttura tipica di un diolo, e con questi è possibile sintetizzare direttamente poliesteri, poliuretani e policarbonati⁶.

1.2.5 Terpeni

Molti alberi come le conifere ed i pini secernono una resina, la cui frazione volatile chiamata turpentine è composta da una miscela di terpeni. In natura esiste una grande varietà di terpeni, che differiscono per lo scheletro di base, la stereoisomeria e i

derivati ossigenati. I principali terpeni derivati dal turpentine sono α -pinene, β -pinene e limonene (Figura 1-4).

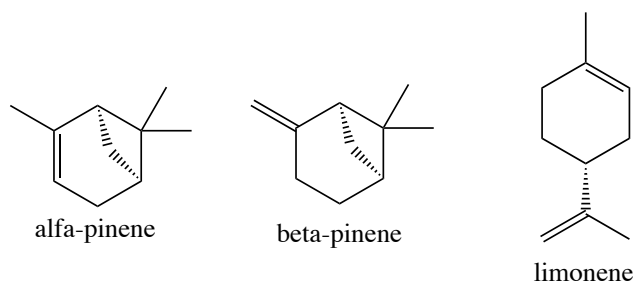


Figura 1-4 Principali terpeni.

1.2.6 Acidi policarbossilici

Alcuni tra gli acidi carbossilici più utilizzati industrialmente sono certamente l'acido citrico, tartarico e succinico. Quest'ultimo in particolare può essere sfruttato per la sintesi di poliesteri, poliammidi⁷ ad altri composti chimicamente interessanti di natura monomerica. Si ottiene per fermentazione del glucosio ed è utilizzato per la produzione del polibutilene succinato ed i suoi copolimeri.

1.2.7 Glicerolo

Negli ultimi anni, con l'aumento dell'utilizzo di biodiesel, è stata registrata una forte crescita della disponibilità di glicerolo. Il glicerolo è tradizionalmente impiegato in prodotti farmaceutici, cosmetici e prodotti per la cura personale, resine alchidiche, ma recenti studi hanno valutato la conversione chimica di questo alcol; si stanno infatti sviluppando nuovi processi partendo dal glicerolo monomero. Attualmente sono in corso numerosi studi riguardanti i processi per la sintesi di oligomeri e per la polimerizzazione di monomeri del glicerolo modificati: gli oligogliceroli sono utilizzati nella produzione di cosmetici, lubrificanti ed additivi per i cibi e gli acidi carbossilici derivati dagli esteri degli oligogliceroli sono impiegati come stabilizzanti di emulsioni e agenti antistatici o antinebbia.

1.2.8 Furani

Nella vasta gamma di monomeri e polimeri da fonti rinnovabili, i derivati del furano e la chimica dei furani occupano una posizione unica, perché il loro sfruttamento per

la sintesi di materiali macromolecolari può essere pianificata strategicamente in un modo che simula da vicino l'approccio che è stato progressivamente adottato e sviluppato nella chimica del petrolio, del carbone e del gas naturale.

Un altro aspetto rilevante è che da una coppia di composti furanici di prima generazione è possibile ottenere una grande varietà di composti. Uno dei principali composti di questa famiglia è il furfurale, ottenuto per depolimerizzazione idrolitica acido catalizzata dei carboidrati C5, come lo xilosio, presenti nell'emicellulosa. La maggior parte del furfurale è convertita in alcol furfurilico, che è utilizzato come precursore per la sintesi di resine con numerose applicazioni.

Il secondo derivato fondamentale appartenente alla famiglia dei furani è il 5-idrossimetilfurfurale (HMF), che è sintetizzato a partire da zuccheri o polisaccaridi a sei atomi di carbonio secondo lo stesso procedimento del furfurale. La produzione industriale di questo composto è stata ritardata per le difficoltà riscontrate nella fase di recupero del prodotto dal fine reazione. L'HMF può essere poi convertito nella rispettiva dialdeide (2,5-diformilfurano, DFF) e nel diacido (acido 2,5-furandicarbossilico, FDCA) e in altri prodotti estremamente interessanti per l'industria chimica (Figura 1-5).

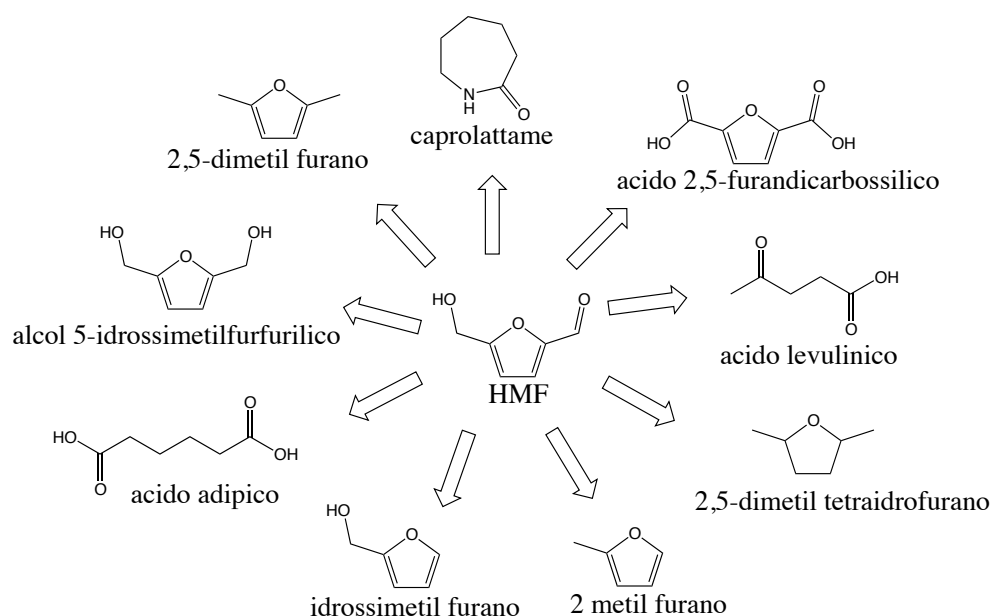
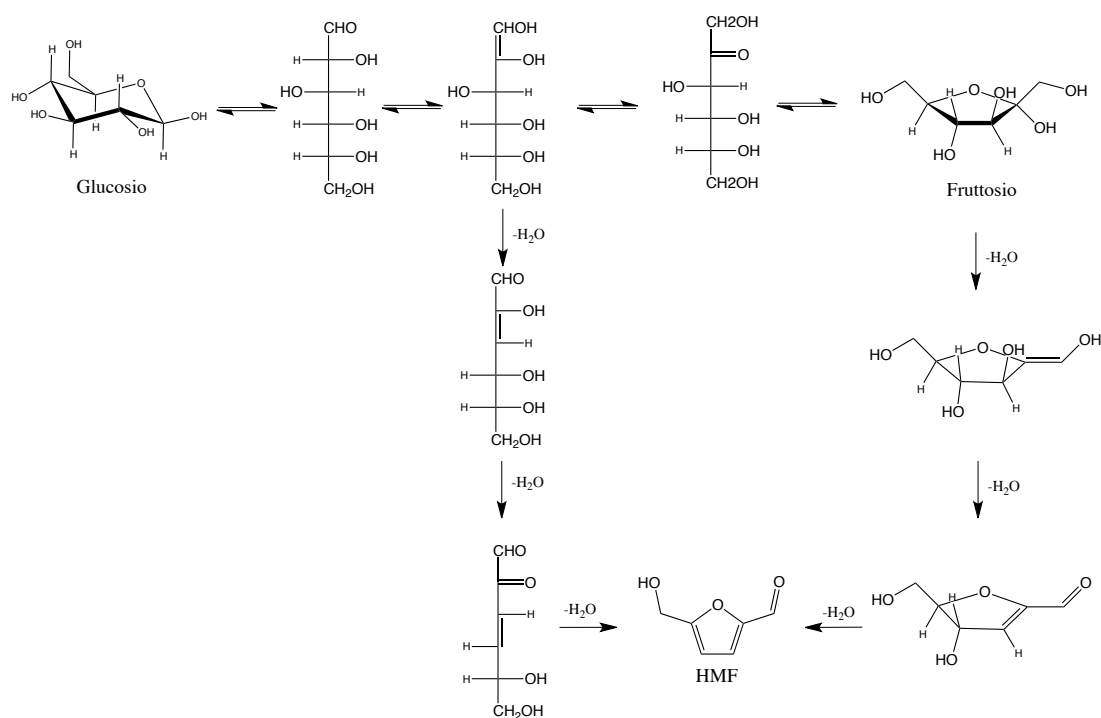


Figura 1-5 Principali prodotti derivanti dall'HMF.

1.3 Sintesi di HMF da zuccheri

Il 5-idrossimetilfurfurale è un importante composto derivato dalle biomasse perché è un intermedio chiave per la sintesi di un'ampia varietà di prodotti chimici e combustibili alternativi^{7,8}. L'HMF è sintetizzato principalmente attraverso la disidratazione dei monosaccaridi, mediante perdita di tre molecole di acqua.

Il meccanismo di disidratazione del glucosio può avvenire sia sul sistema ciclico che su quello lineare come riportato nello Schema 1-3.

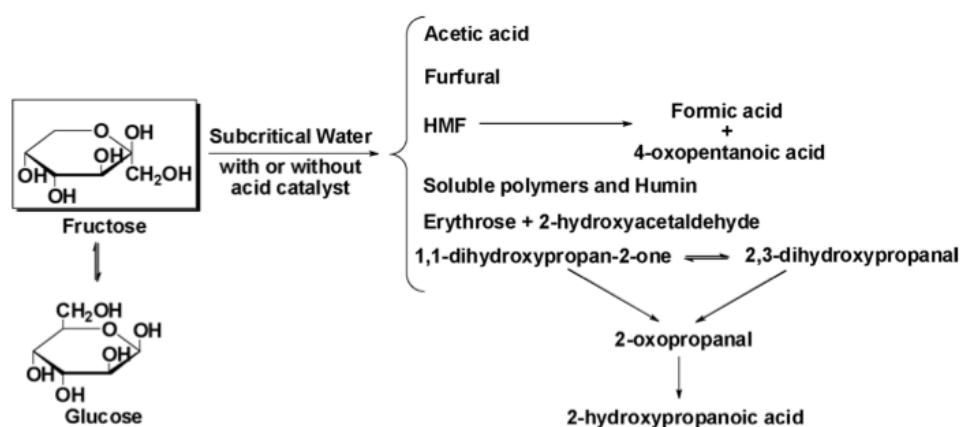


Schema 1-3 Meccanismo di disidratazione degli esosi.

Tuttavia, negli ultimi anni, un numero crescente di studi hanno suggerito che il percorso ciclico sia quello dominante. L'isomerizzazione del glucosio in fruttosio è lo step limitante della reazione⁹, per questo motivo, la conversione di glucosio in HMF è molto più lenta di quella a partire dal fruttosio¹⁰.

La disidratazione degli esosi è stata studiata usando una grande varietà di catalizzatori: acidi inorganici (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4)^{11,12}, acidi organici (acido citrico, maleico e p-toluensolfonico)¹³, sali inorganici ($CrCl_2$ e $ZnCl_2$)¹⁴ e solidi a carattere acido (resine a scambio ionico, zeoliti ed eteropoliacidi)^{15,16}. Un notevole problema

riscontrato nella sintesi dell'HMF è la separazione di questo dalla miscela di fine reazione in quanto possiede un coefficiente di distribuzione tra la fase acquosa e la fase organica ottimale. Tuttavia questo inconveniente può essere risolto mediante l'utilizzo di solventi quali l'MIBK, il DCM, etil acetato, THF, dietil etere e acetone, con i quali sono state riportate estrazioni efficienti^{17,18,19}. L'impiego di questi solventi organici inoltre può migliorare la sintesi dell'HMF, poiché possono evitare la formazione di sottoprodotti. Sono stati condotti infatti numerosi studi sulla degradazione degli zuccheri; in assenza di catalizzatore, con una temperatura compresa tra 473-593 K, e un tempo di residenza fino a 900 s, sono stati prodotti molti composti (furfurale, umine, polimeri solubili, aldeidi, chetoni, monosaccaridi e acidi organici, Schema 1-4).



Schema 1-4 Degradazione del fruttosio.

All'aumentare della temperatura aumenta anche la quantità di sottoprodotti, soprattutto acidi formico e lattico. La quantità di HMF prodotta cresce fino a 530 K, diminuendo per temperature più elevate con una produzione significativa di acidi formico, lattico ed acetico. Si ottiene un'elevata selettività in HMF per bassi tempi di reazione (circa 200 secondi), mentre per tempi più lunghi l'HMF si degrada a dare altri acidi organici²⁰.

Solventi organici polari, come DMSO o DMF hanno un alto punto di ebollizione, e data l'elevata reattività dell'HMF ad alte temperature, la distillazione è indesiderabile. Con il dimetilsolfossido inoltre vi è il problema della formazione di tracce di composti solforati tossici, anche se questo solvente evita completamente la

formazione di sottoprodotti, come acido levulinico ed acidi umici, e col quale sono state ottenute ottime rese in HMF (fino al 90%) utilizzando delle resine a scambio ionico²¹.

Recentemente, è stata studiata anche la sintesi dell'HMF con l'impiego di liquidi ionici. È stata infatti riportata una buona conversione del fruttosio in HMF (90%), con Amberlyst 15 come catalizzatore e utilizzando [BMIM] [Cl] come solvente a temperatura ambiente²². La viscosità [BMIM] [Cl] a temperatura ambiente è alta, quindi, data impossibilità di miscelare la soluzione di reazione, piccole quantità di differenti co-solventi sono stati aggiunti alla miscela di reazione, come DMSO, metanolo, etanolo, acetato di etile, anidride carbonica supercritica, e acetone, quest'ultimo è il più efficiente. Le rese in HMF erano al di sopra dell'80% indipendente dal solvente organico utilizzato.

Negli ultimi anni, diversi miglioramenti sono stati raggiunti in questo campo, ma occorre sviluppare tecniche di separazione più efficienti in modo da rendere la sintesi maggiormente redditizia per una produzione su larga scala. Un altro modo per rendere più vantaggiosa la sintesi di HMF è quello riuscire a produrlo direttamente a partire dai polisaccaridi come la cellulosa in un singolo stadio. Purtroppo vi è il problema che la depolimerizzazione avviene prevalentemente per catalisi basica, il che è in contrasto con la disidratazione del glucosio. Tuttavia sono stati riportati buoni risultati con l'utilizzo di sali come CrCl_3 e CrCl_2 come catalizzatori e liquidi ionici come solventi arrivando ad ottenere in alcuni casi il 60% di selettività in HMF²³.

-
- ¹ Melero, J.A.; Iglesias, J.; Garcia, A. *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 7393.
- ² Bozell, J. J.; Petersen, G. R. *Green Chem.* **2010**, 12, 539, 65.
- ³ T. Werpy and G. Petersen, Top Value Added Chemicals from Biomass, Volume I, *US Department of Energy DOE/ GO-102004-1992*, August **2004**.
- ⁴ Bozell, J. J.; Petersen, G. R. *Green Chem.* **2010**, 12, 539.
- ⁵ Qinga, Y.; Sabob, R.; Zhub, J. Y.; Agarwalb, U.; Caib, Z.; Wu, Y. *Carbohydrate Polymers* **2013**, 97, 226.
- ⁶ Gandini, A. *Green Chem.*, **2011**, 13, 1061.
- ⁷ Bechthold, I.; Bretz, K.; Kabasci, S.; Kopizky, R.; Springer, A. *Chem. Eng. Technol.*, **2008**, 31, 647.
- ⁸ Corma, A.; Iborra S.; Velty, A. *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2411.
- ⁹ Hu, S.Q.; Zhang, Z. F.; Song, J. L.; Zhouand, Y.X.; Han, B. X. *Green Chem.* **2009**, 11, 1746.
- ¹⁰ Qian, X. H. *Top. Catal.* **2012**, 55, 218.
- ¹¹ Vandam, H. E.; Kieboom, A. P. G.; Vanbekkum, H. *Starch/Staerke*, **1986**, 38, 95.
- ¹² Chen, J. D.; Kuster, B. F. M.; Vanderwiele, K. *Biomass Bioenergy*, **1991**, 1, 217.
- ¹³ Asghari, F. S.; Yoshida, H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45, 2163.
- ¹⁴ Ilgen, F.; Ott, D.; Kralisch, D.; Reil, C.; Palmberger A.; Konig, B. *Green Chem.*, **2009**, 11, 1948.
- ¹⁵ Shimizu, K.; Uozumi, R.; Satsuma, A.; *Catal. Commun.*, **2009**, 10, 1849.
- ¹⁶ Chidambaram, M.; Bell, A. *Green Chem.*, **2010**, 12, 1253.
- ¹⁷ Moreau, C.; Durand, R.; Razigade, S.; Duhamet, J.; Faugeras, P.; Rivalier, P.; Ros, P.; Avignon, G. *Appl. Catal.* **1996**, 145, 211.
- ¹⁸ Chheda, J. N.; Roman-Leshkov, Y.; Dumesic, J. A.; *Green Chem.*, **2007**, 9, 342.
- ¹⁹ Hu, S. Q.; Zhang, Z. F.; Zhou, Y. X.; Han, B. X.; Fan, H. L.; Li, W. J.; Song, J. L.; Xie, Y. *Green Chem.*, **2008**, 10, 1280.
- ²⁰ Sushil K. R. Patil and Carl R. F. *Lund Energy Fuels* **2011**, 25, 4745.
- ²¹ Musau, R. M.; Munavu, R. M.; *Biomass*, **1987**, 13, 67.
- ²² Qi, X. H.; Watanabe, M.; Aida, T. M.; Smith, R. L. *ChemSusChem*, **2009**, 2, 944.
- ²³ Yu, S.; Brown, H. M.; Huang, X. W.; Zhou, X. D.; Amonette, J. E.; Zhang, Z. C.; *Appl. Catal.*, **2009**, 361, 117.

CAPITOLO 2

Ossidazione degli alcol

2.1 Introduzione

Negli ultimi anni vi è stata una crescente domanda di catalizzatori solidi efficaci nell'ossidazione selettiva di alcoli per la produzione di molecole in chimica fine. Dal punto di vista dello sviluppo sostenibile della società umana, un enorme sforzo è stato dedicato per la progettazione di una tecnologia più rispettosa dell'ambiente per sostituire i tradizionali processi stechiometrici, che richiedono costosi additivi e generano rifiuti acquosi contenenti una grande quantità di sali inorganici¹. L'uso di questi reagenti stechiometrici inorganici come KMnO_4 e K_2CrO_4 , anche se in calo, è ancora molto diffusa. Le stringenti norme ecologiche attuali aumentano la pressione per sviluppare nuovi metodi più rispettosi dell'ambiente. In molti casi la catalisi omogenea fornisce ottime soluzioni, ma su scala industriale i problemi legati alla corrosione del reattore, la manipolazione, il recupero e riutilizzo del catalizzatore rappresentano notevoli limitazioni per questi processi.

L'applicazione di catalizzatori solidi per l'ossidazione in fase gas di semplici alcol a catena corta ai corrispondenti composti carbonilici è ben consolidata. Due requisiti importanti per l'utilizzo di questo processo sono la ragionevole volatilità e stabilità termica dei reagenti e dei prodotti, che rappresentano una forte limitazione nella sintesi di molecole complesse.

I catalizzatori solidi attivi in fase liquida in condizioni blande hanno un campo di applicazione molto più ampio. Una sfida importante nell'ossidazione in fase liquida con catalizzatori solidi è di impedire la lisciviazione (leaching) delle specie attive, infatti, i reagenti e in particolare i sottoprodotti tipo acidi carbossilici, sono spesso eccellenti agenti chelanti che vanno ad accelerare la dissoluzione e la disattivazione dei catalizzatori².

Ci sono diversi materiali catalitici solidi (metalli supportati) ed eterogeneizzati (complessi metallici immobilizzati) applicabili per la trasformazione di alcoli in fase liquida a composti carbonilici e acidi carbossilici. I sistemi catalitici diventano più attraenti dal punto di vista ambientale utilizzando l'ossigeno molecolare come ossidante.

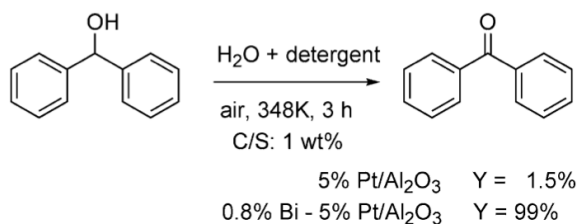
2.2 Catalizzatori supportati a base di Pt e Pd

Negli ultimi anni l'ossidazione di alcoli e polioli su catalizzatori supportati a base di metalli nobili è stata investigata a fondo. Di seguito sono riportate alcune considerazioni generali ottenute da un'attenta analisi della letteratura in particolare riguardante i metalli del gruppo del Pt.

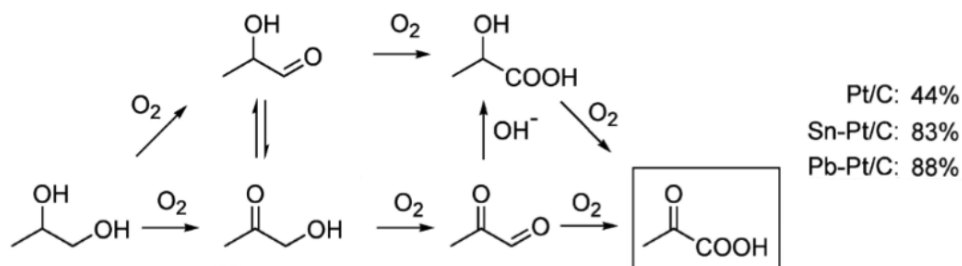
2.2.1 Catalizzatori e condizioni di reazione

I metalli del gruppo del Pt possono attivare alcoli e ossigeno molecolare in condizioni prossime a quelle ambiente e produrre i corrispondenti composti carbonilici o acidi carbossilici in rese elevate³. Oggi sono utilizzati diversi catalizzatori bi- e multi metallici in quanto sono più attivi, più selettivi, e meno inclini alla disattivazione dei catalizzatori monometallici⁴.

I catalizzatori più comunemente utilizzati sono costituiti da Pt o Pd come elementi attivi e Bi o Pb come promotori, supportati su carbone attivo o allumina⁵. Ru e Rh di solito sono applicati senza promotori. La promozione del Pt o del Pd può portare ad un aumento considerevole della velocità di reazione, ad esempio nell'ossidazione del difenil metanolo a benzofenone (Schema 2-1) la presenza del Bi porta ad un aumento della resa dal 1,5% al 99%⁶, e nell'ossidazione del glicole propilenico (Schema 2-2) ad uno spostamento notevole nella distribuzione dei prodotti, ottenendo un massimo di resa in acido piruvico del 83% con Sn-Pt/C come catalizzatore e l'88% con Pb-Pt/C rispetto al 44% con il catalizzatore senza promotore.



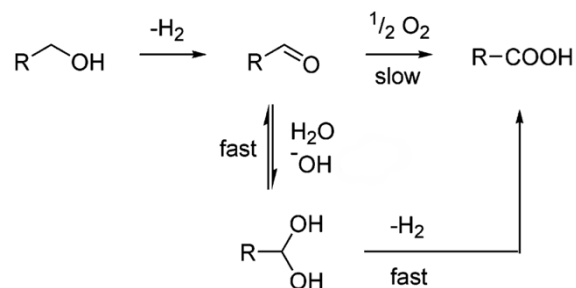
Schema 2-1 Effetto del promotore di Bi sull'ossidazione del difenil metanolo a benzofenone con catalizzatori a base di Pt⁶.



Schema 2-2 Migliori rese di acido piruvico ottenute con la promozione di un catalizzatore al 5% Pt/Grafite nell'ossidazione del glicole propilenico (333 K, acqua, pH 8)⁵.

Le reazioni sono generalmente effettuate in un mezzo acquoso, ma per gli alcoli insolubili in acqua può essere usato un solvente organico resistente all'ossidazione, come ad esempio l'1,4-diossano, l'acetato di etile, il cicloesano, il toluene, e il n-eptano. Inoltre, ci sono lavori sull'applicazione della CO₂ supercritica come solvente a minor impatto ambientale in quanto di facile reperibilità, a basso costo, non infiammabile, non tossica e si dissolve nell'aria dopo l'utilizzo senza originare reflui⁷. In caso di un alcool insolubile in acqua, se solventi organici infiammabili devono essere evitati, può anche essere utilizzata una miscela acqua-detergente (Schema 2-1). Esistono diversi tipi di detergenti (come ad esempio il sale sodico dell'acido dodecilbenzensolfonico) che sono resistenti all'ossidazione e non danno problemi di avvelenamento al catalizzatore.

In generale per la sintesi di aldeidi sono necessari solventi non acquosi e temperature relativamente alte per permettere la rapida rimozione dell'acqua coprodotta nell'ossidazione dell'alcol⁸. Queste condizioni sfavoriscono l'idratazione dell'aldeide a diolo geminale e la successiva rapida deidrogenazione fino all'acido carbossilico (Schema 2-3).



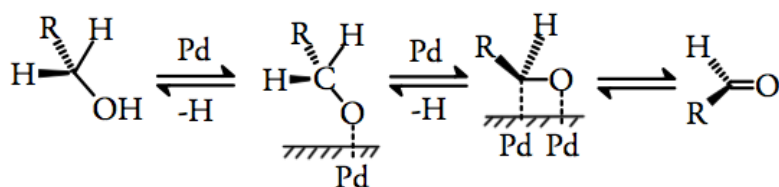
Schema 2-3 Effetto d'acqua sulla reattività dell'intermedio aldeide con catalizzatori metallici del gruppo del Pt.

Quando il prodotto desiderato è un acido carbossilico, un preciso controllo del pH alcalino (pH= 7 - 11) durante la reazione è critico per ottenere una buona selettività, infatti, un elevato pH è necessario per facilitare la reazione d'idratazione dell'aldeide e il desorbimento del prodotto dai siti attivi, ma sono da evitare pH troppo elevati che andrebbero a favorire il leaching del metallo⁹.

2.2.2 Meccanismo di reazione

I meccanismi proposti per la reazione di ossidazione degli alcol possono essere divisi in tre gruppi.

1. Secondo il meccanismo classico di deidrogenazione (modello A) l'alcol adsorbito viene deidrogenato in due step (Schema 2-4)¹⁰.

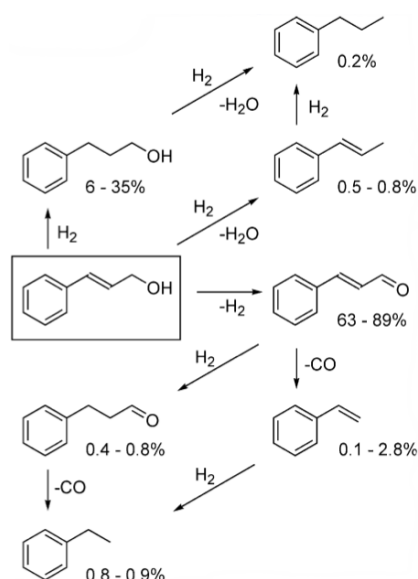


Schema 2-4 Meccanismo classico di deidrogenazione per l'ossidazione di alcol su catalizzatori del gruppo del Pt (modello A)¹⁰.

Il legame O-H dell'alcol si rompe al momento dell'adsorbimento sui siti attivi del catalizzatore, andando a formare un alcolossido e un idrogeno adsorbiti. Nell'alcolossido adsorbito, il legame $\beta\text{-C-H}$ è più debole degli altri legami C-H della molecola per effetto elettron-attrattore dell'atomo di ossigeno, portando alla rottura preferenziale del legame $\beta\text{-C-H}$ che costituisce lo step limitante della reazione.

La deidrogenazione viene generalmente accelerata in ambiente basico. Il ruolo dell'ossigeno è di ossidare l'idrogeno coprodotto e quindi spostare l'equilibrio

verso il composto carbonilico e liberare i siti attivi occupati. L'importanza secondaria dell'ossigeno in questo meccanismo è supportata dall'osservazione che la reazione può essere eseguita sostituendo l'ossigeno con un accettore d'idrogeno organico come un chinone, nitrobenzene, o un'olefina, e che il catalizzatore metallico è in uno stato ridotto durante l'ossidazione, come dimostrato da misure elettrochimiche ed EXAFS¹¹. Un altro supporto a questo modello è che l'ossidazione dell'alcol può essere accompagnata da reazioni parassite come idrogenazioni, mostrando una copertura significativa di idrogeno dei siti attivi (Schema 2-5)¹².



Schema 2-5 Reazioni parassite per la trasformazione dell'alcol trans-cinnamico su 5% Pd/Al₂O₃ (aria, 1 bar, 388 K)¹².

- Un'altra classe di modelli meccanicistici assume che lo step limitante della reazione comporti l'interazione diretta delle specie ossidanti con il reagente o con l'intermedio parzialmente deidrogenato entrambi adsorbiti sul catalizzatore (modello B)³. Questa interpretazione è supportata da numerosi studi cinetici che rivelano un comportamento tipo Langmuir-Hinshelwood, e da studi elettrochimici e spettroscopici di assorbimento di raggi X che indicano una parziale copertura di ossigeno della superficie metallica durante alcune reazioni¹³.
- Il terzo approccio (modello C) adotta il meccanismo della classica deidrogenazione degli alcoli ma presume che il ruolo chiave dell'ossigeno sia quello di sopprimere la disattivazione del catalizzatore dovuta al forte

adsorbimento di sottoprodotti come CO^{14} . Secondo questo modello quindi il ruolo primario dell'ossigeno è quello di pulire la superficie del catalizzatore o di prevenire la via di decomposizione del substrato organico, e non quello di ossidare l'idrogeno coprodotto durante la reazione. Una parziale rigenerazione del catalizzatore per la rimozione ossidativa di specie avvelenanti fortemente adsorbite sui siti attivi può portare a un drastico aumento della velocità di reazione rispetto alla deidrogenazione anaerobica (Figura 2-1)¹⁵ e quindi alla conclusione che l'ossigeno sia direttamente coinvolto nello step lento della reazione. Secondo questo modello alcune reazioni avvengono solamente su una superficie metallica parzialmente coperta da ossigeno poiché il suo chemiadsorbimento è necessario per eliminare qualche impurezza superficiale e liberare il sito attivo per la deidrogenazione dell'alcol.

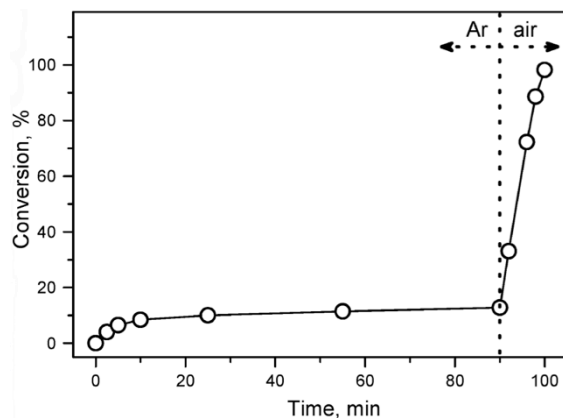


Figura 2-1 Disattivazione del catalizzatore durante la conversione dell'alcol cinnamico su catalizzatore 5% Pd/Al₂O₃ in toluene a 388 K. La TOF iniziale di 450 h⁻¹ in Ar diminuisce rapidamente a 10 h⁻¹ per le reazioni parassite (vedi schema 2.5). L'introduzione di aria aumenta la TOF a 2850 h⁻¹.¹⁵

2.2.3 Disattivazione del catalizzatore

La disattivazione del catalizzatore durante l'ossidazione in fase liquida di alcoli è stata attribuita a tre ragioni principali di seguito discusse.

1. Presenza di sovra-ossidazione del metallo, ovvero il blocco dei siti attivi da parte di molti atomi di ossigeno fortemente adsorbiti, è il fenomeno di disattivazione più frequentemente osservato durante l'ossidazione aerobica¹⁶. È noto che la velocità di ossidazione dell'alcol è molto più alta su una superficie metallica ridotta rispetto alla superficie ossidata. Un'importante conseguenza di questa differenza è che il catalizzatore deve essere preridotto prima dell'ossidazione

i. Uno dei modelli più popolari è "l'effetto di blocco geometrico", che è illustrato nella Figura 2-2 con l'esempio di un catalizzatore bimetallico Bi-Pd. Si presume che il promotore agisca come un bloccante dei siti inattivi. Questo riduce le dimensioni dei siti attivi e quindi anche la velocità di formazione d'intermedi pesanti (ad esempio conseguentemente alla rottura di legami C-C) in misura maggiore alla velocità di deidrogenazione dell'alcol. Questa interpretazione è in linea con il modello C di ossidazione dell'alcol ed è sostenuta da numerosi studi elettrocatalitici¹⁹.

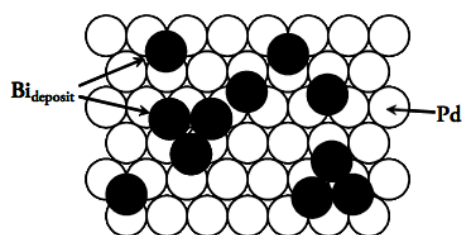


Figura 2-2 Rappresentazione schematica del promotore (Bi) depositato sulle particelle di Pd come esempio per il modello "dell'effetto di blocco geometrico".

ii. Un altro modello assume che vi è una formazione di complessi tra il reagente, un atomo superficiale di Pt o Pd, e un atomo vicino di Bi o Pd carico positivamente (Figura 2-3a)²⁰. Questa interazione può spiegare l'elevata regioselettività nell'ossidazione di alcol polifunzionali in posizione 2. Analogamente, l'ossidazione preferenziale dell'alcol secondario in un 1,2-diolo è attribuita alla formazione di un complesso tra il reagente e una specie Sn^{4+} depositato sul platino (Figura 2-3b)⁵.

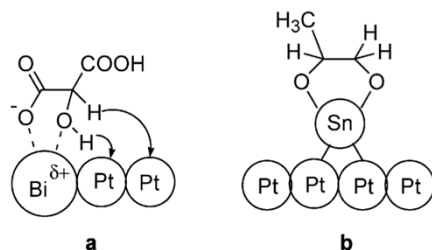


Figura 2-3 Formazione del complesso superficiale per l'interpretazione dell'effetto promotore nell'ossidazione di alcol polifunzionali.

iii. L'aumento della velocità di reazione e della selettività può essere attribuito a una catalisi bifunzionale supponendo che l'ossigeno, o le specie OH adsorbite sull'atomo promotore, sia coinvolto direttamente nell'ossidazione dell'alcol, in linea con il modello B. Allo stesso modo, il Bi potrebbe agire come co-catalizzatore modificando le proprietà di assorbimento dell'idrogeno o delle specie ossidanti²¹.

Così, a causa della sua maggiore affinità per l'ossigeno, il Bi può proteggere il sito attivo metallico dalla sovra-ossidazione. Di conseguenza, durante la reazione il Bi sarebbe in uno stato ossidato superiore rispetto al metallo attivo (Pt o Pd).

- iv. La formazione di un composto intermetallico (lega ordinata) tra il componente attivo (Pt o Pd) e l'atomo promotore (Bi, Pb o Te) è stata oggetto di studi approfonditi²². Tuttavia, un collegamento chiaro tra la formazione di una lega e il cambiamento nelle proprietà catalitiche non è stato dimostrato.
- v. Più recentemente, nell'ossidazione del glucosio, il ruolo del promotore è stato fatto risalire al leaching parziale di Bi come Bi^{3+} e alla formazione di complessi omogenei²³.

La ragione principale del disaccordo è la mancanza di studi veramente in situ. Chiaramente, la determinazione dello stato di ossidazione dei metalli attivi e dei promotori durante la reazione è cruciale per valutare i modelli proposti.

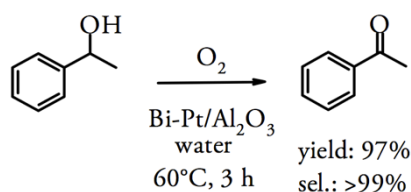
2.2.5 Esempi applicativi

I catalizzatori metallici supportati del gruppo del Pt possiedono una vasta area applicazione compresa l'ossidazione di alcoli primari ad aldeidi o acidi e alcoli secondari a chetoni.

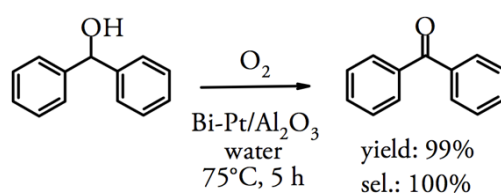
L'ossidazione selettiva di alcol alifatici primari ad aldeidi è una delle trasformazioni più difficili a causa della scarsa attività catalitica e la bassa selettività dei metalli del gruppo del Pt in queste reazioni. La selettività è limitata dall'ulteriore ossidazione dell'aldeide a dare l'acido carbossilico in presenza di acqua, come accennato in precedenza. Ad esempio, nell'ossidazione in fase acquosa dell'1-dodecanolo sul Bi-Pt/ Al_2O_3 la selettività a 1-dodecanale è vicina all'80% a bassa conversione (5%), ma diminuisce continuamente all'aumentare di quest'ultima (ad esempio, al 50% al 45% di conversione)²⁴.

Anche l'ossidazione veloce degli alcoli secondari (ciclici) alifatici a chetoni rappresenta un compito impegnativo in quanto né catalizzatori a base di platino né di palladio agiscono perfettamente. Per esempio, nell'ossidazione di cicloesano in condizioni blande la disattivazione del catalizzatore è spesso osservata, anche se non si riscontra il prodotto di ulteriore ossidazione ad acido¹⁶.

