



Sustainable Catalysis by Polymer Supported Gold Nanoparticles

Abstract

Le proprietà di un metallo dipendono strettamente dalle sue dimensioni: è noto, infatti, che nanoparticelle d'oro si comportano in maniera completamente diversa rispetto allo stesso metallo in forma massiva. Al giorno d'oggi molti ricercatori le usano come catalizzatori perché possono lavorare in condizioni blande di reazione, rispettando i principi della *Green Chemistry*. L'aumento della richiesta di catalizzatori eterogenei da applicare in processi industriali incoraggia lo studio di nuovi sistemi catalitici altamente efficienti e selettivi.

Lo scopo di questo progetto di Dottorato è stato la sintesi di nanoparticelle d'oro (AuNPs) supportate su una matrice polimerica porosa composta da un copolimero multiblocco (polistirene sindiotattico-*co-cis*-1,4-polibutadiene, sPSB) e dell'uso di questo materiale ibrido come catalizzatore in reazioni redox. Per stimare l'attività e la selettività del catalizzatore AuNPs-sPSB sono state studiate l'esterificazione ossidativa in condizioni aerobiche dell'alcol cinnamico e la riduzione di nitroareni ad ammine.

Nell'ossidazione e nell'esterificazione dell'alcol cinnamico, possono essere ottenuti un gran numero di prodotti provenienti da reazioni secondarie di ossidazione, deidrogenazione o riduzione, ma il sistema catalitico qui riportato presenta elevata selettività nei confronti della cinnamaldeide ed alchil cinnamati. Il protocollo sintetico è stato esteso con successo ad alcoli cinnamici *para*-sostituiti, e sono state ottenute informazioni sull'effetto di sostituenti elettron donatori od elettron attrattori.

La riduzione di nitroareni a derivati dell'anilina avviene attraverso un complesso meccanismo multistadio, in cui i principali intermedi di reazione sono azossibenzene ed azobenzene. Ancora una volta, il catalizzatore AuNPs-sPSB ha mostrato elevata selettività verso l'anilina. Sono stati proposti diversi meccanismi per questa reazione; sotto le condizioni sperimentali utilizzate è stata rilevata il meccanismo di condensazione proposto da Haber.

L'accesso dei reagenti al sito attivo è facilitato dalla presenza della matrice polimerica nanoporosa, il cui ruolo è determinare quali specie sono più adatte a permeare attraverso il supporto polimerico per raggiungere le AuNPs. Diversi studi cinetici hanno confermato questa ipotesi iniziale.

In aggiunta al catalizzatore AuNPs-sPSB, colloidali a base di oro sono stati immobilizzati su un supporto polimerico con lo scopo di studiare un diverso approccio sintetico per l'ottenimento di catalizzatori eterogenei a base di AuNPs. Sono stati utilizzati diversi stabilizzanti, *e.g.* polivinilalcol, polivinilpirrolidone, cetrimonio bromuro e P123 (un *co*-polimero triblocco costituito da glicole polietilenico e polipropilene glicole). Lo studio di Per valutare la rimozione dello stabilizzante usato per la sintesi dei colloidali sono stati condotti alcuni test catalitici.

PhD Studente

Dr. Annarita Noschese
Matr. 8880700202

Tutor

Prof. Alfonso Grassi

Co-Tutor

Dr. Jose A. Lopez-Sanchez