In contrasto, le velocità di reazione e le selettività sono eccellenti nell'ossidazione di alcol aromatici secondari a chetoni, specialmente su catalizzatori a base di Pt. Sia l'1-feniletanolo (Schema 2-7) e benzidrola (Schema 2-8) possono essere ossidati con una resa superiore al 97% e una selettività del 99,5% con Bi-Pt/Al₂O₃.²⁵

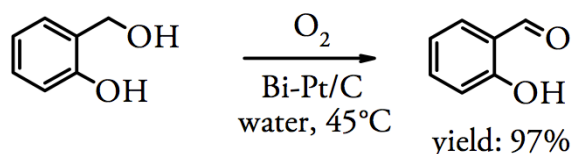


Schema 2-7 Ossidazione dell'1-fenil etanolo ad acetofenone.



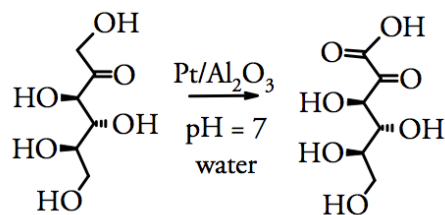
Schema 2-8 Ossidazione del difenil metanolo a benzofenone.

Gli alcol aromatici primari possono essere facilmente trasformati in aldeidi. Ad esempio, entrambi gli alcol benzilico e 2-idrossibenzilico danno le aldeidi corrispondenti con alta resa e selettività eccellente. È interessante notare che l'ossidazione del 2-idrossibenzil alcol a salicilaldeide (Schema 2-9)²⁶ è la reazione più veloce mai riportata, in cui un TOF vicino a 10000 h⁻¹ è stato ottenuto su catalizzatori Pt/C con Bi e Pb come promotori.



Schema 2-9 Ossidazione selettiva dell'alcol 2-idrossibenzilico a salicilaldeide.

Le caratteristiche dell'ossidazione di alcol allilici ad aldeidi sono simili a quelle degli alcol aromatici. L'ossidazione aerobica dell'alcol cinnamico è mostrata nello Schema 2-10 come esempio per questa classe di reazione²⁴. La trasformazione è veloce su Bi-Pt/Al₂O₃ e il 95% di conversione e una selettività superiore al 98% possono essere ottenuti in una soluzione acquosa basica. Nella maggior parte dei casi, non è stata osservata alcuna ossidazione successiva ad acido cinnamico.



Schema 2-12 Ossidazione del L-sorbosio ad acido 2-cheto-L-gluconico.

Un gruppo alcolico può essere ossidato selettivamente in presenza di altri gruppi funzionali inclusi alcossile e arilossile, un OH fenolico e gruppi amminici, legame C=C, gruppi nitrici e nitrile, Cl aromatico e funzioni acetamminiche. Tra i gruppi OH secondari, i gruppi assiali possono essere ossidati selettivamente in un ciclo a sei membri, come anche i gruppi endo in una molecola biciclica a causa della loro maggiore reattività. In caso di più funzioni assiali OH, solo una di esse sarà attaccata. L'utilità pratica dei catalizzatori è riflessa dall'elevato numero di brevetti, principalmente nella sintesi di aldeidi aromatiche, eteroaromatiche e α,β -insature. Tuttavia, ci sono alcune limitazioni riguardanti la parziale ossidazione di alcoli alifatici ad aldeidi anche in mezzo non acquoso, e la sintesi di composti carbonilici attivati a causa della loro elevata reattività.

2.3 Catalizzatori a base di oro supportato

Dalla scoperta pionieristica di Haruta e i suoi collaboratori che le nanoparticelle di oro sono in grado di catalizzare l'ossidazione di CO efficacemente a basse temperature²⁹, c'è stato un interesse enorme per le reazioni di ossidazione catalizzate dall'oro. In particolare, l'ossidazione degli alcoli ha ricevuto notevole attenzione, dato che la reazione soddisfa la maggior parte delle richieste della green chemistry.

Per capire le prestazioni superiori della catalisi dell'oro per l'ossidazione di alcoli, è opportuno commentare brevemente i catalizzatori di ossidazione più attivi riportati per altri metalli. A questo proposito Kaneda e i suoi collaboratori hanno riportato l'attività catalitica di catalizzatori a base di palladio supportato su nanoparticelle d'idrossiapatite (Pd/HAP)³⁰. Per l'ossidazione dell'1-feniletanolo ad una atmosfera di O₂ sono stati ottenuti un TON elevato di 236 000 mol alcoli per mole di Pd, ed un

TOF eccellente di 9800 h^{-1} . Un confronto sistematico dell'attività delle nanoparticelle di oro rispetto a quella del palladio supportato su idrossiapatite ha dimostrato che, sebbene le nanoparticelle di palladio presentano una TOF maggiore rispetto all'oro a 160°C , alcuni catalizzatori supportati come Au/CeO_2 diventano più attivi del palladio a 120°C . Ciò è confermato anche da Abad e collaboratori che hanno riportato gli andamenti delle conversioni in funzione del tempo per l'ossidazione dell'1-feniletanolo e del 3-ottanolo con catalizzatori quali Pd/CeO_2 , Au/CeO_2 e Pd/HAP (Figura 2-4)³¹. Questo riflette l'energia di attivazione superiore necessaria per l'ossidazione degli alcol usando catalizzatori di palladio rispetto a quelli di oro. Oltre a ciò, per diversi alcol, sia TON che TOF risultano superiori con Au/CeO_2 che con Pd/HAP .

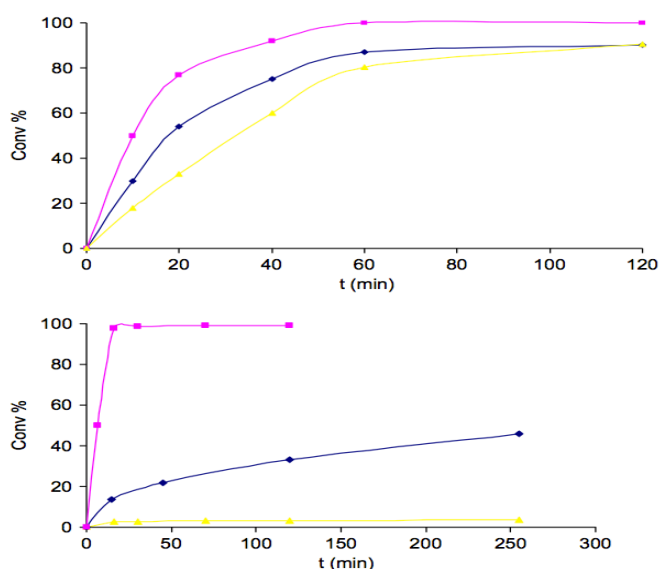
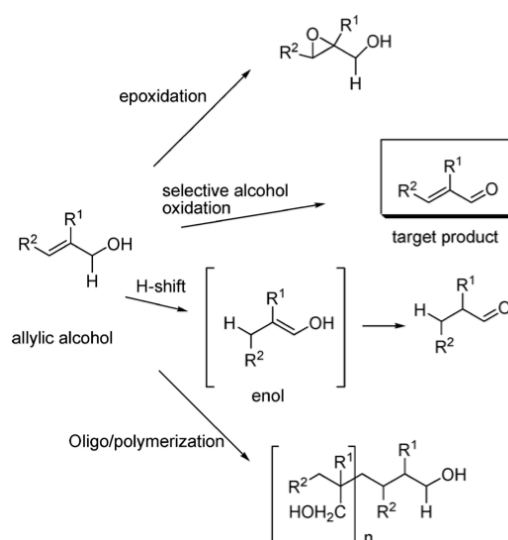


Figura 2-4 Confronto delle attività catalitiche di Pd/CeO_2 (giallo), Au/CeO_2 (rosa) e Pd/HAP (blu) per l'ossidazione aerobica degli alcol. Sopra 1-fenil etanolo. Sotto 3-ottanolo.³¹

Hutchings e colleghi³² hanno riportato la preparazione di nanoparticelle di tipo core-shell $\text{Au}(\text{core})\text{-Pd}(\text{shell})$ con attività straordinaria per l'ossidazione aerobica dell'alcol benzilico e alcol primari ad aldeidi, raggiungendo TOF fino a 270000 h^{-1} . La presenza di un nucleo d'oro migliora la selettività globale dei nanocristalli di palladio per il processo. Tuttavia, per molti altri alcol le TOF risultano inferiori utilizzando il catalizzatore bimetallico Pd-Au piuttosto che l' Au/CeO_2 ³³.

In generale, si può affermare che, anche se in certe condizioni le nanoparticelle di oro supportate sono meno attive del palladio, l'oro è un catalizzatore migliore in

quanto favorisce l'ossidazione selettiva del gruppo alcolico per una più ampia gamma di alcoli, compresi quelli in cui il palladio è altamente attivo, e presenta selettività. La differenza di selettività tra palladio e oro è chiaramente esemplificata nell'ossidazione degli alcoli allilici. In questo caso la presenza di un doppio legame C=C nella struttura rende possibile il verificarsi di diversi processi tra cui l'oligo/polimerizzazione dell'alcol, l'isomerizzazione del doppio legame, l'ossidazione del doppio legame ecc. (Schema 2-13)³⁴.



Schema 2-13 Possibili processi competitivi con l'ossidazione selettiva per gli alcoli allilici.

Si è constatato che il catalizzatore a base di oro promuove l'ossidazione selettiva dell'ossidrilico al corrispondente composto carbonilico coniugato senza influenzare il doppio legame C=C. Questo è in contrasto con il comportamento del palladio supportato su idrossiapatite o addirittura sulle nanoparticelle core-shell Au-Pd.

Una questione importante quando si prova un catalizzatore eterogeneo è quella di determinare la sua riutilizzabilità. È stato trovato che per l'ossidazione dell'alcol in assenza di solvente, una volta che la reazione è terminata e il solido recuperato, questo può essere riutilizzato con una diminuzione marginale della sua attività catalitica mediante un abbondante lavaggio acqua basica (pH 10), per rimuovere gli acidi carbossilici residui che possono agire come disattivanti per l'oro supportato, ed essiccazione in stufa per 2 h.

2.3.1 Tipologia di catalizzatori e condizioni di reazione

Le reazioni di ossidazione degli alcol possono essere condotte sia in assenza di un solvente o con l'uso di un mezzo acquoso, la praticità dell'ossidazione aerobica catalizzata dall'oro dipende in larga misura dalla possibilità di effettuare questa reazione anche in solventi organici come etanolo, etil acetato e toluene. In molti casi, gli alcol complessi si trovano allo stato solido con un elevato punto di fusione e completamente insolubili in acqua. Inoltre, la quantità di alcol può essere limitata e non vi è possibilità di eseguire l'ossidazione in assenza di solventi. Per queste ragioni, l'uso di solventi organici per effettuare l'ossidazione è una situazione molto comune, soprattutto in sintesi organica. Sono state proposte inoltre altre alternative, come l'uso di acqua come solvente ed l'aggiunta di un tensioattivo per aumentare la solubilità dell'alcol.

È stato dimostrato poi che il supporto può giocare un ruolo chiave nel determinare l'attività catalitica e la selettività della reazione. Un altro parametro che gioca un ruolo fondamentale nell'assorbimento e nell'attività catalitica dell'oro è la dimensione delle nanoparticelle. Ad esempio, per alcune reazioni si raggiunge un'attività e/o selettività ottimali a diametri delle particelle abbastanza grandi mentre altre reazioni mostrano prestazioni superiori a diametri particellari più piccoli. La forma e la simmetria della nanoparticella stessa può influenzare la popolazione e la geometria del sito attivo. Molti studi hanno anche mostrato che l'ossidazione dell'alcol è fortemente influenzata dall'aggiunta di una base nell'ambiente di reazione.

2.3.1.1 Effetto del supporto

È stato dimostrato che le proprietà catalitiche dell'oro supportato dipendono molto sensibilmente da una serie di fattori quali la dimensione delle particelle del supporto, il pretrattamento, la temperatura di calcinazione e il metodo di preparazione. La natura del materiale di supporto e il suo stato fisico sembrano svolgere uno dei ruoli critici centrali nella catalisi dell'oro. Gli ossidi di metalli di transizione sono generalmente utilizzati come supporto nella catalisi eterogenea. Le prestazioni complessive delle nanoparticelle d'oro supportate sono fortemente dipendenti dalla struttura, dalle proprietà degli ossidi supportanti, e delle interazioni all'interfaccia

oro-ossido. Una vasta gamma di ossidi metallici e altri materiali è stata studiata come supporti per diverse reazioni di ossidazione di alcol tra i quali C^{35} , TiO_2^{36} , $Al_2O_3^{37}$, $MgAl_2O_4^{38}$, SiO_2 , CeO_2^{36} , $\gamma-Ga_2O_3$ e $Ga_2O_3^{39}$. Tuttavia c'è ancora molto che deve essere fatto per comprendere il meccanismo completo delle reazioni di ossidazione degli alcol.

Si è riscontrato che CeO_2 nanoparticellare rende il catalizzatore più attivo rispetto alla titania o al carbone attivo⁴⁰. Questo comportamento della ceria come supporto è stato imputato alla presenza di difetti reticolari di ossigeno che possono agire da siti dove dell'ossigeno molecolare può assorbire sul supporto. È stato osservato invece che il procedimento di preparazione come la riduzione di un flusso d'idrogeno a 300 °C o il trattamento termico in flusso d'aria a temperatura tra 100 e 400 °C non sembra influenzare in maniera significativa l'attività catalitica del catalizzatore risultante di Au/np CeO_2 .

Il loading di oro sul supporto è un altro parametro che controlla l'attività del catalizzatore. È stato riportato che quei materiali aventi basso carico di fase attiva risultano più attivi. Questo fatto è stato interpretato come derivante dall'effetto cooperativo sul catalizzatore della superficie del supporto e della fase attiva. Così, se la superficie del supporto è in gran parte coperta dalle nanoparticelle di oro, diminuisce l'attività del catalizzatore fino a diventare inattivo.

2.3.1.2 Effetto delle dimensioni delle nanoparticelle

È stato dimostrato sia sperimentalmente sia teoricamente che l'attività delle nanoparticelle di Au nell'ossidazione del CO aumenta con il diminuire della dimensione delle particelle⁴¹ ed è fortemente influenzata dal tipo di supporto utilizzato. Tuttavia, Au bulk è stato impiegato in alcune reazioni di ossidazione il che indica che la presenza di particelle più grandi di Au può essere favorevole per certe reazioni di ossidazione.

Alcuni studi hanno mostrato l'effetto della dimensione delle nanoparticelle d'oro nell'ossidazione di alcol usando TiO_2 e CeO_2 come supporti per l'ossidazione aerobica dell'alcol benzilico. Haider *et al.* dopo aver preparato vari catalizzatori con dimensioni delle particelle di Au nell'intervallo 1,3-11,3 nm, ed averli poi testati per l'ossidazione aerobica dell'alcol benzilico, hanno mostrato che vi è un enorme effetto

della dimensione delle particelle d'oro⁴². L'attività ottimale è stata osservata per i catalizzatori con una dimensione media delle particelle di 6,9 nm, mentre le particelle più piccole e più grandi hanno mostrato una scarsa attività. Questo comportamento è stato osservato indipendentemente dal supporto (CeO_2 o TiO_2) e dalle condizioni di reazione applicate. Risultati simili sono stati riportati da Zheng e Stucky per l'ossidazione aerobica di etanolo usando Au supportato su silice⁴³.

2.3.1.3 Effetto della base

Prati e Rossi sono stati i primi a dimostrare che gli alcol, in particolare i dioli e gli zuccheri, possono essere ossidati a corrispondenti acidi con catalizzatori di oro, ma solo in presenza di una base⁴⁴. Un'osservazione analoga è stata riportata anche da Carretin et al. dove il 100% di selettività a glicerato di sodio è stata osservata nella reazione di ossidazione del glicerolo quando la reazione è stata condotta con l'aggiunta di NaOH, mentre in assenza di questa non è stata osservata alcuna conversione⁴⁵. La presenza di una base è quindi essenziale per una reazione di ossidazione di un alcol, ad esempio, come mostrato in Figura 2-5, l'aggiunta di KOH promuove l'ossidazione dell'alcool benzilico a benzoato di metile⁴⁶.

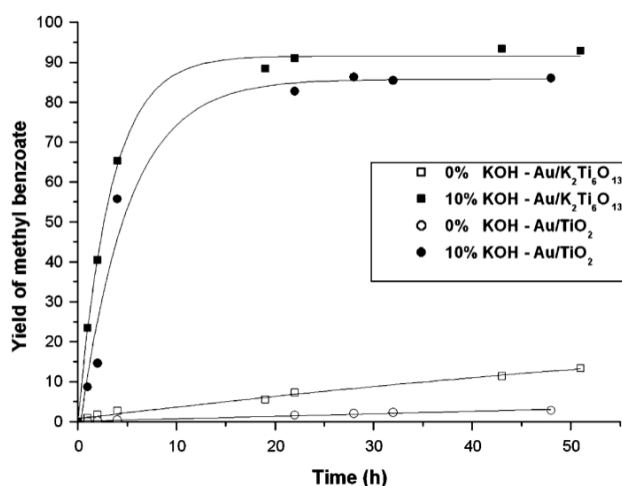


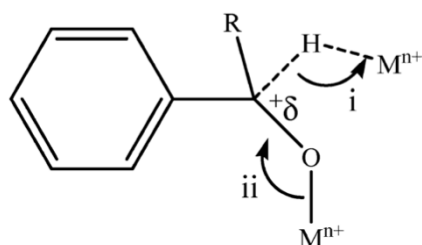
Figura 2-5 Effetto dell'aggiunta di una base sulla reazione di ossidazione di alcol.

Al contrario si è osservato che i catalizzatori quali $\text{Au}/\text{Ga}_3\text{Al}_3\text{O}_9$ possono anche eseguire l'ossidazione aerobica di alcol a temperatura ambiente senza l'aggiunta di una base, come anche l'ossidazione di etanolo ad acido acetico.

L'effetto della presenza di una base nell'ossidazione di alcol è quindi un parametro critico perché avvengano alcune reazioni.

2.3.2 Meccanismo di reazione

Per quanto riguarda il meccanismo di ossidazione aerobica degli alcol, è ormai consolidato che il primo step di reazione sia la formazione dell'alcolato per deidrogenazione dell'ossidrilico da parte della fase attiva del catalizzatore. Vi sono poi alcune prove, sulla base della marcatura isotopica al deuterio e l'influenza dei sostituenti elettron attrattori o donatori sugli alcol benzilici, che indicano che lo stadio successivo, e stadio limitante della reazione, sia il trasferimento dell'idruro dal carbonio legato al gruppo alcolico al metallo³⁴. Questo trasferimento è un meccanismo concertato ma asincrono con la formazione del doppio legame C=O. Lo stato di transizione proposto è indicato nello Schema 2-14. In questo modo, la formazione di acqua avviene nelle fasi successive e indipendenti non correlate alla formazione del carbonile. La prova di questo è stata ottenuta mediante spettroscopia IR in cui, in assenza di ossigeno, viene osservata la comparsa di un gruppo carbonilico e di un legame metallo-idruro.



Schema 2-14 Stato di transizione e cambiamento dei legami proposti per l'ossidazione aerobica degli alcol benzilici. i) trasferimento dell'idruro, ii) formazione del doppio legame; i avviene prima di ii.

Successivamente, con l'aggiunta di ossigeno nella cella dei reazione, il legame metallo-idruro scompare e l'acqua viene formata. Attualmente i dettagli di come il metallo idruro si trasformi in acqua e un atomo di metallo libero è un punto chiave che merita uno studio dettagliato perché questo processo può anche essere utile in processi apparentemente non correlati come la sintesi di perossidi o la scissione dell'acqua per produzione di energia.

In accordo con questi dati Davis *et al.*⁴⁷ ha studiato una possibile cinetica delle reazioni di ossidazione dell'etanolo e del glicerolo ad acidi carbossilici. Esperimenti di etichettatura con $^{18}\text{O}_2$ e H_2^{18}O hanno confermato che gli atomi di ossigeno incorporati nel prodotto finale provengono dagli ioni idrossido e non dall'ossigeno molecolare. Inoltre, è stata dimostrata l'importanza fondamentale della presenza di una base nelle reazioni catalizzate dall'oro, mediante calcoli con studi teorici delle energie di attivazione dei vari possibili step di reazione su piani reticolari di Au (111) e Pd (111) (Tabella 2-1).

Step #	Step	Au(111)		Pt(111)	
		ΔH_{RXN}	E_{ACT}	ΔH_{RXN}	E_{ACT}
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^* + * \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^* + \text{H}^*$	+196	204	+98	116
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^* + \text{H}_2\text{O}^*$	+13	22	-5	18
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^* + * \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}^* + \text{H}^*$	-40	46	-62	15
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}^* + \text{H}_2\text{O}^*$	-222	12	-165	24
5	$\text{CH}_3\text{CHO}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOOH}^* + *$	-33	5	-5	5
6	$\text{CH}_3\text{CHOOH}^* + * \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}^* + \text{H}^*$	-151	21	-154	13
7	$\text{CH}_3\text{CHOOH}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}^* + \text{H}_2\text{O}^*$	-334	29	-258	17

The * represents a catalytic site on the surface. All values in kJ mol^{-1} .²³

Tabella 2-1 ΔH di reazione e energie di attivazione per l'ossidazione dell'etanolo calcolate su Au (111) e Pd (111) in acqua.

Davis ha ipotizzato infine vari possibili meccanismi di reazione per la trasformazione del metallo idruro in acqua (Tabella 2-2)⁴⁷ ad opera dell'ossigeno molecolare, che funge quindi da rigeneratore di ioni idrossido e non da diretto ossidante dell'alcol per dissociazione atomica sulla superficie dell'oro, in quanto l'energia di attivazione per questo stadio sarebbe troppo elevata.

Step #	Step	Au(111)	Pt(111)
		E_{ACT}	E_{ACT}
1	$\text{O}_2^* + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{OOH}^* + \text{OH}^*$	16	18
2	$\text{OOH}^* + * \rightarrow \text{O}^* + \text{OH}^*$	83	52
3	$\text{OOH}^* + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2^* + \text{OH}^*$	48	41
4	$\text{H}_2\text{O}_2^* + * \rightarrow \text{OH}^* + \text{OH}^*$	71	29
5	$\text{OH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}^* + *$	39	30

The * represents a catalytic site on the surface.²³

Tabella 2-2 Ruolo dell' O_2 nell'ossidazione degli alcol. Energie di attivazione calcolate su Au (111) e Pd (111) in acqua.

-
- ¹ Thomas, J. T.; Raja, R. *Annual Review of Material Research* **2005**, 35, 315.
- ² Besson, M.; Gallezot, P. *Catal. Today* **2003**, 81, 547.
- ³ Mallat, T.; Baiker, A. *Catal. Today* **1994**, 19, 247.
- ⁴ Besson, M.; Gallezot, P. *Catal. Today* **2000**, 57, 127.
- ⁵ Pinxt, H.; Kuster, B.; Marin, G. *Appl. Catal.* **2000**, 191, 45.
- ⁶ Mallat, T.; Bodnar, Z.; Baiker, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 70, 377.
- ⁷ Jenzer, G.; Sueur, D.; Mallat, T.; Baiker, A. *Chem. Commun* **2000**, 2247.
- ⁸ Baba, T.; Kameta, K.; Nishiyama, S.; Tsuruya, S.; Masai, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1990**, 63, 255.
- ⁹ Garcia, R.; Besson, M.; Gallezot, P. *Appl. Catal.* **1995**, 127, 165.
- ¹⁰ Vinke, P.; van Dam H. E.; van Bekkum, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, 55, 147.
- ¹¹ Keresszegi, C.; Grunwaldt, J. D.; Mallat, T.; Baiker, A. *Chem. Commun.* **2003**, 2304.
- ¹² Grunwaldt, J. D.; Keresszegi, C.; Mallat, T.; Baiker, A. *J. Catal.* **2003**, 213, 291.
- ¹³ Schuurman, Y.; Kuster, B. F. M.; van der Wiele, K.; Marin, G. B. *Appl. Catal. A-Gen.* **1992**, 89, 31.
- ¹⁴ Keresszegi, C.; Bugi, T.; Mallat, T.; Baiker, A. *J. of Catal.* **2002**, 211, 244.
- ¹⁵ Keresszegi, C.; Bugi, T.; Mallat, T.; Baiker, A. *J. of Catal.* **2004**, 225, 138.
- ¹⁶ Markusse, A. P.; Kuster, B. F. M.; Schouten, J. C. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2000**, 158, 215.
- ¹⁷ Markusse, A. P.; Kuster, B. F. M.; Schouten, J. C. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, 126, 273.
- ¹⁸ Mavrikakis, M.; Barteau, M. A. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1998**, 131, 135.
- ¹⁹ Keresszegi, C.; Grunwaldt, J. D.; Mallat, T.; Baiker, A. *J. of Catal.* **2004**, 222, 268.
- ²⁰ Fordham, P.; Besson, M.; Gallezot, P. *Catal. Lett.* **1997**, 46, 195.
- ²¹ Mallat, T.; Bodnar, Z.; Baiker, A.; Greis, O.; Strubig, H.; Reller, A. *J. of Catal.* **1993**, 142, 237.
- ²² Karski, S.; Witonska, I. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2003**, 191, 87.
- ²³ Wenkin, M.; Ruiz, P.; Delmon, B.; Devillers, M. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2002**, 180, 141.
- ²⁴ Mallat, T.; Bodnar, Z.; Hug, P.; Baiker, A. *J. Catal.* **1995**, 153, 131.
- ²⁵ Mallat, T.; Bodnar, Z.; Hug, P.; Baiker, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 78, 377.
- ²⁶ Lefranc, H. European Patent 0 667 331 B1, Rhodia Chimie, France **1999**.
- ²⁷ Besson, M.; Flèche, G.; Fuertes, P.; Gallezot, P.; Lahmer, F. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, 115, 217.
- ²⁸ Mallat, T.; BronniMann, C.; Baiker, A.; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1997**, 117, 425.
- ²⁹ Haruta, M. *Catal. Today* **1997**, 36, 153.

-
- ³⁰ Mori, K.; Hara, T.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 10657.
- ³¹ Abad, A.; Amela, C.; Corma, A.; Garcia, H. *Tetrahedron* **2006**, 62, 6666.
- ³² Enache, D. I.; Barker, D.; Edwards, J. K.; Taylor, S. H.; Knight, D. W.; Carley, A. F.; Hutchings, G. J. *Catal. Today* **2007**, 122, 407.
- ³³ Alhumaimess, M.; Lin, Z.; Weng, W.; Dimitratos, N.; Dummer, N. F.; Taylor, S. H.; Bartley, J. K.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. *ChemSusChem* **2012**, 5, 125.
- ³⁴ Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2096.
- ³⁵ Carretin, S.; McMorn, P.; Johnston, P.; Griffin, K.; Kiely, C.J.; Attard, G.A.; Hutchings, G.J. *Top. Catal.* **2004**, 27, 131.
- ³⁶ Haider, P.; Kimmerle, B.; Krumeich, F.; Kleist, W.; Grunwaldt, J.D.; Baiker, A. *Catal. Lett.* **2008**, 125, 125.
- ³⁷ Bianchi, C.; Porta, F.; Prati, L.; Rossi, M. *Top. Catal.* **2000**, 3, 231.
- ³⁸ Christensen, C.H.; Jørgensen, B.; Rass-Hansen, J.; Egeblad, K.; Madsen, R.; Klitgaard, S.K.; Hansen, S.M.; Hansen, M.R.; Andersen, H.C. Riisager, A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 4648.
- ³⁹ Su, F.Z.; Chen, M.; Wang, L.C.; Huang, X.S.; Liu, Y.M.; Cao, Y.; He, H.Y.; Fan, K.N. *Catal. Commun.*, **2008**, 9, 1027.
- ⁴⁰ Abad, A.; Concepción, P.; Corma, A.; García, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4066.
- ⁴¹ Grisel, R.; Weststrate, K.J.; Gluhoi, A.; Nieuwenhuys, B.E. *Gold Bull.*, **2002**, 35,39.
- ⁴² Haider, P.; Kimmerle, B.; Krumeich, F.; Kleist, W.; Grunwaldt, J.D.; Baiker, A. *Catal. Lett.* **2008**, 125, 169.
- ⁴³ Zheng, N.; Stucky, G.D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 14278.
- ⁴⁴ Bianchi, C.; Porta, F.; Prati, L.; Rossi, M. *Top. Catal.*, **2000**, 13, 231.
- ⁴⁵ Carretin, S.; McMorn, P.; Johnston, P.; Griffin, K.; Kiely, C.J.; Hutchings, G.J. *Phys. Chem.*, **2003**, 5, 1329.
- ⁴⁶ Klitgaard, S.K.; DeLa Riva, A.T.; Rebecka, S.H.; Werchmeister, M.; Christensen, C.H. *Catal. Lett.*, **2008**, 126, 213.
- ⁴⁷ Davis, S.E.; Ide, M.S.; Davis, R.J. *Green Chem.* **2013**, 15, 17.

CAPITOLO 3

Derivati del 5-idrossimetilfurfurale (HMF)

3.1 Introduzione

Negli ultimi anni l'utilizzo di materiali contenenti glucosio per la sintesi del 5-idrossimetilfurfurale ha apportato innumerevoli vantaggi, specialmente dal punto di vista economico. La conversione del fruttosio, attraverso l'utilizzo di semplici acidi di Bronsted, è un processo piuttosto costoso dato che questo zucchero non è di facile reperibilità. Questo problema può essere risolto producendo fruttosio in situ: è stato dimostrato che l'isomerizzazione di glucosio in fruttosio con successiva disidratazione a dare HMF è realizzabile in rese elevate (70-80%) utilizzando degli acidi di Lewis come catalizzatori e i liquidi ionici come solventi¹, aprendo la strada all'uso della più abbondante materia prima grezza, ovvero biomasse lignocellulosiche².

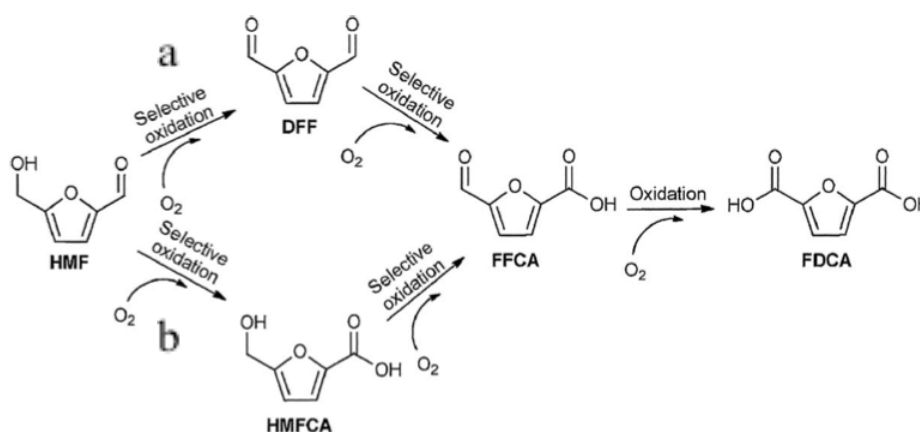
Anche se l'introduzione di materiali derivanti da zucchero nelle applicazioni industriali è in questo momento ancora alla sua infanzia, per motivi quali la mancanza di conoscenza delle loro proprietà fisico-chimiche dettagliate, la bassa competitività del prezzo rispetto ai prodotti chimici derivati dal petrolio e l'esistenza di pochi processi industriali consolidati, diversi importanti building blocks sono stati preparati dall'HMF, mettendone in evidenza l'elevato potenziale per la sostituzione delle materie prime derivanti da combustibili fossili. I campi di applicazione dei derivati dell'HMF spaziano tra solventi, monomeri, rivestimenti, adesivi, sigillanti e intermedi della chimica fine o farmaceutici.

3.2 Sintesi di derivati del 5-idrossimetilfurfurale

Le possibili applicazioni sintetiche dell'HMF sono strettamente correlate alla natura dei gruppi funzionali presenti e alla presenza dell'anello furanico. Si possono infatti effettuare trasformazioni del gruppo aldeidico, reazioni sul gruppo alcolico e sull'anello furanico, riduzioni ed ossidazioni selettive.

3.2.1 Prodotti di ossidazione

I prodotti di ossidazione dei gruppi alcolico ed aldeidico dell'HMF sono riportati nello Schema 3-1.



Schema 3-1 Prodotti di ossidazione dell'HMF.

DFF

L'ossidazione selettiva del gruppo alcolico dell'HMF alla corrispondente aldeide con la formazione del 2,5-diformilfurano (DFF) (reazione "a" Schema 3-1) attrae molta attenzione poiché permette di sintetizzare un composto molto versatile, in quanto può essere utilizzato come monomero per la sintesi di biopolimeri a base furanica, e come intermedio di farmaci, agenti antifungini, leganti macrociclici e agenti reticolanti³.

La sintesi della DFF è stata studiata usando ossidanti classici come BaMnO₄, KMnO₄, NaOCl, PCC, TMACC e TEMPO, molto costosi, corrosivi o velenosi. Solo recentemente sono stati messi a punto processi che prevedono l'utilizzo di un ossidante a buon mercato, non corrosivo e non tossico: l'ossigeno molecolare. Così,

l'ossigeno molecolare o l'aria sono stati impiegati come ossidanti per la sintesi di DFF in presenza di differenti catalizzatori omogenei ed eterogenei. Sono stati studiati diversi composti inorganici a base di vanadio come $V_2O_5-TiO_2$, $VOPO_4$, $VOHPO_4$, $VO(PO_3)_3$ e $(VO)_2P_2O_7-SiO_2$ ⁴; il sistema più attivo è risultato essere il $V_2O_5-TiO_2$ con il quale si ottengono rese in DFF del 90% a 90°C in 4 ore studiati da Moreau e collaboratori⁵.

HMFCa

Ci sono molti esempi in letteratura per l'ossidazione selettiva del gruppo aldeidico dell'HMF all'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCa) (reazione "b" Schema 3-1), che utilizzano ossido di argento o una miscela di ossidi di rame e argento in condizioni basiche⁶. Gorbanev e collaboratori⁷ hanno riportato la formazione di HMFCa come prodotto intermedio durante l'ossidazione aerobica di HMF a FDCA utilizzando $Au-TiO_2$ in ambiente acquoso basico a temperatura ambiente. Hanno studiato la relazione tra i prodotti formati in funzione della quantità di base e della pressione di O_2 e hanno osservato che a pressioni più basse e con basse concentrazioni di base viene favorita la formazione dell'intermedio HMFCa piuttosto che la sua ossidazione a FDCA.

Anche Casanova⁸ ha osservato la formazione di HMFCa come prodotto intermedio durante l'ossidazione aerobica dell'HMF catalizzata da oro nanoparticellare. È riportata una resa del 100% in HMFCa a 25°C dopo 4 ore di reazione. Più recentemente, Davis⁹ ha ottenuto il 92% di selettività in HMFCa con il 100% di conversione di HMF promossa da $Au-C$ e $Au-TiO_2$ in condizioni basiche.

FDCA

È ben noto che l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) è un promettente building block derivato dalla conversione delle biomasse, in quanto è un possibile sostituto dell'acido tereftalico, un composto ampiamente utilizzato in diversi poliesteri come il PET e come intermedio per altri polimeri, in chimica fine e per prodotti farmaceutici e agrochimici. La sintesi di FDCA, pertanto, è considerata un processo rappresentativo per la bioraffineria come alternativa alla produzione di chemicals da petrolio.

L'ossidazione dell'HMF a FDCA è stata studiata utilizzando vari ossidanti stechiometrici come N_2O_4 , HNO_3 e $KMnO_4$ ¹⁰ e con catalizzatori omogenei impiegati nella sintesi industriale dell'acido tereftalico (Co/Mn/Br)¹¹.

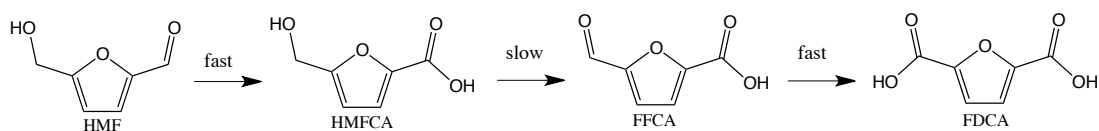
Sono stati studiati inoltre numerosi catalizzatori eterogenei, utilizzando come ossidante ossigeno molecolare. Sistemi a base di platino supportato hanno permesso l'ottenimento di rese quasi quantitative di FDCA con l'ausilio di quantità stechiometriche di base per mantenere in soluzione il diacido in forma salificata¹².

Recentemente, è stato scoperto che catalizzatori a base di nanoparticelle d'oro supportate sono molto attivi nella sintesi di FDCA e molti ricercatori hanno focalizzato la loro attenzione sulla ricerca dei migliori supporti per questi sistemi per incrementare la resa in diacido. Corma et al.¹³ hanno studiato l'ossidazione di HMF con sistemi a base di nanoparticelle d'oro su diversi supporti quali C, CeO_2 , Fe_2O_3 e TiO_2 nelle stesse condizioni di reazione. Au/ CeO_2 e Au/ TiO_2 hanno riportato le migliori attività, raggiungendo rese quantitative in FDCA a 65°C per 8 ore sotto 10 bar di aria e con un rapporto NaOH/HMF pari a 4.

Inoltre sono stati preparati catalizzatori bimetallici Au/Cu supportati su TiO_2 ^{14,15} che hanno mostrato anch'essi rese del 100% in FDCA a 110°C. Per questi sistemi sono stati studiati gli effetti delle variazioni di tutte le condizioni di reazione e del rapporto Au/Cu sulle selettività nei vari prodotti.

Un altro supporto esaminato per le nanoparticelle di oro è l'idrotalcite (HT)¹⁶. Questo sistema ha riportato ottimi risultati nell'ossidazione dell'HMF anche in assenza di una base con rese quantitative in diacido a 95°C e pressione atmosferica.

Per tutti i catalizzatori elencati sopra è stato riportato come meccanismo di reazione l'ossidazione prima del gruppo aldeidico dell'HMF a dare HMFCFA seguendo lo Schema 3-2, in quanto non è mai stata riscontrata la presenza di DFF.



Schema 3-2 Ossidazione dell'HMF a FDCA.

3.2.2 Prodotti di riduzione

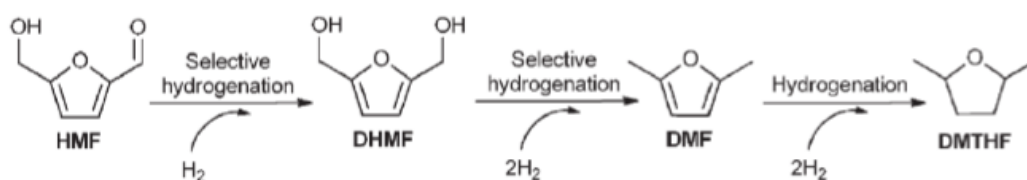
BHMF

La riduzione selettiva del gruppo aldeidico dell'HMF porta alla formazione del 2,5-bis(idrossimetil)furano (BHMF o DHMF) o alcol 5-idrossimetilfurfurilico, che è un importante building block usato nella produzione di polimeri e di schiume poliuretatiche¹⁷.

L'idrogenazione dell'HMF in mezzo acquoso è stata studiata in presenza di Ni, Cu, Pd, Pt e Ru come catalizzatori e i miglior risultati sono stati ottenuti usando Pt/C, PtO₂ o 2CuO•Cr₂O₃ ottenendo rese del 100% in BHMF¹⁸. L'utilizzo invece di Pd/C o catalizzatori Nichel-Raney hanno portato all'idrogenazione anche dell'anello furanico formando il 2,5-bis(idrossimetil)tetraidrofurano.

Furani

Il dimetilfurano (DMF) ed il metilfurano (MF) sono considerati dei composti molto promettenti come carburanti o additivi per il gasolio per la loro elevata densità energetica, grazie all'alto punto di ebollizione e l'idrofobicità che li caratterizzano. Il DMF può essere prodotto dall'idrogenazione selettiva dell'HMF che coinvolge l'idrogenazione del gruppo aldeidico, l'idrogenolisi del gruppo idrossile e la preservazione dell'anello furanico (che condurrebbe altrimenti ad un inutile consumo di idrogeno). Tuttavia, va notato che il DMF può essere ulteriormente idrogenato in DMTHF (Schema 3-3) che è anch'esso un eccellente combustibile. In letteratura è riportato l'uso di sistemi catalitici a base Cu-Ru supportati su carbone¹⁹, col quale si ottengono rese in DMF del 71% in 1-butanolo partendo da HMF. Un altro catalizzatore molto attivo è il Pd/C con il quale, in presenza di HCOOH, H₂SO₄ e THF come solvente, si raggiunge il 95% di resa in DMF²⁰.



Schema 3-3 Percorso di reazione per l'idrogenazione dell'HMF.

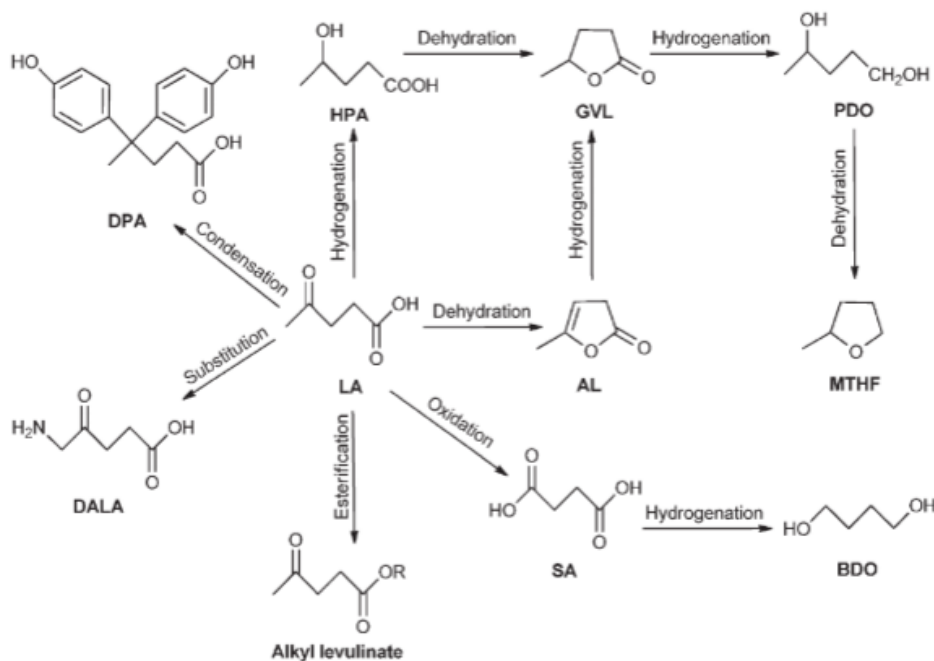
3.2.3 Prodotti di idrolisi

Acido Levulinico

L'acido levulinico è un composto molto importante che è stato selezionato dal Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti come building block per lo sviluppo dei processi della bioraffineria. Questo può essere facilmente ottenuto da HMF, 5-clorometilfurfurale (CMF) e 5-bromometilfurfurale (BMF) con rese tra 70 e 95%²¹ e dall'alcol furfurilico derivante dall'idrogenazione selettiva del furfurale in presenza di un catalizzatore acido²². Tuttavia, la produzione attuale di acido levulinico è basata prevalentemente sulla disidratazione di fruttosio, glucosio, cellulosa e amido ad HMF e la successiva idrolisi in presenza di HCl, HBr, H₂SO₄ o H₃PO₄²³.

Più recentemente sono stati studiati catalizzatori solidi come resine a scambio ionico e zeoliti e acidi di Lewis come CrCl₃ e AlCl₃²⁴, con i quali si ottengono rese in acido levulinico dal 23 al 76%.

L'acido levulinico può essere utilizzato per la sintesi di una vasta gamma di carburanti e prodotti chimici (Schema 3-4), come alchil levulinati²⁵, γ -valerolattone (GVL)²⁶, MTHF, α -angelicalattone (AL)²⁷, 1,4-pentandiolo (PDO), acido 4-idrossipentanoico (HPA), acido succinico (SA) e acido difenolico (PDA)²⁸.



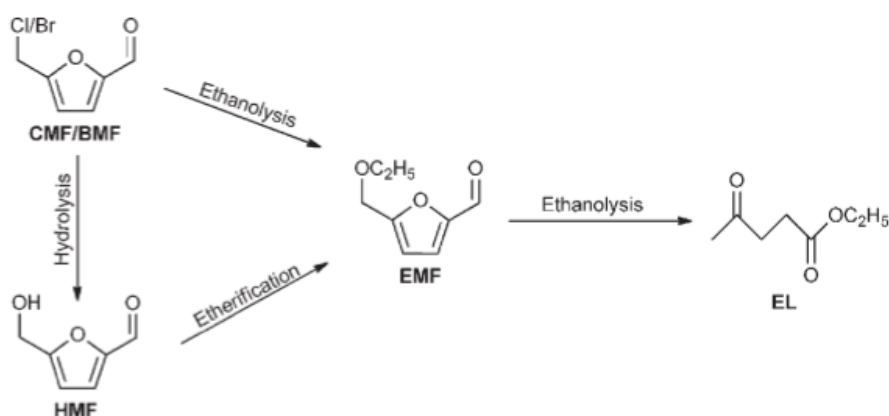
Schema 3-4 Derivati dell'acido levulinico.

3.2.4 Prodotti di eterificazione

Uno dei più importanti prodotti di eterificazione derivanti da HMF è il 5-etossimetilfurfurale (EMF), in quanto può essere impiegato come additivo per il diesel per il suo elevato valore di densità energetica (30,3 MJ/L). Sono stati riportati vari lavori²⁹ sull'eterificazione dell'HMF con etanolo in presenza di H₂SO₄ e acido p-toluensolfonico, con i quali sono state ottenute rispettivamente rese in EMF dell'81 e 75% a 75°C e 24 ore. Tuttavia, è stato riscontrato che sopra i 120°C è favorita la reazione consecutiva che porta all'etil levulinato (Schema 3-5).

Sono stati studiati inoltre dei catalizzatori acidi solidi, come ad esempio varie resine a scambio ionico e SO₄²⁻/SiO₂, che hanno mostrato buone attività e rese in EMF tra 40 e 55% a 75°C e 24 ore.

In aggiunta, CMF e BMF si sono rivelati più attivi dell'HMF; con questi substrati infatti si raggiungono rese in EMF del 95 e 100% a temperatura ambiente dopo 8 ore e a 80°C dopo 2,5 ore rispettivamente³⁰.



Schema 3-5 Sintesi dell'EMF.

-
- ¹ Yu, S.; Brown, H. M.; Huang, X. W.; Zhou, X. D.; Amonette, J. E.; Zhang, Z. C.; *Appl. Catal.*, **2009**, 361, 117.
- ² Binder, J. B.; Raines, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1979.
- ³ Amarasekara, A. S.; Green, D.; Williams, L. D.; *Eur Polym J* **2009** 45, 595.
- ⁴ Halliday, G. A.; Young, R. J.; Grushin, V.V.; *Org. Lett.*, **2003**, 5, 2003.
- ⁵ Moreau, C.; Durand, R.; Pourcheron, C.; Tichit, D.; *Stud. Surf. Sci. Catal*, **1997**, 108, 399.
- ⁶ Elhajj, T.; Masroua, A.; Martin, J. C.; Descotes, G.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1987, 855.
- ⁷ Gorbanev, Y. Y.; Klitgaard, S. K.; Woodley, J. M.; Christensen, C. H.; Riisager, A. *ChemSusChem*, **2009**, 2, 672.
- ⁸ Casanova, O.; Iborra, S.; Corma, A., *ChemSusChem*, **2009**, 2, 1138.
- ⁹ Davis, S. E.; Houk, L. R.; Tamargo, E. C.; Abhaya K. D.; Davis R. J. *Catalysis Today*, **2011**, 160, 55.
- ¹⁰ Miura, T.; Kakinuma, H.; Kawano, T.; Matsuhisa, M. **2008** US Patent US-7411078.
- ¹¹ Partenheimer, W.; Grushin, V. V. **2001** *Adv Synth Catal* 343,102.
- ¹² Lilga, M. A.; Hallen, R. T.; Gray, M. *Top. Catal.*, **2010**, 53, 1264.
- ¹³ Casanova, O.; Iborra, S.; Corma, A. *ChemSusChem*, **2009**, 2, 1138.
- ¹⁴ Pasini, T.; Piccinini, M.; Blosi, M.; Bonelli, R.; Albonetti, S.; Dimitratos, N.; Lopez-Sanchez, J. A.; Sankar, M.; He, Q.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J.; Cavani, F. *Green Chem.* **2011** 13, 8, 2091.
- ¹⁵ Albonetti, S.; Pasini, T.; Lolli, A.; Blosi, B.; Piccinini, M.; Dimitratos, N.; Lopez-Sanchez, J. A.; Morgan, D. J.; Carley, A. F.; Hutchings G. J.; Cavani, F. *Catal. Today* **2012**, 195 (1), 120.
- ¹⁶ Gupta, N. K.; Nishimura, S.; Takagaki, A., Ebitani, K. *Green Chem* **2011**, 13, 824.
- ¹⁷ Moreau, C.; Belgacem, M. N.; Gandini, A. *Top. Catal.*, **2004**, 27, 11.
- ¹⁸ Schiavo, V.; Descotes, G.; Mentech, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1991**, 704.
- ¹⁹ Gupta, N. K.; Nishimura, S.; Takagaki, A.; Ebitani, K. *Green Chem.*, **2011**, 13, 824.
- ²⁰ Thananathanachon, T.; Rauchfuss, T. B. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49, 6616.
- ²¹ Kumari, N.; Olesen, J. K.; Pedersen, C. M.; *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 1266.
- ²² Taarning, E.; Osmundsen, C. M.; Yang, X. B.; Voss, B.; Andersen, S. I. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 793.
- ²³ Rackemann, D. W.; Doherty, W. O. S. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* **2011**, 5, 198.
- ²⁴ Xiang, X.; He, L.; Yang, Y.; Guo, B.; Tong, D. M.; Hu, C. W.; *Catal. Lett.* **2011**, 141, 735.
- ²⁵ Pasquale, G.; Vázquez, P.; Romanelli, G.; Baronetti, G. *Catal. Commun.*, **2012**, 18, 115.

-
- ²⁶ Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Bond, J. Q.; Root, T. W.; Dumesic, J. A.; *ChemSusChem*, **2011**, 4, 1078.
- ²⁷ Bozell, J. J.; Moens, L.; Elliott, D. C.; Wang, Y.; Neuenschwander, G. G.; Fitzpatrick, S. W.; Bilski, R. J.; Jarnefeld, J. L. *Resour., Conserv. Recycl.* **2000**, 28, 227.
- ²⁸ Vyver, S. V. D.; Geboers, J.; Helsen, S.; Yu, F.; Thomas, J.; Smet, M.; Dehaen, W.; Sels, B. F. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 3497.
- ²⁹ Balakrishnan, M.; Sacia, E. R.; Bell, A. T. *Green Chem.*, **2012**, 14, 1626.
- ³⁰ Kumari, N.; Olesen, J. K.; Pedersen, C. M.; *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 1266.

CAPITOLO 4

Parte sperimentale

4.1 Introduzione

Questo lavoro di tesi si è articolato nella sintesi e caratterizzazione di sospensioni colloidali di nanoparticelle mono e bimetalliche di palladio e oro a diverso rapporto molare tra loro, nella preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori ottenuti da queste sospensioni per impregnazione su ossido di titanio TiO_2 come supporto, e infine nei successivi test catalitici di questi sistemi nell'ossidazione in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) con ossigeno.

La sintesi delle nanoparticelle è stata sviluppata in ambiente acquoso, mediante riduzione dei metalli con glucosio in presenza di NaOH e polivinilpirrolidone (PVP) come stabilizzante, mentre i catalizzatori sono stati preparati per incipient wetness impregnation delle sospensioni su TiO_2 .

Le tecniche utilizzate per la caratterizzazione delle sospensioni metalliche e dei catalizzatori sono le seguenti:

- DLS (Dynamic Light Scattering) per la misura del diametro idrodinamico delle particelle in sospensione.
- XRD (X-Ray Diffraction), sia sulla sospensione che sul catalizzatore, per la valutazione del tipo di fasi formate e del diametro medio dei cristalliti metallici.
- XRF (X-Ray Fluorescence) per la valutazione della resa di reazione nella sintesi delle nanoparticelle
- Misura dell'area superficiale dei catalizzatori mediante teoria BET.

- TGA (Thermogravimetric Analysis) e DTA (Differential Thermal Analysis) per la stima della quantità di materiale organico presente sul catalizzatore alla fine della preparazione; tale organico residuo deriva dalla sintesi dei sols.
- TEM (Transmission Electron Microscopy) per la stima delle dimensioni medie delle nanoparticelle e per la valutazione del tipo di fasi presenti.

I catalizzatori preparati sono stati utilizzati per lo studio della reazione di ossidazione in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).

4.2 Materie prime utilizzate

In Tabella 4-1 è riportato l'elenco dei composti e delle materie prime utilizzate per la sintesi delle sospensioni, per la preparazione dei catalizzatori e per l'esecuzione dei test catalitici.

Composto	Stato fisico	MM (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
Polivinilpirrolidone (PVP 25K) (C ₆ H ₉ NO) _n	Solido bianco	114,1	-	Sigma-Aldrich
NaOH	Pellets	40,0	99	Sigma-Aldrich
HAuCl ₄ • 3H ₂ O	Solido giallo	393,83	99,999	Sigma-Aldrich
PdCl ₂	Solido marrone	177,3	≥99,9	Sigma-Aldrich
Glucosio (C ₆ H ₁₂ O ₆)	Solido bianco	180,0	99,9	Fluka
TiO ₂ - DT 51	Solido bianco	-	-	Millennium
5-idrossimetilfurfurale (HMF)	Solido giallo	126,1	98+	Alfa Aesar
Acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA)	Solido marrone	156,1	99,99	Toronto Research Chemicals

Acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCFA)	Solido bianco	142,1	99,99	Toronto Research Chemicals
Acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA)	Solido grigio	140,1	99,99	Toronto Research Chemicals
2,5-diformilfurano (DFF)	Solido giallo	124,1	99,99	Toronto Research Chemicals
Alcol 5-idrossimetilfurfurilico (BHMF)	Solido bianco	128,1	99,99	Toronto Research Chemicals

Tabella 4-1 Materie prime utilizzate.

4.3 Sintesi delle nanoparticelle

Per effettuare la sintesi delle sospensioni di nanoparticelle di palladio, oro e palladio-oro è stata utilizzata una procedura già ottimizzata in prove precedenti^{1,2}.

La procedura consiste nella preparazione di una soluzione acquosa contenente NaOH e polivinilpirrolidone (PVP) in un pallone a tre colli, seguita dal riscaldamento del sistema fino alla temperatura di reazione (95°C). Una volta raggiunta la temperatura richiesta viene aggiunto il glucosio (riducente) e si aspetta nuovamente che il sistema torni a 95°C. A questo punto viene versata la soluzione del precursore del metallo (o di entrambi i precursori nel caso in cui si stia sintetizzando una sospensione bimetallica) previa completa solubilizzazione di questo; nel caso di PdCl₂ sono necessarie alcune gocce di HCl concentrato, maggior tempo e calore per favorire la completa solubilizzazione in H₂O. Una volta versata questa soluzione si lascia reagire il sistema per 2 minuti e 30 secondi e dopodiché si raffredda il tutto in un bagno di ghiaccio.

La formazione della fase metallica avviene mediante riduzione da parte del glucosio, il cui potere riducente è aumentato dalla presenza di NaOH.

La concentrazione di metallo totale ($5 \cdot 10^{-3}$ M) è sempre stata mantenuta costante sia nella sintesi delle nanoparticelle monometalliche sia di quelle bimetalliche Pd-Au.

Gli altri reagenti sono stati inseriti secondo rapporti molari già ottimizzati precedentemente per quanto riguarda le nanoparticelle di oro, mentre è stata

necessaria un'ottimizzazione di questi parametri per le nanoparticelle di palladio. I rapporti molari utilizzati sono i seguenti: $[PVP]/[Pd^{2+}] = 5,50$; $[NaOH]/[Pd^{2+}] = 8$; $[glucosio]/[Pd^{2+}] = 2$; $[PVP]/[Au^{3+}] = 2,75$; $[NaOH]/[Au^{3+}] = 8$; $[glucosio]/[Au^{3+}] = 2$. Per la sintesi delle sospensioni bimetalliche è stata utilizzata una media pesata dei valori ottimizzati per le sintesi delle particelle monometalliche. In Tabella 4-2 sono riportati i rapporti molari utilizzati per ciascuna sintesi effettuata.

Sospensione	% mol $[Pd^{2+}]$	% mol $[Au^{3+}]$	$[PVP]/[Pd^{2+}]+[Au^{3+}]$	$[NaOH]/[Pd^{2+}]+[Au^{3+}]$	$[glucosio]/[Pd^{2+}]+[Au^{3+}]$
Pd	100	0	5,50	8,00	2,00
Pd ₃ Au ₁	75	25	4,81	8,00	2,00
Pd ₁ Au ₁	50	50	4,12	8,00	2,00
Pd ₁ Au ₃	25	75	3,44	8,00	2,00
Pd ₁ Au ₆	14	86	3,14	8,00	2,00
Pd ₁ Au ₉	10	90	3,02	8,00	2,00
Au	0	100	2,75	8,00	2,00

Tabella 4-2 Rapporti molari tra reagenti e metallo totale.

La reazione è stata effettuata in un pallone a tre colli, dotato di termometro, refrigerante e ancoretta magnetica, utilizzando un sistema di riscaldamento tradizionale. Per portare in temperatura il sistema di reazione, il pallone è stato immerso in un bagno di glicole posto su una piastra riscaldante (Figura 4-1).

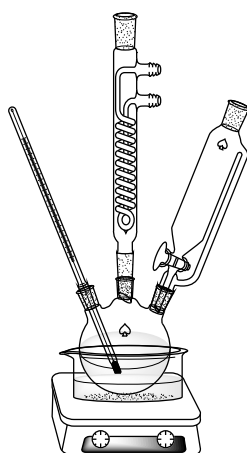


Figura 4-1 Rappresentazione schematica del sistema utilizzato per la sintesi delle sospensioni nanoparticellari.

Procedura sperimentale per la sintesi di Pd

1. Solubilizzazione del precursore PdCl₂ (0,0887 g) in 10 mL di H₂O a caldo con l'aggiunta di 3-4 gocce di HCl concentrato (soluzione marrone).
2. Dissoluzione di 0,3138 g di PVP e 0,1600 g di NaOH in 90 mL di H₂O nel pallone a tre colli.
3. Riscaldamento della soluzione contenente PVP e NaOH fino alla temperatura di reazione di 95°C mantenendo un'agitazione di 600 giri al minuto.
4. Aggiunta al sistema di reazione in temperatura di 0,1800 g di glucosio e, successivamente, della soluzione contenente il precursore.
5. Mantenimento del sistema in temperatura per 2,5 minuti. In questa fase si nota la formazione delle nanoparticelle di palladio di colore marrone.
6. Raffreddamento con un bagno di ghiaccio fino a temperatura ambiente.

La procedura di sintesi per co-nucleazione del sistema Pd-Au è analoga a quella delle sospensioni monometalliche con la differenza che, una volta aggiunta l'opportuna quantità di glucosio alla soluzione di soda e PVP nel pallone, viene versata la soluzione acquosa in cui sono stati solubilizzati entrambi i precursori metallici (PdCl₂ e HAuCl₄) nel rapporto desiderato. I diversi stadi della sintesi possono essere schematizzati come segue (Figura 4-2).

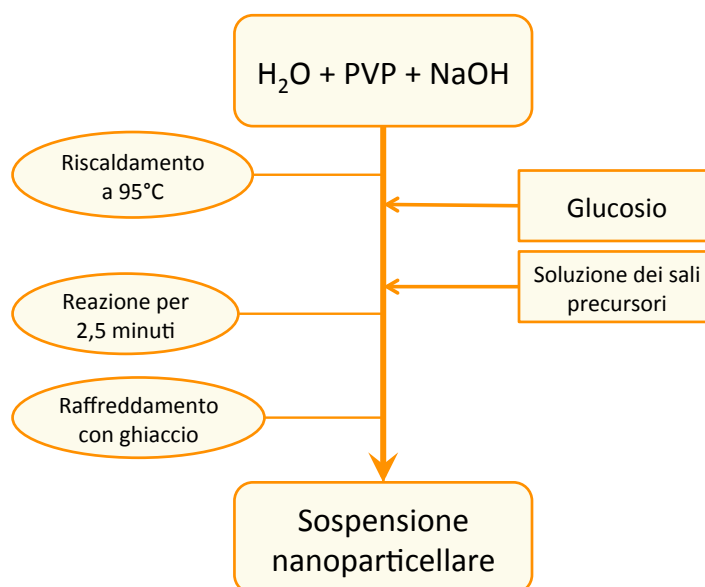


Figura 4-2 Procedura per la sintesi delle nanoparticelle.

4.4 Caratterizzazione delle sospensioni nanoparticellari

Le sospensioni di nanoparticelle metalliche sono state caratterizzate mediante l'utilizzo di quattro tecniche quali DLS, XRD, XRF e TEM. Si riassumono in modo schematico (Figura 4-3) le operazioni eseguite per la caratterizzazione delle sospensioni sintetizzate.

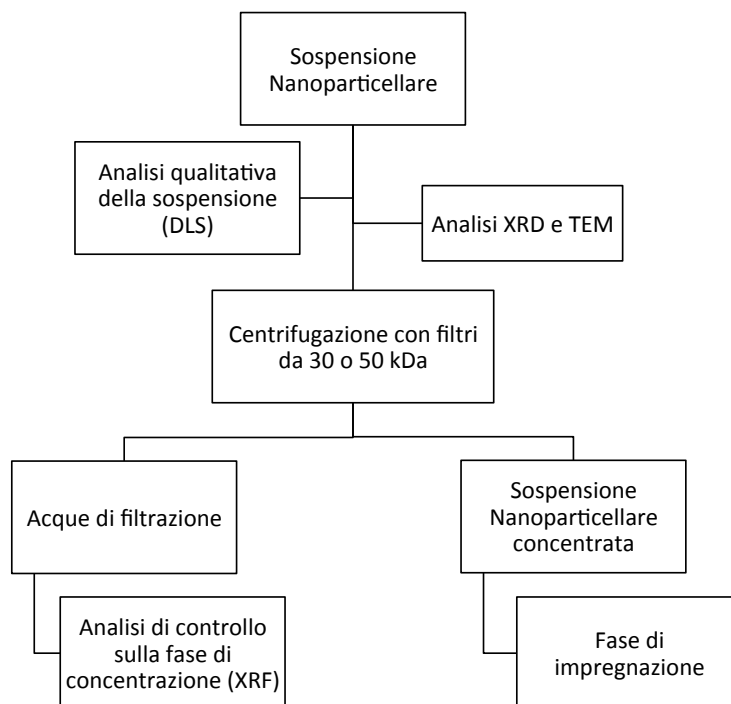


Figura 4-3 Procedura per la caratterizzazione delle sospensioni nanoparticellari.

4.4.1 DLS (Dynamic Light Scattering)

La misura delle dimensioni medie delle particelle in sospensione è stata eseguita, attraverso la tecnica DLS (Dynamic Light Scattering), utilizzando lo strumento *Zetasizer Nanoseries* (Malvern Instruments).

La tecnica DLS si basa sullo scattering subito da un raggio laser che investe una sospensione colloidale, in cui le dimensioni delle particelle sono sub-micrometriche (la rilevabilità dello strumento è compresa tra 0,6 nm a 6 μm).

La tecnica DLS non è invasiva, è fondata sull'assunzione che ogni particella soggetta al moto casuale di tipo *browniano*, investita dalla luce laser, produca il fenomeno di

scattering. La velocità con cui si muovono le particelle è correlata alle loro dimensioni: particelle che possiedono un moto veloce, avranno dimensioni minori rispetto ad altre che si muovono più lentamente. L'intensità della luce diffusa ha una frequenza di fluttuazione dipendente dalla velocità di diffusione delle particelle, che a sua volta dipende dalle loro dimensioni: quindi le dimensioni delle particelle possono essere estrapolate dall'analisi delle fluttuazioni dell'intensità della luce diffusa.

La luce laser, rossa, che investe il campione, con una lunghezza d'onda di 633 nm, viene diffusa dalle particelle in tutte le direzioni e rilevata solo in una direzione, quella in cui viene posizionato il detector. Nello strumento utilizzato, il detector è posizionato ad un angolo di 173° rispetto alla direzione del fascio incidente. Le fluttuazioni dell'intensità della luce sono convertite in segnali elettrici, che vengono elaborati da un correlatore digitale, che fornisce i dati sulle dimensioni (Figura 4-4).

La luce laser emessa dalla sorgente viene attenuata da una lente per ridurre l'intensità del laser ed evitare sovraccarichi del rivelatore. Se il fascio laser non fosse attenuato, una grande quantità di luce sarebbe diffusa ed andrebbe a stimolare il detector (rivelatore) generando errori di determinazione.

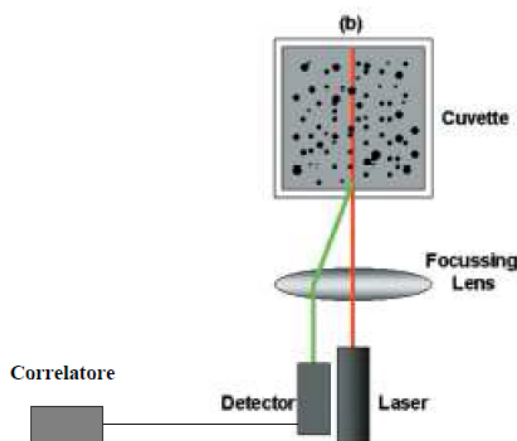


Figura 4-4 Strumentazione del DLS.

Lo strumento misura il diametro idrodinamico delle nanoparticelle, ossia il diametro dell'unità cinetica in movimento, comprendente la sfera di coordinazione e le eventuali specie adsorbite sulla superficie (per esempio polimeri o tensioattivi).

Le concentrazioni di solido consigliabili per avere una misura attendibile dipendono dalle dimensioni delle particelle in sospensione: per diametri minori di 10 nm, è

contemplato solo un limite inferiore di solido ($[conc] > 0,5 \text{ g/L}$), mentre per particelle con diametro compreso tra 10 e 100 nm il range di concentrazione ottimale è compreso tra 0,1 mg/L e il 5% in peso (per densità di 1 g/cm^3), onde evitare fenomeni di interazione particella-particella che, modificando la velocità di diffusione, alterano la stima delle dimensioni.

Un altro effetto negativo dell'alta concentrazione è lo scattering multiplo, che si verifica quando la luce diffusa non passa direttamente al fotorivelatore, ma è nuovamente diffusa da altre particelle, sottostimando le dimensioni.

Il fenomeno dello scattering multiplo viene ridotto grazie al rivelatore posto a 173° rispetto al campione; tale dispositivo rileva le radiazioni retrodiffuse ed è detto NIBS (*non invasive back scattered*). Grazie a questo rivelatore il segnale risulta migliorato, visto che si elimina il problema dello scattering multiplo ed è ridotto l'effetto di eventuali impurezze.

Un accorgimento che lo strumento attua in automatico per migliorare la determinazione delle dimensioni consiste nel variare la posizione di acquisizione della misura nella cuvetta. Infatti, nel caso di particelle molto piccole e poco concentrate, al fine di massimizzare l'effetto di scattering il raggio è focalizzato al centro della sospensione, mentre per sospensioni molto concentrate è focalizzato sulle pareti dove la densità delle particelle è minore, in modo da minimizzare lo scattering multiplo (Figura 4-5).

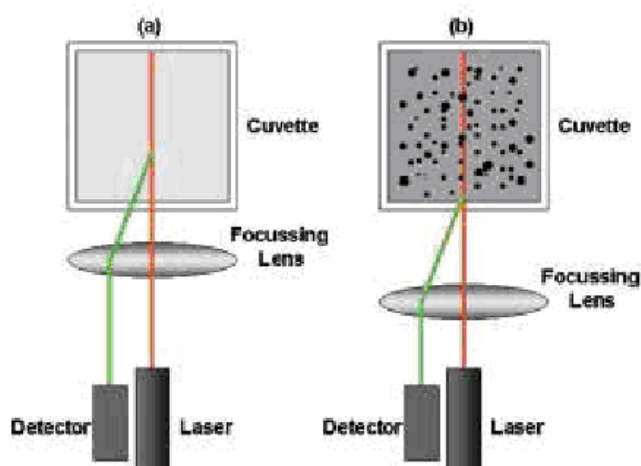


Figura 4-5 Posizioni di misura consigliate per l'analisi: (a) per basse concentrazioni di solido; (b) per alte concentrazioni di solido.

Lo strumento permette di ottenere una distribuzione statistica delle dimensioni, sulla base dell'intensità di scattering. Inoltre, dai risultati ottenuti è possibile ricavare due diverse tipologie di distribuzioni calcolate: la prima fornisce la distribuzione rispetto al volume occupato dalle particelle mentre la seconda rispetto al numero.

Dalla misura si ottengono: una curva di distribuzione granulometrica, un valore di diametro medio, e un indice che fornisce informazioni sul grado di polidispersione (PDI) della sospensione. Tale indice è compreso tra 0 e 1, quanto più è vicino a 0 tanto più la sospensione è monodispersa, mentre per indici pari a 1 le sospensioni si considerano totalmente polidisperse. In generale, una sospensione può considerarsi monodispersa per valori di $PDI \leq 0,2$, mediamente polidispersa per $0,2 \leq PDI \leq 0,5$ e polidispersa per valori superiori a 0,6.

Preparazione dei campioni

Per effettuare l'analisi è necessario diluire il campione in acqua distillata (10 gocce di sospensione in 10 mL di H₂O). Si procede inserendo la cuvetta con la sospensione diluita e disponendola nell'apposito sito dello strumento; per eseguire l'analisi è necessario impostare nel software la viscosità del solvente e un parametro strumentale delle particelle da analizzare. Quest'ultimo parametro, facile da reperire per i metalli puri, diventa più complicato da determinare per le particelle bimetalliche, per le quali si ricorre quindi alla media pesata dei valori noti dei metalli puri (Pd = 1,77; Au = 0,20). Si riportano in tabella i parametri strumentali utilizzati per le diverse sospensioni (Tabella 4-3).

Sospensione	Parametro Strumentale
Pd	1,77
Pd ₃ Au ₁	1,378
Pd ₁ Au ₁	0,985
Pd ₁ Au ₃	0,592
Pd ₁ Au ₆	0,424
Pd ₁ Au ₉	0,357
Au	0,20

Tabella 4-3 Parametri strumentali delle leghe metalliche.

4.4.2 XRD (X-Ray Diffraction)

La diffrattometria di raggi X (XRD) è una tecnica molto utilizzata per lo studio delle proprietà di massa di un solido. Questa tecnica permette di determinare:

- La cristallinità di un solido o di un componente
- La stima della grandezza dei microcristalli presenti
- Il tipo di fasi presenti
- Le dimensioni dell'unità di cella e il tipo di atomi che la compongono.

L'analisi avviene facendo incidere sul campione un fascio collimato di raggi X, che viene diffratto solo in particolari direzioni dello spazio, a seconda delle fasi cristalline presenti seguendo la legge di Bragg:

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

dove n è un numero intero; λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente; d è la distanza interplanare del cristallo e θ è l'angolo di incidenza.

L'intensità del raggio diffratto viene misurata in funzione dell'angolo di diffrazione. Nel corso dell'attività di tesi sono state effettuate analisi XRD su sospensioni nanometriche monometalliche e bimetalliche con lo scopo di determinare le fasi cristalline presenti e le dimensioni delle nanoparticelle. Per valutare le dimensioni dei cristalliti è stata utilizzata l'equazione di Debye-Scherrer:

$$d = K\lambda / b \cos\theta$$

dove b è la larghezza a metà altezza del riflesso, θ è l'angolo di incidenza, λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente e $K \sim 0,9-1$.

Le analisi sono state eseguite a temperatura ambiente con un diffrattometro Bragg/Brentano X'pertPro Panalytical, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame ($K\alpha, \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Per tutti i campioni sono state effettuate analisi di 1000 secondi ogni $0,1^\circ 2\theta$ nella zona tra 35 a $44^\circ 2\theta$ nella quale cadono i riflessi sia del

palladio ($40,4^\circ 2\theta$) che quello dell'oro ($38,2^\circ 2\theta$) per valutare le dimensioni dei cristalli di metallo.

Si è poi andati a verificare se la legge di Vegard è rispettata, secondo la quale il parametro di cella è direttamente proporzionale alla composizione della lega metallica. Il parametro di cella per i vari campioni è stato calcolato con la seguente equazione valida per le celle cubiche.

$$d^2 = \frac{a^2}{(h^2 + k^2 + l^2)}$$

Dove d è la distanza interplanare del cristallo, a il parametro di cella e h, k, l sono gli indici di Miller del riflesso utilizzato per ricavare d con la legge di Bragg (in questo caso 1, 1, 1).

Preparazione del campione

Il campione di sol da analizzare è stato depositato su un vetrino ed essiccato a 120°C per qualche minuto; per aumentare la concentrazione di metallo e rendere più omogeneo il campione sono state fatte diverse deposizioni successive.

4.4.3 TEM (Transmission Electron Microscopy)

La microscopia elettronica in trasmissione (TEM) è una tecnica mediante la quale un fascio di elettroni viene trasmesso attraverso un campione molto sottile (da 5 a 500 nm).

Il microscopio elettronico in trasmissione opera sotto vuoto in assenza di vibrazioni e campi magnetici e fornisce immagini formate dall'interazione degli elettroni trasmessi, che vengono proiettate su uno schermo, rendendole visibili. Gli elettroni del fascio sono generati, solitamente attraverso un processo noto come emissione termoionica da un filamento di tungsteno. Gli elettroni vengono poi accelerati da un potenziale elettrico (100-300 kV) e focalizzati da lenti elettrostatiche ed elettromagnetiche sul campione.

Dalle immagini ottenute è stato poi possibile ricavare una distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle.

I campioni sono stati analizzati con un microscopio TEM/ STEM FEI TECNAI F20, che utilizza un detector HAADF (high angle annular dark field) e lavora ad una potenza di 200 kV.

Preparazione campione

Le sospensioni sono state diluite con H₂O e trattate mediante ultrasuoni per 30 minuti. Queste sono state poi depositate su di un “ holey-carbon film” sostenuto da una griglia di rame ed essiccate a 120°C.

4.4.4 XRF (X-Ray Fluorescence)

Le analisi XRF servono per determinare la composizione chimica di un campione, valutando gli elementi che sono presenti in esso.

Per comprendere il principio che sta alla base di questa tecnica è necessario tenere presente come è fatto un atomo. Il modello atomico classico prevede la presenza di un nucleo contenente protoni carichi positivamente e neutroni con carica neutra, circondati da elettroni disposti su orbitali. Dall'illustrazione in Figura 4-6, si osserva che spostandosi dal nucleo verso l'esterno si trovano i gusci K, L e M; il guscio L è composto da tre sottolivelli, quello M da cinque. Quando un atomo è irradiato da una sorgente di raggi X, può perdere un elettrone producendo una vacanza; l'atomo passa quindi ad uno stato eccitato instabile e tenderà a ristabilire una configurazione elettronica stabile con il trasferimento di un elettrone dal livello energetico superiore al guscio in cui è presente la vacanza. L'elettrone proveniente dal livello energetico superiore ha maggiore energia e quindi si avrà l'emissione di un raggio X, la cui energia dipende dalla differenza di energia presente tra i gusci elettronici. La radiazione emessa è caratteristica di ciascun atomo, poiché ogni atomo ha diversi livelli energetici e in uno spettro è rappresentata da una riga.

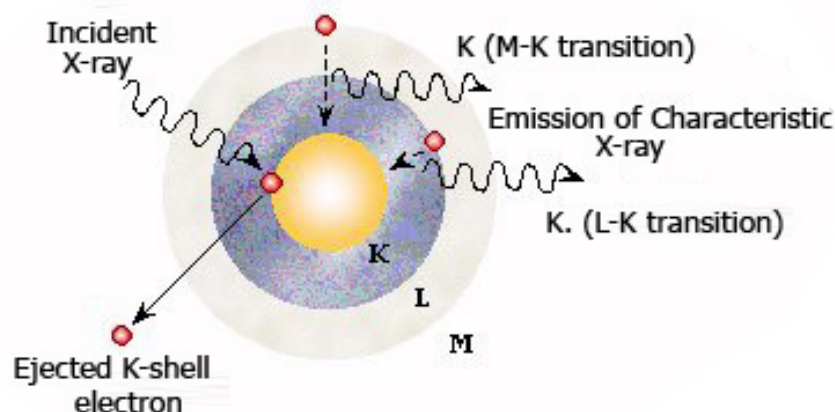


Figura 4-6 Produzione della radiazione caratteristica.

Dato che in un atomo si possono creare diverse vacanze che possono poi essere riempite da elettroni con maggiore energia, emettendo il surplus di energia sotto forma di raggi X, si generano diverse righe di emissione, che sono una vera e propria impronta digitale dell'elemento. Per classificare le diverse righe dello spettro si utilizza la lettera per indicare il guscio da cui è stato espulso l'elettrone (K,L,M) assieme ad una lettera greca (α, β, γ) che indica l'intensità della radiazione.

Questa tecnica analitica è stata impiegata per verificare la resa di reazione nella sintesi delle nanoparticelle, ovvero per essere sicuri che i precursori siano stati ridotti e non rimangano in soluzione come cationi.

Per effettuare le analisi è stato utilizzato uno strumento a Fluorescenza a Raggi X a dispersione di lunghezza d'onda Panalytical Axios Advanced, che impiega come sorgente un anodo di rodio. L'analisi è stata eseguita a pressione ambiente in un flusso di elio.

Preparazione del campione

Per effettuare l'analisi XRF si concentra un'aliquota della sospensione nanoparticellare per centrifugazione a 1700 giri/min utilizzando i filtri Millipore. Questi filtri sono costituiti da una membrana di cellulosa rigenerata avente una massa variabile, in grado di trattenere la sospensione con i metalli e da filtrare la soluzione acquosa, eliminando l'eccesso di PVP e altri reagenti presenti disciolti in acqua. Il

tipo di cellulosa presente nel filtro è strettamente correlato alle dimensioni delle nanoparticelle da filtrare, come mostrato in Tabella 4-4.

Nel nostro caso abbiamo utilizzato filtri Millipore Ultracel da 30 kDa per le sospensioni monometalliche di palladio e filtri da 50 kDa per le altre sospensioni sintetizzate.

Dimensioni nanoparticelle (nm)	Massa cellulosa (kDa)
3-5	10
5-7	30
7-10	50
>10	100

Tabella 4-4 Correlazione tra il tipo di membrana cellulosa e la dimensione delle nanoparticelle.

La frazione acquosa viene quindi prelevata e inserita nell'apposita cella di misura per effettuare l'analisi.

4.5 Preparazione dei catalizzatori supportati

Con le sospensioni nanoparticellari ottenute sono stati preparati diversi catalizzatori, con il metodo dell'incipient wetness impregnation, utilizzando come supporto l'ossido di titanio (TiO_2). La preparazione di un catalizzatore supportato per impregnazione prevede una fase di contatto del supporto con la sospensione contenente i metalli in forma nanoparticellare, in modo che il liquido abbia volume pari a quello dei pori, e una fase di essiccamento, per rimuovere il liquido d'imbibizione. Quest'operazione è generalmente ripetuta 3-4 volte, per riuscire a supportare tutto il metallo. Al termine, il catalizzatore è essiccato in stufa a 120°C per tutta la notte. Per effettuare sempre un numero costante di impregnazioni si concentra la sospensione delle nanoparticelle per ridurre il volume; questo è necessario perché il punto di fango dei supporti è di circa 1 mL per grammo di polvere.

Tutti i catalizzatori preparati hanno un contenuto di metallo totale pari all'1,5% in peso. Si riporta in tabella l'elenco dei catalizzatori ottenuti (Tabella 4-5).

Catalizzatore	Sospensione	Supporto	% wt metallo totale	% wt Pd	% wt Au
Pd-TiO ₂	Pd	TiO ₂	1,5	1,5	0
Pd ₃ Au ₁ -TiO ₂	Pd ₃ Au ₁			0,93	0,57
Pd ₁ Au ₁ -TiO ₂	Pd ₁ Au ₁			0,53	0,97
Pd ₁ Au ₃ -TiO ₂	Pd ₁ Au ₃			0,23	1,27
Pd ₁ Au ₆ -TiO ₂	Pd ₁ Au ₆			0,12	1,38
Pd ₁ Au ₉ -TiO ₂	Pd ₁ Au ₉			0,08	1,42
Au-TiO ₂	Au			0	1,5

Tabella 4-5 catalizzatori preparati.

4.6 Caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori ottenuti sono stati caratterizzati con le seguenti tecniche analitiche: misura dell'area superficiale (teoria BET), XRD (X-Ray Diffraction), TGA (Thermogravimetric analysis) e DTA (Differential thermal analysis). Per alcuni campioni è stata effettuata anche un'analisi al TEM (Transmission Electron Microscopy).

4.6.1 Area superficiale

La misura dell'area superficiale di un catalizzatore, espressa come m²/g è uno dei principali parametri che caratterizzano un materiale, dal punto di vista catalitico. Lo strumento utilizzato per la determinazione dell'area superficiale è un BET Fisors Sorpty 175.

Questa tecnica utilizza la teoria di BET (metodo sviluppato da Brunauer, Emmett e Teller); l'area è misurata tramite la determinazione della quantità di gas che viene adsorbito come strato monomolecolare. Il volume di gas adsorbito fisicamente sul

campione viene misurato dalla differenza di conducibilità termica del gas prima e dopo l'adsorbimento. Questa differenza di conducibilità è data dalla diminuzione di azoto (che è stato adsorbito). Le condizioni più favorevoli per l'adsorbimento del gas sulla superficie del solido avvengono alla temperatura dell'azoto liquido (77 K); la misura della superficie specifica avviene pertanto subito dopo il raffreddamento del campione con azoto liquido.

Preparazione del campione

Per eseguire la misura si pesa il campione, lo si inserisce nel portacampione e si effettua un pretrattamento sotto vuoto a 120°C.

4.6.2 XRD (X-Ray Diffraction)

Si effettua un'analisi XRD anche sulla polvere del catalizzatore per poter osservare le diverse fasi cristalline presenti e per verificare la formazione della lega nella specie bimetalliche. Le analisi sono state effettuate a temperatura ambiente con un diffrattometro Bragg/Brentano X'pertPro Panalytical dotato di un detector X'Celerator, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame ($K\alpha, \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Per alcuni campioni supportati su titania sono state effettuate analisi da 10 a $80^\circ 2\theta$, con acquisizioni di 20 s ogni $0,05^\circ 2\theta$. Inoltre, per valutarne le dimensioni dei cristalli, è stata eseguita una seconda acquisizione di 1500 s ogni $0,08^\circ 2\theta$ da 40 a $46^\circ 2\theta$.

4.6.3 TGA/DTA

I metodi di analisi termica sono basati sullo studio degli effetti del calore sul campione e consistono nel monitorare la variazione di una proprietà del campione in esame in funzione della temperatura. L'analisi termogravimetrica (TGA) permette di studiare la variazione di massa al variare della temperatura, l'analisi termica differenziale invece studia gli effetti endotermici ed esotermici espressi come differenza di temperatura tra il campione e l'inerte.

Lo strumento utilizzato per eseguire le analisi è il TA SDT Q 600; le analisi sono state eseguite in flusso d'aria (100 mL/min) con una rampa di 10°C/min da temperatura ambiente fino a 600°C.

4.6.4 TEM (Transmission Electron Microscopy)

Si effettua un'analisi TEM anche sulla polvere del catalizzatore per osservare la dispersione delle nanoparticelle metalliche dopo il processo di impregnazione della sospensione sul supporto. I campioni sono stati analizzati con un microscopio TEM/STEM FEI TECNAI F20, che utilizza un detector HAADF (high angle annular dark field) e lavora ad un potenza di 200 kV.

Preparazione del campione

I campioni per le analisi di microscopia a trasmissione elettronica in scansione (STEM) sono stati preparati disperdendoli in etanolo e trattati mediante ultrasuoni per 15 min. La sospensione è stata depositata su di un “holey-carbon film” sostenuto da una griglia di rame. Il preparato è stato poi asciugato a 120°C ed analizzato.

4.7 Test catalitici

È stata studiata l'attività catalitica dei catalizzatori sintetizzati nella reazione di ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) al corrispondente diacido, l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA). La reazione è stata condotta in fase liquida in un sistema batch in pressione di ossigeno. Prima di portare il sistema alla pressione voluta è stato necessario purificare l'atmosfera presente all'interno delle linee e dell'autoclave, con ossigeno. È stata utilizzata un'autoclave Parr Instruments 5500 da 100 mL, di cui viene riportato uno schema in Figura 4-7.

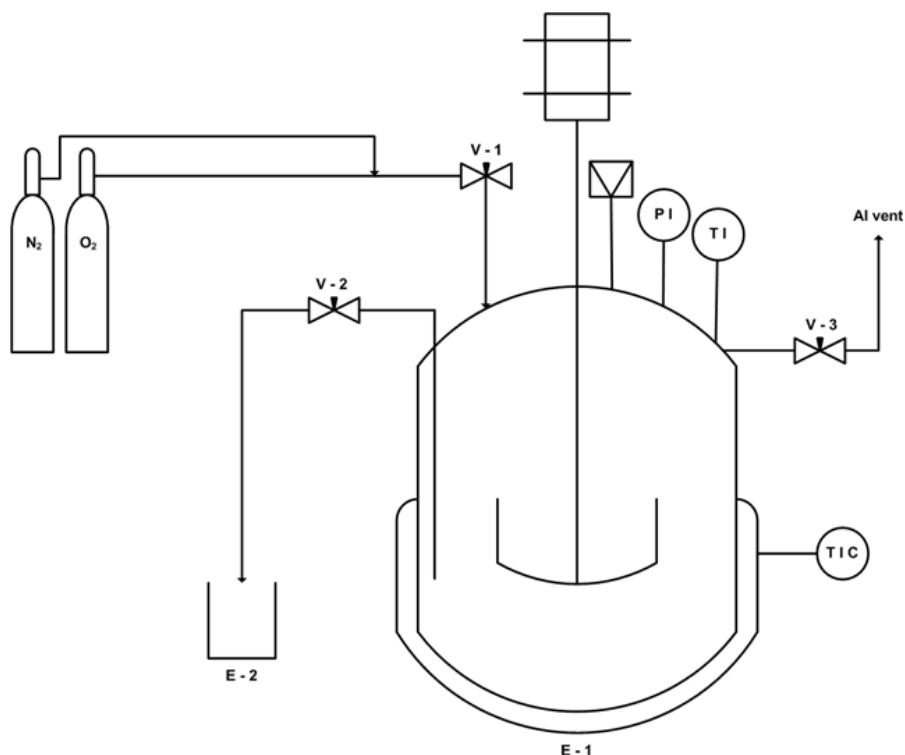


Figura 4-7 Schema dell'autoclave utilizzata per condurre i test catalitici.

Come solvente è stata utilizzata acqua distillata e la reazione è stata condotta in presenza di soda. La base è stata aggiunta all'ambiente di reazione in pellets, come ultimo reagente, dato che l'HMF in ambiente basico tende a degradare.

Ogni prova è stata condotta per quattro ore con le seguenti quantità di reagenti:

- 25,5 mL di H₂O
- 0,25 g HMF
- catalizzatore, HMF:metallo totale rapporto molare 1:0,01
- 2 equivalenti di NaOH
- 10 bar di O₂

L'autoclave utilizzata è dotata di agitatore meccanico a pale; l'agitazione è stata mantenuta costante in tutte le prove (1000 giri/min), in quanto è fondamentale mantenere il sistema omogeneo e facilitare il trasferimento di materia.

Per portare il sistema in temperatura, si inserisce l'autoclave nell'apposito mantello riscaldante. La temperatura all'interno del sistema viene monitorata con una termocoppia, collegata ad una centralina.

Al termine del tempo prestabilito, l'ambiente di reazione è stato raffreddato in un bagno di ghiaccio. Il recupero del catalizzatore è avvenuto mediante centrifugazione ed essiccamento a 120°C.

4.7.1 Analisi della miscela di reazione

L'analisi della miscela di reazione è stata effettuata utilizzando uno strumento HPLC (Agilent Technologies 1260 Infinity), con rivelatore DAD UV-Vis, dotato di una colonna Biorad AMINEX HPX 87H (300 x 7,8 mm), ideale per la separazione di acidi organici. L'analisi è stata condotta in isocratica utilizzando come eluente una soluzione acquosa di H₂SO₄ 0,005 M.

Il principio di funzionamento di questa colonna si basa sia sull'esclusione che sullo scambio ionico. La fase stazionaria è una resina stirene-divinilbenzene con una regolare struttura porosa che permette di separare le varie molecole a seconda del peso molecolare; le molecole troppo grandi per penetrare attraverso i pori della resina sono fisicamente escluse dal volume intraparticellare. Questa resina è una fase stazionaria relativamente rigida e la sua struttura dipende fortemente dal numero di cross-links presenti; minore è il numero di questi legami, maggiore sarà la permeabilità di questa struttura perché è presente una porosità maggiore che permette il passaggio di molecole ad elevato peso molecolare. Nella nostra colonna in particolare è presente l'8% di links H⁺ ed è adatta per analizzare molecole a basso peso molecolare. Inoltre, la selettività della colonna nei confronti degli analiti è determinata anche dalla presenza di queste cariche positive superficiali; questo fa sì che, non solo le molecole ad alto peso molecolare, ma anche quelle con carica positiva vengano eluite per prime poiché non interagiscono con la fase stazionaria.

Una soluzione contenente tutti gli standard è stata iniettata in HPLC per osservarne i tempi di ritenzione, il cromatogramma che ne risulta è riportato di seguito in Figura 4-8. Ogni composto è stato poi iniettato singolarmente per verificarne il tempo di ritenzione.

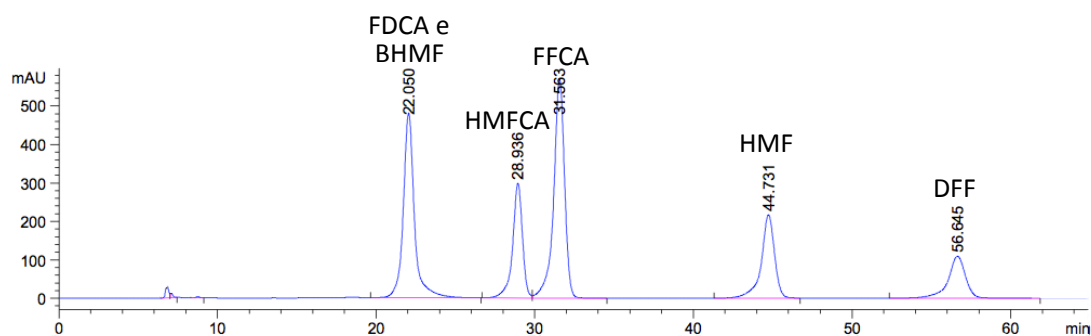


Figura 4-8 Esempio di cromatogramma riportante i picchi con i relativi tempi di ritenzione dei vari composti analizzati.

Si può notare dal cromatogramma che l'FDCA e il BHMF non vengono separati in questa colonna, si è quindi cercato di ovviare a questo problema effettuando le analisi a due lunghezze d'onda differenti alle quali assorbisse solo uno dei due composti. Sono state quindi eseguite le analisi UV-Visibile su ogni standard per determinare la lunghezza d'onda di massimo assorbimento, alla quale poi è stata costruita una retta di taratura per ciascuno. In Tabella 4-6 sono riportate le λ di massimo assorbimento per ogni prodotto analizzato.

Composto	Lunghezza d'onda (nm)
HMF	284
DFF	284
FFCA	284
HMFCFA	251
FDCA	264
BHMF	223

Tabella 4-6 Lunghezze d'onda di massimo assorbimento dei composti analizzati.

È stato riscontrato che il BHMF non assorbe minimamente a 264 nm, dove invece si ha il picco di massimo assorbimento dell'FDCA. Non è stata trovata però una lunghezza d'onda alla quale assorbisse solamente il BHMF e non l'FDCA, perciò è stata scelta la λ a 223 nm alla quale si ha il massimo assorbimento del bis alcol mentre il diacido assorbe il meno possibile. Sono state quindi effettuate le tarature

dei due composti presi singolarmente; il BHMF è stato tarato alla lunghezza d'onda 223 nm mentre l'FDCA è stato tarato sia a 264 che a 223 nm.

Si riesce quindi a risalire alla concentrazione di questo mediante il seguente procedimento:

- Si ricavano le moli di FDCA presenti nel fine reazione con la retta di taratura a 264 nm.
- Si calcola, conoscendo le moli di FDCA, l'area del picco relativa a questo composto a 223 nm tramite la retta di taratura acquisita a questa λ .
- Si sottrae l'area calcolata all'area totale del picco rilevato a 223 nm, ottenendo così il segnale dovuto al solo BHMF e se ne calcolano le moli mediante la sua retta di taratura.

Si è ritenuto più conveniente utilizzare questo metodo in quanto l'unica alternativa possibile era quella di utilizzare come colonna una C-18 che avrebbe separato i due composti in questione, ma non gli altri, e sarebbe stato necessario dunque effettuare per ogni reazione due analisi in due colonne differenti.

Preparazione del campione

Prima di effettuare l'analisi è stato necessario centrifugare e filtrare la miscela di reazione per separare il catalizzatore. La miscela di reazione così purificata è stata diluita in acqua con un rapporto 2/10 e iniettata mediante auto-campionatore, in HPLC. È stato possibile risalire alla concentrazione dei prodotti e dei sottoprodotti grazie alla costruzione di una retta di taratura, utilizzando soluzioni standard a concentrazione nota.

¹ Lolli A. “Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l’ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale” Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale **A.A. 2010-2011**, Università di Bologna.

² Tonini V. “Sintesi e caratterizzazione di nanoparticelle bimetalliche Pd/Au e Pd/Cu” Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale **A.A. 2011-2012**, Università di Bologna.

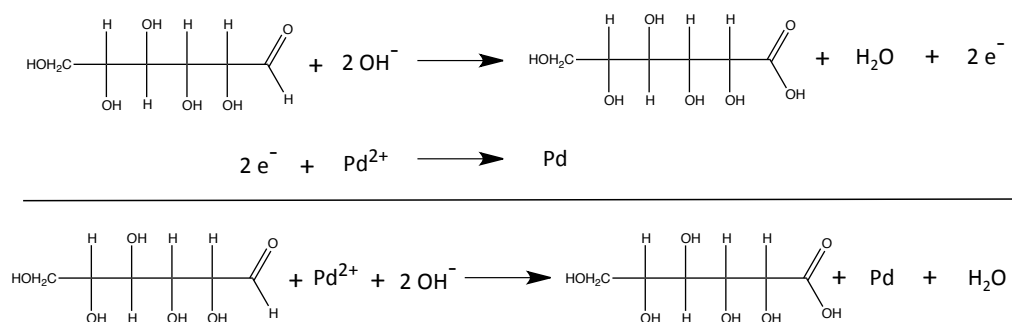
CAPITOLO 5

Risultati e discussione

5.1 Introduzione

Lo scopo della prima parte di questo lavoro di tesi è stato quello di sintetizzare nanoparticelle monometalliche di palladio e bimetalliche di palladio e oro per riduzione dei precursori metallici (PdCl_2 e HAuCl_4) con glucosio in solvente acquoso ed in presenza di NaOH e PVP (polivinilpirrolidone, agente stabilizzante). Tale procedura rappresenta un metodo di sintesi a basso impatto ambientale per la produzione di nanosospensioni metalliche.

La formazione delle nanoparticelle avviene secondo il meccanismo ossidoriduttivo riportato nello Schema 5-1.



Schema 5-1 Reazione di ossido-riduzione per la sintesi di nanoparticelle di Pd.

In presenza di una base il glucosio subisce l'attacco nucleofilo al carbonile andando a formare l'acido gluconico e rilasciando due elettroni che vanno a ridurre i cationi metallici presenti in soluzione, con la successiva formazione di nanoparticelle metalliche.

Le sospensioni così sintetizzate sono state poi concentrate e depositate sul supporto, ossido di titanio, con il metodo dell'incipient wetness impregnation. La caratterizzazione è stata compiuta sia sulle sospensioni sintetizzate sia sul catalizzatore finale.

I catalizzatori preparati sono stati utilizzati per lo studio della reazione in fase liquida di ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).

5.2 Ottimizzazione della sintesi delle nanoparticelle di Pd

La sintesi delle nanoparticelle è stata effettuata in acqua a 95°C utilizzando glucosio come riducente dei sali precursori (HAuCl_4 , acido cloroaurico e PdCl_2 , palladio cloruro), PVP come agente stabilizzante che per effetto dell'ingombro sterico non permette l'aggregazione delle nanoparticelle metalliche una volta formate. La sintesi è effettuata in presenza di NaOH per alzare il pH della soluzione in modo da rendere più facilmente ossidabile il glucosio ed aumentarne quindi il potere riducente.

Com'è già stato descritto nella parte sperimentale, la sintesi prevede una fase iniziale di riscaldamento della soluzione acquosa di PVP e soda fino a 95°C, al che viene aggiunto il glucosio ed infine, una volta che la temperatura è tornata a 95°C viene aggiunta anche la soluzione dei precursori e fatto reagire per un tempo di 2 minuti e 30 secondi.

Un parametro molto importante è la concentrazione dei reagenti, poiché è in grado di influenzare la forma e le dimensioni medie delle nanoparticelle che si formano. A questo proposito è fondamentale l'utilizzo di uno stabilizzante come il PVP (Figura 5-1), polimero idrosolubile, per ottenere nanoparticelle di dimensioni appropriate.

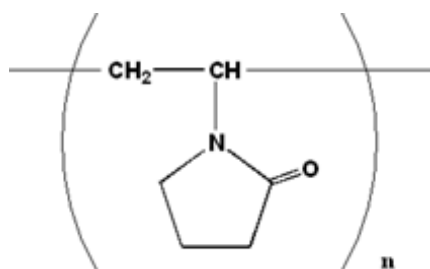


Figura 5-1 Polivinilpirrolidone (PVP).

Il rapporto molare di PVP utilizzato per la sintesi delle nanoparticelle di palladio è stato aumentato rispetto a quello riportato nella tesi precedente¹, per la quale la sintesi era effettuata con un riscaldamento a microonde, per questo motivo è stato necessario ottimizzare la sintesi per il sistema di riscaldamento tradizionale. Per fare ciò i sols nanometrici preparati sono stati analizzati mediante DLS per ottenere informazioni sul diametro idrodinamico e sull'indice di polidispersità (PDI).

Sono state quindi eseguite varie prove andando a cambiare i rapporti molari di PVP e di glucosio, l'HCl aggiunto per solubilizzare il precursore metallico PdCl₂ in acqua e il metodo di aggiunta di quest'ultimo alla soluzione di PVP, NaOH e glucosio in temperatura.

L'obiettivo di quest'ottimizzazione è stato quello di ottenere una dispersione monomodale di nanoparticelle metalliche di palladio.

In Tabella 5-1 sono riassunte tutte le prove di ottimizzazione eseguite.

Prova	n_{PVP} /n_{met}	n_{NaOH} /n_{met}	n_{Gluc.} /n_{met}	Metodo aggiunta	d_{medio} (nm) e percentuali relative	PDI
Pd-1	2,75	8	2	Becher	3 (3%); 12 (56%); 112 (20%); 331 (21%)	0,42
Pd-2	5,50	8	2	Becher	12 (73%); 338 (27%)	0,34
Pd-3	5,50	8	4	Becher	12 (65%); 363 (35%)	0,29
Pd-4	5,50	8	2	Pipetta graduata	10 (17%); 27 (7%); 321 (76%)	0,58
Pd-5	5,50	8	2	Provetta	16 (69%); 397 (31%)	0,22
Pd-6	5,50	8	2	Pipetta Pasteur	14 (65%); 329 (35%)	0,26
Pd-7	5,50	8	2	Becher	12 (79%); 198 (21%)	0,32

Tabella 5-1 Elenco delle prove di ottimizzazione della sintesi di Pd nanoparticellare

In precedenza erano state effettuate sintesi del Pd assistite al microonde con una metodologia analoga a quelle per l'Au. E' stata quindi eseguita una sintesi delle nanoparticelle di Pd in queste condizioni, ma dall'analisi al DLS, riportata in Figura 5-2, risulta una dispersione non adatta all'applicazione in catalisi in quanto molto

polidispersa e con un'elevata percentuale di particelle di grandi dimensioni. Il grafico DLS mostra infatti un diametro idrodinamico del sol molto polidisperso (PDI = 0,42) e con una notevole aggregazione delle nanoparticelle nonostante il picco con l'intensità maggiore indichi un diametro idrodinamico molto basso (circa 12 nm). La presenza di questi aggregati nel sol da utilizzare nell'impregnazione sul supporto porterebbero alla formazione di siti metallici di dimensioni elevate.

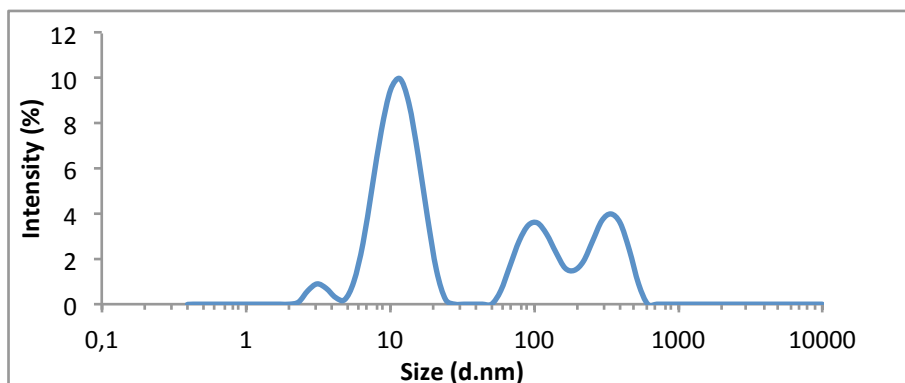


Figura 5-2 Analisi mediante DLS prova Pd-1.

In seguito è stata eseguita una sintesi raddoppiando il rapporto molare PVP/metallo (da 2,75 a 5,50) e, come si può osservare dalla curva di distribuzione ottenuta (Figura 5-3), si ha un notevole miglioramento malgrado risulti comunque una distribuzione bimodale.

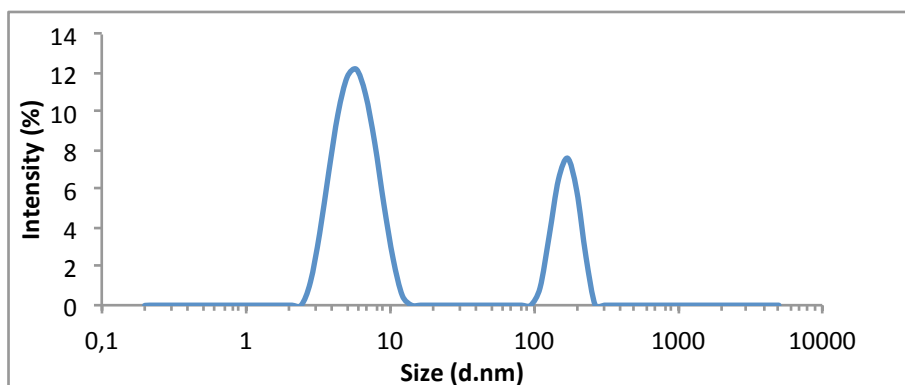


Figura 5-3 Analisi mediante DLS prova Pd-2.

Si è deciso quindi di mantenere questo rapporto per il PVP, aumentando il glucosio, portando il rapporto glucosio/metallo a 4. L'analisi DLS su questo campione è riportata in Figura 5-4.

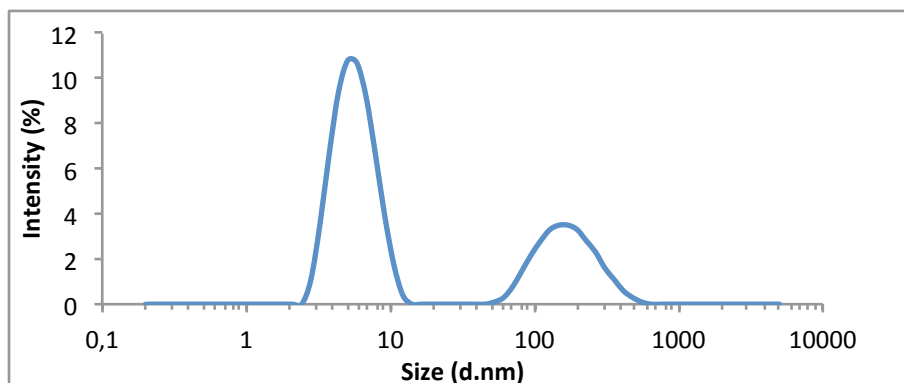


Figura 5-4 Analisi mediante DLS prova Pd-3.

Come si osserva, l'aumento della quantità di riducente lascia quasi invariata la distribuzione nanoparticellare all'interno della sospensione.

Lo stesso risultato è stato ottenuto sostituendo l'acido cloridrico, utilizzato per solubilizzare il sale precursore del Pd in acqua, con l'acido solforico, con il quale risulta anche più difficilmente solubilizzabile essendone richiesta una quantità maggiore. Perciò questi parametri, rapporto molare glucosio/metallo e acido, risultano essere già ottimizzati anche per questa modalità di sintesi.

Il fatto di ottenere curve di distribuzione bimodali potrebbe essere attribuito al metodo di aggiunta della soluzione di precursori al pallone per la sintesi, perciò sono state effettuate le seguenti prove riportate in Tabella 5-2.

Prova	Vetreteria utilizzata per l'aggiunta	V H₂O per solubilizzare i precursori	Risultato analisi DLS
Pd-4	Pipetta graduata	3 mL	Figura 5-5
Pd-5	Provetta	3 mL	Figura 5-6
Pd-6	Pipetta Pasteur	1 mL	Figura 5-7

Tabella 5-2 Prove di sintesi variando il metodo di aggiunta.

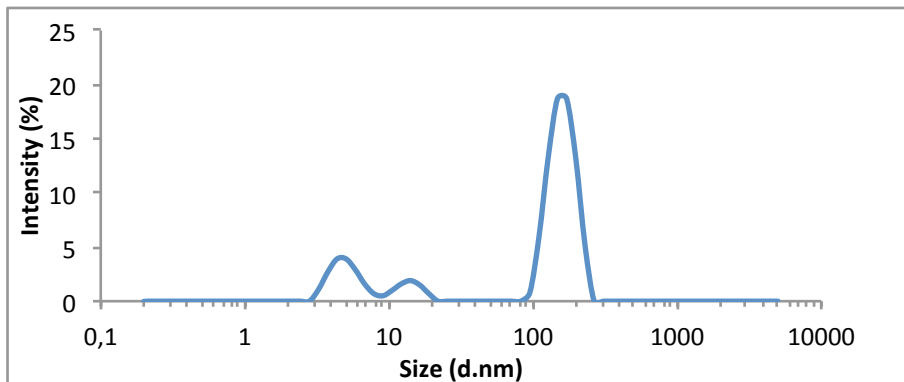


Figura 5-5 Analisi mediante DLS prova Pd-4.

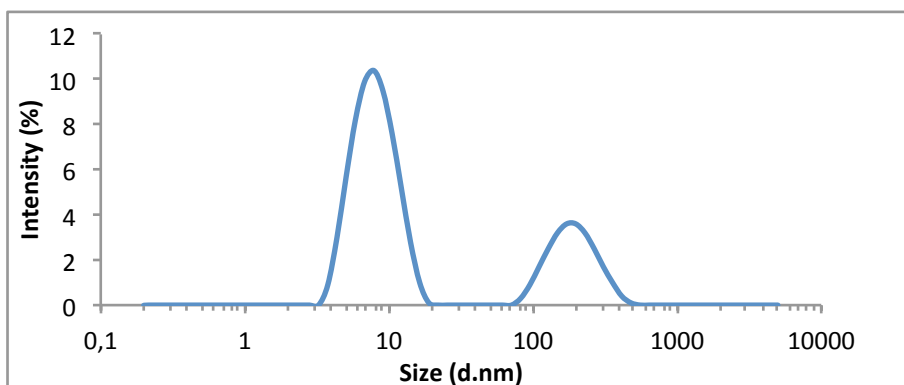


Figura 5-6 Analisi mediante DLS prova Pd-5.

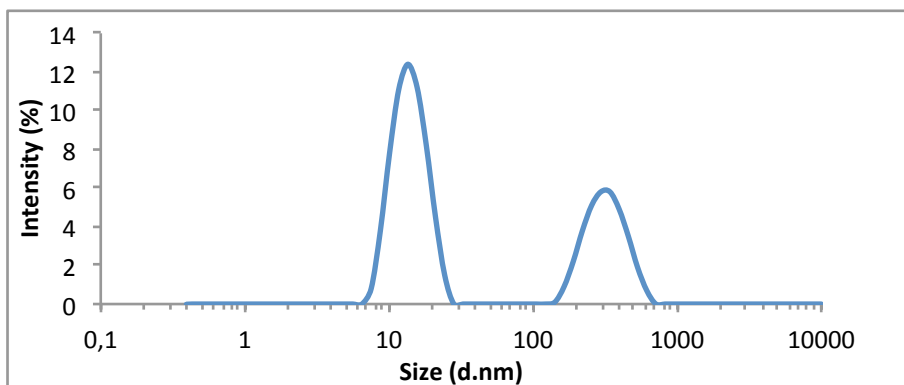


Figura 5-7 Analisi mediante DLS prova Pd-6.

Dalla Figura 5-5 si può notare che l'aggiunta della soluzione del metallo con la pipetta graduata non è adatta alla sintesi di nanoparticelle, in quanto si ottiene una distribuzione pessima al DLS. Ciò può essere attribuito alla lentezza con cui la soluzione è versata nel pallone, e quindi ad una variazione graduale delle concentrazioni dei reagenti mentre una parte dei cationi di palladio devono ancora raggiungere l'ambiente di reazione. Questa metodologia sembra infatti favorire l'accrescimento delle nanoparticelle piuttosto che la nucleazione.

Con le prove Pd-5 e Pd-6 (Figura 5-6 e Figura 5-7 rispettivamente), anche cambiando vetreria e diminuendo il volume di soluzione in cui sciogliere il precursore, non si hanno miglioramenti significativi sulla distribuzione delle nanoparticelle. Per questo motivo, e per la maggior praticità, si è voluto mantenere l'iniziale metodo di aggiunta con un becher e la solubilizzazione dei precursori in 10 mL di acqua.

Come ultima prova è stata eseguita la sintesi con i rapporti dei reagenti fin qui ottimizzati, cercando di utilizzare però la minor quantità di HCl per solubilizzare il precursore (4 gocce a caldo) in modo da limitare la concentrazione in soluzione di ioni flocculanti come Cl^- che destabilizzano il sol formato facendo aggregare le nanoparticelle in sospensione. Il risultato dell'analisi al DLS di questa sintesi è riportato in Figura 5-8.

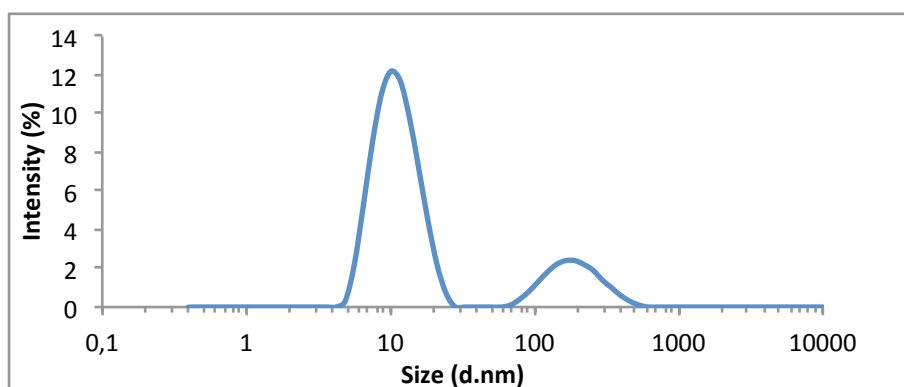


Figura 5-8 Analisi mediante DLS prova Pd-7, sospensione di Pd ottimizzata.

Da qui si può notare un abbassamento dell'intensità della seconda curva rispetto a quella riportata in Figura 5-3, avvicinandosi a quello che era inizialmente il nostro obiettivo, cioè ottenere una sospensione monomodale di nanoparticelle metalliche. Questo risultato conferma che il secondo picco osservato è dovuto all'aggregazione di alcune nanoparticelle per l'elevata conducibilità ionica della soluzione (provocata dall'aggiunta dell'acido cloridrico concentrato), che va a ridurre il potenziale zeta delle nanoparticelle e quindi a destabilizzarle.

E' stato quindi deciso di fermarsi con l'ottimizzazione dei parametri per la sintesi perché si è visto che questo sistema è perfettamente riproducibile, e consapevoli

comunque che la riduzione del palladio è più difficoltosa di quella d'oro dato il minor potenziale di riduzione (Tabella 5-3).

Reazione	Potenziale di riduzione (V)
$\text{Pd}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	0,987
$\text{Au}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,498

Tabella 5-3 Potenziali di riduzione per Pd e Au.

Inoltre, se si osserva la curva di distribuzione dimensionale espressa in volume della sospensione di Pd ottimizzata (Figura 5-9), che fornisce una stima della distribuzione in massa delle particelle, e risulta meno sensibile agli aggregati rispetto a quella in intensità, si nota che il secondo picco non è presente, e questo è indice del fatto che gli aggregati di nanoparticelle sono un numero esiguo. Inoltre il dato espresso in questo modo, indica una dimensione media delle nanoparticelle di 8 nm con una distribuzione molto stretta.

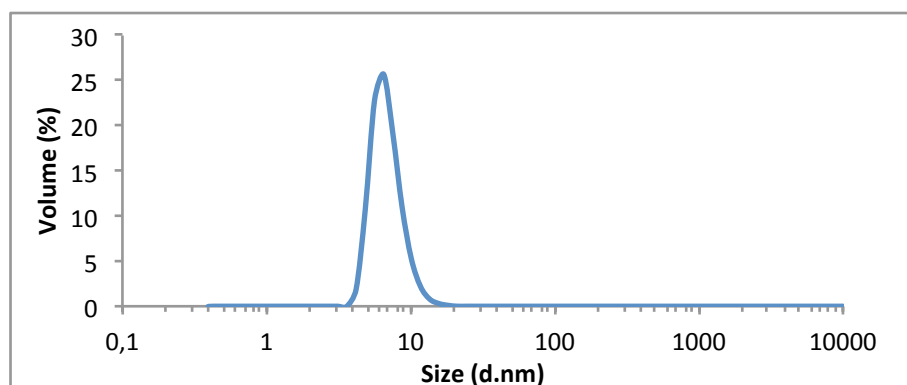


Figura 5-9 Analisi mediante DLS in Volume della sospensione di Pd ottimizzata (prova Pd-7).

5.3 Sintesi delle nanoparticelle bimetalliche

Per la sintesi dei sistemi misti Pd/Au la quantità dei reagenti aggiunti nell'ambiente di reazione è in funzione delle moli di oro e palladio presenti, secondo i rapporti molari riportati in Tabella 5-4, e quindi varia in base alla sospensione che si vuole sintetizzare.

Sospensione	% mol [Pd ²⁺]	% mol [Au ³⁺]	[PVP]/ [Pd ²⁺]+[Au ³⁺]	[NaOH]/ [Pd ²⁺]+[Au ³⁺]	[glucosio]/ [Pd ²⁺]+[Au ³⁺]
Pd	100	0	5,50	8,00	2,00
Pd ₃ Au ₁	75	25	4,81	8,00	2,00
Pd ₁ Au ₁	50	50	4,12	8,00	2,00
Pd ₁ Au ₃	25	75	3,44	8,00	2,00
Pd ₁ Au ₆	14	86	3,14	8,00	2,00
Pd ₁ Au ₉	10	90	3,02	8,00	2,00
Au	0	100	2,75	8,00	2,00

Tabella 5-4 Composizione molare dei reagenti utilizzati nelle varie sintesi.

I rapporti molari dei reagenti per le sospensioni bimetalliche sono la media pesata tra i rapporti ottimizzati per la sintesi delle nanoparticelle monometalliche di oro e palladio. In ogni caso si è cercato di solubilizzare il precursore del Pd utilizzando la minor quantità di HCl conc. possibile per mantenere bassa la conducibilità ionica della soluzione ed evitare il più possibile l'aggregazione delle nanoparticelle formate.

Una volta sintetizzate, le sospensioni sono state filtrate in centrifuga con filtri millipore e le acque madri ottenute sono state sottoposte ad analisi XRF per controllarne la resa di reazione. Da queste analisi non è stata riscontrata la presenza di Pd e Au perciò in tutte le sintesi è stata ottenuta la totale conversione dei precursori in nanoparticelle metalliche.

5.3.1 Analisi mediante Dynamic Light Scattering (DLS)

Le sospensioni mono- e bi-metalliche sintetizzate sono state analizzate mediante la tecnica del Dynamic Light Scattering (DLS), per avere una misura del diametro idrodinamico delle nanoparticelle presenti in sospensione.

Oltre a questo, con questa tecnica, è possibile valutare il PDI (indice di polidispersità), che permette di capire di quanto le misure ottenute si discostano dal

valore medio e quindi quanto è omogenea la dimensione delle nanoparticelle formate. In Tabella 5-5 sono riportati i diametri medi valutati sulla base dell'intensità e del volume ottenuti per tutte le sospensioni sintetizzate con i relativi PDI e le percentuali relative dei picchi.

Sospensione	d_{medio} Intensità (nm)	d_{medio} Volume (nm)	PDI
Pd	12 (79%) ; 198 (21%)	8	0,32
Pd ₃ Au ₁	18 (82%) ; 280 (18%)	12	0,19
Pd ₁ Au ₁	19 (83%) ; 348 (17%)	13	0,19
Pd ₁ Au ₃	20	14	0,18
Pd ₁ Au ₆	21	13	0,18
Pd ₁ Au ₉	23	14	0,19
Au	21	16	0,20

Tabella 5-5 Diametro medio, percentuali relative e PDI delle sospensioni sintetizzate.

Si ha un miglior confronto dei risultati ottenuti osservando le curve di distribuzione dell'intensità in funzione del diametro idrodinamico mostrate in Figura 5-10.

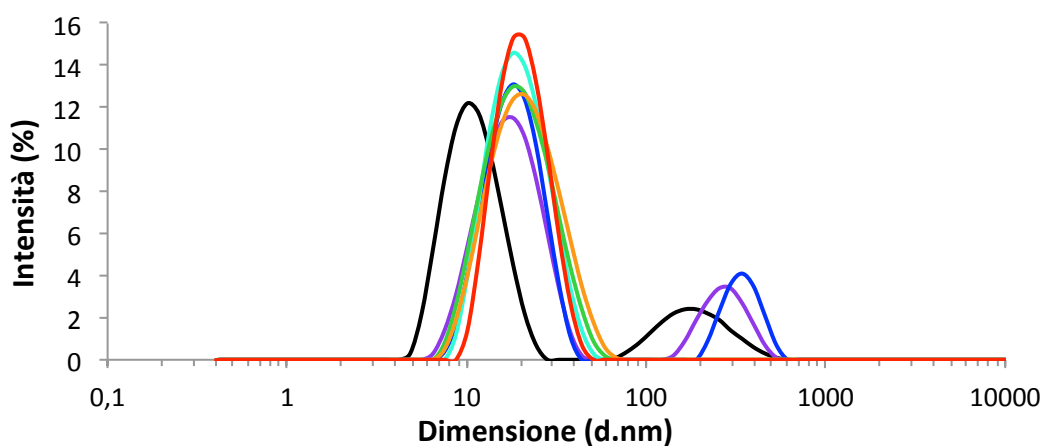


Figura 5-10 Diametro idrodinamico medio delle sospensioni nanometriche sintetizzate visualizzato in Intensità. Legenda — Pd, — Pd₃Au₁, — Pd₁Au₁, — Pd₁Au₃, — Pd₁Au₆, — Pd₁Au₉, — Au.

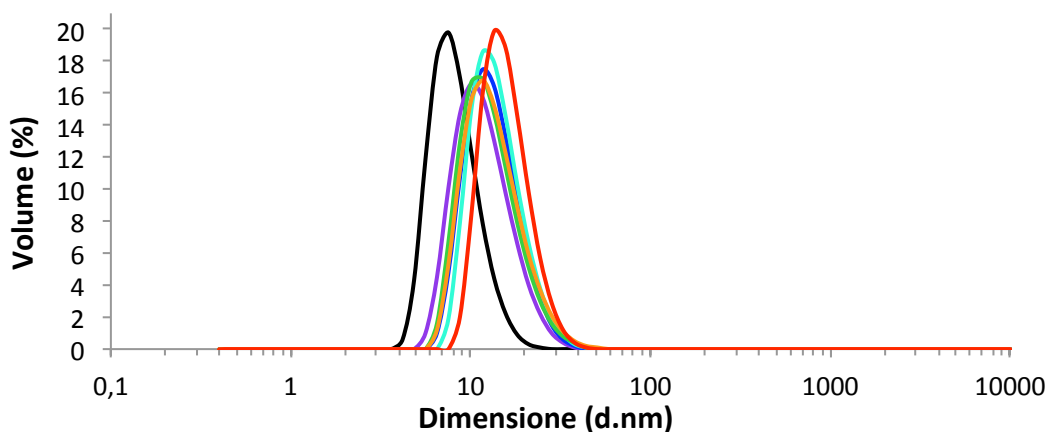


Figura 5-11 Diametro idrodinamico medio delle sospensioni nanometriche sintetizzate visualizzato in Volume. Legenda — Pd, — Pd₃Au₁, — Pd₁Au₁, — Pd₁Au₃, — Pd₁Au₆, — Pd₁Au₉, — Au.

Confrontando le distribuzioni in volume (Figura 5-11) si può notare che tutte le sospensioni risultano essere monomodali e molto simili tra loro, il che conferma che anche per il Pd₃Au₁ e Pd₁Au₁ come per la sospensione di Pd il numero di aggregati di nanoparticelle è esiguo.

5.3.2 Analisi mediante Diffrazione ai Raggi X (XRD)

È stata effettuata un'analisi XRD su tutte le sospensioni sintetizzate per osservare il tipo di fasi presenti e stimare la grandezza media dei cristalliti che si sono venuti a formare mediante l'equazione di Debye-Scherrer.

Per farlo sono state depositate su di un vetrino poche gocce della sospensione e fatte evaporare in stufa a 120°C. I vetrini così ottenuti sono stati analizzati tal quali focalizzando nella zona 35-44° nella quale cadono i riflessi principali sia del palladio (39,6° 2θ) che quello dell'oro (38,4° 2θ) dati entrambi dal piano cristallino (111) della cella cubica a facce centrate dei due metalli.

Vengono riportati in Figura 5-12 tutti i diffrattogrammi ottenuti, e in Tabella 5-6 le dimensioni dei cristalliti calcolati da questi.

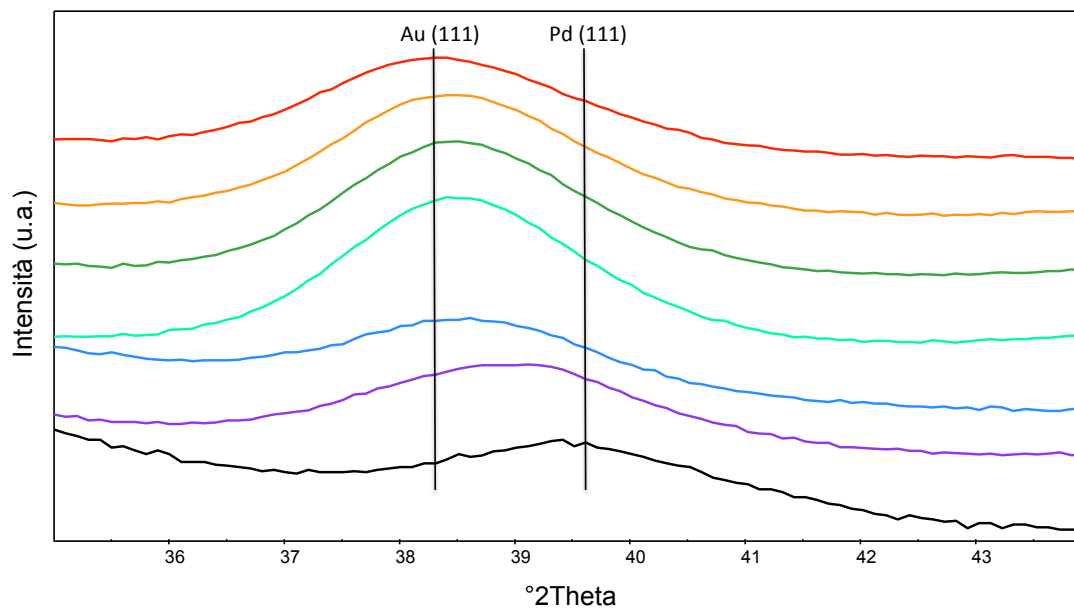


Figura 5-12 Diffratogrammi delle sospensioni sintetizzate.
 Legenda — Pd, — Pd₃Au₁, — Pd₁Au₁, — Pd₁Au₃, — Pd₁Au₆, — Pd₁Au₉, — Au.

Sospensione	Dimensioni dei cristalliti (nm)
Pd	4
Pd ₃ Au ₁	4
Pd ₁ Au ₁	5
Pd ₁ Au ₃	5
Pd ₁ Au ₆	5
Pd ₁ Au ₉	5
Au	5

Tabella 5-6 Dimensioni dei cristalliti per le varie sospensioni nanoparticellari sintetizzate.

Si può notare che per tutti i campioni il riflesso studiato risulta molto schiacciato, indicando che le nanoparticelle metalliche sono molto piccole, e vi è progressivo allargamento di questo all'aumentare del contenuto di palladio confermando la leggera diminuzione delle dimensioni dei cristalliti, calcolate mediante l'equazione di Debye-Scherrer, spostandosi verso sospensioni più ricche in Pd, in linea con i risultati ottenuti dalle analisi DLS.

Un'altra osservazione che si può fare dal confronto tra i diffattogrammi è lo spostamento del massimo riflesso relativo al piano (111) da $39,6$ a $38,4^\circ 2\theta$ all'aumentare del contenuto di oro nelle nanoparticelle. Per studiare meglio questo fenomeno sono stati calcolati i parametri di cella per ogni composizione metallica e questi sono stati riportati in un grafico in funzione del contenuto di palladio (Figura 5-13). Da qui è possibile osservare che per i campioni a più alto contenuto di Au la legge di Vegard è rispettata, cioè esiste una correlazione lineare tra la dimensione della cella del reticolo cristallino e la composizione della fase metallica, mentre nel caso del Pd_3Au_1 (75% mol. Pd) e Pd_1Au_1 (50% mol. Pd) i valori sperimentali si discostano maggiormente da questa linearità. Ciò potrebbe essere indice del fatto che le nanoparticelle ad alto contenuto di palladio non presentano una fase omogenea, come una lega dei due metalli, come invece è probabile che ciò accada per i campioni che rispettano la legge di Vegard. Si stanno eseguendo ulteriori accertamenti sul tipo di fase che si è andata a formare durante la sintesi delle nanoparticelle mediante analisi TEM.

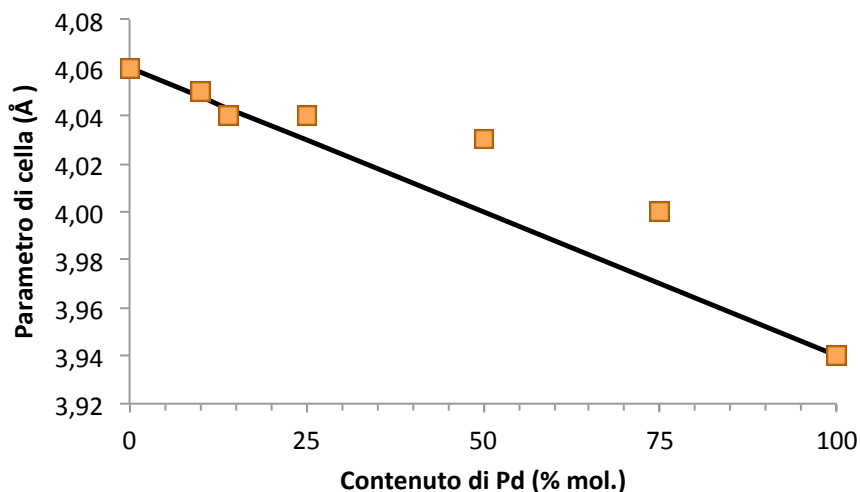


Figura 5-13 Andamento del parametro di cella in funzione della composizione metallica.

5.3.3 Analisi mediante Transmission Electron Microscopy (TEM)

È stata eseguita un'analisi al microscopio elettronico delle sospensioni monometalliche (Pd e Au) e bimetalliche (Pd_3Au_1 , Pd_1Au_1 , Pd_1Au_3 e Pd_1Au_6).

Mediante questa è stata poi compiuta anche un'analisi statistica dalla quale è stata ricavata la dimensione media delle nanoparticelle che sono state sintetizzate.

Di seguito sono riportate alcune immagini ottenute per ogni sospensione analizzata, e la rispettiva distribuzione delle dimensioni calcolata con l'analisi statistica (da Figura 5-14 a Figura 5-25).

Sospensione Pd

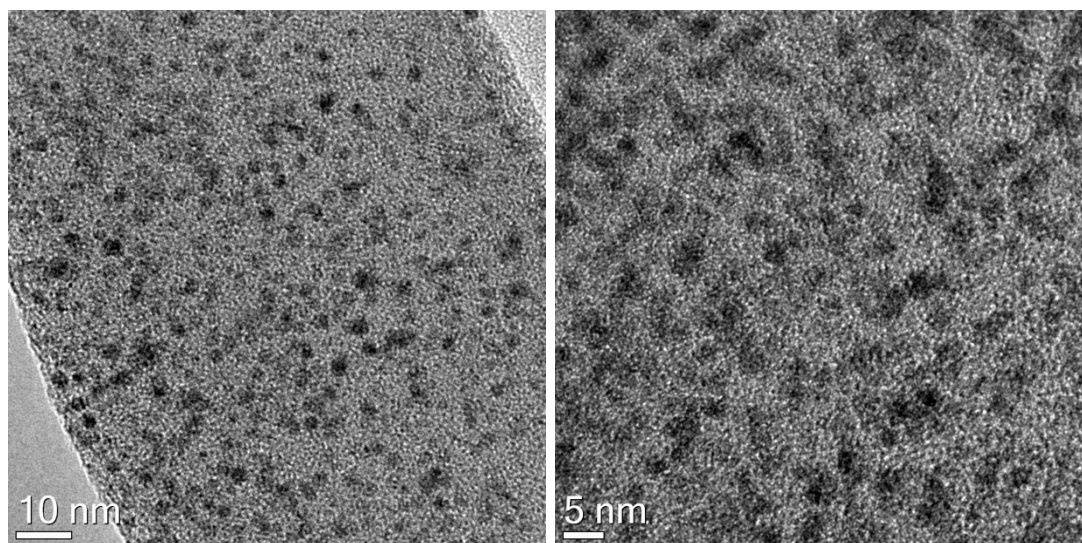


Figura 5-14 Immagini TEM della sospensione nanometrica di Pd.

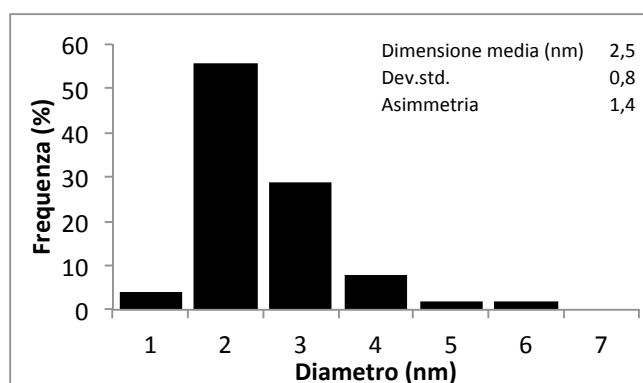


Figura 5-15 Distribuzione statistica delle dimensioni delle nanoparticelle di Pd.

Sospensione Pd₃Au₁

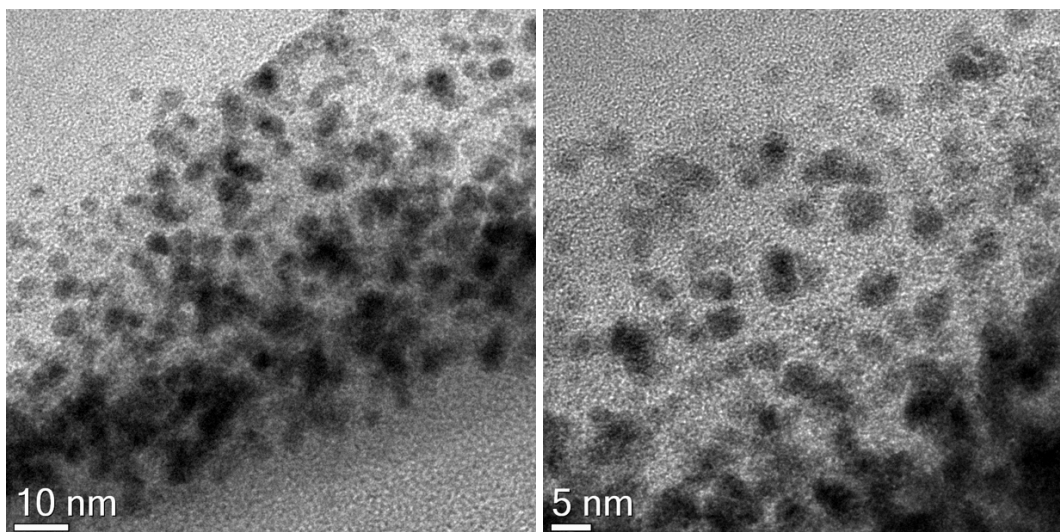


Figura 5-16 Immagini TEM della sospensione Pd₃Au₁.

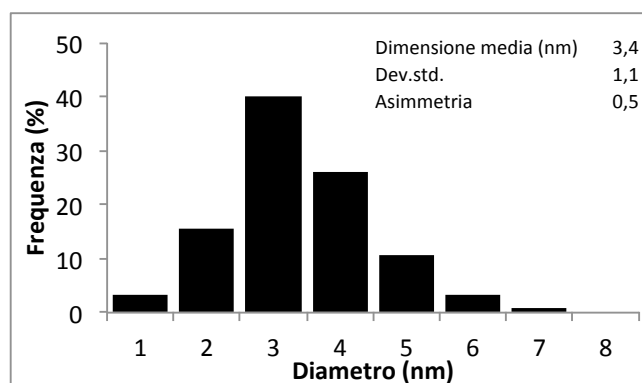


Figura 5-17 Distribuzione statistica delle dimensioni delle nanoparticelle di Pd₃Au₁.

Sospensione Pd₁Au₁

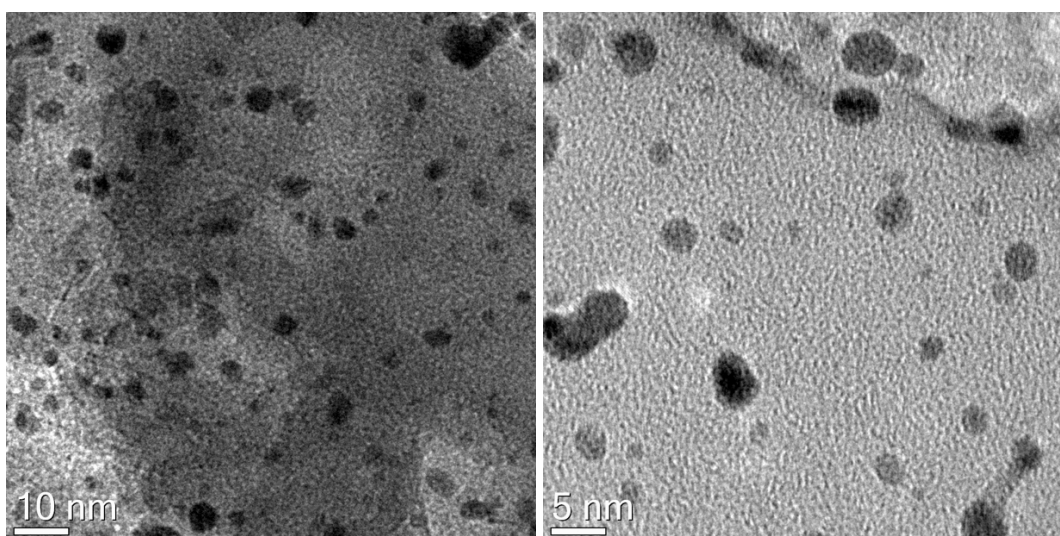


Figura 5-18 Immagini TEM della sospensione Pd₁Au₁.

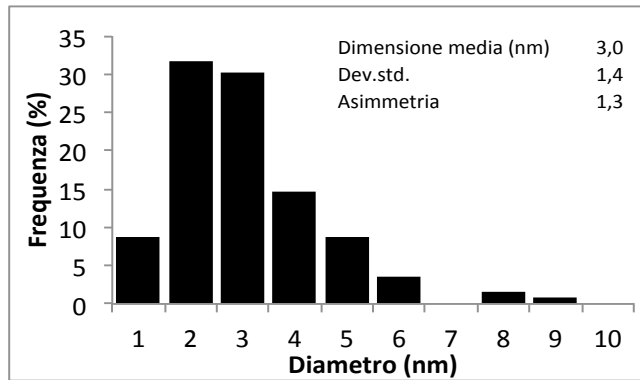


Figura 5-19 Distribuzione statistica delle dimensioni delle nanoparticelle di Pd₁Au₁.

Sospensione Pd₁Au₃

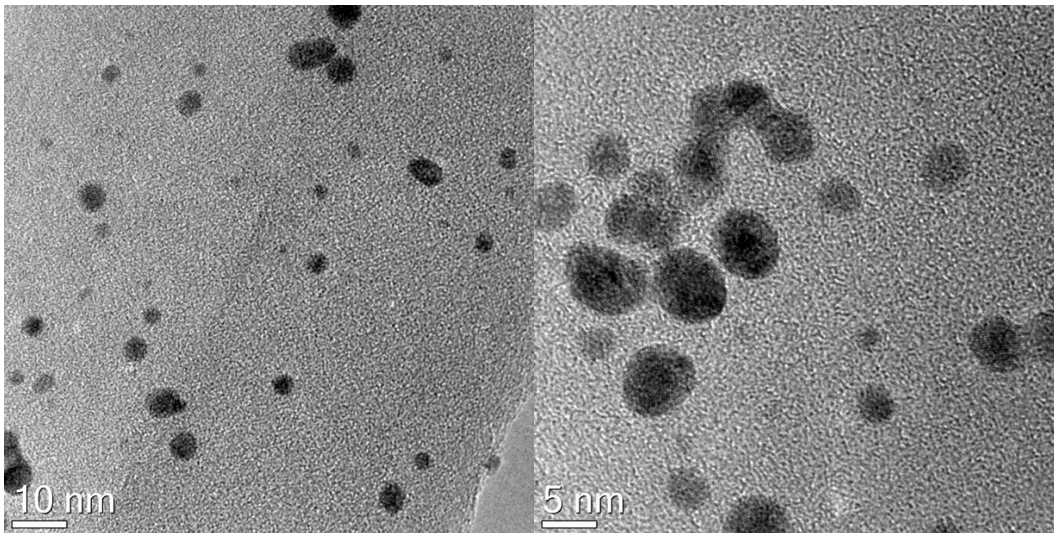


Figura 5-20 Immagini TEM della sospensione Pd₁Au₃.

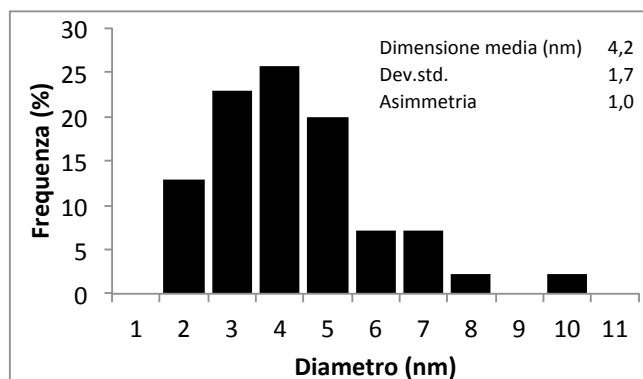


Figura 5-21 Distribuzione statistica delle dimensioni delle nanoparticelle di Pd₁Au₃.

Sospensione Pd₁Au₆

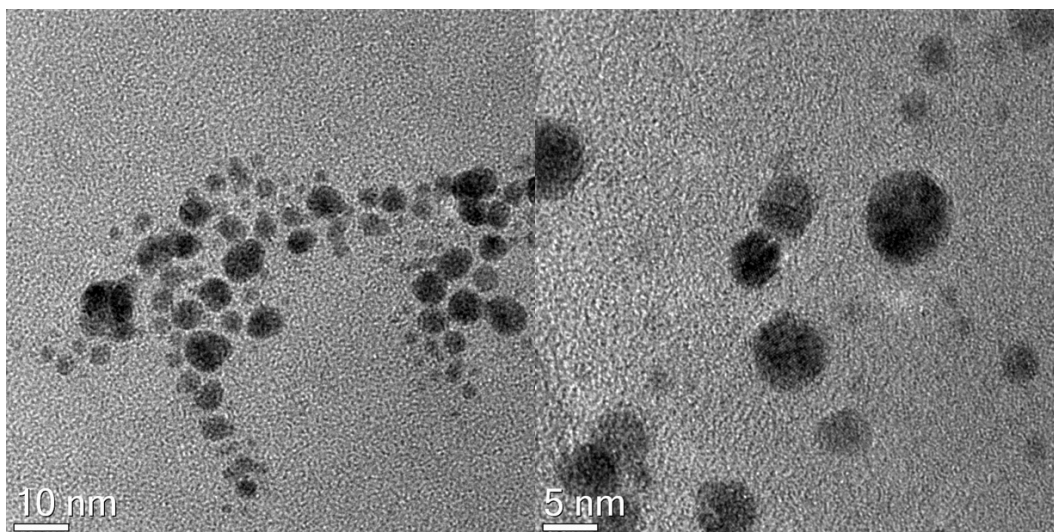


Figura 5-22 Immagini TEM della sospensione Pd₁Au₆.

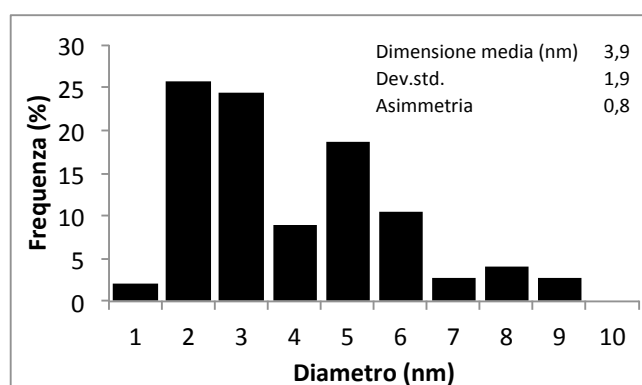


Figura 5-23 Distribuzione statistica delle dimensioni delle nanoparticelle di Pd₁Au₆.

Sospensione Au

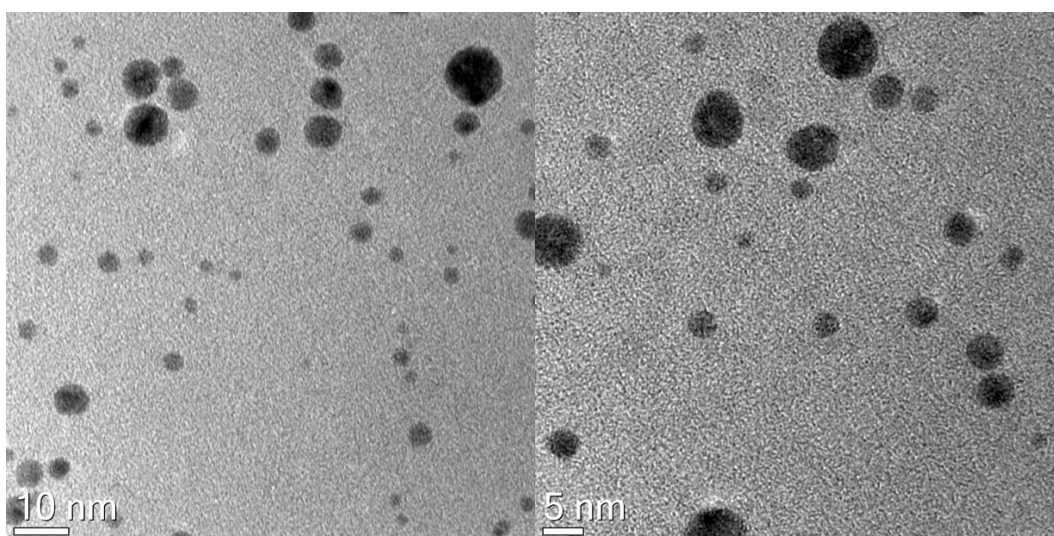


Figura 5-24 Immagini TEM della sospensione Au.

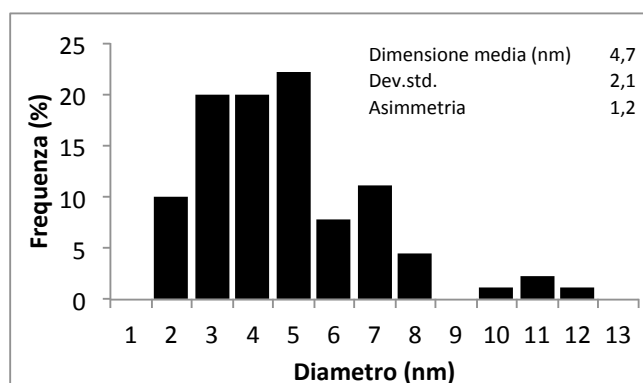


Figura 5-25 Distribuzione statistica delle dimensioni delle nanoparticelle di Au.

Per un miglior confronto i risultati delle analisi statistiche sono riportati tutti in Tabella 5-7. Da qui è possibile osservare che, come era già stato riscontrato dalle analisi DLS dei diametri idrodinamici, le dimensioni delle nanoparticelle di Pd si discostano maggiormente da quelle delle sospensioni bimetalliche ed tutti i valori ottenuti sono perfettamente in linea con quelli ricavati in precedenza dai diffrattogrammi tramite l'equazione di Debye-Scherrer.

Sospensione	Dimensione media (nm)	Deviazione standard	Asimmetria
Pd	2,5	0,8	1,4
Pd ₃ Au ₁	3,4	1,1	0,5
Pd ₁ Au ₁	3,0	1,4	1,3
Pd ₁ Au ₃	4,2	1,7	1,0
Pd ₁ Au ₆	3,9	1,9	0,8
Au	4,7	2,1	1,2

Tabella 5-7 Risultati delle analisi statistiche effettuate sulle varie sospensioni.

5.4 Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori supportati

5.4.1 Preparazione

I catalizzatori riportati in Tabella 5-8 sono stati preparati con il metodo dell'incipient wetness impregnation, utilizzando le sospensioni di nanoparticelle concentrate mediante filtrazione in centrifuga con filtri Millipore Ultracel. Come supporto è stato utilizzato l'ossido di titanio (TiO_2), e la fase attiva è stata caricata sempre con una percentuale dell'1,5% in peso di metallo totale.

Catalizzatore	Sospensione	Supporto	% wt metallo totale	% wt Pd	% wt Au
Pd- TiO_2	Pd	TiO_2	1,5	1,5	0
Pd_3Au_1 - TiO_2	Pd_3Au_1			0,93	0,57
Pd_1Au_1 - TiO_2	Pd_1Au_1			0,53	0,97
Pd_1Au_3 - TiO_2	Pd_1Au_3			0,23	1,27
Pd_1Au_6 - TiO_2	Pd_1Au_6			0,12	1,38
Pd_1Au_9 - TiO_2	Pd_1Au_9			0,08	1,42
Au- TiO_2	Au			0	1,5

Tabella 5-8 Composizione dei catalizzatori preparati.

5.4.2 Caratterizzazione

Tutti i catalizzatori preparati sono stati caratterizzati mediante analisi di area superficiale, diffrazione ai raggi X (XRD), analisi termiche TGA/DTA e per alcuni campioni analisi al microscopio elettronico in trasmissione (TEM).

Misure di area superficiale

Un'analisi comunemente effettuata sui catalizzatori supportati è la misura dell'area superficiale. In Tabella 5-9 vengono riportati i risultati di questa analisi su tutti i catalizzatori preparati e sull'ossido di titanio non impregnato per avere un confronto con l'area superficiale del supporto di partenza.

Catalizzatore	Area Superficiale (m ² /g)
Pd-TiO ₂	72
Pd ₃ Au ₁ -TiO ₂	73
Pd ₁ Au ₁ -TiO ₂	78
Pd ₁ Au ₃ -TiO ₂	79
Pd ₁ Au ₆ -TiO ₂	79
Pd ₁ Au ₉ -TiO ₂	83
Au-TiO ₂	82
TiO ₂	84

Tabella 5-9 Aree superficiali dei catalizzatori supportati.

Il confronto tra l'area del campione Pd-TiO₂ e Au-TiO₂ mostra una differenza di 10 m²/g (72 e 82 rispettivamente). Ciò indica che l'impregnazione con la sospensione monometallica di oro non va ad occludere la porosità dell'ossido di titanio, mentre con quella di palladio si ha un effetto più marcato di questo fenomeno. Questo effetto è evidente anche nella serie dei catalizzatori bimetallici nei quali, all'aumentare del contenuto di palladio, si ha una diminuzione progressiva dell'area superficiale. Una possibile spiegazione a questo fenomeno sta nella maggior quantità di stabilizzante (PVP) utilizzato nella sintesi delle nanoparticelle all'aumentare del rapporto Pd/Au, e che quindi può andare più facilmente ad occludere le porosità del supporto. Questo effetto era già stato riscontrato per sistemi Au/Cu¹.

Analisi mediante Diffrazione ai Raggi X (XRD)

È stata eseguita un'analisi XRD sul catalizzatore Pd-TiO₂, dalla quale però risultano visibili solo i riflessi caratteristici del supporto, ovvero dell'anatase, in quanto i picchi principali del palladio (39,6 e 46,7°2θ dati rispettivamente dai piani cristallini (111) e (200) della cella fcc) vengono coperti da questi, e non è possibile perciò determinare la dimensione dei cristalliti per il sistema di Pd.

Per quanto riguarda invece i riflessi caratteristici dell'oro, il secondo per intensità è libero da interferenze (44,3°2θ e intensità relativa del 50%). Si è andati ad analizzare

quindi un sistema bimetallico a più alto contenuto di oro possibile (si ricorda che la fase che si vuole analizzare è solamente l'1,5% in peso del catalizzatore), e sul quale fossero state effettuate analisi TEM per poter confrontare i risultati ottenuti. I diffrattogrammi da 10 a 80°2θ dei catalizzatori Pd₁Au₆-TiO₂ essiccato e calcinato sono quindi riportati in Figura 5-26, sui quali sono stati eseguiti più accumuli nella zona tra 42 e 46°2θ e ricavate le dimensioni dei cristalliti (Tabella 5-10).

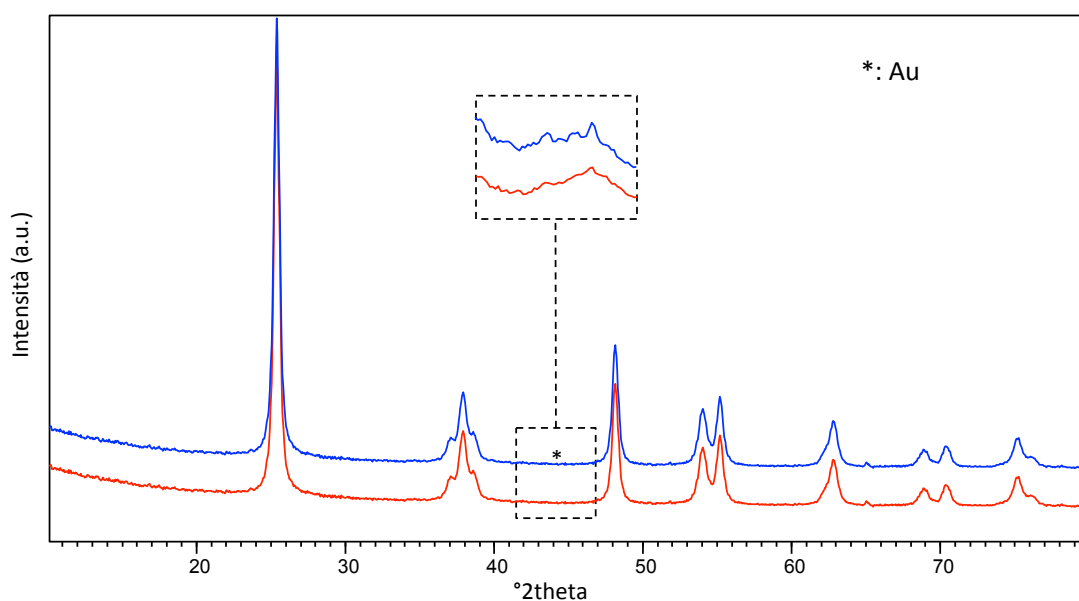


Figura 5-26 Diffrattogrammi dei catalizzatori supportati su TiO₂.
 Legenda: — Pd₁Au₆-TiO₂ ess. 120°C, — Pd₁Au₆-TiO₂ calc. 300°C.

Campione	Dimensioni dei cristalliti (nm)
Pd ₁ Au ₆ -TiO ₂ essiccato 120°C	5
Pd ₁ Au ₆ -TiO ₂ calcinato 300°C	6

Tabella 5-10 Dimensioni dei cristalliti per i catalizzatori Pd₁Au₆-TiO₂ essiccato e calcinato.

Confrontando i dati ottenuti con quello in Tabella 5-6 per la stessa composizione si può affermare che si verifica una leggera crescita dei cristalliti solamente durante il trattamento termico del catalizzatore mentre durante la fase di impregnazione della sospensione questi rimangono invariati.

Termogravimetria e Analisi Termica Differenziale (TGA/DTA)

Su alcuni catalizzatori sintetizzati sono state compiute analisi termiche in aria per avere una stima della quantità di organico presente attorno alle nanoparticelle e sul supporto, poiché s'ipotizza che questo possa bloccare i siti attivi e quindi abbassare l'attività del catalizzatore. Inoltre si vuole osservare se la temperatura di combustione dell'organico è influenzata dal tipo di fase attiva sulla quale si trova, e perciò è stata eseguita un'analisi termica anche su un campione di PVP utilizzato nella sintesi delle sospensioni nanoparticellari (Figura 5-27). Da quest'analisi è ben visibile la combustione dell'organico sia dalla drastica perdita di peso che dall'esotermicità rilevata tra i 400 e i 500°C.

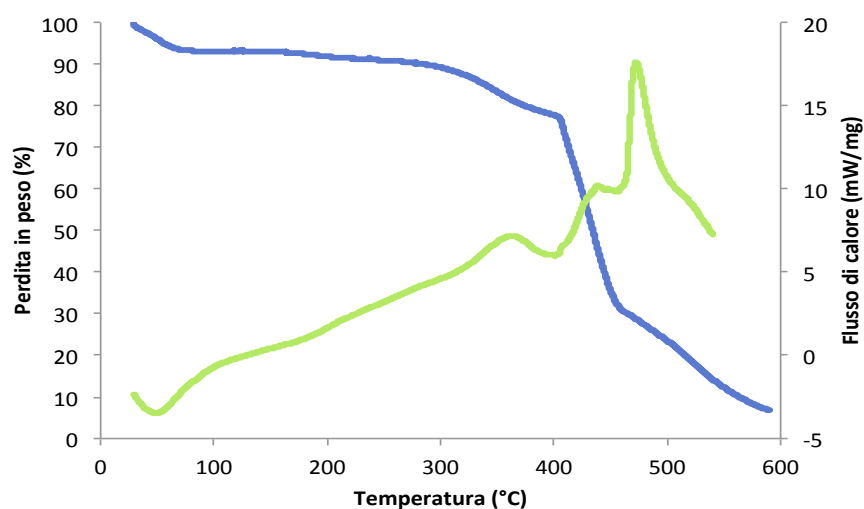


Figura 5-27 Analisi TGA (—) e DTA (—) per il campione di polivinilpirrolidone (PVP).

I risultati delle analisi termiche effettuate sui catalizzatori sono riportati in Figura 5-28 (Pd-TiO₂), Figura 5-29 (Pd₁Au₁-TiO₂), Figura 5-30 (Pd₁Au₆-TiO₂) e Figura 5-31 (Au-TiO₂). Per tutti i campioni, la perdita in peso associata ad un picco endotermico, che si verifica intorno a 100°C, è data dall'evaporazione dell'acqua adsorbita sul catalizzatore. La perdita in peso e il picco esotermico presenti a temperature di poco superiori a 300°C sono invece attribuibili all'ossidazione dell'organico (PVP e glucosio) presente sulla superficie delle nanoparticelle ed adsorbito sul supporto.

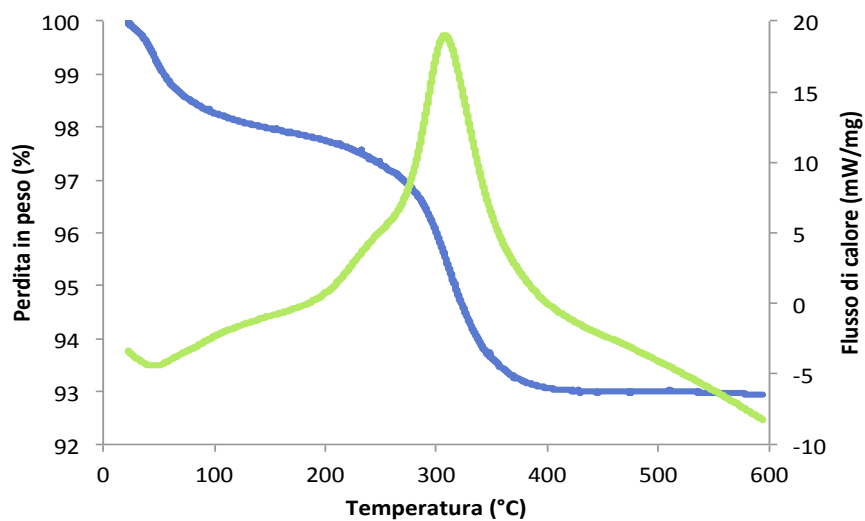


Figura 5-28 Analisi TGA (—) e DTA (—) per il campione Pd-TiO₂.

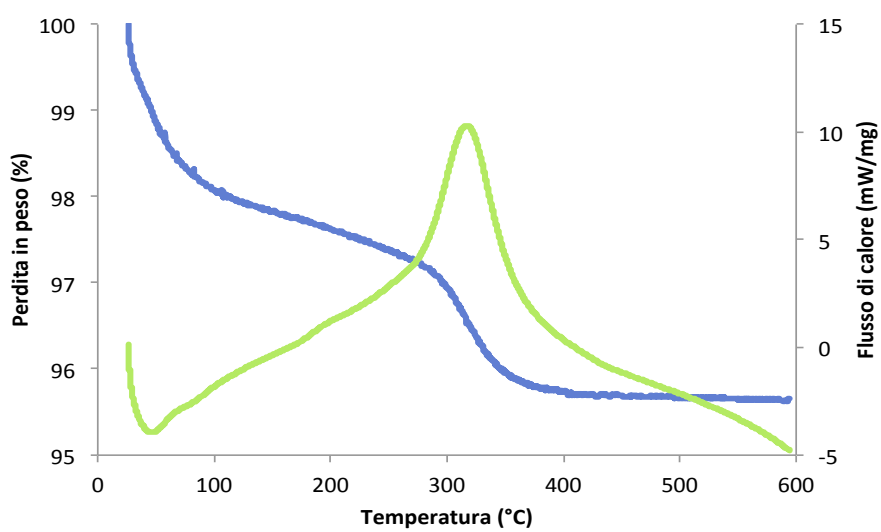


Figura 5-29 Analisi TGA (—) e DTA (—) per il campione Pd₁Au₁-TiO₂.

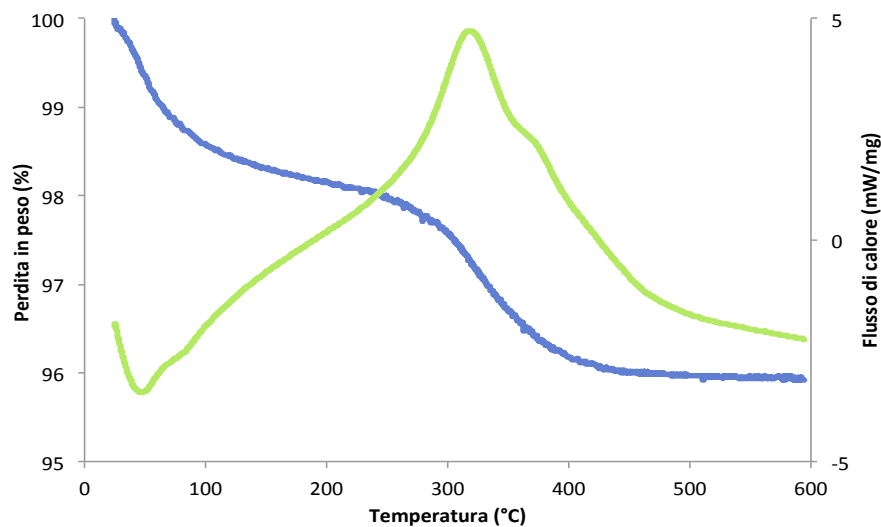


Figura 5-30 Analisi TGA (—) e DTA (—) per il campione Pd₁Au₆-TiO₂.

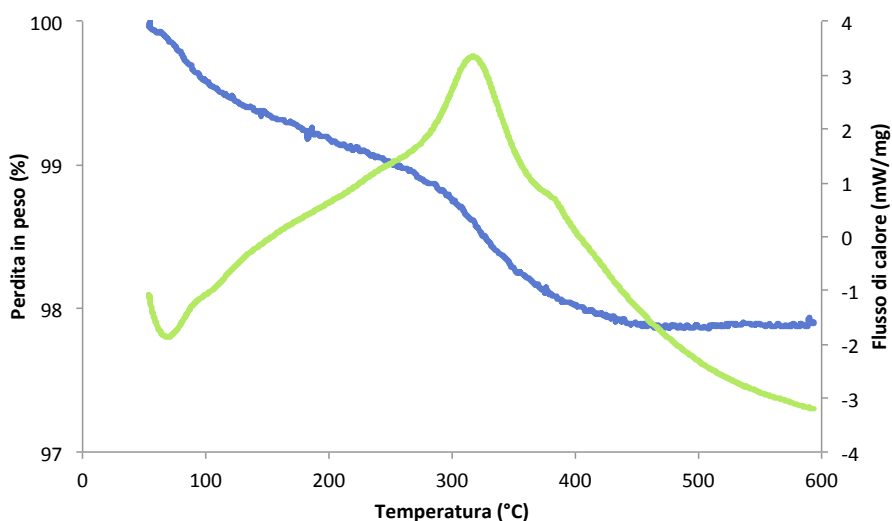


Figura 5-31 Analisi TGA (—) e DTA (—) per il campione Au-TiO₂.

Confrontando i risultati ottenuti per i diversi campioni (Figura 5-32) si nota come, all'aumentare del contenuto di palladio, aumenti anche la perdita in peso. Questo è giustificabile col fatto che per la sintesi delle nanoparticelle di palladio sia stato necessario raddoppiare la quantità di stabilizzante organico rispetto alla sintesi delle nanoparticelle di oro. In Tabella 5-11 sono state riportate le perdite in peso percentuali (dovute all'organico) per ogni catalizzatore e le rispettive temperature alle quali queste avvengono, da qui si osserva però che la perdita nel sistema contenente solo palladio è quasi quattro volte quella del sistema contenente solo oro.

Una possibile spiegazione sta nel fatto che per la concentrazione della sospensione di Pd sono stati utilizzati i filtri a maglie più strette rispetto a quelli utilizzati per l'oro, e questo può aver trattenuto una maggior quantità di glucosio e PVP nella sospensione che è stata poi impregnata sull'ossido di titanio.

La differenza di contenuto di organico è evidente anche dal confronto tra le analisi DTA dei catalizzatori (Figura 5-33) per la maggior esotermicità riscontrata a 300°C. Da quest'ultimo confronto si nota anche un leggero spostamento del picco esotermico verso temperature minori per il catalizzatore Pd-TiO₂, indice del fatto che la presenza di questo promuova maggiormente la combustione dell'organico rispetto al solo oro. Entrambi i metalli comunque promuovono fortemente questa degradazione in quanto l'analisi termica del PVP (Figura 5-27) riporta una temperatura di combustione intorno ai 400-450°C.

Campione	Temperatura (°C)	Perdita in peso (%)
Pd-TiO ₂	308	5,0
Pd ₁ Au ₁ -TiO ₂	316	2,2
Pd ₁ Au ₆ -TiO ₂	318	1,9
Au-TiO ₂	317	1,3
PVP	≈ 400	≈ 85

Tabella 5-11 Perdite in peso dei catalizzatori analizzati.

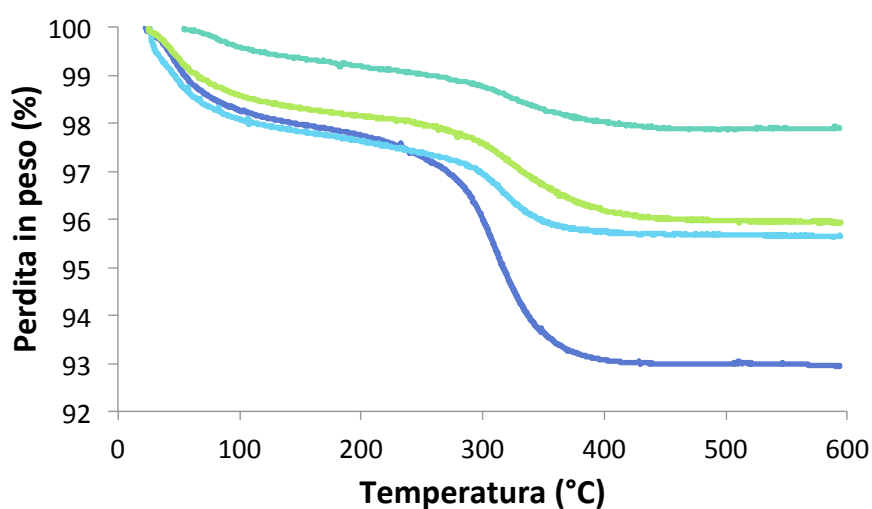


Figura 5-32 Confronto dell'analisi TGA per i campioni supportati su TiO₂.
 Legenda: Pd-TiO₂ (—), Pd₁Au₁-TiO₂ (—), Pd₁Au₆-TiO₂ (—), Au-TiO₂ (—).

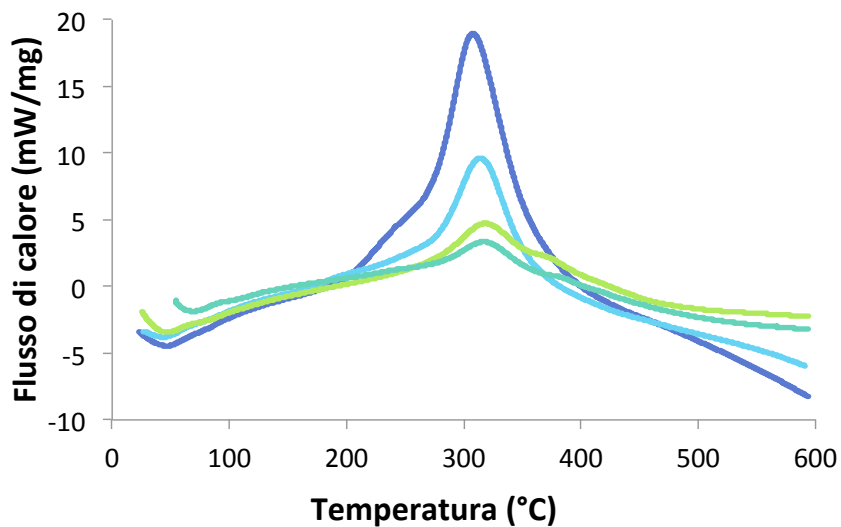


Figura 5-33 Confronto dell'analisi DTA per i campioni supportati su TiO₂.
 Legenda: Pd-TiO₂ (—), Pd₁Au₁-TiO₂ (—), Pd₁Au₆-TiO₂ (—), Au-TiO₂ (—).

Analisi mediante microscopia in trasmissione (TEM)

Le analisi al microscopio elettronico sono state eseguite sui campioni essiccati Pd-TiO₂, Pd₁Au₁-TiO₂ poiché è una composizione intermedia tra i due metalli e Pd₁Au₆-TiO₂ che è risultato essere il sistema cataliticamente più attivo ed infine sui campioni calcinati a 300°C Pd₁Au₁-TiO₂ e Pd₁Au₆-TiO₂. Come per le sospensioni, anche per questi campioni supportati, sono state effettuate le analisi statistiche per ottenere le dimensioni medie delle nanoparticelle metalliche.

Di seguito sono mostrate alcune immagini TEM ottenute per ogni campione analizzato e la rispettiva distribuzione statistica dei diametri delle nanoparticelle (da Figura 5-34 a Figura 5-43).

Catalizzatore Pd-TiO₂.

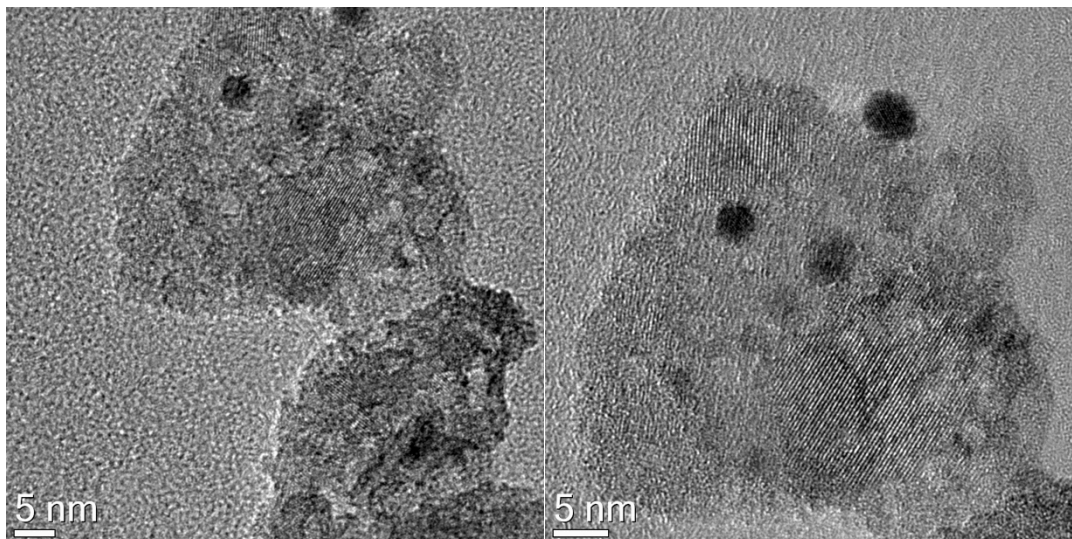


Figura 5-34 Immagini TEM del catalizzatore Pd-TiO₂.

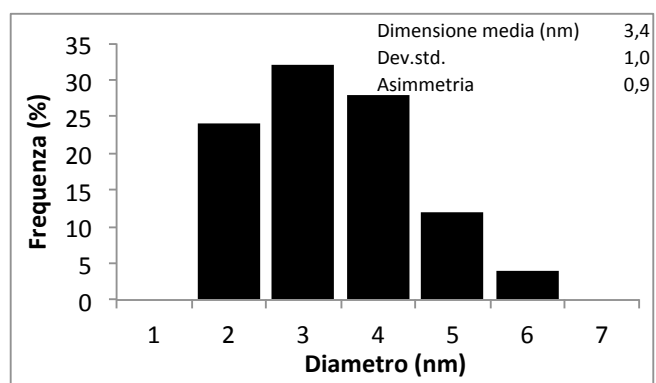


Figura 5-35 Distribuzione statistica delle dimensioni delle nanoparticelle supportate di Pd.

Catalizzatore Pd₁Au₁-TiO₂.

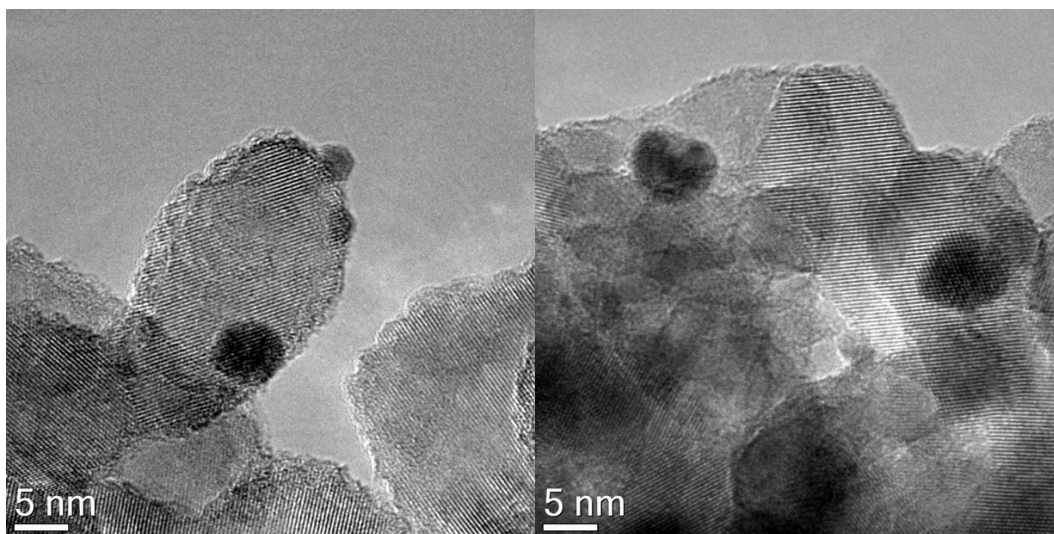


Figura 5-36 Immagini TEM del catalizzatore Pd₁Au₁-TiO₂.

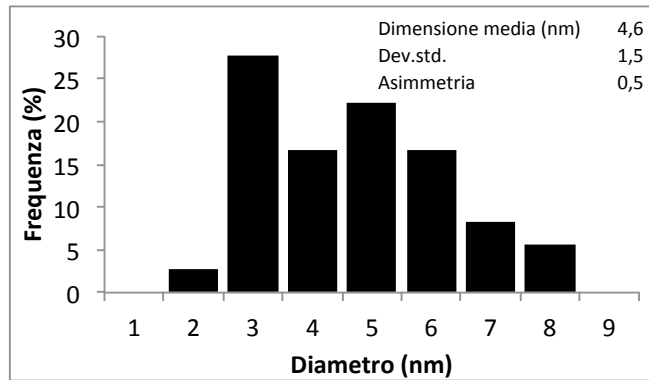


Figura 5-37 Distribuzione statistica delle dimensioni delle nanoparticelle supportate di Pd₁Au₁.

Catalizzatore Pd₁Au₁-TiO₂ calcinato a 300°C.

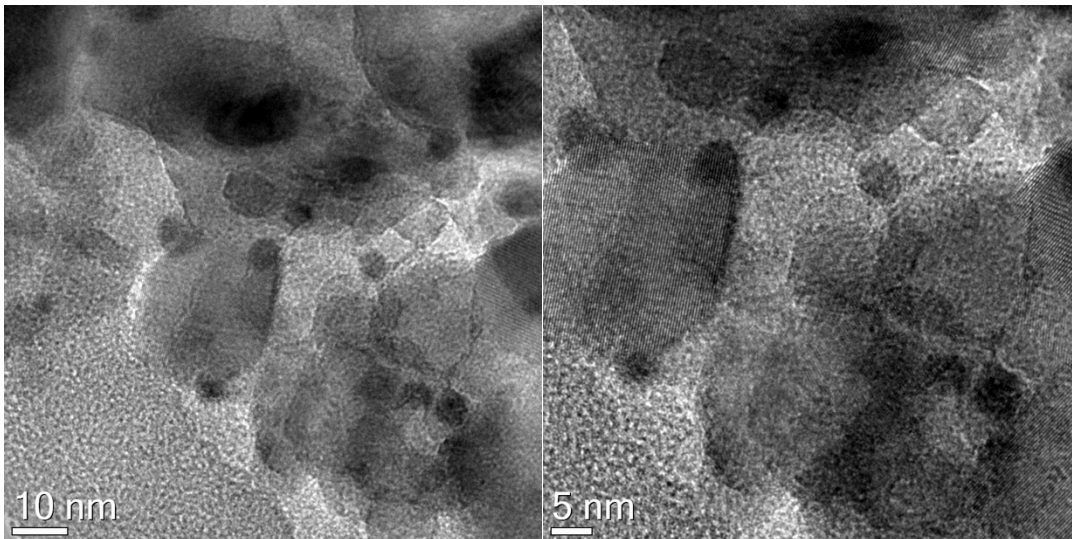


Figura 5-38 Immagini TEM del catalizzatore Pd₁Au₁-TiO₂ calc. 300°C.

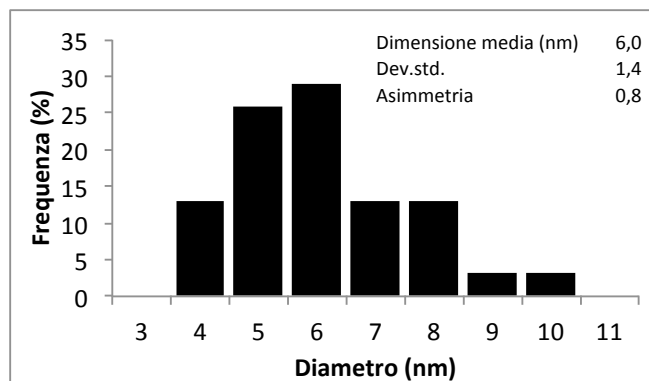


Figura 5-39 Distribuzione statistica delle dimensioni delle nanoparticelle supportate di Pd₁Au₁ dopo il trattamento di calcinazione a 300°C.

Catalizzatore Pd₁Au₆-TiO₂.

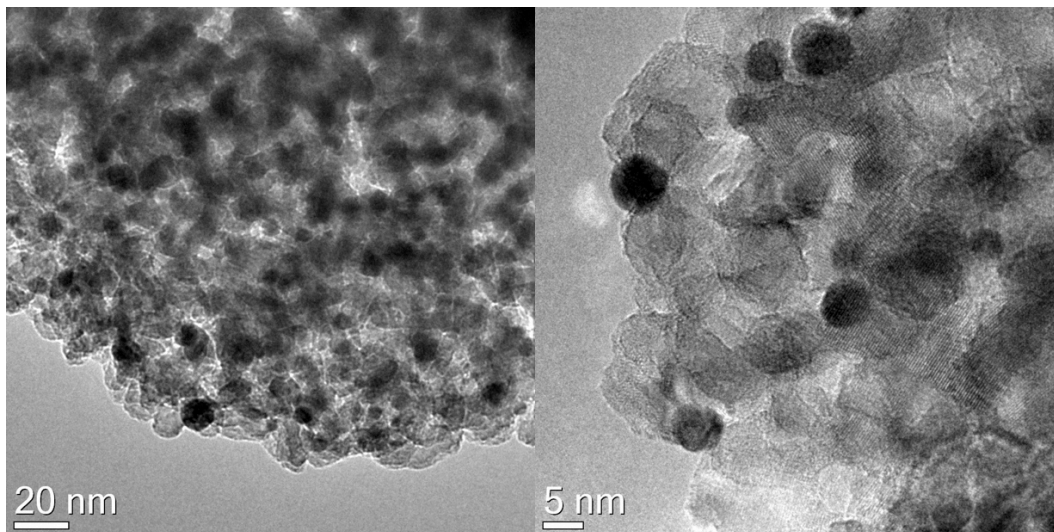


Figura 5-40 Immagini TEM del catalizzatore Pd₁Au₆-TiO₂.

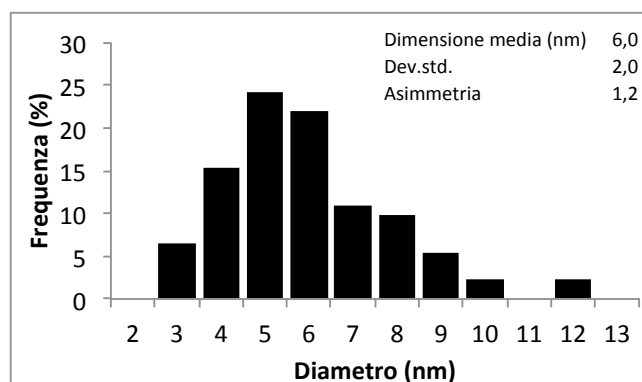


Figura 5-41 Distribuzione statistica delle dimensioni delle nanoparticelle supportate di Pd₁Au₆.

Catalizzatore Pd₁Au₆-TiO₂ calcinato a 300°C.

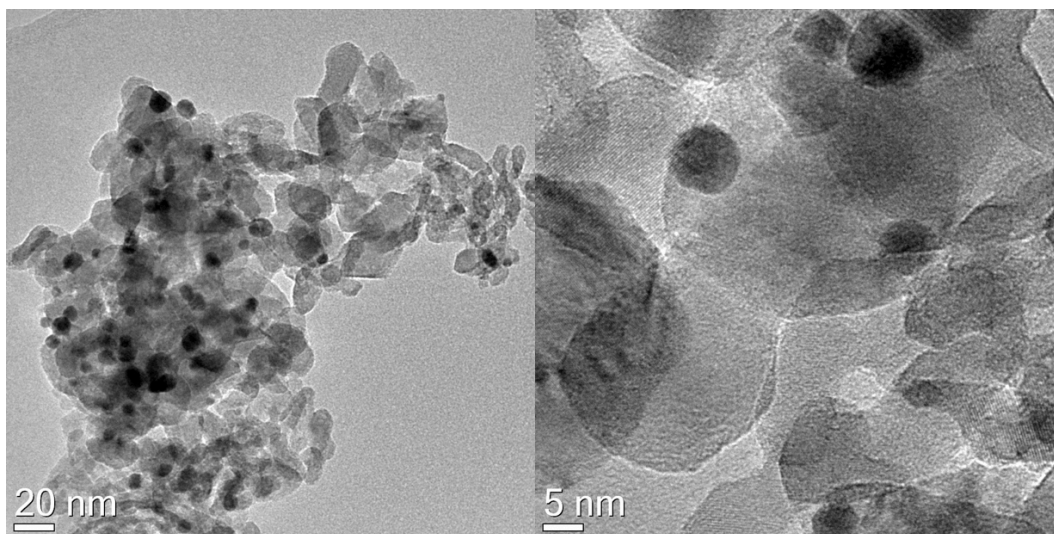


Figura 5-42 Immagini TEM del catalizzatore Pd₁Au₆-TiO₂ calc. 300°C.

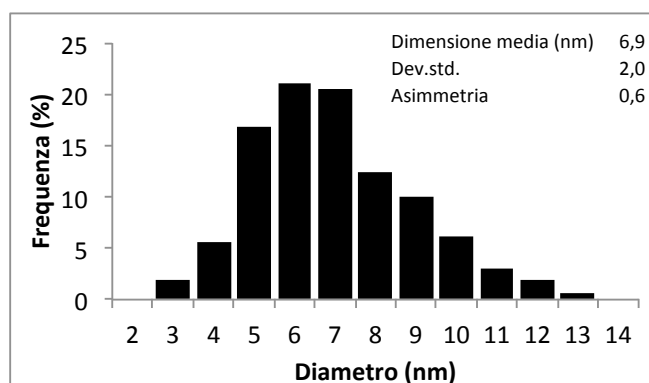


Figura 5-43 Distribuzione statistica delle dimensioni delle nanoparticelle supportate di Pd₁Au₆ dopo il trattamento di calcinazione a 300°C.

Se si confrontano le dimensioni medie delle nanoparticelle metalliche prima e dopo la fase di impregnazione sul supporto, si nota che questo procedimento ha portato solo un leggero ingrandimento delle particelle (Tabella 5-12), ed anche il trattamento di calcinazione a 300°C ne ha fatto aumentare il diametro medio di circa uno o due nanometri, probabilmente per la sinterizzazione durante la rimozione dello stabilizzante.

Sistema	Campione	Dimensione media (nm)
Pd	Sospensione	2,5 ± 0,8
	Catalizzatore	3 ± 1
Pd₁Au₁	Sospensione	3 ± 1
	Catalizzatore	5 ± 2
	Cat. calc. 300°C	6 ± 1
Pd₁Au₆	Sospensione	4 ± 2
	Catalizzatore	6 ± 2
	Cat. calc. 300°C	7 ± 2

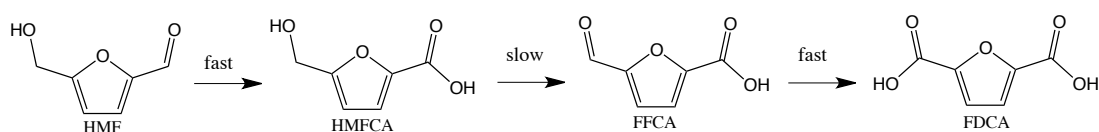
Tabella 5-12 Confronto delle dimensioni delle nanoparticelle di vari sistemi prima e dopo la fase di impregnazione e di calcinazione del catalizzatore.

5.5 Prove catalitiche

5.5.1 Introduzione

I catalizzatori preparati sono stati utilizzati per la reazione di ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).

Si riporta di seguito lo schema di reazione dell'HMF a FDCA che viene generalmente proposto in letteratura² (Schema 5-2).



Schema 5-2 Reazione di ossidazione dell'HMF a FDCA.

In questo schema, l'ossidazione avviene attraverso la formazione di due intermedi: l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCA) e l'acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA). La velocità di reazione per la formazione del primo intermedio e del FDCA è elevata mentre lo stadio limitante del processo sembra essere l'ossidazione del gruppo alcolico per la sintesi del secondo intermedio.

In lavori precedenti^{1,3,4,5} sono stati studiati catalizzatori a base di Au e Au/Cu supportati su TiO₂ e CeO₂, per questi sistemi è stata effettuata l'ottimizzazione delle condizioni, identificando la necessità di aggiungere NaOH nell'ambiente di reazione per favorire l'ossidazione. Il valore ottimale di NaOH/HMF è risultato pari a 4.

In base ai tests catalitici effettuati con questi sistemi a varie temperature di reazione, si è scelto di lavorare a 70°C per 4 ore per poter studiare meglio la reazione, dato che già a 95°C per alcuni sistemi si ottengono rese in diacido del 100%, e a questa temperatura non sarebbero più apprezzabili eventuali differenze.

5.5.2 Ottimizzazione delle condizioni di reazione con sistemi a base di Pd

Per prima cosa sono state ottimizzate le condizioni di reazione con la nuova fase attiva. Recenti articoli⁶ su sistemi a base di palladio riportano un minore effetto, sulla cinetica di reazione, della presenza di NaOH in ambiente di reazione. Per questo motivo i primi test hanno comportato lo studio di questo parametro a diverse

temperature di reazione (70 e 90°C) mantenendo invariati sia la pressione di ossigeno (10 bar) che il rapporto fase HMF/fase attiva (= 100) per poter avere un confronto con i risultati ottenuti con i sistemi studiati precedentemente.

5.5.2.1 Effetto della quantità di NaOH

Sono stati quindi eseguiti dei tests catalitici a 70°C e quattro ore variando il rapporto molare NaOH/HMF da 0 a 6. I risultati, riportati nel grafico in Figura 5-44, mostrano che in assenza d'idrossido di sodio il 5-idrossimetilfurfurale rimane completamente inalterato a fine reazione, mentre all'aumentare della quantità di NaOH viene favorita la sua ossidazione ad HMFCFA. Si nota poi che al di sopra di 2 equivalenti di soda non si ha più alcun significativo effetto sulla resa in HMFCFA e un leggero effetto sulla produzione di FDCA. Per questo motivo, si è deciso di lavorare con un rapporto molare soda/HMF pari a 2; in queste condizioni, sul catalizzatore Pd-TiO₂, dopo 4 ore di reazione si ottiene una conversione completa del reagente e rese dell'8% in FDCA e 92% in HMFCFA.

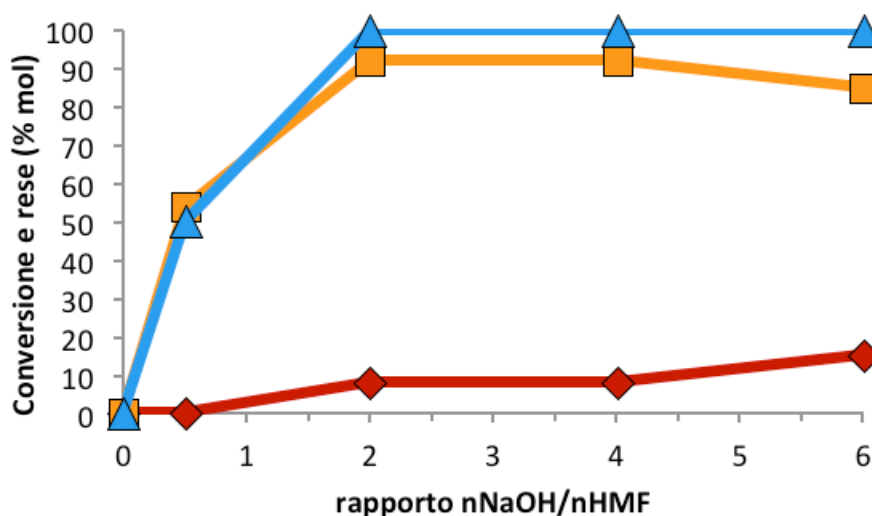


Figura 5-44 Effetto della quantità di NaOH sulla conversione e sulle rese di reazione utilizzando Pd-TiO₂. Condizioni di reazione: 70°C, 240 min, 10 bar di ossigeno, HMF: Metal loading in rapporto molare 100:1. Legenda: Conversione (▲), FDCA, (◆), HMFCFA (■).

Poiché è noto che l'ambiente basico favorisce la degradazione dell'HMF⁷, è stato necessario effettuare alcune prove di degradazione nelle nuove condizioni di reazione.

La prima prova è stata condotta in un pallone a tre colli, aggiungendo una soluzione acquosa di soda ad una di HMF a 70°C sotto un flusso di N₂ (25,5 mL H₂O totali, 0,25 g HMF, 0,16 g NaOH, rapporto molare HMF:NaOH 1:2) e considerando tempo uguale a 0 il momento dell'aggiunta della base. Su questo test sono stati effettuati alcuni campionamenti fino ad un tempo di reazione di 10 minuti. I prelievi sono stati poi adeguatamente diluiti ed analizzati mediante HPLC per determinare la conversione del reagente e il tipo di sottoprodotti formati.

Le analisi evidenziano un andamento lineare della conversione dell'HMF nel tempo (Figura 5-45), arrivando ad un valore del 30% dopo soli 10 minuti di reazione, differenziandosi dalla prova effettuata a 4 equivalenti, per la quale era stato riportato invece un andamento di tipo esponenziale ed una conversione del 40% dopo 10 minuti¹. Questo confronto mostra che la concentrazione di NaOH nell'ambiente di reazione, in assenza un catalizzatore attivo, ha un pesante effetto sulla degradazione dell'HMF che è sempre più evidente all'aumentare del tempo di reazione per i due diversi andamenti delle conversioni.

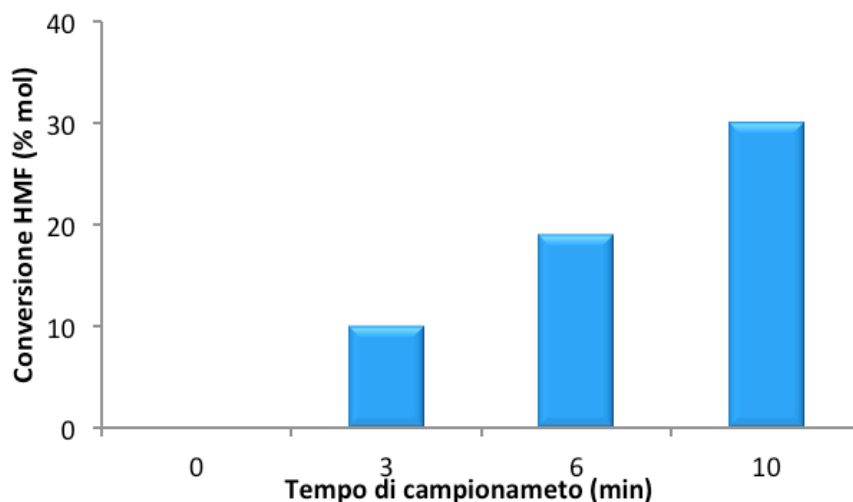


Figura 5-45 Prova in bianco a pressione atmosferica in flusso di N₂. Conversione di HMF per i campioni prelevati a diversi tempi di reazione. Condizioni di reazione: temperatura 70°C, rapporto molare HMF:NaOH 1:2.

In Figura 5-46 si può notare il successivo imbrunimento della soluzione di reazione all'avanzare della degradazione dell'HMF, che in ambiente basico si ipotizza che subisca l'attacco nucleofilo da parte della soda al gruppo carbonilico andando a formare il rispettivo alcolato e che questo, a sua volta, reagisca con col carbonile di un'altra molecola di HMF innescando una reazione di oligomerizzazione. La

formazione di queste specie oligomeriche con numerosi doppi legami coniugati spiegherebbe sia l'imbrunirsi della soluzione sia la presenza di alcuni picchi a bassi tempi di ritenzione presenti nei cromatogrammi del HPLC.

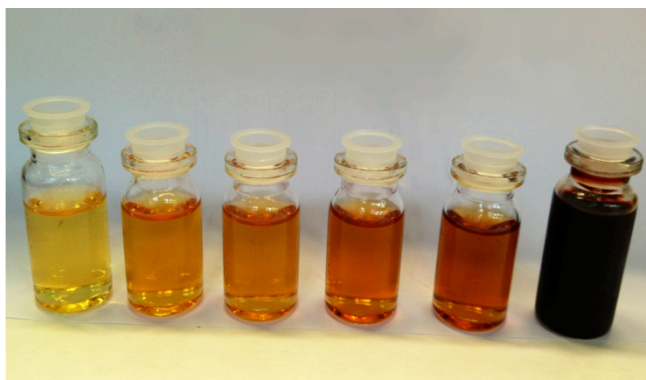


Figura 5-46 Prova in bianco a pressione atmosferica, sotto flusso di azoto. Campioni prelevati a diverso tempo di reazione e diluiti. Condizioni di reazione: temperatura 70°C, rapporto molare HMF:NaOH 1:2.

Sono state poi effettuate altre due prove in bianco in autoclave, la prima con 2 equivalenti di NaOH e la seconda con 4, usando come condizioni di reazione 70°C, 10 bar di O₂ per un tempo di 240 minuti e in assenza di catalizzatore, ma utilizzando il solo supporto (TiO₂) senza fase attiva.

Le analisi HPLC (Tabella 5-13) riportano una conversione parziale del reagente con un carico di soda di 2 equivalenti ed una conversione completa con 4 equivalenti, il che sottolinea nuovamente l'effetto della base sulla degradazione dell'HMF. Si nota poi che, anche in assenza di un catalizzatore attivo, avviene in piccola percentuale il primo step di ossidazione ad HMFCFA. Questo dato conferma quanto visto nelle prove precedenti, cioè che l'HMF nelle nostre condizioni di reazione, in assenza di una catalizzatore attivo, tende a degradarsi dando origine a numerosi sottoprodotti.

nNaOH/nHMF	Conversione HMF (% mol)	Resa sottoprodotti (% mol)	Resa HMFCFA (% mol)
2	75	60	15
4	100	90	10

Tabella 5-13 Prove in bianco in autoclave con diverso rapporto NaOH/HMF. Condizioni di reazione: 70°C, 10 bar O₂, 240 min, in assenza di fase attiva.

5.5.2.2 Effetto della temperatura e del tempo di reazione

Per studiare gli effetti della temperatura e del tempo sulla reazione sono stati eseguiti vari tests catalitici a due temperature differenti, 70°C (Figura 5-47) e 90°C (Figura 5-48).

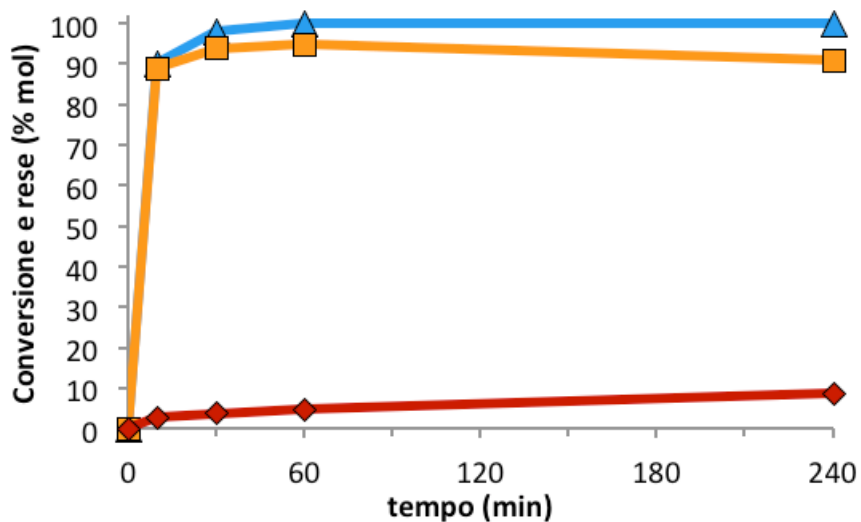


Figura 5-47 Effetto del tempo di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore Pd-TiO₂. Condizioni di reazione: 70°C, 10 bar di ossigeno, HMF: Metal loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:2. Legenda: Conversione (▲), FDCA, (◆), HMFCa (■).

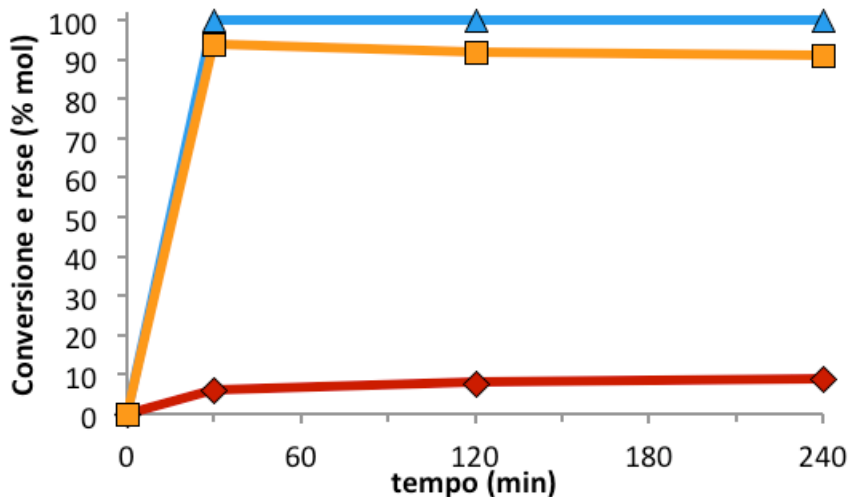


Figura 5-48 Effetto del tempo di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore Pd-TiO₂. Condizioni di reazione: 90°C, 10 bar di ossigeno, HMF: Metal loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:2. Legenda Conversione (▲), FDCA, (◆), HMFCa (■).

Le reazioni condotte alle due temperature dopo 4 ore mostrano le stesse rese nei prodotti principali (9% FDCA e 91% HMFCA), indicando che la temperatura non influenza in maniera significativa la formazione di FDCA.

Per quanto riguarda l'influenza del tempo sulla reazione è ben visibile che già dopo 30 minuti di reazione, con questo catalizzatore, si ha la completa conversione del HMF con produzione di HMFCA e che, anche con l'avanzare del tempo, le rese dei prodotti rimangono pressoché invariate. Il sistema Pd supportato risulta quindi poco efficace nell'ossidazione del gruppo alcolico ad aldeide in quanto in queste condizioni si ottiene come prodotto principale l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCA). Questo catalizzatore sembra non favorire lo step limitante della nostra reazione, ovvero l'ossidazione del gruppo aldeidico. Questi dati sono confermati da recenti lavori scientifici⁸ dove il comportamento osservato viene imputato ad un fenomeno di disattivazione del catalizzatore.

5.5.3 Studio del sistema a base di Au

I sistemi catalitici a base di oro supportato su titanio già studiati nel corso di una tesi precedente¹ hanno mostrato una migliore attività utilizzando quantità significative di base, in particolare la reattività è stata ottimizzata con un rapporto molare NaOH/HMF pari a 4. Per poter meglio confrontare i risultati ottenuti con il sistema a base di palladio e i sistemi bimetallici Pd/Au, è stato necessario studiare il comportamento del catalizzatore Au-TiO₂ nelle stesse condizioni di reazione e quindi ad un minor contenuto di base.

I risultati dei test catalitici sono riportati in Tabella 5-14.

nNaOH/nHMF	Conversione HMF (% mol)	Resa FDCA (% mol)	Resa HMFCA (% mol)	Resa FFCA (% mol)
2	100	12	86	2
4	100	21	79	0

Tabella 5-14 Effetto del contenuto di base sulla reattività del catalizzatore Au-TiO₂. Condizioni di reazione: 70°C, 10 bar di ossigeno, 240 min, HMF: Metal loading in rapporto molare 1:0,01.

Questi dati mostrano un effetto significativo della base sulle proprietà ossidanti del catalizzatore Au-TiO₂ mostrando un aumento della resa in FDCA dal 12 al 21% passando da un rapporto NaOH/HMF da 2 a 4. Inoltre a basso contenuto di base si nota la comparsa dell'acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA), mai evidenziato in presenza di una maggior quantità di base in ambiente di reazione. Questo conferma un significativo effetto dell'NaOH anche sull'ultimo step di reazione, nell'ossidazione dell'alcol ad aldeide e poi ad acido. Questi dati sono nettamente dal caso del catalizzatore Pd-TiO₂ dove le prestazioni restano pressoché inalterate.

5.5.4 Studio dell'attività catalitica dei sistemi bimetallici Pd/Au

In questa parte del lavoro di tesi è stata studiata l'attività catalitica dei sistemi supportati su titania in funzione del contenuto di oro e palladio. Su tutti questi sistemi è stata verificata la reattività a 70 e 90°C. Ogni prova è stata condotta per quattro ore nelle condizioni precedentemente ottimizzate. Per tutte le reazioni è stata ottenuta una conversione totale dell'HMF ma una diversa selettività nei vari prodotti. I dati ottenuti (Tabella 5-15 e Figura 5-49) mostrano che i catalizzatori bimetallici a più alto contenuto di oro (Pd:Au 1:3, 1:6 e 1:9) hanno un'eccellente selettività in FDCA (intorno all'80%), mentre i catalizzatori monometallici sia a base di Au che a base di Pd ed i bimetallici ad alto contenuto di palladio non superano una resa del 15% nel prodotto desiderato.

Questo evidenzia la presenza di un effetto sinergico tra i due metalli che si verifica solo quando la fase attiva è composta prevalentemente da oro, in quanto le nanoparticelle Pd₃Au₁ e Pd₁Au₁ supportate mostrano delle rese molto simili a quelle ottenute con il catalizzatore a base di solo palladio.

Catalizzatore	Resa FDCA (% mol)	Resa HMFCA (% mol)	Resa FFCA (% mol)
Pd-TiO₂	8	92	0
Pd₃Au₁-TiO₂	7	93	0
Pd₁Au₁-TiO₂	15	85	0
Pd₁Au₃-TiO₂	75	23	2
Pd₁Au₆-TiO₂	84	12	4
Pd₁Au₉-TiO₂	81	15	4
Au-TiO₂	12	85	2

Tabella 5-15 Effetto della composizione sulla reattività dei catalizzatori Pd/Au essiccati. Condizioni di reazione: 70°C, 10 bar di ossigeno, 240 minuti, HMF: Metal loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:2.

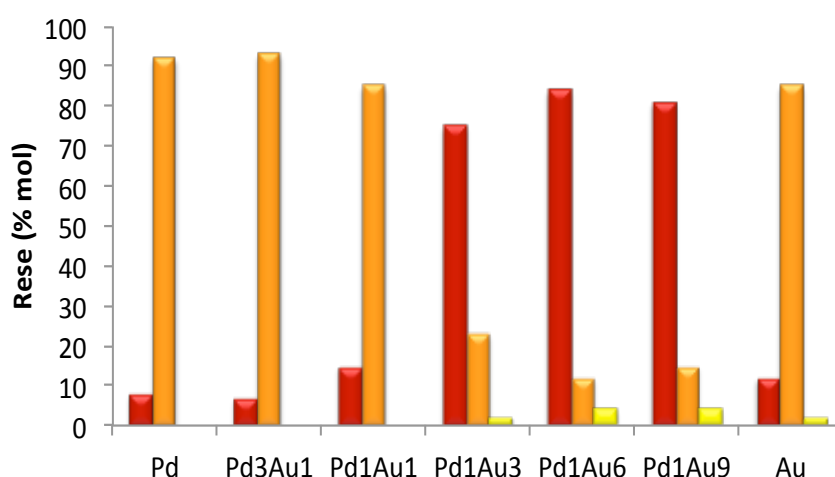


Figura 5-49 Confronto delle rese a fine reazione tra i catalizzatori supportati a diversa composizione di fase attiva. Condizioni di reazione: 70°C, 10 bar di ossigeno, 240 minuti, HMF: Metal loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:2.

Legenda: ■ FDCA, ■ HMFCA, ■ FFCA.

Questo effetto sinergico sembra essere dovuto principalmente al tipo di fase attiva che si viene a formare dal momento che, se si vanno a confrontare ad esempio le aree superficiali e le dimensioni delle nanoparticelle supportate di questi catalizzatori si nota come queste siano perfettamente confrontabili tra loro (Tabella 5-9 Tabella 5-12). Inoltre la perdita in peso registrata nelle analisi termiche (Tabella 5-11) indica che l'effetto della maggiore quantità di organico, utilizzata nella sintesi delle nanoparticelle bimetalliche rispetto ai sistemi monometallici sia effettivamente

trascurabile. È necessario poi notare che un'indicazione del tipo diverso di fasi che si possono formare cambiando la composizione delle nanoparticelle è evidente osservando la deviazione dalla legge di Vegard, proprio per i catalizzatori ad alto contenuto di Pd (Figura 5-13). Infatti, per questi campioni si nota una significativa differenza tra i valori teorici e quelli sperimentali. Questi risultati sono stati confermati effettuando i test catalitici a 90°C (Tabella 5-16 e Figura 5-50).

Catalizzatore	Resa FDCA (% mol)	Resa HMFCA (% mol)	Resa FFCA (% mol)
Pd-TiO₂	9	91	0
Pd₃Au₁-TiO₂	12	88	0
Pd₁Au₁-TiO₂	24	76	0
Pd₁Au₃-TiO₂	93	3	4
Pd₁Au₆-TiO₂	92	3	5
Pd₁Au₉-TiO₂	88	3	6
Au-TiO₂	13	79	8

Tabella 5-16 Effetto della composizione sulla reattività dei catalizzatori Pd/Au essiccati. Condizioni di reazione: 90°C, 10 bar di ossigeno, 240 minuti, HMF: Metal loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:2.

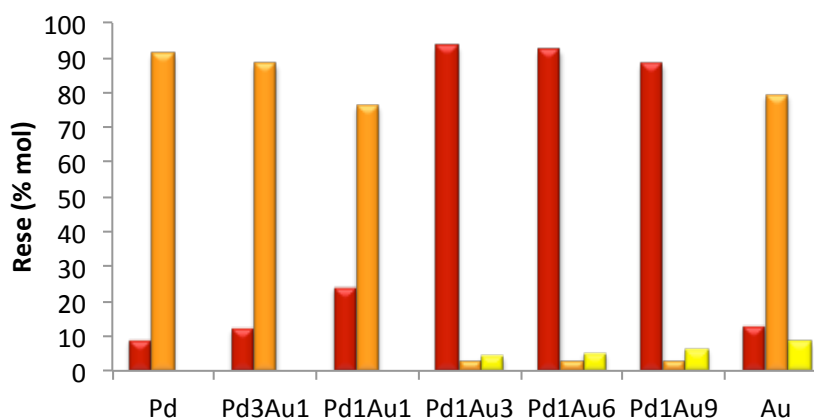


Figura 5-50 Confronto delle rese a fine reazione tra i catalizzatori supportati a diversa composizione di fase attiva. Condizioni di reazione: 90°C, 10 bar di ossigeno, 240 minuti, HMF: Metal loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:2.

Legenda: ■ FDCA, ■ HMFCA, ■ FFCA.

Anche in questo caso la conversione dell'HMF è risultata 100% in tutte le prove. L'andamento riscontrato è simile a quello per le reazioni eseguite a 70°C, ma è interessante notare che la temperatura ha un effetto positivo sulla selettività in FDCA più accentuato per i catalizzatori bimetallici piuttosto che per quelli monometallici. Inoltre si nota che questo aumento di temperatura rende sostanzialmente identici i tre sistemi bimetallici a più alto contenuto di oro annullando quelle piccole differenze che si possono osservare a 70°C. Ciò indica che, almeno con questi sistemi, l'energia di attivazione dello step limitante della reazione di ossidazione dell'HMF è superata proprio con questo incremento di temperatura.

Per uno dei tre sistemi migliori, è stato eseguito un test catalitico utilizzando un rapporto NaOH/HMF pari a 4 per verificare la possibilità di ottimizzare ulteriormente il sistema come osservato sul catalizzatore monometallico Au-TiO₂. L'effetto della soda però risulta essere limitato (Tabella 5-17) in quanto è visibile che l'aumento di basicità non comporta un miglioramento della resa in FDCA, ma come già fatto notare sembra che renda più veloce l'ultimo step di ossidazione dell'FFCA non ritrovandolo più a fine reazione.

Catalizzatore	nNaOH/nHMF	Conversione (% mol)	Resa FDCA (% mol)	Resa HMFCa (% mol)	Resa FFCA (% mol)
Pd ₁ Au ₃ -TiO ₂	2	100	75	23	2
	4	100	73	27	0

Tabella 5-17 Conversioni e rese molarie in FDCA, HMFCa e FFCA con catalizzatore Pd₁Au₁-TiO₂ a 2 e 4 equivalenti NaOH. Condizioni di reazione: 70°C, 10 bar di ossigeno, 240 min, HMF: Metal loading in rapporto molare 1:0,01.

Successivamente, sul catalizzatore più attivo (Pd₁Au₆-TiO₂), è stato eseguito uno studio dell'attività in funzione del tempo per poterlo confrontare con gli altri sistemi studiati.

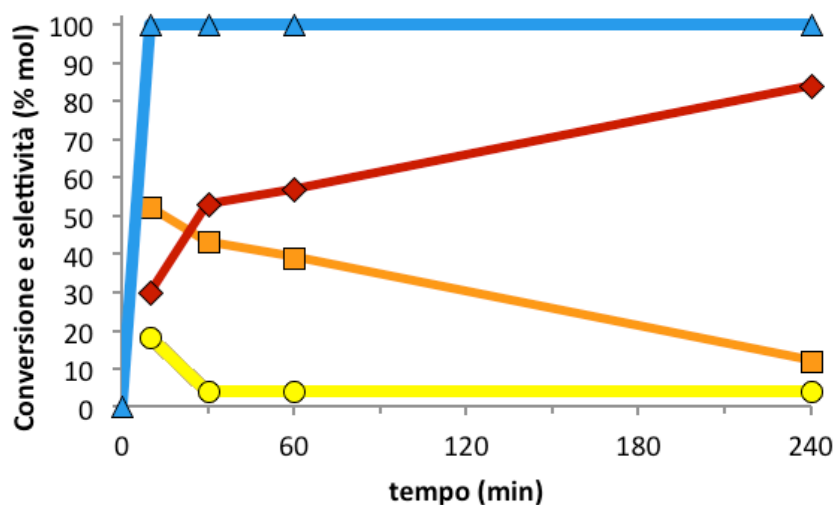


Figura 5-51 Time on line ossidazione HMF con catalizzatore Pd₁Au₆-TiO₂. Condizioni di reazione: 70°C, 10 bar di ossigeno, HMF: Metal loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:2. Legenda: Conversione (▲), FDCA, (◆), HMFCFA (■), FFCA (●).

Il grafico in Figura 5-51 evidenzia l'elevata attività di questo catalizzatore, col quale già a 10 minuti si ottiene la conversione completa dell'HMF. Dagli andamenti delle selettività dei prodotti si può affermare che sia l'HMFCFA che l'FFCA sono due intermedi di reazione che danno come prodotto finale l'FDCA, in accordo con il meccanismo generalmente proposto in letteratura (Schema 5-2). Dai dati attuali risulta comunque difficile affermare che l'FFCA sia solamente consecutivo alla formazione di HMFCFA; infatti le selettività iniziali risultano per entrambi i prodotti molto alte, suggerendo un meccanismo di formazione parallelo. Si cercherà di chiarire questo punto in un futuro studio. È necessario però sottolineare il fatto che questo sistema è in grado di ossidare il gruppo alcolico dell'HMFCFA a differenza del sistema monometallico a base di Palladio.

5.5.5 Effetto del trattamento termico

In questa parte del lavoro è stato studiato l'effetto di trattamenti termici sui catalizzatori preparati. In passato è stata studiata l'attività catalitica dei sistemi calcinati Au e Au/Cu per i quali, dopo trattamento termico a 300°C, è stato riscontrato un miglioramento della resa in FDCA³, attribuibile all'eliminazione dell'organico residuo dalla sintesi dei sols per combustione (vedi analisi TGA e DTA Tabella 5-11). Poiché anche per i sistemi Pd/Au l'organico residuo presente sui

campioni essiccati può occludere alcune porosità o comunque coprire i siti, si è deciso di eseguire questo trattamento a 300°C.

Prima di tutto il lavoro si è concentrato sullo studio del sistema monometallico Au-TiO₂, per il quale i trattamenti termici erano già stati studiati ma, effettuando le reazioni con un ambiente di reazione più basico. Per questo motivo sono stati ricondotti i test catalitici nelle nuove condizioni di reazione per un migliore confronto tra i vari sistemi studiati.

Sistemi monometallici

I risultati delle prove effettuate a 2 equivalenti di soda con il catalizzatore Au-TiO₂ sono riportati in Tabella 5-18 insieme a quelli già noti dai lavori precedenti a 4 equivalenti¹.

Trattamento catalizzatore	nNaOH/nHMF	Conversione (% mol)	Resa FDCA (% mol)	Resa HMFCA (% mol)	Resa FFCA (%mol)
Ess. 120°C	2	100	12	86	2
	4	100	19	81	0
Calc. 300°C	2	100	7	89	4
	4	100	36	64	0

Tabella 5-18 Conversioni e rese molari in FDCA, HMFCA e FFCA con catalizzatori Au-TiO₂ essiccato a 120°C e Au-TiO₂ calcinato a 300°C a 2 e 4 equivalenti NaOH. Condizioni di reazione: 70°C, 10 bar di ossigeno, 240 min, HMF: Metal loading in rapporto molare 1:0,01.

I dati mostrano come la calcinazione risulti determinante solamente quando si utilizza un ambiente fortemente basico (NaOH/HMF = 4), mentre per un basso contenuto di soda i due catalizzatori presentano prestazioni analoghe.

Infatti, nonostante la calcinazione provochi la combustione dell'organico liberando il sito attivo, bisogna anche considerare che questo processo favorisce l'aumento delle dimensioni delle nanoparticelle; questo effetto risulta particolarmente influente sull'attività catalitica per bassi valori di pH. È infatti riportato in letteratura che nanoparticelle di grandi dimensioni possono essere attive nell'ossidazione di alcol ad elevati valori di pH⁹.

Un'altra differenza che si nota utilizzando una quantità di NaOH minore è la presenza di una piccola percentuale di FFCA a fine reazione, indice del fatto che l'ossidazione del gruppo aldeidico ad acido è rallentata in queste condizioni.

Per quanto riguarda il sistema a base di palladio è stato effettuato inizialmente un test catalitico nelle condizioni ottimizzate utilizzando il catalizzatore calcinato a 300°C. Questo si è rivelato essere inattivo nell'ossidazione dell'HMF arrivando ad una conversione del reagente pari al 76% e con solo il 10% di resa in HMFCA, ed il rimanente 66% di sottoprodotti di degradazione come oligomeri del reagente di partenza, responsabili della colorazione bruna del fine reazione. Queste prestazioni sono perfettamente in linea con le prove in bianco riportate in precedenza e mostrano che il sistema Pd-TiO₂ calcinato a 300°C è completamente inattivo.

La disattivazione del catalizzatore potrebbe essere dovuta alla sovra-ossidazione del metallo, ovvero al blocco dei siti attivi da parte di molti atomi di ossigeno che si sono adsorbiti sul catalizzatore durante la calcinazione¹⁰. Per questo motivo è stata effettuata una prova di attivazione a 300°C del catalizzatore essiccato in ambiente riducente.

Questo trattamento però non ha portato a miglioramenti molto limitati rispetto al test precedente (Figura 5-52) raggiungendo una conversione dell'89% e rese del 36, 3 e 50% in HMFCA, FFCA e sottoprodotti rispettivamente.

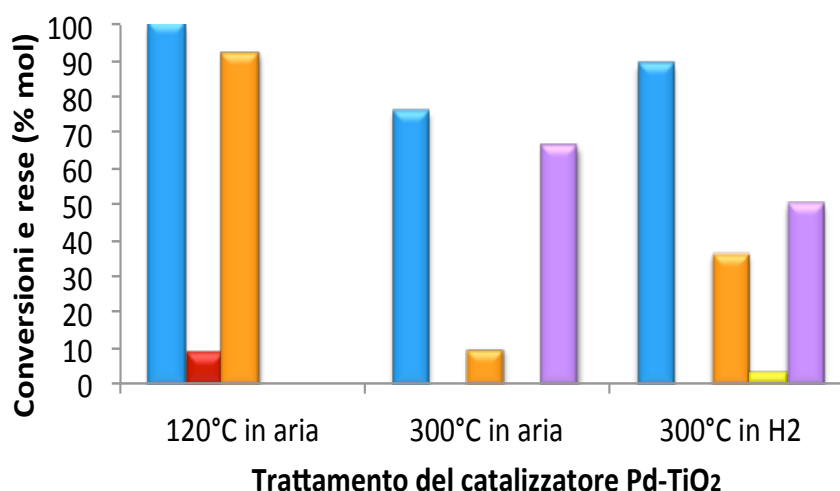


Figura 5-52 Effetto dei trattamenti del catalizzatore Pd-TiO₂ sulla conversione e le rese di fine reazione. Condizioni di reazione: 70°C, 10 bar di ossigeno, 240 minuti, HMF: Metal loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:2.

Legenda: ■ Conversione, ■ FDCA, ■ HMFCA, ■ FFCA, ■ Sottoprodotti.

Sistemi Bimetallici Pd/Au

Su tutti i catalizzatori Pd/Au è stato effettuato il trattamento di calcinazione a 300°C ed ognuno è stato utilizzato nella reazione di ossidazione dell'HMF.

Si riportano in Figura 5-53 risultati di tutti i test catalitici eseguiti sui sistemi calcinati.

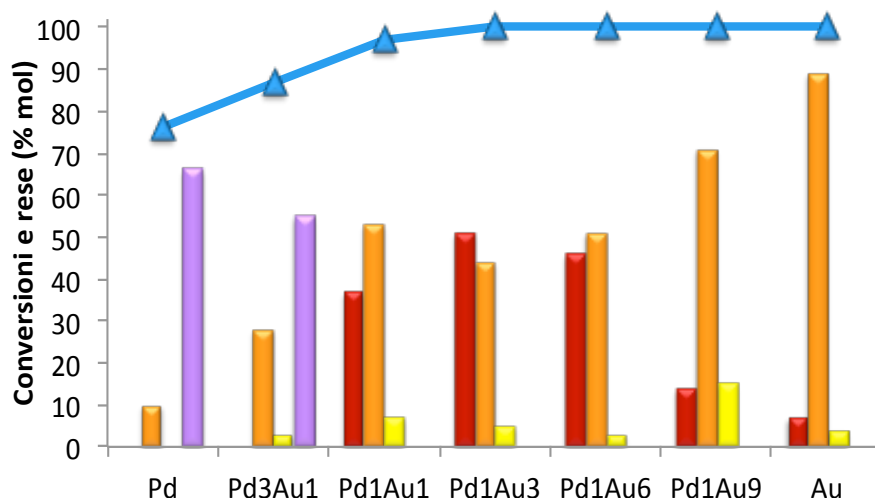


Figura 5-53 Confronto delle conversioni e rese a fine reazione tra i catalizzatori a diversa composizione di fase attiva dopo il trattamento di calcinazione a 300°C. Condizioni di reazione: 70°C, 10 bar di ossigeno, 240 minuti, HMF: Metal loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:2.

Legenda: ▲ Conversione, ■ FDCA, ■ HMFCa, ■ FFCA, ■ Sottoprodotti.

Innanzitutto si nota un certo andamento della conversione che, partendo dal Pd-TiO₂ aumenta linearmente fino a raggiungere quella totale per il Pd₁Au₃-TiO₂. Per alti contenuti di palladio quindi il catalizzatore risulta meno attivo, infatti per la composizione Pd₃Au₁ si ottengono rese simili a quelle per il solo Pd con la formazione di molti sottoprodotti e nessuna traccia del prodotto desiderato.

Osservando le prestazioni ottenute con catalizzatori ottenute con catalizzatori contenenti una maggiore quantità di oro invece non si osserva più la formazione di sottoprodotti e si nota un massimo di resa in FDCA per il catalizzatore Pd₁Au₃-TiO₂. Per quasi tutti i sistemi calcinati si riscontrano comunque rese in diacido più basse rispetto ai sistemi essiccati nelle stesse condizioni di reazione, passando ad esempio per il Pd₁Au₃-TiO₂ dal 75 al 51%, e il calo più netto per il Pd₁Au₉-TiO₂ dall'81 al

14%. Sembra quindi che la calcinazione abbia avuto un effetto negativo sulla fase attiva dei catalizzatori; probabilmente a questa temperatura di calcinazione si verificano alcune modifiche della fase attiva infatti, è riportato in letteratura che i trattamenti termici su catalizzatori Pd/Au ne modifichino la struttura cristallina andando a formare fasi diverse da quelle presenti inizialmente.

L'unico caso in cui la resa in FDCA è migliorata dopo il trattamento termico del catalizzatore è per il sistema Pd₁Au₁-TiO₂ (dal 15 al 37%). Si è quindi deciso di soffermarci su questo sistema effettuando vari test catalitici al variare del tempo di reazione che è stato riportato in Figura 5-54. Nel grafico sono riportate la conversione e le selettività dei prodotti ottenuti in funzione del tempo di reazione.

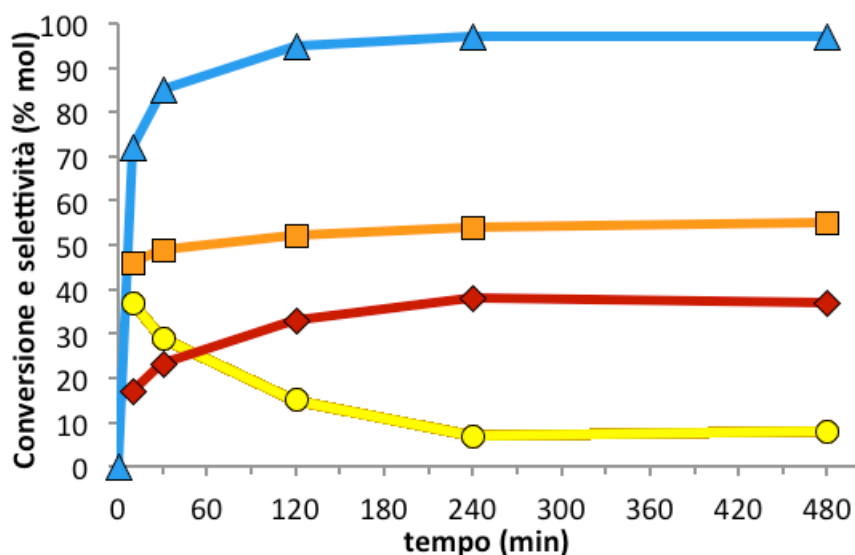
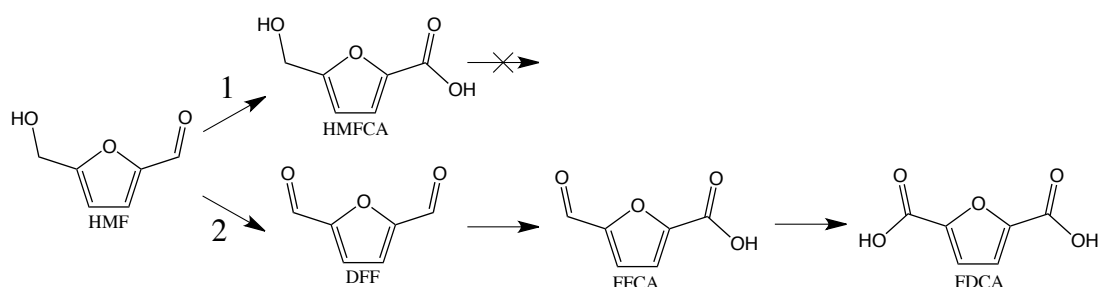


Figura 5-54 Effetto del tempo di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore Pd₁Au₁-TiO₂ calc. 300°C. Condizioni di reazione: 70°C, 10 bar di ossigeno, HMF: Metal loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:2. Legenda: Conversione (▲), FDCA, (◆), HMFCFA (■), FFCA (●).

L'andamento delle selettività dei vari prodotti suggerisce, per questo sistema, un meccanismo di reazione completamente diverso da quello noto fin ora (Schema 5-2). Infatti sembrerebbe che l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCFA), una volta formato, non continui la reazione perché questo non presenta un massimo nell'andamento della resa ed un successivo calo di questa nel tempo, ma si stabilizzi una volta che la conversione dell'HMF è quasi completa come è stato visto anche per il sistema Pd-TiO₂ essiccato (Figura 5-47).

L'andamento della resa dell'acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA) presenta invece un massimo a bassissimi tempi di reazione ed un progressivo calo della sua concentrazione anch'esso fino alla completa conversione dell'HMF. Questi risultati suggeriscono quindi che il diacido (FDCA) che si forma derivi solamente dalla conversione dell'FFCA. Si è ipotizzato dunque un altro tipo di meccanismo riportato di seguito nello Schema 5-3.



Schema 5-3 Ipotesi di meccanismo di reazione di ossidazione dell'HMF con il catalizzatore $\text{Pd}_1\text{Au}_1\text{-TiO}_2$ calc. 300°C .

In questo modo la conversione del reagente prenderebbe due vie differenti:

1. Ossidazione del gruppo aldeidico a formare HMFCFA che rimane poi inalterato nell'ambiente di reazione bloccando l'avanzamento di questa.
2. Ossidazione del gruppo alcolico a formare il 2,5-diformilfurano (DFF) che invece reagisce molto velocemente a dare FFCA e in seguito FDCA.

È importante sottolineare che ipotizzando questo meccanismo dovrebbe essere presente nella miscela di reazione anche il DFF e che però non è stato rilevato. La spiegazione di ciò può consistere nell'elevata reattività del diformilfurano che quindi una volta formato può venire ossidato immediatamente ad FFCA.

Le due vie di reazione sembrerebbero entrambe favorite nello stesso modo in quanto, in termini di selettività, dopo 8 ore di reazione l'HMFCFA raggiunge circa il 50% ed il restante 50% è ripartito tra FFCA ($\approx 10\%$) e FDCA ($\approx 40\%$).

La reazione è stata studiata anche raddoppiando la quantità di base per osservarne gli effetti (Figura 5-55).

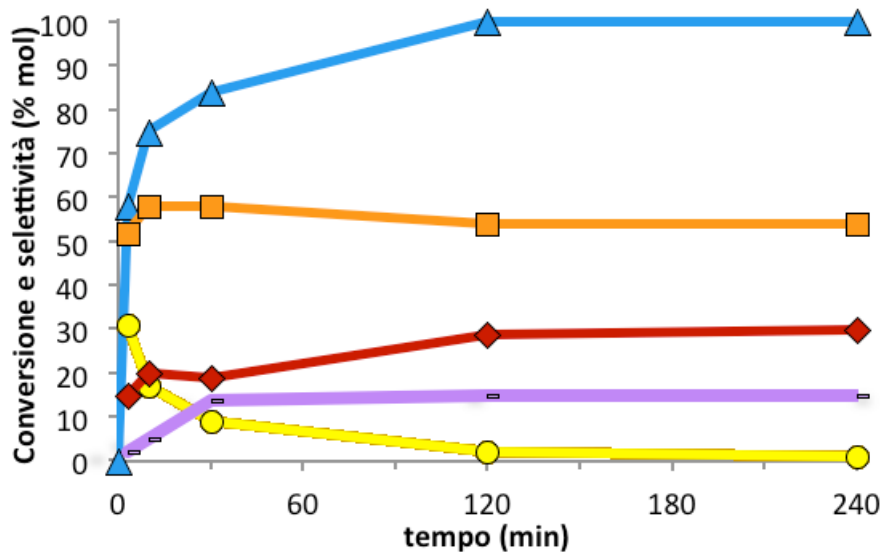


Figura 5-55 Effetto del tempo di reazione sull'ossidazione dell'HMF con catalizzatore Pd₁Au₁-TiO₂ calc. 300°C. Condizioni di reazione: 70°C, 10 bar di ossigeno, HMF: Metal loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:4.

Legenda: Conversione (▲), FDCA (◆), HMFCFA (■), FFCA (●), Sottoprodotti (◻).

Diversamente dalle prove precedenti, in queste condizioni, dopo 2 ore è stata raggiunta la conversione del 100% dell'HMF, probabilmente perché è avvenuta anche la formazione di sottoprodotti di degradazione arrivando ad un 15% di selettività.

L'andamento delle selettività degli altri prodotti rimane simile, ma cambiano le proporzioni in cui le due vie di reazione dell'HMF prendono luogo, ovvero viene favorita maggiormente la formazione di HMFCFA, arrivando al 58% di selettività, rispetto a quella del DFF che porta all'FFCA e FDCA, 1% e 30% rispettivamente dopo 240 minuti. Questi dati indicano che l'aumento di NaOH, oltre a portare alla degradazione del reagente di partenza (confermando la maggiore sensibilità dei sistemi calcinati alla quantità di base come riscontrato nel sistema Au-TiO₂), va ad incrementare la velocità della reazione di ossidazione del gruppo aldeidico ad acido carbossilico. Ciò è evidenziato in particolare dal fatto che con 4 equivalenti di NaOH a 120 minuti l'FFCA è già completamente convertito, mentre allo stesso tempo con 2 equivalenti di soda vi è ancora un 14% di FFCA ed anche a tempi più lunghi la sua resa si stabilizza intorno al 7%.

A questo punto, per avere la conferma che l'HMFCFA con questo sistema non reagisca, e che il percorso dell'ossidazione passante per il DFF sia effettivamente

possibile sono stati eseguiti vari test catalitici utilizzando come reagenti di partenza degli standard dei vari intermedi di reazione. L'elenco dei test effettuati, e i rispettivi risultati sono riportati in Tabella 5-19.

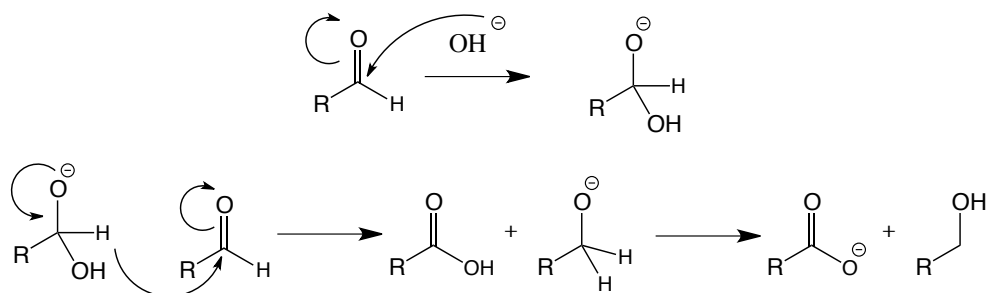
Reagente	Tempo (min)	Conv. (% mol)	Resa FDCA (% mol)	Resa HMFCFA (% mol)	Resa FFCA (% mol)	Resa HMF (% mol)	Resa BHMF (% mol)	Resa DFF (% mol)
HMFCFA	240	6	0	-	1	0	0	0
HMFCFA	30	3	0	-	0	0	0	0
FFCA	30	9	1	0	-	0	0	0
DFF	30	100	7	1	84	0	8	-
BHMF	30	70	2	20	9	34	-	2

Tabella 5-19 Test catalitici utilizzando diversi standard come reagenti, catalizzatore Pd₁Au₁-TiO₂ calc. 300°C. Condizioni di reazione: 70°C, 10 bar di ossigeno, Reagente: Metal loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:2.

Si nota subito dai risultati dei primi due test che l'HMFCFA rimane praticamente inalterato nell'ambiente di reazione anche dopo 4 ore come ci si aspettava, ma il fatto più sorprendente è che nemmeno l'FFCA viene convertito (in modo significativo) a dare FDCA. Questo sembra far cadere le ipotesi di meccanismo prese in considerazione finora.

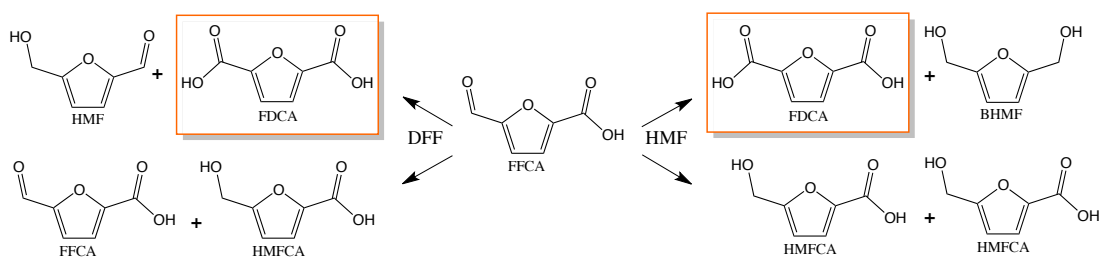
Proseguendo con il test di ossidazione del DFF si osserva che già dopo solo 30 minuti la sua conversione è completa, dimostrando la sua elevata reattività, ottenendo in gran parte il prodotto di ossidazione di uno dei due gruppi aldeidici (FFCA), ed inaspettatamente anche l'8% del prodotto di riduzione di entrambi i gruppi aldeidici ai rispettivi alcol (BHMF), nonostante ci si trovi in ambiente ossidante.

Un modo per spiegare questi due fatti molto particolari è che in questo sistema avvenga la cosiddetta reazione di Cannizzaro, cioè una reazione di dismutazione che può avvenire tra aldeidi senza idrogeni in posizione α al gruppo carbonile in ambiente basico, il cui meccanismo è riportato nello Schema 5-4.



Schema 5-4 Meccanismo della reazione di Cannizzaro.

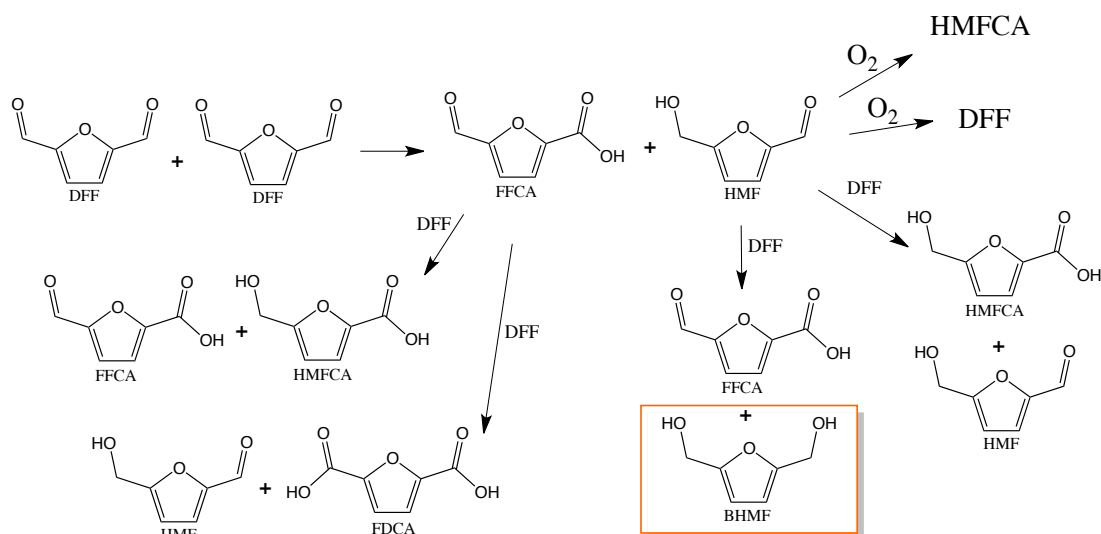
Per il nuovo meccanismo di reazione ipotizzato per l'ultimo step di ossidazione ad ottenere FDCA si è supposto che l'FFCA possa reagire con l'HMF non ancora convertito, o con una molecola di DFF prodotta mediante la reazione di Cannizzaro (Schema 5-5).



Schema 5-5 Ipotesi di meccanismo per la formazione di FDCA con cat. Pd₁Au₁-TiO₂ calc. 300°C.

Rimane comunque curioso il fatto che l'FFCA, caricato da solo in autoclave, non riesca a reagire con un'altra molecola uguale a sé secondo il meccanismo di Cannizzaro, come invece accade per il DFF.

Il nuovo meccanismo di reazione quindi ipotizzato per il test eseguito partendo dal DFF è riportato nello Schema 5-6, nel quale viene evidenziato che uno dei percorsi porta alla formazione del bis alcol.



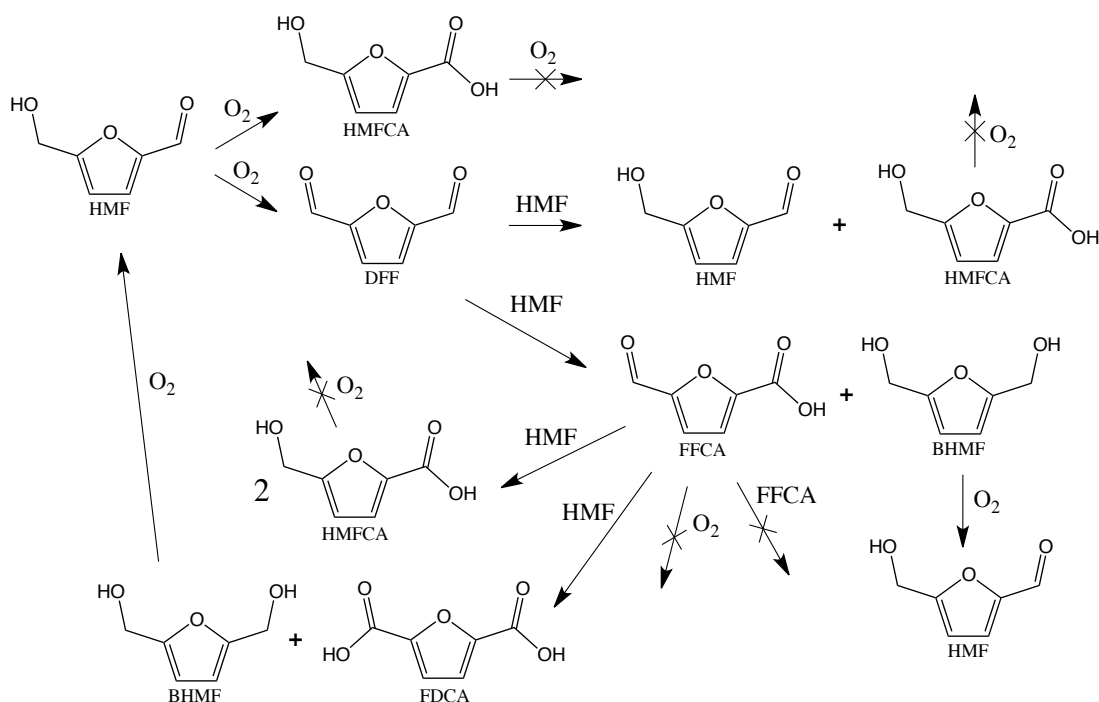
Schema 5-6 Ipotesi di meccanismo di reazione partendo da DFF con cat. Pd₁Au₁-TiO₂ calc. 300°C.

Dall'ultima prova eseguita, caricando in reazione il BHMFF, si ottengono in varia percentuale tutti i prodotti, anche il DFF che in precedenza non era mai stato osservato a fine reazione. Questo fa supporre che i gruppi alcolici del BHMFF siano ossidabili, a differenza di quello dell'HMFCFA.

Infine, unendo gli ultimi meccanismi di reazione ipotizzati tra loro, si è pensato ad un meccanismo plausibile per la reazione di ossidazione dell'HMF con questo sistema, che è stato schematizzato qui di seguito (Schema 5-7).

In questo modo l'HMF verrebbe ossidato secondo le due vie descritte in precedenza a dare HMFCFA, che non prosegue alcuna reazione, o DFF che reagendo con l'HMF non ancora convertito, prevalentemente presente nella miscela, può prendere due vie differenti a seconda di quali gruppi funzionali che prendono parte alla reazione di Cannizzaro vengono ridotti od ossidati. Un cammino porta alla formazione di HMFCFA e di nuovo HMF, mentre l'altro porta a FFCA e BHMFF.

A questo punto il bis alcol formato viene velocemente ossidato a ridare HMF, mentre l'FFCA non potendo effettuare una Cannizzaro con un'altra molecola simile o essere ossidato direttamente ad FDCA, reagirebbe con DFF o HMF come ipotizzato nello Schema 5-5; data l'elevata reattività del DFF e tutte vie che ripristinano l'HMF si pensa sia più probabile una Cannizzaro con quest'ultimo, che come mostrato andrebbe a formare HMFCFA o finalmente FDCA e bis alcol.



Schema 5-7 Seconda ipotesi di meccanismo di reazione di ossidazione dell'HMF con il catalizzatore Pd₁Au₁-TiO₂ calc. 300°C.

Finora si è arrivati a ipotizzare questo meccanismo, anche se non si è ancora arrivati a comprendere a fondo cosa avvenga nell'ambiente di reazione. Ulteriori test e verifiche si stanno eseguendo tutt'ora. Alcuni risultati preliminari che si stanno raccogliendo sono riportati in Tabella 5-20.

Reagenti	Tempo (min)	Atmosfera	Conv. (% mol)	Resa FDCA (% mol)	Resa HMFCFA (% mol)	Resa FFCA (% mol)	Resa HMF (% mol)
HMF	30	N ₂	57	0	0	0	-
BHMFCFA	20	10 bar O ₂	19	0	0	1	4
BHMFCFA	10	10 bar O ₂	4	1	2	4	12
HMF + FFCA	30	10 bar O ₂	HMF 11; FFCA ?	1	6	?	-
HMF + FFCA	90	10 bar O ₂	HMF 20; FFCA ?	2	7	?	-

Tabella 5-20 Ultimi test catalitici effettuati per la comprensione del meccanismo di reazione con il catalizzatore Pd₁Au₁-TiO₂ calc. 300°C. Condizioni di reazione: 70°C, Reagente: Metal loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:2.

-
- ¹ Lolli A. “Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l’ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale” Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale **A.A. 2010-2011**, Università di Bologna.
- ² Casanova, O.; Iborra, S.; Corma, A. *ChemSusChem* **2009**, 2, 118.
- ³ Minelli L. “Ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale con catalizzatori Au/Cu supportati su CeO₂” Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale **A.A. 2011-2012**, Università di Bologna.
- ⁴ Pasini, T.; Piccinini, M.; Blosi, M.; Bonelli, R.; Albonetti, S.; Dimitratos, N.; Lopez-Sanchez, J. A.; Sankar, M.; He, Q.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J.; Cavani, F. *Green Chem.* **2011** 13, 8, 2091.
- ⁵ Albonetti, S.; Pasini, T.; Lolli, A.; Blosi, B.; Piccinini, M.; Dimitratos, N.; Lopez-Sanchez, J. A.; Morgan, D. J.; Carley, A. F.; Hutchings G. J.; Cavani, F. *Catal. Today* **2012**, 195 (1) , 120.
- ⁶ Muzart, J. *Tetrahedron*, **2003**, 59, 5789.
- ⁷ van Putten, R. J.; van der Waal, J. C.; Jong, E.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J.; de Vries, J. G. *Chem. Rev.* **2012** 113, 1499.
- ⁸ Villa, A.; Schiavoni, M.; Campisi, S.; Veith, G. M.; Prati, L. *ChemSusChem* **2013**, 6, 609.
- ⁹ Ketchie, W.K.; Fang, Y.L.; Wong, M.S.; Murayama, M.; Davis, R.J. *Journal of Catal.* **2007**, 250, 94.
- ¹⁰ Markusse, A. P.; Kuster, B. F. M.; Schouten, J. C. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2000**, 158, 215.

CONCLUSIONI

Nel corso di questo lavoro di tesi sono state sintetizzate nano-sospensioni di Pd e Pd/Au a diverso rapporto molare, utilizzando un processo in fase acquosa caratterizzato da basso impatto ambientale ed estrema versatilità. La sintesi sviluppata, che impiega glucosio come agente riducente in ambiente basico e PVP come stabilizzante (PVP), ha permesso la totale riduzione dei sali precursori a nanoparticelle metalliche, come dimostrato dalle analisi XRF effettuate su tutte le acque madri delle sospensioni.

Le analisi DLS, XRD e TEM hanno evidenziato la presenza di nanoparticelle monodisperse di piccole dimensioni (3-5 nm) in particolare per il sistema monometallico a base di solo Pd. Dal calcolo dei parametri di cella è stato osservato che la legge di Vegard è rispettata dalle sospensioni a più alto contenuto di Au, mentre i valori sperimentali del parametro di cella di quelle più ricche in Pd si discostano significativamente da quelli teorici, indicando la presenza di fasi diverse da soluzioni solide ideali dei due metalli.

Le analisi XRD e TEM eseguite sui catalizzatori, preparati mediante impregnazione di sols metallici preformati su TiO_2 , mostrano come le nanoparticelle supportate abbiano mantenuto dimensioni ridotte.

Questi sistemi sono stati utilizzati per studiare la reazione di ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido furandicarbossilico (FDCA).

Per prima cosa è stato approfondito il comportamento in reazione del sistema monometallico a base di Pd in funzione della quantità di NaOH nella miscela di reazione; i risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli relativi al sistema a base di Au.

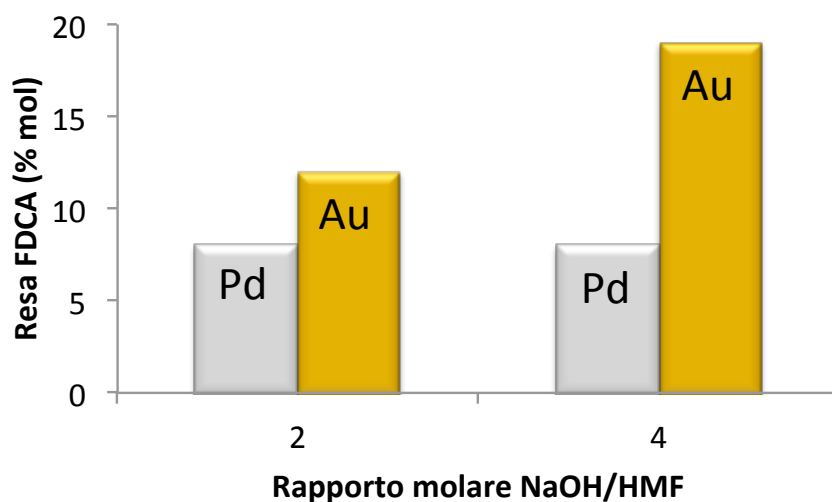


Figura 1 Effetto della quantità di NaOH sulla resa in FDCA per i sistemi monometallici. Condizioni di reazione: 70°C, 10 bar di ossigeno, 240 minuti, HMF: Metal loading in rapporto molare 100:1.

Legenda: Pd-TiO₂, Au-TiO₂.

Tutti i test hanno portato a conversione totale dell'HMF. Dal grafico in Figura 1 si può notare come il catalizzatore a base di oro sia più attivo nell'ossidazione dell'HMF a FDCA; inoltre, per questo metallo, si osserva un aumento della velocità di reazione all'aumentare della base mentre per il sistema Pd supportato la resa in diacido rimane invariata.

Infine per il sistema monometallico a base di Pd è stato studiato l'effetto del tempo e della temperatura sulla reazione (70 e 90°C). I dati ottenuti, pressoché analoghi per le due temperature studiate, hanno mostrato che già dopo 30 minuti di reazione, si ha la conversione completa del reagente con produzione di HMFCa ma che con l'avanzare del tempo, le rese nei diversi prodotti rimangono pressoché invariate. Questo catalizzatore non sembra quindi favorire l'ossidazione del gruppo alcolico.

Successivamente sono state studiate le prestazioni catalitiche dei campioni a diverso contenuto di Pd e Au (Figura 2). Per tutti i catalizzatori la quantità totale di fase attiva è dell'1,5% wt mentre la conversione dell'HMF è risultata sempre del 100%.

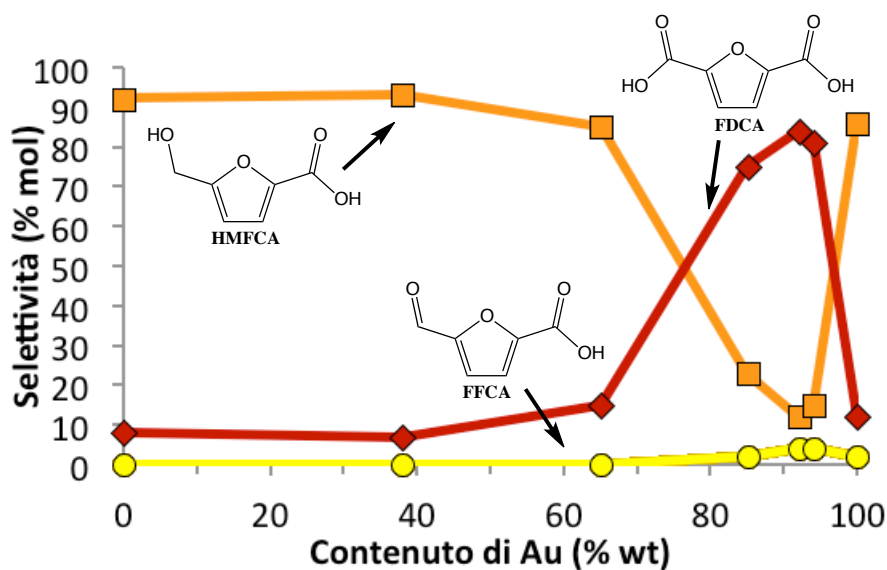
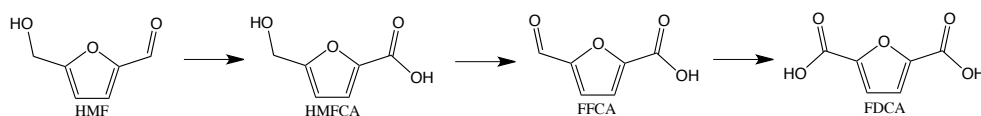


Figura 2 Confronto delle selettività nei diversi prodotti per i catalizzatori a diverso contenuto di Au. Condizioni di reazione: 70°C, 10 bar di ossigeno, 240 minuti, HMF: Metal loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:2. Legenda: FDCA (◆), HMFCA (■), FFCA (●).

Il grafico evidenzia la presenza di un effetto sinergico tra i due metalli per composizioni ad alto contenuto di Au, arrivando ad ottenere l'84% di resa in FDCA per il sistema Pd₁Au₆-TiO₂ (Pd 8%wt e Au 92%wt). Questa sinergia è imputabile al tipo di fase attiva formata in quanto da tutte le analisi morfologiche e dimensionali eseguite sui catalizzatori non risultano significative differenze in termini di area superficiale e dimensioni delle nanoparticelle. A supporto di questa ipotesi vi è che i catalizzatori bimetallici migliori sono quelli che rispettano la legge di Vegard suggerendo che potrebbe essere la formazione di una lega Pd/Au a rendere maggiormente attivi questi materiali.

L'andamento dell'attività catalitica in funzione del tempo del sistema più attivo (Pd₁Au₆-TiO₂) ha mostrato come, a differenza del catalizzatore Pd-TiO₂, l'HMFCA e l'FFCA siano intermedi di reazione poiché la loro selettività diminuisce all'aumentare del tempo di reazione; questo andamento delle rese dei vari prodotti non sembra in disaccordo col meccanismo di reazione solitamente riportato in letteratura ed osservato anche per il sistema monometallico a base di Au (Schema 1).



Schema 1 Reazione di ossidazione dell'HMF a FDCA.

Dato che test precedenti sui sistemi bimetallici Au/Cu supportati su TiO₂ e CeO₂ hanno mostrato un miglioramento dell'attività catalitica dopo calcinazione a 300°C grazie all'eliminazione dell'organico residuo dalla sintesi dei sols, tutti i catalizzatori preparati sono stati sottoposti a questo trattamento termico.

I test catalitici eseguiti con i catalizzatori Pd e Pd/Au calcinati hanno portato ad un generale peggioramento delle attività (Figura 3), rendendo del tutto inefficaci i catalizzatori a base di Pd e Pd₃Au₁ che non raggiungono neppure la conversione completa dell'HMF dopo 4 ore e portano alla formazione di molti sottoprodotti. Confrontando i risultati ottenuti con i sistemi essiccati e calcinati, si nota inoltre un aumento della resa in FFCA, causato da un abbassamento della velocità di reazione dell'ultimo step di ossidazione; questo può essere dovuto ad una modifica della fase attiva durante il trattamento termico. Sarebbe necessario quindi, come futuro lavoro, determinare quali cambiamenti della fase attiva provoca la calcinazione.

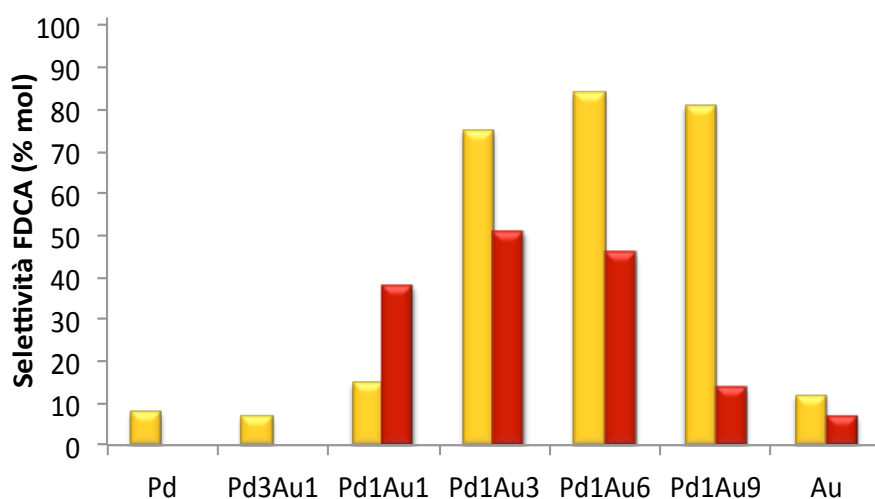


Figura 3 Confronto delle selettività in FDCA per i catalizzatori a diverso rapporto molare sottoposti a diversi trattamenti termici. Condizioni di reazione: 70°C, 10 bar di ossigeno, 240 minuti, HMF: Metal loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:2. Legenda: ■ essic. 120°C, ■ Calc. 300°C.

Come si può osservare in Figura 3, l'unico caso in cui la selettività in FDCA migliora dopo la calcinazione del catalizzatore è il sistema Pd₁Au₁-TiO₂ (dal 15 al 37%). Su questo catalizzatore è stata quindi studiata la reattività in funzione del tempo (Figura 4). Dai risultati ottenuti si nota come il meccanismo di reazione non possa essere quello riportato in letteratura in quanto l'HMFCa, una volta formato, non sembra proseguire la reazione e non essendo più convertito rimane inalterato nell'ambiente di reazione. L'FDCA formato sembra quindi derivare dalla

conversione dell'FFCA ma, dai test effettuati in seguito, è risultato evidente che non si tratti di una semplice ossidazione del gruppo aldeidico; infatti, studiando la reattività dell'FFCA come reagente, nelle stesse condizioni di reazione, non si osserva la formazione del diacido.

Visto che non è stata osservata alcuna conversione di HMFCFA in queste condizioni di reazione, è stata ipotizzata la formazione di un altro intermedio, il DFF, che però non è mai stato trovato nella miscela di reazione.

Il test catalitico condotto utilizzando DFF come reagente ha mostrato la formazione di BHMF (prodotto di riduzione) oltre che di FDCA e FFCA, dimostrando che la reazione può procedere secondo questa strada. Sulla base di questi risultati si è quindi ipotizzato un meccanismo di reazione che coinvolgesse la reazione di Cannizzaro. Questa è una reazione di dismutazione che si può avere con le aldeidi prive di atomi di idrogeno in posizione α al gruppo aldeidico. Un'aldeide di questo tipo, in presenza di basi forti, subisce in parte un'ossidazione ad acido carbossilico ed in parte una riduzione ad alcol.

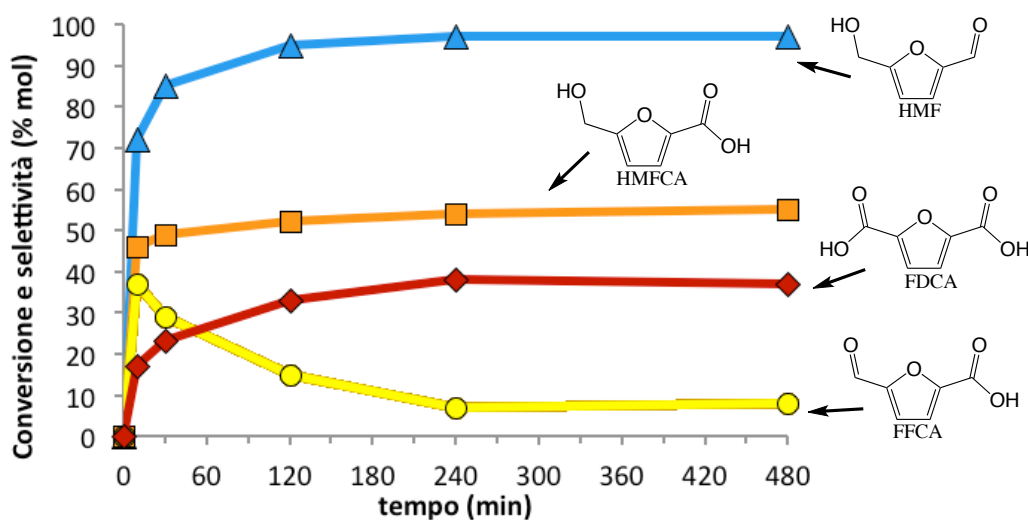
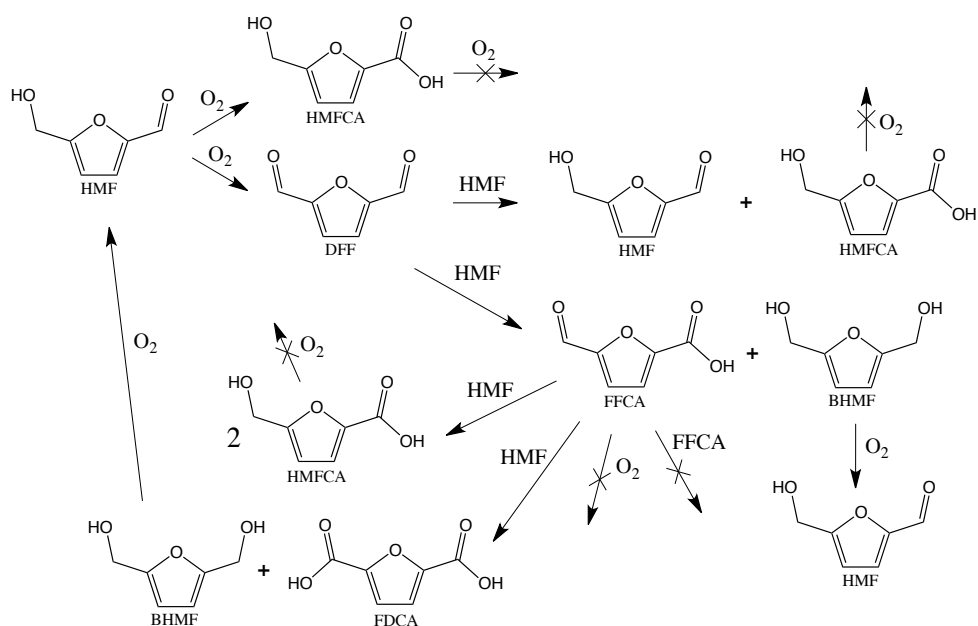


Figura 4 Selettività dei prodotti in funzione del tempo durante l'ossidazione di HMF con catalizzatore $\text{Pd}_1\text{Au}_1\text{-TiO}_2$ calc. 300°C . Condizioni di reazione: 70°C , 10 bar di ossigeno, HMF: Metal loading: NaOH in rapporto molare 1:0,01:2.
 Legenda: Conversione (▲), FDCA, (◆), HMFCFA (■), FFCA (●).

Queste informazioni hanno permesso di ipotizzare un meccanismo complessivo di reazione per l'ossidazione dell'HMF (Schema 2), secondo il quale questo può essere ossidato a HMFCFA, che rimane poi inalterato, oppure a DFF che invece, mediante la reazione di Cannizzaro con una molecola di HMF, può portare alla formazione di

FFCA e BHMF. Quest'ultimo verrà poi ossidato a dare nuovamente HMF, mentre l'FFCA porta alla formazione dell'FDCA reagendo con l'HMF ancora presente nell'ambiente di reazione.

Questo lavoro però necessita di ulteriori approfondimenti poiché non sono ben chiari tutti i passaggi, ad esempio per quale motivo l'ossidrilico dell'HMFCOA non riesca ad essere ossidato, come anche il gruppo aldeidico dell'FFCA o ancora perché una molecola di FFCA non reagisca secondo Cannizzaro con una molecola uguale a se stessa.



Schema 2 Ipotesi sul meccanismo di reazione dell'ossidazione dell'HMF con il catalizzatore Pd₁Au₁-TiO₂ calc. 300°C.

RINGRAZIAMENTI

Desidero innanzitutto ringraziare Stefania per la grandissima disponibilità, cortesia e fiducia dimostratami in questi anni, nonché per il preziosissimo aiuto fornitomi nella stesura della tesi.

Un particolare e sentito ringraziamento va anche ad Alice (la mia dottoranda preferita), che è riuscita a seguirmi con pazienza e tanta solarità nonostante i mille impegni che si accumulavano uno dietro l'altro.

Grazie a tutti i compagni e i dottorandi del laboratorio di catalisi che hanno reso divertente ed ancora più bella questa esperienza per tutte le risate fatte insieme.

Come non ringraziare i miei genitori per il modo in cui mi sostengono ogni giorno e tutta la mia famiglia, dai nonni agli zii e i cugini, per essermi sempre vicini e per come mi incentivano a continuare con entusiasmo tutto ciò in cui credo.

Infine un grazie speciale va a Bianca per tutti i momenti insieme e i sorrisi che mi regala ogni volta.